

# Maistui netinkamų riebalinių žaliavų panaudojimas biodyzelino gamyboje

Eglė Sendžikienė,

Milda Gumbytė

Aleksandro Stulginskio universitetas,  
Studentų g. 11,  
LT-53361 Akademija, Kauno r.  
El. paštas [egle.sendzikiene@asu.lt](mailto:egle.sendzikiene@asu.lt)

Biodegalų gamyba iš maistinių sėklų turi neigiamus ekonominius, socialinius ir aplinkosauginius efektus, todėl būtina ieškoti alternatyvių žaliavų, tinkančių biodyzelino gamybai. Riebalinėms atliekoms, kurios tinka biodyzelino gamybai, galima priskirti gyvūninės kilmės riebalus, susidarancius perdirbant mėsą ir pieną, kailių ir odų apdorojimo riebalines atliekas. Biodegalų gamybai tikslinga naudoti ir aliejinguosius augalus, kurių aliejus neatitinka maistiniam aliejui keliamų reikalavimų. Šio darbo tikslas – ištirti gyvūninės kilmės riebalų ir judrų (*Camelina sativa*) sėklų aliejaus mišinių panaudojimo biodyzelino gamyboje galimybes taikant biotechnologinius metodus peresterinimui naudojant butanolį. Gaminant judrų aliejaus ir gyvūninės kilmės riebalų rūgščių butilesterius (JRBE) santykiu 1:3, efektyvus biokatalizatorius – Lipozyme TL IM. Dviejų stadijų proceso optimalios sąlygos: pirma stadija – 9 % lipazės (aliejaus masės), aliejaus ir butanolio molinis santykis – 1:6, temperatūra – 40 °C, trukmė – 6 val.; antra stadija – 5 % lipazės, aliejaus ir butanolio molinis santykis – 1:8, temperatūra – 40 °C, sintezės trukmė – 6 val. JRBE atitinka mūsų šalyje naudojamiems degalams keliamus reikalavimus, į butilesterius įterpus antioksidanto Ionol BF200 (1 000 ppm) ir depresanto Chimec 6635 (2 000 ppm) priedus.

**Raktažodžiai:** biodyzelinas, judrų aliejus, riebalai, biokatalizatorius, butanolis

## ĮVADAS

Europos Sąjungos (ES) direktyva (2009/28/EB) numato, kad iki 2020 m. transporte minimalus privalomas sunaudoti biodegalų kiekis, kurį turėtų pasiekti kiekviena valstybė narė, turėtų būti 10 %. Biodegalai dyzeliniams varikliams ES šalyse daugiausia gaminami iš rapsų aliejaus. Intensyviai plečiantis biodyzelino gamybai, nuolat didėja jo gamybos žaliavos – rapsų sėklų – poreikis. Dar viena problema, susijusi su biodyzelino gamybos plėtra, yra tai, kad kaip gamybos žaliava naudojamas maistui tinkantis rapsų aliejus. Todėl svarbu ieškoti galimybių biodyzelino gamybai panaudoti nemais-tines žaliavas. Riebalinėms atliekoms, kurios tinka biodyzelino gamybai, galima priskirti gyvūninės kilmės riebalus, susidarancius perdirbant mėsą ir pieną, kailių ir odų apdorojimo riebalines atliekas, kritusių gyvulių ir skerdyklų atliekas. Biodegalų gamybai taip pat tikslinga naudoti aliejinguosius augalus, kurių aliejus nemažina maisto žaliavų po-

tencialo. Tai galėtų būti vasarinės judros, kurias galima naudoti sėjomainai ir kaip įsėlį grūdiniams augalams. Aliejingųjų augalų sėklos po pjūties reikalauja greito apdorojimo (1–1,5 paros), ypač nepalankiomis oro sąlygomis. Pavėlavus vyksta aliejaus hidrolizė, didėja jo rūgštingumas ir jis nebetinka maistinio aliejaus gamybai. Ypač greitai hidrolizuojasi aliejai, turintys didelį polinesočiųjų rūgščių kiekį, o šiai kategorijai priklauso judrų aliejus. Todėl netinkamas maistui aliejus galėtų būti naudojamas biodyzelino gamybai. Tačiau naujų rūšių aliejaus panaudojimas biodyzelino gamyboje kelia kai kurių problemų. Judrų aliejus turi per didelį linoleno rūgšties (C 18:3) kiekį (Peiretti, Meineri, 2007; Berti et al., 2011), kuris biodyzelino kokybę apibrėžiančiame standarte EN 14214 apribotas iki 12 %, o judrų aliejuje šios rūgšties kiekis siekia 43,5 %. Didelę reikšmę biodegalų kokybei turi jų atsparumas oksidacijai. Oksidacijos greitį didina mono- ir polinesočiųjų riebalų rūgščių kiekis degaluose. Judrų aliejus turi

per 85 % nesočiųjų riebalų rūgščių (C 18:1, C 18:2, C 18:3, C 20:1) (Vollmann, 2007), todėl iš jo gautų esterių atsparumas oksidacijai turėtų būti nedidelis. Judrų aliejaus esterių jodo skaičius siekia 144 g/100 g produkto ir yra didesnis nei standarte nurodoma didžiausia vertė (120 g I<sub>2</sub>/100 g). Nustatyta, kad žemą jodo skaičių (52 g I<sub>2</sub>/100 g) turi gyvūninės kilmės riebalai (Sendžikienė, 2005), tai patvirtina ir užsienio mokslininkų tyrimai (Tash-toush et al., 2004). Todėl biodyzelino gamybai naudojami gyvūninės kilmės riebalų ir judrų aliejaus mišiniai juos peresterinant metanolio ir naudojant cheminius rūgštinius arba šarminius katalizatorius (Tianwei Tan et al., 2009).

Vienas iš naujesnių ir aktualesnių biodyzelino gavimo būdų – biokatalizė kaip katalizatorius naudojant fermentinius preparatus. Nors biotechnologiniai metodai šiuo metu yra labai svarbūs ir aktualūs, kol kas vykdant biodyzelino biosintezę negauta rezultatų, leidžiančių tokį procesą diegti gamyboje. Pagrindinė priežastis yra ta, kad peresterinimui naudojamas metanolis inaktyvuoja lipazes (Shimada et al., 1999; Shimada et al., 2002). Kitų alkoholių panaudojimas mažai tirtas, atlikti tik epizodiniai biokatalizės tyrimai, peresterinimui naudojant etanolį, izopropanolį, izobutanolį (Antczak et al., 2009). Biodyzelino gamyboje metanolį tikslinga pakeisti butanolio, kuris mažiau slopina lipazes, todėl galima būtų naudoti didesnę jo kiekį. Be to, šiuo alkoholiu pakeičiant sintetinį, iš gamtinių dujų išgautą metanolį, biodyzelinas būtų gaminamas tik iš atsinaujinančių energijos išteklių, nes butanolis gali būti gaunamas iš biomasės taikant fermentavimo metodus (Pfromm et al., 2010). Tokiu būdu gauti biodegalai būtų visiškai atsinaujinantys ir tausojantys aplinką.

Šio darbo tikslas – ištirti gyvūninės kilmės riebalų ir judrų aliejaus mišinių panaudojimo biodyzelino gamyboje galimybes, taikant biotechnologinius metodus peresterinimui naudojant butanolį.

## TYRIMŲ METODAI IR SĄLYGOS

### Ektyvaus biokatalizatoriaus parinkimas

Biodyzelino sintezės ir katalizatoriaus parinkimo tyrimai atlikti kūginėje kolboje, kuri buvo sujungta su šaldytuvu, termometru su temperatūros matuokliu ir maišykle (pastoviu sūkių dažniu 200 min.<sup>-1</sup>). Į kolbą įpilamas reikiamas aliejaus ir riebalų mišinio kiekis (50 ml), nuolatos maišoma ir termostatuojama.

Judrų sėklos gautos iš Lietuvos agrarinių ir miškų mokslų centro Vėžaičių filialo, aliejus išspausstas laboratoriniu presu VARMEC RCV 252.

Mišiniui pašilus iki reikiamos 40 °C temperatūros, įpilama butanolio (99,5 % grynumo, Chempur) ir pridedama katalizatoriaus. Pradinėje stadijoje, siekiant parinkti efektyviausią biokatalizatorių aliejaus ir riebalų mišinį peresterinimo butanolio procesui, tirtos pramoninės lipazės: Novozyme 435, Lipozyme TL IM, Lipozyme RM IM ir eksperimentinės UAB „Biocentras“, Lipase Ps. mend. ir Lipozyme TL 100L. Tyrimai atliekami esant vienodoms sąlygoms: 40 °C temperatūroje, naudojant 5 % fermento (nuo aliejaus kiekio), esant butanolio ir aliejaus bei riebalų mišinio moliniam santykiui 3:1 ir 5 val. reakcijos trukmei.

Pasibaigus sintezės procesui, mėginiai filtruojami, plaunami vandeniu ir vakuuminio rotacinio išgarintuvo pagalba (temperatūra – 90 °C, vakuumas – 30 mbar) pašalinamas vanduo ir perteklinis butanolis. Gauti rapsų aliejaus butilesteriai (RRBE) analizuoti plonasluoksnės chromatografijos metodu. 50 µl esterių buvo ištirpinami 500 µl dietileteryje, gautas mišinys homogenizuotas. 2 µl paruošto mišinio švirkštu užlašinama ant boru impregnuotų silikagelio G-25 plokštelių (sluoksnio storis 0,25 mm). Kontrolei naudoti tokiu pat būdu paruošti rapsų aliejaus, rapsų aliejaus metilesterių ir riebalų rūgščių monogliceridų tirpalai dietileteryje. Po to plokštelės įmerkiamos į tirpiklių (petrololio eteris, dietileteris, acto rūgštis, sumaišyti atitinkamai 70:30:1 tūrio dalimis) sistemą ir laikoma tol, kol eliuentas pasieks apie 1–1,5 cm iki plokštelių viršaus. Tada plokštelės išimamos, džiovinamos ir ryškinamos jodo garuose. Analizuojant tirpųjų mėginių dėmės lygintus su kontrolės dėmėmis (buvo atsižvelgiama į dėmės padėtį, ryškumą ir jos plotą).

### Biodyzelino sintezė

Optimalioms biotechnologinėms sintezės sąlygoms nustatyti atlikti eksperimentai keičiant temperatūrą (nuo 20 iki 50 °C), biokatalizatoriaus kiekį (nuo 3 iki 15 %), aliejaus riebalų mišinio ir butanolio molinį santykį (nuo 3 iki 12) ir sintezės trukmę (nuo 2 iki 8 val.).

### Riebalų rūgščių butilesterių fizikinės ir cheminės savybės

Riebalų rūgščių butilesterių (RRBE) kokybės rodikliai nustatyti taikant standartuose LST EN 14214

(LST EN 14214) ir LST EN 590 (LST EN 590) nurodytus tyrimų metodus. Atsižvelgiant į tai, kad pradiniuose optimalių butilesterių sintezės sąlygų tyrimuose esterių kiekis buvo nedidelis, jis vertintas pagal gliceridų kiekį mėginyje. Gliceridai (glicerolis, monogliceridai, digliceridai ir trigliceridai) analizuoti dujiniu chromatografu Perkin Elmer Clarus 500 (detektorius – FID, kolonėlė – Restek MXT-Biodiesel TG (0,15 m, – 0,32 mm – 0,10 μm) pagal standartą LST EN 14105 (Sendzikiene et al., 2016).

Esant didesniai kaip 80 % esterių kiekiui biodyzeline, jiems nustatyti taikytas standarte LST EN 14103 (LST EN 14103) nurodytas dujinės chromatografijos metodas, analizuota dujiniu chromatografu Perkin Elmer Clarus 500 (detektorius – FID) su kapiliarine kolonėle Alltech AT-FAME (30 m – 0,25 mm – 0,25 μm). Dujų nešėjo (vandenilio) srautas pastovus, 3 ml/min.

Atsparumas oksidacijai, esant 110 °C temperatūrai, nustatomas prietaisu RANCIMAT 743 pagal LST EN 14112 (LST EN 14112) standartą. Mėginio masė –  $3 \pm 0,001$  g, prapučiama oro srautas –  $10 \text{ l h}^{-1}$ . Atsparumui oksidacijai padidinti nau-

doti antioksidantai: Kerobit, Irganox L 107, Baynox, Ionol.

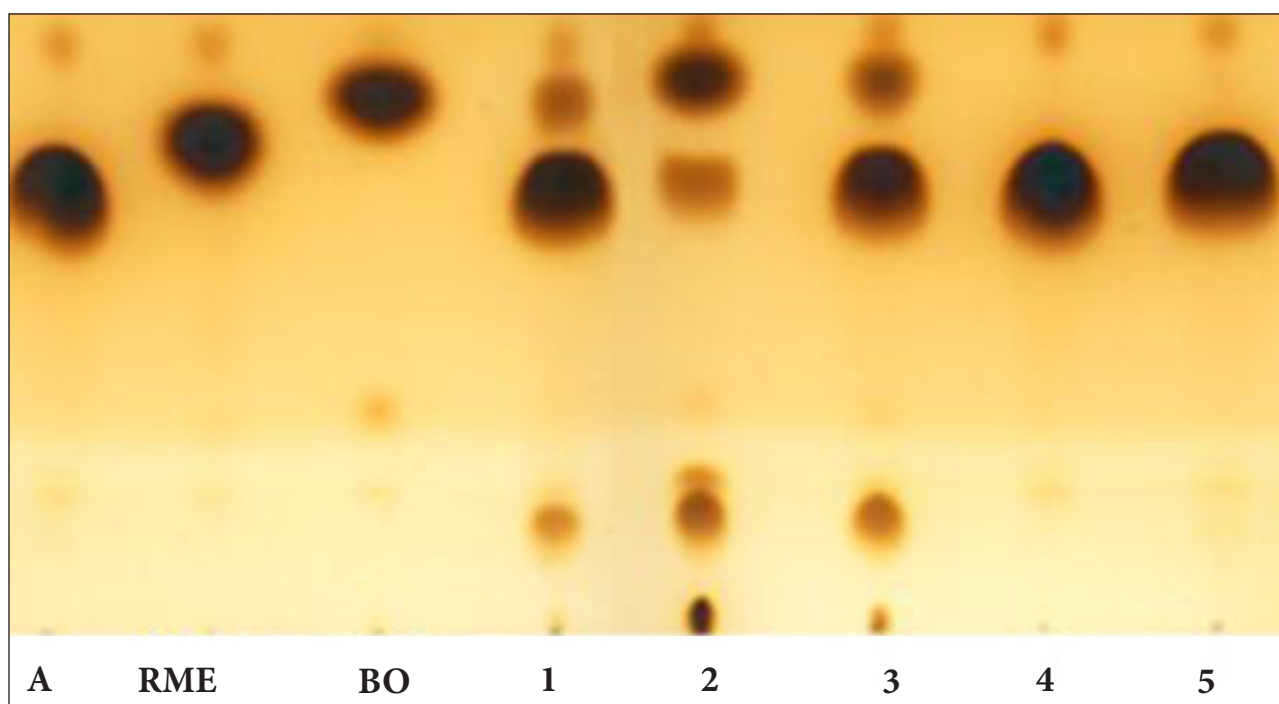
RFT (ribinė filtruojamumo temperatūra) testams atlikti naudota termostatinė vonelė PROLINE RP-845 (LAUDA, Vokietija). Degalų mišinių ribinė filtruojamumo temperatūra (RFT) nustatyta pagal standarto LST EN116 (LST EN116) reikalavimus. Žematemperatūrinėms savybėms pagerinti naudoti depresantai: Infenium 485, Viscoplex 10-305, Chimec 6635.

## TYRIMŲ REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS

### Efektyvaus biokatalizatoriaus parinkimas

Įvertinus gyvūninės kilmės riebalų ir judrų mišinių linoleno rūgšties kiekį ir jodo skaičių, biodyzelino gamybai naudotas judrų sėklų aliejaus ir gyvūninės kilmės riebalų mišinys masės santykiu 1:3. Pirmajame etape parinktas efektyviausias biokatalizatorius, peresterinimui naudojant butanolį.

Kaip matyti iš pateiktos chromatogramos (1 pav.), naudojant lipazes UAB „Biocentras“ ir



**1 pav.** Lipazių efektyvumas judrų aliejaus ir gyvūninės kilmės riebalų (1:3) butilesterių sintezėje: A – rapsų aliejus, RME – rapsų aliejaus metilesteriai, BO – butiloleatas, katalizatoriumi naudojant: Novozym 435 (1), Lipozyme TL IM (2), Lipozyme RM IM (3), lipazė UAB „Biocentras“ (4) ir lipazė Lipase *Ps. mend* (5)

**Fig. 1.** The efficiency of lipases in the synthesis of camelina oil and animal fat (1:3) butyl esters: A is rapeseed oil, RME is methyl esters of rapeseed oil, and BO is butyl oleate. Used catalysts: Novozym 435 (1), Lipozyme TL IM (2), Lipozyme RM IM (3), lipase JSC Biocentras (4), and lipase Lipase *Ps. mend* (5)

Lipase *Ps. mend*, butilesteriai beveik nesusidarė. Sintezę katalizuojant likusiais fermentais, judrų aliejaus ir gyvūninės kilmės riebalų (1:3) butilesteriai (JRBE) susidaro, tačiau lieka ir nesureagavusio aliejaus. Pagal efektyvumą lipazes galima išdėstyti tokia tvarka (link efektyviausio fermentinio preparato): Novozym 435, Lipozyme RM IM ir Lipozyme TL IM (pats efektyviausias). Tačiau, tolimesniems tyrimams buvo pasirinktas fermentas Lipozyme TL IM.

### Optimalių proceso sąlygų parinkimas

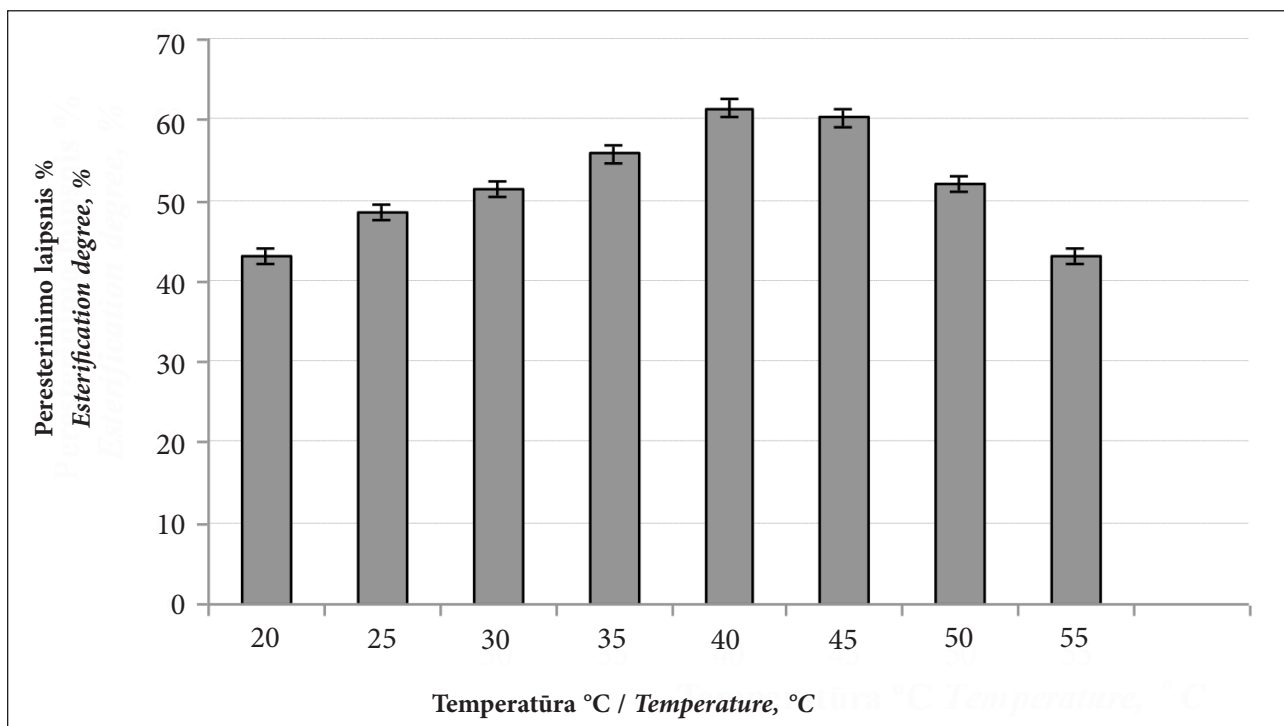
Pradiniame etape, siekiant nustatyti optimalias peresterinimo butanolio sąlygas, parinktą proceso temperatūrą keičiant nuo 20 iki 50 °C, kiti rodikliai išliko nepakitę: fermento Lipozyme TL IM kiekis – 5 % (nuo aliejaus riebalų kiekio); alkoholio (butanolio) ir aliejaus molinis santykis – 3:1; reakcijos trukmė – 5 val. Gauti duomenys pateikti 2 pav.

Iš gautų duomenų matyti (2 pav.), kad keliant temperatūrą iki 40 °C peresterinimo laipsnis didėja, o toliau didinant nežymiai mažėja. Galima daryti prielaidą, kad esant aukštesnei temperatūrai prasideda biokatalizatoriaus inaktyvacija. Iš gautų duomenų aišku, kad optimali proceso temperatūra

yra 40 °C, tai patvirtina ir kiti mokslininkai, tyrę biosintezę. Jie teigia, kad optimali peresterinimo proceso temperatūra naudojant biokatalizatorius yra 30–55 °C (Iso et al., 2001; Haas et al., 2002).

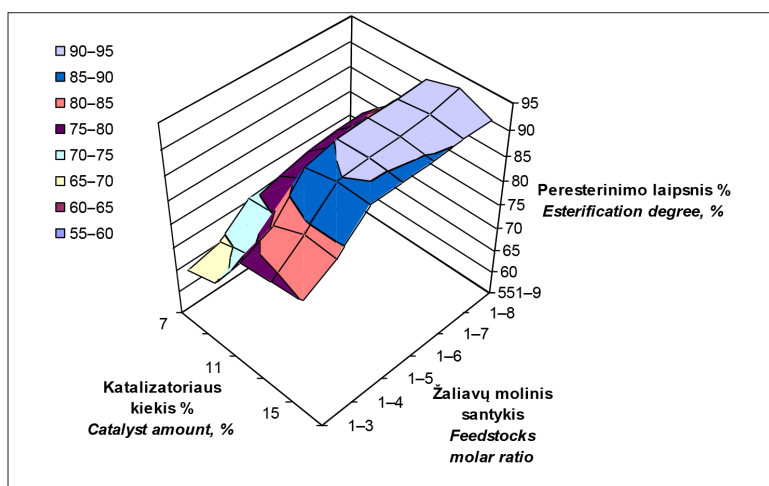
Nustačius optimalią temperatūrą buvo atlikti eksperimentai keičiant kitas sąlygas, darančias įtaką biodyzelino išeigai: biokatalizatoriaus kiekį (nuo 3 iki 15 %), aliejaus ir riebalų mišinio bei butanolio molinį santykį (nuo 3 iki 12) ir sintezės trukmę (nuo 2 iki 8 val.), esant 40 °C temperatūrai.

3 pav. pavaizduota peresterinimo laipsnio priklausomybė nuo katalizatoriaus kiekio ir žaliavų molinio santykio. Iš pateiktų duomenų matyti, kad, didėjant lipazės kiekiui ir žaliavų moliniam santykiui, didėja ir esterio kiekis, maksimalus peresterinimo laipsnis (91–92 %) gaunamas, kai žaliavų molinis santykis didesnis nei 8 ir lipazės kiekis yra didesnis kaip 13 %. Tačiau peresterinimo laipsnis neatitinka standarto reikalavimų, yra mažesnis kaip 96,5 %. Šią problemą išspręsti galima gautą produktą peresterinant pakartotinai, t. y. biodyzelino sintezėje taikant dviejų stadijų peresterinimo procesą. Ištyrus proceso trukmės įtaką, siekiant naudoti kuo mažiau biokatalizatoriaus, nustatytos optimalios pirmos stadijos sąlygos: 9 % lipazės (aliejaus masės), aliejaus ir riebalų mišinio



2 pav. Judrų aliejaus ir gyvūninės kilmės riebalų (1:3) peresterinimo laipsnio priklausomybė nuo temperatūros  
 Fig. 2. The dependence of camelina oil and animal fat (1:3) butyl esters esterification degree on temperature





**3 pav.** Peresterinimo laipsnio priklausomybė nuo katalizatoriaus kiekio, judrų aliejaus ir gyvūninės kilmės riebalų mišinio (1:3) bei butanolio molinio santykio (1 stadija)

**Fig. 3.** The dependence of esterification degree on the amount of catalyst and the molar ratio of camelina oil and animal fat mixture (1:3) and butanol (step 1)

bei butanolio molinis santykis – 1:6, temperatūra – 40 °C, trukmė – 6 val. Pirmos stadijos metu gaunama 78,5 % JRBE.

Toliau tyrimams naudotas pirmos peresterinimo stadijos produktas, kuriame buvo 79,2 % JRBE. Peresterinimo procesas vykdytas esant 40 °C temperatūrai, keičiant žaliavų ir butanolio molinį santykį (nuo 1:4 iki 1:10), katalizatoriaus kiekį (nuo 3 iki 9 %), trukmę (nuo 2 iki 8 val.). Atlikus tyrimus nustatyta, kad efektyviausiai peresterinimas vyksta pirmas 6 valandas.

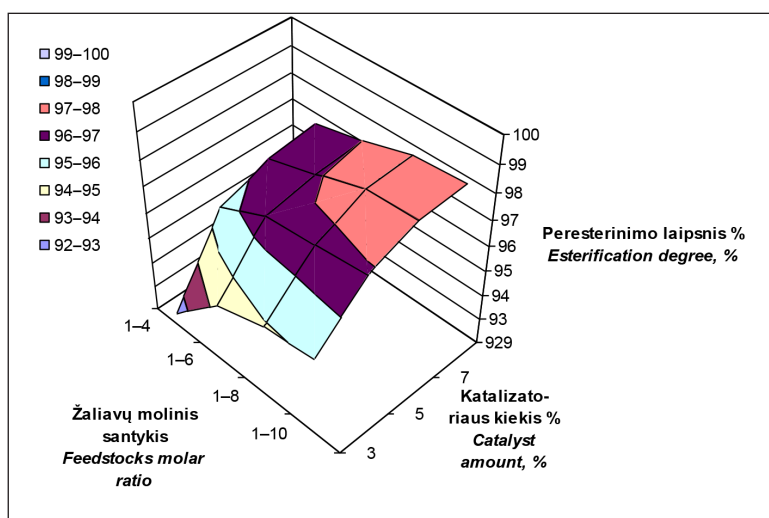
Nustatyta (4 pav.), kad didesnis nei 96,5 % peresterinimo laipsnis gaunamas tuo atveju, kai lipazės kiekis yra didesnis kaip 5 %, o žaliavų molinis santykis yra didesnis kaip 1:8 arba tuo atveju, kai lipazės kiekis viršija 7 %, o žaliavų molinis santykis – 1:6. Po peresterinimo perteklinis butanolis distiluojamas ir gali būti grąžinamas į procesą. Biokatalizatorius – lipazė taip pat gali būti naudojama pakartotinai, tačiau jos regeneravimas reikalauja didesnių energijos ir materialinių sąnaudų,

todėl tikslinga rinktis sąlygas, kurioms esant reikalingas mažesnis biokatalizatoriaus kiekis. Galima teigti, kad optimalios antros peresterinimo stadijos sąlygos yra šios: 5 % lipazės, aliejaus ir butanolio molinis santykis – 1:8, temperatūra – 40 °C, sintezės trukmė – 6 val.

#### Riebalų rūgščių butilesterių fizikinės ir cheminės savybės

Siekiant nustatyti, kaip gautų produktų fizikinės ir cheminės savybės atitinka standarto EN 14214 reikalavimus, ir palyginti su įprastinio biodyzelino – rapsų aliejaus metilesterių (RME) – atitinkamomis savybėmis, buvo įvertintos judrų aliejaus ir gyvūninės kilmės riebalų (1:3) butilesterių (JRBE) fizikinės bei cheminės savybės. Duomenys pateikti 1 lentelėje.

JRBE – judrų aliejaus ir gyvūninės kilmės riebalų (1:3) butilesteriai (*camelina oil and animal fat (1:3) butylesters*).



**4 pav.** Peresterinimo laipsnio priklausomybė nuo katalizatoriaus kiekio ir žaliavų molinio santykio antroje peresterinimo stadijoje

**Fig. 4.** The dependence of esterification degree on the amount of catalyst and feedstock molar ratio (step 2)

Kaip matyti iš 1 lentelėje pateiktų duomenų, JRBE beveik visomis fizikinėmis ir cheminėmis savybėmis atitinka standarto EN 14214 reikalavimus, išskyrus atsparumą oksidacijai ir ribinę filtruojamumo temperatūrą. Atsparumą oksidacijai galima būtų padidinti pridėjus antioksidantų, o ribinę filtruojamumo temperatūrą – pridėjus depresantų.

Atsparumas oksidacijai yra viena iš svarbesnių biodyzelino savybių. Biodyzelino autooksidacija vyksta biodyzelino saugojimo laikotarpiu, kai esteriai kontaktuoja su deguonimi, formuodami peroksidus, aldehidus, karboksilines rūgštis (Karvalakis et al., 2010). Šios medžiagos gali neigiamai paveikti variklio darbą: blokuoti filtrus ir purkštukus bei formuoti korozingą aplinką kuro įpurškimo

1 lentelė. Riebalų rūgščių butilesterių fizikinės cheminės savybės

Table 1. The physical and chemical properties of butyl esters

Rodiklis Parameter	Standarto EN 14214 reikalavimai EN 14214 requirements		RME	JRBE
	min	max		
Esterių kiekis % Ester content, %	96,5	–	97,0	96,7
Tankis esant 15 °C kg/m <sup>3</sup> Density at 15 °C, kg/m <sup>3</sup>	860	900	875	883
Klampa esant 40 °C mm <sup>2</sup> /s Viscosity at 40 °C, mm <sup>2</sup> /s	3,50	5,00	4,6	4,4
Sieros kiekis mg/kg Sulfur content, mg/kg	–	10	5	4
Monogliceridų kiekis % Monoglyceride content, %	–	0,70	0,49	0,52
Digliceridų kiekis % Diglyceride content, %	–	0,20	0,16	0,02
Trigliceridų kiekis % Triglyceride content, %	–	0,20	0,04	0,03
Laisvojo glicerolio kiekis % Free glycerol content, %	–	0,02	0,01	0,01
Bendrojo glicerolio kiekis % Total glycerol content, %	–	0,25	0,2	0,23
Cetanis skaičius Cetane number	51,0	–	54,1	58,3
Rūgščių skaičius mg KOH/g Acid value, mg KOH/g	–	0,5	0,1	0,3
Jodo skaičius g J <sub>2</sub> /100 g Iodine value, g J <sub>2</sub> /100 g	–	120	112	78
Vandens kiekis mg/kg Moisture content, mg/kg	–	500	150	200
Fosforo kiekis ppm Phosphorus content, ppm	–	10	8	8
Vario plokštelės korozija (3 h esant 50 °C), korozijos laipsnis Copper strip corrosion (3 h at 50 °C)	–	1 laipsnis Class 1	1	1
Atsparumas oksidacijai esant 110 °C h Oxidation stability at 110 °C, h	8	–	6,32	3,6
RFT (ribinė filtruojamumo temperatūra) °C CFPP (cold filter plugging point), °C	–5 °C (vasarą) / (in summer) –26 °C, –32 °C (žiemą) / (in winter)	–	–10	3

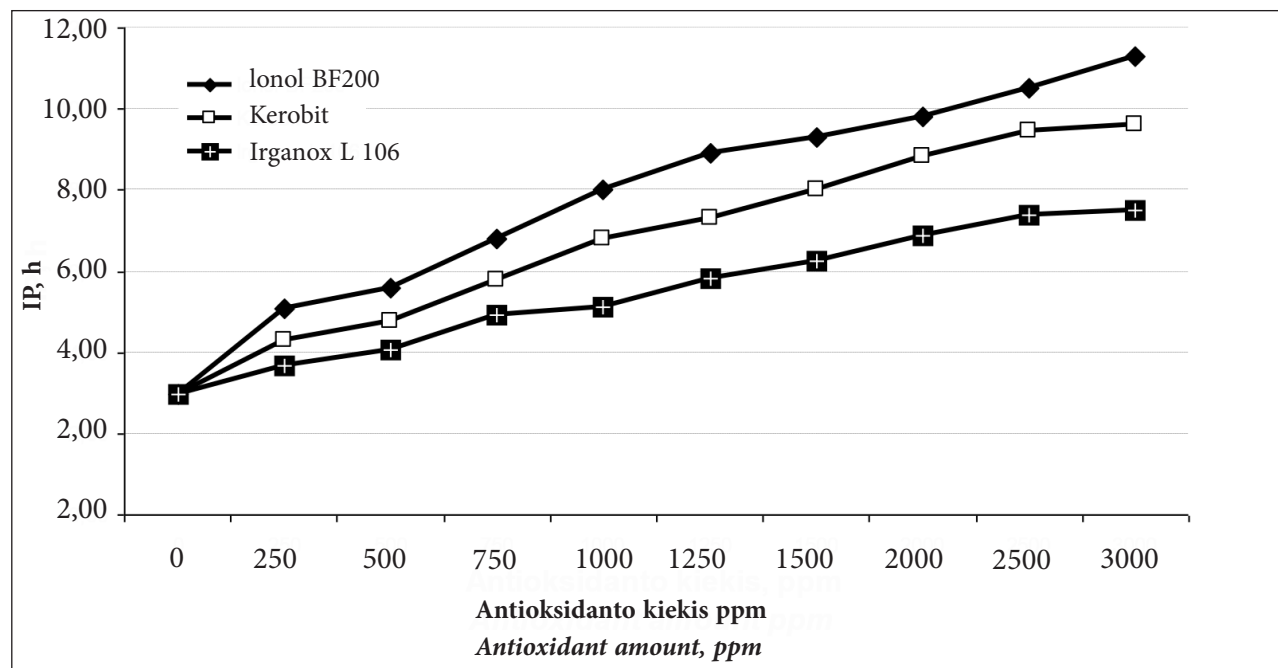
RME – rapsų aliejaus metilesteriai / methyl esters of rapeseed oil.

įrangoje. Be to, biodyzelino būklės blogėjimas dėl autooksidacijos gali daryti įtaką biodegalų savybėms, pavyzdžiui: pliūpsnio temperatūrai, esterio kiekiui, šiluminei vertei, cetaniniam skaičiui, kinematinei klampai ir tankiui, taip pat rūgštingumui (Pullen, Saeed, 2014).

Siekiant padidinti atsparumą oksidacijai buvo tirti antioksidantai Kerobit, Irganox L 107, Ionol BF200, esant įvairioms jų koncentracijoms JRBE. Gauti rezultatai pateikti 5 pav.

Silpniausiai veikė Irganox L 107. Siekiant padidinti JRBE atsparumą oksidacijai iki 8 val., jo koncentracija turi būti 2 000 ppm. Naudojant 1 500 ppm Kerobit, riebalų rūgščių butilesterių atsparumas oksidacijai pasiekia standarto reikalavimus. JRBE atitinka standarto reikalavimus, kai naudojamas antioksidanto Ionol BF200 (1 000 ppm) priedas.

Nustatyta, kad gautų JRBE ribinė filtruojamumo temperatūra (RFT) yra +3 °C, o pagal vasaros periodu naudojamų dyzelinių degalų RFT turi būti ne aukštesnė kaip -5 °C, žiemos periodu – -32 °C (LST EN 590). Siekiant sumažinti RFT buvo naudoti depresantai, kurių koncentracija kito nuo 500 iki 4 000 ppm. Gauti rezultatai pateikti 2 lentelėje. Pastebėta, kad depresantų, kaip ir antioksidantų, poveikis JRBE nedaug tesiskiria: mažiausiu efektyvumu pasižymi Inferium 485, esant jo koncentracijai 4 000 ppm, esterių mišinio RFT pasiekia tik 0 °C. Efektyviausiai veikia Chimec 6635, kurio 2 000 ppm priedas sumažina biodyzelino ribinę filtruojamumo temperatūrą iki -5 °C, t. y. tokie degalai mūsų šalyje galėtų būti naudojami vasaros laikotarpiu.



5 pav. Indukcijos periodo priklausomybė nuo antioksidantų kiekio ir rūšies  
 Fig. 5. The dependence of the induction period on the antioxidant amount

2 lentelė. Depresantų poveikis JRBE ribinei filtruojamumo temperatūrai (RFT)  
 Table 2. Depressant effects on JRBE cold filter plugging point (CFPP)

Depresantas Depressant	RFT, kai depresanto koncentracija (ppm) CFPP when depressant concentration (ppm) is						
	0	500	1 000	1 500	2 000	3 000	4 000
Inferium 485	+3	+3	+3	+1	+1	0	0
Viscoplex 10-305	+3	+1	+1	0	-2	-4	-5
Chimec 6635	+3	+1	0	-1	-5	-5	-6

## IŠVADOS

Gaminant jaudrų aliejaus ir gyvūninės kilmės riebalų rūgščių butilesterius (JRBE) žaliavų santykis yra 1:3, efektyvus biokatalizatorius – Lipozyme TL IM. Dviejų stadijų proceso optimalios sąlygos: pirma stadija – 9 % lipazės (aliejaus masės), aliejaus ir butanolio molinis santykis – 1:6, temperatūra – 40 °C, trukmė – 6 val.; antra stadija – 5 % lipazės, aliejaus ir butanolio molinis santykis – 1:8, temperatūra – 40 °C, sintezės trukmė – 6 val. JRBE atitinka mūsų šalyje naudojamiems degalams keliamus reikalavimus, į butilesterius įterpus antioksidanto Ionol BF200 (1 000 ppm) ir depresanto Chimec 6635 (2 000 ppm) priedus.

## PADĖKA

Autoriai dėkingi UAB „Biopolis“ už biokatalizatorių pavyzdžius.

Gauta 2016 07 01  
Priimta 2016 09 16

## LITERATŪRA

- Antczak M. S., Kubiak A., Antczak T., Bielecki S. 2009. Enzymatic biodiesel synthesis – Key factors affecting efficiency of the process. *Renewable Energy*. Vol. 34. Issue 5. P. 1185–1194.
- Berti M., Wilckens R., Fischer S., Solis A., Johnson B. 2011. Seeding date influence on camelina seed yield, yield components, and oil content in Chile. *Industrial Crops and Products*. Vol. 34. P. 1358–1365.
- Haas J., Piazza G. J., Foglia T. A. 2002. Enzymatic approaches to the production of biodiesel fuels. *Lipid Biotechnology*. Vol. 29. P. 587–598.
- Iso M., Chen B., Eguchi M., Kudo T., Shrestha S. 2001. Production of biodiesel fuel from triglycerides and alcohol using immobilized lipase. *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*. Vol. 16. P. 53–58.
- Karavalakis G., Stournas S., Karonis D. 2010. Evaluation of the oxidation stability of diesel/biodiesel blends. *Fuel*. Vol. 89(9). P. 2483–2489. DOI: 10.1016/j.fuel.2010.03.041.
- LST EN 14103:2004. *Riebalų ir aliejaus produktai. Riebalų rūgščių metilesteriai (RRME). Esterių ir linoleno rūgšties metilesterių kiekio nustatymas*. Vilnius: Lietuvos standartizacijos departamentas, 2004.
- LST EN 14112:2004. *Riebalų ir aliejaus produktai. Riebalų rūgščių metilesteriai (RRME). Atsparumo oksidacijai nustatymas (pagreitintas oksidacijos metodas)*. Vilnius: Lietuvos standartizacijos departamentas, 2004.
- LST EN 14214:2009. *Automobiliniai degalai. Riebalų rūgščių metilesteriai (RRME) dyzeliniams varikliams*. Vilnius: Lietuvos standartizacijos departamentas, 2009.
- LST EN 590:2009. *Automobiliniai degalai. Dyzelinas. Reikalavimai ir tyrimo metodai*. Vilnius: Lietuvos standartizacijos departamentas, 2009.
- LST EN116:2015. *Dyzelinis kuras ir pastatų šildymo kuras. Šalto filtro užsikimšimo temperatūros nustatymas*. Vilnius: Lietuvos standartizacijos departamentas, 2015.
- Peiretti P. G., Meineri G. 2007. Fatty acids, chemical composition and organic matter digestibility of seeds and vegetative parts of false flax (*Camelina sativa* L.) after different lengths of growth. *Animal Feed Science and Technology*. Vol. 133. Issues 3–4. P. 341–350.
- Pfromm P. H., Amanor-Boadu V., Nelson R., Vadlani P., Madl R. 2010. Bio-butanol vs. bio-ethanol: A technical and economic assessment for corn and switchgrass fermented by yeast or *Clostridium acetobutylicum*. *Biomass and Bioenergy*. Vol. 34. Issue 4. P. 515–524.
- Pullen J., Saeed K. 2014. Experimental study of the factors affecting the oxidation stability of biodiesel FAME fuels. *Fuel Processing Technology*. Vol. 125. P. 223–235.
- Sendžikienė E. 2005. *Žemės ūkio kilmės riebalinių atliekų panaudojimas biodyzelino gamyboje: disertacija*. 110 p.
- Sendžikienė E., Sinkuniene D., Kazanceva I., Kazancev K. 2016. Optimization of low quality rapeseed oil transesterification with butanol by applying the response surface methodology. *Renewable Energy*. Vol. 87. P. 266–272.
- Shimada Y., Watanabe Y., Sugihara A., Tominaga Y. 2002. Enzymatic alcoholysis for biodiesel fuel production and application of the reaction oil processing. *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*. Vol. 17. P. 133–142.
- Shimada Y., Watanabe Y., Samukawa T., Sugihara S., Noda H., Fukuda H., Tominaga Y.



1999. Conversion of vegetable oil to biodiesel using immobilized *Candida antarctica* lipase. *Journal of the American Oil Chemists' Society*. Vol. 76. Issue 7. P. 789–793.
18. Tashtoush G., Al-Widyan M. I., Al-Jarrah M. M. 2004. Experimental study on evaluation and optimization of conversion of waste animal fat into biodiesel. *Energy Conversion and Management*. Vol. 45. P. 2697–2711.
19. Tianwei T., Lu J., Chen Y., Wang F. 2009. Effect of water on methanolysis of glycerol trioleate catalyzed by immobilized lipase *Candida* sp. 99–125 in organic solvent system. *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*. Vol. 56. Issues 2–3. P. 122–125.
20. Vollmann J., Moritz T., Kargl C. 2007. Agronomic evaluation of camelina genotypes selected for seed quality characteristics. *Industrial Crops and Products*. Vol. 26. Issue 3. P. 270–277.

**Eglė Sendžikienė, Milda Gumbytė**

## **BIODIESEL PRODUCTION FROM NON-FOOD FATTY WASTES**

### *S u m m a r y*

Production of biodiesel from food crops may cause negative economic, social and environmental effects, therefore the alternatives are sought to satisfy the raw material demand for biodiesel production. The aim of research is to evaluate the possibilities of application of non-food (*Camelina sativa*) oil, fatty wastes of animal origin and butanol for biodiesel production by applying biotechnological methods. In order to meet the quality requirements presented in the standard, a mixture of camelina oil and animal fat in the ratio 1:3 could be used for biodiesel production. For the investigations biocatalyst – lipase Lipozyme TL IM – was selected. The optimal conditions for the production of biodiesel fuel were determined: 9% of the lipase Lipozyme TL IM (of the oil weight); the molar ratio of oil and butanol 1:6; temperature 40 °C; duration 6 hours in the first production stage. The optimal conditions of the second stage were as follows: lipase content 5%; the molar ratio of oil and butanol 1:8; temperature 40 °C; duration of synthesis 6 hours. It was determined that butylesters meet the standard requirements when the additives of antioxidant Ionol BF 200 (1 000 ppm) and depressant Chimec 6635 (2 000 ppm) are used.

**Keywords:** biodiesel, *Camelina sativa* oil, animal fat, biocatalyst, butanol