



**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ(21), (22) Заявка: **2009107106/13**, **24.02.2009**(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
24.02.2009(45) Опубликовано: **20.11.2010** Бюл. № **32**(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: **RU 2203922 A**, **10.05.2003**. **RU 2132622 C1**,
10.07.1999. **CZ 9904522 A3**, **15.08.2001**.Адрес для переписки:
**193168, Санкт-Петербург, а/я 121, Г.С.
Васильевой**

(72) Автор(ы):

**Галынкин Валерий Абрамович (RU),
Гарабаджиу Александр Васильевич (RU),
Еникеев Айрат Хасанович (RU)**

(73) Патентообладатель(и):

**Закрытое акционерное общество
"РОСБИО" (RU)****(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ БИОДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА**

(57) Реферат:

Изобретение относится к биотехнологии. Способ предусматривает предварительную обработку растительного материала с получением липидов, трансэтерификацию полученных липидов и отделение получившегося биодизельного топлива. В качестве растительного материала используют морские водоросли, предварительная обработка которых включает сбор,

высушивание, измельчение и приготовление биомассы. Биомассу подвергают химическому и ферментативному гидролизу, фильтруют с отделением твердой фазы, сушат и получают из нее липиды. Трансэтерификацию липидов проводят обезвоженным раствором метилата калия или натрия в метаноле. Изобретение позволяет получить биодизель, который можно использовать в автотранспорте в зимних условиях. 10 з.п. ф-лы.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(51) Int. Cl.
C10L 1/08 (2006.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21), (22) Application: **2009107106/13, 24.02.2009**

(24) Effective date for property rights:
24.02.2009

(45) Date of publication: **20.11.2010 Bull. 32**

Mail address:
193168, Sankt-Peterburg, a/ja 121, G.S. Vasil'evoj

(72) Inventor(s):

**Galynkin Valerij Abramovich (RU),
Garabadzhiu Aleksandr Vasil'evich (RU),
Enikeev Ajrat Khasanovich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Zakrytoe aktsionernoe obshchestvo "ROSBIO"
(RU)**

(54) METHOD OF PRODUCING BIODIESEL FUEL

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: method involves preliminary processing of plant material to obtain lipids, transesterification of the obtained lipids and separation of the obtained biodiesel fuel. The plant material used is seaweed and its preliminary processing involves collection, drying, grinding and preparation of biomass. Biomass is subjected to

chemical and enzymatic hydrolysis, filtration to separate the solid phase, dried and lipids are obtained. The lipids undergo transesterification with an anhydrous solution of potassium methylate or sodium in methanol.

EFFECT: invention enables to obtain biodiesel which can be used in motor transport in winter conditions.

R U 2 4 0 4 2 2 9 C 1

R U 2 4 0 4 2 2 9 C 1

Настоящее изобретение относится к области биотехнологии, а именно к способу получения биодизельного топлива из морских водорослей.

В мире все большую притягательность обретают экологичные виды топлива, прежде всего из биомассы наземных и морских растений, аккумулирующих энергию солнца.

Немецким инженером Рудольфом Дизелем в 1897 г. был создан дизельный двигатель, первый образец которого работал на растительном (арахисовом) масле. Впоследствии выяснилось, что более легкие, не столь вязкие метиловые и этиловые эфиры жирных кислот, под которыми обычно понимают «биодизель», предпочтительнее по ряду технических характеристик. О них, как потенциально доступном горючем для дизельных двигателей, вспомнили в период нефтяного кризиса 70-х гг., затем вернулись в 90-х гг., когда ведущие экономики мира столкнулись с проблемами загрязнения природной среды, парникового эффекта и истощения нефтяных месторождений.

К настоящему времени разные страны, с учетом климатических зон и аграрных традиций, в производстве биодизеля сделали ставку на различные источники масложирового сырья. Так, США преимущественно ориентируется на сою и животный жир, Европа - на рапс, Малайзия и Индонезия - на масличную пальму, а Филиппины - на кокосовую пальму. Помимо этого многие страны стараются задействовать технические и отходные масла и жиры.

Наиболее перспективным источником сырья для производства биодизеля являются водоросли. С одного акра земли можно получить 255 литров соевого масла или 2400 литров пальмового масла. С такой же площади водной поверхности можно производить до 3570 баррелей биодизеля.

В 2006 году несколько компаний объявили о строительстве заводов по производству биодизеля из водорослей:

Global Green Solution (Канада) - мощность производства 4 млн. баррелей биодизеля в год;

Bio Fuel Systems (Испания);

De Beers Limited (ЮАР) - мощность производства 900 млн. галлонов биодизеля в год;

Aquaflow Bionomic Corporation (новая Зеландия) - мощность производства 1 млн. литров биодизеля в год.

Перед обычным дизельным топливом биодизель имеет ряд неоспоримых преимуществ, главные из которых:

- более низкий уровень вредных выбросов, особенно твердых частиц (дыма);
- практически нейтральный эффект в плане выброса парниковых газов;
- существенно лучшие показатели в плане токсичности и биоразлагаемости;
- меньший износ (из-за оказываемого биодизелем смазывающего эффекта) и,

соответственно, увеличение срока службы двигателя.

Кроме того, биодизель, как показали опыты, при попадании в воду не причиняет вреда растениям и животным. Он подвергается практически полному биологическому распаду: в почве или в воде, микроорганизмы за 28 дней перерабатывают 99% биодизеля, что позволяет говорить о минимизации загрязнения рек и озер.

В водорослях в составе липидов содержится значительное количество ненасыщенных жирных кислот до 25% от общего количества жирных кислот.

Следовательно, биодизель из водорослей обеспечивает эксплуатацию автотранспорта в зимних условиях.

Использование морских водорослей в качестве источника липидов (масла) позволяет снизить затраты на сырье, по сравнению, с рапсом и соей в 5 раз, т.е. стоимость биодизеля из морских водорослей будет меньше, чем из рапса и сои в 2,5-3,0 раза. Рапсовое масло сравнительно дешевое сырье для производства биодизеля. С 5 тонны рапса можно получить от 300 до 360 кг масла и с этого масла 120-170 кг биодизельного топлива

В РФ ламинария японская растет на юге Японского и Охотского морей, а также в Тихом океане, а в Баренцевом море запасы ламинарии сахаристой исчисляются 10 примерно 1,5 млн тонн, а запасы ламинарии колеблются по годам от 400 до 1400 тыс. тонн сырого веса на тихоокеанском побережье. Производительность сбора около 200-250 кг/час. Общие запасы всех видов ламинарий в морях РФ 3 млн. тонн (сырой вес).

Побочный продукт производства биодизеля - глицерин. Его можно использовать по многим направлениям. Очищенный глицерин используется для производства 15 технических моющих средств, например мыла. После глубокой очистки получают фармакологический глицерин, тонна которого на рынке стоит порядка 1 тыс. евро. При добавлении фосфорной кислоты к глицерину можно получить фосфорные удобрения.

Для биодизеля Европейской организацией стандартов разработан 20 стандарт EN14214. Кроме него существуют стандарты EN590 и DIN51606. Первый описывает физические свойства всех видов дизельного топлива, реализуемого в ЕС. Этот стандарт допускает содержание 5% биодизеля в минеральном дизеле. DIN51606 - германский стандарт, разработанный с учетом совместимости с двигателями почти 25 всех ведущих автопроизводителей, поэтому он является самым строгим. Большинство видов биодизеля, производимых для коммерческих целей на Западе, соответствует ему или даже превосходит.

В патенте CZ 289417 «Процесс для получения топлива из растительного масла, в 30 том числе из рапсового масла» проводится обработка растительного масла спиртом в присутствии катализатора щелочного металлического гидроксида с последующей продувкой газообразного CO₂ через реакционную смесь с перемешиванием при pH 8-9. После окончания продувки CO₂ введенный спирт удаляется, и оставшаяся жидкая 35 реакционная смесь сепарируется, и разделяются две на фазы растительный дизель и глицерин. Удаление спирта проводится под вакуумом, газообразный спирт собирается. Оставшаяся жидкая фаза сепарируется в течение 1-5 часов или в течение 5-30 мин на центрифуге на две фазы с алкильными эфирами и с глицерином. Недостатками этого патента являются - необходимость отмывания дизельной фазы от 40 добавленного избытка щелочи и сорбционной очистки промывных вод. При использовании этого способа требуется создание очистных сооружений - что значительно удорожает производство дизеля (в 2 раза).

В международной заявке WO 2000860571 «Методы и композиции для получения и 45 выделения биотоплива из растений и микроводорослей» описан способ получения биотоплива из многоклеточных растений, цианобактерий и микроорганизмов, когда данное сырье содержит до 50-60% триглицеридов. Процесс обеспечивает получение чистого масла, свободного от пигментов (каротиноидов, хлорофилльных пигментов). Процесс для получения масла состоит из получения неочищенного экстракта с 50 помощью двухфазного растворителя - гидрофильный - гидрофобный компоненты. При этом происходит извлечение липидсодержащей фракции и пигментов. Разделение компонентов проводится на смеси, содержащей нанокompонент (углеродные трубки). На наносорбент сорбируются липидсодержащие компоненты, которые дальше

5 подвергают трансэстерификации для получения биодизеля. К недостаткам предлагаемого способа следует отнести сложный процесс двухфазной экстракции, использование горючих и взрывоопасных растворителей и нестабильный процесс использования наноматериалов, а также проведение трансэстерификации с помощью метанола и щелочного катализатора. Применение этого способа также требует строительства очистных сооружений.

10 Наиболее близким по совокупности существенных признаков к предлагаемому изобретению является техническое решение, изложенное в международной заявке WO 2008010353 «Процесс производства биологических горючих и биотопливных смесей». Эта заявка принята в качестве прототипа. В этой заявке описан процесс для получения биогорючих и биотопливных смесей, подходящих для различных условий использования, он включает предварительную обработку растительного материала с получением липидов (жирных кислот), трансэстерификацию полученных липидов и отделение получившегося биотоплива. Предлагаемый способ применим только для сырья с высоким содержанием липидов - выше 30%. Такое количество липидов содержат только модифицированные растения и микроводоросли. В технологическом процессе также используется раствор метанола и щелочной катализатор, что сопровождается значительным защелачиванием продуктов. Применение способа требует создания очистных сооружений. Разделение пигментов на наноматериале до сих пор не разработано.

25 Задачей предлагаемого изобретения является создание экологически чистого и безопасного в производстве способа получения биодизеля из морских водорослей, которые широко распространены в водоемах нашей страны.

Для решения поставленной задачи в способе получения биодизельного топлива, включающем предварительную обработку растительного материала с получением липидов, трансэстерификацию полученных липидов и отделение получившегося биодизельного топлива, предлагается в качестве растительного материала использовать морские водоросли. Предварительную обработку которых предлагается проводить следующим образом:

35 - собирать каким-либо образом водоросли,
- высушивать их на воздухе,
- измельчать,
- готовить из них биомассу,
- подвергать ее химическому и ферментативному гидролизу для инициирования распада биомассы,
40 - затем фильтровать с отделением твердой фазы,
- сушить,
- и получать из нее липиды (жирные кислоты) механическим способом или экстракцией гидрофобным растворителем.

45 Трансэстерификацию полученных липидов (жирных кислот) предлагается проводить с помощью обезвоженного раствора метилата калия или натрия в метаноле.

Дополнительными отличиями предлагаемого изобретения является то, что:

50 - в качестве морских водорослей используют промысловые водоросли, например бурые (*Laminariales japonica*, *L. dentigera*), красные (*Ahnfeltia plicata*, *Furcellaria fastigiata*, *Fucus* sp.), зеленые,
- измельчение высушенных водорослей проводят до размера частиц 5-15 см,
- при приготовлении биомассы замачивают измельченные водоросли в воде в соотношении 1:5 в течение 2 часов,

- реакцию химического гидролиза проводят с помощью пергидроля (H_2O_2) при температуре 50-60°C в течение 30-60 минут,
- реакцию ферментативного гидролиза проводят с помощью комплексов ферментов целлюлаз, гемицеллюлаз, пектиназ при температуре 45-50°C в течение 120 мин,
- реакции химического и ферментативного гидролизом осуществляют последовательно в многосекционном реакторе барабанного типа,
- обезвоженный раствор метилата калия в метаноле содержит 25-35% метилата калия в метаноле и вносится в липидную фракцию в соотношении 0,1:1,
- обезвоженный раствор метилата натрия в метаноле содержит 25-30% метилата натрия в метаноле и вносится в липидную фракцию в соотношении 0,1:1,
- процесс трансэстерификации проводится при температуре 60°C в течение 45-65 минут.

Процесс трансэстерификации заканчивается образованием двух фаз - фазы биодизеля и фазы глицерина.

Биодизель получается с выходом 65-70%, а глицерин 30-35%.

Биодизель, полученный из липидов водорослей, содержащих 25% ненасыщенных жирных кислот, пригоден для эксплуатации автотранспорта в зимних условиях.

Использование обезвоженного метилата калия или натрия в метаноле позволяет точно дозировать второй компонент реакции трансэстерификации одновременно с катализатором процесса (ионы K или Na). Это позволяет проводить процесс трансэстерификации в одну ступень и избежать зашлакачивания фазы, содержащей метиловые эфиры жирных кислот, то есть не надо отмывать эту фазу до нейтрального рН и проводить очистку промывочных сточных вод.

Пример 1. Лабораторный способ получения биодизеля из водоросли *Laminaria japonica*.

В лаборатории брали суховоздушные водоросли ламинарии (*Laminaria japonica*) и помещали в колбу на 500 мл, сюда же приливали 1,0% пергидроля в соотношении 1:3 на 30-40 мин. После чего отфильтровывали воду на воронке Бюхнера и биомассу отмывали от остатков H_2O_2 водой в соотношении 1:10. Отмытые гидролизованные водоросли переносили вновь в колбу и приливали раствор гемицеллюлазы, целлюлазы и пектиназы в соотношении 1:0,5. Доводили рН до 5, и при перемешивании при $n=100$ об/мин при $t=45-50^\circ C$ протекал ферментативный гидролиз в течение 30 мин. Затем на воронке Бюхнера отфильтровывали биомассу от водного раствора фермента. Для обезвоживания биомассы проводили промывку ее на воронке Бюхнера этанолом в соотношении 1:5. Сухую биомассу с содержанием 3-5% влаги переносили в цилиндр пресса, где под давлением пресса выдавливали механически липидсодержащую фазу, переносили ее в делительную воронку и отделяли нижний липидный слой (фазу) от водной фазы. Липидную фазу переносили в колбу с обратным холодильником, куда добавляли 25% метилата калия в метаноле, который вносили в липидную фракцию в соотношении 0,1:1.

Метилат калия использовали, производимый фирмой Химтэк Инжиниринг, г. Санкт-Петербург.

Внесенную смесь в колбе с обратным холодильником нагревали с одновременным перемешиванием при температуре 60°C в течение 45-60 мин. После окончания трансэстерификации получали две фазы: верхняя содержит алкилированные эфиры высокомолекулярных жирных кислот (биодизель) и метанол, а нижняя фаза - глицерин, который сливали в делительной воронке.

Верхнюю фазу, содержащую биодизель и метанол, отгоняли на установке с прямым

холодильником. Оставшийся после отгонки метанола биодизель анализировали. Анализ показал, что биодизель получается с выходом 65-70%, а глицерин 35-30%. В биодизеле содержатся эфиры жирных кислот, соответствующие требованиям стандарта ЕС. Стоимость 1 л биодизеля 0,3 цента.

5 Пример 2. Лабораторный способ получения биодизеля из фукусовых водорослей *Fucus*.

В лаборатории брали суховоздушные фукусовые водоросли *Fucus* и помещали в колбу на 500 мл, сюда же приливали 1,0% пергидроль в соотношении 1:3 на 30-40 мин. После чего отфильтровывали воду на воронке Бюхнера и биомассу отмывали от остатков H_2O_2 водой в соотношении 1:10. Отмытые гидролизованые водоросли переносили вновь в колбу и приливали раствор гемицеллюлазы, целлюлазы и пектиназы в соотношении 1:0,5. Доводили рН до 5, и при перемешивании при $n=100$ об/мин при $t=45-50^\circ C$ протекал ферментативный гидролиз в течение 30 мин. Затем на воронке Бюхнера отфильтровывали биомассу от водного раствора фермента. Для обезвоживания биомассы проводили промывку ее на воронке Бюхнера этанолом в соотношении 1:5. Сухая биомасса с содержанием 3-5% влаги переносили в цилиндр прессы, где под давлением прессы выдавливали механически липидсодержащую фазу, переносили ее в делительную воронку и отделяли нижний липидный слой (фазу) от водной фазы. Липидную фазу переносили в колбу с обратным холодильником, куда добавляли 25% метилата натрия в метаноле, который вносили в липидную фракцию в соотношении 0,1:1.

15 Метилат натрия использовали, производимый фирмой Химтэк Инжиниринг, г. Санкт-Петербург.

Внесенную смесь в колбе с обратным холодильником нагревали с одновременным перемешиванием при температуре $60^\circ C$ в течение 45-60 мин. После окончания трансэстерификации получали две фазы: верхняя содержит алкилированные эфиры высокомолекулярных жирных кислот (биодизель) и метанол, а нижняя фаза - глицерин, который сливали в делительной воронке.

Верхнюю фазу, содержащую биодизель и метанол отгоняли на установке с прямым холодильником. Оставшийся после отгонки метанола биодизель анализировали. Анализ показал, что биодизель получается с выходом 65-70%, а глицерин 35-30%. В биодизеле содержатся эфиры жирных кислот, соответствующие требованиям стандарта ЕС. Стоимость 1 л биодизеля 0,2 цента.

35 Предлагаемый способ позволяет получать из морских водорослей высококачественный биодизель.

40 Используемые в этом способе метилаты калия и натрия обладают рядом преимуществ: они растворимы как в гидрофильных, так и в гидрофобных средах, поэтому количество отходов по сравнению со щелочным катализатором существенно ниже.

45 Использование метилата калия (натрия) в метаноле не требует производить повторную трансэстерификацию, что сокращает время получения биодизеля в 3-5 раз. При этом способе не требуется ни мойка, ни сушка биодизеля и нет необходимости утилизировать использованную воду.

50 В предлагаемой технологии нет необходимости добавления избытка метанола и соответственно его последующей отгонки. Исключается использование дорогостоящего и опасного оборудования для отгонки метанола.

Исключаются неизбежные потери спирта и улучшается экологическая обстановка и взрывобезопасность.

Формула изобретения

- 5 1. Способ получения биодизельного топлива, включающий предварительную обработку растительного материала с получением липидов, трансэтерификацию полученных липидов и отделение получившегося биодизельного топлива, отличающийся тем, что в качестве растительного материала используют морские водоросли, предварительная обработка которых включает сбор водорослей, высушивание их на воздухе, измельчение и приготовление биомассы, которую
- 10 подвергают химическому и ферментативному гидролизу для инициирования распада биомассы, затем фильтруют с отделением твердой фазы, сушат и получают из нее липиды, причем трансэтерификацию полученных липидов проводят обезвоженным раствором метилата калия или натрия в метаноле и получается биодизель, пригодный для использования в зимних условиях.
- 15 2. Способ по п.1, отличающийся тем, что в качестве морских водорослей используют промысловые водоросли, например бурые (*Laminariales japonica*, *L. dentigera*), красные (*Ahnfeltia plicata*, *Furcellaria fastigiata*).
3. Способ по п.2, отличающийся тем, что измельчение высушенных водорослей
- 20 проводят до размера частиц 5-15 см.
4. Способ по п.3, отличающийся тем, что при приготовлении биомассы замачивают измельченные водоросли в воде в соотношении 1:5 в течение 2 ч.
5. Способ по п.4, отличающийся тем, что реакцию химического гидролиза проводят с помощью пергидроля (H_2O_2) при температуре 50-60°C в течение 30-60 мин.
- 25 6. Способ по п.5, отличающийся тем, что реакцию ферментативного гидролиза проводят с помощью комплексов ферментов целлюлаз, гемицеллюлаз, пектиназ при температуре 45-50°C в течение 120 мин.
7. Способ по п.6, отличающийся тем, что реакции химического и ферментативного
- 30 гидролизом осуществляют последовательно в многосекционном реакторе барабанного типа.
8. Способ по п.7, отличающийся тем, что обезвоженный раствор метилата калия в метаноле содержит 25-35% метилата калия в метаноле и вносится в липидную фракцию в соотношении 0,1:1.
- 35 9. Способ по п.7, отличающийся тем, что обезвоженный раствор метилата натрия в метаноле содержит 25-30% метилата натрия в метаноле и вносится в липидную фракцию в соотношении 0,1:1.
10. Способ по любому из пп.8 и 9, отличающийся тем, что процесс трансэтерификации проводится при температуре 60°C в течение 45-65 мин.
- 40 11. Способ по п.10, отличающийся тем, что полученное биодизельное топливо件годно для использования при отрицательных температурах воздуха.
- 45
- 50