



Республика Таджикистан

(19) **TJ** (11) **1066**
(51) **МПК 11В 3/00;**
С С11С 3/04

ГОСУДАРСТВЕННОЕ ПАТЕНТНОЕ
ВЕДОМСТВО

(12) **Описание изобретения** К МАЛОМУ ПАТЕНТУ

(21) 1901318

(22) 29.05.2019

(46) Бюл.158, 2020

(71) Махмудова Т.М. (TJ);

(72) Иброгимов Д.Э. (TJ); Махмудова Т.М.
(TJ); Фохакова А.С. (TJ); Усмонова Ш.Х. (TJ);
Махмудов А.Ш. (TJ).

(73) Махмудова Т.М. (TJ);

**(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ БИОДИЗЕЛЯ
НА ОСНОВЕ ОТХОДОВ ВИНО-ВОДОЧНОГО
ПРОИЗВОДСТВА**

1. Патент RU 2458972

2. Нагорнов С.А., и др. Техника и
технологии производства и переработки
растительных масел.:Тамбов: Изд-во ГОУ ВПО
ТГТУ, 2010. - 96 с.

(57) Изобретение относится к области
переработки промышленных отходов, для

получения биодизеля совмещёнными методами
алкоголиза и ацидолиза. Способ включает
подготовку сырья, извлечение масла из состава
сырья и синтеза триацилглицерина и этиловых
эфиров высших жирных кислот совмещенным
методом алкоголиза и ацидолиза.

При смешивании полученных биодизелей
можно получить высококачественное дизельное
топливо для автомобилей. Наилучшим вариантом
является соотношение биодизель-1 - биодизель-2 –
нефтяное дизельное топливо 0,93:1:5
соответственно в условиях предгорных и горных
дорогах в качестве автомобильных топлив. В
дорогах которые находятся до 600м высоты от
уровня моря эффективным вариантом являются
биодизель имеющий соотношение биодизель-
1:биодизель - 2:нефтяное дизельное топливо
0,93:1:3 -0,93:1:4- соответственно.

Изобретение относится к области получения альтернативных жидких топлив на основе переработки промышленных отходов, а именно получения биодизеля на основе отходов вино-водочного производства с целью получения жидкого биотоплива.

Известен способ получения жидкого биотоплива (Патент RU 2458972) сущность которого заключается в получении топлива или растворителя из источника жирных кислот. Способ включает выделение одной или более жирных кислот из источника жирных кислот, где содержание жирных кислот больше, чем 90% по весу свободных жирных кислот. Затем осуществляют нагревание свободных жирных кислот, полученных или в инертной атмосфере в отсутствие катализатора декарбоксилирования, или необязательно в инертной атмосфере для преобразования всех или по существу всех свободных жирных кислот в алкан, алкен или их смесь и диоксид углерода, в котором стадию нагревания проводят при температуре от 220°C до 650°C. Достижимый при этом технический результат заключается в производстве топлива более высокого качества по сравнению с существующими аналогами [1].

Недостатком данного изобретения является то, что применяется более сложный технологический подход с наибольшим расходом технических и химических средств таких как песочная баня, система продувки, микрореактор, тонкослойная TLC-FID хроматограмма с пламенно-ионизационным детектором, термopapa, нагревательные элементы, различные реакторы, пентан (качества HPLC Grade), толуол (качества HPLC Grade), метиловый эфир нонадекановой кислоты (чистота минимум 98% для газовой хроматографии, GC), раствор стандартных алканов C8-C20, раствор стандартных карбоновых кислот (для газовой хроматографии, GC), оксид алюминия, поглотитель влаги, сорт Grade H-152, азот, сжатый P.P. 4.8, хлороформ, качества HPLC Grade, гексаны, качества HPLC Grade, уксусная кислота, ледяная, качества ACS Reagent Grade, стандарт для тонкослойной хроматографии (TLC), 25% (по весу) каждого компонента из олеиновой кислоты, моноолеина, диолеина и триолеина, диэтиловый эфир и другие. Также в этом способе используется энергоёмкие технологии такие как гидролиз, пиролиз и крекинг, которые осуществляются при температурах до 650°C. Также в этом способе не указано за счет чего увеличивается качество полученного жидкого биотоплива по сравнению с существующими аналогами.

Наиболее близким аналогом к нашему изобретению является способ получения биодизеля на основе растительных масел (Нагорнов С.А. и др. Техника и технология производства и переработки растительных масел) [2].

Авторами предлагается получение биодизеля методом ацидолиза и алкоголиза. В этом способе в качестве исходного сырья используется растительные масла и метиловый спирт.

Недостатком способа является то, что данная технология имеет до 70% выхода биодизеля по сравнению с массой исходного сырья. Небольшой выход зависит от того, что в процессе переэтерификации кроме биодизеля, также образуется глицерин, который является отходом предлагаемой технологии, т.е. предложенный способ не относится к безотходной технологии.

Для получения биотоплива методом ацидолиза нагревают высокомолекулярные жирные кислоты с уксусной кислотой, в итоге полученный триацетат глицерина можно использовать как топливо, но из-за высокой доли содержания кислорода в этом соединении теплота сгорания будет невысокой.

Методом алкоголиза получают метиловых эфиров жирных кислот. Как известно метиловый спирт является высокотоксичным веществом. Метанол - опаснейший яд, приём внутрь порядка 10 мл метанола может приводить к тяжёлому отравлению (одно из последствий - слепота), попадание в организм более 80-150 миллилитров метанола (1-2 миллилитра чистого метанола на килограмм тела) обычно смертельно. LD50 для животных - от единиц до десятка г/кг. Токсический эффект метанола развивается на протяжении нескольких часов, и эффективные антидоты способны уменьшить наносимый вред.

В США максимальное допустимое суточное употребление метанола (референтная доза), подразумеваемая несвязанное с какими-либо эффектами на здоровье, установлено в размере 2 мг на кг веса тела (с 1988 года).

Предельно допустимая концентрация метанола в воздухе рабочей зоны равна 15 мг/м³ (максимально-разовая) и 5 мг/м³ (среднесменная). Для сравнения, у изопропилового спирта: 10 мг/м³, у этанола - 1000 мг/м³, ПДК в воздухе населенных мест равен 1,0 мг/м³ (у изопропилового спирта 0,6 мг/м³, у этанола - 5 мг/м³). В то же время, по данным порог восприятия запаха этого вещества может достигать ~ 1600 мг/м³; и даже 8940 мг/м³. А у отдельных людей он может быть значительно больше приведённых средних (в группе участников исследования) значений. Поэтому можно ожидать, что использование широко распространённых фильтрующих СИЗОД в сочетании с "заменой фильтров по появлению запаха под маской" (как это почти всегда рекомендуется в РФ поставщиками) приведёт к чрезмерному воздействию паров метанола на, по крайней мере, часть работников - из-за запоздалой замены противогазных фильтров. Поэтому для защиты от метанола следует использовать более эффективные изменение технологии и средства коллективной защиты.

Эта характеристика свидетельствует о том, что с точки зрения безопасности жизнедеятельности рабочих и специалистов, которые получают биодизель, по этому способу они работают с особо опасными веществами, т.е. существует вероятность отравления с летальным исходом. Кроме этого согласно трудовому кодексу рабочих работающих с побочными веществами получают дополнительный оклад и

обеспечиваются молочными продуктами бесплатно. Это несомненно повлияет на себестоимость производимого продукта. Учитывая это, в нашем предлагаемом способе в качестве исходного сырья используется этанол, а не метанол. Здесь следует отметить, что биодизель основу которого составляет метиловые эфиры жирных кислот не возможно применять в качестве автомобильных топлив в зимних сезонах. Причина этого заключается в том, что метиловые эфиры жирных кислот при температуре (-3)- (-5)°C застывают. Это также можно характеризовать как недостаток этого способа.

Целью данного изобретения является более эффективное использование существующих методов (алкоголиз и ацидоз) для получения биодизеля из жиров и масел на основе безотходной технологии.

В предлагаемом способе в качестве исходного сырья используются косточки винограда, например, отходывино-водочной промышленности.

Как известно биодизель синтезируется из масла растительного или животного происхождения. В нашем разработанном способе используется масло косточки виноградики. Для выделения масла из состава исходного сырья (косточки виноградики) применяли метод отжима в результате которого было получено масло с выходом 23%.

Согласно разработанному способу полученные масла основу которых составляет глицериды подвергаются синтезу с целью получения биодизеля где сначала проводят синтез по методу алкоголиза далее по методу ацидоза (технологическая схема показана на Фиг.)

Проведение синтеза методом алкоголиза.

На основе взаимодействия глицеридов и этилового спирта синтезируют этиловые эфиры высших жирных кислот. Для увеличения выхода и скорости реакции используется КОН в качестве катализатора. Этот синтез осуществляется в специальных колбах сооруженным обратным холодильником при температуре 110-140°С в течении 35-40мин. После такого технологического подхода получают биодизель-1 (этиловые эфиры жирных кислот). Также в реакционной смеси образуется глицерин в качестве остатка. Как известно основу молекулы глицеридов составляет сложные эфиры высших карбоновых кислот с глицерином. В результате гидролиза и присоединения карбоновых кислот с этанолом глицерин из связанного вида переходит в свободное состояние. Для выделения глицерина используют метод центрофугирования.

Синтез методом ацидоза.

Полученный глицерин взаимодействует с концентрированной уксусной кислотой в колбах сооруженных обратным холодильником в присутствии $AlCl_3$ при температуре 180-185°С в течение 40 мин.

Сущность этого синтеза обосновывается на основе реакции переэтерификации в результате, которого получают сложный эфир триаилглицерина (биодизель - 2).

Использование $AlCl_3$ в качестве катализатора обуславливает увеличению скорости реакции. В синтезе методом ацидоза в полученный глицерид добавляют концентрированную уксусную кислоту. Как видно из технологической схемы биодизель получают по особой циклической технологии которая является безотходной.

Триаилглицерин относится к жидким топливам. Единственный его недостаток является то что он имеет не очень большую теплотворность ($Q_{мин.гор.} = 18,90 \text{ МДж/кг}$, $Q_{макс.гор.} = 21,84 \text{ МДж/кг}$). В таком составе его можно успешно применять в качестве природного энергоносителя в сельском хозяйстве как воспламеняющие вещества в домашних печах, также триаилглицерин можно использовать как горючее для керасиновых ламп. Но к сожалению с такой теплотворностью его не возможно использовать в качестве альтернативного топлива для транспорта. Учитывая это необходимо смешивать полученные биодизель- 1 с биодизелем -2 в соотношениях 0,93:1. При смешивании этих продуктов теплотворность полученных биодизелей увеличивается до 26,56МДж/кг.

Выявлено, что при смешении модифицированного биодизеля с нефтяным дизельным топливом в соотношения 1:5 можно получить высококачественное альтернативное топливо. Данный продукт в таком составе можно успешно использовать в качестве топлива внутреннего сгорания в автомобилях.

Также необходимо отметить, что в молекулах полученных биодизелей содержится связанный кислород. Например в молекуле биодизель -2(триаилглицерин) содержится 44%, а в молекуле биодизель -1 (сложные эфиры этанола с высшими карбоновыми кислотами) до 11,2% связанного кислорода. Содержание этого биодизеля в составе обыкновенного нефтяного дизельного топлива увеличивает его качество при их использовании как автомобильного топлива в горных и высокогорных зонах где наблюдается нехватка кислорода, который обуславливает значительному расходу от стандарта за счет нехватки кислорода.

Пример. Для получения масла 10кг исходного сырья (косточки виноградики) который был получен из отходов вино-водочного производства было подвергнуто гидравлическому прессованию в маслобойке. В результате получают до 2,3кг масла. Полученное масло загружают в термостойкую колбу имеющий объем 3л. К содержимому добавляют 0,4кг этиловый спирт (96,5%). Для увеличения выхода биодизеля в качестве катализатора необходимо добавить 0,05кг КОН. Далее сооружают колбу

обратным холодильником. С применением колбонагревателя реакционную смесь нагревают 35-40 минут при температуре 110-140°C. В результате, которого синтезируются сложные эфиры высших жирных кислот с этиловым спиртом, который относится к биодизелю -1 и свободный глицерин. Полученный биодизель от свободного глицерина отделяли методом осаждения на центрифуге в результате, которого был получен 2,4кг биодизель-1 (этиловые эфиры жирных кислот состава масла косточки винограда) и 0,26 кг свободный глицерин.

С целью получения триацилглицерина на основе глицерина полученный глицерин, который составлял 0,26 кг загружали в аналогическую колбу как в случае с получением биодизеля -1 (сложные этиловые эфиры высших жирных кислот). К глицерину добавляли 0,56кг концентрированную $\text{CH}_3\text{-COOH}$ и 0,01 кг AlCl_3 . Реакционную смесь нагревали при температуре 180-185°C в течение 40 минут в результате, которого получают 0,75кг биодизель -2 (сложный эфир триацилглицерина). Здесь следует отметить, что при этом синтезе кроме биодизель (сложный эфир триацилглицерина) образуется вода, которая является продуктом взаимодействия уксусной кислоты с глицерином. Эта вода находится в виде смеси с биодизелем. Для удаления воды из состава полученного биодизеля используют метод центрофугирования в результате которого получают 0,6 кг чистого биодизеля -2 (триацилглицерин) и 0,15 кг воды. Далее полученные биодизель -2 (триацилглицерин полученное на основе глицеридов состава масла косточки винограда) составляющий массу 0,6кг и биодизель -1 (этиловые эфиры жирных кислот состава масла косточки винограда) составляющий массу 2,4 кг объединяют и получают смесь биодизелей на основе масла косточки винограда. Для модификации полученного альтернативного топлива биодизель-1:биодизель-2:нефтяное дизельное топливо объединяют с массовыми соотношениями

0,93:1:1, 0,93:1:2, 0,93:1:3, 0,93:1:4, 0,93:1:5, 0,93:1:6, 0,93:1:7. Результаты исследования реакции горения образцов модифицированных биодизелей в разных соотношениях показало, что при горении образцов биодизеля в соотношениях 0,93:1:1 расходуется меньшее количество кислорода по сравнению с другими образцами. Также при горении выделяется меньшее количество парниковых газов. При увеличении концентрации обыкновенного биодизеля уменьшается температура застывания образцов биодизеля согласно следующим правилам $(0,93:1:1) < (0,93:1:2) < (0,93:1:3) < (0,93:1:4) < (0,93:1:5) < (0,93:1:6) < (0,93:1:7)$. Теплотворность модифицированных биодизелей увеличивается также прямо пропорционально с увеличением концентрации нефтяного дизельного топлива, также аналогично при увеличении концентрации нефтяного дизельного топлива в составе биодизеля при горении увеличивается выход парниковых газов. Учитывая эти характеристики лучшим вариантом модифицированного биодизеля является соотношение (0,93:1:5) в условиях предгорных и горных дорогах в качестве автомобильных топлив. В дорогах которые находятся до 600 м высоты от уровня моря лучшим вариантом являются биодизель имеющий соотношение биодизель-1:биодизель-2:нефтяное дизельное топливо (0,93:1:3)-(0,93:1:4) в связи с тем, что при горении в этих соотношениях уменьшается меньшее количество парниковых газов. Использование биодизеля в таком составе также экологически эффективно как топливо для автомобилей городов имеющие большое население и заводы и фабрики, которые также отрицательно влияют на экологию атмосферы. Модифицированный биодизель соотношение биодизель-1:биодизель-2:нефтяное дизельное топливо (0,93:1:1)-(0,93:1:2) из-за того что не имеет соответствующую теплотворность как автомобильные топлива можно использовать как воспламеняющие вещества в сельском хозяйстве и как топливо для керосиновых ламп.

Формула изобретения

Способ получения биодизеля на основе растительного сырья методом алкоголиза и методом ацидолиза в присутствии катализаторов, **отличающийся тем, что** методом алкоголиза из масла косточек винограда получают смесь, содержащую этиловый эфир (биодизель-1) и глицерин, полученный глицерин отделяют из смеси методом осаждения, после чего, осуществляют метод ацидолиза при котором к

осажденному глицерину в присутствии катализатора (AlCl_3) при температуре 180-185°C добавляют концентрированную уксусную кислоту и получают триацилглицерин (биодизель-2), далее смешивают полученный этиловый эфир(биодизель-1), триацилглицерин (биодизель-2) и нефтяной дизельный топливо в соотношении: 0,93:1:5.

Компьютерный набор: Назарова Дж.Д.

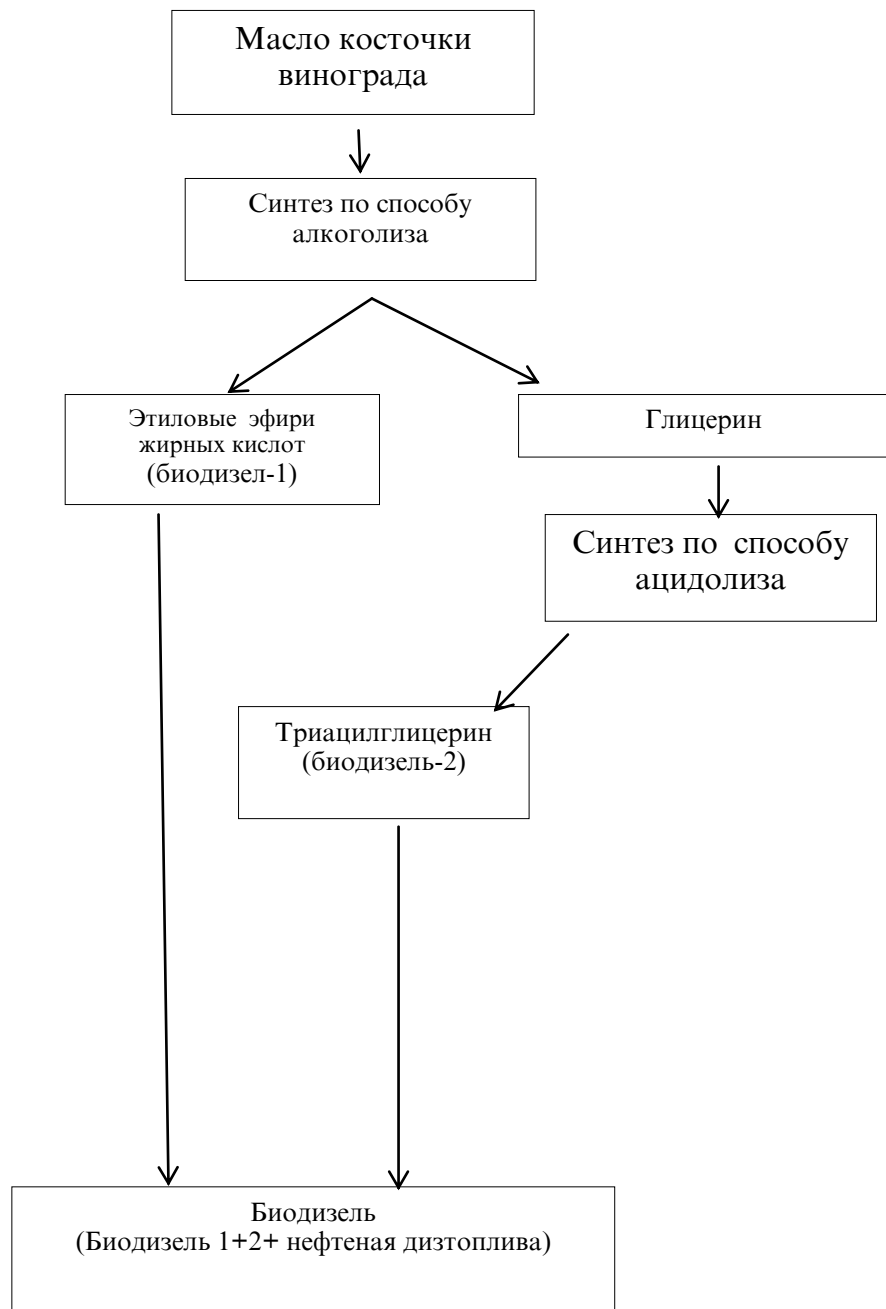
Заказ

Тираж

Подписное

Национальный патентно-информационный центр РТ734042, г. Душанбе,
ул. Айни, 14а

**Способ получения биодизеля на основе
отходов вино-водочного производства**



ФИГ. 1