



(51) МПК

C11C 3/10 (2006.01)*C12P* 7/62 (2006.01)*C07C* 67/02 (2006.01)*B82B* 1/00 (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2015127521/04, 08.07.2015

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
08.07.2015

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 08.07.2015

(45) Опубликовано: 10.11.2016 Бюл. № 31

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: Wenlei Xie et al. "Immobilized Lipase on Fe₃O₄ Nanoparticles as Biocatalyst for Biodiesel Production" *Energy & Fuels*, 2009, 23, p.1347-1353. Vivek Rathore et al. "Synthesis of biodiesel from edible and non-edible oils in supercritical alcohols and enzymatic synthesis in supercritical carbon dioxide" *Fuel*, 86, 2007, p. 2650-2659. RU 2533419 C1, (см. прод.)

Адрес для переписки:

170026, г. Тверь, наб. А. Никитина, 22, ТвГТУ,
каб. 425, Стригина В.А.

(72) Автор(ы):

Лакина Наталия Валерьевна (RU),
Долуда Валентин Юрьевич (RU),
Бурматова Ольга Сергеевна (RU),
Сальникова Ксения Евгеньевна (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего
образования "Тверской государственный
технический университет" (RU)

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ АЛКИЛОВЫХ ЭФИРОВ ЖИРНЫХ КИСЛОТ

(57) Реферат:

Изобретение относится к способу получения алкиловых эфиров жирных кислот (АЭЖК) и может быть использовано в нефтехимической, топливной и других отраслях промышленности. Способ получения алкиловых эфиров жирных кислот осуществляют путем проведения реакции переэтерификации растительного масла с алкилирующим агентом метанолом в сверхкритической среде диоксида углерода при нагревании в присутствии иммобилизованной липазы, где в качестве матрицы иммобилизованной липазы используют

магниторазделяемые железосодержащие наночастицы с модифицированной 3-(аминопропил)-триэтоксисиланом поверхностью, мольное соотношение растительного масла к метанолу составляет от 1:3 до 1:6, реакцию переэтерификации проводят при температуре от 40 до 60°C и давлении диоксида углерода от 10.0 до 20.0 МПа в течение от 3 до 5 ч в нейтральной среде. Техническим результатом изобретения является повышение технологичности, эффективности и стабильности процесса селективного получения АЭЖК. 1 табл., 1 пр.

(56) (продолжение):

20.11.2014. Ozan Nazim Giftci "Continuous biocatalytic conversion of the oil of corn distiller's dried grains with solubles to fatty acid methyl esters in supercritical carbon dioxide" *Biomass and bioenergy* 54, 2013, p.140-146. RU 2365625 C1, 27.08.2009.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.

C11C 3/10 (2006.01)*C12P* 7/62 (2006.01)*C07C* 67/02 (2006.01)*B82B* 1/00 (2006.01)(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21)(22) Application: 2015127521/04, 08.07.2015

(24) Effective date for property rights:
08.07.2015

Priority:

(22) Date of filing: 08.07.2015

(45) Date of publication: 10.11.2016 Bull. № 31

Mail address:

170026, g. Tver, nab. A. Nikitina, 22, TvGTU, kab.
425, Strigina V.A.

(72) Inventor(s):

**Lakina Natalija Valerevna (RU),
Doluda Valentin Jurevich (RU),
Burmatova Olga Sergeevna (RU),
Salnikova Ksenija Evgenevna (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Federalnoe gosudarstvennoe bjudzhetnoe
obrazovatelnoe uchrezhdenie vysshego
obrazovaniya "Tverskoj gosudarstvennyj
tehnicheskij universitet" (RU)**(54) **METHOD OF PRODUCING ALKYL ESTERS OF FATTY ACIDS**

(57) Abstract:

FIELD: technological processes.

SUBSTANCE: invention relates to a method of producing alkyl esters of fatty acids (AEFA) and can be used in petrochemical, fuel and other industries. Method of producing alkyl esters of fatty acids is carried out by re-esterification reaction of vegetable oil with an alkylating agent methanol in supercritical carbon dioxide medium while heating in presence of immobilised lipase, where matrix of immobilised lipase used is magnetically separated iron-containing

nanoparticles with modified 3-(aminopropyl)-triethoxysilane surface, molar ratio of vegetable oil to methanol ranges from 1:3 to 1:6, re-esterification reaction is carried out at temperature from 40 to 60 °C and pressure of carbon dioxide from 10.0 to 20.0 MPa for 3-5 hours in a neutral medium.

EFFECT: technical result is improvement of manufacturability, efficiency and stability of selective production of AEFA.

1 cl, 1 tbl, 1 ex

RU 2 601 741 C 1

RU 2 601 741 C 1

Изобретение относится к способу получения алкиловых эфиров жирных кислот (АЭЖК) с помощью реакции переэтерификации растительного масла и метанола в сверхкритической среде диоксида углерода и может быть использовано в нефтехимической, топливной и других отраслях промышленности.

5 Известен способ получения алкиловых эфиров жирных кислот с использованием реакции переэтерификации растительных масел спиртом, включающий смешивание рапсового масла и этилового спирта в объемном соотношении 0,5-1,0:10-15 до
10 гомогенного состояния, полученную смесь подвергают переэтерификации при температуре 250-280°C, давлении 15-20 МПа, в течение 5-10 минут. Выход биодизельного топлива, основным компонентом которого являются алкиловые эфиры жирных кислот, составляет 95-98 мас. % (RU №2412236, кл. C11C 3/04, 15.12.2008).

Недостатками этого способа получения алкиловых эфиров жирных кислот являются высокие энергетические затраты, связанные с применением высоких температур в процессе реакции переэтерификации.

15 Известен способ получения эфиров жирных кислот путем проведения реакции переэтерификации рапсового масла с этиловым спиртом при температуре 350-400°C и давлении 35-50 МПа с последующим охлаждением смеси, термостатированием ее в экстракторе до 250°C, экстракцией диоксидом углерода в сверхкритических условиях при температуре 350°C и давлении 35 МПа. Этиловый спирт получают барботированием
20 диоксидом углерода биомассы иммобилизованных гранулированных дрожжей. Полученные продукты разделяют на фракции. Предложенный способ позволяет получить целевой продукт с конверсией 95% и выше (RU №2365625, кл. C12P 7/62, C10L 1/02, C11C 3/10, 27.08.2009).

Недостатком этого способа получения АЭЖК является сложность аппаратурного
25 оформления процесса.

Прототипом заявляемого изобретения является способ получения алкиловых эфиров жирных кислот из кукурузного масла переэтерификацией с алкилирующим агентом метанолом в среде сверхкритического диоксида углерода в присутствии
30 иммобилизованной липазы при мольном соотношении масла к метанолу 9:1 при температуре 63°C и давлении диоксида углерода 19,4 МПа. В качестве матрицы для иммобилизации липазы из *Candida Antarctica* используют акриловой смолы. Общий выход продукта составил 98.9% (Ozan Nazim Ciftci, Feral Temelli. Continuous biocatalytic conversion of the oil of corn distiller's dried grains with solubles to fatty acid methyl esters in supercritical carbon dioxide // Biomass and bioenergy 54 (2013) 140-146).

35 Основными недостатками прототипа являются нестабильность катализатора в течение длительного времени реакции и сложность очистки продуктов реакции.

Основным недостатком прототипа является использование в качестве носителя для фермента акриловой смолы, что приведет к невозможности многократного
40 использования иммобилизованной липазы в результате деструкции поверхности носителя под влиянием повышенной температуры. Также необходимо отметить сложность аппаратурного оформления, обеспечивающего отделение катализатора от реакционной среды.

Задачей изобретения является разработка способа получения АЭЖК в среде сверхкритического диоксида углерода с использованием в качестве катализатора
45 гидролитического фермента липазы, иммобилизованной на модифицированную поверхность магниторазделяемых железосодержащих наночастиц.

Техническим результатом изобретения является повышение устойчивости катализатора к температурному режиму процесса получения АЭЖК в результате

использования неорганической поверхности

железосодержащих наночастиц, а также упрощение аппаратного оформления процесса получения АЭЖК на стадии отделения катализатора от реакционной среды путем использования магнитного разделения.

5 Поставленная задача и указанный технический результат достигаются тем, что в способе получения алкиловых эфиров жирных кислот путем проведения реакции переэтерификации растительного масла с алкилирующим агентом метиловым спиртом в сверхкритической среде диоксида углерода при нагревании в присутствии
10 иммобилизованной липазы, согласно изобретению, в качестве матрицы иммобилизованной липазы используют магниторазделяемые железосодержащие наночастицы с модифицированной 3-(аминопропил)-триэтоксисиланом поверхностью, мольное соотношение растительного масла к метиловому спирту составляет от 1:3 до 1:6, реакцию переэтерификации проводят при температуре от 40 до 60°C и давлении диоксида углерода от 10.0 до 20.0 МПа в течение от 3 до 5 ч в нейтральной среде. При
15 этом отделение реакционной массы от катализатора производится магнитным сепарированием.

 Применение в качестве модифицирующего агента иммобилизованной липазы магниторазделяемых железосодержащих наночастиц с модифицированной 3-(аминопропил)-триэтоксисиланом поверхностью обеспечивает ковалентное связывание
20 аминогруппы 3-(аминопропил)-триэтоксисилана со сшивающим агентом - глутаровым диальдегидом - и последующую химическую сшивку с липазой. Таким образом, использование в качестве модифицирующего агента 3-(аминопропил)-триэтоксисилана приводит к увеличению количества активных центров на поверхности магниторазделяемых железосодержащих наночастиц, следовательно, возможности
25 присоединения большего количества фермента, чем в случае его прямой адсорбции в порах наночастиц.

 Изменение мольного соотношения растительного масла к алкилирующему агенту метанолу ниже 1:3 или выше 1:6 приводит к уменьшению скорости процесса переэтерификации и уменьшению выхода алкиловых эфиров жирных кислот.

30 При уменьшении температуры ниже 40°C происходит замедление процесса переэтерификации растительного масла, что приводит к низкому выходу метиловых эфиров жирных кислот, а при повышении температуры выше 60°C наблюдали образование большого количества свободных жирных кислот.

 При уменьшении давления ниже 10 МПа происходит замедление процесса
35 переэтерификации растительного масла, что приводит к низкому выходу метиловых эфиров жирных кислот, а при повышении давления выше 20 МПа наблюдали образование большого количества свободных жирных кислот, которые являются побочными продуктами реакции переэтерификации.

 При уменьшении времени реакции менее 3 часов происходит переэтерификация по
40 первой либо по второй ступени с образованием метиловых эфиров и, соответственно, моно- и дизамещенных глицеридов высших жирных кислот. При увеличении времени реакции свыше 5 часов наблюдали образование большого количества свободных жирных кислот вследствие гидролиза метиловых эфиров жирных кислот.

 Способ получения алкиловых эфиров жирных кислот осуществляют следующим
45 образом.

 Пример 1.

 Предварительно готовят катализатор, для чего кислый раствор (25 мл) смеси солей железа в эквимольном количестве (2.8 г FeSO₄·7H₂O и 5.2 г FeCl₃·6H₂O) добавляют по

каплям к раствору NaOH (250 мл, 40 г/л) при постоянном перемешивании. Полученный черный осадок Fe₃O₄ отделяют от реакционной среды с помощью неодимового магнита, промывают до нейтрального значения pH, затем добавляют 150 мл 0.598 г/л раствора этанола.

5 Для присоединения аминогрупп к поверхности полученных магнитных наночастиц (МНЧ), к их этанольному раствору добавляют 0.3 мл 3-(аминопропил)-триэтоксисилана 9.8 г/л, перемешивают в течение 7 часов, промывают до нейтрального значения pH.

С целью стабилизации МНЧ магнитные суспензии обрабатывают ультразвуком в течение 10 минут, разделяют от реакционного раствора.

10 Для подготовки к проведению ковалентной сшивки с ферментом, а именно для образования азометиновой связи на поверхности модифицированных МНЧ добавляют 0.05 г/л раствора глутарового диальдегида, затем смешивают с 50 мл раствора липазы с концентрацией 0.5 г/л в течение 6 часов.

15 Все операции по разделению модифицированных магнитных наночастиц от раствора проводят с помощью неодимового магнита.

Для проведения реакции в среде сверхкритического диоксида углерода использовали реактор высокого давления Parr Instruments 4307 (США) с общим объемом колбы 250 см³ и максимальным рабочим давлением 60 МПа. Для перекачивания углекислоты использовали плунжерный насос Supercritical 24 (США). Стандартный эксперимент в 20 среде сверхкритического диоксида углерода проводили следующим образом. В колбу реактора вносили навеску катализатора 0.8 г, 50 мл растительного масла и 27.5 мл метанола (мольное соотношение растительного масла к метанолу - 1:3). Реактор трижды продували диоксидом углерода под давлением 20 МПа, после чего подавали углекислоту 25 до достижения равновесия. Далее насосом подавали 180 см³ углекислоты, реактор нагревали до заданной температуры 40°C и начинали отсчет времени реакции. Опыт проводили в течение 3 часов. Парциальное давление диоксида углерода - 18 МПа. Очистку реакционной массы от катализатора производят магнитным сепарированием. Эффективность реакции переэтерификации в сверхкритической среде диоксида углерода 30 оценивалась по степени конверсии растительного масла до алкиловых эфиров жирных кислот. Выход АЭЖК составил 98%.

35

40

45

Таблица 1 – Примеры реализации способа получения алкиловых эфиров жирных кислот

Условия реакции	Выход АЭЖК, %
m (катализатора) = 0,8 г Мольное соотношение растительное масло к метанолу – 1:3 Температура реакции = 40°C Давление диоксида углерода = 18 МПа Время процесса = 3 ч	98
m (катализатора) = 1 г Мольное соотношение растительное масло к метанолу – 1:3 Температура реакции = 50°C Давление диоксида углерода = 20 МПа Время процесса = 4 ч	98,5
m (катализатора) = 0,5 г Мольное соотношение растительное масло к метанолу – 1:6 Температура реакции = 50°C Давление диоксида углерода = 20 МПа Время процесса = 5 ч	99

Данные таблицы 1 показывают, что при использовании в качестве катализатора иммобилизованной липазы в реакции переэтерификации растительного масла метанолом при их мольном соотношении 1:6 оптимальной температурой является 50°C, а давление 15,0 МПа. Увеличение и уменьшение этих параметров приводит к снижению выхода целевого продукта АЭЖК.

Представленные примеры выполнения заявляемого способа подтверждают, что предложенный способ получения алкиловых эфиров жирных кислот позволяет повысить технологичность, эффективность и стабильность процесса за счет увеличения термолабильности фермента вследствие ее иммобилизации на магнитные наночастицы железа, что увеличивает возможность ее многократного использования, и соответственно, влияет на уменьшение энергозатрат на проведение реакции переэтерификации. Кроме того, в предложенном способе очистку реакционной массы от катализатора осуществляют магнитным сепарированием, что позволяет получать более качественный продукт.

В настоящее время способ находится на стадии лабораторных экспериментов.

Формула изобретения

Способ получения алкиловых эфиров жирных кислот путем проведения реакции переэтерификации растительного масла с алкилирующим агентом метанолом в сверхкритической среде диоксида углерода при нагревании в присутствии иммобилизованной липазы, отличающийся тем, что в качестве матрицы иммобилизованной липазы используют магниторазделяемые железосодержащие наночастицы с модифицированной 3-(аминопропил)-триэтоксисиланом поверхностью, мольное соотношение растительного масла к метанолу составляет от 1:3 до 1:6, реакцию переэтерификации проводят при температуре от 40 до 60°C и давлении диоксида углерода от 10,0 до 20,0 МПа в течение от 3 до 5 ч в нейтральной среде.