



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **94017** (13) **C2**  
(51) **МПК****C12P 7/62 (2011.01)**  
**C12M 1/40 (2011.01)**  
**C07C 67/03 (2006.01)**  
**C10L 1/02 (2006.01)**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ  
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІ**ОПИС**  
**ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД****(54) АПАРАТ ТА СИСТЕМА ДЛЯ ОДЕРЖАННЯ СКЛАДНОГО АЛКІЛОВОГО ЕФІРУ**

1

(21) a200508901  
(22) 19.09.2005  
(24) 11.04.2011  
(31) 10/945,339  
(32) 20.09.2004  
(33) US  
(46) 11.04.2011, Бюл.№ 7, 2011 р.  
(72) Чоу Чіх-Чун, CN  
(73) САНХО БАЙОДІЗЕЛ КОРПОРЕЙШН, TW  
(56) WO03/010323, A1, 06.02.2003  
JP 62048391, A, 03.03.1987  
JP 62166895, A, 03.03.1987  
US 4985358, A, 15.01.1991  
US 5935828, A, 10.08.1999  
RU 2151788, C1, 27.06.2000  
UA 44558, C2, 15.02.2002  
DE 10122551, A1, 21.11.2002  
JP 2002233393, A, 03.10.2002  
(57) 1. Апарат для одержання складного алкілового ефіру, який містить:  
перший реактор, що містить вхід для прийому суміші, яка містить перший реагент, вибраний з групи: тригліцерид, карбонова кислота, рослинна олія і тваринний жир, другий реагент, який містить щонайменше один з первинних і вторинних спиртів, продукт реакції та інертний розчинник, здатний розчиняти щонайменше частину першого і другого реагентів, фермент для полегшення реакції між першим і другим реагентами, та збільшення кількості одержаного продукту реакції, вихід для випуску продукту реакції, що містить продукт реакції, прийнятий на вході, і продукт реакції між першим і другим реагентами, сепаратор, виконаний з можливістю прийому продукту реакції з виходу першого реактора, і випуску сирого продукту реакції, що містить складний алкіловий ефір і гліцерин, причому сепаратор містить випарник і фазовий сепаратор рідина-рідина, а фазовий сепаратор рідина-рідина виконаний з можливістю відділення складного алілового ефіру від гліцерину, і

2

механізм повернення для спрямовування частини складного алкілового ефіру, випущеного з сепаратора, назад на вхід.  
2. Апарат за п.1, в якому суміш додатково включає розчинник, здатний розчиняти щонайменше частину продукту реакції.  
3. Апарат за п.2, в якому сепаратор додатково виконаний з можливістю впускання щонайменше складного алкілового ефіру, інертного розчинника і першого реагенту, який не прореагував.  
4. Апарат за п.3, в якому випарник виконаний з можливістю випаровування розчинника для утворення суміші, яка містить складний алкіловий ефір і перший реагент, який не прореагував.  
5. Апарат за п.1, в якому перший реагент містить тригліцерид.  
6. Апарат за п.3, в якому випарник виконаний з можливістю випаровування розчинника для утворення суміші, яка містить складний алкіловий ефір, гліцерин і перший реагент, який не прореагував.  
7. Апарат за п.3, в якому сепаратор виконаний з можливістю випуску гліцерину.  
8. Апарат за п.1, в якому перший реагент містить карбонову кислоту.  
9. Апарат за п.8, в якому продукт реакції містить композицію, придатну для використання як пального.  
10. Апарат за п.1, який додатково містить другий реактор, що містить вхід для прийому суміші, яка містить додаткову кількість другого реагенту і другу частину складного алілового ефіру, випущеного з сепаратора, фермент для полегшення реакції між другим реагентом та іншими компонентами, і збільшення кількості одержаного продукту реакції, і вихід для випуску продукту реакції, який містить продукт реакції, одержаний на вході другого реактора, і продукт реакції, одержаний в реакції між другим реагентом та іншими компонентами.  
11. Апарат за п.10, який додатково містить другий випарник для випаровування інертного розчинника і щонайменше одного з компонентів, які не прореагували, першого або другого.

(13) **C2**  
(11) **94017**  
(19) **UA**

12. Апарат за п.11, який додатково містить молекулярний випарник, призначений для відділення продукту реакції, випущеного з другого випарника, від компонента, який не прореагував і залишився.

13. Апарат за п.1, який додатково містить механізм повернення для спрямування щонайменше частини складного алкілового ефіру з виходу другого реактора назад на вхід першого реактора.

14. Апарат за п.1, який додатково містить молекулярний випарник для відділення продукту реакції від компонента, який не прореагував і залишився.

15. Система для одержання складного алкілового ефіру, яка містить:

першу підсистему, яка містить

перший реактор, що містить

перший вхід для прийому першої суміші, яка містить перший реагент, вибраний з групи: тригліцерид, карбонова кислота, рослинна олія і тваринний жир, другий реагент, який містить щонайменше один з первинних і вторинних спиртів, та інертний розчинник для розчинення першого і другого реагентів,

перший фермент для полегшення реакції між першим і другим реагентом, та збільшення кількості одержаного продукту реакції,

перший вихід для випуску продукту реакції, інертного розчинника та інших компонентів,

сепаратор, виконаний з можливістю прийому продукту реакції з виходу першого реактора, і випуску сирого продукту реакції, що містить складний алкіловий ефір і гліцерин, причому сепаратор містить випарник і фазовий сепаратор рідина-рідина, а фазовий сепаратор рідина-рідина виконаний з можливістю відділення складного алілового ефіру від гліцерину, і

другу підсистему, яка містить

другий реактор, що містить

другий вхід для прийому другої суміші, яка містить додатковий другий реагент, інертний розчинник, щонайменше частину продукту реакції та інші компоненти з сепаратора,

другий фермент для полегшення реакції між другим реагентом та іншими компонентами, та збільшення кількості одержаного продукту реакції, і

другий вихід для випуску продукту реакції, що містить продукт реакції, прийнятий на другому вході, і продукт реакції, одержаний внаслідок реакції другого реагенту та інших компонентів.

16. Система за п.15, яка додатково містить механізм повернення для спрямування щонайменше частини складного алкілового ефіру з сепаратора назад на перший вхід.

17. Система за п.15, яка додатково містить механізм повернення для спрямування щонайменше частини складного алкілового ефіру з другого виходу назад на перший вхід.

18. Система за п.15, в якій друга підсистема містить другий сепаратор для вилучення щонайменше частини компонентів, інших, ніж складний алкіловий ефір, з продуктів першого розчину з другого виходу для одержання другого розчину, який містить щонайменше 90 % мас. складного алкілового ефіру.

19. Система за п.18, в якій сепаратор містить випарник.

20. Система за п.18, в якій сепаратор містить сепаратор рідина-рідина.

21. Система за п.15, в якій перша підсистема містить другий сепаратор для вилучення щонайменше частини компонентів, інших, ніж складний алкіловий ефір, з продуктів першого розчину з першого виходу для одержання другого розчину, який має більшу концентрацію складного алкілового ефіру, ніж перший розчин.

Дана заявка являє собою часткове продовження заявки США №10/945,339, зареєстрованої 20 вересня 2004 року, озаглавленої "Способи одержання складних алкілових ефірів", зміст якої включений за допомогою посилання.

Даний винахід відноситься до апарату для одержання палива, включаючи одержання біодизельного палива з рослинних олій і тваринних жирів і до системи для одержання алкілового ефіру.

Джерело масла при алкоголізі рослинних олій і тваринних жирів може бути використане для одержання складних алкілових ефірів жирних кислот, які можуть бути використані як дизельні палива, звичайно названі тут як "біодизельні" палива. В одному способі одержання для полегшення алкоголізу використовуються неферментні каталізатори такі, як гідроксиди і алкоголяти лужних металів. Побічним продуктом алкоголізу є гліцерин. Неферментні каталізатори видаляються з гліцерином і не можуть бути повторно використані. Очищення гліцерину ускладнене, оскільки він містить велику кількість каталізатора. В іншому способі одержання для полегшення одержання складних алкілових

ефірів з натуральних масел в реакції алкоголізу використовують ферментні каталізатори такі, як ліпази. Джерело масла, що містить тригліцерид, і спирт розчиняють в органічному розчиннику. З ліпазою як каталізатором тригліцерид і спирт реагують з одержанням алкілового ефіру і гліцерину як побічного продукту.

Звичайно спосіб ферментної трансетерифікації для одержання біодизельного палива забезпечує паливо високої чистоти таке, як алкіловий ефір (і, в деяких прикладах, побічний гліцерин), економічно ефективним чином з меншими відходами і зниженим побічним продуктом. Технологічна установка для ферментної трансетерифікації може бути виконана, при використанні простої конфігурації, що вимагає знижених капіталовкладень.

Загалом, в одному аспекті, винахід містить як відмітну ознаку апарат, який включає перший реактор, що має вхід для прийому суміші, що містить перший реагент, другий реагент, продукт реакції та інертний розчинник, який розчиняє, щонайменше, частину першого і другого реагентів, фермент для полегшення реакції між першим і другим реа-

гентами, в якій утворюється більше продукту реакції, і вихід для випуску продукту реакції, що включає продукт реакції, прийнятий при вході, і продукт реакції, одержаний за реакцією між першим і другим реагентами. Апарат включає обернений механізм, щоб направляти, щонайменше, частину продукту реакції з виходу назад на вхід.

Здійснення винаходу можуть включати одну або більше наступних ознак.

Продукт реакції включає алкіловий ефір. Обернений механізм направляє, щонайменше, частину алкілового ефіру назад на вхід. Суміш включає розчинник, який розчиняє, щонайменше, частину першого реагенту, другого реагенту і продукту реакції. Вихід випускає, щонайменше, алкіловий ефір, розчинник і перший реагент, який не прореагував.

Апарат також включає випарник для випаровування розчинника для одержання суміші, яка включає алкіловий ефір і перший реагент, який не прореагував. Вихід також випускає гліцерин. Апарат також включає випарник для випаровування розчинника для одержання суміші, яка включає алкіловий ефір, гліцерин і перший реагент, який не прореагував. Апарат також включає фазовий сепаратор для відділення алкілового ефіру від гліцерину на основі фазового розділення рідина-рідина.

Перший реагент включає тригліцерид. Перший реагент включає карбонову кислоту. Другий реагент включає, щонайменше, один первинний або вторинний спирт. Перший реагент включає, щонайменше, одне рослинну олію або тваринний жир. Продукт реакції має композицію, яка придатна для використання як паливо. Продукт реакції має композицію, яка придатна для використання як паливо для дизельного двигуна. Продукт реакції має композицію, яка придатна для використання як паливо для, щонайменше, дизельного двигуна внутрішнього згоряння або дизельного двигуна газової турбіни.

Апарат також включає змішувач, що має перший вхід для прийому першого реагенту, другий вхід для прийому другого реагенту, третій вхід для прийому частини продукту реакції з виходу реактора, четвертий вхід для прийому інертного розчинника і вихід для випуску суміші, яка включає перший реагент, другий реагент, інертний розчинник і продукт реакції. Вихід також випускає інші компоненти, і поворотний механізм також направляє, щонайменше, частину інших компонентів назад на вхід. Фермент полегшує реакцію між іншими компонентами і другим реагентом, утворюючи більше продукту реакції. Інші компоненти включають, щонайменше, один з моногліцериду, дигліцериду, тригліцериду і карбонової кислоти.

Апарат також включає другий реактор, що має вхід для суміші, яка включає додатковий другий реагент і продукт реакції з виходу першого реактора, фермент для полегшення реакції між другим реагентом та іншими компонентами, утворюючи більше продукту реакції, і вихід для випуску продукту реакції, що включає продукт реакції, прийнятий на вхід другого реактора, і продукт реакції, одержаний за реакцією між другим реагентом та іншими компонентами.

Апарат також включає випарник для випаровування інертного розчинника і, щонайменше, першого реагента, який не прореагував, або другого реагенту, який не прореагував. Апарат також включає молекулярний випарник для відділення продукту реакції від реагенту, що залишився, який не прореагував. Продукт реакції включає алкіловий ефір. Продукт реакції містить, щонайменше, 99% алкілового ефіру. Апарат також включає обернений механізм, щоб направляти, щонайменше, частину алкілового ефіру з виходу другого реактора назад на вхід першого реактора. Перший реагент включає тригліцерид або карбонову кислоту, а другий реагент включає первинний або вторинний спирт.

Загалом, в іншому аспекті, винахід містить як відмітну ознаку апарат, який включає реактор, що має вхід для прийому суміші, що включає реагенти, фермент для полегшення реакції між реагентами і обернений механізм, який направляє, щонайменше, частину продукту реакції назад на вхід.

Здійснення винаходу можуть включати одну або більше наступних ознак.

Продукт реакції включає алкіловий ефір, і механізм оберненого зв'язку направляє, щонайменше, частину алкілового ефіру назад на вхід. Реагенти включають (1), щонайменше, тригліцерид або карбонову кислоту і (2), щонайменше, первинний або вторинний спирт. Фермент включає ліпазу.

Загалом, в іншому аспекті, винахід містить як відмітну ознаку систему для одержання алкілового ефіру, яка включає першу підсистему і другу підсистему. Перша підсистема включає перший реактор, що має перший вхід для прийому першої суміші, яка включає перший реагент, другий реагент та інертний розчинник для розчинення першого і другого реагентів, перший фермент для полегшення реакції між першим і другим реагентами з утворенням продукту реакції, і перший вихід для випуску продукту реакції, інертного розчинника та інших компонентів. Друга підсистема включає другий реактор, що має другий вхід для прийому другої суміші, яка включає додатковий другий реагент, інертний розчинник, щонайменше, частину продукту реакції та інші компоненти з першого виходу, другий фермент для полегшення реакції між другим реагентом та іншими компонентами з великим утворенням продукту реакції, і другий вихід для випуску продукту реакції, включаючи продукт реакції, прийнятий на вхід другого входу, і продукт реакції, що утворився за реакцією між другим реагентом та іншими компонентами.

Здійснення винаходу можуть включати одну або більше наступних ознак.

Продукт реакції включає алкіловий ефір. Система також включає обернений механізм, який направляє, щонайменше, частину алкілового ефіру з першого виходу назад на перший вхід. Система також включає обернений механізм, який направляє, щонайменше, частину алкілового ефіру з другого виходу назад на перший вхід. Процентний вміст алкілового ефіру в продукті реакції на виході з другого реактора вище, ніж процентний вміст

алкілового ефіру в продукті реакції на виході з першого реактора.

Друга підсистема включає сепаратор для видалення, щонайменше, частини компонентів, інших, ніж алкіловий ефір, з першого розчину продукту з другого виходу для одержання другого розчину, який має, щонайменше, 90% мас. алкілового ефіру. Сепаратор включає випарник. Сепаратор включає сепаратор рідина-рідина.

Перша підсистема включає сепаратор для видалення, щонайменше, частини компонентів, інших, ніж алкіловий ефір, з першого розчину продукту з першого виходу для одержання другого розчину, який має більш високу концентрацію алкілового ефіру, ніж перший розчин. Сепаратор включає випарник. Сепаратор включає сепаратор рідина-рідина.

У деяких прикладах перший реагент включає тригліцерид. В інших прикладах перший реагент включає карбонову кислоту. Другий реагент включає, щонайменше, один первинний або вторинний спирт. Перша підсистема включає змішувач, що має перший вхід для прийому першого реагенту, другий вхід для прийому другого реагенту, третій вхід для прийому інертного розчинника, пристрій для змішування першого реагенту, другого реагенту та інертного розчинника, і вихід для випуску першої суміші, яка включає перший реагент, другий реагент та інертний розчинник. У деяких прикладах перший фермент є таким же, як другий фермент. В інших прикладах перший фермент відрізняється від другого ферменту. Щонайменше, перший або другий фермент включає ліпазу.

Загалом, в іншому аспекті, винахід містить як відмітну ознаку апарат, який включає реактор, блок розділення і обернений механізм. Реактор має трубопровід для передачі суміші, яка включає перший реагент, другий реагент, інертний розчинник і продукт реакції, які знаходяться в гомогенному стані, з'єднувальну муфту для приєднання контейнера, що має вхід для прийому суміші з трубопроводу, ферменту для полегшення реакції між першим і другим реагентами з великим утворенням продукту реакції, і вихід для випуску продукту реакції, включаючи продукт реакції, прийнятий на вхід, і продукт реакції, що утворився за реакцією між першим і другим реагентами. Блок розділення обробляє продукт, що випускається, для одержання розчину, що має більш високий процентний вміст продукту реакції. Обернений механізм направляє, щонайменше, частину розчину зворотно в трубопровід.

Загалом, в іншому аспекті, винахід містить як відмітну ознаку систему для утворення алкілового ефіру, яка включає першу підсистему і другу підсистему. Перша підсистема включає перший реактор, що має перший трубопровід для передачі першої суміші, яка включає перший реагент, другий реагент, інертний розчинник і алкіловий ефір, які знаходяться в гомогенному стані, першу з'єднувальну муфту для приєднання першого контейнера, що має перший вхід для прийому суміші з першого трубопроводу, перший фермент для полегшення реакції між першим і другим реагентами для утворення алкілового ефіру і перший вихід

для випуску алкілового ефіру, розчинника та інших компонентів. Друга підсистема включає другий реактор, що має другий трубопровід для передачі другої суміші, яка включає додатковий другий реагент, інертний розчинник і, щонайменше, частину алкілового ефіру та інших компонентів з першого виходу, другу з'єднувальну муфту для приєднання другого контейнера, що має другий вхід для прийому суміші з другого трубопроводу, другий фермент для полегшення реакції між другим реагентом та іншими компонентами з великим утворенням алкілового ефіру і другий вихід для випуску алкілового ефіру.

Загалом, в іншому аспекті, винахід містить як відмітну ознаку систему для утворення алкілового ефіру, яка включає контейнер для прийому суміші, яка включає перший реагент і другий реагент, контейнер, що включає фермент для полегшення реакції між першим і другим реагентами з утворенням продукту реакції, контейнер, що має ідентифікатор; і контролер для регулювання робочого режиму системи на основі ідентифікатора контейнера.

Здійснення винаходу можуть включати одну або більше наступних ознак.

Продукт реакції включає алкіловий ефір. Фермент включає ліпазу. Контролер регулює швидкість насоса на основі ідентифікатора, в якому швидкість насоса впливає на швидкість, з якою розчин проходить через контейнер. Контролер регулює нагрівник на основі ідентифікатора, в якому нагрівник впливає на температуру розчину. Контролер визначає, коли посылати сигнал, який показує, що контейнер необхідно замінити, на основі ідентифікатора.

Загалом, в іншому аспекті, винахід містить як відмітну ознаку апарат, який включає перший реактор, що має вхід для прийому джерела масла і реагенту і ферменту для полегшення реакції між джерелом масла і реагентом для утворення бажаного продукту та інших компонентів і перший сепаратор для відділення бажаного продукту від інших компонентів з утворенням бажаного сирого продукту, і обернений механізм, щоб направляти, щонайменше, частину сирого бажаного продукту назад на вхід першого реактора.

Здійснення винаходу можуть включати одну або більше наступних ознак.

Бажаний продукт включає паливо. Бажаний продукт включає алкіловий ефір.

Апарат також включає другий реактор, що має вхід для прийому суміші, яка включає додатковий реагент і, щонайменше, частину сирого бажаного продукту і фермент для полегшення реакції між реагентом і компонентами в сирому бажаному продукті для утворення додаткового бажаного продукту, і другий сепаратор для відділення бажаного продукту від інших компонентів з утворенням бажаного продукту високої чистоти.

Джерело масла включає, щонайменше, тригліцерид або карбонову кислоту. Сире паливо включає алкіловий ефір. Реагент включає, щонайменше, один первинний або вторинний спирт. Фермент включає ліпазу.

Загалом, в іншому аспекті, винахід містить як відмітну ознаку апарат, який включає контейнер, що включає фермент, причому даний контейнер сконструйований як здвоєний з генератором алкілового ефіру. Генератор алкілового ефіру включає змішувач, який змішує перший реагент, другий реагент, інертний розчинник і алкіловий ефір для утворення розчину, який проходить через контейнер, в якому фермент в контейнері полегшує реакцію між першим і другим реагентами з великим утворенням алкілового ефіру, і обернений механізм, який направляє, щонайменше, частину алкілового ефіру, одержаного за реакцією між першим і другим реагентами, зворотно в змішувач.

Здійснення винаходу можуть включати одну або більше наступних ознак.

Фермент включає ліпазу. Контейнер включає інформацію про контейнер, що відноситься до роботи генератора алкілового ефіру.

Загалом, в іншому аспекті, винахід містить як відмітну ознаку апарат, який включає контейнер, що включає фермент, причому даний контейнер сконструйований як здвоєний з першою підсистемою двостадійної системи, яка генерує алкіловий ефір. Перша підсистема приймає перший реагент, другий реагент та інертний розчинник, і пропускає суміш, яка включає перший реагент, другий реагент та інертний розчинник, через контейнер, де фермент полегшує реакцію між першим і другим реагентами з утворенням першого продукту, причому перший продукт обробляється першим сепаратором з одержанням сирого продукту, що має перший процентний вміст алкілового ефіру. Друга підсистема приймає сирий продукт і додатковий другий реагент і генерує другий продукт, причому другий продукт обробляється другим сепаратором з утворенням очищеного продукту, що має другий процентний вміст алкілового ефіру, який вище, ніж перший процентний вміст.

Загалом, в іншому аспекті, винахід містить як відмітну ознаку апарат, який включає контейнер, що включає фермент, причому даний контейнер сконструйований як здвоєний з другою підсистемою двостадійної системи, яка генерує алкіловий ефір. Перша підсистема приймає перший реагент і другий реагент і генерує сирий продукт, що має перший процентний вміст алкілового ефіру. Друга підсистема приймає сирий продукт і додатковий другий реагент, пропускає суміш, яка включає сирий продукт і додатковий другий реагент, через контейнер, де фермент полегшує реакцію між компонентами сирого продукту і другим реагентом з утворенням продукту, де продукт обробляється в блоці розділення з утворенням очищеного продукту, що має другий процентний вміст алкілового ефіру, який вище, ніж перший процентний вміст.

Загалом, в іншому аспекті, винахід містить як відмітну ознаку апарат, який включає контейнер, що включає ліпазу, причому контейнер сконструйований як здвоєний з генератором алкілового ефіру. Генератор алкілового ефіру включає змішувач для змішування джерела масла і первинного спирту або вторинного спирту в органічному розчиннику з утворенням розчину, який проходить через контейнер, в якому джерело масла включає

тригліцерид, і ліпаза полегшує реакцію між тригліцеридом і первинним спиртом або вторинним спиртом для утворення алкілового ефіру, причому розчин не зазнає фазового розділення протягом реакції, і гліцерин виходить як побічний продукт. Генератор алкілового ефіру також включає випарник для видалення органічного розчинника і первинного спирту або вторинного спирту, який не прореагував, фазовий сепаратор для відділення алкілового ефіру від гліцерину і другий сепаратор для відділення алкілового ефіру від джерела масла, що не прореагувало.

Здійснення винаходу можуть включати одну або більше наступних ознак. Другий сепаратор включає молекулярний випарник.

Загалом, в іншому аспекті, винахід містить як відмітну ознаку апарат, який включає контейнер, що включає ліпазу, причому контейнер сконструйований як здвоєний з генератором алкілового ефіру. Генератор алкілового ефіру включає змішувач для змішування джерела масла і первинного спирту або вторинного спирту в органічному розчиннику з утворенням розчину, який проходить через контейнер, в якому джерело масла включає карбонову кислоту, і ліпаза полегшує реакцію між карбоною кислотою і первинним спиртом або вторинним спиртом з утворенням алкілового ефіру, причому розчин не зазнає фазового розділення протягом реакції, і вода утворюється як побічний продукт. Генератор алілового ефіру також включає випарник для видалення органічного розчинника і первинного спирту або вторинного спирту, який не прореагував, і сепаратор для відділення алкілового ефіру від джерела масла, яке не прореагувало.

Здійснення винаходу можуть включати одну або більше наступних ознак. Сепаратор включає молекулярний випарник.

Загалом, в іншому аспекті, винахід містить як відмітну ознаку апарат, який включає випарник, що має вхід для прийому суміші, яка включає алкіловий ефір, спирт, інертний розчинник і гліцерин, випарник для випаровування інертного розчинника і спирту для утворення розчину, що включає алкіловий ефір і гліцерин, і випарник, що має вхід для прийому розчину, сепаратор для відділення алкілового ефіру від гліцерину на основі фазового розділення рідина-рідина.

Загалом, в іншому аспекті, винахід містить як відмітну ознаку силовий генератор, який включає генератор алкілового ефіру на основі ферменту і електричний генератор. Генератор алкілового ефіру має вхід для прийому суміші, яка включає реагенти, фермент для полегшення реакції між реагентами з утворенням алкілового ефіру, і поворотний механізм, який направляє, щонайменше, частину алкілового ефіру з виходу назад на вхід. Електричний генератор має вхід для прийому алкілового ефіру, що генерується генератором алкілового ефіру, конвертер для конверсії енергії алкілового ефіру в електрику і вихід для випуску електрики, що генерується конвертером.

Здійснення винаходу можуть включати одну або більше наступних ознак. Щонайменше, частина генератора алкілового ефіру живиться електри-

кою, що генерується електричним генератором. Реагенти включають тригліцерид і спирт.

Загалом, в іншому аспекті, винахід містить як відмітну ознаку транспортний засіб, який включає сховище для зберігання реагентів, генератор алкілового ефіру на основі ферменту і двигун. Генератор алкілового ефіру має вхід для прийому суміші, яка включає реагенти, фермент для полегшення реакції між реагентами з утворенням алкілового ефіру і поворотний механізм, який направляє, щонайменше, частину алкілового ефіру з виходу назад на вхід. Двигун має вхід для прийому алкілового ефіру, що генерується генератором алкілового ефіру, і конвертер для конверсії енергії алкілового ефіру в кінетичну енергію.

Реалізації винаходу можуть включати одну або більше наступних ознак.

Щонайменше, частина генератора алкілового ефіру живиться кінетичною енергією, що генерується двигуном. У деяких прикладах транспортний засіб також включає передавальний механізм для передачі кінетичної енергії на колеса. У деяких прикладах транспортний засіб також включає передавальний механізм для передачі кінетичної енергії на пропелери.

Загалом, в іншому аспекті, винахід містить як відмітну ознаку транспортний засіб, який включає сховище для зберігання реагентів, генератор алкілового ефіру на основі ферменту і електричний генератор. Генератор алкілового ефіру має вхід для прийому суміші, яка включає реагенти, фермент для полегшення реакції між реагентами з утворенням алкілового ефіру і поворотний механізм, який направляє, щонайменше, частину алкілового ефіру з виходу назад на вхід. Електричний генератор має вхід для прийому алкілового ефіру, що генерується генератором алкілового ефіру, конвертер для перетворення енергії алкілового ефіру в електричну і вихід для випуску електрики, що генерується конвертером. Транспортний засіб також включає електронні компоненти і силові лінії для передачі, щонайменше, частини електрики, що генерується електричним генератором, до електронних елементів.

Здійснення винаходу можуть включати одну або більше наступних ознак. У деяких прикладах транспортний засіб відноситься до літака. У деяких прикладах транспортний засіб відноситься до корабля.

Загалом, в іншому аспекті, винахід містить як відмітну ознаку будівлю, яка включає кухню для приготування їжі, сховище для зберігання олії, що повторно використовується, яка використовується при приготуванні їжі, і генератор алкілового ефіру на основі ферменту. Генератор алкілового ефіру має вхід для прийому суміші, яка включає олію, що використовується повторно, і реагент, фермент для полегшення реакції між олією, що повторно використовується, і реагентом з утворенням алкілового ефіру і поворотний механізм, який направляє, щонайменше, частину алкілового ефіру з виходу назад на вхід.

Реалізації винаходу можуть включати одну або більше наступних ознак.

Будівля також включає електричний генератор, який має вхід для прийому алкілового ефіру, що генерується генератором алкілового ефіру, конвертер для перетворення енергії алкілового ефіру в електрику і вихід для випуску електрики, що генерується конвертером, і силові лінії для передачі, щонайменше, частини електрики до будівлі.

Загалом, в іншому аспекті, винахід містить як відмітну ознаку апарат для одержання алкілового ефіру, причому апарат включає змішувач для змішування джерела масла і первинного спирту або вторинного спирту в органічному розчиннику з утворенням розчину, де джерело масла включає тригліцерид, реактор для одержання розчину, причому реактор включає ліпазу, яка полегшує реакцію між тригліцеридом і первинним спиртом або вторинним спиртом з утворенням алкілового ефіру, причому гліцерин виходить як побічний продукт, випарник для видалення органічного розчинника і первинного спирту або вторинного спирту, який не прореагував, і фазовий сепаратор для відділення алкілового ефіру від гліцерину.

Реалізації винаходу можуть включати одну або більше наступних ознак.

Розчин, що приймається реактором, не зазнає фазового розділення протягом реакції. Кожна молекула органічного розчинника включає деяке число атомів вуглецю і гетероатом, причому це число змінюється від 4 до 8. Органічний розчинник включає C4-C8 третинний спирт. Органічний розчинник включає, щонайменше, один з трет-бутанолу, 2-метил-2-бутанолу, 2,3-диметил-2-бутанолу, 2-метил-2-пентанолу, 3-метил-3-пентанолу, 3-етил-3-пентанолу, 2,3-диметил-2-пентанолу, 2,3-диметил-3-пентанолу, 2,2,3-триметил-3-пентанолу, 2-метил-2-гексанолу і 3-метил-3-гексанолу. Органічний розчинник включає пиридин. Щонайменше, первинний спирт або вторинний спирт складається з від 1 до 18 атомів вуглецю. Джерело масла включає, щонайменше, одне з рослинних олій, тваринного масла і жирів відходів.

Апарат також включає носій, причому ліпаза фіксована нерухомо на цьому носії. Ліпаза включає, щонайменше, одну з ліпази *Candida antarctica*, ліпази *thermomyces lanuginosa*, ліпази *pseudomonas fluorescens*, ліпази *pseudomonas cepacia* і ліпази *chromobacterium viscosum*. Частина реактора підтримує температуру реакції від 0 до 95°C для полегшення реакції між тригліцеридом і первинним спиртом або вторинним спиртом. Апарат також включає насос, сконструйований так, щоб забезпечити проходження через реактор від 1 до 180 хвилин.

Апарат також включає нагрівник для нагрівання джерела масла в діапазоні від 150 до 215°C. Нагріте джерело масла охолоджується до температури реакції перед тим, як джерело масла прямує в змішувач. Апарат також має вхід для додавання алкілового ефіру до розчину перед тим, як розчин прямує в реактор. Апарат також включає обернений механізм, що забезпечує, щонайменше, частини алкілового ефіру, відділеного фазо-

вим сепаратором, проходження на вхід і додавання до розчину.

Загалом, в іншому аспекті, винахід містить як відмітну ознаку спосіб, який включає встановлення контейнера в генератор алкілового ефіру, причому контейнер має вхід і вихід і фермент, вміщений між входом і виходом, зчитування інформації, закодованої на контейнері; регулювання роботи генератора алкілового ефіру на основі даної інформації.

Реалізації винаходу можуть включати одну або більше наступних ознак. Регулювання роботи генератора алкілового ефіру включає регулювання, щонайменше, температури або швидкості потоку розчину, що поступає на вхід контейнера.

Загалом, в іншому аспекті, винахід містить як відмітну ознаку спосіб приготування їжі, причому даний спосіб включає приготування їжі, за допомогою олії, повторне використання олії, використаної для приготування їжі, одержання суміші, яка включає олію, що використовується повторно, реагент та інертний розчинник, використання ферменту для полегшення реакції між олією, що повторно використовується, і реагентом з утворенням алкілового ефіру, повторне використання, щонайменше, частини алкілового ефіру змішуванням, щонайменше, частини алкілового ефіру з сумішшю, причому алкіловий ефір сприяє розчиненню олії, що повторно використовується, і реагенту, генерацію електрики або кінетичної енергії з алкілового ефіру, і живлення пристроїв, що використовуються для приготування їжі, використовуючи електрику або кінетичну енергію.

Загалом, в іншому аспекті, винахід містить як відмітну ознаку спосіб роботи транспортного засобу, причому даний спосіб включає одержання суміші, яка включає реагенти та інертний розчинник, пропускання суміші через контейнер з ферментом для полегшення реакції між реагентами з утворенням алкілового ефіру, повторне використання, щонайменше, частини алкілового ефіру змішуванням, щонайменше, частини алкілового ефіру з сумішшю, причому алкіловий ефір сприяє розчиненню реагентів, генерацію електрики або кінетичної енергії з алкілового ефіру, і живлення пристроїв, що використовуються для роботи транспортного засобу, використовуючи електрику або кінетичну енергію.

Інші ознаки і переваги винаходу стануть зрозумілі з подальшого опису і з формули винаходу.

Всі публікації, патентні заявки, патенти або інша згадана довідкова інформація включені за допомогою посилання. У разі конфлікту з довідковою інформацією, включеною за допомогою посилання, регулювати його буде даний опис, включаючи визначення.

На Фіг.1 зображена блок-схема системи одержання палива.

На Фіг.2A-2D зображені блок-схеми різних конфігурацій установок одержання палива.

На Фіг.2A зображена одностадійна установка з оберненою подачею сирого біодизелю.

На Фіг.2B зображена двостадійна установка з оберненою подачею сирого біодизелю з першої стадії.

На Фіг.2C зображена одностадійна установка.

На Фіг.2D зображена двостадійна установка.

На Фіг.3 зображена блок-схема одностадійної установки з оберненою подачею сирого біодизелю.

На Фіг.4 зображена графічна схема одностадійної установки з оберненою подачею сирого біодизелю.

На Фіг.4A-C зображені збільшені види частин Фіг.4.

На Фіг.5 зображена графічна схема одностадійної установки з оберненою подачею сирого біодизелю.

На Фіг.5A-C зображені збільшені види частин Фіг.5.

На Фіг.6 зображена графічна схема двостадійної установки з оберненою подачею сирого біодизелю.

На Фіг.6A-C зображені збільшені види частин Фіг.6.

На Фіг.7 зображена блок-схема системи одержання палива.

На Фіг.8 зображена блок-схема системи одержання палива, здвоєної з електричним генератором.

На Фіг.9 зображена блок-схема транспортного засобу, що має систему одержання палива.

На Фіг.10 зображена блок-схема системи одержання палива, здвоєної з пристроєм обробки палива.

#### 1 Загальне уявлення

Згідно з Фіг.1 система одержання палива включає технологічну установку 100, яка забирає джерело масла 110, таке, як соєва олія, і виробляє біодизельне паливо 150, таке, як алкіловий ефір, або споріднений продукт, такий, як мастило або хімічний напівпродукт. У технологічній установці 100 використовується один або більше реакторів 140, кожний з яких використовує ферментний каталізатор 142. У технологічній установці використовується інертний розчинник 120, такий, як безводний третинний спирт або безводний піридин, також, як і реагент 130, такий, як первинний або вторинний спирт, такий, як безводний метанол. Під час роботи технологічна установка 100 забезпечує повернення в цикл деякої кількості інертного розчинника 120 і реагенту 130 для поповнення подачі. Технологічна установка також забезпечує одержання побічних продуктів 160, таких, як стічні води або гліцерин.

Деяка кількість різних варіантів технологічної установки описана нижче. Дані варіанти розрізняються, наприклад, такими ознаками, як число реакторних технологічних стадій (наприклад, єдина стадія з одним реактором, дві стадії з двома реакторами), розташування оберненої подачі проміжного сирого біодизелю на реактори попередніх стадій і, особливо, джерело масла, інертний розчинник, реагент, біо-каталізатор і відповідні робочі умови, що використовуються. Наприклад, технологічна установка може працювати в режимі безперервного потоку або, альтернативно, в періодичному режимі.

Різні варіанти технологічної установки можуть мати різні фізичні розміри. В одному прикладі

установка є відносно компактною, наприклад, розмір холодильника, що допускає розгортання в точці, де витрачається біодизельне паливо, такий, як місце дизельного мотора, що використовується для генерації електрики. В інших варіантах установка може бути значно більшою з відповідно більшою виробничою потужністю. У деяких прикладах установка може бути призначена для домашнього використання, мати розміри, подібні великому холодильнику, і може мати виробничу потужність 200 літрів на день або менше. В інших прикладах установка може бути призначена для використання на фермі, в магазинах або у військовій галузі, і мати розмір, подібний контейнерам з довжиною в діапазоні від 200 до 400 футів. В інших прикладах установка 100 може бути призначена для комерційного заводу і мати потужність в діапазоні від 40 000 тонн до більше, ніж 250000 тонн на рік.

#### 1.1 Конфігурації установки

Згідно з Фіг.2A-D в чотирьох типових конфігураціях установки використовується різне число стадій і різні типи оберненої подачі. Згідно з Фіг.2A в одностадійній установці використовується єдиний реактор 140. Продукт реактора (R-1) 140 подається в сепаратор (S-1) 220, який включає елементи для розділення інертного розчинника 120, реагенту 130, який не прореагував, і побічних продуктів 160 з продукту реактора з одержанням сирого біодизельного продукту 225, наприклад, використовуючи комбінацію випарника і сепаратора рідина-рідина. Вхід реактора R-1 140 забезпечується з виходу змішувача 210, який приймає джерело масла 110, інертний розчинник 120 і реагент 130. В даному варіанті установки змішувач 210 також приймає деяку кількість сирого біодизелю 225, доступного з виходу сепаратора S-1. Обернена подача сирого біодизелю має дві переваги: (1) збільшення повноти реакції між реагентами і (2) зменшення кількості інертного розчинника, необхідної для додавання в змішувач 210. Продукт сепаратора 220 подається в кінцевий сепаратор 230, наприклад, молекулярний випарник або молекулярну перегонку, які додатково очищують біодизель з одержанням на виході "чистого" біодизелю 150. Як приклад сирий біодизель 225 може мати чистоту від 90 до 99% мас, а чистий біодизель 150 може мати чистоту більше 99% мас. Даний варіант установки має відносно невелике число елементів і, отже, підходить для невеликих і портативних варіантів, так само, як і для великих варіантів.

Згідно з Фіг.2B в двостадійній установці 100B використовуються дві стадії 101 і 105, кожна з яких включає реактор 140. Компонування першого реактора (R-1) 140 і першого сепаратора (S-1) 220 подібні показаним на Фіг.2A, включаючи обернену подачу сирого біодизелю 225 з виходу першого сепаратора 220 в змішувач 210 для першого реактора 140. В даному варіанті установки продукт першого сепаратора 220 подається у другий змішувач 210, в якому об'єднуються сирий біодизель 225 з додатковим інертним розчинником 120 і реагентом 130. Продукт другого змішувача 210 подається у другий реактор (R-2) 140. Продукт другого реактора 140 проходить через другий сепаратор

(S-2) 220. Продукт другого сепаратора 220 може бути використаний безпосередньо як біодизельне паливо 150 або, переважно, проходить через кінцевий сепаратор 230 перед випуском. Як приклад в такій двостадійній установці продукт сирого біодизелю 225 з першого сепаратора 220 має, щонайменше, 90% чистоти за масою, тоді як продукт другого сепаратора має, щонайменше, 95% чистоти.

Згідно з Фіг.2C-D установки, в яких не використовується обернена подача сирого біодизелю, мають конфігурації, які в інших відношеннях подібні установкам, показаним на Фіг.2A-B відповідно. Як приклади, продукти перших сепараторів 220 в даних варіантах установки мають, щонайменше, 80% чистоти і в двостадійній версії, показаній на Фіг.2D, продукт другого сепаратора має, щонайменше, 95% чистоти.

Одностадійна установка 100C застосовується, наприклад, коли каталізатор (такий, як особливий тип ліпази) є коштовним, і кінцевий продукт має високу додану вартість, такий, як продукт для медичного або фармацевтичного застосування. Кількість ліпази, яка потрібна в одностадійній установці 100C, може бути меншою, ніж кількість ліпази в двостадійних установках 100B і 100D, і такий кінцевий продукт може вироблятися з меншими витратами.

Установки від 100A до 100D можуть мати різні конфігурації. В установки можуть бути включені додаткові елементи, такі, як теплообмінники для збільшення або зменшення температури розчинів і насоси для регулювання потоку розчинів. Шари видалення можуть бути включені для видалення небажаної вологи, гліцерину або інших небажаних домішок з продуктів. Наприклад, в одностадійній установці 100A сепаратор 230 може відділяти сировину, що не повністю прореагувала, (наприклад, реагент або джерело масла) від продукту, так що сировина, що не повністю прореагувала, може бути повторно використана. У цьому випадку шар видалення гліцерину, заповнений іонообмінною смолою, може бути використаний для видалення слідів гліцерину з сировини, що повторно використовується.

У деяких прикладах, коли використовуються певні типи ферментних каталізаторів, наприклад, термоміцес ланугіноза ліпаза, зручно обмежити кількість вологи в розчині, що проходить в реактор 140. У таких випадках шар видалення води контейнерного типу, заповнений адсорбуючою (або абсорбуючою) вологу смолою, може бути використаний для вхідного потоку масла, що повертається для невеликих установок. Для великих установок водяна вологість може регулюватись за допомогою інших технологій видалення, таких, як випаровування або апарат випаровування гарячим сухим повітрям.

У деяких прикладах двостадійних установок (наприклад, 100B і 100D) кінцевий сепаратор 230 може не використовуватись.

В установках від 100A до 100D рівновага реакції в реакторах 140 може бути визначена з допомогою термодинаміки і не залежить від типу ферментного каталізатора, що використовується.



Таким чином, концентрація біодизелю в рівновазі являє собою функцію температури, концентрації інертного розчинника, концентрацій реагентів і концентрацій продуктів. Різні рівноважні концентрації біодизелю можуть бути одержані при різних температурах, коли інші умови залишаються тими ж.

### 1.2 Хімічні конфігурації

Різноманітність комбінацій джерел масла, інертних розчинників, реагентів і каталізаторів, і відповідні робочі умови, включаючи температуру і часи реакції, придатні для варіантів установок для одержання палива, описані в заявці США №10/945,339, зареєстрованій 20 вересня 2004, озаглавленій "Способи одержання складних алкілових ефірів", яка включена за допомогою посилання.

Технологічний підхід оснований на відкритті, згідно з яким складні алкілові ефіри високої чистоти можуть бути легко одержані з масляної сировини (наприклад, рослинних олій і тваринних жирів) за каталізованою ліпазою реакцією, в якій дезактивація ліпаз мінімізована. Зокрема, алкіловий ефір може бути одержаний, наприклад, за реакцією трансестерифікації або етерифікації. Даний спосіб включає (1) змішування джерела масла, що містить тригліцерид або карбонову кислоту, і першого первинного спирту або першого вторинного спирту в першому органічному розчиннику з утворенням першого розчину, в якому кожна молекула першого органічного розчинника містить від 4 до 8 атомів вуглецю і гетероатом; (2) реакцію тригліцериду або карбонової кислоти з першим первинним спиртом або першим вторинним спиртом у присутності першої ліпази з утворенням першого алкілового ефіру, в якому перший розчин не зазнає фазового розділення протягом реакції; і (3) відділення першого алкілового ефіру від першого розчину.

Приклади прийнятних джерел масла включають рослинну олію (наприклад, олію мікрородостей), тваринне масло (наприклад, риба́чий жир, свинячий жир, топлений жир або сало), жирові відходи (наприклад, жирові відходи ресторану) або їх гідролітичну фракцію (наприклад, карбонові кислоти). Перед етапом змішування джерело масла може бути нагріте до від 150 до 215°C і охолоджене до температури реакції.

Перед реакцією джерело масла може бути змішане з першим первинним спиртом або першим вторинним спиртом в першому органічному розчиннику з утворенням однофазного розчину. Приклади першого первинного і вторинного спиртів включають спирти, ті, що містять від 1 до 18 атомів вуглецю такі, як метанол, етанол, ізопропанол, ізобутанол, 3-метил-1-бутанол, гексанол, октанол, деканол або лауриловий спирт. Приклади першого органічного розчинника включають піридин або C4-C8 третинні спирти (наприклад, трет-бутанол, 2-метил-2-бутанол, 2,3-диметил-2-бутанол, 2-метил-2-пентанол, 3-метил-3-пентанол, 3-етил-3-пентанол, 2,3-диметил-2-пентанол, 2,3-диметил-3-пентанол, 2,2,3-триметил-3-пентанол, 2-метил-2-гексанол або 3-метил-3-гексанол). Перший органічний розчинник може також бути зміша-

ний з іншими відповідними розчинниками. Переважно, коли перший органічний розчинник може бути змішаний зі алкіловим ефіром, який може бути алкіловим ефіром, одержаним за способом даного винаходу, або алкіловим ефіром, одержаним з інших джерел (наприклад, закупленим в комерційному джерелі). Коли перший органічний розчинник використовують разом з іншим розчинником, його додають в кількості, достатній для підтримки гомогенності першого розчину під час реакції, мінімізуючи дезактивацію першої ліпази. Термін "ліпаза" відноситься до будь-якого ферменту, здатного каталізувати реакцію трансестерифікації або етерифікації. Приклади включають ліпазу *Candida antarctica*, ліпазу *thermomyces lanuginosa*, ліпазу *pseudomonas fluorescens* або ліпазу *chromobacterium viscosum*. Перша ліпаза може включати єдину ліпазу або комбінацію двох або більше ліпаз. Вона, переважно, фіксована в нерухомому стані на носії в першому реакторі. Реакція трансестерифікації або етерифікації може проводитись при температурі від 0 до 95°C (наприклад, від 20 до 95°C) протягом 1-180 хвилин (наприклад, 10-90 хвилин або 20-60 хвилин) з одержанням першого алкілового ефіру.

Під час реакції трансестерифікації між джерелом масла, що містить тригліцерид, і першим або другим спиртом гліцерин виходить як побічний продукт. Несподівано, перший алкіловий ефір був легко одержаний шляхом фазового розділення між першим алкіловим ефіром і гліцерином після видалення першого органічного розчинника і першого первинного або вторинного спирту, який не прореагував, випаровуванням. Вказане джерело масла може також містити моногліцериди, дигліцериди або карбонові кислоти. Моногліцериди і дигліцериди реагують з першим первинним або вторинним спиртом подібно тригліцериду. Карбонові кислоти реагують з першим первинним або вторинним спиртом за реакцією етерифікації, в якій вода виходить як побічний продукт і легко може бути видалена під час процесу випаровування.

Під час реакції етерифікації між джерелом масла, що містить карбонову кислоту, і першим первинним або вторинним спиртом вода (але не гліцерин) виходить як побічний продукт. Також виявилось несподіваним, що перший алкіловий ефір легко може бути одержаний видаленням першого органічного розчинника, першого первинного або вторинного спирту, який не прореагував, і води випаровуванням. Коли джерело масла містить помітну кількість тригліцеридів, дигліцеридів або моногліцеридів, перший алкіловий ефір може легко бути одержаний способом, описаним в попередньому параграфі.

Якщо перший алкілефір, одержаний вище, забруднений моногліцеридами, дигліцеридами, тригліцеридом або карбоною кислотою, дані забруднення можуть бути видалені додатковою реакцією зі спиртом за іншою реакцією трансестерифікації або етерифікації. Конкретніше, перший алкіловий ефір може бути змішаний з другим первинним спиртом або другим вторинним спиртом у другому органічному розчиннику з утворенням другого розчину. Кожна молекула другого органіч-

ного розчинника містить від 4 до 8 атомів вуглецю і гетероатом. Другий органічний розчинник може бути тим же самим або відрізнятися від першого органічного розчинника. Другий первинний або вторинний спирт, переважно, являє собою той же самий, що і перший первинний або вторинний спирт. Моногліцериди, диґліцериди, триґліцерид або карбонова кислота у другому розчині можуть потім реагувати з другим первинним спиртом або другим

вторинним спиртом у присутності другої ліпази з утворенням другого алкілового ефіру. У даній реакції другий розчин не зазнає фазового розділення. Друга ліпаза може бути такою ж або відрізнятися від першої ліпази. Перший і другий складні алкілові ефіри, одержані таким чином, можуть потім бути відділені від другого розчину. Другий алкіловий ефір, переважно, ідентичний першому алкіловому ефіру.

Ряд прикладів технологічних підходів описаний нижче.

#### 1.2.1 Приклад 1

Соеву олію використовували як джерело масла для приготування складних алкілових ефірів. Конкретно, очищену соєву олію (55,4% мас.) змішували з безводним метанолом (8,6% мас.) і безводним трет-бутанолом (36,0% мас.) в першому змішувачі з утворенням однофазного розчину. Потім розчин направляли в перший реактор, який був наповнений NOVOZYM 435 (ліпаза *Candida antarctica*; Novozymes A/S, Bagsvaerd, Данія). Конкретно, NOVOZYM 435 фіксували в нерухомому стані на носії (макропориста смола) і потім вміщували в реактор. Температура реактора була 45°C. Час реакції був 62 хвилини. Після закінчення реакції розчин направляли у вакуумний випарник і потім в сепаратор рідина-рідина для одержання продукту. Композицію продукту визначали за допомогою ВЕРХ (колонка: Luna Su C18(2) 250×4,6мм, феноменекс; рухомі фази: метанол, гексан та ізопропанол; УФ детектор: UV-2075, JASCO, Японія). Несподівано, одержаний продукт містив 96,19% мас. складних алкілових ефірів, 3,59% мас. моногліцеридів і диґліцеридів і 0,22% мас. триґліцеридів.

В іншому експерименті алкіловий ефір використали як спів-розчинник. Конкретно, очищену соєву олію (49,1% мас.) змішували з безводним метанолом (7,6% мас), безводним трет-бутанолом (20,5% мас.) і алкіловим ефіром (22,8% мас.) в першому змішувачі з утворенням однофазного розчину. Умови реакції були ті ж, як описані вище, за винятком того, що реакцію завершували через 58,0 хвилин. Несподівано одержаний продукт містив 96,10% мас. складних алкілових ефірів, 3,32% мас. моногліцеридів і диґліцеридів, і 0,67% мас. триґліцеридів.

У ще одному експерименті трет-аміловий спирт і алкіловий ефір використали як розчинники. Конкретно, очищену соєву олію (40,8% мас.) змішували з безводним метанолом (6,3% мас), безводним трет-аміловим спиртом (37,3% мас.) і алкіловим ефіром (15,6% мас.) в першому змішувачі з утворенням однофазного розчину. Умови реакції були ті ж, як описані вище, за винятком того, що

реакцію завершували через 53,0 хвилини. Несподівано одержаний продукт містив 96,96% мас. складних алкілових ефірів, 2,64% мас. моногліцеридів і диґліцеридів, і 0,40% мас. триґліцеридів.

#### 1.2.2 Приклад 2

Алкіловий ефір, одержаний в прикладі 1, змішували з безводним метанолом і безводним трет-бутанолом в іншому змішувачі з утворенням однофазного розчину. Одержаний таким чином розчин містив 70,00% мас. алкілового ефіру, 2,8% мас. домішок (тобто 2,47% мас. моногліцеридів і диґліцеридів і 0,31% мас. триґліцеридів), 7,28% мас. метанолу і 19,94% мас. трет-бутанолу. Потім розчин направили в інший реактор, який був наповнений NOVOZYM 435. Конкретно, NOVOZYM 435 фіксували в нерухомому стані на носії і потім вміщували в реактор. Температура другого реактора була 45°C. Час реакції був 17,5 хвилин. Після закінчення реакції розчин направляли в інший вакуумний випарник і потім в інший сепаратор рідина-рідина для одержання продукту. Композицію продукту визначали з допомогою ВЕРХ.

Несподівано одержаний продукт містив 99,24% мас. складних алкілових ефірів, 0,65% мас. моногліцеридів і диґліцеридів, і 0,11% мас. триґліцеридів.

#### 1.2.3 Приклад 3

Джерела масла, інші, ніж соєва олія, використовували як вихідний матеріал для приготування складних алкілових ефірів способом, подібним до описаного в прикладі 1. Використані джерела масла включали ресторанні жиrowі відходи, що містять вищі вільні жирні кислоти, ресторанні жиrowі відходи, що містять нижчі вільні жирні кислоти, сало, свинячий жир, риb'ячий жир, пальмову олію і касторову олію. В одному експерименті використали ресторанні жиrowі відходи, що містять вищі вільні жирні кислоти. Конкретно, в реактор, що містить NOVOZYM 435, подавали розчин, що містить такі ресторанні жиrowі відходи (49,1% мас), безводний метанол (1,6 % мас), трет-бутанол (20,5% мас.) і алкіловий ефір (22,8% мас). Конкретно, NOVOZYM 435 фіксували в нерухомому стані на носії і потім вміщували в реактор. Температура реактора була 45°C. Час реакції був 24,0 хвилин. Продукт з реактора виділяли і його композицію визначали з допомогою ВЕРХ.

Несподівано одержаний вище продукт містив 96,63% мас. складних алкілових ефірів, 3,17% мас. моногліцеридів і диґліцеридів і 0,20% мас. триґліцеридів.

В іншому експерименті риb'ячий жир (тваринне масло) використали як джерело масла. Конкретно, риb'ячий жир (52,4% мас.) змішували з безводним метанолом (7,8% мас.) і безводним піридином (39,8% мас.) в першому змішувачі з утворенням однофазного розчину. Умови реакції були такі ж, як описано вище, за винятком того, що реакцію завершували через 25,0 хвилин. Несподівано одержаний продукт містив 95,63% мас. складних алкілових ефірів, 3,03% мас. моногліцеридів і диґліцеридів, і 1,34% мас. триґліцеридів.

У ще одному експерименті пальмову олію (олію) використовували як джерело масла. Конкретно, масло (46,5% мас.) змішували з безводним

метанолом (7,5% мас.) і безводним трет-аміловим спиртом (46,0% мас.) в першому змішувачі з утворенням однофазного розчину. Умови реакції були такі ж, як описано вище, за винятком того, що реакцію завершували через 41,0 хвилину. Несподівано одержаний продукт містив 96,97% мас. складних алкілових ефірів, 1,95% мас. моногліцеридів і дигліцеридів, і 1,08% мас. тригліцеридів.

#### 1.2.4 Приклад 4

Первинні спирти використали як вихідний матеріал для приготування складних алкілових ефірів способом, подібним до описаного в прикладі 1. Використані спирти включали метанол, етанол, ізобутанол, 3-метил-1-бутанол, гексанол, октанол, деканол і лауриловий спирт. В одному експерименті в реактор, який містить NOVOZYM 435, подавали розчин, що містить риб'ячий жир (52,0% мас), етанол (11,2% мас.) і безводний трет-бутанол (36,8% мас). Конкретно, NOVOZYM 435 фіксували в нерухомому стані на носії і потім вмішували в реактор. Температура реактора була 45°C. Час реакції був 39,0 хвилин. Продукт з реактора виділяли і його композицію визначали з допомогою ВЕРХ. Несподівано одержаний вище продукт містив 97,44 % мас складних алкілових ефірів, 1,44% мас. моногліцеридів і дигліцеридів, і 1,11% мас. тригліцеридів.

В іншому експерименті гексанол (спирт C6) використали як вихідний матеріал. Конкретно, соєву олію (53,7% мас.) змішували з безводним гексанолом (26,6% мас.) і безводним трет-бутанолом (19,7% мас.) в першому змішувачі з утворенням однофазного розчину. Умови реакції були такі ж, як описано вище, за винятком того, що реакцію завершували через 46,0 хвилин. Несподівано одержаний продукт містив 95,06% мас. складних алкілових ефірів, 4,11% мас. моногліцеридів і дигліцеридів і 0,88% мас. тригліцеридів.

У ще одному експерименті лауриловий спирт (спирт C12) використали як вихідний матеріал. Конкретно, соєву олію (37,2% мас.) змішували з безводним лауриловим спиртом (33,6% мас.) і безводним трет-бутанолом (29,2% мас.) в першому змішувачі з утворенням однофазного розчину. Умови реакції були такі ж, як описано вище, за винятком того, що реакцію завершували через 66,0 хвилин. Несподівано, одержаний продукт містив 95,03% мас. складних алкілових ефірів, 4,07% мас. моногліцеридів і дигліцеридів, і 0,90% мас. тригліцеридів.

#### 1.2.5 Приклад 5

Вторинні спирти використали як вихідний матеріал для приготування складних алкілових ефірів способом, подібним до описаного в прикладі 1. Використані спирти включали ізопропанол (спирт C3), 2-бутанол (спирт C4) і вторинний н-октиловий спирт (спирт C8). В одному експерименті в реактор, що містить NOVOZYM 435, подавали розчин, який містить рапсову олію (52,9% мас), ізопропанол (14,1% мас.) і безводний трет-аміловий спирт (33,0% мас). Конкретно, NOVOZYM 435 фіксували в нерухомому стані на носії і потім вмішували в реактор. Температура реактора була 45°C. Час реакції був 39,0 хвилин. Продукт з реактора ізолювали і його композицію визначали з допомогою

ВЕРХ. Несподівано одержаний вище продукт містив 93,92% мас. складних алкілових ефірів, 4,86% мас. моногліцеридів і дигліцеридів і 1,22% мас. тригліцеридів.

В іншому експерименті 2-бутанол використали як вихідний матеріал. Конкретно, соєву олію (52,5% мас.) змішували з безводним 2-бутанолом (18,9% мас.) і безводним трет-аміловим спиртом (28,6% мас.) в першому змішувачі з утворенням однофазного розчину. Умови реакції були такі ж, як описано вище, за винятком того, що реакцію завершували через 46,0 хвилин. Несподівано одержаний продукт містив 92,84% мас. складних алкілових ефірів, 5,08% мас. моногліцеридів і дигліцеридів і 2,09% мас. тригліцеридів.

У ще одному експерименті вторинний н-октиловий спирт використали як вихідний матеріал. Конкретно, соєву олію (46,4% мас.) змішували з безводним н-октиловим спиртом (29,3% мас.) і безводним трет-бутиловим спиртом (24,3% мас.) в першому змішувачі з утворенням однофазного розчину. Умови реакції були такі ж, як описано вище, за винятком того, що реакцію завершували через 42,0 хвилин. Несподівано одержаний продукт містив 94,69% мас. складних алкілових ефірів, 2,45% мас. моногліцеридів і дигліцеридів, і 2,86% мас. тригліцеридів.

#### 1.2.6 Приклад 6

Алкіловий ефір одержували, використовуючи лауринову кислоту і метанол як вихідний матеріал за реакцією етерифікації способом, подібним до описаного в прикладі 1. Конкретно, в реактор, що містить NOVOZYM 435, подавали розчин, що містить безводну лауринову кислоту (77,7% мас), безводний метанол (17,6% мас.) і безводний трет-бутанол (4,7% мас). NOVOZYM 435 фіксували в нерухомому стані на носії і потім вмішували в реактор. Температура реактора була 45°C. Час реакції був 37,0 хвилин. Продукт з реактора виділяли і його композицію визначали з допомогою газової хроматографії (8610C, SRI, США; колонка: MXT-65TG, довжина: 30м, внутр. діам.: 0,25мм; газ-носії: He, швидкість потоку: 1мл/хв.; інжектор: відношення розщеплення: 20 до 1, температура: 300°C; детектор: ПІД, температура: 370°C).

Несподівано одержаний вище продукт містив 96,0% мас. метиллаурату і 4,0% мас. лауринової кислоти.

#### 1.2.7 Приклад 7

Складні алкілові ефір одержували, використовуючи соєву олію і метанол як вихідний матеріал, способом, подібним до описаного в прикладі 1 за винятком того, що соєва олія була нагріта протягом періоду часу перед використанням. Конкретно, соєву олію спочатку нагрівали або при 200°C протягом 5 хвилин, або при 210°C протягом 1 години і потім охолоджували до температури реакції. Потім соєву олію (49,1% мас.) змішували з безводним метанолом (7,6% мас), безводним трет-бутанолом (20,5% мас.) і алкіловим ефіром (22,8% мас) в змішувачі з утворенням однофазного розчину. Потім розчин направляли в реактор, заповнений NOVOZYM 435. Конкретно, NOVOZYM 435 фіксували в нерухомому стані на носії і потім вмішували в реактор. Температура реактора була 45°C. Кож-

ний продукт з реактора виділяли і його композицію визначали з допомогою ВЕРХ.

Несподівано було потрібно 50,3 хвилин і 47,4 хвилин для одержання продукту, що містить менше, ніж 1,5% мас. тригліцеридів, використовуючи соєву олію, нагріту при 200°C протягом 5 хвилин, і використовуючи соєву олію, нагріту при 210°C протягом 1 години, відповідно. Для порівняння, було потрібно 53,8 хвилин, щоб зробити те ж в подібних умовах реакції, використовуючи соєву олію без попередньої теплової обробки.

#### 1.2.8 Приклад 8

LIPOZYME TL IM (ліпаза thermomyces lanuginosa, Novozymes A/S, Bagsvaerd, Данія) використали як каталізатор для приготування складних алкілових ефірів способом, подібним до описаного в прикладі 1. Конкретно, її фіксували в нерухомому стані на гранульованому носії з оксиду кремнію і потім вміщували в реактор. Потім в реактор подавали розчин, що містить соєву олію (49,1% мас), безводний метанол (7,6% мас), безводний трет-бутанол (20,5% мас.) і алкіловий ефір (22,8% мас). Температура реактора була 45°C. Час реакції був 51,0 хвилин. Продукт виділяли з реактора і його композицію визначали з допомогою ВЕРХ.

Несподівано одержаний вище продукт містив 94,4% мас. складних алкілових ефірів, 3,65% мас моногліцеридів і дигліцеридів і 2,31% мас тригліцеридів.

2. Одностадійне біодизельне пальне, виробниче наближення

На Фіг.3 зображена технологічна установка 100А з конфігурацією, показаною на Фіг.2А, яка включає ряд елементів, що використовуються для введення в сепаратори 220 і 230, а також додаткові елементи, не показані на Фіг.2А, що використовуються в способі повернення продукту і відходів, одержаних в сепараторах. В даному прикладі реагент 130 включає спирт.

Реактор 140 може бути, наприклад, поточним реактором витіснення, який включає ферментний каталізатор 142. Опис реакції між джерелом масла 110 і спиртовим реагентом 130 може бути знайдений в розділі 1,2 і в U.S. патентній заявці 10/945339. Швидкість потоку флюїду через реактор 140 регулюється так, щоб задовольняти часу контакту, визначеному для реактора 140, що забезпечує достатньо часу для завершення реакцій. Час контакту може знаходитись в межах від, наприклад, 3 годин до менше, ніж 20 хвилин. Температуру підтримують на заздалегідь встановленому значенні, яке може знаходитись в межах від, наприклад, 20°C до 95°C в залежності від типу джерела масла, реагенту і каталізатора.

Реактор 140 виробляє сирий продукт 103, який включає алкіловий ефір, гліцерин і домішки, такі, як масла, які не повністю прореагували, які утворюються при реакції джерела масла 110 і реагенту 130. Приклади масла, яке не повністю прореагувало, включають моногліцериди і дигліцериди.

Технологічна установка 100А включає роздільний модуль 220, який розділяє компоненти сирого продукту 103, на, наприклад, сирий гліцерин 168 і сирий біодизель 150, що включає масло 110, яке

не прореагувало, інертний розчинник 120 і реагент 130, який не прореагував. Роздільний модуль 220 включає вакуумний випарник такий, як тонкоплівковий випарник 324, модель VD типу, виготовлений Verfahrns Technische Anlagen GmbH, Deggendorf, Germany, або простий випарний барабан, об'єднаний з випарником з шаром насадки. Тонкоплівковий випарник 324 розділяє різні компоненти сирого продукту 103, використовуючи випаровування в тонкій плівці. Тонкоплівковий випарник 324 включає тонку плівку, яка має велику площу поверхні, так що інертний розчинник 120 і спирт 130, який не прореагував, і вода можуть випаровуватись з великою швидкістю. Компоненти, що мають низькі точки кипіння, такі, як спирт 130, який не прореагував, водяні пари та інші домішки, випаровують, конденсують і збирають в секції 328 повернення розчинника, в якій розділяють інертний розчинник 120, спирт 130, який не прореагував, водяні пари та інші домішки. Інертний розчинник 120 і спирт 130, який не прореагував, можуть бути повернені в цикл і змішані зі свіжим розчинником 120, свіжим джерелом масла 110 і свіжим спиртовим реагентом 130 як частина вхідного потоку в реактор 140. Водяні пари та інші домішки подають в каталітичний конвертер 362, який перетворює домішки в, наприклад, діоксид вуглецю. Водяні пари і діоксид вуглецю видаляють через клапан (не показаний).

Залишок після тонкоплівкового випарника 324 включає гліцерин, алкіловий ефір, масло, яке не прореагувало, і масло, яке не повністю прореагувало, які подають в перший коагулятор і сепаратор 326. Коагулятор об'єднує краплі гліцерину в рідину. Після того, як розчин залишають на деякий час в сепараторі, біодизель і гліцерин розділяються, утворюючи верхній шар біодизелю і нижній шар гліцерину.

Нижній шар гліцерину розглядають як сирий гліцерин 168, який включає домішки такі, як вода, інертний розчинник і спирт, який не прореагував. Сирий гліцерин 168 подають на випарник 338 сирого гліцерину. Наприклад, випарник 338 являє собою молекулярний випарник такий, як модель VK типу виробництва VTA GmbH, або простий випарний барабан, об'єднаний з випарником з шаром насадки. Випарник 338 при випаровуванні відділяє гліцерин від домішок і випускає «чистий» гліцерин 114. Як приклад, чистий гліцерин 114 може бути не менше, ніж 99% чистоти за масою.

Верхній шар біодизелю розглядають як сирий біодизель 225, оскільки він включає домішки такі, як масло, яке не повністю прореагувало, масло, яке не прореагувало, слідові кількості гліцерину. Частину сирого біодизелю 225 повертають в цикл і подають знову в реактор 140. Як описано вище, повернення в цикл сирого біодизелю 225 може зменшити кількість інертного розчинника, яка потрібна для розчинення джерела масла і спиртового реагенту, додатковою перевагою є прискорення завершення реакції.

Частину сирого біодизелю 225, яку не повертають в цикл, подають на останній сепаратор 230, який включає молекулярний випарник 344, який

Відділяє біодизель від домішок з утворенням чистого біодизелю 150.

Молекулярний випарник 344 подає масло, яке не повністю прореагувало, масло, яке не прореагувало, і гліцерин на другий коагулятор і сепаратор 354 або на шар іонообмінної смоли, здібної до регенерації (витіснення потоком з шару), яка відділяє або видаляє гліцерин від інших компонентів. Коагулятор і сепаратор 354 подає сирий гліцерин 156 на випарник 338 сирого гліцерину, який обробляє сирий гліцерин 156, даючи чистий гліцерин 114. Коагулятор і сепаратор 354 випускає масло, яке не повністю прореагувало, і масло, яке не прореагувало, які, по вибору, можуть бути повернені в цикл і подані знов у реактор 140.

### 3. Докладна схема одностадійної системи

Згідно з Фіг.4 нижче детально описаний інший приклад установки 110A з конфігурацією, показаною на Фіг.2A.

На Фіг.4 показана установка 110А, яка включає місткість для масла (D-1), в якій зберігають джерело масла 110. Інертний розчинник 120 зберігають в місткості для розчинника, в яку поступає свіжий інертний розчинник, інертний розчинник, повернений в цикл з апарату повернення розчинника, що є в установці, і газоподібний азот. Спиртовий реагент 130 зберігають в місткості для спиртового реагенту, в яку поступає свіжий спиртовий реагент, спиртовий реагент, повернений в цикл, і газоподібний азот.

Змішування джерела масла 110, інертного розчинника 120 і спиртового реагенту 130 здійснюють з використанням ряду елементів. Дозуючий здвоєний насос (P-1) 430 закачує джерело масла 110 по лінії 432 при фіксованій швидкості по відношенню до водовидаляючого шару (RB-1) 436, який може бути, наприклад, шаром насадки, заповненим суперпоглинаючим полімером, який видаляє сліди води прямо з джерела масла. Після видалення води джерело масла подають по лінії 440 до змішувача 210, який включає статичний змішувач (SM-1) 438. У цей же час дозуючий здвоєний насос (P-2) 424 закачує реагент та інертний розчинник в статичний змішувач 438 з такою швидкістю, що співвідношення джерела масла до спиртового реагенту та інертного розчинника підтримується на заздалегідь визначеному значенні. Насос 430 також закачує повернений в цикл сирий біодизель 225 через трубу 476 в статичний змішувач 438 при заздалегідь визначеному співвідношенні поверненого в цикл сирого біодизелю і джерела масла.

Статичний змішувач 438 може бути, наприклад, багатоелементним статичним змішувачем таким, як описаний в U.S. патенті №3286992, або компактним змішувачем таким, як Sulzer Compact Static Mixer, що є в розпорядженні Sulzer Chemetech, Switzerland. Статичний змішувач не має рухомих частин, і змішує розчин без підведення енергії. Статичний змішувач 438 примушує реагент, інертний розчинник, джерело масла і повернений в цикл сирий біодизель ретельно змішуватись з утворенням гомогенного розчину.

Реактор 140, який включає теплообмінник (HE-1) 448 і трубчастого типу реактор (R-1) 404, прий-

має продукцію змішувача 210. Конкретно, продукція статичного змішувача 438 прямує в теплообмінник (HE-1) 448, в якому регулюється температура змішаного розчину, використовуючи, наприклад, охолоджувальну воду, гаряче масло, пару або електричні нагрівники або холодильники. Теплообмінник 448 може мати, наприклад, конструкцію труба в трубі. Розчин потім входить в довгастий контейнер 404 реактора, який наповнений ферментним каталізатором 142, в цьому випадку ліпазою. Температура реакції може знаходитись в інтервалі від 0 до 95°C, переважною є кімнатна температура (наприклад, 25°).

Може бути використаний ряд альтернативних типів контейнерів 404. Наприклад, контейнер 404 може бути колонною з підтримуючою сіткою біля дна.

Сітку вміщують у дна контейнера, щоб втримати ферментний каталізатор 142 всередині контейнера, та інша сітка вміщується у верхній частині контейнера для вирівнювання потоку розчину в контейнері. Між двома сітками контейнер наповнений каталізатором. Змішаний розчин з регульованою температурою поступає через отвір вгорі контейнера і проходить вниз через ферментний каталізатор 142. Ферментний каталізатор полегшує реакцію між спиртовими реагентами і джерелом масла, яке включає тригліцерид, з утворенням алкілового ефіру, гліцерину, води (і/або інших домішок).

Реактор 140 видає сирий продукт, який включає алкіловий ефір, гліцерин, масло, яке не прореагувало, (тригліцерид), масло, яке не повністю прореагувало, (моногліцерид і дигліцерид), спирт, який не прореагував, інертний розчинник та інші домішки. Як описано вище згідно з Фіг.3, сирий продукт з реактора 140 подають в сепаратор 220, який включає випарник 324 і коагулятор і сепаратор 336. На Фіг.4 показана докладна схема коагулятора і сепаратора 336 з посиленням на позицію 336А, в якій мембранний фільтр з розміром пор 1-5 мкм застосовується для об'єднання гліцеринових крапель.

В установці 110А, показаній на Фіг.4, випарник 324 включає регулятор тиску (PR) 452, попередній нагрівник (HE-2) 448, і випарник - простий випарний барабан, об'єднаний з шаром насадки, схема (Е-1) 451. Попередній нагрівник 448 може використовувати, наприклад, гаряче масло або пару, щоб заздалегідь нагріти сирий продукт. Випарник 451 може використовувати гаряче масло або пару для нагрівання середовища в ділянці сорочки. В середині випарника 451 інертний розчинник, вода і спирт, який не прореагував, випаровуються і виходять з випарника 451 через верхній отвір. Інертний розчинник, вода і спирт, який не прореагував, конденсуються і накопичуються в пристрої 328 повернення розчинника (не показано на Фіг.4), і можуть бути повернені в цикл.

Композиція рідкого конденсату в пристрої повернення розчинника може включати спирт, який не прореагував, інертний розчинник, воду і слідові кількості біодизелю. Дві прості колонки можуть бути використані для розділення спирту, який не прореагував, інертного розчинника і води. В одно-

му прикладі перша колонка відділяє інертний розчинник від спирту, який не прореагував, і води. Інертний розчинник, що містить слідові кількості біодизелю, якщо такі є, виходить з дна першої колонки і повертається в цикл в місткість для інертного розчинника.

У пристрої для повернення розчинника спирт, який не прореагував, і вода виходять з верхньої частини першої колонки і подаються на другу колонку, де спирт, який не прореагував, накопичують в місткості для головного конденсату і повертають в цикл в місткість для спиртового реагенту. Залишок на дні у другій колонці складається, головним чином, з води і невеликої кількості спирту, який не прореагував, та інертного розчинника. Невелику кількість спирту, який не прореагував, та інертного розчинника може бути випарувана в каталітичний конвертор і повністю спалена. Обидві прості колонки можуть працювати автоматично при атмосферному тиску. Загалом, схема повернення розчинника залежить від спирту, що використовується, та інертного розчинника, і можуть бути використані різні схеми повернення.

Продовжуючи посилатись на Фіг.4, компоненти у випарнику 451, що мають більш високі точки кипіння, відкачують за допомогою шестерінчастого насоса (p-6) в коагулятор (CL-1) 454, і краплі гліцерину об'єднують у великі краплі, які можуть бути легко відділені від сирого біодизелю. Дві рідини утворюються в рідина-рідина фазі сепаратора (S-2) 456. Сирий біодизель подають через холодильник (HE-3) 458 і шар для видалення слідів гліцерину (RB-3) 461, який заповнений здібною до регенерації іонно-обмінною смолою. Продукт після проходження шару для видалення слідів гліцерину 461 розділяють на два потоки 476 і 478. Один потік 476 повертають в цикл в статичний змішувач 438, інший потік 478 подають в молекулярний випарник (E-2) 424.

Сирий біодизель, який може містити, щонайменше, 95% мас. алкілового ефіру, витікає з сепаратора 456 і охолоджується в холодильнику (HE-3) 458. Охолоджувальна вода використовується для охолодження сирого біодизелю в холодильнику.

Частина сирого біодизелю повертають в цикл за допомогою труби повернення 476. Повернений в цикл сирий біодизель проходить триходовий соленоїдний клапан 478, який можна перемикає між сирим біодизелем і чистим біодизелем. Як описано вище, насос 430 прокачує повернений в цикл біодизель до статичного змішувача 438.

Частина сирого біодизелю, яку не повертають в цикл, подають в молекулярний випарник 344 (частину фінального сепаратора 230, як показано на Фіг.3). Молекулярний випарник 344 включає теплообмінник (HE-4) 486, регулятор тиску 452 і молекулярний випарник (E-2) 424. Молекулярний випарник 424 відділяє біодизель від гліцерину, масло, яке не прореагувало, та інших домішок. Біодизель високої чистоти виходить з випарника 424 по лінії 426.

Випарник 424 подає масло, яке не прореагувало, зі слідовими кількостями гліцерину по лінії 433 в місткість (S-4) 472. Масло, яке не прореагувало, прокачують шестерінчастим насосом (P-8)

473 через холодильник (HE-6) 475. В залежності від якості масла, яке не прореагувало, і/або кількості домішок в маслі масло, яке не прореагувало, може бути подане в місткість для утилізації відходів олії або направлене через шар для видалення гліцерину (RB-2) 444, щоб видалити гліцерин, який залишився, і повернути масло в цикл в місткість для масла D-1. Шар для видалення гліцерину 444 може бути, наприклад, шаром насадки, заповненим смолою, яка може видаляти сліди гліцерину з розчину.

Подвійний гравітаційний відстійник (DN-1) 457 розташований між фазою рідина-рідина сепаратора (S-2) 456 і місткістю 474 для автоматичного видалення гліцерину. Зразок відстійника 457 доступний в Armstrong, MI, U.S.A. Альтернативно, якщо відстійник не може бути використаний через дуже малу кількість гліцерину, можуть бути використані невеликі місткості з високим рівнем включення і низьким рівнем включення, з'єднані з соленоїдним клапаном у дна місткості для видалення гліцерину.

Сирий гліцерин в місткості 474 може бути очищений за допомогою вакуумного випарника (не показаний на Фіг.4) для видалення води, спирту, який не прореагував, та інертного розчинника. Випарувані пари конденсують і концентрують разом з конденсатом місткості у випарнику E-1 (і E-2), описаному вище. Залишок, що виходить з випарника сирого гліцерину, являє собою чистий гліцерин, придатний для комерційного використання.

Біодизель високої чистоти з молекулярного випарника 424 прокачують через теплообмінник (HE-5) 408, в якому охолоджувальна вода охолоджує біодизель високої чистоти. Кінцевий чистий біодизельний продукт може містити, щонайменше, 99% мас. алкілового ефіру. Чистий біодизельний продукт зберігають в місткості (D-5) для чистого біодизельного продукту. Під час початку технологічного процесу чистий біодизельний продукт може бути повернений в цикл по лінії повернення в змішувач 210 для реактора 140, коли сирий біодизель не доступний. Лінія повернення з'єднана з соленоїдним клапаном 478 так, що повернений в цикл чистий біодизель може бути відключений, коли використовується сирий біодизель.

4. Альтернативна схема одностадійної системи.

На Фіг.5 зображена альтернативна схема одностадійного реактора, в якому використовується схема видалення продукту з нижньої частини. Дві місткості для рідини (S-1) 556 і (S-2) 566, які перемикаються між вакуумом і атмосферою, використовуються для видалення рідини з місткості 455, з'єднаної з випарником. Детектори рідини (не показані) використовуються в місткостях 556 і 566 для автоматичного контролю за операцією перемикування для рідин, що видаляються. Двоходові соленоїдні клапани 558 і 560 і триходовий соленоїдний клапан 568 регулюють потік розчину з місткості 455 в місткості 556 і 566. Клапан 560 регулює потік рідини з нижньої частини місткості 556. У перший період часу клапан 560 закритий, і клапан 558 відкритий. Триходовий соленоїдний клапан 568 виконаний так, що верхній отвір місткості 556

з'єднаний з вакуумним насосом (не показаний). Розчин проходить під дією гравітації з місткості 455 в місткість 556.

Після того, як тільки заздалегідь встановлена кількість розчину набралась в місткості 556, клапан 558 закривають. Клапан 560 відкривають, і 3-ходовий соленоїдний клапан 568 підібраний так, що кімнатне повітря може пройти через силікагель (або смолу) 570 і входить у верхній отвір місткості 556. Силікагель або смола 570 видаляє вологу з повітря, що входить в місткість 556.

Завдяки гравітації розчин з місткості 556 проходить в місткість 566. Після того, як розчин вийде з місткості 556 до заздалегідь встановленого рівня, клапан 560 закривають, клапан 568 включають, і клапан 558 знов відкривають.

Насос 562 безперервно прокачує розчин через коагулятор (CL-1) 454. в якому краплі гліцерину збираються у великі краплі і відділяються від сирого біодизелю. Насос 562 відіграє ту ж роль, що і шестерінчастий насос 467 на Фіг.4. Відмінність полягає в тому, що для насосу 562 тиск всмоктування починається від атмосферного тиску замість високовакуумної ситуації, як у випадку шестерінчастого насосу 467. Це забезпечує велику гнучкість у виборі насосу, полегшуючи використання відповідного насосу.

Операції вниз по потоку аналогічні операціям, представленим на Фіг.4. Аналогічна схема може бути застосована для нижніх потоків молекулярного випарника (E-2)424.

#### 5. Двостадійна установка

Згідно з Фіг.6, приклад двостадійної технологічної установки 110B з конфігурацією, показаною на Фіг.2B, описаний детально нижче. Фінальний сепаратор 230 на Фіг.2B, опущений на Фіг.6.

Перша частина технологічної установки 110B на Фіг.6 включає перший реактор 140, перший випарник 324 і перший коагулятор і сепаратор 336B, які працюють аналогічно відповідним елементам Фіг.5. Замість використання молекулярного випарника 344, як на Фіг.5, в технологічній установці 110 на Фіг.6 використовують другий реактор 140, другий випарник 324 і другий коагулятор і сепаратор 336B. Другий реактор 140, який може бути аналогічний першому реактору 140, містить ферментний каталізатор такий, як ліпаза. Перший і другий реактори 140 можуть використовувати однакові або різні ферментні каталізатори.

Сирий біодизель, покидаючи шар RB-2 видалення гліцерину, який видаляє гліцерин з сирого біодизелю, проходить по трубі 288 до другого статичного змішувача (SM-2) 210, який аналогічний першому статичному змішувачу 210 для першого реактора 140. У той же час здвоєний насос (P-4) 292 прокачує спиртовий реагент 130 та інертний розчинник 120 до другого статичного змішувача (SM-2) 210 з такою швидкістю, щоб спиртовий реагент 130 та інертний розчинник 120 змішувались з сирим біодизелем із заздалегідь встановленим співвідношенням в позиції 290 перед надходженням в статичний змішувач (SM-2) 210. Продукт зі статичного змішувача (SM-2) 210 подають у другий реактор 140.

У другому реакторі 140 спиртовий реагент, масло, яке не прореагувало, і масло, яке не повністю прореагувало, взаємодіють, даючи додаткову кількість алкілового ефіру, так що в продукті другого реактора 140 залишається менше масла, яке не прореагувало, і масла, яке не повністю прореагувало.

Продукт другого коагулятора і сепаратора 336B включає біодизель високої чистоти, який містить високий процент (наприклад, більше, ніж 99% мас.) алкілового ефіру. Біодизель високої чистоти, який може містити слідові кількості гліцерину, спочатку охолоджують в холодильнику (HE-5) 488 і потім пропускають через шар смоли (RB-3) 489. Шар смоли (RB-3) 489 заповнений смолою для видалення слідових кількостей гліцерину.

Кінцевий продукт - біодизель високої чистоти 150, який може містити, наприклад, 99% мас. алкілового ефіру, подають в місткість (D-5) для продукту високої чистоти. Біодизель високої чистоти в місткості D-5 може бути повернений в цикл під час початку операції або переданий користувачеві.

У деяких прикладах робочі умови для технологічних установок 100A (Фіг.4 і Фіг.5) і 100B (Фіг.6) можуть бути наступними. Перший реактор 404 працює в температурному інтервалі від 0°C до 95°C, причому час контакту знаходиться в межах від 1 до 180 хвилин. Перший випарник 451 працює при температурах менших, ніж 120°C, і тиску меншому, ніж 100мм.рт.ст. Шари 436, 444 і 461 для видалення можуть працювати в температурному інтервалі від 20°C до 80°C, переважно, близько кімнатної температури (наприклад, 25°C). Коагулятори 454 і 456 можуть працювати в температурному інтервалі від 20°C до 80°C.

#### 6. Типові робочі умови

##### 6.1 Приклад 1

Наступне являє собою приклад робочих умов для двостадійної технологічної установки, описаної вище, в якому сирий біодизель повертають в цикл, до входу в перший реактор. Використали тонкоплівкові випарники і не використали молекулярний випарник. Очищену соєву олію з місцевого магазину використали як сировину для технологічної установки. Кількість води в очищеній соєвій олії складала близько 200-300м.ч. Чистий безводний метанол використали як спиртовий реагент. Чистий безводний трет-аміловий спирт використали як інертний розчинник. Перший реактор (R-1) включав шар насадки, наповнений ліпазою, в якому ліпаза була TL IM від Novozymes. Час контакту розчину в першому реакторі становив 50 хвилин, і температура реактора дорівнювала 25°C. Другий реактор (R-2) був з шаром насадки, заповненим ліпазою, в якому ліпаза була Novo 435 від Novozymes. Час контакту розчину у другому реакторі становив 115 хвилин, і температура реактора дорівнювала 25°C. Випарники являли собою тонкоплівкові випарники, які працюють при температурі 110°C і тиску 1,0мм.рт.ст. абс. і при швидкості обертання 250 обертів в хвилину. Кінцевий продукт містив 99,1% мас. біодизелю, 0,62% мас. моногліцериду, 0,22% мас. дигліцериду, 0,066% мас. тригліцериду, і кислотне число дорівнювало 0,630мг KOH/g.

## 6.2 Приклад 2

Наступне являє собою приклад робочих умов для одностадійної технологічної установки, описаної вище, в якому сирий біодизель повертають в цикл, до входу в перший реактор. Були використані схеми двох альтернативних випарників: (1) простий випарний барабан, об'єднаний з випарником з шаром насадки, і (2) тонкоплівковий випарник. Кінцевий продукт обробляли в молекулярному випарнику. Сировиною подачі була очищена соєва олія з водяною вологою 200-300 м.ч. Реактор (R-1) містив шар насадки з ліпазою. Ліпаза являла собою TL Ш (від Novozymes), час контакту становив 53 хвилини і температура в реакторі дорівнювала 25°C. Коли як випарник (E-1) використали простий випарний барабан, об'єднаний з шаром насадки, робоча температура становила 120°C, і тиск дорівнював 5 тор абс. Коли як випарник використали тонкоплівковий випарник без попереднього випарного барабана, робоча температура становила 120°C, тиск становив 1 тор абс. і швидкість обертання дорівнювала 250 обертів в хвилину. У кінцевому сепараторі використали молекулярний випарник (E-2), в якому робоча температура становила 120°C, тиск становив 0,05 тор абс. і швидкість обертання дорівнювала 400 обертів в хвилину. Одержаний кінцевий продукт містив 99,81% мас. біодизелю, 0,13% мас. моногліцериду, 0,06% мас. дигліцериду і не детектована кількість тригліцериду, кислотне число становило 0,770мг КОН/г.

## 6.3 Приклад 3

Наступне являє собою приклад робочих умов для одностадійної технологічної установки, описаної вище, в якому сирий біодизель не повертають в цикл. Сировина подачі являє собою очищену соєву олію з водяною вологою 200-300м.ч. Реактор (R-1) містив шар насадки, заповнений ліпазою. Ліпаза являла собою TL IM (від Novozymes), час контакту становив 66,6 хвилини і робоча температура становила 25°C. Випарник (E-1) являв собою простий випарний барабан, об'єднаний з шаром насадки, працюючи при температурі 120°C і тиску 5 тор абс. Одержаний кінцевий продукт містив 86,55% мас. біодизелю, 6,52% мас. моногліцериду, 5,24% мас. дигліцериду і 1,69% тригліцериду.

## 6.4 Приклад 4

Сирий біодизель, який являє собою продукт з типового, мембранного типу коагулятора, (розмір пор в інтервалі від 1 до 5мкм) може мати кількість гліцерину від 1000 до 1500м.ч. після розділення рідина-рідина. Сирий біодизель може проходити через шар смоли, що має глибину 90 см, в якому час контакту флюїду в шарі складає, приблизно, 25 хвилин. Кінцева концентрація гліцерину в ефлюенті може бути меншою, ніж 15м.ч. Використовувана смола може бути типу іонообмінної смоли MonoPlus SP112, доступної в Bayer Company, Germany. Насичений шар може бути регенований метанолом, етанолом або еквівалентними матеріалами.

## 7. Каталітичні контейнери

Перший і другий реактори 140 можуть використовувати знімні контейнери, заповнені ферментними каталізаторами, так, що старі контейнери можуть бути замінені новими, коли каталізатори

стають неефективними після тривалої роботи. Перший і другий реактори 140 скомпоновані з урахуванням різноманітності контейнерів, що видаляються, оскільки каталізатори поступають від різних постачальників або містять різні типи каталізаторів. Технологічні установки від 100A до 100D можуть бути спроектовані так, щоб мати здвоєний механізм, який узгоджений з контейнерами так, що контейнери можуть бути легко видалені та інсталювані. Можуть бути використані різні типи ферментних каталізаторів, причому кожний каталізатор пов'язаний з різним набором робочих умов таких, як швидкість потоку і робоча температура. У системах виробництва біодизельного пального можна регулювати робочі умови, основані на використанні конкретного типу ферментного каталізатора.

Згідно з Фіг.7 система 702 виробництва біодизельного пального включає реактори 704, причому кожний містить контейнер 706, заповнений ферментним каталізатором. Контейнер 706 включає ідентифікатор, такий, як штриховий код або радіочастотну ідентифікуючу (РЧІД) мітку, яка ідентифікує ферментний каталізатор в контейнері 706. Зчитувальний пристрій 710 (наприклад, зчитувальний пристрій штрихового коду або РЧІД) зчитує з ідентифікатора 708 і направляє інформацію ідентифікації до процесора даних 712. Основуючись на інформації з ідентифікації, процесор даних 712 витягує робочу інформацію, що зберігається, з бази даних 714 і використовує робочу інформацію для контролю підсистемами 716 контролю потоку і підсистемами 718 контролю температури.

Підсистема 716 контролю потоку включає, наприклад, насоси, які визначають швидкість потоку джерела масла і спиртового реагенту, що протікає через реактори. У деяких прикладах ідентифікатор 708 може бути пов'язаний з ферментним каталізатором, який вимагає короткого часу контакту, таким чином, процесор даних 712 контролює підсистему 716 контролю потоку, щоб швидше прокачувати розчини через реактори 704. У деяких прикладах ідентифікатор 708 може бути пов'язаний з ферментним каталізатором, який вимагає тривалого часу контакту, таким чином, процесор даних 712 контролює підсистему контролю потоку, щоб повільніше прокачувати розчини через реактори 704. У деяких прикладах ідентифікатор 708 може бути пов'язаний з ферментним каталізатором, який вимагає більш високої температури реакції, таким чином, процесор даних 712 контролює підсистему 718 контролю температури, щоб встановити температуру реакторів або теплообмінників на високому значенні. У деяких прикладах ідентифікатор 708 може бути пов'язаний з ферментним каталізатором, який вимагає більш низьку температуру реакції, таким чином, процесор даних 712 контролює підсистему 718 контролю температури, щоб встановити температуру реакторів або теплообмінників на більш низькому значенні.

У деяких прикладах ідентифікатор 708 може бути пов'язаний з інформацією, що зберігається, яка забезпечує оцінку того, коли контейнер 706 потребує заміни. Інформація, що зберігається,



може вказувати, що контейнер 706 потребує заміни після проходження через контейнер 706 певного об'єму розчину. Основуючись на лічильниках потоку (не показані) в системі, процесор даних 712 визначає об'єм розчину, який пройшов через контейнер 706. Коли об'єм перевершує деяку межу, процесор даних 712 видає на дисплей повідомлення для користувача, яке вказує, що контейнер необхідно замінити.

#### 8. Застосування

Згідно з Фіг.8 генератор електроенергії 800 включає технологічну установку 802, яка приймає джерело масла 804, спиртовий реагент 805 і виробляє біодизель 806. Біодизель 806 направляють до біодизельного генератора електроенергії 808, який генерує електрику 810 з біодизелю 806. Частину електрики направляють на технологічну установку 802 по лінії 812 і використовують для забезпечення енергією різних електричних компонентів технологічної установки.

Система 802 може бути будь-якою з технологічних установок, описаних вище.

Перевага генератора електроенергії 800 полягає в тому, що система може генерувати електрику з меншими забрудненнями, ніж генератори електроенергії, які використовують дизельне паливо, основане на нафті. Якщо джерело масла включає тригліцерид, генератор 800 виробляє гліцерин, воду і діоксид вуглецю як побічний продукт. Якщо джерело масла включає карбонову кислоту, генератор 800 виробляє тільки воду і діоксид вуглецю як побічний продукт.

Згідно з Фіг.9 транспортний засіб 820 включає технологічну установку 802, яка приймає джерело масла 804 і спиртовий реагент 805 і виробляє біодизель 806. Біодизель 806 подається в дизельний двигун 814, який перетворює біодизель в кінетичну енергію 820, яку подають в систему трансмісії 816, яка передає кінетичну енергію до коліс або пропелерів для забезпечення енергією транспортного засобу 820. Транспортний засіб 820 може включати генератор електричної енергії (не показаний), який перетворює кінетичну енергію від дизельного двигуна в електрику. Електрика може бути використана для електроживлення різних елементів транспортного засобу 820.

Технологічна установка 820 може бути будь-якою з технологічних установок, описаних вище. Транспортний засіб 820 може бути, наприклад, легковим автомобілем, вантажним автомобілем, поїздом, кораблем або літаком.

Згідно з Фіг.10 будівля 830 така, як ресторан, включає відділення 834 по приготуванню їжі (таке, як кухня), яке одержує олію 832 для приготування їжі. Повернена в цикл олія 836, що утворюється у відділенні 834 по приготуванню їжі, прямує в технологічну установку 802, яка також одержує спиртовий реагент 805 і виробляє біодизель 806. Дизельний генератор 808 електроенергії одержує біодизель і генерує електрику, яка використовується для забезпечення енергією різні електричні компоненти відділення 834 приготування їжі і технологічної установки 802.

#### 9. Альтернативи

Повинно бути зрозумілим, що попередній опис має на меті проілюструвати, але не обмежити рамки винаходу, який визначається рамками прикладеної формули винаходу. Інші варіанти здійснення знаходяться в рамках слідуючої далі формули винаходу. Наприклад, здвоєні насоси можуть бути замінені двома незалежними насосами. Статичні змішувачі можуть бути замінені перемішувачем змішувальним барабаном або статичними змішувачами дозуючого типу. При малому масштабі виробництва біодизелю компактні статичні змішувачі дозуючого типу можуть бути використані в кожній точці змішування. Якщо джерело масла містить високий процент води більше ніж 2000м.ч., шар для видалення води може бути замінений на апарат, що використовує для видалення води гаряче повітря. Вода може бути видалена гарячим повітрям, і масло охолоджують перед подачею в реактор. У деяких прикладах, коли використовують як сировину тваринні жири або рослинні олії з високою точкою плавлення, жири або олії спочатку розчиняють в інертному розчиннику.

Якщо джерело масла включає карбонову кислоту, реакція між карбоною кислотою і спиртовим реагентом генерує алкіловий ефір з водою як побічний продукт. Гліцерин не утворюється в даних умовах. Оскільки гліцерин відсутній, очищення алкілового ефіру може бути досягнуте випаровуванням розчинника, спирту, який не прореагував, і води. Коли джерело масла включає карбонову кислоту, немає необхідності використовувати сепаратори для відділення біодизелю від гліцерину або використовувати видаляючі шари для видалення гліцерину.

У деяких прикладах біодизель може бути використаний як паливо для дизельного двигуна внутрішнього згоряння або для дизельного двигуна газовой турбіни.

У деяких прикладах контейнери, заповнені ферментним каталізатором, використовують в технологічних установках малого розміру. Для великих комерційних установок постійно включене в цикл завантаження і розвантаження ліпази може бути вставлене в схему системи.

У деяких прикладах випарник E-1 (Фіг.4-6) може бути простим випарним барабаном з або без об'єднання з шаром насадки. В інших прикладах, коли використовують вищі спирти, (спиртовий реагент або інертний розчинник) може бути застосований тонкоплівковий випарник.

У деяких прикладах холодильники (HE-1, HE-3, HE-5 і HE-6) в одній технологічній установці можуть бути сконцентровані в одному вузлі для систем дрібного масштабу. У деяких прикладах холодильники розділені, але розміщені паралельно в корпусі, і мають загальний вхід і загальний вихід для охолоджувального середовища, такого, як охолоджувальна вода. У деяких прикладах холодильники, розроблені як повітряні холодильники, використовують один вентилятор для охолодження всіх потоків одночасно.

У деяких прикладах молекулярний випарник може використати випарний барабан на вході, аналогічно тому, як у випарнику E-1. Такий тип схеми може зменшити навантаження на конденса-

суючий пристрій всередині молекулярного випарника, що означає можливість одержання більш високої швидкості на вході. Може бути використаний зовнішній конденсуючий пристрій для конденсації випаруваної пари, що виходить з випарного барабана. Конденсат змішують з продуктом дистиляції з молекулярного випарника.

Регенерація шару, що видаляє гліцерин, може бути постійно включеною в цикл методикою (коли паралельні конструкції використовують для великих систем) або окремою методикою (коли контейнерного типу конструкції використовують для малих систем).

Під час відключення вся система виробництва пального може бути захищена азотом, щоб заблокувати вологу і повітря (щоб зменшити окислення біодизелю або джерела масла).

У деяких прикладах смола, що видаляє гліцерин, може бути іонообмінною смолою такою, як Lewatit MonoPlus SP112, доступною в Bayer Chemical, Leverkusen, Germany.

Статичний змішувач може бути замінений перемішувачем (барабан) з регульованою за допомогою контролю рівня продуктивністю.

#### ПЕРЕЛІК ПОСИЛАЛЬНИХ ПОЗИЦІЙ

Фіг.1

100 Технологічна установка

110 Джерело масла

120 Розчинник

130 Реагент

140 Реактор

142 Каталізатор

150 Біодизельне паливо

160 Побічний продукт

Фіг.2A

110 Джерело масла

110A Сирий біодизель

120 Розчинник

130 Реагент

140 Реактор R-1

150 Чистий біодизель

160 Побічний продукт

220 Сепаратор S-1

230 Сепаратор

Фіг.2B

140 Реактор R-1

220 Сепаратор S-1

230 Сепаратор

Фіг.2C

140 Реактор R-1

220 Сепаратор

230 Сепаратор

110 Джерело масла

Фіг.2D

230 Сепаратор

110 Джерело масла

Фіг.3

110 Джерело масла

114 Чистий гліцерин

120 Інертний розчинник

130 Реагент (спирт)

140 Реактор

142 Каталізатор

150 Чистий біодизель

225 Сирий біодизель

324 Тонкоплівковий випарник

328 Блок повернення розчинника

336 Коагулятор-сепаратор

338 Випарник сирого гліцерину

344 Молекулярний випарник

354 Коагулятор сепаратор або шар іонообмінної смоли

362 Каталітичний конвертер

Фіг.7

702 Система виробництва біодизельного палива

704 Реактор

706 Контейнер

708 Ідентифікатор

710 Зчитувальний пристрій

712 Процесор даних

714 База даних

716 Підсистема регулювання потоку

718 Підсистема регулювання температури

Фіг.8

802 Технологічна установка

804 Джерело масла

805 Спиртовий реагент

806 Біодизель

808 Дизельний електрогенератор

810 Електрика

Фіг.9

802 Технологічна установка

804 Джерело масла

805 Спиртовий реагент

806 Біодизель

814 Дизельний мотор

816 Система трансмісії

820 Кінетична енергія Фіг.10

805 Спиртовий реагент

806 Біодизель

808 Дизельний електрогенератор

832 Охолоджене масло

834 Блок приготування їжі

836 Повернене в цикл масло

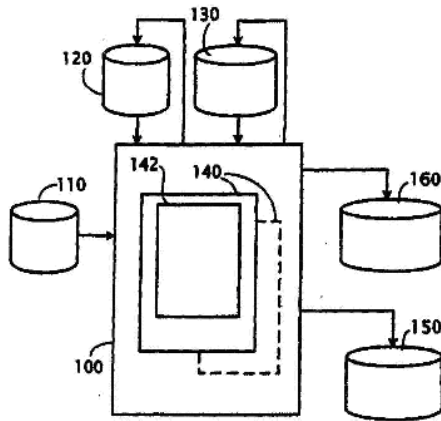


Fig. 1

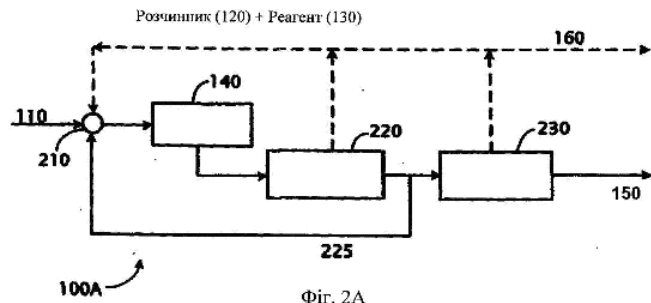


Fig. 2A

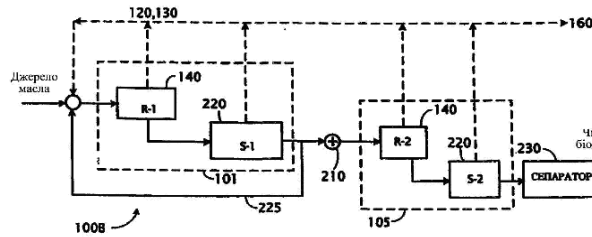


Fig. 2B

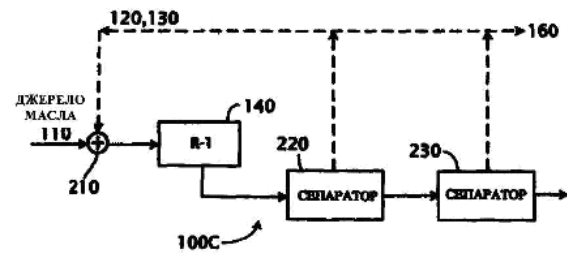


Fig. 2C

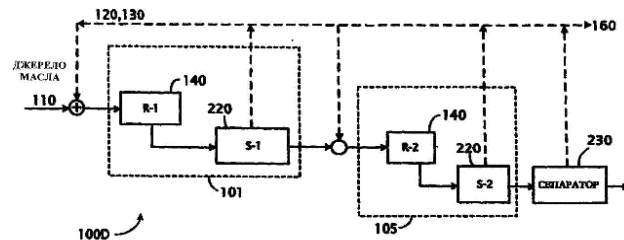


Fig. 2D

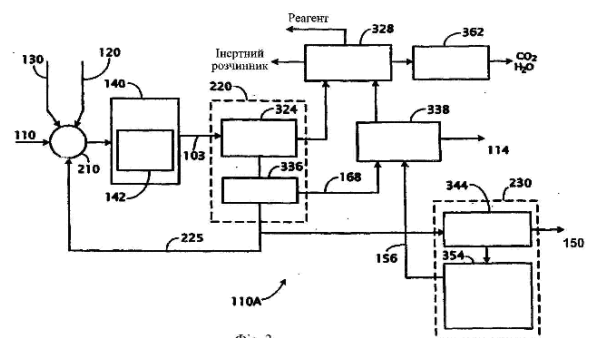


Fig. 3

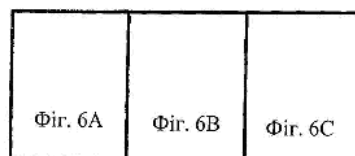
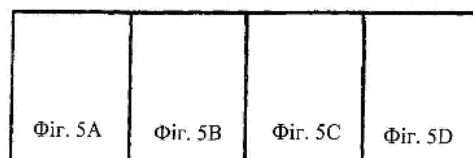
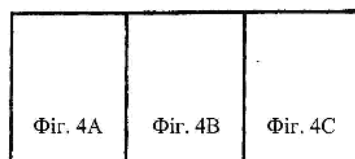
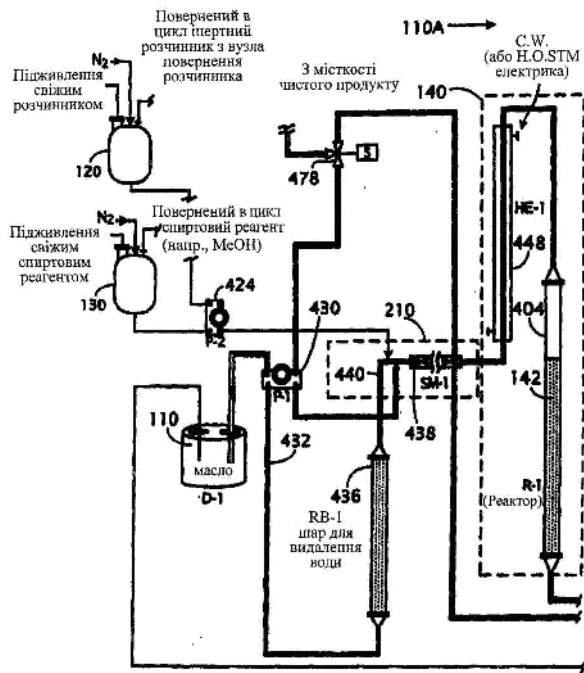
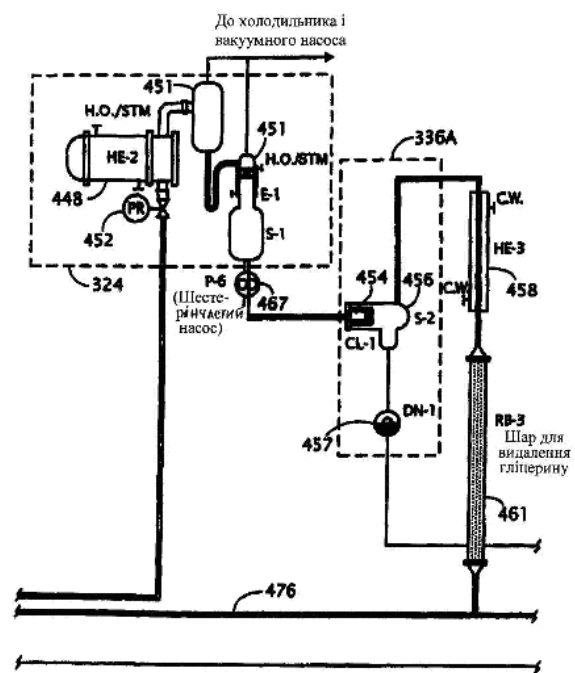


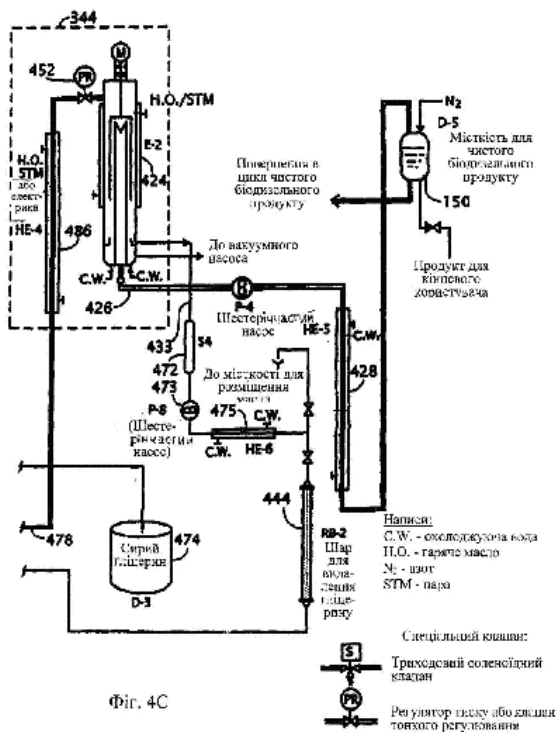
Fig. 6



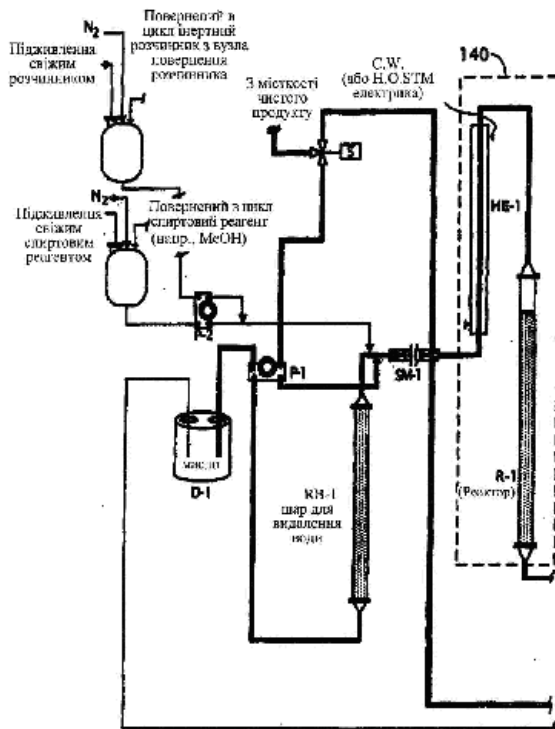
Фиг. 4А



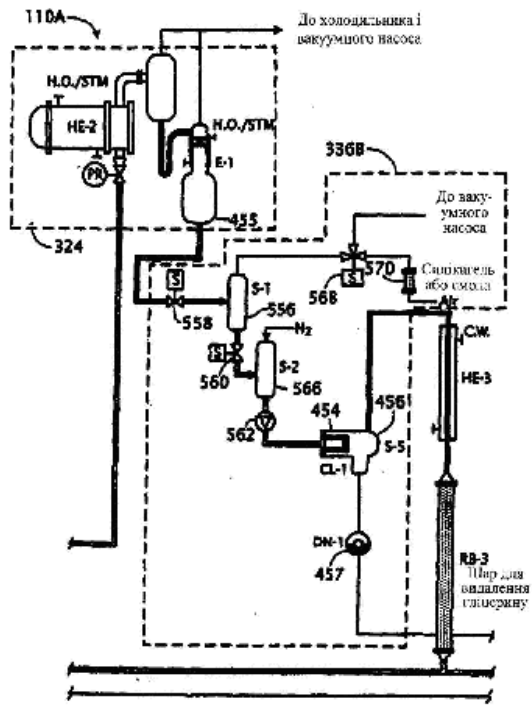
Фиг. 4В



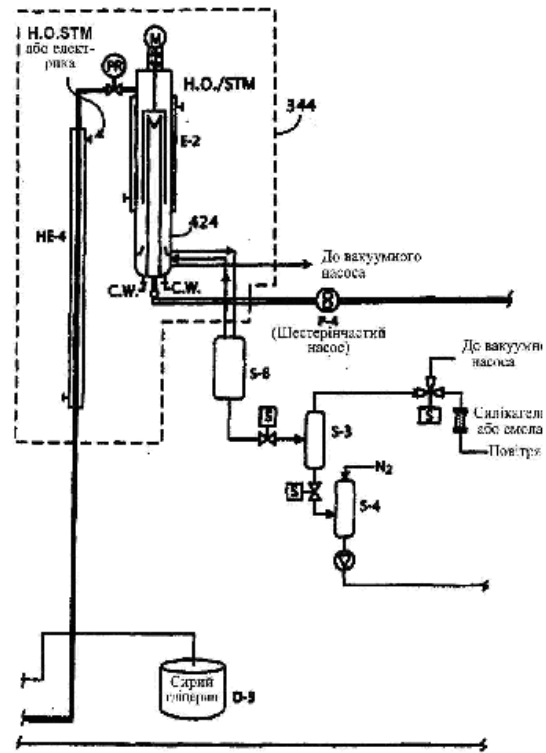
Фиг. 4С



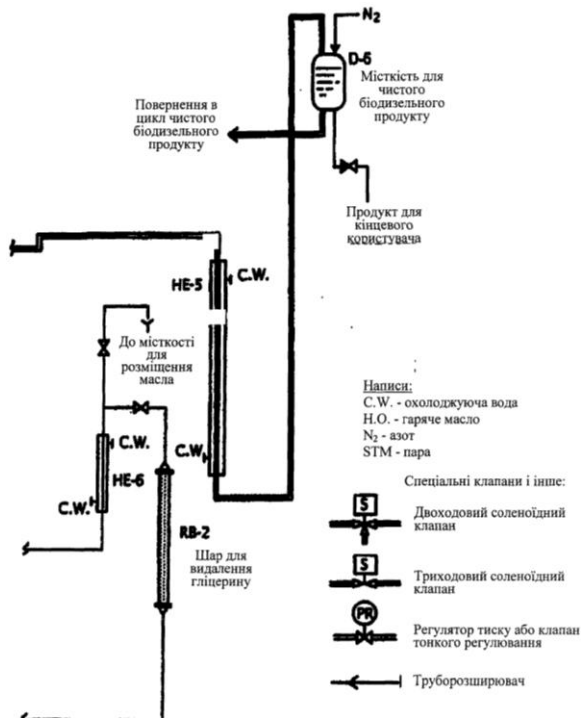
Фиг. 5А



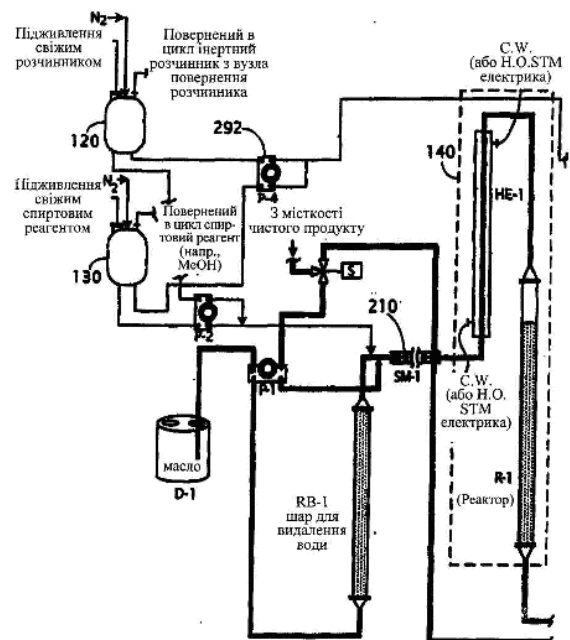
Фиг. 5B



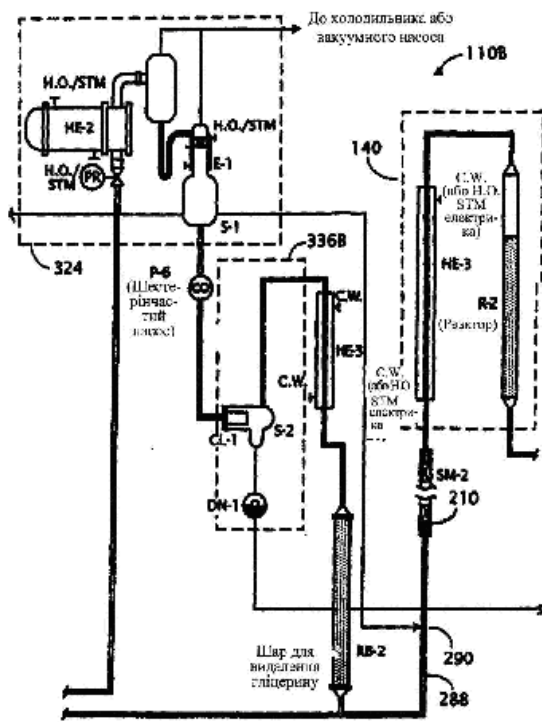
Фиг. 5C



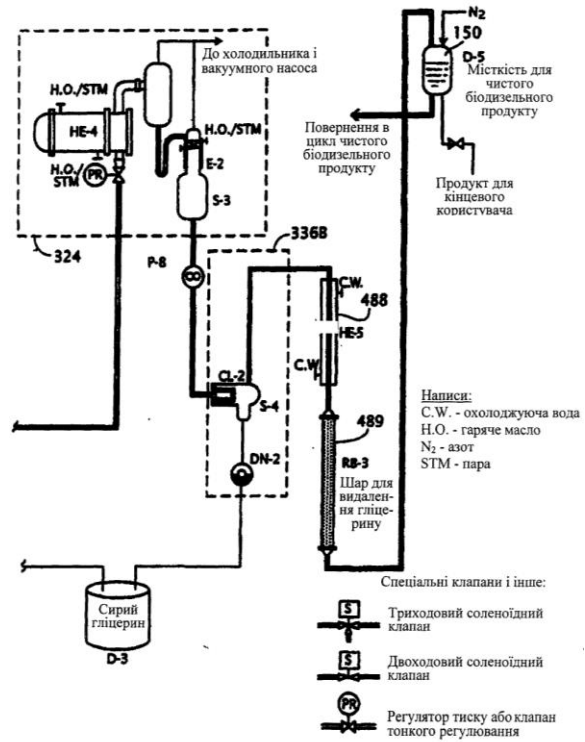
Фиг. 5D



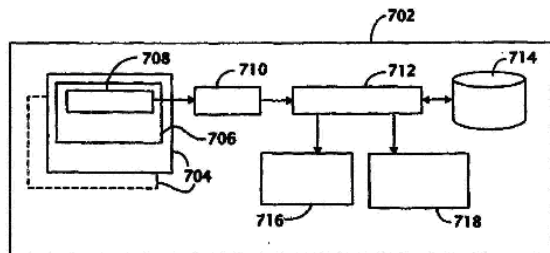
Фиг. 6A



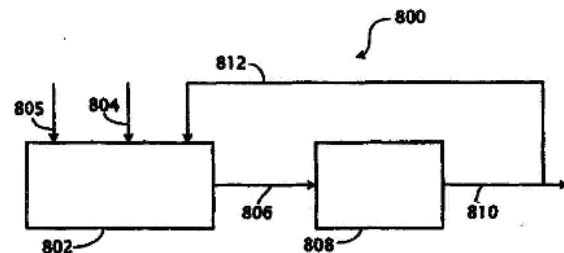
Фиг. 6B



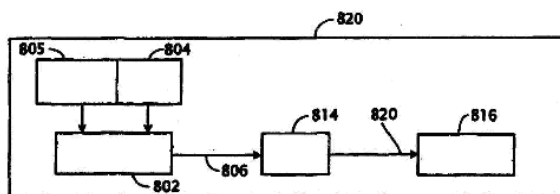
Фиг. 6C



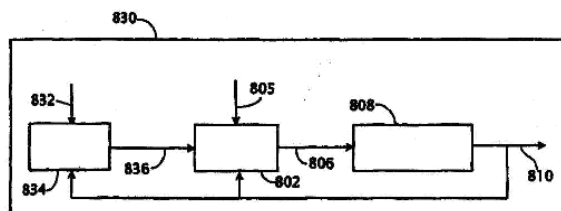
Фиг. 7



Фиг. 8



Фиг. 9



Фиг. 10