



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2010 00775

(22) Data de depozit: 31.08.2010

(41) Data publicării cererii:
30.07.2013 BOPI nr. 7/2013

(71) Solicitant:
• INCDO-INOE 2000, FILIALA INSTITUTUL
DE CERCETĂRI PENTRU
INSTRUMENTAȚIE ANALITICĂ,
STR.DONATH NR.67, CLUJ-NAPOCA, CJ,
RO

(72) Inventatori:
• ȘENILĂ LĂCRĂMIOARA, STR. BUCIUM
NR.1, BL.B1, AP.30, ET.7, CLUJ-NAPOCA,
CJ, RO;

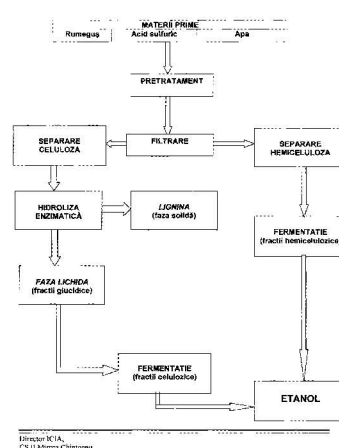
• GOG ADRIANA, STR.FLORILOR NR.184,
BL.C5, AP.51, FLOREȘTI, CJ, RO;
• ROMAN MARIUS, BD.MUNCII NR.87A,
AP.52, CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;
• ROMAN CECILIA, STR. PIAȚA ABATOR,
BL.B, AP.58, CLUJ-NAPOCA, CJ, RO

(54) TEHNOLOGIE DE OBTINERE BIOETANOL PRIN CONVERȘIA
DEȘEURILOR CELULOZICE PRIN METODA DE HIDROLIZĂ
ENZIMATICĂ URMATĂ DE PROCESUL DE FERMENTAȚIE

(57) Rezumat:

Prezenta invenție se referă la o tehnologie de obținere a bioetanolului prin hidroliză enzimatică, urmată de fermentația fracțiilor zaharoase din deșeuri celulozice, și cuprinde patru etape de conversie, constând din pretratarea deșeurilor prin autohidroliză în fază de vapori de apă, în prezență de H_2SO_4 catalizator, la 180...210°C și o presiune de 50...70 bari, timp de 10...15 min, pentru separarea celulozei de hemiceluloză, hidroliza enzimatică a fracției celulozice separate prin metoda de zaharificare, urmată de procesul de fermentație, pentru obținerea de monozaharide solubilizate și lignină solidă, fermentarea fracțiilor glucidice și hemicelulozice cu *Saccharomyces cerevisiae*, la pH de 4...6 și temperatură de 30...40°C, timp de 24...72 h, rezultând bioetanol care este distilat și anhidrizat.

Revendicări: 1
Figuri: 1



Cu începere de la data publicării cererii de brevet, cererea asigură, în mod provizoriu, solicitantului, protecția conferită potrivit dispozițiilor art.32 din Legea nr.64/1991, cu excepția cazurilor în care cererea de brevet de invenție a fost respinsă, retrasă sau considerată ca fiind retrasă. Întinderea protecției conferite de cererea de brevet de invenție este determinată de revendicările conținute în cererea publicată în conformitate cu art.23 alin.(1) - (3).



DESCRIERE

OFICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI	
Cerere de brevet de invenție	
Nr.	a 2010 00475
Data depozit 31-08-2010	

Invenția se referă la o tehnologie de obținere a unui combustibil din biomasa celulozică (deșeuri lemnoase) prin hidroliza enzimatică și fermentația fracțiilor zaharoase la bioetanol.

În străinătate există instalații industriale de producere a etanolului din biomasa de generația I. Etanolul este produs prin hidroliza enzimatică din trestia de zahăr, porumb, paie utilizând mai multe metode de pretratament și hidroliză enzimatică [1, 2].

Toate metodele descrise se bazează pe conversia microbiană a biomasei prin fermentare. Procesul de producere constă în conversia biomasei de generația I în zaharoze fermentabile, fermentarea zaharozelor la etanol și recuperarea alcoolului obținut. Producerea etanolului din deșeurile lemnoase este un proces mai complicat necesitând un proces suplimentar de pretratament pentru separarea celulozei de hemiceluloză și lignina, constituenții majoritari și de interes din compoziția masei lemnoase. Etanolul celulozic este produs prin tehnologii de obținere destinate unor instalații de capacitate mai redusă [3, 4].

În țară, după informațiile noastre nu s-a elaborat o tehnologie de obținere a bioetanolului prin hidroliza și fermentarea deșeurilor celulozice și nici nu există instalații industriale sau de capacitate mică care să funcționeze și să producă combustibil din deșeuri lemnoase.

Scopul prezentei invenții este obținerea bioetanolului din deșeurile celulozice prin patru etape de conversie: pretratarea deșeurilor celulozice prin autohidroliza în fază de vapori folosind catalizator acid pentru separarea celulozei de hemiceluloză, hidroliza enzimatică a fracției celulozice prin metoda de hidroliza enzimatică separat de procesul de fermentație, fermentarea fracțiilor hemicelulozice și celulozice la bioetanol și distilarea și anhidrificarea etanolului obținut.

Toate metodele descrise în literatură se bazează pe hidroliza enzimatică și fermentația fracției celulozice la etanol, fără să ia în calcul și conversia hemicelulozei la bioetanol.

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția este metoda de pretratament folosită, prin utilizarea unui reactor ce poate opera la temperaturi și presiuni ridicate, prin acest mod autohidroliza în fază de vapori poate rupe legăturile puternice dintre celuloză, hemiceluloză și lignină mult mai ușor decât prin folosirea de acizi sau baze. Metoda de pretratament cu abur duce la solubilizarea hemicelulozei în fracția lichidă datorită ușoarei solubilități în apă, pe când în fracția solidă se recuperează celuloza

Descrierea invenției

și lignina, insolubile în apă și solvenți. După etapele de hidroliză enzimatică, lignina este recuperată ca o pulbere de culoare închisă.

Pentru favorizarea procesului de pretratament este folosit un catalizator acid care catalizează reacția de autohidroliză cu abur, în acest fel este redusă temperatura și presiunea. Deoarece pretratamentul deșeurilor lemnoase are loc în prezența catalizatorului acid, cantitatea de catalizator este introdusă în sistem la reglarea pH-ului de 2. Apa introdusă în sistem acționează ca un acid la temperaturi ridicate. Pentru hidroliza celulozei s-a folosit hidroliza enzimatică cu ajutorul enzimelor celulazice ce pot degrada zaharozele la hexoze. Hexozele sunt fermentate cu ajutorul drojdiei la bioetanol.

În figura 1 este prezentată tehnologia de obținere a combustibilului de bioetanol din deșeurile celulozice (rumeguș) prin metoda de hidroliză enzimatică urmată de procesul de fermentație.

Pretratamentul deșeurilor celulozice constă în autohidroliza a „m” g lemn (rumeguș), 175 ml apă, catalizator H_2SO_4 pH 2, încălzit la 180...210°C, presiunea de 50...70 bari pentru un timp de rezidență de 10...15 minute. S-a stabilit compoziția deșeurilor celulozice pentru a vedea procentul de celuloză și hemiceluloză din rumegușul.

Se formează două faze: faza lichidă și faza solidă.

În faza lichidă se solubilizează hemiceluloza, în faza solidă rămâne celuloza și lignina.

Metoda de hidroliză enzimatică a celulozei urmată de fermentația zahărului hexozic la bioetanol cu ajutorul unor complexe enzimatică conținând mai multe activități enzimatică: exoglucanaze, endoglucanaze, hemi-celulaze și β -glucosidaze.

La „m” g fază solidă uscată se adaugă V ml acetat de sodiu 0,1M. pH-ul soluției este reglat la 4,8...5,5 cu acid sulfuric, temperatura de 50...55°C, timp de agitare 24...72h. La pH-ul și temperatura de activare a enzimei este adăugat V ml Accellerase™ 1500 (dozare 0,5 ml/g substanță uscată).

Lignina este recuperată din sistem prin filtrarea de fracția lichidă care are solubilizate hexozele obținute în urma hidrolizei.

Fermentația alcoolică a fracției lichide care are solubilizate hexozele, precum și fermentarea fracției lichide rezultate după pretratament are loc cu *Saccharomyces cerevisiae*.

La V ml lichid fermentabil se adaugă nutrienți și inoculum (suspensia apoasă a drojdiei). Se ajustează pH-ul la 4...6, temperatura de 30...40°C, timp de fermentație de 36...96 ore.

Randamentul de bioetanol se calculează, având în vedere următoarele: 1 kg de glucoză produce 0,511 kg etanol.

$$\text{Randament etanol din celuloză și hemiceluloză} = TSC^* \times 0.51 + TSH^* \times 0.5$$

TSC* = Zahărul total din celuloză (g/100 g materie primă)

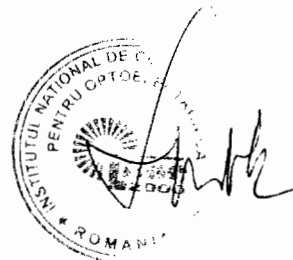
TSH* = Zahărul total din hemiceluloză (după pretratament) (g/100 g materie primă).

1. Barbara Elvers, *Handbook of Fuels: Energy Sources for Transportation*, 2008, Wiley-VCH Verlag GmbH. & Co. KGaA, Weinheim, pag. 97-175.
2. David M. Mousdale, *Biofuels: Biotechnology, chemistry and sustainable development*, 2008, CRC Press Taylor & Francis Group, London, pag. 49-86.
3. Lucas Reijnders, Mark A.J. Huijbregts, *Biofuels for Road Transport*, 2009, Springer-Verlag London Limited, Germany, pag. 12-35
4. Ayhan Demirbas, *Biodiesel: A Realistic Fuel Alternative for Diesel Engines*, 2008, Springer-Verlag London Limited, London, pag. 39-105.



REVENDICARE

Tehnologie de obținere a bioetanolului ca și combustibil din biomasa celulozică prin metoda de hidroliza enzimatică urmată de procesul de fermentație **caracterizată prin aceea că** are la bază reacția de separare a celulozei de hemiceluloză prin metoda de pretratament de autohidroliză în fază de vapori catalizată de acid (pH 2, temperatura 180...210°C, presiunea 50...70 bari, timp de rezidență de 10...15 minute), urmată de hidroliza enzimatică a fracției celulozice separată ca și fracție solidă prin metoda de zaharificare urmată de procesul de fermentație (pentru obținerea de monozaharide solubilizate în fracția lichidă și recuperarea ligninei în faza solidă), în final fermentarea fracțiilor glucidice și a fracțiilor hemicelulozice (amestec de pentoze și hexoze) cu *Saccharomyces cerevisiae* la bioetanol (pH-ul la 4...6, temperatura de 30...40°C, timp de fermentație de 24...72 ore).

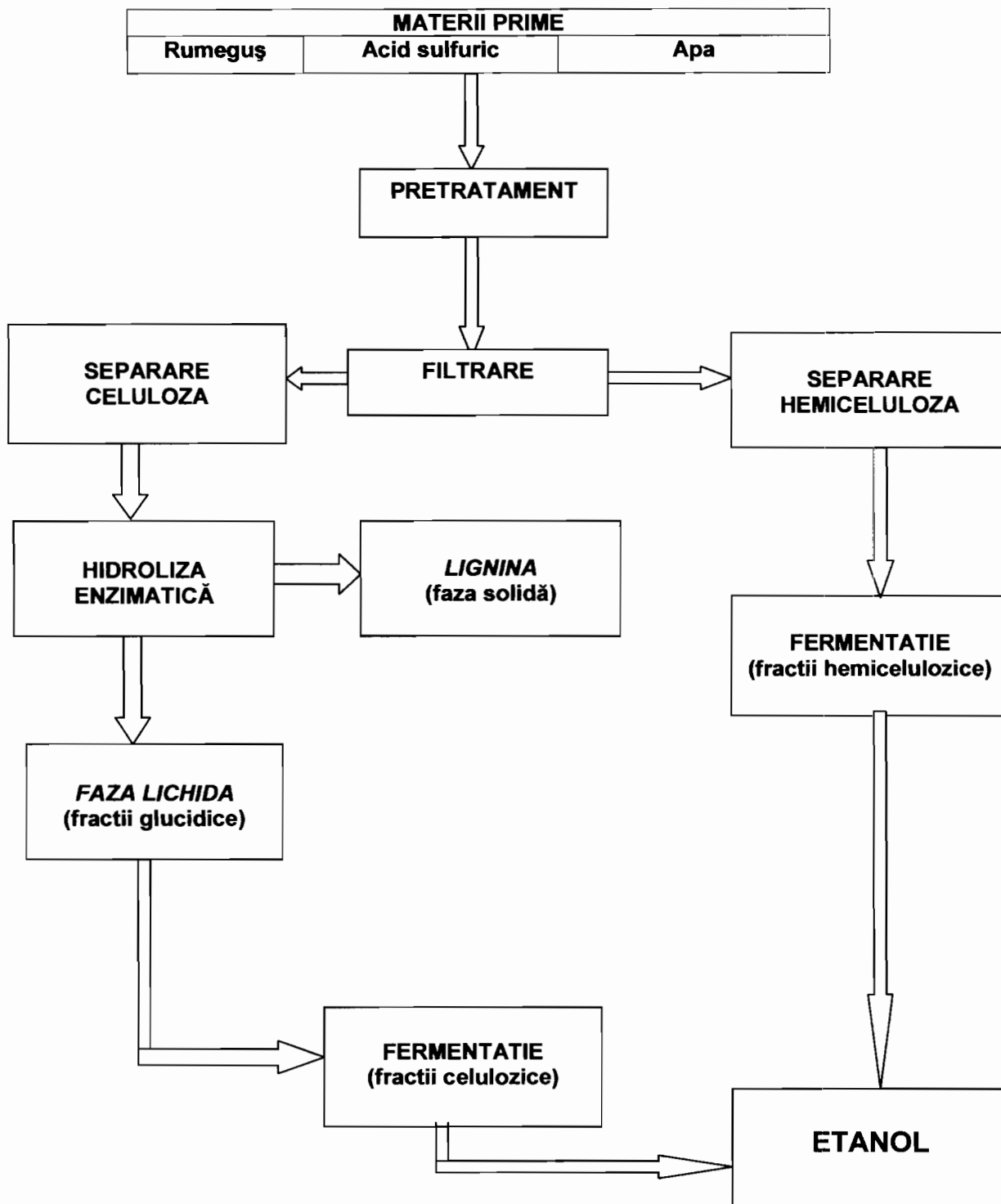


DESENE

Fig. 1 Schema tehnologie de obținere bioetanol prin conversia deseurilor celulozice prin metoda de hidroliza enzimatica urmată de procesul de fermentație



**Fig. 1 SCHEMA TEHNOLOGIE DE OBȚINERE BIOETANOL PRIN
CONVERSIA DESEURILOR CELULOZICE PRIN METODA DE
HIDROLIZA ENZIMATICA URMATA DE PROCESUL DE
FERMENTAȚIE**



Director ICIA,
CS II Mircea Chintoanu

