



(12)

## BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2010 00619**

(22) Data de depozit: **15.07.2010**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30.08.2013** BOPI nr. **8/2013**

(41) Data publicării cererii:  
**30.03.2012** BOPI nr. **3/2012**

(73) Titular:

• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE  
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU  
ELECTROCHIMIE ȘI MATERIE  
CONDENSATĂ - INCEMC - TIMIȘOARA,  
STR.DR.AUREL PĂUNESCU PODEANU  
NR.144, TIMIȘOARA, TM, RO**

(72) Inventatori:

• **SEGNEANU ADINA-ELENA,  
STR.MARTIR I.STANCIU NR.8, AP.12,  
TIMIȘOARA, TM, RO;**  
• **BALCU IONEL, CALEA ARADULUI NR.10,  
AP.59, TIMIȘOARA, TM, RO;**

• **MACARIE AMALIA CORINA,  
STR.ANDREI MUREȘANU NR.11,  
BAIA MARE, MM, RO;**  
• **MIRICA MARIUS CONSTANTIN,  
CALEA LUGOJULUI NR.4, BL.C 13, SC.A,  
AP.5, TIMIȘOARA, TM, RO;**  
• **IORGA MIRELA IOANA,  
STR.MARTIR ANTON FLORIAN, BL.C 11,  
SC.C, AP.1, TIMIȘOARA, TM, RO;**  
• **POP RALUCA OANA, STR.BOCȘA NOUĂ  
NR.12, BOCȘA, CS, RO;**  
• **PETER FRANCISC, CALEA MARTIRILOR  
NR.33 A, AP.8, TIMIȘOARA, TM, RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:

**WO 2009/102256 A2; RO 117804 B**

(54) **PROCEDEU DE TRATARE A UNEI BIOMASE  
LIGNOCELULOZICE**



# RO 127196 B1

1           Invenția se referă la un procedeu de tratare a unei biomase lignocelulozice, utilizată  
la obținerea unui combustibil bioetanol.

3           Biomasa lignocelulozică reprezintă o sursă, practic nelimitată și extrem de avanta-  
joasă, de zaharide: celuloză și hemiceluloză. Din materialele lignocelulozice, se obține etanol  
5 prin celuloză (hidroliză și fermentare) sau prin intermediul unor procedee chimice: gazei-  
ficare și fermentare sau reacție catalitică. Biomasa constituie materia primă pentru producția  
7 la scară largă a biocombustibililor ecologici sau a altor compuși chimici. Reziduurile din agri-  
cultură (tulpini de porumb, grâu), silvicultură (rumeguș, așchii), deșeurile municipale (hârtie,  
9 carton), diverse deșeuri industriale, precum și plantele fibroase și lemnoase constituie o  
sursă abundentă și ieftină de celuloză.

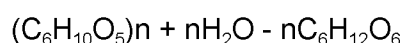
11           La producerea bioetanolului din biomasa lignocelulozică, este necesară scindarea  
(hidroliza) chimică sau enzimatică a carbohidraților și fermentarea acestora cu ajutorul micro-  
13 organismelor.

15           În mod obișnuit, fracționarea (pretratarea) biomasei se realizează prin metode  
chimice, fizice (căldură, presiune, hidroliză acidă, tratare în mediu bazic, expandarea fibrelor  
cu amoniac, expandare cu aburi, oxidare în mediu alcalin, tratare cu ozon, diverși solvenți)  
17 sau biologice [Badger, P. C., *Ethanol from cellulose: a general review*. P. 17-21. In: J. Janick  
and A. Whipkey (eds.), *Trends in new crops and new uses*. ASHS Press, Alexandria, VA.,  
19 2002, B. Foody, J. S. Tolan, J. D. Bernstein, P. Foody Sr., *Pretreatment process for  
conversion of cellulose to fuel ethanol*, *US Patent* Issued on July 18, 2000].

21           Rolul fracționării (pretratarei) este de a maximiza randamentul în monozaharidele fer-  
mentabile din structura celulozei și hemicelulozei, și, implicit, de creștere a vitezei de hidro-  
23 liză. În această etapă, are loc solubilizarea totală sau parțială a ligninei și a hemicelulozei.  
Scopul acestei etape este de a distruge sau îndepărta piedicile structurale și de compoziție  
25 ce pot fi implicate în procesul de hidroliză, precum și de a îmbunătăți viteza de hidroliză a  
enzimelor și de a mări randamentul de obținere a zaharurilor fermentabile din celuloză sau  
27 hemiceluloză, astfel pretratamentul alterează structura celulozică a biomasei, pentru a facilita  
accesul enzimei la conversia carbohidraților polimer în zaharuri fermentabile.

29           După pretratare, are loc hidroliza celulozei și hemicelulozei, pentru a desface mole-  
culele de celuloză în zaharuri fermentescibile, urmată de separarea soluției de zahăr din  
31 materialul rezidual (lignina), fermentarea, sub acțiunea diverselor tipuri de microorganisme,  
a soluției de zaharide și distilarea bioetanolului rezultat.

33           În etapa de hidroliză celuloza este scindată în glucoză:



35           Transformarea celulozei în etanol se bazează pe hidroliza fracțiunilor de hemicelu-  
loză și celuloză (reprezentând în jur de 70% din materialul lemnos), pentru a pune în libertate  
37 monozaharide fermentescibile (hexoze și pentoze).

39           Eficiența și costul enzimelor provenite de la diverse tipuri de microorganisme, din  
etapa de fermentare, influențează productivitatea bioetanolului.

41           Când hidroliza are loc fără etapa de pretratare, randamentul este de 20%. Dacă se  
folosește etapa de pretratare, randamentul hidrolizei crește până la 90% [R. Purwadi,  
43 *Continuous Ethanol Production from Dilute-acid Hydrolyzates: Detoxification and  
Fermentation Strategy*, *Ph. D. Thesis*, Chalmers Univ., Göteborg, Swedwn 2006; Karimi K,  
45 *Ethanol production from dilute-acid pretreated rice straw by  
simultaneous saccharification and fermentation with Mucor indicus, Rhizopus oryzae, and  
Saccharomyces cerevisiae*, *Enzyme and Microbial Technology* 40:138-44, 2006; Greer, D.,  
47 *Creating Cellulosic Ethanol: Spinning Straw into Fuel*, BioCycle, 2005].

# RO 127196 B1

În documentul **WO 2009/102256 A2**, se prezintă o metodă de obținere a etanolului, în care există o fază de pretratare acidă a biomasei, fază ce ajută la creșterea randamentului de obținere a etanolului. De asemenea, brevetul **RO 117804 B** prezintă un procedeu de producere a etanolului din componentul celulozic al deșeurilor urbane solide, în care componentul celulozic a fost defibrat, procedeu care cuprinde etapele de: a) tratare a componentului celulozic defibrat cu acid sulfuric concentrat, în raport de 1:1 în greutate, la 30...80°C, pentru a se obține un amestec hidrolizat parțial; b) diluare a amestecului hidrolizat parțial cu apă la o temperatură de 80...100°C, pentru a se obține un amestec diluat ce conține 2 până la 6 părți apă la o parte de amestec hidrolizat parțial, părțile fiind exprimate în greutate; c) agitare a amestecului diluat, pentru a se obține un material digestat; d) eliminare a solidelor din amestecul digestat prin filtrare, pentru a se obține un filtrat; e) separare a filtratului într-o soluție ce conține acid și o soluție ce conține zaharuri; f) concentrare a soluției ce conține zaharuri până la 12...14% zaharuri; g) ajustare a pH-ului soluției concentrate ce conține zaharuri la valoarea de 6; h) fermentare cu drojdie, a soluției obținută în etapa (g), pentru a se obține un must de bere; i) îndepărtare a drojdiei din mustul de bere, pentru a se obține un must de bere filtrat, și j) recuperarea etanolului din mustul de bere.

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă din elaborarea condițiilor de procedeu pentru obținerea lignocelulozei, având o structură care permite creșterea accesului enzimelor la polimeri de carbohidrați.

Procedeu de tratare a unei biomase lignocelulozice, utilizată la obținerea unui combustibil bioetanol, conform invenției, constă din faptul că se hidrolizează enzimatic 80...90% material lignocelulozic, ales dintre lemn de esență tare, lemn de esență moale și lignoceluloză ierboasă, într-un mediu slab acid sau bazic, cu 10...20% soluție 0,1 N de HCl sau 1% de NaOH, la o temperatură de -70°C...0°C și o presiune de până la 760 torri, într-un interval de timp de 1...24 h, din care se obține un produs cu un conținut de 55...75% homopolimeri de tip celuloză și hemiceluloză, și monozaharide de tip pentoze și hexoze.

Prin aplicarea invenției, se obțin următoarele avantaje:

- utilizarea exclusivă a unor reactivi ieftini;
- desfășurarea procesului într-o singură etapă;
- randament ridicat de obținere a monozaharidelor (pentoze și hexoze) din lignoceluloză;
- cost redus;
- nu necesită recuperarea acidului.

În continuare, se descrie invenția, în legătură cu fig. 1 și 2, care reprezintă:

- fig 1, schema generală a procesului de pretratare a biomasei lignocelulozice;
- fig 2, schema tehnologică a procedurii de obținere a bioetanolului, conform invenției.

Procesul de pretratare a biomasei lignocelulozice, conform invenției, este caracterizat prin eficiență și ingeniozitate, datorită faptului că biomasa pretratată asigură creșterea randamentului hidrolizei enzimatice și, în același timp, permite fracționarea cu randamente comparabile a tuturor tipurilor de biomasă, comparativ cu procedeele de pretratare cunoscute. O pretratare eficientă este caracterizată de mai multe criterii. Se evită astfel nevoia de a reduce dimensiunea particulelor de biomasă, păstrează fracțiunile de pentoze (hemiceluloză), limitează formarea produșilor de degradare care inhibă creșterea de microorganisme fermentative, minimizează cererile de energie și a costurilor.

Etapă de pretratare este absolut esențială, pentru obținerea bioetanolului prin fermentarea biomasei, întrucât aceasta reprezintă aproximativ 30% din costul total al etanolului.

# RO 127196 B1

1 În etapa de fracționare (pretratere), are loc solubilizarea totală sau parțială a celulozei și hemicelulozei, conform fig. 1.

3 S-a demonstrat că alegerea metodei de pretratere influențează în mod semnificativ  
5 eficiența și configurația ulterioară a procesului tehnologic. Studii recente au arătat că  
7 pretratarea definește gradul și costul la care carbohidrații celulozei sau hemicelulozei pot  
9 fi convertiți la bioetanol. Procedeele conform invenției au fost folosite pentru testarea eficienței  
asupra a trei tipuri diferite de biomasă lignocelulozică: lemn de esență tare, lemn de esență  
moale și lignoceluloză ierboasă. În toate cazurile, s-au obținut rezultate foarte bune în etapa  
de hidroliză enzimatică.

Se dau, în continuare, 3 exemple de realizare a invenției.

11 **Exemplul 1.** Se cântărește, la balanță, 1 g material lignocelulozic de tip lemn de  
esență tare (stejar), peste acest substrat, se adaugă 10 ml soluție HCl 0,1 N sau NaOH 1%.  
13 și se omogenizează, apoi se lasă la temperatură de până la 0°C și presiune de până la  
760 torri, într-un interval de timp de 1...24 h.

15 Rezultate: un produs având conținut de 55...75% homopolimeri (de tip celuloză și  
17 hemiceluloză), precum și monozaharide (pentoze și hexoze), care conduc la un randament  
de 75...90% al hidrolizei enzimatică.

19 **Exemplul 2.** Se cântărește, la balanță, 1 g material lignocelulozic de tip lemn de  
esență moale (brad), peste acest substrat, se adaugă 10 ml soluție HCl 0,1 N sau NaOH 1%  
și se omogenizează, apoi se lasă la temperatura de până la 0°C și presiune de până la  
21 760 torri, într-un interval de timp de 1...24 h.

23 Rezultate: un produs având conținut de 55...75% homopolimeri (de tip celuloză și  
hemiceluloză), precum și monozaharide (pentoze și hexoze), care conduc la un randament  
de 75...90% al hidrolizei enzimatică.

25 **Exemplul 3.** Se cântărește, la balanță, 1 g material lignocelulozic de tip lignoceluloză  
ierboasă (cânepă), peste acest substrat se adaugă 10 ml soluție HCl 0,1 N sau NaOH 1%  
27 și se omogenizează, apoi se lasă la temperatura de până la 0°C și presiune de până la  
760 torri, într-un interval de timp de 1...24 h.

29 Rezultă un produs având conținut de 55...75% homopolimeri (de tip celuloză și hemiceluloză),  
precum și monozaharide (pentoze și hexoze), care conduc la un randament de  
31 75...90% al hidrolizei enzimatică.

# RO 127196 B1

## Revendicare

1

Procedeu de tratare a unei biomase lignocelulozice, utilizată la obținerea unui combustibil bioetanol, **caracterizat prin aceea că se hidrolizează enzimatic 80...90% material lignocelulozic**, ales dintre lemn de esență tare, lemn de esență moale și lignoceluloză ierboasă, într-un mediu slab acid sau bazic, cu 10...20% soluție 0,1 N de HCl sau 1% de NaOH, la o temperatură de -70°C...0°C și o presiune de până la 760 torri, într-un interval de timp de 1...24 h, din care se obține un produs cu un conținut de 55...75% homopolimeri de tip celuloză și hemiceluloză, și monozaharide de tip pentoze și hexoze.

3

5

7

9

(51) Int.Cl.

C10L 1/06 (2006.01),

C08H 6/00 (2010.01),

D21C 5/00 (2006.01)

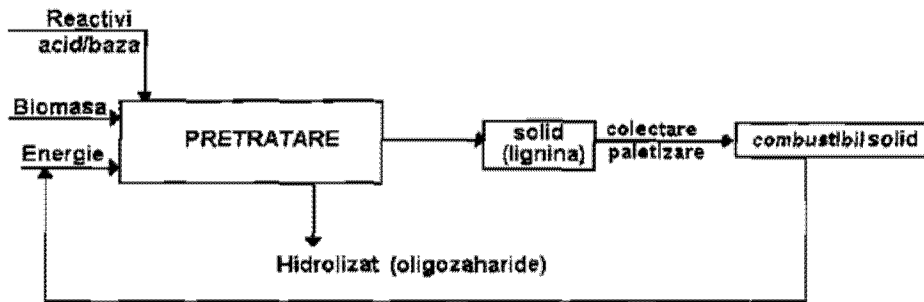


Fig. 1

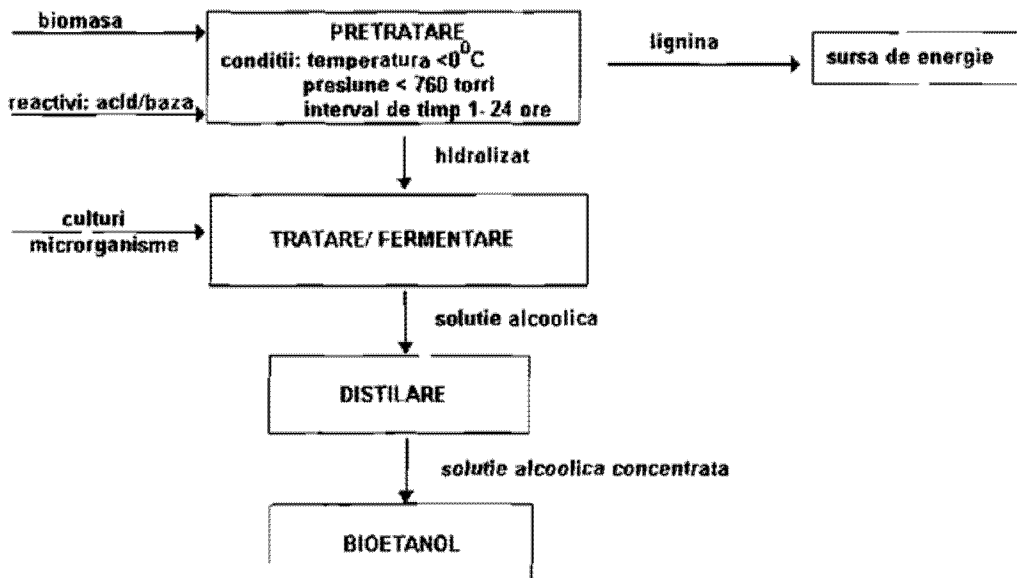


Fig. 2

