



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2010 00774**

(22) Data de depozit: **31.08.2010**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30.04.2014** BOPI nr. **4/2014**

(41) Data publicării cererii:
30.04.2012 BOPI nr. **4/2012**

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

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

• **GOG ADRIANA, STR.FLORILOR NR.184,
BL.C 5, AP.51, FLOREȘTI, CJ, RO;**
• **ROMAN MARIUS, BD.MUNCII NR.87 A,
AP.52, CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;**
• **ROMAN CECILIA, PIAȚA ABATOR, BL.B,
AP.58, CLUJ-NAPOCA, CJ, RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
WO 2009/102256 A2; WO 01/32715 A1

(54) **PROCEDEU DE OBTINERE A BIOETANOLULUI DIN
DEȘEURI CELULOZICE**



1 Invenția se referă la un procedeu de obținere a bioetanolului din deșeuri celulozice
prin hidroliză enzimatică și fermentația fracțiilor zaharoase.

3 În stadiul tehnicii, există instalații de producere biocombustibili de generația I, ce includ
etanolul obținut din porumb și sfeclă de zahăr și biodieselul. Însă nu există instalații industriale
5 de producere bioetanol din biomasă celulozică, în special din rumeguș. Bioetanolul este produs
prin fermentarea zaharurilor obținute din cereale, care sunt hidrolizate enzimatic la
7 monozaharide, iar apoi fermentate, cu ajutorul drojdiilor la bioetanol. Există instalații de
capacitate mai redusă care produc biocombustibil prin diferite metode. [Ashok Pandey, *Handbook*
9 *of plant - based biofuels*, 2009, CRC Press, Taylor SFrancis Group, London, pag.57-159; Caye
M. Drapcho, Nghiem Phu Nhuan, Terry H. Walker, *Biofuels Engineering process technology*,
11 2008, The McGraw-Hill Companies, Inc., USA, pp 105-158].

13 Producerea etanolului din deșeurile lemnoase este un proces mai complicat,
necesitând un proces suplimentar de pretratament, pentru separarea celulozei de hemiceluloză
și lignină, constituenții majoritari și de interes din compoziția masei lemnoase.
15 Etanolul celulozic este produs prin tehnologii de obținere destinate unor instalații de
capacitate mai redusă [Lucas Reijnders, Mark A. J. Huijbregts, *Biofuels for Road Transport*,
17 2009, Springer-Verlag London Limited, Germany, pag. 12-35; Ayhan Demirbas, *Biodiesel:
A Realistic Fuel Alternative for Diesel Engines*, 2008, Springer-Verlag London Limited,
19 London, pag. 39-105].

21 Se cunosc diferite metode de obținere a etanolului. Una dintre aceste metode se
referă la obținerea etanolului din biomasă lignocelulozică, în care după faza de pretratere,
fazele de hidroliză și fermentare au loc simultan la o temperatură de 30...37°C, la un pH de
23 4,8...6, în prezență de *Saccharomyces cerevisiae*, fiind urmate de distilarea și deshidratarea
etanolului obținut. Într-o altă metodă, fazele de hidroliză și fermentare au loc separat. În
25 această variantă, pretraterea are loc cu soluție de acid la un pH de 0,5...5,5 sau 1,5...2,3 sau
0,5...2. Acidul mineral folosit poate fi ales dintre acidul clorhidric, acidul fosforic, acidul azotic
27 și acid fluorhidric. Faza de hidroliză acidă are loc la temperatura de 160...240°C, la o
presiune de 6...34 bari, timp de 1...60 min, iar faza de fermentare alcoolică are loc în
29 prezență de *Saccharomyces cerevisiae*, la o temperatură de 30...37°C și la un pH de 4,8...6
(WO 2009/102256 A2).

31 Din literatura de specialitate, se mai cunoaște un procedeu pentru obținerea de
produse organice din lignoceluloză, care cuprinde tratarea biomasei cu una sau mai multe
33 faze de hidroliză acidă diluată și tratarea părții solide rezultată din hidroliza acidă prin
delignificare alcalină. Prima fază de hidroliză acidă diluată are loc cu 0,4% acid, la o
35 temperatură de 180°C, timp de 5 min, iar a doua fază de hidroliză acidă are loc în prezență
de 2% acid, la o temperatură de 210, timp de 7 min. Faza de fermentare poate avea loc și
37 în prezență de *Saccharomyces cerevisiae* (WO 01/32715 A1).

39 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.

41 Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în stabilirea fazelor și condițiilor
tehnologice de desfășurare a unui procedeu pentru obținerea unui combustibil din biomasă
43 celulozică.

45 Procedeu de obținere a bioetanolului din deșeuri celulozice prin metoda de hidroliză
enzimatică, conform invenției, constă din separarea celulozei de hemiceluloză prin
47 autohidroliză în fază de vapori, în cataliză acidă la pH 2...4, la o temperatură de 180...210°C,
la o presiune de 50...70 bari, cu un timp de rezidență de 10...15 min, după care faza lichidă,
conținând hemiceluloză, este separată, iar fracțiile zaharoase conținute în faza solidă sunt

RO 127297 B1

hidrolizate cu enzime și fermentate simultan cu drojdia <i>Saccharomyces cerevisiae</i> , la pH 4,8...5,5, la o temperatură de 30...40°C, timp de hidroliză și fermentație de 24...72 h, rezultând bioetanol cu o aciditate totală de 0,005...0,0007% m/m și o densitate la 20°C de 0,788...0,790 g/cm ³ .	1
Invenția prezintă următoarele avantaje:	5
- convertește atât hemiceluloza, cât și celuloza la bioetanol;	
- folosește o metodă ecologică de pretratament;	7
- reduce timpul de procesare prin combinarea a două procese (zaharificarea și fermentarea) într-unul singur.	9
În figură este prezentată tehnologia de obținere a bioetanolului prin conversia deșeurilor celulozice prin procesul de zaharificare și fermentare simultană.	11
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.	13
Scopul prezentei invenții este obținerea bioetanolului din deșeurile celulozice prin trei etape de conversie: pretratarea deșeurilor celulozice prin autohidroliza în fază de vapori, folosind catalizator acid pentru separarea celulozei, zaharificare și fermentare simultană a fracției celulozice la bioetanol și distilarea și anhidrificarea etanolului obținut. Toate metodele descrise în literatură pentru conversia deșeurilor celulozice se bazează pe patru etape de conversie: pretratament, hidroliza enzimatică, fermentația și recuperare/distilare etanol. Această metodă nou propusă combină două procese într-un singur proces. Se cunoaște că fiecare proces are loc la temperatura optimă, combinarea celor două procese duce la reducerea timpului de procesare. Această metodă mai ia în calcul și conversia hemicelulozei la bioetanol.	15
Problema pe care o rezolvă invenția este metoda de pretratament și temperatura optimă de hidroliză și fermentație. Metoda de pretratament folosită la ruperea legăturilor din deșeul celulozic prin folosirea unei metode fizico-chimică de explozie în fază de vapori, prin utilizarea unui reactor ce poate opera la temperaturi și presiuni ridicate, proces ce reduce mult folosirea de compuși chimici. Metoda de pretratament folosită reduce timpul de pretratament, la timp de ordinul minutelor, 1...15 min față de 5...6 h cât ar dura obișnuit în cazul pretratamentului chimic cu acizi.	17
După etapa de pretratament, celuloza este recuperată în fracția solidă alături de care se mai găsește lignina, în fracția lichidă se regăsește hemiceluloza care poate fi supusă direct fermentației cu <i>Saccharomyces cerevisiae</i> , drojdie care fermentează doar hexozele. Pentru reducerea timpului de pretratament și mai mult, se folosește un catalizator acid care catalizează autohidroliza cu abur, reducând în acest fel temperatura și presiunea.	19
Folosirea unor temperaturi și presiuni foarte ridicate duc la descompunerea hemicelulozei și a unei părți din lignină în inhibitori care opresc reacțiile ulterioare procesului. Zaharificarea simultană cu fermentația fracției celulozice are loc în același vas de reacție, în prezența celulazelor și a drojdiei.	21
În continuare, se dă un exemplu de realizare a invenției.	23
Pretratamentul deșeurilor celulozice constă în autohidroliza a „m” g lemn (rumeguș), 175 ml apă, catalizator H ₂ SO ₄ , pH 2, încălzit la 180...210°C, presiunea de 50...70 bari, pentru un timp de rezidență de 10...15 min. S-a stabilit compoziția deșeurilor celulozice, pentru a vedea procentul de celuloză și hemiceluloza din rumegușul.	27
Se formează două faze: faza lichidă și faza solidă.	29
În faza lichidă, se solubilizează hemiceluloza care este supusă direct fermentației cu <i>Saccharomyces cerevisiae</i> , în faza solidă, rămân celuloza și lignina.	31

RO 127297 B1

1 Zaharificarea simultan cu fermentația are loc în același vas de reacție în care sunt
introduse complexele enzimaticice și drojdia de bere.

3 La „m” g fază solidă uscată, se adăugă V ml citrat de sodiu 0,05 M. pH-ul soluției este
reglat la 4,8...5,5 cu acid sulfuric, temperatura de 30...40°C, timp de agitare 24...72 h.
5 Reacția începe prin adăugarea nutrienților, drojdia de bere, în final se adaugă V ml
*Accellerase*TM 1500 și V ml *Accellerase*^R BG. La pH-ul și temperatura de activare a enzimei
7 este adăugat V ml *Accellerase*TM 1500 (dozare 0,5 ml/g substanță uscată) și V ml
Accellerase^R BG (dozare 0,3 ml/g substanță uscată), rezultând bioetanolul.

9 Bioetanolul obținut a fost analizat în vederea determinării caracteristicilor
fizico-chimice pe care trebuie să le îndeplinească un combustibil pentru certificarea calității
11 în conformitate cu standardul european EN 15376 [STAS SR EN 15376, 2008 - *Carburanți
pentru automobile, Etanol - component de amestec pentru benzină, Specificații și metode
13 de încercare*]. Bioetanolul a fost analizat în vederea determinării conținutului de:

- 15 - etanol: 98,7...98,9% (m/m);
- metanol: 0,002...0,1% (m/m);
- apa: 0,02...0,3% (m/m);
- 17 - aciditate totală: 0,005...0,0007% (m/m);
- ester: 0,01...0,03% (m/m);
- 19 - densitate: 0,788...0,790 (20°C, g/cm³).

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

23 unde:
Randament etanol din celuloză și hemiceluloză = TSC* x 0,51 + TSH* x 0,5

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

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

RO 127297 B1

Revendicare

1

Procedeu de obținere a bioetanolului din deșeuri celulozice prin metoda de hidroliză enzimatică, **caracterizat prin aceea că se separă celuloza de hemiceluloză prin auto-hidroliză în fază de vapori, în cataliză acidă la pH 2...4, la o temperatură de 180...210°C, la o presiune de 50...70 bari, cu un timp de rezidență de 10...15 min, după care faza lichidă, conținând hemiceluloză, este separată, iar fracțiile zaharoase conținute în faza solidă sunt hidrolizate cu enzime și fermentate simultan cu drojdia *Saccharomyces cerevisiae* la pH 4,8...5,5, la o temperatură de 30...40°C, timp de hidroliză și fermentație de 24...72 h, rezultând bioetanol cu o aciditate totală de 0,005...0,0007% m/m și o densitate la 20°C de 0,788...0,790 g/cm³.**

3
5
7
9
11

