



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2010 00966

(22) Data de depozit: 12.10.2010

(41) Data publicării cererii:  
30.05.2012 BOPI nr. 5/2012

(71) Solicitant:  
• INSTITUTUL NAȚIONAL DE  
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU  
ELECTROCHIMIE ȘI MATERIE  
CONDENSATĂ - INCEMC TIMIȘOARA,  
STR. DR. A. 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;  
• MIRICĂ MARIUS CONSTANTIN,  
CALEA LUGOJULUI NR.4, BL.C13, SC.A,  
AP.5, TIMIȘOARA, TM, RO;  
• IORGA MIRELA IOANA,  
STR. MARTIR ANTON FLORIAN, BL.C11,  
SC.C, AP.1, TIMIȘOARA, TM, RO;  
• GHERMAN VASILE DANIEL,  
STR. EUGEN CUTEANU NR.13, BL.D2,  
AP.12, TIMIȘOARA, TM, RO;  
• FRANCISC PETER, CALEA MARTIRILOR  
NR.33A, AP.8, TIMIȘOARA, TM, RO

(54) PROCEDEU DE OBȚINERE A BIOETANOLULUI DIN  
BIOMASĂ

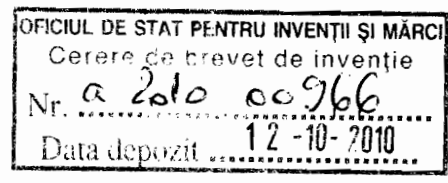
(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unui combustibil bioetanol. Procedeu conform invenției constă din pretratarea a 85...95% substrat ligno-celulozic cu o soluție de NaOH 2%, acid sulfuric 40% sau acid fosforic, într-o autoclavă, la presiune de 2 bari, timp de 30 min, după care se spală cu 12 volume de apă și se neutralizează cu carbonat de sodiu, pentru a îndepărta compușii chimici inhibitori, biomasa astfel tratată se hidrolizează în mediu slab acid cu o soluție 0,82% de HCl, la o temperatură de minimum 100°C, timp de 10...60 min, rezultând o soluție de hidrolizat, conținând 53...95% amestec de monozaharide

fermentabile, din care se separă lignina și soluția se pune în contact cu 10...100 μl microorganisme de fermentație tip celulaze, din enzima *Tricoderma viridae*, timp de 96 h, la o temperatură de 50°C, într-un mediu de reacție cu un pH=2...6, rezultând o soluție conținând 50...75% bioetanol cu puritate de 98...99,5%, cu un conținut energetic de 30 MJ/KG și o cifră octanică 89...100.

Revendicări: 1  
Figuri: 1





**PROCEDEU DE OBȚINERE A BIOETANOLULUI DIN BIOMASĂ**

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unui combustibil bioetanol din biomasa lignocelulozică.

Este cunoscut că biomasa constituie materia primă pentru producția pe scară largă a biocombustibililor ecologici sau a altor compuși chimici iar subprodusele sau deșeurile rezultate din activități agricole sau industriale și care conțin celuloză (paie, coceni, hârtie etc) reprezintă o sursă importantă de energie nevalorificată corespunzător. Biomasa lignocelulozică reprezintă o sursă abundentă și ieftină de resurse energetice regenerabile. Biomasa lignocelulozei este alcătuită din trei compuși principali: celuloză (40-50%), hemiceluloza (25-35%), lignină (15-20%) și cantități mici de proteine, lipide (ceruri, uleiuri), acizi, și săruri minerale. Celuloza și hemiceluloza reprezintă aproximativ două treimi din masa uscată a biomasei. Lignina nu poate fi utilizată pentru obținerea etanolului.

De exemplu, reziduurile de trestie de zahăr rezultate în urma extracției zahărului din trestia de zahăr sunt generate în cantități foarte mari în țări ca Brazilia, Tailanda, India, Hawaii și sudul SUA. Teoretic, o tonă de astfel de reziduuri uscate poate genera circa 424 litri etanol. Alte produse lignocelulozice care pot fi folosite ca surse de energie pot fi: reziduuri sau subproduse agricole: coceni de porumb, paie de grâu sau orez; reziduuri forestiere; reziduuri din industria de celuloză și hârtie; plante ierboase energetice.

Se cunoaște din documentația brevetului RO 114806 un procedeu de obținere a unui biocombustibil prin prelucrarea materialelor care conțin celuloză și hemiceluloză, în scopul obținerii de zaharuri prin hidroliză puternic acidă, de alcooli prin fermentarea zaharurilor obținute și de acid silicic din reziduul de prelucrare, în care materiale se amestecă cu acid sulfuric de concentrație de 25...90% în greutate, decristalizând în parte materialele și rezultând un prim gel care include un material solid și o porțiune lichidă, gelul se diluează până la o concentrație de acid cuprinsă între 20 și 30% în greutate și se încălzește hidrolizând parțial celuloza și hemiceluloza, se separă porțiunea lichidă cu conținut de zaharuri și de acid, iar solidul rămas se amestecă din nou cu acid

sulfuric de concentrație 25...90%, decristalizând suplimentar materialul solid și rezultând un al doilea gel, care include, de asemenea, un material solid și o porțiune lichidă, gelul al doilea se diluează până la o concentrație de acid în greutate de 20...30%, se încălzește producându-se o hidroliză suplimentară a celulozei și hemicelulozei, după care se separă cea de-a doua porțiune lichidă cu conținut de zaharuri și acid, iar zaharurile se separă de acid prin adsorbție pe o rășină puternic acidă, urmând a fi folosite ca atare sau ca materie primă la fabricarea prin fermentare a alcoolilor, materialul solid, separat în final, este folosit, după caz, drept combustibil sau, după caz, ca materie primă pentru obținerea de acid silicic, silicagel și silicați.

Procedeele care folosesc conversia materialelor lignocelulozice la etanol prezintă următoarele dezavantaje:

- sunt greu de realizat deoarece materia lignocelulozică vegetală conține celuloză, hemiceluloză, lignină și alte componente care sunt greu de hidrolizat;
- necesită etape suplimentare de tratare chimică și enzimatică a materiei prime până la obținerea de zaharuri care pot fi fermentate la alcool;
- produsele nu sunt competitive din punct de vedere comercial din cauza costurilor procesului de conversie a biomasei la etanol;

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă din obținerea etanolului cu puritate 99% din material lignocelulozic.

Procedeeul, conform invenției, elimină dezavantajele menționate prin aceea că 85-95% substrat lignocelulozic de tip ierbos, lemn esență moale, lemn esență tare se pretratează cu o soluție NaOH 2% , H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sau H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> într-o autoclavă la o presiune de 2 bari timp de 30 minute, după care se spală cu 12 volume apă și se neutralizează cu carbonat de sodiu pentru a îndepărta compușii chimici inhibitori de tip furfurool, hidroximetil furfurool, urme de acizi, hidroxizi, săruri și glucoza rezultată, după care biomasa astfel tratată se hidrolizează în mediu slab acid cu 50 ml soluție HCl 0,82% la o temperatură de minimum 100°C timp de 10...60 minute, rezultând o soluție de hidrolizat cu un conținut de 53...95% amestec de monozaharide fermentescibile de tip glucoză și xiloze, în continuare este separată lignina iar soluția de hidrolizat este pusă în contact cu 10-100 μl

microorganisme fermentescibile de tip celulaze produse de enzima *Tricoderma viride*, la o temperatură de 50°C, timp de 96 h, într-un mediu de reacție cu o valoare pH-ul de 2.6, rezultând o soluție alcoolică cu un conținut de 50-75% bioetanol, care în continuare este supusă distilării, din care rezultă bioetanol cu o puritate de 98...99,5% având un conținut energetic de 30 MJ/kg și o cifră octanică de 89...100.

Prin aplicarea invenției se obțin următoarele avantaje:

- realizarea etapei de pretratare a masei lignocelulozice într-o singură fază;
- ca materie prima se folosesc cu aceleași rezultate mai multe tipuri de materiale lignocelulozice: biomasa ierboasa, lemn esenta moale, lemn esenta moale, în aceleasi conditii de reacție:cantitate de reactivi, timp de reactie, temperatura, presiune.
- diminuarea timpului de reactie;
- utilizarea unor cantitati mai mici de reactivi;
- se elimină formarea compușilor nedoriti, care afecteaza randamentul de obtinere a bioetanolului;
- randamente mari în monozaharidelor fermentescibile;
- elimina necesitatea utilizarii de echipamente speciale, anticorozive;
- prin combustia etanolului, în comparație cu gazolina, se produc emisii reduse
- fermentarea zaharidelor sub actiunea microorganismelor are loc în aceleași condiții de reacție (pH, temperatură, etc),
- se folosește un singur reactor pentru fermentarea tuturor zaharidelor rezultate din hidroliza diferitelor tipuri de biomasa lignocelulozica pretratata (ierboasa, lemn esență tare, lemn esență moale);
- scăderea producției de biomasă;
- toleranta crescuta pentru etanol;
- elimină problemele determinate de degradarea monozaharidelor și formarea unor inhibitori ai fermentației (acid acetic, furfurali);
- diminuarea timpului de reactie necesar fermentarii tuturor zaharidelor din amestecul de hidrolizat;

- reduce costurile de productie a bioetanolului deoarece asigura cresterea randamentului etapei de fermentare;
- utilizarea biomasei pentru producerea biocombustibililor conduce la reducerea emisiilor de gaze cu efect de sera

Urmează descrierea detaliată a invenției în legătură cu Figura 1 care reprezintă schema tehnologică de obținere a bioetanolului din biomasă lignocelulozică.

Procedeul de obținere a bioetanolului din biomasa lignocelulozică cuprinde următoarele etape:

- Pretratarea, cu rolul de a facilita hidroliza materialului lignocelulozic;
- Hidroliza celulozei prin care are loc scindarea celulozei în monozaharide fermentescibile (soluția de hidrolizat);
- Separarea ligninei de soluția de hidrolizat;
- Fermentarea microbiană a soluției de hidrolizat (monozaharide fermentescibile);
- Distilarea, pentru a obține bioetanol de puritate 98...99.5%

Procedeul, conform invenției presupune pretratarea prin hidroliză a biomasei lignocelulozice, urmată de o etapă de zaharificare enzimatică a celulozei și cofermentarea glucidelor rezultate la etanol. Astfel, glucoza rezultată în urma hidrolizei celulozei va fi imediat transformată în etanol, deci nu va mai inhiba activitatea celulazelor. Biomasa lignocelulozică este mai întâi pretrată și detoxifiată, eliberând componentele glucidice. Tratarea cu hidroxid de calciu elimină din faza lichidă compușii eliberați în timpul pretratării, potențial toxici pentru microorganismul folosit la fermentare. Detoxifierea este aplicată doar fazei lichide.

Eficiența procedurii de obținere a bioetanolului depinde de compoziția biomasei și de tipul etapelor, inclusiv de pregătirea substratului și reducerea dimensiunilor acestuia, hidroliza hemicelulozei, detoxificarea mediului, fermentarea zaharidelor provenite din hemiceluloza, producerea celulazelor, distilarea și tratarea reziduurilor.

Alegerea metodei de pretratare influențează semnificativ eficiența și configurația ulterioară a procedurii. Prin pretratarea lignocelulozei se produce fracționarea

12-10-2010

În bipolimerii constituenți: celuloza și hemiceluloza care conduce la facilitarea atacului enzimetic, în mediu slab acid sau bazic la temperatură și presiune scăzute.

În urma hidrolizei biomasei lignocelulozice se obține un amestec de hexoze (glucoza, manoză), pentoze (xiloza și arabinoza) și de oligozaharide, în proporții care depind de tipul materiei prime utilizate. În general, etapa utilizată în tehnică de hidroliza chimică a celulozei din diferite tipuri de biomasa lignocelulozică are loc printr-un atac cu acid diluat sau concentrat.

Hidroliza cu acid diluat se desfășoară la temperaturi și presiuni ridicate, iar timpul necesar desfășurării reacției este de ordinul secundelor sau minutelor.

Hidroliza cu acid concentrat are loc la temperatură relativ moderată, presiune minimă, dar timpul de reacție este mai mare. Hidrolizatul obținut după etapa de hidroliza a celulozei este folosit pentru etapa de fermentare în scopul obținerii bioetanolului.

În etapa de fermentare are loc biotransformarea diferitelor surse de biomasa lignocelulozică în bioetanol sub acțiunea diferitelor tipuri de microorganisme (bacterii, ciuperci, drojdii), care pot fermenta carbohidrații în condiții anaerobe. Randamentul de obținere a bioetanolului lignocelulozic este direct influențat de eficiența etapei de fermentare a zaharidelor din biomasa lignocelulozică.

Utilizarea unor microorganisme fermentative capabile să acționeze concomitent atât asupra hexozelor cât și pentozelor existente în hidrolizatul provenit din materialele lignocelulozice este determinantă pentru creșterea competitivității economice a etanolului celulozic. Etapa de fermentare a hexozelor sau a pentozelor rezultate din etapa de hidroliza are loc sub acțiunea diferitelor tipuri de microorganisme. Fermentarea hidrolizatului se desfășoară la temperaturi și presiuni moderate, în absența oxigenului. În procedeu, conform invenției microorganismele de tip *Trichoderma viride* producătoare de enzime celulozolitice cofermentează concomitent hexozele și pentozele din amestecul rezultat în urma hidrolizei biomasei lignocelulozice de diferite tipuri: ierboasă, lemn esență moale, lemn de esență tare și le transformă în glucide

fermentescibile care în continuare conduc la obținerea unei soluții având un conținut de 50...75% bioetanol care este supusă distilării din care rezultă etanol cu o puritate de 98...99,5%, o cifră octanică de 89...100..

În continuare se dau 2 exemple de realizare a invenției:

#### Exemplul 1:

Biomasa lignocelulozică luată în lucru constă din celuloză standard, de tip hârtie care a fost supusă unui proces de pretratare cu agenți chimici și fizici astfel: 10 g biomasă au fost introduse în 250 ml soluție NaOH 2% într-o autoclavă la o presiune de 2 bari timp de 30 minute. Hârtia a fost pretratăată cu soluție de acid fosforic 85%, după care a fost păstrată la frigider la o temperatură de 4° C timp de 24 de ore. Biomasa astfel pretratăată a fost neutralizată cu soluție de acid sulfuric sau carbonat de sodiu și spălată în 12 volume de apă pentru a îndepărta compușii chimici inhibitori rezultați în urma pretratării de tip furfurool, hidroximetil furfurool, urme de acizi, hidroxizi, săruri, dar și glucoza rezultată, care are efect inhibitor asupra celulelor (inhibiție prin produs finit). Biomasa a fost păstrată în recipiente închise, în stare umedă la rece. În continuare materialul celulozic pretratat se supune hidrolizei astfel: se cântăresc la balanță 5 g material lignocelulozic pretratat, peste care se adaugă 50 ml soluție HCl 0,82% și se omogenizează, apoi se mențin la temperatura de 100°C un interval de timp de 10 minute. Se obține un amestec de monozaharide (glucoza, xiloze) fermentescibile în proporție de peste 80%, după care hidrolizatul de biomasa lignocelulozică este pus în contact cu 10 μl microorganisme fermentescibile de tip *Trichoderma viride* la temperatura de 50°C timp de 96 ore, într-un mediu cu o valoare pH de 4,6, rezultând o soluție alcoolică cu un conținut de 75% bioetanol, care în continuare este distilat din care rezultă bioetanol cu o puritate de 99,5%, având un conținut energetic de 30 MJ/kg și o cifră octanică de 90.

#### Exemplul 2:

Biomasa lignocelulozică luată în lucru constă din rumeguș de brad care a fost pretratat prin hidroliza acidă cu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 40 % după care se introduce într-o autoclavă timp de 30 de minute la o presiune de 2 bari. Biomasa astfel pretratăată

a fost neutralizată cu soluție de acid sulfuric sau carbonat de sodiu și spălată în 12 volume de apă pentru a îndepărta compușii chimici inhibitori. Biomasa a fost păstrată în recipiente închise, în stare umedă la frigider. În continuare materialul celulozic pretratată se supune hidrolizei astfel: se cântăresc la balanță 5g material lignocelulozic pretratată, peste care se adaugă 50 ml soluție HCl 0,82% și se omogenizează, apoi se menține la temperatura de 100°C timp de 60 minute. Se obține un amestec de monozaharide (glucoza, xiloze) fermentescibile în proporție de peste 60%, după care hidrolizatul de biomasa lignocelulozică este pus în contact cu 100 μl microorganisme fermentescibile, de tip *Trichoderma viride* la temperatura de 50°C timp de 96 ore, într-un mediu cu o valoare pH de 4,6, rezultând o soluție alcoolică cu un conținut de 50% bioetanol, care în continuare este distilat din care rezultă bioetanol cu o puritate de 98%, având un conținut energetic de 30 MJ/kg și o cifră octanică de 99.



## Procedeu de obținere a unui combustibil

### Revendicări

1. Procedeu de obținere a unui combustibil bioetanol **caracterizat prin aceea că** 85-95% substrat lignocelulozic de tip ierbos, lemn esență moale, lemn esență tare se pretratează cu o soluție NaOH 2% , H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sau H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> într-o autoclavă la o presiune de 2 bari timp de 30 minute, după care se spală cu 12 volume apă și se neutralizează cu carbonat de sodiu pentru a îndepărta compușii chimici inhibitori, apoi biomasa astfel tratată se hidrolizează în mediu slab acid cu 50 ml soluție HCl 0,82% la o temperatură de minimum 100°C timp de 10...60 minute, rezultând o soluție de hidrolizat cu un conținut de 53...95% amestec de monozaharide fermentescibile de tip glucoză și xiloze, în continuare este separată lignina iar soluția de hidrolizat este pusă în contact cu 10-100 μl microorganisme fermentescibile de tip celulaze produse de enzima *Trichoderma viride*, la o temperatură de 50°C, timp de 96 h, într-un mediu de reacție cu o valoare pH-ul de 2..6, rezultând o soluție alcoolică cu un conținut de 50-75% bioetanol, care în continuare este supusă distilării, din care rezultă bioetanol cu o puritate de 98...99,5% având un conținut energetic de 30 MJ/kg și o cifră octanică de 89...100.

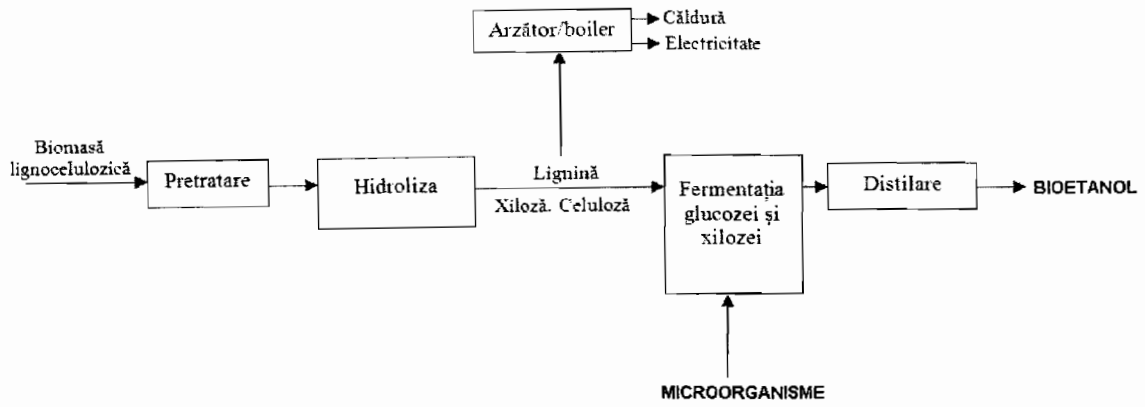


Fig.1 Schema tehnologica de obținere a bioetanolului din biomasa lignocelulozica