



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2010 00967

(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,
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.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 UNUI COMBUSTIBIL
BIOETANOL

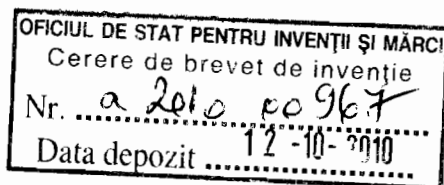
(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unui combustibil bioetanol. Procedeuul conform invenției constă din pretratarea masei lignocelulozice într-o singură fază cu soluție de NaOH, acid sulfuric sau acid fosforic, timp de 30 min, într-o autoclavă la presiune de 2 bari, după care biomasa este spălată cu 12 volume de apă și se neutralizează cu carbonat de sodiu, pentru îndepărtarea compușilor inhibitori, sehidrolizează cu soluție 0,82% de HCl, timp de 10...60 min, la o temperatură de minimum 100°C, soluția de hidrolizat cu un conținut de 53...95% monozaharide fermentabile este pusă în contact cu 10...100 μl amestec de

microorganisme de fermentație de tip celulaze, produse de enzima *Tricoderma viridae*, și celobiază, din extract de cultură de *Aspergillus niger*, la un pH=2...6, timp de 96 h la 50°C, obținându-se un material rezidual care se utilizează ca fertilizator și o soluție alcoolică conținând 50...75% bioetanol, care se supune distilării, rezultând un bioetanol de puritate 99...99,5%, cu un conținut energetic de 30 MJ/kg și o cifră octanică 89...100.

Revendicări: 1
Figuri: 1





Procedeu de obtinere a unui combustibil bioetanol

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

Este cunoscut că biomasa constituie materia prima pentru producția la scară largă a biocombustibililor ecologici sau a altor compui 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: 40-50% celuloză, 25-35% hemiceluloză 15-20% lignina și cantități mici de proteine, lipide, acizi, 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 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, pentru obținerea de zaharuri prin hidroliză puternic acidă, de alcooli prin fermentarea zaharurilor obținute și de acid silicic din reziduu 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 ;
- necesită o etapă de îndepărtare a ligninei care nu se utilizează la obținerea etanolului

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă din prelucrarea cu faze reduse de conversie a unei biomase de lignoceluloză cu obținerea unor produse utile.

Procedeele, conform invenției, elimină dezavantajele menționate prin aceea că se pretratează într-o singură fază biomasa lignocelulozică de tip ierboasă, lemn esență moale, lemn esență tare cu o soluție NaOH 2%, H₂SO₄ sau H₃PO₄, într-o autoclavă la o presiune de 2 bari timp de 30 minute, după care biomasa astfel tratată 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, 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, care este pus în contact cu 10-100 μ l amestec de microorganisme fermentescibile, de tip celulaze produse de enzima *Trichoderma viride* și celobiază din extract de cultură de *Aspergillus niger*, la o temperatură de 50°C, într-un mediu constituit din celuloză 1%, extract de drojdie 1%, peptonă 2%, în condiții sterile, la 50°C, timp de 96 ore, la o valoare pH a mediului de reacție de 2..6, rezultând o soluție alcoolică cu un conținut de 50...75% bioetanol, precum și un material rezidual care poate fi folosit ca fertilizator, care conduce la un randament de peste 95% al etapei de fermentare, soluția alcoolică în continuare este supusă unei faze de distilare din care rezultă bioetanol cu o puritate de 99...99,5%, având un conținut energetic de 30 MJ/kg și o cifră octanică de 89...100.

Prin aplicarea invenției se obțin următoarele avantaje:

- poate utiliza orice tip de biomasa lignocelulozică: ierboasă, lemn esență tare, lemn esență moale
- pretratarea se desfășoară într-o singură fază ;
- se produc simultan hidroliza și fermentarea
- fermentarea zaharidelor sub acțiunea 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 lignocelulozică pretrată (ierboasă, lemn esență tare, lemn esență moale);
- scăderea producției de biomasă;
- toleranta crescută pentru etanol;
- elimină problemele determinate de formarea unor inhibitori ai fermentației (acid acetic, furfurali);
- diminuarea timpului de reacție necesar fermentării tuturor zaharidelor din amestecul de hidrolizat;
- reduce costurile de producție a bioetanolului deoarece asigură creșterea randamentului etapei de fermentare;

-amestecul de microorganisme isi mentine caracteristicile biologice după conditionare.

-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 de obținere a bioetanolului din biomasă lignocelulozică.

Procedeul de obținere a bioetanolului din biomasă, conform invenției cuprinde următoarele etape:

1. Pretratarea, cu rolul de a facilita hidroliza materialului lignocelulozic;
2. Hidroliza celulozei prin care are loc scindarea celulozei în monozaharide fermentescibile (soluția de hidrolizat);
3. Separarea ligninei de soluția de hidrolizat;
4. Fermentarea microbiană a soluției de hidrolizat (monozaharide fermentescibile);
5. Distilarea pentru a obține bioetanol cu o puritate de 99...99,5%

Procedeul, conform invenției presupune prehidroliza biomasei lignocelulozice, urmată de o etapă comună 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 celulelor. Biomasă lignocelulozică este mai întâi pretrată și detoxifiată, eliberând componentele glucidice. Tratarea cu hidroxid de calciu va înlătura din faza lichidă compușii eliberați în timpul pretratării, potențial toxici pentru microorganismul folosit la fermentare. Detoxifierea este aplicată doar fazei lichide. Hidroliza enzimatică (zaharificarea) cuplată cu fermentarea este realizată în condiții privative de oxigen. În faza de hidroliză se adaugă preparate enzimatică celulozolitice și se menține o perioadă de timp la temperatură constantă pentru optimizarea activității enzimatice. Microorganismul care va realiza fermentarea glucidelor este mai întâi multiplicat pentru a obține inoculul. Acesta, împreună cu nutrienții necesari dezvoltării microorganismului producător de etanol este introdus în fermentator împreună cu suspensia prehidrolizată și cu enzimele celulozolitice. Amestecul de biomasă pretrată, celule și

microorganisme fermentative este adus la o temperatură comună de activitate a enzimei și a microorganismului. În timpul fermentației, hidroliza celulozei se va face cu o intensitate mică, deoarece temperatura optimă microorganismului este mai mică decât temperatura optimă de activitate celulozolică. După câteva zile de zaharificare și fermentare, majoritatea celulozei va fi convertită la etanol.

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

Alegerea metodei de pretratare influențează semnificativ eficiența și configurația ulterioară a procedurii. Prin pretratarea lignocelulozei se produce fracționarea în bipolimerii constituenți care conduce la facilitarea atacului enzimatic, în mediu slab acid sau bazic la temperatură și presiune scăzute.

În urma hidrolizei biomasei lignocelulozice se obține un amestec de hexoze (glucoza, manoza), pentoze (xiloza și arabinoza) și de oligozaharide, în proporții care depind de tipul materiei prime utilizate. În general, etapa tradițională 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 temperatura relativ moderată, presiune minimă, pe când 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 carbohidrați 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 sa actioneze concomitent atat asupra hexozelor cat si pentozelor existente in hidrolizatul provenit din materialele lignocelulozice este determinanta pentru cresterea competitivitatii economice a etanolului celulozic. În general, etapa de fermentare a hexozelor sau a pentozelor rezultate din etapa de hidroliza are loc sub actiunea diferitelor tipuri de microorganisme. Fermentarea hidrolizatului se desfasoara la temperaturi si presiuni moderate, in absenta oxigenului. În procedeu, conform invenției microorganismele de tip *Trichoderma viride* și *Aspergillus niger* producătoare de enzime celulozolitice cofermenteaza concomitent hexozele si pentozele din amestecul rezultat in urma hidrolizei biomasei lignocelulozice de diferite tipuri: ierboasa, lemn esență moale, lemn de esență tare și le transformă în glucide fermentescibile care în continuare conduc la obținerea unor produse utile.

În continuare se dau 2 exemple de realizare a invenției:

Exemplul 1:

Biomasa lignocelulozică luată în lucru a constat din celuloză cristalină Avicel PH100 sau celuloză standard. Biomasa 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 pretratată cu soluție de acid fosforic 85%, după care a fost păstrată la 4° C timp de 24 de ore. Biomasa astfel pretratată a fost neutralizată cu soluție de acid sulfuric sau carbonat de sodiu și spălată în 12 volume de H₂O pentru a îndepărta compușii chimici inhibitori rezultați în urma pretratării (furfurol, hidroximetil furfurol, urme de acizi, hidroxizi, săruri), dar și glucoza rezultată, care are efect inhibitor asupra celulazelor (inhibiție prin produs finit). Biomasa a fost păstrată în recipiente închise, în stare umedă la rece. Se cântăresc la balanță 5 g material lignocelulozic pretratat, peste care se adaugă 50 ml soluție HCl 0,82% si se omogenizeaza, apoi se mențin la temperatura de 100°C un interval de timp de 10 minute. Se obține un amestec de monozaharide (glucoza, xiloze) fermentescibile in proporție de peste 80%. Urmează etapa de hidroliză și fermentare simultană, într-un mediu de hidroliză conținând celuloză 1%, extract

de drojdie 1%, peptonă 2%, în condiții sterile, la 50°C, pH 4,8, timp de 96 ore, după care s-au determinat cantitatea de celuloză rămasă și concentrația de glucoză din probele prelevate.

Într-un reactor termostatat cu agitare se introduc 3 ml de hidrolizat de biomasă lignocelulozică obținut mai sus peste care se introduc 10 μl amestec de microorganisme fermentescibile *Trichoderma viride* și *Aspergillus niger*, având pH-ul mediului de reacție de 4,6. Inițial, culturile obținute din tulpinile liofilizate de microorganisme au fost replicate pe medii de cultură naturale și sintetice înainte de a fi testate pe medii cu concentrații diferite de celuloză, apoi au fost sterilizate într-o autoclavă, inoculate și termostatate timp de 1...3 zile și la o temperatură de 25...30°C. Toate operațiunile de izolare și de îmbogățire a tulpinilor de microorganisme a culturilor, au fost realizate în condiții de sterilitate, sub o hotă microbiologică.

Pentru a urmări evoluția reacției de fermentare au fost prelevate probe de 200 μl la intervale stabilite (60, 120, 180, 240, 300, 360, 420 și 1440 minute), iar în aceste probe s-a determinat concentrația de bioetanol. Se obține o soluție alcoolică cu un conținut de 75% bioetanol, precum și un material rezidual care poate fi folosit ca fertilizator, care conduce la un randament de peste 95% al etapei de fermentare. soluția alcoolică în continuare este supusă unei faze de distilare din care rezultă bioetanol cu o puritate de 99,5%, având un conținut energetic de 30 MJ/kg și o cifră octanică de 100

Exemplul 2:

Biomasa lignocelulozică luată în lucru a fost rumeguș de brad care a fost supusă unui proces de pretratare cu agenți chimici și fizici astfel: rumegușul a fost pretratată prin hidroliza acidă H_2SO_4 40 % după care se introduc într-o autoclavă timp de 30 de minute la o presiune de 2 bari. Biomasa astfel pretrată a fost neutralizată cu soluție de acid sulfuric sau carbonat de sodiu și spălată în 12 volume de H_2O pentru a îndepărta compușii chimici inhibitori rezultați în urma pretratării. Biomasa a fost păstrată în recipiente închise, în stare umedă la rece. Se cântăresc la balanță 5 g material lignocelulozic pretratată, peste care se adaugă 50 ml soluție HCl 0,82% și se omogenizează, apoi se mențin la

temperatura de 100°C timp de 60 minute. Se obține un amestec de monozaharide (glucoza, xiloze) fermentescibile în proporție de peste 53%. Urmează etapa de hidroliză și fermentare simultană, într-un mediu de hidroliză conținând celuloză 1%, extract de drojdie 1%, peptonă 2%, în condiții sterile, la 50°C, pH 4,8, timp de 96 ore, după care s-au determinat cantitatea de celuloză rămasă și concentrația de glucoză din probele prelevate

Într-un reactor termostatat cu agitare se introduc 3 ml de hidrolizat de biomasa lignocelulozică ierboasă peste care se introduc 100 μl amestec de microorganisme fermentescibile *Trichoderma viride* și *Aspergillus niger*, având pH-ul mediului de reacție de 4,6. Pentru a urmări evoluția reacției de fermentare au fost prelevate probe de 200 μl la intervale stabilite (60, 120, 180, 240, 300, 360, 420 și 1440 minute), iar în aceste probe s-a determinat concentrația de bioetanol.

Se obține o soluție alcoolică cu un conținut de 50% bioetanol, precum și un material rezidual care poate fi folosit ca fertilizator, care conduce la un randament de peste 95% al etapei de fermentare, soluția alcoolică în continuare este supusă unei faze de distilare din care rezultă bioetanol cu o puritate de 99%, având un conținut energetic de 30 MJ/kg și o cifră octanică de 89.

Combustibilul realizat pe bază de etanol poate fi depozitat și amestecat cu gazolina; la concentrații mai mici de 10% nu sunt necesare modificări ale motoarelor folosite în transporturi; pentru amestec cu uleiul diesel sunt necesari agenți de emulsionare speciali.

Procedeu de obținere a unui combustibil

REVENDICĂRI

1. Procedeu de obținere a unui combustibil bioetanol prin hidroliza unei biomase lignocelulozice, fermentarea soluției de hidrolizat și distilarea amestecului alcoolic rezultat, **caracterizat prin aceea că** se pretratează într-o singură fază biomasă lignocelulozică de tip ierboasă, lemn esență moale, lemn esență tare cu o soluție NaOH 2%, H₂SO₄ sau H₃PO₄, într-o autoclavă la o presiune de 2 bari timp de 30 minute, după care biomasa astfel tratată se spală cu 12 volume apă și se neutralizează cu carbonat de sodiu pentru a îndepărta compușii chimici inhibitori, 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, care este pusă în contact cu 10-100 μl amestec de microorganisme fermentescibile, de tip celulaze produse de enzima *Trichoderma viride* și celobiază din extract de cultură de *Aspergillus niger*, la o temperatură de 50°C, într-un mediu constituit din celuloză 1%, extract de drojdie 1%, peptonă 2%, în condiții sterile, la o temperatură de 50°C, timp de 96 ore, la o valoare pH a mediului de reacție de 2..6, rezultând o soluție alcoolică cu un conținut de 50...75% bioetanol, precum și un material rezidual care se utilizează ca fertilizator, soluția alcoolică în continuare este supusă unei faze de distilare din care rezultă bioetanol cu o puritate de 99...99,5%, având un conținut energetic de 30 MJ/kg și o cifră octanică de 89...100.

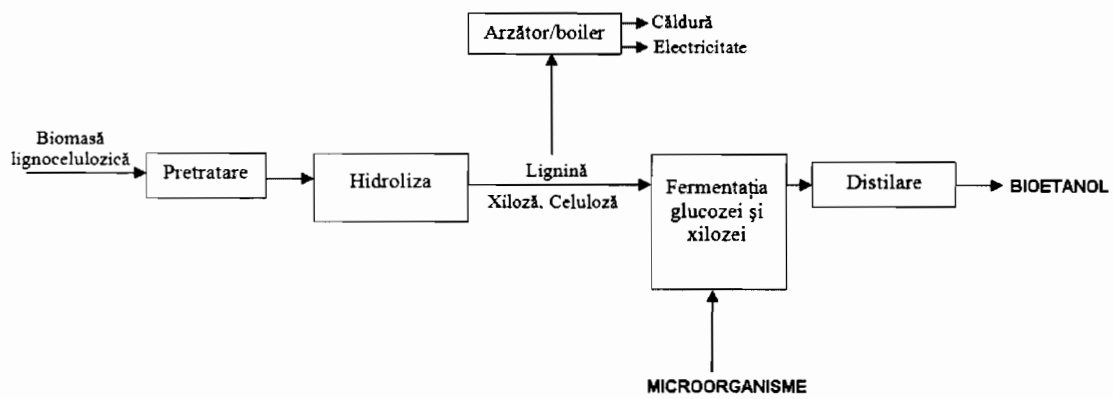


Fig. 1 Schema tehnologica de obtinere a bioetanolului din biomasa lignocelulozica