



MD 4362 C1 2016.03.31

REPUBLICA MOLDOVA



(19) Agenția de Stat
pentru Proprietatea Intelectuală

(11) **4362** (13) **C1**
(51) Int.Cl: *C02F 3/28* (2006.01)
C02F 11/04 (2006.01)
C01B 3/02 (2006.01)
C02F 103/20 (2006.01)
C02F 103/32 (2006.01)
C12P 5/02 (2006.01)
C07C 9/04 (2006.01)
B01D 53/00 (2006.01)

(12) BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. depozit: a 2014 0019 (22) Data depozit: 2014.03.04	(45) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului: 2015.08.31, BOPI nr. 8/2015
(71) Solicitant: UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD	
(72) Inventatori: COVALIOV Victor, MD; COVALIOVA Olga, MD; BOBEICĂ Valentin, MD; DUCA Gheorghe, MD; NENNO Vladimir, MD	
(73) Titular: UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD	

(54) Procedeu de obținere a biohidrogenului și biometanului

(57) Rezumat:

1
Invenția se referă la procedee de obținere a biogazului, în particular la un procedeu de obținere a biohidrogenului și biometanului.

Procedeu, conform invenției, include fermentarea anaerobă în două etape a borhotului de la distilarea vinului sau de la producerea alcoolului în condiții mezofile cu amestecarea borhotului și evacuarea biohidrogenului și a biometanului din bioreactor; totodată la prima etapă fermentarea borhotului se efectuează cu adaos de

2
ghipsogenină, glicozide ale ghipsogeninei, limonen, mentol sau β -caroten cu obținerea biohidrogenului, după care borhotul se amestecă cu bălegar de vite mari cornute și/sau găinaț în raport respectiv de 1:0,5 și se adaugă făină de amarant în cantitate de 0,02...0,03 g/dm³, iar fermentarea se efectuează la un pH de 6,5...8,5 cu obținerea biometanului.

Revendicări: 2

Figuri: 1

MD 4362 C1 2016.03.31

(54) Process for producing biohydrogen and biomethane**(57) Abstract:**

1

The invention relates to processes for producing biogas, in particular to a process for producing biohydrogen and biomethane.

The process, according to the invention, comprises the anaerobic fermentation in two phases of the wine distillation or alcohol production vinasse in mesophilic conditions with stirring of vinasse and outlet of biohydrogen and biomethane from the bioreactor; wherein in the first stage vinasse fermentation is carried out with the addition of

2

gypsogenin, gypsogenin glycosides, limonene, menthol, or β -carotene to yield biohydrogen, then vinasse is mixed with cattle manure and/or bird litter in a ratio of 1:0.5, respectively, and is added Amaranth flour in an amount of 0.02...0.03 g/dm³, and fermentation is carried out at pH 6.5...8.5 to produce biomethane.

Claims: 2

Fig.: 1

(54) Способ получения биоводорода и биометана**(57) Реферат:**

1

Изобретение относится к способам получения биогаза, в частности к способу получения биоводорода и биометана.

Способ, согласно изобретению, включает анаэробную ферментацию в два этапа барды от дистилляции вина или спиртоперегонного производства в мезофильных условиях с перемешиванием барды и отводом биоводорода и биометана из биореактора; при этом на первом этапе ферментацию барды осуществляют с добавлением гипсогенина, гликозидов

2

гипсогенина, лимонена, ментола или β -каротина с получением биоводорода, после чего барду смешивают с навозом крупного рогатого скота и/или с птичьим пометом в соотношении 1:0,5 соответственно и добавляют амарантовую муку в количестве 0,02...0,03 г/дм³, а ферментацию осуществляют при pH 6,5...8,5 с получением биометана.

П. формулы: 2

Фиг.: 1

Descriere:

5 Invenția se referă la procedee de obținere a biogazului, în particular la un procedeu de obținere a biohidrogenului și biometanului și poate fi aplicată în cadrul stațiilor de epurare a apelor uzate în procesele de epurare.

Hidrogenul molecular obținut pe cale biochimică din biomasă este un produs ieftin și ecologic caracteristic pentru energetica hidrogenului.

10 Este cunoscut un procedeu de fermentare anaerobă a deșeurilor agricole cu obținerea biometanului, care constă în amestecul preliminar și introducerea reactanților, fermentarea ulterioară a amestecului de deșeuri în condiții termice mezofile cu microadaosuri de extragenți naturali din clasa triterpenilor aciclici în calitate de stimulenți ai activității microbiologice a procesului de metanogeneză și obținerea biogazului [1]. Utilizarea unor astfel de substanțe extractive biologic active, cum ar fi sculena și ghipsozidul, intensifică procesul de fermentare anaerobă a biomasei și majorează conținutul de metan în componența biogazului degajat.

15 Procesul biochimic de degajare a biogazului este caracterizat de o degajare inițială a hidrogenului și a bioxidului de carbon, care ulterior, în procesul anaerob de metanogeneză de către un consorțiu de microorganisme metanogene, se transformă într-un proces de formare a metanului conform reacției de formă generală: $H_2 + CO_2 \rightarrow CH_4 + 2H_2O$. Acest proces de obicei are loc cu utilizarea mai deplină a biomasei fermentate. În același timp, microorganismele în procesul de activitate vitală emană biohidrogen molecular, acesta fiind unul din cele mai ieftine procedee cunoscute de obținere a biohidrogenului, care în cele mai multe cazuri este cel mai important produs pentru dezvoltarea energiei hidrogenului. Însă, procedeul cunoscut de degajare a biohidrogenului nu este dirijabil, din această cauză biohidrogenul nu poate fi obținut sub formă pură și în cantități suficiente.

25 Cel mai apropiat, conform esenței tehnice și rezultatului scontat, este procedeul combinat de fermentare anaerobă a deșeurilor agroindustriale cu obținerea biohidrogenului molecular din biomasă, care include fermentarea anaerobă a deșeurilor menajere și agricole cu introducerea suplimentară în ele a microadaosurilor stimulente din clasa substanțelor vegetale biologic active de natură izoprenoidă [2]. Particularitatea utilizării lor constă în inhibarea și reprimarea activității microorganismelor metanogene cu dezvoltarea concomitentă a consorțiului de bacterii, care intensifică procesul de formare a biohidrogenului cu majorarea simultană a randamentului acestuia până la 65...70%. În același timp, 80% de biohidrogen se formează în procesul de fermentare anaerobă a substratului organic din apă și numai 20% din biomasă. Aceasta indică faptul că până la 80% de biomasă nu se utilizează în procesul de fermentare cu degajare de biohidrogen, iar procesul nu este dirijabil. Pentru utilizarea mai deplină a energiei biomasei după procesul de producere a biohidrogenului, convertirea acesteia în procesul de producere a biometanului necesită timp îndelungat pentru adaptarea microorganismelor metanogene și degajarea biometanului, care poate dura până la 20...30 și mai multe zile. Afară de aceasta, în legătură cu faptul că procesul de fermentare cu obținerea biohidrogenului în prezența fitostimulenților are loc în condiții de fermentare acetogenă, acesta este însoțit de o

40 reducere a acidității biomasei până la valori ale pH 3,5...4, în timp ce fermentarea metanogenă are loc în mediu neutru sau slab alcalin.

Dezavantajele procesului de fermentare cu producerea biohidrogenului sunt utilizarea parțială a biomasei, de aceea pentru activarea procesului de producere a biometanului este nevoie de un timp îndelungat de adaptare a microorganismelor metanogene pentru utilizarea secundară a biomasei în scopul producerii biometanului, precum și necesitatea neutralizării biomasei pentru restabilirea condițiilor pentru desfășurarea procesului de fermentare metanogenă și obținerea biometanului.

50 Problema tehnică care trebuie rezolvată constă în asigurarea utilizării mai depline a biomasei în cadrul tehnologiilor de producere a biogazului, reducerea timpului și crearea condițiilor pentru transferul procesului inițial de fermentare a biomasei cu obținerea biohidrogenului, prin activarea procesului de biometanizare și majorarea producției de biogaz, în procese combinate de obținere a biohidrogenului și a biometanului.

55 Invenția soluționează problema prin aceea că se propune un procedeu de obținere a biohidrogenului și biometanului, care include fermentarea anaerobă în două etape a borhotului de la distilarea vinului sau de la producerea alcoolului în condiții mezofile cu amestecarea borhotului și evacuarea biohidrogenului și a biometanului din bioreactor; totodată la prima etapă fermentarea borhotului se efectuează cu adaos de ghipsogenină, glicozide ale

ghipsogeninei, limonen, mentol sau β -caroten în cantitate de $0,001 \text{ mg/dm}^3$ cu obținerea biohidrogenului, după care borhotul se amestecă cu bălegar de vite mari cornute și/sau găinaț în raport respectiv de 1:0,5 și se adaugă făină de amarant în cantitate de $0,02 \dots 0,03 \text{ g/dm}^3$, iar fermentarea se efectuează la un pH de $6,5 \dots 8,5$ cu obținerea biometanului.

5 Totodată fermentarea, opțional, se efectuează în flux continuu.

Rezultatul invenției este legat de particularitățile utilizării microadaosurilor biologice active și se asigură de factorii următori:

10 Adaosurile stimulente – ghipsogenina, glicozidele ghipsogeninei, limonenul, mentolul sau β -carotenul, de rând cu intensificarea procesului de eliminare a biohidrogenului molecular și majorarea conținutului lui în biogaz până la $65 \dots 69\%$, frânează desfășurarea procesului de metanogeneză și duc la încetarea totală a degajării metanului. În aceste condiții procesul de fermentare trece selectiv la reacțiile legate de interacțiunea biochimică a oxidului de carbon CO format inițial cu molecule de apă conform schemei: $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO}_2$, precum și alte reacții care provoacă eliminarea preponderentă a biohidrogenului. Astfel 80% de biohidrogen este redus din apă, iar celelalte 20% – din biomasă. În aceste condiții în procesul biochimic total hidrogenul se elimină în formă liberă moleculară (H_2) în cantități mari. Biogazul format în aceste condiții conține până la $65 \dots 69\%$ de hidrogen și restul – bioxid de carbon (CO_2). După epuizarea posibilității de utilizare a biomasei în procesul de producție a biohidrogenului apare necesitatea utilizării secundare a biomasei în procesul de producție a biometanului. În același timp adaptarea spontană a microorganismelor metanogene în biomasa inhibată și formarea metanului în aceste condiții are loc încet, ceea ce impune intensificarea acestui proces.

20 Pentru intensificarea procesului de metanogeneză se propune introducerea în componența biomasei a bălegarului de vite mari cornute și/sau a găinațului, care au o reacție alcalină și conțin o microfloră metanogenă bogată, iar omogenizarea simultană a amestecului conduce la neutralizarea mediului acid, asigurând restabilirea rapidă a procesului de metanogeneză.

25 Introducerea în componența biomasei supuse fermentării a făinii de amarant în calitate de fitostimulent al activității microbiologice de metanogeneză accelerează procesul biochimic și favorizează majorarea conținutului de metan în componența biogazului până la nivelul gazului natural. Acțiunea stimuloare a făinii de amarant asupra proceselor biochimice este legată de prezența în componența acesteia a vitaminei E și B, a scualenei, aminoacizilor și a altor substanțe naturale biologice active, care înlesnesc intensificarea procesului de fermentare anaerobă a substratului organic datorită acțiunii lor antioxidante, antihipoxante și antimutanogene biochimice. Substanțele biologice active stabilizează membranele celulelor microorganismelor, micșorează oxidarea peroxidică a lipidelor și împiedică deteriorarea membranelor celulare.

30 Acești factori reduc timpul și creează condiții pentru transformarea procesului inițial de fermentare a biomasei cu formarea biohidrogenului prin activarea procesului de metanogeneză și majorarea producției de biogaz pe parcursul proceselor de obținere separată a biohidrogenului și biometanului în regim continuu.

40 În fig.1 este prezentată o variantă a schemei tehnologice de realizare a procedurii de obținere a hidrogenului și a biometanului.

Schema tehnologică conține un mixer 1, un dezintegrator 1', rezervoare de acumulare 2, 2', dispozitive de dozare cu plutitori 3, 3', bioreactor pentru generarea biohidrogenului 4, bioreactor pentru generarea biometanului 4', receptoare 5, 5', ejectoare 6, 6'.

45 Procedurul se realizează în modul următor. Borhotul de la distilarea alcoolului sau de la distilarea vinurilor și adaosul stimulator se toarnă în mixerul 1 până la umplerea rezervorului de acumulare 2, de unde amestecul este introdus prin dispozitivul de dozare cu plutitor 3 în bioreactorul 4, unde are loc în condiții termice mezofile procesul biochimic intensiv de degajare a biogazului cu conținut de hidrogen molecular (H_2) în amestec cu bioxidul de carbon (CO_2). Apoi este inclusă pompa ejectorului 6, ca urmare biomasa borhotului este extrasă din reactorul 4 și simultan, datorită vidului format de ejector, biogazul este absorbit formând un amestec gaz-lichid care este dirijat în receptorul 5, unde acest amestec este dispersat cu separarea fazelor. Faza lichidă îmbogățită cu monoxid de carbon (CO) parțial solubilizat este pompată în reactorul 4, datorită cărui fapt se asigură în el un schimb de masă intensiv, ceea ce influențează favorabil asupra procesului de fermentare anaerobă a biomasei. Iar hidrogenul, care este mai puțin solubil în mediul apos, este evacuat spre utilizare. În acest proces se asigură un conținut ridicat de hidrogen în componența biogazului datorită introducerii în biomasă a adaosurilor menționate (adaosuri de tipul FITOSTIM- H_2), care inhibă totodată procesul de metanogeneză.

Concomitent are loc încărcarea și includerea reactorului 4' de producere a biometanului, în care se introduce inițial prin dezintegratorul 1' într-un raport prestabilit amestecul de borhot, bălegar și făină de amarant (adaos de tipul FITOSTIM-CH₄), unde au loc procese de inițiere a eliminării biogazului cu conținut de biometan.

5 Pe măsura epuizării biomasei și reducerii producției de biohidrogen în reactorul 4, este inclusă pompa de refulare și biomasa în flux uniform este îndreptată în reactorul 4' în funcțiune, unde are loc activarea ei rapidă metanogenă și procesul de fermentare anaerobă cu obținerea biometanului. Biomasa fermentată și nămolul neutralizat sunt evacuate treptat spre utilizare.

10 În condițiile regimului continuu de fermentare biochimică în reactorul 4, în timp ce nivelul biomasei în el scade, se deschide dispozitivul de dozare cu plutitor 3 și are loc alimentarea cu porții proaspete de borhot și continuarea procesului anaerob de producere a biohidrogenului.

15 În așa mod, soluția propusă asigură utilizarea mai deplină a biomasei, reducerea duratei și crearea condițiilor pentru transformarea procesului inițial de fermentare a biomasei cu producerea biohidrogenului într-un proces combinat de obținere a biohidrogenului și a biometanului.

Exemplu de realizare a invenției

20 Realizarea procedurii a avut loc în două bioreactoare pilot de laborator unite în serie, cu capacitatea de 5 dm³ fiecare, care au fost dotate cu dispozitive de introducere a biomasei și de evacuare a gazelor. Pentru încercări a fost utilizat borhotul de la distilarea alcoolului cu valoarea inițială a CCO = 21075 ± 50 mgO₂/L și CBO= 18225 ± 50 mgO₂/L (analiza a fost realizată prin metode standard). La prima etapă a procesului a fost obținut hidrogen, iar în calitate de microadaos fitostimulator s-a adăugat ghipsogenină în cantitate de 0,001 mg/L. După încetarea degajării hidrogenului în primul bioreactor, borhotul a fost introdus în al doilea

25 bioreactor și omogenizat cu bălegar de vite mari cornute în proporție de 1:0,5, cu adăugarea fitoadaosului. În calitate de fitoadaos a fost utilizată făină de amarant în cantitate de 0,02 g/L. Procesul a avut loc în condiții termostactice, temperatura menținându-se la 35°C ±0,5°C și la pH=7,5.

30 Colectarea gazelor degajate s-a efectuat prin metoda dezlocuirii apei din coloanele de gaz, iar viteza specifică de degajare a biogazului s-a estimat reieșind din calculul 1 dm³ de volum al acestora. Analiza cantitativă a hidrogenului și metanului în componența biogazului s-a efectuat prin metoda gazocromatografică.

Rezultatele experimentale sunt prezentate în tabel.

Tabel

Reactorul pentru biohidrogen				Reactorul pentru biometan					
Durata demarării regimului de producere a biohidrogenului, zile	Viteza medie de eliminare a biogazului, ml/dm ³ zi	Cantitatea de H ₂ în componența biogazului, %	Valorificarea CCO și CBO în efluentul reactorului de biohidrogen, mg/dm ³		Durata transformării procesului metanogen, zile	Viteza medie de eliminare a biogazului, ml/dm ³ zi	Cantitatea de H ₂ în componența biogazului, %	Valorificarea CCO și CBO în efluentul reactorului de biohidrogen, mg/dm ³	
			CCO	CBO				CCO	CBO
În condițiile propuse în invenție									
5	220	64	21050	18200	1	500	89	560	350
În condițiile celei mai apropiate soluții									
5	220	64	21100	18250	20	350	85	920	470

35

Din rezultatele obținute se poate observa că viteza de formare și dezvoltare a microflorei metanogene s-a majorat de 20 de ori comparativ cu condițiile cunoscute. Totodată, s-a majorat viteza de degajare a biogazului de 1,5 ori, iar conținutul de biometan s-a majorat cu 4%.

40 O mică reducere a valorificării CCO în procesul de producere a biohidrogenului demonstrează faptul că biohidrogenul se formează preponderent din apă și în cantități reduse din componența organică a biomasei.

(56) Referințe bibliografice citate în descriere:

1. MD 4189 B1 2012.12.31
2. MD 4217 B1 2013.04.30

(57) Revendicări:

1. Procedeu de obținere a biohidrogenului și biometanului, care include fermentarea anaerobă în două etape a borhotului de la distilarea vinului sau de la producerea alcoolului în condiții mezofile cu amestecarea borhotului și evacuarea biohidrogenului și a biometanului din bioreactor; totodată la prima etapă fermentarea borhotului se efectuează cu adaos de ghipsogenină, glicozide ale ghipsogeninei, limonen, mentol sau β -caroten în cantitate de $0,001 \text{ mg/dm}^3$ cu obținerea biohidrogenului, după care borhotul se amestecă cu bălegar de vite mari cornute și/sau găinaș în raport respectiv de 1:0,5 și se adaugă făină de amarant în cantitate de $0,02 \dots 0,03 \text{ g/dm}^3$, iar fermentarea se efectuează la un pH de $6,5 \dots 8,5$ cu obținerea biometanului.

2. Procedeu, conform revendicării 1, în care fermentarea, opțional, se efectuează în flux continuu.

Șef Direcție Brevete:

GUȘAN Ala

Șef Secție Examinare:

LEVIȚCHI Svetlana

Examinator:

COLESNIC Inesa

