

RZECZPOSPOLITA  
POLSKA



Urząd Patentowy  
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **229059**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **406014**

(22) Data zgłoszenia: **12.11.2013**

(51) Int.Cl.  
**C12G 3/02 (2006.01)**  
**C12P 7/06 (2006.01)**  
**C02F 1/74 (2006.01)**  
**C02F 1/78 (2006.01)**  
**C02F 3/02 (2006.01)**  
**C02F 3/26 (2006.01)**

(54) **Sposób wytwarzania bio-etanolu w procesie fermentacji alkoholowej,  
zwłaszcza z surowców odnawialnych**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:  
**25.05.2015 BUP 11/15**

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:  
**29.06.2018 WUP 06/18**

(73) Uprawniony z patentu:  
**POLITECHNIKA GDAŃSKA, Gdańsk, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:  
**MARIAN KAMIŃSKI, Gdańsk, PL**  
**GRZEGORZ BOCZKAJ, Gdynia, PL**  
**JOANNA GŁAZOWSKA, Gdańsk, PL**  
**IWONA HOŁOWACZ, Sopot, PL**  
**DONATA KONOPACKA-ŁYSKAWA,**  
**Gdańsk, PL**  
**RENATA TOMCZAK-WANDZEL, Rumia, PL**

(74) Pełnomocnik:  
**rzecz. pat. Małgorzata Kluczyk**

**PL 229059 B1**

## Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania bio-etanolu w procesie fermentacji alkoholowej zwłaszcza z surowców odnawialnych, takich jak ziemniaki, kukurydza, trzcina cukrowa, słoma, pszenica, ryż i innych, w tym biomasy odpadowej, z zawróceniem do etapu zacierania uzdatnionej wody po beztlenowej utylizacji wywarów gorzelnianych. Bio-etanol otrzymywany w tym procesie jest używany do celów niekonsumpcyjnych, na przykład jako komponent do produkcji biopaliw.

Podczas wytwarzania bio-etanolu metodą fermentacyjną istotnymi zagadnieniami, które mogą decydować o wyborze danego sposobu są: zużycie energii w procesie, zużycie wody oraz zagospodarowanie odpadów, które powstają podczas produkcji. Głównym odpadem podczas produkcji etanolu metodą fermentacyjną są tzw. wywary gorzelniane (zaciery zbożowe). Wywary te zawierają duże ilości substancji organicznych w postaci rozpuszczonej jak i w zawieszynie. Na każdy wytworzony litr etanolu przypada od 8 do 15 litrów odpadowego wywaru. Najpowszechniejszym zagospodarowaniem wywarów po produkcji etanolu jest wytworzenie DDGS (podestylacyjny susz zbożowy, wywar gorzelniany zbożowy, suszony). Jego produkcja wymaga energii w ilości około 35% całkowitego zapotrzebowania na ciepło. Alternatywną metodą zagospodarowania wywarów gorzelnianych jest ich beztlenowe oczyszczanie biologiczne. Zastosowanie beztlenowych metod utylizacji wywarów gorzelnianych pozwala na ich zagospodarowanie z równoczesnym odzyskiem dużych ilości energii. Po beztlenowej utylizacji odpadów gorzelnianych pozostaje do zagospodarowania odciek pofermentacyjny, którego bezpośrednio odprowadzenie do wód lub do ziemi jest niemożliwe, ze względu na wysoką zawartość związków organicznych a także azotu i fosforu. Dlatego niektóre proponowane obecnie sposoby produkcji etanolu metodami fermentacyjnymi uwzględniają etap oczyszczania powstającego w beztlenowej utylizacji odcieku i możliwość jego zawracania do procesu.

Z opisu zgłoszeniowego EP1790732A1 znane jest rozwiązanie, gdzie do usunięcia azotu amonowego z odcieku po beztlenowym oczyszczaniu wywarów gorzelnianych wykorzystuje się reakcję chemiczną prowadzącą do powstania nierozpuszczalnego fosforanu magnezowo-amonowego. Ciecz, po oddzieleniu osadu fosforanu magnezowo-amonowego, jest kierowana do oczyszczania tlenowego, które stanowi końcowy etap jej uzdatniania. Otrzymana po tym etapie woda może być odprowadzona lub ponownie użyta w procesie opcjonalnie po zastosowaniu dodatkowej destylacji.

Z opisu patentowego EP2072615B1 znane jest beztlenowe oczyszczanie wywarów gorzelnianych, w wyniku którego otrzymuje się ciecz, którą po usunięciu azotu można zawrócić do fermentacji metanowej i/lub fermentacji alkoholowej.

Z opisu zgłoszeniowego EP2581439A1 znany jest sposób, według którego wywary gorzelniane rozdzielane są na dwie frakcje: rzadką (ang. *thin*) i zawieszistą (ang. *thick*). Frakcje te są poddawane oczyszczaniu beztlenowemu w oddzielnych reaktorach, a powstająca w nich ciecz po usunięciu azotu jest zawracana albo do reaktora oczyszczania beztlenowego w celu rozcieńczenia wywarów gorzelnianych albo do etapu fermentacji alkoholowej.

Z opisu patentowego US8,153,006B1 znany jest sposób, w którym część odcieku otrzymanego po beztlenowym oczyszczaniu frakcji rzadkiej wywarów gorzelnianych, po oddzieleniu cząstek stałych, zawracana jest do reaktora, w którym prowadzone jest beztlenowe oczyszczanie bez dodatkowego uzdatniania, lub po usunięciu azotu amonowego z wykorzystaniem technologii membranowych, lub po usunięciu azotu amonowego z wykorzystaniem jednej spośród następujących technik: mikrofiltracja, ultrafiltracja, nanofiltracja, odwrócona osmoza lub ich kombinacja. Odciek po fermentacji beztlenowej może być też zawrócony bez dodatkowego oczyszczania do upłynniania produktu i jego scukrzania podczas fermentacji alkoholowej. Zastąpienie wody otrzymanym odciekiem może wynosić od 1% do 100% potrzebnego do produkcji etanolu azotu. Ponadto azot, magnez lub fosfor obecne w odcieku z etapu oczyszczania beztlenowego można usuwać produkując struwit (fosforan magnezowo-amonowy).

Według opisu zawartego w zgłoszeniu patentowym US 2007/0190626 A1 frakcja rzadka, którą otrzymano z wywarów gorzelnianych jest oczyszczana w warunkach beztlenowych, a otrzymany w tym etapie odciek jest poddawany oczyszczaniu w warunkach tlenowych. Otrzymana ciecz jest następnie dodawana do wody wykorzystywanej w upłynnianiu surowca do fermentacji alkoholowej.

W zgłoszeniu patentowym WO2010/051627A1 przedstawiono sposób otrzymywania etanolu w procesie fermentacji alkoholowej, do której jako surowca używano produktów otrzymanych po oczyszczaniu beztlenowym różnych zanieczyszczeń organicznych. Do fermentacji alkoholowej wykorzystywano zarówno odciek, jak i zawieszinę po oczyszczaniu beztlenowym.

Zgłoszenie patentowe WO2010/139699A2 opisuje zwracanie odcieku po oczyszczaniu beztlenowym do etapu przygotowywania zacieru w fermentacji alkoholowej. Zwrócono w nim uwagę na możliwość wzrostu stężenia amoniaku lub soli amonowych do poziomu nie gwarantującego prawidłowego przebiegu fermentacji alkoholowej.

Oczyszczanie beztlenowe dwuetapowe zaproponował Zhang i wsp. [Zhang Q. H., Lu X., Tang L., Mao Z. G., Zhang J. H., Zhang H. J., Sun F. B., A novel full recycling process through two-stage anaerobic treatment of distillery wastewater for bioethanol production from cassava. *J. Hazard. Mater.* 179 (2010) 635-641 Zhang Q. H., Lu X., Tang L., Mao Z. G., Zhang J. H., Zhang H. J., Sun F. B., A novel full recycling process through two-stage anaerobic treatment of distillery wastewater for bioethanol production from cassava. *J. Hazard. Mater.* 179 (2010) 635–641], podczas którego wywary gorzelniane otrzymane po fermentacji alkoholowej manioku były najpierw poddawane oczyszczaniu beztlenowemu w warunkach termofilowych, a następnie, otrzymany w tym etapie odciek, był oczyszczany beztlenowo w warunkach mezofilowych. Cały strumień cieczy otrzymywanej w drugim etapie był kierowany do hydrolizy i scukrzania w fermentacji alkoholowej, co pozwalało na oszczędność wody, która była dodawana tylko w celu uzupełnienia strat powstałych w całym procesie.

Alkan-Ozkaynak i Kathikeyan [Alkan-Ozkaynak A., Karthikeyan K.G., Anaerobic digestion of thin stillage for energy recovery and water reuse in corn-ethanol plants, *Biores. Technol.* 102 (2011) 9891–9896] przedstawili możliwość wykorzystania odcieku po beztlenowym oczyszczaniu przefiltrowanej frakcji rzadkiej wywarów gorzelnianych, do której wcześniej dodano wapno gaszone w celu poprawienia stosunku C:N. Otrzymany odciek po fermentacji beztlenowej może być częściowo zawrócony do etapu fermentacji alkoholowej prowadzonej z ziaren kukurydzy.

Badania twórców niniejszego wynalazku pokazują, że można uzyskiwać bio-etanol w procesie drożdżowej fermentacji alkoholowej, w którym to procesie jako strumień płynu stosowana jest ciecz zwracana po beztlenowej utylizacji wywarów gorzelnianych. Ciecz ta przed zastosowaniem do przygotowania zacieru fermentacyjnego uzdatniana jest w procesie krótkotrwałego utlenienia.

Sposób wytwarzania bio-etanolu w procesie fermentacji alkoholowej, zwłaszcza z surowców odnawialnych polegający na wykorzystaniu odpowiednich mikroorganizmów, w zależności od rodzaju fermentowanego surowca oraz określonych rodzajów enzymów, a także korzystnej wartości temperatury fermentacji, odbywającej się bez dostępu powietrza do fermentora oraz składników wsadu do fermentacji alkoholowej, w postaci ciekłej, lub w części – stałej, w ostatnim przypadku, korzystnie rozdrobnionej, albo poddanej homogenizacji, w którym strumień płynu, albo mieszaniny płynu i zawieszony w nim części stałej po fermentacji alkoholowej jest kierowany do beztlenowej fermentacji w celu wytworzenia metanu lub/i wodoru, a następnie zwracany do fermentacji alkoholowej po częściowej demineralizacji oraz po ewentualnym uzupełnieniu w wodę źródłaną i w konieczne składniki mineralne, w celu ponownego wykorzystania do wytwarzania bio-etanolu, po usunięciu wartościowych składników oraz usunięciu w zasadniczej części, albo całkowitym – materii zawieszony, charakteryzuje się według wynalazku tym, że w celu uzdatniania cieczy po fermentacji beztlenowej, przed jej zawróceniem i zastosowaniem do przygotowania wsadu do fermentacji alkoholowej stosuje się proces utleniania ciekłej części strumienia po-procesowego po fermentacji beztlenowej, korzystnie, o niewielkim stopniu przemiany zawartych składników podatnych na utlenianie.

Korzystnie do utleniania stosuje się ozonowanie.

Korzystnie ozon wprowadza się jako mieszaninę z powietrzem albo z tlenem.

Korzystnie stężenie ozonu w strumieniu gazowym stosowanym w procesie wynosi powyżej 100 ppm<sub>v</sub>, korzystnie powyżej 0,1% v/v.

Korzystnie strumień gazowy zawierający ozon jest stosowany w stosunku objętościowym (v/v) względem oczyszczanego strumienia procesowego, wynoszącym od 0,1 do 500 m<sup>3</sup>/ (m<sup>3</sup>·godz).

Korzystnie do utleniania stosuje się nadtlenek wodoru.

Korzystnie nadtlenek wodoru wprowadza się jako roztwór wodny o stężeniu od 1–60% m/m.

Korzystnie roztwór nadtlenku wodoru jest stosowany w stosunku objętościowym (v/v) do oczyszczanej wody wynoszącym od 0,0002 do 2 m<sup>3</sup>/ (m<sup>3</sup>·godz).

Korzystnie w procesie oczyszczania zwracanych strumieni po fermentacji beztlenowej stosuje się elektro-utlenianie.

Korzystnie elektro-utlenianie jest realizowane przy właściwym natężeniu prądu elektrycznego powyżej 0.1 A/m<sup>2</sup> przekroju poprzecznego utlenianego strumienia.

Korzystnie elektro-utlenianie jest stosowane jednocześnie z dodatkiem roztworu nadtlenku wodoru, który korzystnie wprowadza się jako roztwór wodny o stężeniu od 1–60% m/m i korzystnie jest

stosowany w stosunku objętościowym (v/v) do oczyszczanej wody wynoszącym od 0,0002 do 2 m<sup>3</sup>/(m<sup>3</sup>·godz).

Korzystnie operacje, częściowej demineralizacji oraz ewentualnego uzupełnienia zawartości mineralnych składników, a także wody źródlanej w zawracanym do fermentacji alkoholowej strumieniu procesowym po fermentacji beztlenowej są, korzystnie, wykonywane w każdym kolejnym cyklu procesowym.

Korzystnie do operacji częściowej demineralizacji jest, korzystnie, stosowana odwrócona osmoza, lub nanofiltracja, albo strącanie odpowiednich nierozpuszczalnych soli, a uzupełnianie zawartości składników mineralnych jest wykonywane po analitycznym oznaczeniu ich zawartości, na drodze dodatku odpowiednich soli i ich wymieszaniu z zawracanym do fermentacji alkoholowej strumieniem procesowym.

Istota sposobu według wynalazku polega na wytwarzaniu bioetanolu z zacieru przygotowanego z surowców odnawialnych, takich jak ziemniaki, kukurydza, trzcina cukrowa, słoma, pszenica, ryż i innych, w tym biomasy odpadowej z dodatkiem preparatów enzymatycznych oraz mikrobiologicznych oraz płynu składającego się w 80% v/v z cieczy zawracanej po metanizacji i poddanej częściowej demineralizacji na drodze nanofiltracji lub odwróconej osmozy, a następnie uzdatnianej w procesie krótkotrwałego utlenienia oraz w 20% v/v z wody wodociągowej. Zacier zakwaszono do pH 4,8 przez dodanie kwaśnych związków chemicznych i prowadzono fermentację w temperaturze 35°C w czasie nie krótszym niż 48 h.

W wyniku przeprowadzonych badań nieoczekiwanie okazało się, że sposób wykonania fermentacji alkoholowej według wynalazku zapewnia wydajność wytwarzania bio-etanolu porównywalną z wydajnością procesu fermentacji kontrolnej, w której do przygotowania zacieru zastosowano wodę wodociągową. W tabeli 1 zestawiono wyniki badań dotyczące wydajności wytwarzania bio-etanolu ze skrobi i cukrów fermentujących zawartych w ziarnie kukurydzy w procesach: fermentacji kontrolnej z wykorzystaniem wody wodociągowej (FK), fermentacji z wykorzystaniem cieczy zawracanej po beztlenowej utylizacji wywarów gorzelnianych (RW), fermentacji z wykorzystaniem cieczy zawracanej po beztlenowej utylizacji wywarów gorzelnianych i poddanej krótkotrwałemu utlenieniu (RWO), fermentacji z wykorzystaniem permeatu uzyskanego po nanofiltracji cieczy zawracanej po beztlenowej utylizacji wywarów gorzelnianych (PW), fermentacji z wykorzystaniem permeatu uzyskanego po nanofiltracji cieczy zawracanej po beztlenowej utylizacji wywarów gorzelnianych i poddanej krótkotrwałemu utlenieniu (PWO).

Tabela 1

Wydajność alkoholu w zależności od sposobu oczyszczania fazy ciekłej użytej w procesie fermentacji

Rodzaj fermentacji	FK	RW	RWO	PW	PWO
Wydajność etanolu, % v/v	15,65	7,35	13,75	8,68	14,08

Przedstawione w tabeli 1 dane wskazują, że sposób według wynalazku umożliwia zamknięcie obiegu wody w procesach fermentacyjnych tj. fermentacji alkoholowej produkcji bio-etanolu i fermentacji metanowej, następujących po sobie. Wydajność etanolu po zamknięciu obiegu wody z zastosowaniem etapu uzdatniania odcieku po metanizacji poprzez krótkotrwałe utlenianie jest znacznie wyższa (fermentacje RWO i PWO) niż w procesach, w których ten etap przed jej zawróceniem do fermentacji alkoholowej został pominięty (fermentacje RW i PW). Nieco wyższe wydajności uzyskano w fermentacjach z zawracaniem permeatu uzyskanego z odcieku po etapie fermentacji beztlenowej wywarów gorzelnianych.

Sposób wytwarzania bio-etanolu według wynalazku pozwolił na znaczne zmniejszenie zużycia wody podczas fermentacji alkoholowej oraz na zagospodarowanie powstających przy produkcji bio-etanolu trudnych do utylizacji odpadów tzw. wywarów gorzelnianych.

Sposób według wynalazku został objaśniony bliżej w przykładzie wykonania, nie ograniczając jego zakresu.

#### Przykład 1

Zacier do produkcji bio-etanolu sporządzono ze zmielonego ziarna kukurydzy oraz cieczy o składzie: 20% v/v woda wodociągowa i 80% v/v uzdatniony odciek po utylizacji na drodze fermentacji beztlenowej wywarów gorzelnianych. Uzdatnianie zrealizowano poprzez ozonowanie odcieku strumieniem gazu o natężeniu przepływu 0,675 dm<sup>3</sup>/min i stężeniu ozonu równym 0,074 g O<sub>3</sub>/dm<sup>3</sup>. Ozonowanie prowadzono przez 15 min. Zmielone ziarno kukurydzy i ciecz zmieszano w stosunku wagowym 1:5, po czym regulowano pH na poziomie 5,5 stosując 35% HCl oraz dodano enzym upłynniający w ilości

0,1 ml na 100 ml zacieru. Zacier ogrzewano do temperatury 85°C i mieszano przez 1 h. Następnie zacier chłodzono do temperatury 60°C, zakwaszono do pH 4,8 i dodano enzym scukrzający w ilości 0,1 ml na 100 ml zacieru. Zacier pozostawiano do schłodzenia do temperatury 35°C i dodano suche drożdże *Saccharomyces cerevisiae* w ilości 0,5 g na 100 ml zacieru oraz wodorofosforan amonu w ilości 0,5 g na 100 ml zacieru. Przeprowadzono fermentację w komorze grzewczej w temperaturze 35°C przez 60 h. W próbce cieczy pobranej po zakończeniu fermentacji zawartość etanolu wynosiła 13,75% v/v.

### Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania bio-etanolu w procesie fermentacji alkoholowej, zwłaszcza z surowców odnawialnych polegający na wykorzystaniu odpowiednich mikroorganizmów, w zależności od rodzaju fermentowanego surowca oraz określonych rodzajów enzymów, a także korzystnej wartości temperatury fermentacji, odbywającej się bez dostępu powietrza do fermentora oraz składników wsadu do fermentacji alkoholowej, w postaci ciekłej, lub w części – stałej, w ostatnim przypadku, korzystnie rozdrobnionej, albo poddanej homogenizacji, w którym strumień płynu, albo mieszaniny płynu i zawieszanej w nim części stałej po fermentacji alkoholowej jest kierowany do beztlenowej fermentacji w celu wytworzenia metanu lub/i wodoru, a następnie zawracany do fermentacji alkoholowej po częściowej demineralizacji oraz po ewentualnym uzupełnieniu w wodę źródlaną i w konieczne składniki mineralne, w celu ponownego wykorzystania do wytwarzania bio-etanolu, po usunięciu wartościowych składników oraz usunięciu w zasadniczej części, albo całkowitym – materii zawieszanej, **znamienny tym**, że w celu uzdatniania cieczy po fermentacji beztlenowej, przed jej zawróceniem i zastosowaniem do przygotowania wsadu do fermentacji alkoholowej stosuje się proces utleniania poprzez ozonowanie, przy czym ozon wprowadza się jako mieszaninę z powietrzem albo z tlenem, przy zachowaniu stężenia ozonu w strumieniu gazowym stosowanym w procesie powyżej 100 ppm<sub>v</sub>, korzystnie powyżej 0,1% v/v.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że strumień gazowy zawierający ozon jest stosowany w stosunku objętościowym (v/v) względem oczyszczanego strumienia procesowego, wynoszącym od 0,1 do 500 m<sup>3</sup>/(m<sup>3</sup>·godz).
3. Sposób wytwarzania bio-etanolu w procesie fermentacji alkoholowej, zwłaszcza z surowców odnawialnych polegający na wykorzystaniu odpowiednich mikroorganizmów, w zależności od rodzaju fermentowanego surowca oraz określonych rodzajów enzymów, a także korzystnej wartości temperatury fermentacji, odbywającej się bez dostępu powietrza do fermentora oraz składników wsadu do fermentacji alkoholowej, w postaci ciekłej, lub w części – stałej, w ostatnim przypadku, korzystnie rozdrobnionej, albo poddanej homogenizacji, w którym strumień płynu, albo mieszaniny płynu i zawieszanej w nim części stałej po fermentacji alkoholowej jest kierowany do beztlenowej fermentacji w celu wytworzenia metanu lub/i wodoru, a następnie zawracany do fermentacji alkoholowej po częściowej demineralizacji oraz po ewentualnym uzupełnieniu w wodę źródlaną i w konieczne składniki mineralne, w celu ponownego wykorzystania do wytwarzania bio-etanolu, po usunięciu wartościowych składników oraz usunięciu w zasadniczej części, albo całkowitym – materii zawieszanej, **znamienny tym**, że w celu uzdatniania cieczy po fermentacji beztlenowej, przed jej zawróceniem i zastosowaniem do przygotowania wsadu do fermentacji alkoholowej stosuje się proces utleniania poprzez traktowanie nadtlakiem wodoru, który wprowadza się jako roztwór wodny o stężeniu od 1–60% m/m.
4. Sposób według zastrz. 3, **znamienny tym**, że roztwór nadtlaku wodoru jest stosowany w stosunku objętościowym (v/v) do oczyszczanej wody wynoszącym od 0,0002 do 2 m<sup>3</sup>/(m<sup>3</sup>·godz).
5. Sposób według zastrz. 3 albo 4, **znamienny tym**, że do uzdatniania cieczy po fermentacji beztlenowej stosuje się traktowanie nadtlakiem wodoru łącznie z elektro-utlenianiem, przy właściwym natężeniu prądu elektrycznego powyżej 0.1 A/m<sup>2</sup> przekroju poprzecznego utleniającego strumienia.
6. Sposób według któregoś z zastrzeżeń od 1 do 2, **znamienny tym**, że operacje, korzystnie, częściowej demineralizacji oraz ewentualnego uzupełnienia zawartości mineralnych

składników, a także wody źródlanej w zawracanym do fermentacji alkoholowej strumieniu procesowym po fermentacji beztlenowej są, korzystnie, wykonywane w każdym kolejnym cyklu procesowym.

7. Sposób według któregokolwiek z zastrz. od 3 do 5, **znamienny tym**, że operacje, korzystnie, częściowej demineralizacji oraz ewentualnego uzupełnienia zawartości mineralnych składników, a także wody źródlanej w zawracanym do fermentacji alkoholowej strumieniu procesowym po fermentacji beztlenowej są, korzystnie, wykonywane w każdym kolejnym cyklu procesowym.
8. Sposób według zastrz. 6 albo 7, **znamienny tym**, że do operacji częściowej demineralizacji jest, korzystnie, stosowana odwrócona osmoza, lub nanofiltracja, albo strącanie odpowiednich nierozpuszczalnych soli, a uzupełnianie zawartości składników mineralnych jest wykonywane po analitycznym oznaczeniu ich zawartości, na drodze dodatku odpowiednich soli i ich wymieszaniu z zawracanym do fermentacji alkoholowej strumieniem procesowym.