

# POLITECHNIKA KOSZALIŃSKA



**WYDZIAŁ MECHANICZNY  
KATEDRA BIOCHEMII I BIOTECHNOLOGII**

**ROZPRAWA DOKTORSKA  
mgr inż. Małgorzata Smuga-Kogut**

## **METODA OTRZYMYWANIA BIOETANOLU ZE SŁOMY ŻYTNIEJ Z ZASTOSOWANIEM CIECZY JONOWEJ**

**PROMOTOR:  
prof. dr hab. inż. Kazimiera Zgórska**

**KOSZALIN 2014**

## STRESZCZENIE

Zainteresowanie otrzymywaniem paliw ze źródeł odnawialnych ciągle rośnie, co jest związane przede wszystkim z niestabilnymi cenami ropy naftowej i kurczącymi się jej zapasami. Słoma żytnia to potencjalny surowiec do produkcji biopaliw, który w Polsce występuje w znacznych ilościach. Dotychczas do produkcji bioetanolu wykorzystuje się surowce żywnościowe takie jak ziarna zbóż, buraki cukrowe czy ziemniaki, a opracowane metody produkcji tego paliwa z surowców ligninocelulozowych zagrażają środowisku i są mało wydajne.

Z tych powodów celem pracy była ocena przydatności obróbki wstępnej octanem 1-etylo-3-metyloimidazolu w procesie otrzymywania bioetanolu ze słomy żytniej. Zakres pracy obejmował badanie właściwości słomy żytniej, opracowanie obróbki wstępnej słomy żytniej z zastosowaniem cieczy jonowej, optymalizację procesu obróbki wstępnej i hydrolizy enzymatycznej słomy żytniej, porównanie nowego sposobu otrzymywania bioetanolu z zastosowaniem cieczy jonowej z konwencjonalnym otrzymywaniem bioetanolu z zastosowaniem metody siarczanowej, opracowanie recyklingu cieczy jonowej z wykorzystaniem procesu liofilizacji.

Przeprowadzenie optymalizacji obróbki wstępnej słomy żytniej z zastosowaniem cieczy jonowej - octanu 1-etylo-3-metyloimidazoliowego oraz optymalizacji hydrolizy enzymatycznej tego materiału pozwoliło na ustalenie parametrów tych procesów, które wpłynęły na osiągnięcie maksymalnej zawartości cukrów redukujących ze słomy żytniej.

Ciecz jonowa korzystnie wpłynęła na strukturę krystaliczną celulozy, powodując jej rozluźnienie oraz zwiększenie miejsc dostępnych dla enzymów celulolitycznych. Octan 1-etylo-3-metyloimidazoliowy oddziela wstępnie ligninę od pozostałych składników słomy żytniej i nie stanowi ona bariery dla działania enzymów celulolitycznych oraz drożdży wykorzystywanych w badaniach.

Badanie wydajności hydrolizy enzymatycznej słomy żytniej po obróbce wstępnej cieczą jonową i metodą siarczanową pozwoliło na porównanie tych dwóch metod. Korzystniejszym sposobem oczyszczania materiałów ligninocelulozowych było stosowanie cieczy jonowej, ze względu na mniejszą ilość toksycznych produktów ubocznych powstających podczas procesu, a wyniki wydajności obu metod były zbliżone.

Recykling cieczy jonowej po obróbce wstępnej słomy żytniej, przy użyciu liofilizacji, pozwolił na ponowne użycie tego rozpuszczalnika do oczyszczania słomy żytniej, jednakże efektywność tej metody pozostawała na niskim poziomie.

W wyniku przeprowadzonych badań stwierdzono, że użycie cieczy jonowej – octanu 1-etylo-3-metyloimidazoliowego poprawiło uzysk bioetanolu ze słomy żytniej z ilości 1,13 g/dm<sup>3</sup> w próbce bez obróbki wstępnej na 9,64 g/dm<sup>3</sup> w próbce po obróbce wstępnej.

**Słowa kluczowe:** bioetanol, ciecz jonowa, słoma żytnia, obróbka wstępna, hydroliza enzymatyczna, fermentacja alkoholowa, recykling cieczy jonowej

**ABSTRACT****Title: Method for the preparation of bioethanol from rye straw  
using ionic liquid**

The interest in deriving fuel coming from renewable source is still growing, which is associated primarily with unstable oil prices and its shrinking stock. Rye straw is a potential feedstock for biofuel production, which, in Poland, occurs in significant quantities. So far, the production of bioethanol used in food materials such as cereal grains, sugar beets or potatoes and developed methods for the production of this fuel from lignocellulosic raw materials threaten the environment and are inefficient.

For these reasons, the goal of this study was evaluate the usefulness of acetate 1-ethyl-3-methylimidazolium pretreatment in the process of preparation bioethanol from rye straw. The scope of work included study of rye straw properties, preparation of rye straw pretreatment using an ionic liquid, process optimization of rye straw pretreatment and enzymatic hydrolysis, comparison of the new method for preparation bioethanol using an ionic liquid with conventional a sulfate method and development of recycling of the ionic liquid using lyophilization.

Performing optimization of rye straw pretreatment using the ionic liquid acetate 1-ethyl- 3-methylimidazolium and optimization of enzymatic hydrolysis of the material made it possible to determine the parameters of those processes that affected the maximum content of reducing sugar from rye straw.

The ionic liquid influenced the crystal structure of cellulose, causing it to loosen and increasing locations accessible to cellulolytic enzymes. Acetate 1-ethyl-3-methylimidazolium causes a preliminary separation of lignin from the other components of rye straw and is not a barrier to the action of cellulolytic enzymes and the yeast used in the tests.

Testing the efficiency of the enzymatic hydrolysis of rye straw after pretreated ionic liquid and the sulfate method allowed the comparison of these two methods. A more preferred method of purification of lignin-cellulose materials, was use of ionic liquid, due to the lower amount of toxic by-products generated during the process. The efficiency of both methods were similar.

The recycling of the ionic liquid after the pretreated rye straw using lyophilization, allowed the re-use of the solvent to purify rye straw; the effectiveness of this method, however, remained low.

The research found that the use of an ionic liquid - acetate 1-ethyl-3-ethylimidazolium improved the yield of bioethanol from rye straw amount of 1.13 g/dm<sup>3</sup> in sample without pretreatment to 9.64 g/dm<sup>3</sup> in sample after pretreatment.

**Key words:** bioethanol, ionic liquid, rye straw, pretreatment, enzymatic hydrolysis, fermentation of ethyl alcohol, recycling of the ionic liquid