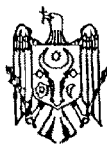




MD 4217 C1 2013.11.30

REPUBLICA MOLDOVA

(19) Agenția de Stat
pentru Proprietatea Intelectuală

(11) 4217 (13) C1

(51) Int.Cl: C12P 3/00 (2006.01), C01B 3/02 (2006.01)
C02F 3/28 (2006.01), C02F 101/30 (2006.01)
C02F 103/32 (2006.01), C07C 13/62 (2006.01)
C07J 71/00 (2006.01), C07C 35/12 (2006.01)
C07C 13/21 (2006.01), C07C 403/24 (2006.01)

(12) BREVET DE INVENȚIE

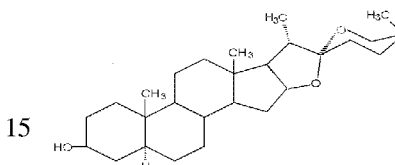
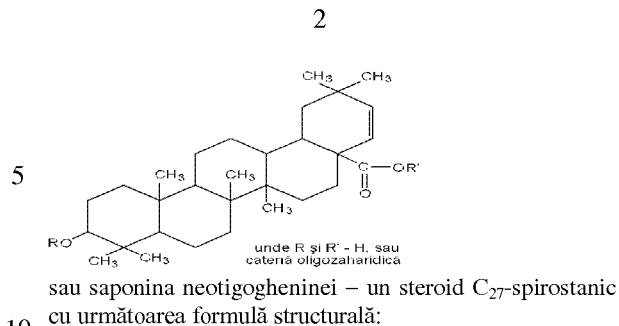
(21) Nr. depozit: a 2012 0010 (22) Data depozit: 2012.01.23	(45) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului: 2013.04.30, BOPI nr. 4/2013
(71) Solicitant: UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD (72) Inventatori: COVALIOV Victor, MD; BOBEICĂ Valentin, MD; COVALIOVA Olga, MD; NENNO Vladimir, MD; UNGUREANU Dumitru, MD; DUCA Gheorghe, MD (73) Titular: UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD	

(54) Procedeu de obținere anaerobă a biohidrogenului din deșeuri organice

(57) Rezumat:

1
Invenția se referă la tratarea microbiologică a deșeurilor organice din industria alimentară și de prelucrare a produselor agricole cu obținerea unui produs energetic curat ecologic - biogaz constituit preponderent din hidrogen. Invenția poate fi utilizată și la epurarea apelor uzate puternic poluate sau în alte domenii ale economiei, unde se formează deșeuri organice de origine vegetală și animală.

Procedeul propus de obținere a biohidrogenului include fermentarea anaerobă a borhotului de la procesele de distilare a vinurilor brute și de la producerea alcoolului în prezența inhibitorilor chimici ai metanogenezei, care reprezintă substanțe vegetale biologice active de natură izoprenoidă, adăugate în cantități de $1 \cdot 10^{-3} \pm 5 \cdot 10^{-4} \%$ mas. de la masa deșeurilor. Fermentarea are loc la un pH=5,2...7,5 în condiții mezofile, la $33 \pm 2^\circ\text{C}$, la amestecarea borhotului și evacuarea continuă a hidrogenului din bio-reactor. În calitate de inhibitori ai metanogenezei pot fi utilizați compuși triterpenici ghipsogenină sau glicozide ale ghipsogeninei cu următoarea formulă structurală generală:



De asemenea poate fi utilizat limonenul (1-metil-4-izopropenilciclohexen-1), mentolul (3-metil-6-izopropilciclohexanol) sau β -carotena.

Procedeul asigură o viteză a formării hidrogenului în limitele $1,9 \dots 2,2 \text{ L(H}_2\text{)/L(borhot) \cdot h}$, iar conținutul de hidrogen molecular în biogazul produs atinge $59 \dots 68\%$ vol., totodată metanul practic lipsește din biogaz.

Revendicări: 6

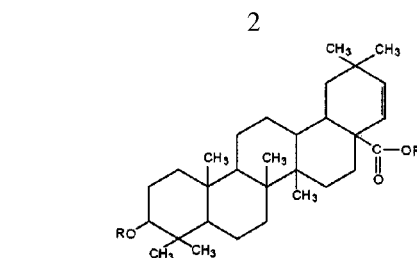
MD 4217 C1 2013.11.30

(54) Process for anaerobic production of biohydrogen from organic waste

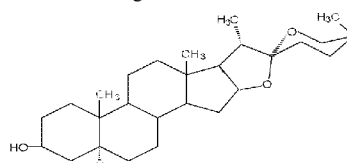
(57) Abstract:

The invention relates to microbiological processing of organic waste from food and agricultural product processing industry with the production of an ecologically clean energy product – biogas, consisting primarily of hydrogen. The invention can also be used for the purification of highly polluted waste waters or in other areas of the national economy, where are formed organic waste of vegetal and animal origin.

The proposed process for production of biohydrogen includes the anaerobic fermentation of distillery refuse from wine stock distillation processes and alcohol production in the presence of methanogenesis chemical inhibitors, which are biologically active vegetal substances of isoprenoid nature, added to the amount of $1 \cdot 10^{-3} \pm 5 \cdot 10^{-4}$ mass % of the waste weight. The fermentation is carried out at pH=5.2...7.5 in mesophilic conditions, at $33 \pm 2^\circ\text{C}$, at the stirring of distillery refuse and continuous removal of hydrogen from bioreactor. As methanogenesis inhibitors can be used triterpenic compounds gypsogenin or gypsogenin glycosides with the following general structural formula:



or neotigogenin saponin – a C_{27} -spirostan steroid with the following structural formula:



It can also be used limonene (1-methyl-4-isopropenylcyclohexene-1), menthol (3-methyl-6-isopropylcyclohexanol) or β -carotene.

The process provides a hydrogen formation rate within the limits $1.9 \dots 2.2 \text{ L}(\text{H}_2)/\text{L}(\text{distillery refuse}) \cdot \text{h}$, and the content of molecular hydrogen in the resulting biogas reaches $59 \dots 68 \text{ vol. \%}$, at the same time methane is practically absent in the biogas.

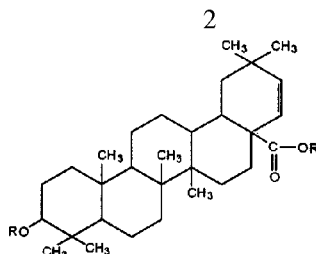
Claims: 6

(54) Способ анаэробного получения биоводорода из органических отходов

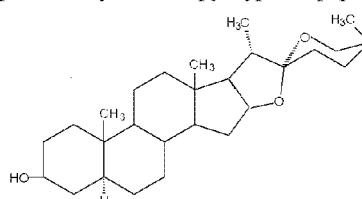
(57) Реферат:

Изобретение относится к микробиологической переработке органических отходов пищевой и перерабатывающей промышленности сельского хозяйства с получением экологически чистого энергетического продукта – биогаза, состоящего преимущественно из водорода. Изобретение может быть использовано и в очистке сильно-загрязненных сточных вод или в других областях народного хозяйства, где образуются органические отходы растительного и животного происхождения.

Предлагаемый способ получения биоводорода включает анаэробную ферментацию барды от процессов дистилляции виноматериалов и спиртоперегонных производств в присутствии химических ингибиторов метаногенеза, которые представляют биологически активные растительные вещества изопrenoидной природы, добавленные в количестве $1 \cdot 10^{-3} \pm 5 \cdot 10^{-4}$ масс. % от массы отходов. Ферментацию ведут при pH=5,2...7,5 в мезофильных условиях при $33 \pm 2^\circ\text{C}$, при перемешивании барды и непрерывном отводе водорода из биореактора. В качестве ингибиторов метаногенеза могут использоваться тритерпеновые соединения гипсогенина или гликозиды гипсогенина со следующей общей структурной формулой:



или сапонин нестигогенина – C_{27} -спиростановый стероид следующей структурной формулы:



Также может использоваться лимонен (1-метил-4-изопропенилциклогексен-1), ментол (3-метил-6-изопропилциклогексанол) или β -каротен.

Способ обеспечивает скорость образования водорода в пределах $1,9 \dots 2,2 \text{ л}(\text{H}_2)/\text{л}(\text{барды}) \cdot \text{час}$, а содержание молекулярного водорода в образующемся биогазе достигает $59 \dots 68 \text{ об. \%}$, при этом метан практически отсутствует в биогазе.

П. формулы: 6

Descriere:

Invenția se referă la tratarea microbiologică a deșeurilor organice din industria alimentară și de prelucrare a produselor agricole cu obținerea unui produs energetic curat ecologic - biogaz constituit preponderent din hidrogen. Invenția poate fi utilizată și la epurarea apelor uzate puternic poluate sau în alte domenii ale economiei, unde se formează deșeuri organice de origine vegetală și animală.

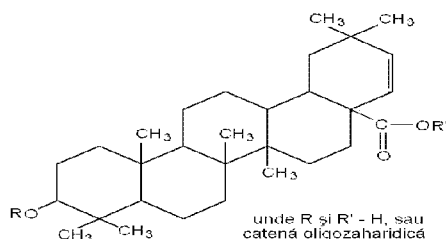
Este cunoscut procedeul anaerob de obținere a biogazului din biomasă, care cuprinde epurarea apelor uzate cu concentrații înalte de poluanți organici, prin fermentarea metanică cu adaos de substanțe nutritive-biogene [1]. În calitate de elemente biogene se utilizează microadaosuri de compuși cu liganzi micști ai metalelor, cum ar fi Mn, Fe, Zn, Co, Cu, pentru accelerarea adaptării la apele uzate a consorțiului de bacterii anaerobe. Ulterior se recurge la tratarea apelor uzate cu descărcări modulate în impulsuri de electropasmoliză cu suprapunere suplimentară cu un câmp magnetic extern, ceea ce scumpește procesul de obținere a biogazului.

Cea mai apropiată soluție tehnică în esență și după rezultatul obținut este procedeul de obținere pe cale biochimică a biohidrogenului molecular din biomasă, care include fermentarea anaerobă a deșeurilor menajere și agricole cu conținut înalt de materie organică pentru fermentare biodegradabilă [2].

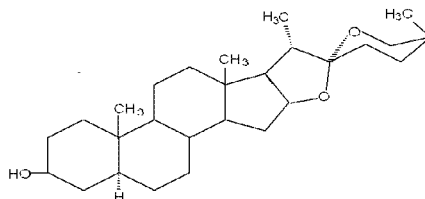
Procesul biochimic întotdeauna se caracterizează prin degajarea hidrogenului, care ulterior, în procesele anaerobe de metanogeneză, reacționează cu CO_2 formând CH_4 conform reacției generale: $4\text{H}_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$. În acest caz degajarea fermentativă a hidrogenului este însoțită de absorbția lui pentru formarea metanului, care este produsul final al unei astfel de fermentări. Din această cauză procesul biochimic de obținere a hidrogenului este instabil și greu de dirijat, nefiind posibilă majorarea conținutului de hidrogen în biogaz, și procesul este inefficient. În afară de aceasta, numai o parte relativ mică de energie conținută în materia organică se eliberează în procesul biochimic pentru obținerea hidrogenului, rezultând un randament mic.

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în stabilizarea procesului biochimic de obținere a hidrogenului, majorarea eficienței lui și majorarea conținutului cantitativ al hidrogenului molecular în componența biogazului.

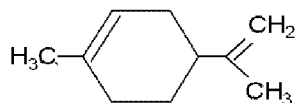
Esența invenției propuse constă în faptul că procedeul propus de obținere a biohidrogenului include fermentarea anaerobă a borhotului de la procesele de distilare a vinurilor brute și de la producerea alcoolului în prezența inhibitorilor chimici ai metanogenezei, care reprezintă substanțe vegetale biologic active de natură izoprenoidă, adăugate în cantități de $1 \cdot 10^{-3} \pm 5 \cdot 10^{-4} \%$ mas. de la masa deșeurilor. Fermentarea are loc la un $\text{pH} = 5,2 \dots 7,5$ în condiții mezofile, la $33 \pm 2^\circ\text{C}$, la amestecarea borhotului și evacuarea continuă a hidrogenului din bioreactor. În calitate de inhibitori ai metanogenezei pot fi utilizați compușii triterpenici ghipsogenină sau glicozide ale ghipsogeninei cu următoarea formulă structurală generală:



sau saponina neotigogheninei - un steroid C_{27} -spirostanic cu următoarea formulă structurală:

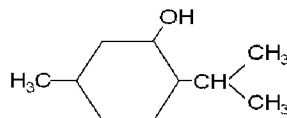


De asemenea poate fi utilizat limonenul (1-metil-4-izopropenilciclohexen-1) cu următoarea formulă de structură:



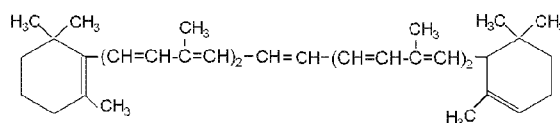
5

mentolul (3-metil-6-izopropilciclohexanol) cu următoarea formulă de structură:



sau β -carotena cu următoarea formulă structurală:

10



Procedeul asigură o viteză a formării hidrogenului în limitele 1,9...2,2 L(H₂)/L(borhot)-h, iar conținutul de hidrogen molecular în biogazul produs atinge 59...68% vol., totodată metanul practic lipsește din biogaz.

Ghipsogenina (ghipsozida) reprezintă un produs industrial cu marca "Saponinum gypsophilae" sub formă de praf alb și galben pal, care este alcătuit dintr-un amestec de glicozide triterpenice extrase din rădăcini de plante ale genurilor botanice din familia *Gypsophila* răspândite în zonele de coastă ale Mării Mediterane, în America de Sud, Zonele de Răsărit și alte regiuni. Din materia vegetală ghipsozida se extrage cu un amestec

de alcool-apă și posedă o gamă variată de proprietăți fiziologice, fiind folosită în medicină. Saponinele neotigogheninei se conțin direct în anumite genuri de plante din familia *Jucca*, care sunt răspândite în zonele subtropicale și tropicale. Ca plante decorative ele se întâlnesc și în zonele mai nordice, inclusiv în Moldova. Saponinele neotigogheninei se conțin și în alte plante, care se cultivă în toate părțile lumii. De exemplu, se conțin în

tomate, din care se obțin prin extracție. Limonenul este larg răspândit în natură, el intră în componența tuturor terebentinelor uleiurilor rășinoase și eterice obținute din diferite conifere, are miros plăcut de lămâie sau portocale.

Mentolul se găsește în uleiurile eterice din izma de grădină (până la 80% din greutatea uleiului) și în uleiul de mușcată. Uleiul este puternic răcit și prin centrifugare se separă produsul cu un randament de 40...50%.

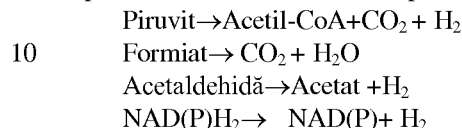
β -Carotena se conține în țesuturile multor plante sub formă de pigmenți de la culoarea galbenă până la roșie, se referă la grupul șirului de carbohidrat-terpeni puternic nesaturați cu un număr mare de legături duble conjugate. Se obține prin extracția din morcov uscat, lucernă și multe alte materiale vegetale.

Rezultatul tehnic de la realizarea acestei invenții este determinat atât de particularitățile structurale și proprietățile adaosurilor biologice active, cât și de mecanismul acțiunii acestora asupra activității vitale a bacteriilor, legat cu transferul biochimic al electronilor din

molecula apei la protoni și eliminarea în urma acestei reacții a hidrogenului molecular. Una din cele mai importante reacții biochimice, legate de eliminarea hidrogenului în urma așa-zisei reacții-shift, se bazează pe conversia CO (oxidului de carbon) format în condițiile biochimice intermediare cu molecula de apă într-o singură fază $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$, care folosește această reacție pentru obținerea energiei suplimentare. Formarea de CO, de rând cu hidrogenul, în aceste condiții și în fazele incipiente ale procesului a fost confirmată de autori în baza investigațiilor cromatografice. Pe măsura desfășurării procesului biochimic cantitatea de CO degajat în componența biogazului, în conformitate cu ecuația menționată, se reduce până la dispariția lui totală ca rezultat al inițierii interacțiunii lui cu molecula de apă și începe să se elimine numai hidrogen. Eliminarea

hidrogenului este catalizată totodată de fermenți: hidrogenaza și CO-hidrogenaza specifică, care acționează conjugat.

În acest proces consorțiul de microorganisme, în lipsa acceptorului final de electroni (oxigen, nitrați, nitriți etc.), are capacitatea de reducere a protonilor în timpul fermentării, evitând astfel excesul de reducător. Ca rezultat are loc eliminarea hidrogenului, atât conform reacției indicate mai sus de conversie a oxidului de carbon și apei, cât și ca urmare a descompunerii produselor intermediare formate în procesul de fermentare – piruvit, formiat, acetaldehidă, piridinnucleotizi (NAD(P)H₂) conform schemelor:



Pentru desfășurarea acestor reacții ale fermentării anaerobe consorțiul de bacterii utilizează compuși organici. Conform datelor cunoscute, între reprezentanții acestora au fost depistate 25% de genuri de bacterii, cum ar fi *Escherichia coli*, precum și bacteria patogenă pentru om *Salmonella*, prezente în catalogul lui Bergy. De rand cu eliminarea hidrogenului, o parte din energia degajată în procesul fermentării anaerobe a substanțelor organice se consumă pentru formarea altor produse secundare, printre care acidul acetic, care determină o oarecare deviere a pH-ului înspre mediul acid.

Cinetica procesului biochimic în lipsa substanțelor biologice active după incubarea lui se desfășoară în faza incipientă cu eliminarea hidrogenului, conținutul căruia în gazele de fermentare crește treptat până la maximum 7...10%. Apoi în el apare CO₂, conținutul căruia trece de asemenea prin maximum (cca 7%). În faza a treia a procesului conținutul de CO și hidrogen se reduce și în componența biogazului apare metanul. După aceea cantitatea de metan în biogaz crește succesiv și se stabilește la nivelul de 58...62%. În același timp CBO (consumul biologic de oxigen) în bioreactoare se reduce de la 23000 până la 2800 mg/dm³ sau chiar mai jos.

Mecanismul acțiunii substanțelor biologice active cu structura moleculară izoprenoidă este legat de inhibarea activității bacteriilor metanogene, care reduc acțiunea dehidrogenazei. Concomitent hidrogenul, care în lipsa substanțelor biologice active este utilizat de către bacteriile metanogene pentru formarea metanului, este reorientat spre procesele de eliminare a lui sub formă moleculară.

Capacitatea de inhibare a compușilor izoprenoizi propuși în calitate de stabilizatori ai procesului de formare a biohidrogenului constă în nesaturația puternică a moleculelor lor, structura cărora se caracterizează prin prezența în ele a legăturilor duble (de la 2...3 în moleculele monoterpnoizilor până la 7...8 în tetraterpnoizi (carotenoizi)). O altă particularitate este varietatea structurilor ciclice: prezența până la 5...6 cicluri de mărimi diferite și în diverse combinații. De exemplu, structuri tri-, penta- sau hexaciclice, care sunt unite sau condensate între ele și, eventual, combinate cu heterocicluri de oxigen.

Încă o particularitate a structurii moleculare a izoprenoizilor este îmbinarea în una și aceeași moleculă a diferitelor grupuri funcționale și structurale, cum ar fi gruparea spirocetală în saponinele steroide. Datorită unei astfel de diversități a elementelor structurale chimice, compușii substanțelor biologice active utilizate în procedeul revendicat din clasa substanțelor vegetale de natură izoterpenoidă joacă rolul de transportator al oxigenului și electronilor în procesele biochimice, totodată manifestând activitate membranotropă, care contribuie la schimbarea permeabilității membranelor microorganismelor. Ca urmare, unele organele și enzime își pierd funcțiile lor, care în procesele de fermentare metanică stopează activitatea hidrogenazelor și inhibă procesul de metanogeneză, iar aceasta conduce la reorientarea procesului de formare a metanului spre conversia CO și H₂O pentru eliminarea biohidrogenului molecular. Din această cauză numai 10...20% din biomasă se utilizează în tehnologia biohidrogenului.

Deoarece sursa principală a biohidrogenului obținut este apa, până la 80% din biomasă nu se utilizează în acest proces. De aceea devine convenabil ca procesul biochimic de fermentare să fie realizat în două etape: la prima etapă, într-un bioreactor separat se efectuează procesul stabilizat de obținere a biohidrogenului, iar la a doua, în alt bioreactor, se redirecționează mecanismul lui spre un proces biochimic metanogen pentru obținerea biometanului conform tehnologiei cunoscute, în scopul utilizării complete a energiei biomasei. Obligatorietatea agitării este legată de necesitatea intensificării proceselor de

schimb și transfer de masă, precum și de necesitatea evacuării continue a cantităților mari de hidrogen molecular din bioreactor pentru a evita blocarea activității microorganismelor, care generează hidrogenul molecular.

5 Astfel, substanțele biologic active introduse în biomasa borhotului reduc selectiv activitatea dehidrogenazei, inhibă activitatea microorganismelor metanogene, exclud
posibilitatea transformării procesului de fermentare în metanogeneză și suprimă desfășu-
rarea acestuia. În aceste condiții procesul de fermentare se orientează spre reacțiile legate
10 de interacțiunea biochimică a monoxidului de carbon format inițial cu moleculele de apă,
conform reacției $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO}_2$, precum și spre alte reacții, care condiționează
eliminarea preponderentă a biohidrogenului. Concomitent are loc practic stoparea completă
a eliminării metanului din cauza frânării proceselor de metanogeneză. Sursa principală a
hidrogenului obținut este apa, iar într-un grad mai redus - substratul organic. În procesul
15 biochimic sumar în aceste condiții hidrogenul neutilizat de bacteriile metanogene este
molizat și se elimină în formă liberă moleculară (H_2) în cantități sporite. Mai mult decât
atât, în aceste condiții se intensifică activitatea unei părți a consorțiului de microorganisme
responsabile de reacțiile eliminării biochimice a hidrogenului, favorizând creșterea
eficacității sumare a acestor procese.

Ca rezultat, se majorează randamentul procesului biochimic de obținere a hidrogenului
și crește conținutul lui în biogaz. Utilizarea în acest scop a substratului organic sub formă
20 de deșeuri agricole, inclusiv a borhotului de la procesele de distilare a vinului și producere a
alcoolului, reduce costul procesului biochimic de obținere a acestuia. Stabilizarea
procesului de eliminare a hidrogenului în acest caz poate fi obținută prin menținerea
concentrației de substanțe biologic active la un nivel prestabilit. Hidrogenul obținut poate fi
utilizat în diferite scopuri, inclusiv pentru pilele de combustie pentru alimentarea cu energie
25 a complexelor locative.

Exemplu de realizare a invenției

30 În reactoare cu volumul util de 3,5 L cu microflora fixată pe suport, în condiții
termostactice și de agitare a biomasei, s-a efectuat fermentarea anaerobă a borhotului
provenit de la producerea alcoolului, care se caracterizează printr-un grad de poluare în
stare inițială de valori al CCO (consumului chimic de oxigen) egal cu 27650 mg/dm^3 și
CBO₅ - 23200 mg/dm^3 . În borhot au fost introduse substanțe biologic active din clasa
substanțelor vegetale de natură izoprenoidă - ghipsogenină, saponină, limonen, mentol sau
β-carotenă în cantități de $1 \cdot 10^{-3} \%$ mas., iar procesul de obținere a biohidrogenului s-a
desfășurat la un pH=5,2...7,5 în condiții termice mezofile la $33 \pm 2^\circ\text{C}$. S-a determinat viteza
35 de eliminare biochimică a hidrogenului în condițiile biochimice optime și componența
biogazului a fost determinată prin metoda cromatografiei gazoase. Totodată conținutul
cantitativ al biohidrogenului în componența biogazului a fost determinat în condițiile
optimale de eliminare a hidrogenului.

40 Concomitent, a fost efectuat un experiment comparativ cu experiențe de control în
condițiile analogului proxim. Rezultatele încercărilor sunt prezentate în tabel.

Tabel

Nr.	Caracteristicile procesului		Adaosuri biologice stimulative $5 \cdot 10^{-3} \%$ mas.					În condițiile analogului proxim
			Ghipso genină	Saponină	Limonen	Mentol	β- carotenă	Fără adaosuri stimulative
1	Viteza eliminării gazului, $\text{L}(\text{H}_2)/\text{L}(\text{borhot}) \cdot \text{h}$ după stabilirea regimului optim		2,2	1,9	2,1	2,1	2,2	0,05
2	Conținutul chimic al gazului format (% vol.)	H ₂	67,7	58,5	62,5	65,5	67,9	3,8
		CO ₂	29,8	37,0	34,7	35,7	30,0	37,4
		CH ₄	-	-	-	-	-	58,5

După cum urmează din rezultatele obținute, viteza eliminării H_2 , care caracterizează eficiența procesului biochimic în prezența stimulatoarelor eliminării selective a biohidrogenului, se află în limitele 1,9...2,2 L(H_2)/L·h, adică este mult mai mare comparativ cu cea din condițiile analogului proxim. Corespunzător, conținutul cantitativ al hidrogenului molecular în biogaz atinge valori de 58,5...67,9% vol. sau este de 15...17 ori mai mare decât în condițiile cunoscute.

Stabilitatea procesului de regim permanent în condițiile corectării periodice a biomasei fermentate de borhot provenit din producerea alcoolului se caracterizează cu un conținut practic permanent de hidrogen în componența biogazului pe toată perioada experimentului efectuat, ceea ce demonstrează soluționarea problemei enunțate anterior.

15

(56) Referințe bibliografice citate în descriere:

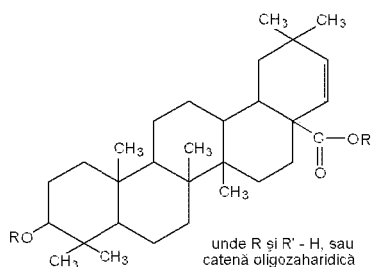
1. WO 2009101528 A1 2009.08.20
2. Марков С.А. Биоводород: возможное использование водорослей и бактерий для получения молекулярного водорода. International Scientific Journal of Alternative Energy and Ecology ISJAE, no. 1(45), 2007, p. 30-45

20

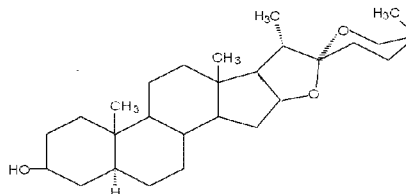
(57) Revendicări:

1. Procedeu de obținere anaerobă a biohidrogenului din deșeuri organice, care include fermentarea anaerobă într-un bioreactor a deșeurilor organice împreună cu inhibitori chimici ai metanogenezei, **caracterizat prin aceea că** în calitate de deșeuri organice servește borhotul de la procesele de distilare a vinului sau de la producerea alcoolului, în calitate de inhibitori ai metanogenezei se utilizează substanțe vegetale biologic active de natură izoprenoidă în cantități de $1 \cdot 10^{-3} \pm 5 \cdot 10^{-4}$ % mas. de la masa deșeurilor, iar procesul fermentării se desfășoară la pH=5,2...7,5 în condiții termice mezofile, la $33 \pm 2^\circ C$, la amestecarea borhotului și evacuarea continuă a hidrogenului din bioreactor.

2. Procedeu conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** în calitate de inhibitori se utilizează compuși triterpenici ghipsogenină sau glicozidele ghipsogeninei cu următoarea formulă structurală generală:



3. Procedeu conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** în calitate de inhibitor se utilizează saponina neotigogeninei – un steroid C_{27} -spirostanic cu următoarea formulă structurală:



4. Procedeu conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** in calitate de inhibitor se utilizează limonen (1-metil-4-izopropenilciclohexen-1).
5. Procedeu conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** in calitate de inhibitor se utilizează mentol (3-metil-6-izopropilciclohexanol).
6. Procedeu conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** in calitate de inhibitor se utilizează β -carotenă.

Şef Secţie:	IUSTIN Viorel
Examinator:	JOVMIR Tudor
Redactor:	CANȚER Svetlana

RAPORT DE DOCUMENTARE

I. Datele de identificare a cererii	
(21) Nr. depozit: a 2012 0010	(32) Data de prioritate recunoscută: N/A
(22) Data depozit: 2012.01.23	Raport de documentare internațională: N/A
(54) Titlul: Procedeu de producere anaerobă a biohidrogenului din deșeuri organice	
(67)* Nr. și data transformării cererii	
(71) Solicitant: UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD	
(51) (Int.Cl): Int.Cl: C12P 3/00 (2006.01) C07C 13/62 (2006.01) C01B 3/02 (2006.01) C07J 71/00 (2006.01) C02F 3/28 (2006.01) C07C 35/12 (2006.01) C02F 101/30 (2006.01) C07C 13/21 (2006.01) C02F 103/32 (2006.01) C07C 403/24 (2006.01)	
II. Condiții de unitate a invenției: ☒ satisface ☐ nu satisface	
Note:	
III. Revendicări: claritatea, susținerea de descriere ☒ satisface ☐ nu satisface	
Note:	
IV. Colecții și Baze de date de brevete cercetate (denumirea, termeni caracteristici, ecuații de căutare reprezentative) dacă nu este specificat – cuvintele-cheie sunt pentru campul Title/Absrtact, iar indicii de clasificare - IPC	
MD - Intern « Documentare Invenții » (inclusiv cereri nepublicate; trunchiere automată stanga/dreapta): biohidrogen OR hidrogen ; borhot OR vinas ; "Worldwide" (Espacenet): biohydrogen ; «bio-hydrogen » ; «biological hydrogen» ; terpen* ; isoprenoid* ; Title/(hydrogen OR biohydrogen) AND inhibit* AND C12P3/00 ; Title/(hydrogen OR biohydrogen) AND anaerobic AND waste* AND C12P3/00 ; Title/(hydrogen OR biohydrogen OR («bio hydrogen») AND (vinasse OR draff) ; «distillery waste” ; EA, CIS (Eapatis) : fulltext: биоводород ; водород ; барда ; изопреноид ; терпеноид ; (водород\AB) AND (анаэробная\AB) ; (биоводород\AB) AND (анаэробная\AB) ; (водород\AB) AND (отходы\AB) ; IC\ C12P 3/00 ;	
Alte BD –	
V. Baze de date și colecții de literatură nonbrevet cercetate	

VI. Documente considerate a fi relevante		
Categoria*	Date de identificare ale documentelor citate si, unde este cazul, indicarea pasajelor pertinente	Numărul revendicării vizate
A, E	MD 4189 B1 2012-12-31 (data depozit 2011-07-15)	1-6
A	MD 188 Z 2010-04-30	1-6
A	CN 101033473 A 2007-09-12	1-6
A	CN 101880116 A 2010-11-10	1-6
A	KR 20090099915 A 2009-09-23	1-6
A	US 7232669 B1 2007-06-19	1-6
A	US 5942424 A 1999-08-24	1-6
A	US 6942998 B1 2005-09-13	1-6
A, C	US 7083956 B2 2006-08-01 Fig. 2, fig. 3; Descrierea colonița 3, rândurile 60-67; colonița 4, rândurile 42-48; Revendicarea 6	1-6
* categoriile speciale ale documentelor citate:		
A – document care definește stadiul anterior general	T – document publicat după data depozitului sau a priorității invocate, care nu aparține stadiului pertinent al tehnicii, dar care este citat pentru a pune în evidența principiul sau teoria pe care se bazează invenția	
X – document de relevanță deosebită: invenția revendicată nu poate fi considerată nouă sau implicând activitate inventivă când documentul este luat în considerație de unul singur	E – document anterior dar publicat la data depozit național reglementar sau după aceasta dată	
Y – document de relevanță deosebită: invenția revendicată nu poate fi considerată ca implicând activitate inventivă când documentul este asociat cu unul sau mai multe documente de aceeași categorie	D – document menționat în descrierea cererii de brevet	
O - document referitor la o divulgare orală, un act de folosire, la o expoziție sau la orice alte mijloace de divulgare	C – document considerat ca cea mai apropiată soluție	
	& – document, care face parte din aceeași familie de brevete	
P - document publicat înainte de data de depozit, dar după data priorității invocate	L – document citat cu alte scopuri	
Data finalizării documentării 2013.02.19		
Examinator JOVMIR Tudor		