BIOETANOL ELŐÁLLÍTÁSÁNAK KUTATÁSA a MISKOLCI EGYETEMEN

Dr. Mádainé Üveges Valéria, PhD hallgató
Dr. Bokányi Ljudmilla, egyetemi docens
Miskolci Egyetem, Nyersanyagelőkészítési és Környezeti Eljárástechnikai Intézet

1. BEVEZETÉS

A Miskolci Egyetem Nyersanyagelőkészítési és Környezeti Eljárástechnikai Intézete célul tűzte ki a hazai forrásokon alapuló bioetanol előállítási technológiának kutatását. Az Intézet két Innocsekk kutatási projekt keretében, a keményítő alapú technológiai üzemek tesztelése során került kapcsolatba a bioetanol előállítás kérdéseivel, a jelenleg még gyerekcipőben járó cellulóz alapú bioetanol gyártás problematikájával. A cellulóz alapú technológia a keményítő alapú technológiához képest annyival bonyolultabb, hogy a keményítővel szemben sokkal nehezebb a cellulózt cukorrá hidrolizálni. Ez megtehető bioeljárással, azonban jelenleg az ehhez szükséges enzimek még nagyon drágák. A hidrolízis másik elterjedt módja tömény savat használ, ekkor viszont olyan melléktermékek képződnek, amelyek megakadályozzák a későbbi erjesztést, eltávolításuk pedig meglehetősen költséges [agrener.hu].

2. BIOETANOL ELŐÁLLÍTÁS LEHETŐSÉGEI

2.1 Elsőgenerációs bioetanol

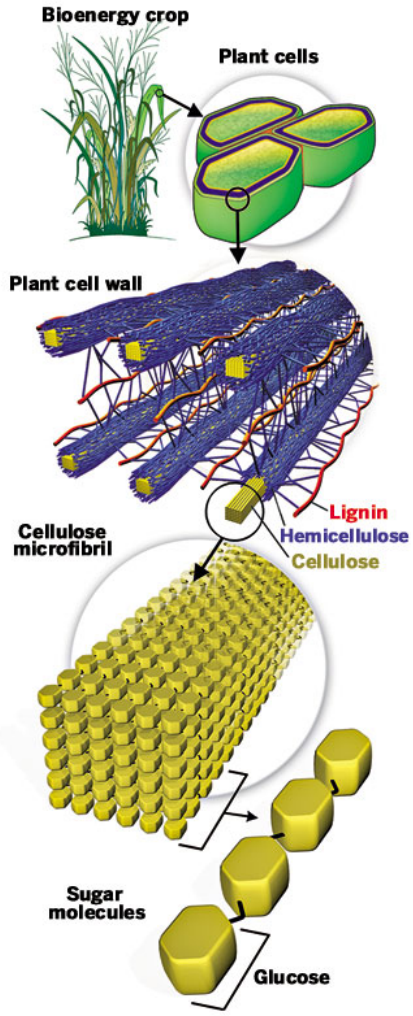
Az első és másodgenerációs bioetanol előállítási technológiák tekintetében az alapvető különbséget a felhasznált növényi alapanyag jelenti. Míg az első generációs bioetanol cukor, illetve keményítő bázisból készül, a másodgenerációs bioetanolhoz cellulóz tartalmú növényi részeket használnak fel. A cukorból történő etanol előállítás során a nyersanyagot felaprítják, elkészítik a megfelelő sűrűségű cefrét, amelyet élesztő hozzáadásával irányított körülmények között erjesztenek alkohollá. A keményítőtartalmú anyagok esetén szükséges a nyersanyag keményítőtartalmát először cukorrá alakítani, ehhez a művelethez kezdetben malátát használtak, így a keményítőből malátacukor keletkezik, majd az élesztő hozzáadása után, annak enzimje az invertáz-enzím segítségével szőlőcukor keletkezik, ami már fermentálható alkohollá. Manapság széleskörűen alkalmazott az enzimes hidrolízis, amikor az enzim működéséhez szükséges körülményeket biztosítva a megfelelően feltárt, felaprított nyersanyag keményítő tartalma elfolyósodik, majd cukrosodik, így az erjesztés jó hatásfokkal elvégezhető. Ez a technológia széles körben elterjedt, különösképpen Dél-Amerika országaiban. Azonban a technológia elterjedése az élelmiszer-hiányt és drágulását, valamint éhínséget váltott ki. Ezek a jelenségek az újragondolásra késztették a fejlett világot a megújuló bioetanol előállítása kapcsán.

2.2 Másodgenerációs bioetanol

Az olyan cellulóztartalmú növényi részek, mint a különböző gabonaszárak, rostok, tehát mezőgazdasági növényi hulladékok, valamint a fa-apríték, faforgács vagy akár az

újságpapír szolgálhat alapanyagul a másodgenerációs bioetanol előállításhoz. Számos kutatás zajlik az ipari és települési szilárd hulladékok alapanyagként történő felhasználására, valamint terjednek az üzemanyag előállítás céljából termesztett energiaültetvények is (Prasad, 2007).

A növényekben a cellulóz a kísérőanyagaival együtt található meg, mint azt az alábbi 1. ábra szemlélteti ezek közül a legjelentősebb a hemicellulóz és a lignin.



Technológiai szempontból a lignin eltávolítása mindenképp kívánatos, hiszen tulajdonképpen a lignin fokozza a növény ellenálló képességét a mikrobiológiai behatásokkal szemben, áthatolhatatlanná téve a szerkezetet, a hidrolízist végző enzim működését gátolja, reakcióelegy sűrűségét, viszkozitását növeli. A cellulóz a növény fő összetevője, egy olyan poliszacharid amely enzimek segítségével lebontható glukózra, amiből aztán etanol nyerhető. A hemicellulóz pentóz egységekből álló poliszacharid, amelynek bontásához előkezelés szükséges (Dwivedi, 2009). Az előkezelés tehát mindenképpen szükséges, és célja kettős, egyrészt a hemicellulóz bontása, másrészt a lignin eltávolítása. A lignint legtöbbször az elkülönítés után elégetik, ezzel biztosítják a technológiához szükséges hőenergiát, így csökkenthető a folyamat egészére nézve a szén – dioxid kibocsátás. (Donghai, 2006).

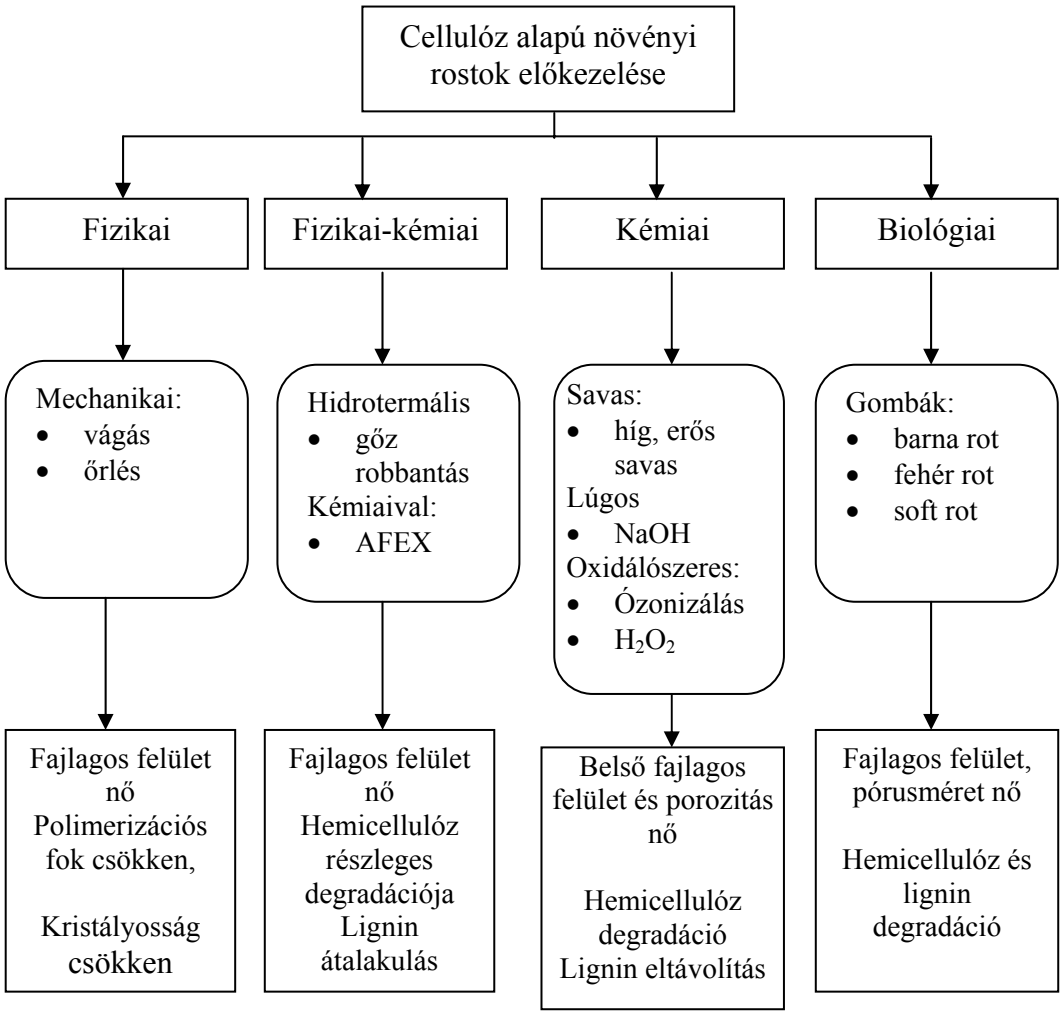
1. ábra: A lignocellulóz felépítése (Ritter, 2008)

A lignocellulóz biomassza összetett felépítése miatt az ilyen alapanyagból történő etanol előállítás tehát minimum négy fő technológiai lépést követel. Ezek az előkezelés, az enzimes hidrolízis, a fermentálás és a desztillálás. A cellulóz alapú etanol előállítása egyelőre számos nehézséggel küzd, ezek közül a legfontosabb a gazdasági versenyképesség elérése, hiszen jelenleg az előállítási költségek meghaladják az első generációs etanol előállítását, a fosszilis üzemanyagokkal pedig képtelen versenyezni az iparág. Számos kutatás folyik laboratóriumi és félüzemi mértetben is, amely ezt a problémát hivatoot megoldani. Ezek alapvetően két csoporta oszthatók, a fejleszteni kívánt technológiai lépéstől függően. Sokan az előkezelésben látják a megoldást a költségek csökkentésében, hiszen ha jó hatásfokkal sikerül a delignifikációt végrehajtani, akkor nagy mennyiségű, jó minőségű alapanyaot szolgáltatunk a hidrolízishez, és így az etanol kihozatal javítható. Az enzimes hidrolízis területén szintén

nagy eredményeket várnak a nagyobb enzimtermelő vállalatok kutatás-fejlesztési programjaitól, hiszen az etanol előállítás összes költségét tekintve az enzim megvásárlása egyelőre jelentős tétel.

2.3 Előkezelési eljárások

Az előkezelési eljárások célja tehát az, hogy a cellulóz biomassza szerkezetét megbontva feltárjuk a cellulózt és a hemicellulózt a ligninnel alkotott komplexből, és így minél nagyobb mennyiségű alapanyagot képezzünk a hidrolízis számára. Az ideális előkezelés emellett minimalizálja az előállított cukrok degradációját, -így a fermentáció-gátló hatás redukálható; nem igényel különleges és drága reaktorokat, és viszonylag robosztus és egyszerű (Federal Register).
A 2. ábra a legelterjedtebb előkezelési eljárokat foglalja össze (Talebnia, 2010) nyomán.

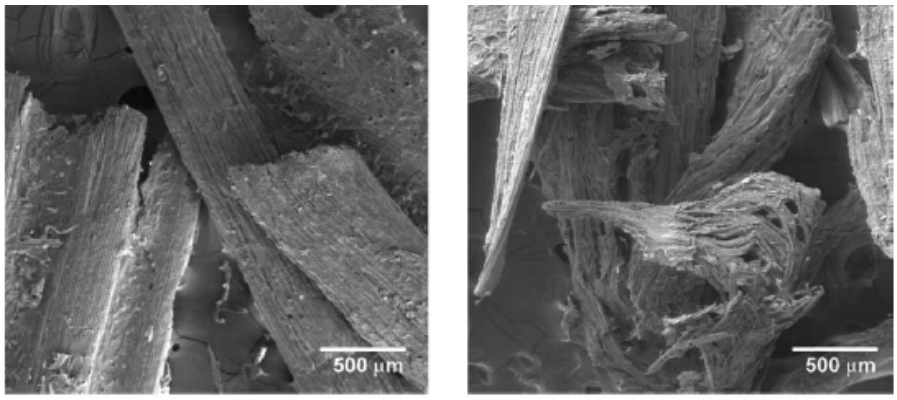


2. ábra: A leggyakoribb előkezelési eljárások és lehetséges hatásaik

Az előkezelési eljárások közül a híg savas előkezelés, alacsony költségei és hatékonysága miatt széles körben ismert. A híg savas előkezelés hatékonyan oldja fel a hemicellulózt cukor monomerré és oldható oligomerré, így biztosítva a cellulóz átalakíthatóságát.

Az egyik legtöbbet vizsgált eljárás a sav katalizátoros gőzölés. A takarmány gőzölése 190^{o}C-on, 5 percig történik, katalizátorként kén-dioxidot alkalmazva, ily módon magas cukor kihozatal érhető el, az előkezelést követő 72 órás enzimes hidrolízissel (Linde, 2007, Chen, 2005). Gőz alkalmazásával kapcsolatban végeztek kísérleteket oly módon is, hogy a mintákat a gőzölést megelőzően megfelelő mennyiségű nitrogénforrást tartalmazó oldattal permetezték, ezáltal jelentősen növelve a hemicellulóz kioldásának mennyiségét (Öhrgen, 2007). Módosított gőzrobbantásos elven történő előkezeléssel az ottawai Iogen vállalat 340 L/t növényi rost celluóz etanol kihozatallal működteti üzemét 584000 L etanol éves termelési eredménnyel, de a Verenium vállalat Jenningsben épített „félüzemi" gyárának éves termelése eléri a 5,2 millió litert (iogen.ca, verenium.com).

Az egyik legígéretesebb előkezelési módszer az AMFE (ammonia fiber explosion), mely során a folyékony ammónia mérsékelt nyomáson és hőmérsékleten történő alkalmazásával lehetővé válik a komponensek elkülönítése. Számos érv szól amellett, hogy a bioetanol gyártás során minél korábban eltávolításra kerüljön a lignin. A lignin ugyanis a legfőbb akadálya az enzimes hidrolízisnek, hiszen származékaival együtt toxikus a mikro-oganizmusokra nézve. A lignin eltávolítására kiválóan alkalmazható vegyszer az ammónia. Az egyik ismert reakció az oldott ammónia és lignin között a lignin C-O-C kötéseinek felszakadása (éter és észter kötései a lignin-karbohidrát komplexben). A kutatások azt mutatják, hogy az ammónia szelektíven csökkenti a biomassza lignin tartalmát. A jó hatásfokú enzimes hidrolízisben a legfontosabb faktor a megfelelően nagy fajlagos felület és porozitás. Az ammóniás kezelés hatására a szár fajlagos felülete megnő. Ezt bizonyítják az alábbi 3. ábrán a SEM felvételek a kezeletlen, illetve az ammóniával kezelt mintákról. A jobb oldali fotókon látható a rostok roncsolódása.



(a) Untreated (X50) (b) ARP-90min (X50)

3. ábra: Kezeletlen ill. ammóniával kezelt rostanyag SEM felvételei (Kim, 2003)

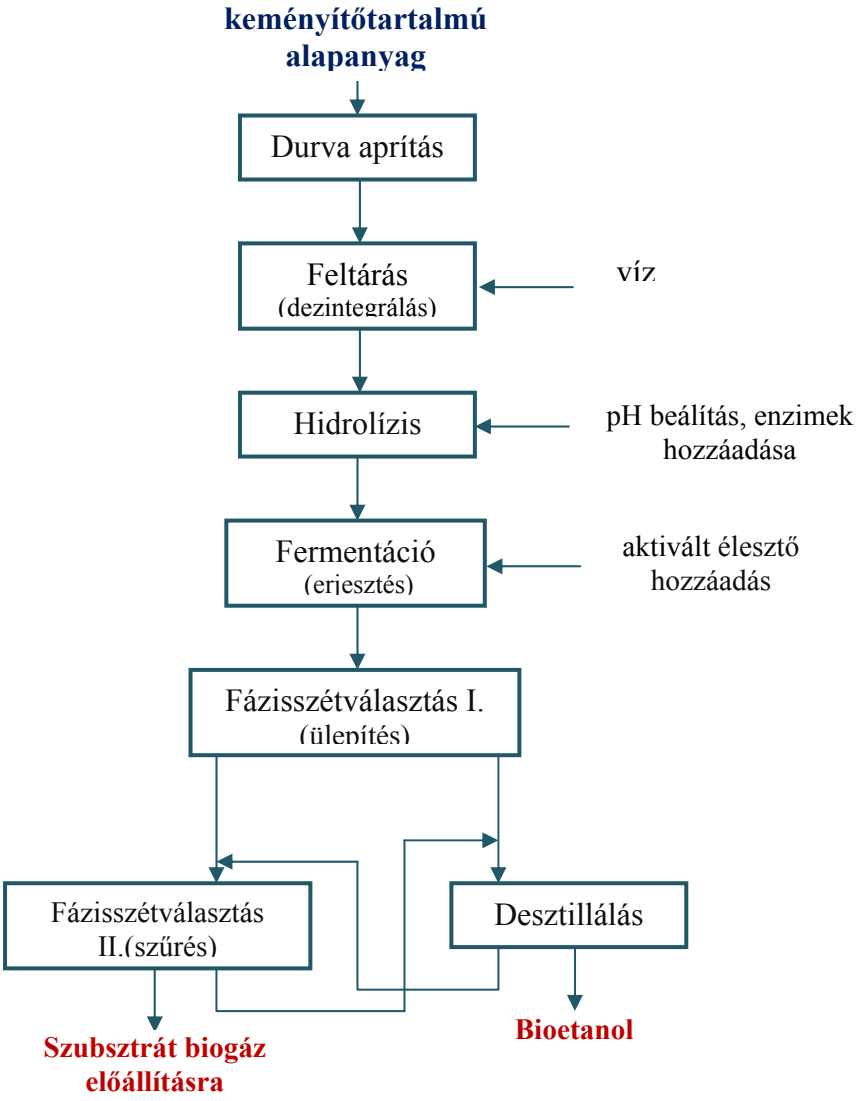
Összegzésként megállapításra került, hogy az ammóniás eljárással az összes lignintartalom 70-85%-a eltávolítható, emellett a hemicellulóz 40-60%-a feloldódott. A reakció gyorsan megy végbe, a legtöbb lignin eltávolítható az első 20 percben. A cellulóz több mint 95%-a megmarad, és már 24 óra enzimes hidrolízis után 80% fölötti cukor kihozatal érhető el (Kim, 2003).

A biológiai előkezelés szintén ígéretes megoldás, azonban egyelőre nem sikerült megoldani azt a problémát, hogy az alkalmazott gomba nagyobb affinitással és gyorsabban bontsa a lignint, mint a szénhidrát összetevőket (Talebnia 2010).

Az előkezelés területén egyelőre még nem kiforrott a technológia, hiszen mindegyik előkezelési technológiának vannak előnyei, hátrányai mind gazdasági szempontból, mind hozam tekintetében, illetve a keletkező melléktermékek, technológiából eredő hulladékokat figyelembe véve. A Nyersanyagelőkészítési és Környezeti Eljárástechnikai Intézet tervei között szerepel egy olyan előkezelési eljárás kifejlesztése, amely a hazai elérhető alapanyagot megfelelően képes feltárni és segíti az enzim működését, így a fermentálható cukor hozamot maximalizálja. Ez az előkészítés egy mechano-kémiai eljárás lesz terveink szerint.

3. INNOCSEKK KUTATÁS

A Nyersanyagelőkészítési és Környezeti Eljárástechnikai Intézetben lezajlott egy első generációs bioetanol előállítást célzó Innocsekk kutatási projekt, melynek keretein belül készült tervek alapján megépült két félüzemi bioetanol előállításra alkalmas berendezés, melyeket az Intézet laborjában helyeztük el. A feladatunk mindkét berendezés esetén az üzemek tesztelése volt, valamint energia és anyagmérleg készítése. A 4. ábrán látható technológiai lépéseket az alábbiakban részletesen tárgyaljuk.



4. ábra: Bioetanol előállítás technológiai folyamata

3.1 Technológiai lépések

A kisebb berendezés feltáró tartálya 60 L, fermentora 110 L térfogatú. Ezt az üzemet kukorica alapanyaggal teszteltük. A feltárás során a megfelelő méretre száraz eljárással aprított kukoricából vízzel szuszpenziót készítettünk, majd feladtuk a fűthető feltáró – keverő tartályba. Az így kapott szuszpenziót melegítettük, valamint az ún. kis körön cirkuláltattuk. A kis körön beépített dezintegrátor szolgált a további finomításra. A hidrolízis során pH beállítás után megtörtént a Liquozym® SC DS folyósító enzim hozzáadás. A Liquozym® SC DS szokásos adagolása 200g/tonna gabona. Ilyen adagolás mellett az enzim pH: 5,8 mellett működik megfelelően, valamint a megkívánt hőmérséklet 82-86 ^{o}C. Mind a feltárás és a cukrosítás meghatározó faktora a hőmérséklet, a jelenlegi fűtési módszerrel viszont csak 56^{o}C-t tudtunk maximálisan elérni, és azt sem sikerült hosszabb ideig tartani, a gépre jellemző rossz szigetelési kialakítás miatt. A cukrosítás szintén ebben a tartályban történt, ehhez a megfelelő hőmérséklet 60^{o}C, ezt sem tudtunk elegendő ideig biztosítani, így az enzimet túladagoltuk, remélve ezáltal nagyobb mértékű átalakulást. A használt cukrosító enzim pedig a Spirizyme ® Fuel enzim volt, mely pH=4,2…4,4-nél, 60-65°C-on és 20 h-ás tartózkodási idő mellett aktív. Mindkét enzim a Novozymes ajándéka volt, mely egy olyan világvezető cég, amely egyebek között a bioetanol gyártásához szükséges ezimeket állít elő.
A tartózkodási idő letelte után a cukrosodott anyagot lehűtöttük, majd átszivattyúztuk a fermentorba. Hozzáadtunk a tápanyaggal aktivált élesztőt a megfelelő erjedés előidézéséhez. A fermentációt követően az ülepítő hengerekbe adtuk fel az anyagot, majd a fázisok elkülönülése után leszivattyúztuk a folyadék fázis egy jelentős részét, a többi részt pedig alul leengedtük. Az így kapott szilárd maradékot átszűrtük, hogy meghatározzuk a még kinyerhető folyadék mennyiségét. Az alábbi 5. ábrán látható a feltáró keverő tartály, a 6. ábrán pedig a fermentor.





5. ábra: A kisüzem feltáró - keverő egysége **6. ábra: A kisüzem fermentora**

Ezzel a kísérlettel párhuzamosan feladatunk volt egy nagyobb üzem tesztelése is. Ennek a berendezésnek a méretei cca háromszorosa az előzőnek. Ez a rendszer zártabb, itt

nem kellett az elpárolgás illetve anyagkicsapkodás miatti anyagveszteséggel számolni, valamint a tartályok hő-tartása is sokkal jobb, és mivel az egész rendszer olajjal fűthető, alkalmas magasabb hőmérséklet biztosítására.
A kísérletek menete ez esetben is teljesen hasonló volt, annyi különbséggel, hogy itt burgonya volt az alapanyag, amelyet feladás előtt héjában megfőztünk, majd így került aprításra, dezintegrálásra. A lépések során ez esetben 60^{o}C -os hőmérsékletet tudtunk maximálisan beállítani, miután kiderült, hogy bár a fűtési rendszer képes lenne 80^{o}C hőmérsékletre fűteni az anyagot, az azt szállító membránszivattyún 60^{o}C-nál nagyobb hőmérsékletű szuszpenzió nem cirkuláltatható át. A teszt során ugyanazokat az enzimeket használtuk, mint az előző kísérletben, és a technológiai lépések szintén azonosak voltak. Az alábbi 7. és 8. ábrán láthatók a „nagyüzem" egységei.



7. ábra: nagyüzem dezintegrátor és feltáró egysége



8. ábra: nagyüzem desztilláló egysége

3.2 Eredmények

Mindkét teszt során mintákat vettünk, s azokat egy akkreditált laborban vizsgáltattunk be keményítő, cukor, ill. alkoholtartalomra értelemszerűen. A vizsgálati eredményeket az 1. és 2. táblázatok tartalmazzák. Az adatok minden esetben a szuszpenzió formájában vett mintára vonatkoznak. A kukoricás vizsgálat esetén a kezdeti keményítő tartalom szuszpenzióra 21,29% (m/m)-re adódott. Ez azt jelenti, hogy a kukorica szubsztrát keményítő tartalma 61,66%. A hidrolízis és cukrosítás során sem csökkent megfelelően a szuszpenzió keményítő tartalma, feltehetően ez annak volt köszönhető, hogy a hidrolízis során nem volt megfelelő a hőfok, az enzim megfelelő működéséhez képest 25 ^{o}C-al elmaradt az elért hőmérséklet. A cukrosítás során szintén nem lehetett biztosítani az enzim aktivitásához szükséges hőmérsékletet, itt 5 ^{o}C-al alacsonyabb volt a megkívántnál, és még ezt a hőmérsékletet sem sikerült megfelelően hosszú ideig tartani a rendszerre jellemző nagyfokú hőveszteség miatt. Ezen kívül a cukrosítás ideje alatt hiányzott a megfelelő agitálás. A burgonyás kísérletnél láthatjuk, hogy a kezdeti keményítő-tartalom szuszpenzióra 4, 52% (m/m)-re adódott. Ez azt jelenti, hogy a főtt burgonya szubsztrát keményítő-tartalma mintegy 9,94%. A nyers burgonya átlagos keményítő-tartalma szakirodalmi adatok szerint 20%.

A szuszpenzió keményítő-koncentrációja a hidrolízis végére mintegy 4,33%, ami 96%-os része a kezdeti koncentrációnak.
A hidrolízist követő cukrosítás során a keményítő-koncentráció tovább csökkent. A cukrosítás végére az értéke mintegy 2,07%-os-ra állt be, ami azt jelenti, hogy a kezdeti keményítő mennyiség mindössze 46%-a alakult át megfelelően!

1. táblázat: A mérés analitikai kémiai adatai

MŰVELET	K % (m/m)	G+F % (m/m)	Alkohol %(v/v)
1. Hidrolízis			
0. (t=0 h)	21,29		
1. (t=2,5 h)	22,23		
2. (t=4h)	23,74		
2. Cukrosítás			
0. (t= 0 h)		7,6	
1. (t=4h)		9,99	
2. (t=21h)		11,82	
3.Fermentálás			
0. (t=0 h)		0,96	0,01
1. (t=6,5h)		1,24	8,3
2. (t=22h)		<0,01	8,2
3. (t= 27h)		<0,01	8
4. (t=45h)		<0,01	9
5. (t=68,5 h)		<0,01	8,9
6. (t=92,5h)		<0,01	9

2. táblázat: A mérés analitikai kémiai adatai

MŰVELET	K %(m/m)	G+F %(m/m)	Alkohol %(v/v)
1. Hidrolízis			
0. (t=0 h)	4,52		
1. (t=1 h)	4,33		
2. (t=2,5 h)	4,33		
2. Cukrosítás			
0. (t= 0 h)	2,45	2,28	
1. (t=3,5 h)	2,07	2,54	
2. (t=21,5 h)	2,07	2,68	
3. Fermentálás			
0. (t=0 h)		1,61	0,36
1. (t=17,5 h)		<0,02	2,6
2. (t=22,5h)		<0,02	2,8
3. (t=28 h)		<0,02	2,8
4. (t=42,5 h)		<0,02	2,7
5. (t=49 h)		<0,02	2,6
6. (t=63,5 h)		<0,02	2,7

(K: keményítő koncentráció; G+F: glükóz + fruktóz koncentráció)

A kapott eredményekből számolt fajlagos értékek összehasonlítása során elmondható, hogy a két kísérlet hasonló eredménnyel zárult, hiszen figyelembe véve a szakirodalmi adatokat, a kukoricának durván 3 szoros keményítő tartalma van a burgonyáéhoz képest Az általunk kapott fajlagos értékek mindkét esetben elmaradnak a szakirodalmi adatoktól, azonban kisebb átalakítás után mindkét berendezéssel jó eredmények prognosztizálhatók.
Az alábbi 3. táblázat a kapott eredményekből számolt fajlagos értékeket tartalmazza.

3. táblázat: A kísérletek eredményeként kapott fajlagos eredmények

	Kukorica	**Burgonya**
A fermentáció utáni szuszpenzió átlagos alkohol-tartalma (v/v)	9%	2,7%
Az ülepítés és a szűrés után nyerhető folyadék-fázis térfogata	7,44 l	49,16 l
Alkohol-koncentrációja (v/v)	18,15%	4,09%
Nyert alkohol-térfogat (tiszta szeszre számítva)	1,35 l	2,01 l
Fajlagos alkohol-hozam:	93,1 l/t kukorica	40,2 l/t burgonya
Ha figyelembe vesszük a keményítő átalakulási fokot, akkor a gyakorlatban várható fajlagos hozam:	169,27 l/t kukorica	87,39 l/t burgonya

4. ÖSSZEFOGLALÁS

A Nyersanyagelőkészítési és Környezeti Eljárástechnikai Intézetben a másodgenerációs bioetanol előállításának kutatását, ezen belül az egyik meghatározó lépés, a hidrolízist megelőző előkezelési módszer továbbfejlesztését célzó kutatási munka előkészületei folynak. A lezárt Innocsekk projektek keretében elvégzett keményítő alapanyagból kiinduló etanol előállítási kísérleti munka eredményeként megállapításra került, hogy a szükséges átalakítások után mindkét tesztelt berendezés eredményesen alkalmazható bioetanol előállításra. Ezen kutatások alapján szerzett tapasztalatainkat is felhasználva célunk egy laboratóriumi méretű berendezés kifejlesztése, mely alkalmas a lignocellulóz biomassza mechano – kémiai úton történő előkezelésére.

5. IRODALOMJEGYZÉK

www.agrener.hu
www.verenium.com
www.iogen.ca

DONGHAI, S., JUNSHE, S., PING, L., YANPING, LÜ: **Effects of different pretreatment modes ont he enzymatic digestibility of corn leaf and corn stalk ,** Chinese J. Chem. Eng. 14(6) (2006) 796-801

DWIVEDI,P., ALAVAPATI,. J., LAI, P.,: **Cellulosic ethanol production in the United States: Conversion technologies, current production status, economics and emerging developments**., Energy for Sustainable Development 13 (2009) 174-182

KIM, T. H., KIM, J.S., SUNWOO,C., LEE, C.Y.Y.: **Pretreatment of corn stover by aqueous ammonia**, Bioresource Technology 90 (2003) 39-47

LINDE, M., JAKOBSSON E-L., GALBE, M., ZACCHI, G.: **Steam pretreatment of dilute H_2SO_4 impregnated wheat straw and SSF with low yeast and enzyme loadings for bioetanol production (**Biomass and Bioenergy (2007), doi:10.1016/j.biombioe)

CHEN, H., LIU, L., YANG, X., LI, Z.**: New process of maize stalk amination treatment by steam explosion**, Biomass and Bioenergy 28 (2005) 411-417

ÖHRGEN, K., BURA, R., SADDLER, J., ZACCHI G.: **Effect of hemicellulose and lignin removal on enzymatic hydrolysis of steam pretreated corn stover**, Bioresource Technology 98 (2007) 2503-2510

PRASAD, S., SINGH , A., JOSHI, H.C.: **Ethanol as an alternative fuel from agricultural industrial and urban residues** (Resources, Conservation and Recycling 50, (2007) p:1-39

RITTER, S.K.: **Lignocellulose: A Complex Biomaterial** (Plant Biochemistry vol.86, number 49, p.: 15, 2008)

TALEBNIA,F., Karakashev, D., Angelidaki I.: **Production of bioethanol from wheat straw: An overwiev on prtereatment, hydrolysis and fermentation**, Bioresource Technology 101 (2010) 4744-4753

BOKÁNYI, L.: Kukorica növény komplex hasznosítására alapozott bioetanol gyártás, kedvezőtlen termelési adottságú területeken – INNOCSEKK projekt -kutatási jelentés. Miskolci Egyetem, 2008.

BOKÁNYI, L.: Bio-etanol előállítás kísérleti modellezése, biomassza, kombinált energetikai hasznosításából nyert technológiai hő felhasználása esetén – INNOCSEKK projekt - kutatási jelentés. Miskolci Egyetem, 2008.

Environmental Protection Agency – 40CFr Part 80 Regulation of Fuels and Fuel Additives: 2011 **Renewable Fuel Standards**