

II. évfolyam 3. szám

2011. május

MEMBRÁNTECHNIKA ÉS IPARI BIOTECHNOLÓGIA

A Magyar Kémikusok Egyesülete
Membrántechnikai Szakosztályának kiadványa
ISSN 2061-6392

Felelős szerkesztő: Bélafiné Dr. Bakó Katalin
Pannon Egyetem
Biomérnöki, Membrántechnológiai és
Energetikai Kutató Intézet
8200 Veszprém, Egyetem u. 10.
Tel.: 88-624 726
Fax: 88-624 292
E-mail: bako@almos.uni-pannon.hu

A szerkesztőbizottság tagjai:
a MKE Membrántechnikai Szakosztály vezetősége:
Békássyné Dr. Molnár Erika, Dr. Mizsey Péter,
Dr. Hodúr Cecília, Dr. Vatai Gyula; valamint
Dr. Gubicza László (lektor) és Vajda Balázs (asszisztens)

Megjelenik: negyedévente, 300 példányban

Előfizetési díja: évi 1 500 Ft

Megrendelhető: MKE Membrántechnikai Szakosztály
1015 Budapest, Hattyú u. 16.
Tel.: 1- 201 6883
Fax: 1- 201 8056

TARTALOM

	oldal
Ábel M., László Zs., Szabó G., Hodúr C.: Cukorrépa cellulóz cukrosítása bioetanolhoz	34
Nagy R., Cséfalvay E., Mizsey P.: Cukorcirok préselé cukortartalmának betöményítése bionyersanyag előkészítéséhez	39
Eredményhirdetés	52
Tisztújítás a MKE Membrántechnikai Szakosztályánál	53
Beszámoló az avignoni Fruit & Veg Processing konferenciáról	56
Közelgő membrános konferenciák, kurzusok	58

Cukorrépa cellulóz cukrosítása bioetanolhoz

Ábel Marietta, László Zsuzsanna, Szabó Gábor, Hodúr Cecilia
 Szegedi Tudomány Egyetem Mérnöki Kar, Folyamatmérnöki Intézet
 Szeged
abel@mk.u-szeged.hu

Bevezetés

A bioetanol kifejezés alatt olyan, nagyrészt etil-alkoholból (etanolból) álló (bio)üzemanyagot értünk, melyet biológiailag megújuló nyersanyagforrások (növények) felhasználásával nyernek abból a célból, hogy benzint helyettesítő, vagy annak adalékaként szolgáló motorüzemanyagot kapjanak Otto-motorokhoz. A bioetanol magasabb oktánszáma (RON: 121) és kompressziótűrése miatt turbófeltöltős motorokban a motor hatásfokát és teljesítményét növeli [1]. Az USA-ban elterjedt, Svédországban használt és Magyarországon 2007 eleje óta szabványos E85 üzemanyag keverék, 85% bioetanol és 15% benzint tartalmaz. A bioetanol gyártásának alapanyaga általában vagy magas cukortartalmú növény (cukorrépa, cukornád) vagy olyan anyagot tartalmazó növény, melyet kémiai-biológiai reakciók sorozatával cukorrá lehet alakítani (keményítőtartalmú növények: kukorica, búza, burgonya stb., vagy cellulóz tartalmú növények: fa, fűfélék, gabonaszárak, szalma) [2-3].

Alkoholt ipari méretekben cellulózból, annak savas hidrolízisével az első és a második világháborúban is már állítottak elő, mely technológiát az 1940-es évek végén tovább fejlesztettek. Azonban a hidrolízis alacsony hozama és a savkatalízis okozta korróziós problémák miatt a technológia nem volt versenyképes a kőolaj alapú üzemanyaggyártással szemben. A figyelem az elmúlt évtizedben irányult újra a biomassza eredetű üzemanyagokra. A klimatikus viszonyokat befolyásoló üvegházhatás miatt törekvések indultak ipari méretű, cellulóz- és lignocellulózokból kiinduló etanol gyártásra. A fosszilis üzemanyagokhoz képest a bioetanol elégekor alacsonyabb a széndioxid kibocsátás, ezért környezeti szempontból kedvezőbb a felhasználása. A bioetanol előállítása és felhasználása során keletkező széndioxid energianövények termesztése során ismét biomasszává alakul, melyek a gyártás újabb nyersanyagai lehetnek. Ennek eredményeként elhanyagolható a bioetanol hozzájárulása az atmoszféra üvegházhatású gáz tartalmához. A tiszta bioetanol felhasználás 17%-kal csökkentené az üvegházhatású gázok kibocsátását [4].

A cellulóz biomassza szénhidrát tartalma alapvetően három úton alakítható át fermentálható cukrokká. Egylépcsős tömény savas, kétlépcsős híg savas hidrolízissel, valamint enzimes hidrolízissel. Kutatómunkánk első sorozatában mi az enzimes lebontás folyamatparamétereinek optimalizálását tűztük ki célul, az ehhez kapcsolódó releváns hazai és nemzetközi szakirodalmi közlemények és kutatási irányzatok áttekintését követően. Az enzimes hidrolízis első lépéseként a cellulóz biomasszát előkezelik, ezzel növelve a hozzáférhetőségét a cellulózbontó enzimek számára, mely egy kétlépcsős technika, és itt a cellulóz frakció hidrolízise a celluláz enzimek hatására megy végbe. Mivel az enzimes hidrolízis körülményei enyhék, kevesebb melléktermék szabadul fel, így nagyobb a fermentálható cukrok kihozatala [5].

Az elmúlt évtizedben intenzíven vizsgálták a cellulóz enzimes konverzióján alapuló technológia lehetőségét. Ez a folyamat min. 5 fő lépést tartalmaz: a nyersanyag előkezelését, mely magában foglalja pl. a cukorrépa méretének csökkentését, frakcionálását; a celluláz enzim termelését; a cellulóz enzimes hidrolízisét; a fermentációt a megfelelő élesztő törzsszel és az etanol finomítását.

A fermentáció során a hidrolízis termékeként kapott cukrok átalakítása történik etanollá. Az etanol desztillációval 95%-osra töményíthető, melyből azeotróp desztillációval történő vízelvonással 100%-os, tiszta etanol nyerhető.

Anyagok és módszerek

A fentiekből kiindulva a jelenlegi kutatási és fejlesztési trendek a biomassza alapanyagokon alapuló energiahordozók előállítása során az egyéb hasznosításra (élelmiszer, takarmány) alkalmas nyersanyagok helyett az egyes termelési és feldolgozási hulladékok hasznosítását helyezik előtérbe. Az így előállított másod- és harmadgenerációs megújuló energiaforrások ezáltal a nyersanyagpiacon nem generálnak további árfelhajtó versenyt és a waste-to-energy koncepciónak is megfelelnek.

A magyarországi mezőgazdasági és élelmiszeripari ágazatot tekintve, jelenlegi nyersanyagforrásunk a cukorrépa-szelet. A cukorrépa feldolgozása a kaposvári cukorgyárban, az egyetlen még üzemelő magyarországi cukorfeldolgozó üzemben történik. A magyar cukorrépa-termelő gazdáktól kb. 840-850 ezer tonna cukorrépa érkezik a gyárba, elsősorban közép-Dunántúlról, Kisalföldről és az Alföldről. A cukorrépa (*Beta vulgaris*) a cukornád és a cukorcirok mellett a világon a legjelentősebb termesztett, cukortartalmú ipari növény [6].



1. ábra: Cukorrépa (*Beta vulgaris*)



2. ábra: Kaposvári cukorgyár

Az etanolt általában cukorból vagy keményítőből, élesztővel végzett fermentációval és az azt követő folyamatos desztillációval nyerik. Az alkohol előállításához a növénynek tartalmaznia kell cukrot, keményítőt vagy cellulózt [7].

Kísérleteinknél a cukorrépa-szeletből különböző összetételű szuszpenziókat képeztünk (min. 7,5 g/cm³, max. 30 g/cm³) majd a pH beállítását (pH:3; 4; 4,5; 5; 6) követően az enzimkoncentrációt/enzimkoncentrációkat folyamatosan mágneses keverőn termosztátban (OXITOP IS12) 40°C-on inkubáltuk 7 napig. Méréseinkhez celluláz, (Cellulast 1.5L, Novozymes A/S, Dánia; aktivitása 700 U/g) ill. β-glükózidáz (Novozym 188, Novozymes A/S, Dánia; aktivitása 250 U/g) enzimet használtunk, min. 100 μl/l, max. 300 μl/l koncentrációban. A cukor meghatározás spektrofotometriás (S2000 UV/VIS) módszerrel DNSA (3, 5-dinitro-szalicilsavval való színreakció alapján, kalibráció után) és Invertáz enzim jelenlétében, meghatározott időközönként (24h, 48h, 72h, 144h, 168h) történt [8-10].

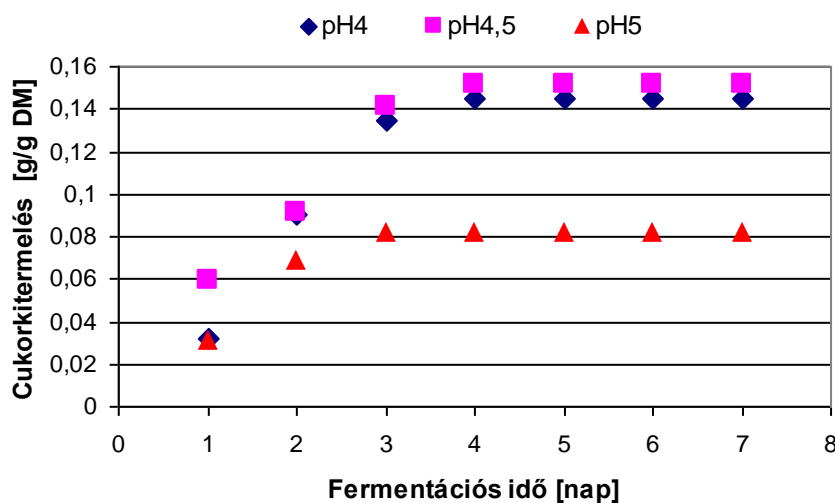
Eredmények és értékelésük

A kísérletek első sorozatában azt vizsgáltuk, hogy az enzimatikus feltárás során mennyi cukor szabadul fel, vagyis melyik kezelés bizonyul a cellulóz bontás szempontjából a leghatásosabbnak, előkezelések nélkül. A cukorkihozatal értékeit a kapott fermentlevekben mérhető cukortartalomról egységnyi szárazanyagtömegre vonatkoztatva adtuk meg.

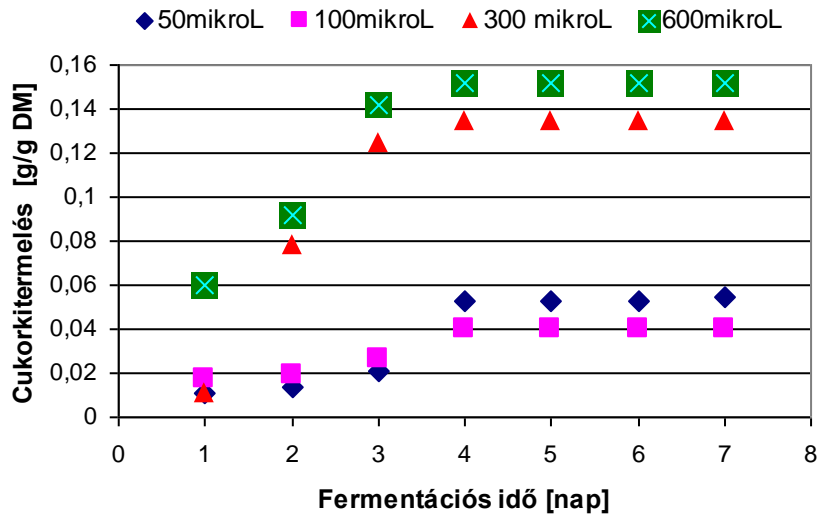
Az 3. ábrán szemléltetjük, hogy a pH változtatása milyen hatással van a hidrolízisre. Jól látszik, hogy intenzív cukortermelődés volt a pH 4 és a pH 4,5 –ös tartományoknál, de közöttük nincs szignifikáns különbség. A hazai és a nemzetközi szakirodalmi közleményekben olvasott enzimek pH optimumának a 4,5 –öt tekintik; a mi esetünkben is a 4,5 mondható optimális pH tartománynak.

Az eddigi alap-mérési eredményeink azt igazolják, hogy a legnagyobb cukortermelődés közel egyforma mértékben a 300 és a 600 $\mu\text{l/l}$ –es enzimkoncentrációnál mutatkozott, de közöttük sincs szignifikáns eltérés (4. ábra). Az ennél kisebb koncentrációknál nincs releváns cukortermelődés.

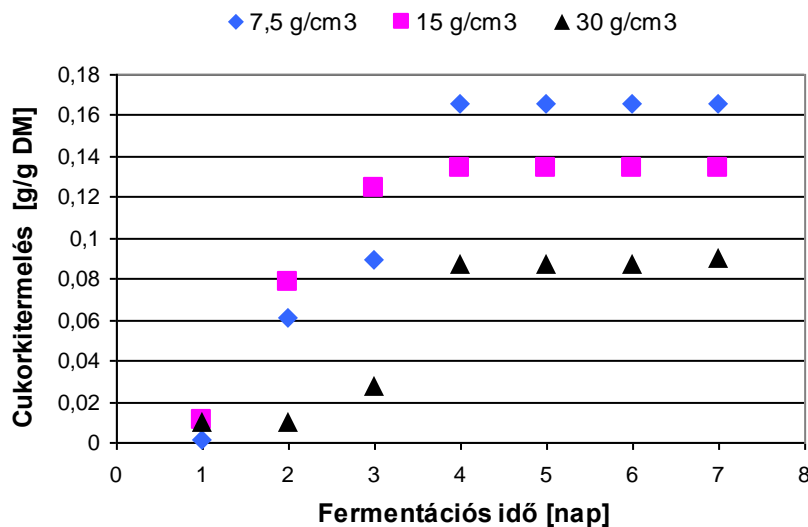
Megállapítottuk továbbá azt is, hogy az adott enzimmennyiséghez mennyi az ideális szubsztrátmennyiség, ami a 5. ábrán jól látható. Jelen esetben a $7,5 \text{ g/cm}^3$ töménységű szuszpenzió bizonyult a legmegfelelőbbnek, viszont az ennél töményebb szuszpenzióknál csökkent a cukorkihozatal. Valamennyi kísérleteink alapján viszont egyértelműen látható, hogy a lebontást a 4. nap után már nem célszerű folytatni, mert ezt követően nem változik az átalakított cukor mennyisége.



3. ábra: A pH hatása a cukorkihozatalra
($7,5 \text{ g/cm}^3$ szubsztrátkoncentráció; $300 \mu\text{l/l}$ enzimkoncentráció)



4. ábra: Az enzimkoncentrációk hatása a cukorkihozatalra (7,5 g/cm³ szubsztrátkoncentráció, pH 4,5)



5. ábra: A szubsztrátkoncentrációk hatásai a cukorkihozatalra (300 μl/l enzimkoncentráció, pH 4,5)

Összefoglalás

Vizsgálati alapanyagként választott melléktermékünk a cukorrépa feldolgozásakor keletkező cukorrépa-szelet volt. A cukorrépa-szelet a diffuzőrökből kikerülve igen kevés cukrot tartalmaz, de cellulóztartalma igen nagy, ezért célunk az volt, hogy a cellulózt enzimes hidrolízis segítségével cukorrá alakítsuk, hogy ez a melléktermék a bioetanol gyártás megfelelő alapanyagául szolgálhasson. A cellulóz lebontására *Trichoderma reesei* aerob fonalas gomba által termelt celluláz enzimet, illetve *Aspergillus niger*-ből származó β-glükozidáz (cellobiáz) enzimeket alkalmaztunk. Az enzimes hidrolízis előnye, hogy nem igényel magas hőmérsékletet és nem használ fel tömény savakat. Az enzimek termelésekor és az enzimes hidrolízis kivitelezésekor szükségessé válik az enzimek szempontjából optimális paraméterek (hőmérséklet, pH, szubsztráttartalom) biztosítása. Az eljárás hatékonyságának egyik alapvető momentuma a felhasznált enzim mennyiségének optimalizálása.

Az eredményeinkből látni lehet, hogy a legnagyobb cukortermelés a 300 µl/l-es enzimekoncentrációnál mutatkozott. Optimális pH tartománynak ebben az esetben a 4,5 mondható. Fontos paraméter még az ideális szubsztrátmennyiség meghatározása. Kísérleteinknél jól látszik, hogy a 7,5 g-os mennyiségnél volt a legeredményesebb a hidrolízis, az ennél nagyobb szubsztrátmennyiségnél már csökkent a cukorkihozatal. Megállapíthatjuk, hogy az alapméréseinknél egyértelműen látható, hogy a lebontást a 4. nap után már nem célszerű folytatni, mert ezt követően már nem változik az átalakított cukor mennyisége.

Kutatómunkák fő célja, hogy a különböző hulladék cellulóz alapanyagokból a bioetanol előállításához szükséges optimális paramétereket meghatározzuk úgy, hogy mindez gazdasági szempontból is kedvező legyen. Első kísérletsorozatunkban a répaszelet lehetséges cukrosítási szintjének meghatározása, az enzimes lebontás folyamatparamétereinek optimalizálását megalapozó kísérletek elvégzése volt a célunk. A folyamat paramétereinek további vizsgálata jelenleg is tart.

Irodalomjegyzék

- [1] Ayhan Demirbas: *Bioethanol from Cellulosic Materials: A Renewable Motor Fuel from Biomass*, Energy Sources, 27:327-337 (2005)
- [2] Edgard Gnansounou: *Production and use of lignocellulosic bioethanol in Europe: Current situation and perspectives*, Bioresource Technology 101 4842–4850 (2010)
- [3] Zsuzsanna László, Sándor Beszédes, Szabolcs Kertész, Cecilia Hodúr, Gábor Szabó, Imre Kiricsi: *Bioethanol from sweet sorghum*, Hungarian Agricultural Engineering 20. p. 15-17. (2007)
- [4] Erkan I coza, K. Mehmet Tug rula, Ahmet Saralb, Ebru I coza: *Research on ethanol production and use from sugar beet in Turkey*, Biomass and bioenergy 33 1–7 (2009)
- [5] Eszter Molnár, Matild Eszterle, Kornélia Kiss, Nándor Nemestóthy, Jenő Fekete, Katalin Bélafi-Bakó: *Utilization of electro dialysis for galacturonic acid recovery*, Desalination 241 81-85 (2009)
- [6] Sin-Yie Liu, Chien-Yih Lin: *Development and perspective of promising energy plants for bioethanol production in Taiwan*, Renewable Energy 34 1902–1907 (2009)
- [7] Lásztity Radomir, Törley Dezső: *Élelmiszeranalitika*, Mezőgazdasági Kiadó, Budapest (1987)
- [8] Prihardi Kahar, Kazuo Taku, Shuzo Tanaka: *Enzymatic digestion of corncobs pretreated with low strength of sulfuric acid for bioethanol production*, Journal of Bioscience and Bioengineering 110 453–458 (2010)
- [9] Bélafi-Bakó, K., Koutinas, A., Nemestóthy, N., Gubicza, L., Webb, C.: *Continuous enzymatic cellulose hydrolysis in a tubular membrane bioreactor*, Enzyme and Microbial Technology 38 (2006) 155-161
- [10] Melinda Gáspár, Gergely Kálmán, Kati Réczey: *Corn fiber as a raw material for hemicellulose and ethanol production*, Process Biochemistry 42 (2007) 1135–1139

Köszönetnyilvánítás

A kutatómunkát a TÁMOP-4.2.1/B-09/1/KONV-2010-0005 azonosító számú, „Kutatóegyetemi Kiválósági Központ létrehozása a Szegedi Tudományegyetemen” című projekt támogatja.