

A „Biomassza hasznosítás kémiai folyamatainak tanulmányozása”

c. OTKA pályázat zárójelentése (K 72710/KM2, 2008-2012)

Résztvevők: Bélafiné dr. Bakó Katalin; Barta Zsolt; Dienes Dóra; Gyalai-Korpos Miklós; Herseczki Zsanett; Mészáros Erika; Marton Gyula; Németh Dóra, Pekkerné Jakab Emma; Réczey Istvánné; Sáhó Éva; Sebestyén Zoltán; Sipos Bálint.

Témavezető: Várhegyi Gábor.

Támogatás összege: 14.900 eFt

1. témakör: Szilárd biomassza anyagok termikus reakcióinak vizsgálata

Ebben a témakörben növényi eredetű, szilárd halmazállapotú biomassza anyagok felmelegítés során lejátszódó reakcióit tanulmányoztuk inert és reaktív atmoszférában.

1/A téma: Biomassza nyersanyagok termikus vizsgálata

Energetikai célokra alkalmazható biomasszákat vizsgáltunk. Szerepeltek köztük energiaültetvények termékei (akác-, fűzfa, és nyárfahajtások, valamint energiafű, cirok, és a mediterrán térségből származó abesszin mustár), továbbá mezőgazdasági melléktermékek (többféle gabona szalmája, kukoricaszár, kukoricacsutka, és rizshéj) végül egy, a technikai szakirodalomban biomasszának tekintett további, igen fontos anyag, a szennyvíziszap is.

Elsősorban a hőbomlás kinetikáját vizsgáltuk, részben azért, hogy a folyamatok lefolyását az eddigieknél pontosabban megismerjük, részben pedig azért, hogy irányt mutassunk a folyamatok ipari modellezését célzó fejlesztésekhez. (Milligramm nagyságrendű minták kontrollált körülmények közti vizsgálatával ugyanis nem lehet ipari körülményekre közvetlenül alkalmazható információkat nyerni, azt azonban meg lehet ismerni, hogy milyen típusú modellek tudják egyáltalában leírni a történéseket.) Arra törekedtünk, hogy az alkalmazott modell tükrözze a vizsgált minták szerkezetének és felépítésének komplikált voltát, azonban ennek ellenére ne tartalmazzon nagyszámú ismeretlen paramétert. A modellek megválasztásával, fejlesztésével, valamint mérésorozatok egyidejű, legkisebb négyzetek módszere szerinti kiértékelésével elértük, hogy méréseinket a kísérleti körülmények széles tartományában pontosan írjuk le. Részletesen vizsgáltuk, hogyan lehet a modellel „megjósolni” olyan kísérletek eredményét, melyek távol esnek a modellparaméterek meghatározására használt kísérleti körülmények tartományától. Az erről szóló cikkünk (Várhegyi *et al.* 2011) egy éven keresztül szerepelt az *Energy & Fuels* című ACS szakfolyóirat „legolvasottabb” közleményeinek listáján ([lásd archiválva ennél az internet-hivatkozásnál](#)).

A fák kontrollált körülmények között, a kinetikai kontrol tartományában történő égésének leírásához új, a korábbiaknál pontosabb modellt dolgoztunk ki, amely a tömegvesztés kinetikáját írja le, és három részreakcióiból áll:

(1) a cellulóz hőbomlását oxigén jelenlétében gyorsuló (autokatalitikus jellegű) reakciónak találtuk, és ennek megfelelő részmodellel írtuk le;

(2) a biomassza többi szerves részének bomlását *distributed activation energy* modellel (DAEM) írtuk le, amely jól tükrözi a biomasszában előforduló, igen nagyszámú, egymástól különböző speciesz jelenlétét;

(3) a fenti reakciókban képződő szenes fázis (*char*) kiégését szukcesszív n-ed rendű reakcióval írja le.

Mindhárom részreakció sebessége függ az oxigén koncentrációjától, amit szintén figyelembe vettük. A fenti modell jóval komplexebb a korábbiaknál, elsősorban a *DAEM* részreakció miatt. Azonban gyors és pontos numerikus módszert is adtunk a megoldáshoz. A számítógépek rohamos fejlődése miatt várható, hogy az ilyen komplexitású modellek is gyorsan kiszámíthatók lesznek, és így két- vagy háromdimenziós ipari reaktormodellekbe is lehet majd ilyen jellegű kinetikai részmodelleket beépíteni. Jelenleg egy felső kategóriás személyi számítógép száz perc alatt egymillió megoldást tud kiszámolni ezzel a modellel tetszőleges hőmérséklet-idő függvények mellett.

A reakciókinetikai leíráson kívül főkomponens analízist is alkalmaztunk, mellyel, többek között, a termoanalitikai vizsgálattal kapott eredmények és a fűtőérték között mutattunk ki összefüggést.

1/B téma: Nagy kitermelésű, környezetbarát faszéngyártással valamint a faszén újszerű hasznosításával kapcsolatos vizsgálatok

Norvég, amerikai és kínai együttműködés keretében végeztünk vizsgálatokat, melyekből a mi feladatunk a reakciókinetikai modellezés volt, nagyjából az előző pontban kifejtettek szerint.

A faszéngyártás részfolyamatainak vizsgálata lényegében megegyezett a biomassza anyagok hőbomlásának vizsgálatával, melyről az előző pontban írtunk. Egy további munkánkban új ismereteket nyertünk a nyomás és hevítés kombinációjával előkezelt biomassza mintákból történő aktívszén-előállítás folyamatairól.

A faszén széndioxiddal történő elgázosításáról egy *Energy & Fuels* cikkünk 2009-ben jelent meg, a másik várhatóan januárban kerül majd beküldésre. Utóbbi specialitása, hogy a kiértékelésben a lineáris hőprogramok mellett modulált (szinuszos hullámot tartalmazó) hőprogramot, és úgynevezett CRR hőprogramot is használtunk, melynél a hőmérséklet úgy változik, hogy a reakciósebesség ne emelkedjen egy előre megadott korlát fölé.

Ugyanilyen hőprogramokra alapoztuk a *torrefied wood* (részlegesen elszenesített fa) égésének vizsgálatát is. Ez az energiahordozó fa és egyéb biomassza anyagok 220-280°C-os hőkezelésével készül és igen kedvező tulajdonságokkal bír. Többek között víztaszító, szabadban tárolható korhadás nélkül, és magasabb a fűtőértéke, mint a kiindulási anyagé. Ebben a vizsgálatban az 1/A témánál leírt égési modellt alkalmaztuk a kísérleti körülmények széles tartományában. A kiértékelést az összes többi munkához hasonlóan a legkisebb négyzetek módszerére alapoztuk; itt 36 mérést értékeltünk ki egyidejűleg, hogy a nyert adatok és összefüggések megbízhatóak legyenek. (Ennek a munkának az eredményeit nemrég nyújtottuk be közlésre az *Energy & Fuels*-hez.)

1/C téma: A 2. és 3. kutatási témakörök kiindulási anyagainak, valamint szilárd halmazállapotú közti- és végtermékeinek vizsgálata

Az ehhez a feladathoz tartozó vizsgálatok eredményei közül az alábbi három, a nemzetközi szakirodalomban megjelent közleményünkre szeretnénk felhívni a figyelmet.

Kukorica maghéjat, mint a hemicellulóz izolálás és az etanol fermentáció alapanyagát vizsgáltuk. A kukorica maghéjból (kukoricarostból) egy többlépéses biotechnológiai folyamat segítségével állíthatók elő a fenti termékek. A munka során ezen folyamat szilárd fázisú termékeit és köztitermékeit vizsgáltuk termogravimetria – tömegspektrometria és pirolízis gázkromatográfia – tömegspektrometria segítségével.

A második generációs bioetanol előállítására alkalmas cellulóz tartalmú biomassza anyagok előkezelésének hatását tanulmányoztuk termikus módszerekkel. Megállapítottuk, hogy a gőzrobbantás és a lúgos kezelés nemcsak a rostokat roncsolja szét, hanem megváltoztatja a

lignocellulózok kémiai összetételét is. Összefüggést mutattunk ki a lignin funkciós csoportjainak mennyisége és a polietilén-glikol enzimes hidrolízisre gyakorolt hatékonysága között a gőzrobbantott biomassza minták esetében. Tanulmányoztuk a cellulóz rostok kémiai módosításának hatását is.

Az ipari kender lúgos előkezelésével a rostok fellazítását lehet elősegíteni, amely így alkalmazható szálerősítő anyagként kompozitokban, valamint a második generációs bioetanolgyártás alapanyagaként. Különböző körülmények között lúggal (NaOH, KOH) előkezelt kender minták összetételét és hőstabilitását vizsgáltuk termogravimetria-tömegspektrometria segítségével. Megállapítottuk, hogy a lúgos kezelés egyrészt eltávolítja a hemicellulóz bizonyos funkciós csoportjait, másrészt a maradék alkálifém-ion tartalom befolyásolja a hőbomlás mechanizmusát. Főkomponens-analízis segítségével összefüggéseket állapítottunk meg a hőbomlás paramétereit, a kender összetételének változása, valamint az alkálifém-tartalom között.

2. témakör: Vizsgálatok a bioetanol gyártás területén

A nagy biomassza hozamú kender és cukorcirok Magyarországon a kukorica és gabona mellett jelentős potenciállal rendelkeznek, ezek a növények, illetve melléktermékeik (kender pozdorja, cukorcirok bagasz) alkalmasak lehetnek szacharóz, illetve cellulóz alapú üzemanyag-alkoholgyártásra. A lignocellulóz biomassza poliszacharid frakciója fizikai és/vagy kémiai előkezelést követően kémiai vagy enzimes úton cukrokká bontható. A keletkezett monomerek a hidrolízist követően vagy azzal egyidejűleg alkohollá erjeszthetők.

A projekt 1. évében az ún. gőzrobbantós előkezelést követő enzimes cellulóz lebontást vizsgáltuk mind cukorcirok bagasz, mind kenderpozdorja szubsztrát esetén. A nyersanyagok előkezelését a svédországi Lundi Egyetem Vegyipari Műveletek Tanszékén végeztük. A lignocellulóz degradációját kereskedelmi celluláz enzimmal végeztük. A hidrolízis hatékonyságának fokozására, ill. a felhasznált enzim szükséges mennyiségének csökkentésére az enzim mellett felületaktív anyagot adagoltunk. Az adalékanyag optimális mennyiségét az elért maximális polimer átalakítás és a reakció során minimális enzim-adszorpció alapján határoztuk meg.

A projekt 2. évében két mezőgazdasági/ipari lignocellulóz melléktermék, a kenderpozdorja, valamint cukorcirok bagasz enzimes hidrolízisének hatékonyságát vizsgáltuk tovább, mely kísérletekben a lebontás eredményességét adalékanyagokkal kívántuk fokozni. Az enzimes lebontás során a dán Novozymes által gyártott kereskedelmi celluláz enzimmal végeztük.

Irodalmi adatok és saját előző kísérleteink azt mutatták, hogy nemcsak különböző felületaktív anyagok, de egyes polimerek is fokozhatják a lignocellulózok enzimes lebontását. Ezért az előző kísérletekben alkalmazott Tween 80 (poliszorbát, nem-ionos felületaktív és emulzió-képző anyag) mellett PEG (polietilén-glikol, etilén-oxid polimerizációjával előállított poliéter, kémiailag $M < 20.000$ g/mol polietilén-oxid) hatását is vizsgáltuk. Az adalékanyagokat azonos dózisban alkalmaztuk, mely meghatározásánál a projekt 1. évében mindkét szubsztrátra a celluláz enzimek számára optimális paraméterek mellett (50°C , pH 4,8) megállapított, a cellulóz polimer lebontásában és az enzimek adszorpciójának csökkentésében leghatékonyabbnak talált Tween 80 koncentrációt vettük alapul. Kísérleteinkben megvizsgáltuk, hogy a felületaktív anyag és a polimer adagolása mellett változik-e, ill. milyen mértékben változik a két szubsztrát enzimes lebontásának hatékonysága különböző hőmérsékleteken, azaz megváltoztatja-e az adalékanyag a szilárd szubsztrát (lignocellulóz) felületének és/vagy az enzimmolekula (fehérje) valamely tulajdonságának

módosításával az enzimes lebontás számára optimális hőmérsékletet. A kísérletek értékelése a nyersanyagok cellulóz- és hemicellulóz-tartalma, valamint a hidrolízis felülúszók monomer szénhidrát-tartalma alapján az elért konverzió mértékének meghatározásával történt.

A projekt 3. évében az előzőekben alkalmazott adalékanyagok (Tween 80, PEG 4000) hatását vizsgáltuk az enzimadszorpcióra előkezelt (gőzrobbantott) cukorcirok bagasz és kender pozdorja szilárd, nem oldható frakciójának (mosott rost) különböző hőmérsékleteken végrehajtott enzimes hidrolízisében. Bár a kereskedelmi cellulózbontó enzimek hatékonysága az utóbbi évtizedben jelentősen javult, így a lignocellulózok biotechnológiai lebontásának enzimköltsége is valamelyest csökkent, az még mindig a technológia egyik meghatározó költségtényezője. Ezért az enzimes hidrolízisben törekedni kell a minél kisebb mértékű enzimfelhasználásra és/vagy az enzimek visszanyerésére a folyamatban.

A lebontásban alkalmazott kereskedelmi celluláz enzimek ligninen történő, un. nem-termék, azaz termékképződéshez nem vezető adszorpciójának jelentőségét vizsgálva a mezőgazdasági/ipari lignocellulóz melléktermékek mellett mértük azok kötődését tiszta cellulóz (Avicel) és kis hemicellulóz tartalmú ligninmentesített fenyő cellulóz (Solka Floc) modell szubsztráton is. Az enzimek kötődését a szilárd szubsztrát felületén összességében a hidrolizátumból mért összes oldott fehérje mennyiségével, az egyes funkciójukban eltérő enzimfehérjék adszorpcióját standard aktivitás mérésekkel, bizonyos enzimkomponensek kötődését gélelektroforézis analízissel követtük nyomon.

A kísérletek célja annak megállapítása volt, hogy az egyes adalékanyagok hatása milyen mértékű az enzimek kötődésének csökkentésére i) az adalékok anyagi minősége, ii) az egyes szubsztrátok anyagi minősége, illetve iii) az enzimes hidrolízis hőmérséklete szerint. Mindezek mellett megvizsgáltuk az összefüggések lehetőségét az enzim-adszorpció mértéke és a lebontás hatékonysága, azaz a szilárd polimer lignocellulóz oldott cukrokká való átalakításának mértéke között a tanulmányozott szubsztrátok esetében.

A projekt 4. évében az Aspen Plus folyamattervező szoftverrel cukorcirok alapú technológiákat modelleztünk, és a szoftver segítségével azok anyag- és energiamérlegeit oldottuk meg. A cirokszáróból cukortartalmú lé préselhető, amely első generációs technológiával etanollá erjeszhető. A préselés során bagasz marad vissza, mely lignocellulóz, így a második generációs alkoholgyártás potenciális nyersanyaga. A cukorcirok nem tárolható, ezért aratás után azonnal fel kell dolgozni. A levet az üzemben a préselés után közvetlenül erjesztik. A bagaszt túlhevített gőzzel szárítják, és a levet fermentáló periódus végéig tárolják. Az aratás után technológiát váltanak. A bagasz hasznosítása összetettebb műveletsort igényel. A szárított bagaszt nedvesítik, és folyamatos üzemi gőzrobbantó berendezésben előkezelik SO₂ katalizátor jelenlétében. A rostfrakció hidrolízise és a felszabaduló cukrok alkohollá erjesztése térben és időben együtt történik (*simultaneous saccharification and fermentation, SSF*). A hidrolízishez kereskedelmi celluláz enzimek készítményt használnak. Mindkét periódus alatt az élesztőt az üzemben szaporítják föl. A lé fermentációja, valamint az előkezelt bagasz hidrolízise és erjesztése ugyanazon fermentorokban történik. Mivel az erjesztéshez közönséges pékélesztőt használnak, a bagasz hemicellulózból keletkező pentózok nem alakulnak alkohollá. Az etanolt desztillálással töményítik. A nyersszesz oszlopok fenéktermékeit, azaz a moslékot szeparálják, a folyadék frakciót biogázosítják, a szilárd frakciót szárítják és a biogázzal együtt égetik, melyből hőt és villamos energiát nyernek. Modellszámításainkkal igazoltuk, hogy a teljes termelési időszak alatt biztosítani lehet az üzem friss gőz szükségletét a melléktermékek felhasználásával, és így egyéb energiahordozó bevonására nincs szükség.

3. témakör: Módosított lignocellulóz rostok előállítása mezőgazdasági hulladékokból

A munkatervnek megfelelően a projekt első évében részletes, célirányos irodalmazási munkát végeztünk, feltérképezve a biomassza nyersanyagok előkezelési módozatait, illetve a cellulóz rostok azon módosítási lehetőségeit, amelyek szorpciós illetve ioncserélő aktivitással rendelkező anyagok előállításához vezetnek. A szakirodalmi adatok alapján kiválasztottuk és beszereztük a hazai nyersanyagokat (napraforgóhéj, kiperéselt repce pellet (RP), valamint keményítő-mentes búzamag), és kísérleti terveket készítettünk a mérésekhez.

A második évtől a biomassza alapú kationcserélők előállítási lehetőségeit vizsgáltuk, citromsavval történő szilárd fázisú termokémiai reakció segítségével. Nyersanyagként – összehasonlítási céllal – egy modell cellulóz anyagot (Solka Floc) is bevontunk a kísérletekbe. A kapott szorbenseket minősítési vizsgálatoknak (rézmegkötés, kapacitás...) vetettük alá. Méréseink során vizsgáltuk a szemcseméret hatását a reakcióra; a kiindulási víztartalom és vízadagolás hatását, a hőmérséklet és a reakcióidő hatását. Eredményeink alapján megállapítottuk, hogy az általunk előállított RP cellulóz citrát – az irodalmi adatokkal összevetve – a legegyszerűbb előállítási séma szerint készült, nem az optimális arányokkal, reakcióparaméterekkel, és kezeletlen „szennyezett” cellulózvázra. Ennek ellenére réz megkötési adatai jól közelítik az optimális reakcióparaméterek mellett, tisztán keményítő vázra felvitt citrát csoportot tartalmazó, úgynevezett keményítő-citrát kapacitásértékeit.

A továbbiakban a szerves szennyezők megkötésére alkalmas adszorbensek előállítását kísérlettervezés bevonásával tanulmányoztuk. 2p típusú teljes faktoros kísérleti tervvel optimalizáltuk az őrölt repce pellet és a citromsav termokémiai reakcióját. Meghatároztuk az optimális citromsav oldat koncentrációt, a reakcióhőmérsékletet és időt.

Vizsgáltuk ezen kívül az előkezelések hatását az adszorpciós hatékonyságra: az őrölt repce pelletet és a keményítőmentes búzamagot kombinált előkezelést (oldószeres extrakció, savas, illetve lúgos mosás) és citromsavas módosítást tartalmazó előállítási eljárásnak vetettük alá, melynek eredményeképp ioncserélő tulajdonságokkal rendelkező anyagokat kaptunk. Az adszorpciós hatékonyságot három különböző fémionra (réz, cink, nikkel) határoztuk meg, egyenként, vizes oldatból, szakaszos körülmények között. Eddigi eredményeink alapján a repce pelletből az extrakció, a lúgos előkezelés és a citromsavas módosítás összekapcsolásával előállított ioncserélő anyag mutatta a legnagyobb adszorpciós hatékonyságot minden vizsgált ion esetén.

Az adszorpciós jellemzők vizsgálata keretében a citromsavval módosított, előkezeletlen repce és búzamag megkötésnek időbeli lefutását cink és réz ionokra vizsgáltuk 0-24 óráig, az adszorpciós izotermák felvétele különböző töménységű réz, cink és nikkel ionokat tartalmazó oldatokkal történt, szakaszos módszerrel.

A szerves szennyezők eltávolítására alkalmas adszorbensek előállítása keretében epiklórhidrin térhálósító anyag és kolin-klorid felhasználásával állítottunk elő adszorbenst repce pelletből és keményítőmentes búzamagból kiindulva. A reagensek (alapanyag, epiklórhidrin, kolin-klorid, NaOH, víz) arányát variáltuk és az így előállított termékek minőségét metilénkék festék megkötésével végeztük. Eredményeink azt mutatták, hogy a repce, mint alapanyag felhasználása esetén lényegesen jobb megkötő kapacitású (~10-szeres) termékeket kaptunk, mint a keményítőmentes búzamag esetén. A legjobb terméknek az epiklórhidrin: kolin-klorid: NaOH: víz = 0,045:0,015:0,3:0,83 mol arányú, repce alapú keverék mutatkozott, melynek metilénkék megkötése 48 %-os volt a vizsgálati körülmények közt.

A kutatás során nyert kísérleti eredményeket a szakirodalomban publikáltuk. Ebből a témakörből is született PhD dolgozat. Az alapkutatással nyert ismeretek hasznosításánál említhetjük meg, hogy további, kifejezetten alkalmazástechnikai vizsgálatok keretében megállapítottuk, hogy a citromsavval módosított, vizes lúggal kezelt, extrahált, őrölt, repcemag maradék, mint ioncserélő formálás, azaz a maradék könnyen oldódó komponensek eltávolítása után oszloptechnikai mérésekre is alkalmas. A formált és hidrogén formára hozott töltet kapacitása (2,79 mmol H⁺/g) azonos körülmények közt jól közelíti a kereskedelmi forgalomban kapható Purolite C104 jelű ioncserélő (GYSK) anyag kapacitását (2,90 mmol H⁺/g), bár duzzadása jelentős, 2,2- szeres.