


Bioenergia megújuló nyersanyagok zöldkémia(3) BIOETANOL

Réczey Istvánné
ireczey@mail.bme.hu



Alkoholgyártás keményítőből (közvetlenül nem erjeszhető nyersanyag)

Alkoholgyártás lehetőségei:

- teljes gabonaszem feldolgozás:

száraz őrlés utáni etanol fermentáció – kisebb beruházási költségű
üzemanyag-etanol előállítás

DE ilyen pl. az ABSOLUT (vodka)- nagyon igényes szeszestál gyártás,

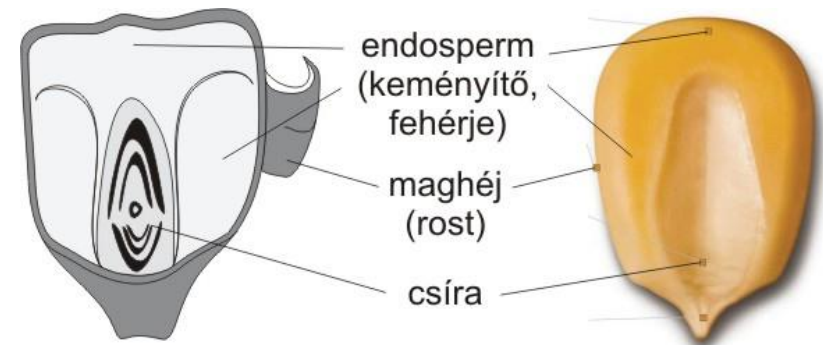
- csak a keményítő frakcióból:

pl. HUNGRANA Szabadegyházán (kukorica keményítőből) az un. „biorefinery” koncepcióval dolgozza fel a kukoricát, minden frakciót különválasztanak és értékesítenek – nagyobb beruházási költség, nagyobb gyárméret, de gazdaságosabb etanol előállítás



Kukoricaszem fő alkotói

- Magcsúcs
ezzel kapcsolódik a szem a csutkához,
szivacsos szerkezet, gyors vízfelvétel
főleg cellulóz és hemicellulóz
- Héj
több rétegű rostanyag
főleg cellulóz és hemicellulóz
- Csíra
a szem súlyának 11-12%-a,
olajban, fehérjében és cukorban gazdag
- **Endosperm**
a keményítőszemcsék egy beszáradt protein mátrixba vannak beágyazva
 - 34% lisztes (lágy rész), őrlés után
 - 66% szaru (kemény), csak előzetes fellazítás,
áztatás után mosható ki a keményítő





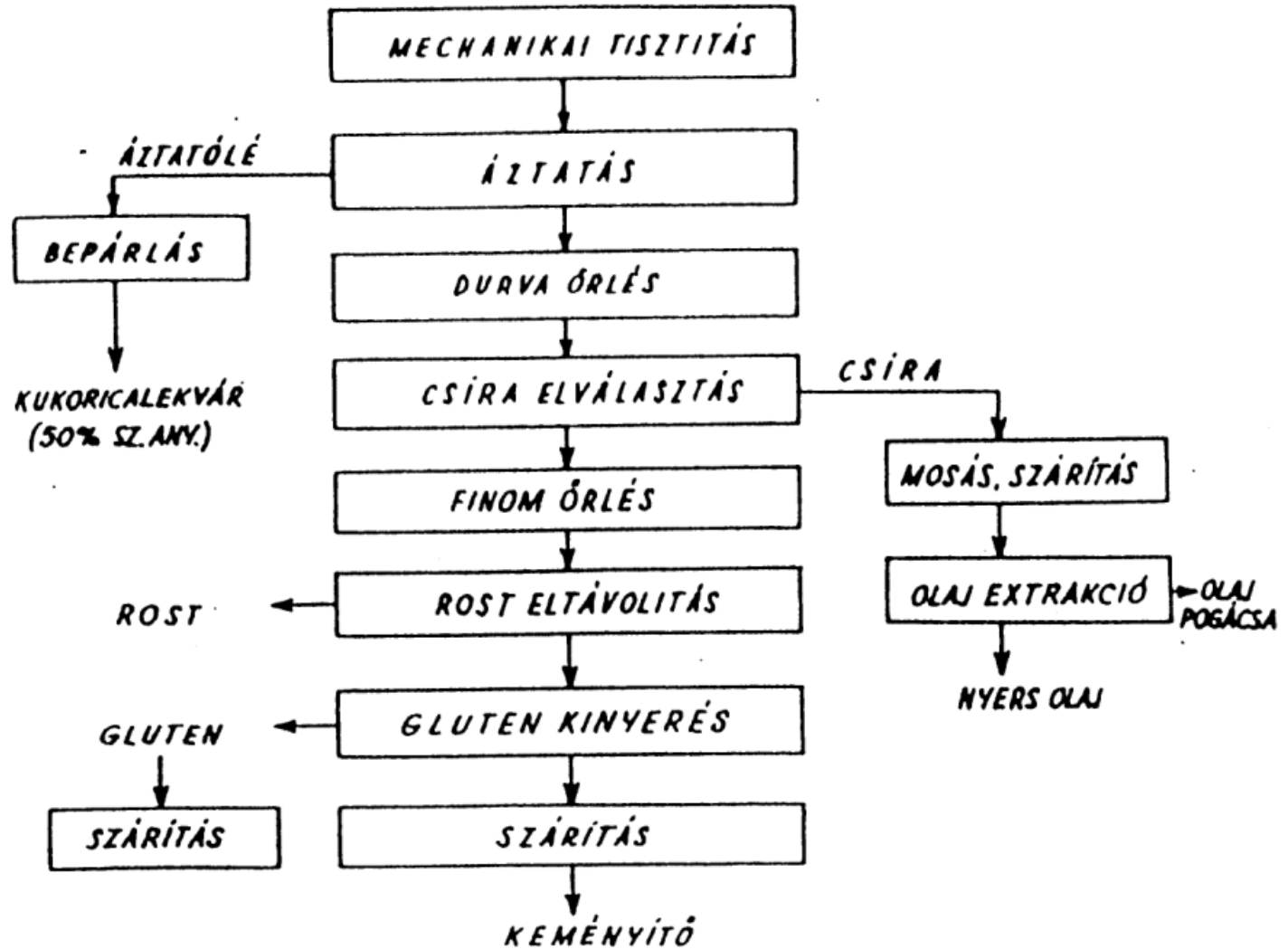
Kukoricaszem frakcióinak összetétele

Érett kukoricaszem frakciói, azok tömegaránya és átlagos összetétele a szárazanyag %-ában

Frakció	%	Keményítő	Olaj	Fehérje	Hamu	Cukor
Csíra	11,5	8,3	34,4	18,5	10,3	11,0
Endosperm	82,3	86,6	0,86	8,6	0,31	0,61
Magcsúcs	0,8	5,3	3,8	9,7	1,7	1,5
Héj	5,3	7,3	0,98	3,5	0,67	0,35
Teljes szem	100,0	72,4	4,7	9,6	1,43	1,94



Kukoricakeményítőgyártás technológia





Kukoricakeményítő előállítása (1)

- **Áztatás**

Célja: a **kemény endosperm előkészítése a keményítő kivonására.**

- Vízoldható anyagok extrakciója, **30-50 óra, 48-52°C.**

A szemek víztartalma **16%-ról 45%-ra** nő, a szárazanyag tartalom **6-6,5%-a** kioldódik.

- Tejsav és kéndioxid rezisztens, régen vörösfenyő, ma rozsdamentes acél kádakban, ellenáramban történik.

- Vízadszorpció: csíra 4, az endosperm 8 óra alatt telítődik vízzel a vízfelvétel a hőmérséklet növelésével gyorsítható, de 60°C fölött káros

- Kénessav hatása: a protein mátrixot fokozatosan duzzasztja, a fehérjék kollodiálisan diszpergálódnak, **biszulfit ion reagál a diszulfid hidakkal, redukálja azokat, a termék jobban hidratálódik és oldódik**

- Tejsavas erjedés: a kukoricaszem felületén **tejsavbaktériumok**

Lactobacillus bulgaricus az áztatólé oldott szénhidrátjaiból tejsavat termel, ez savanyodást okoz, a kukoricából kioldódó bázikus anyagokkal reagálva pH 3,9-4,1-re pufferol

- 2 napos áztatás → puha szem (SO₂ miatt bűdös), a csíra kiroppantható, a szem frakcionálható



Kukoricakeményítő előállítása (2)

Dúrva őrlés célja a csíra rész leválasztása a magról

- kukorica + víz → őrlőberendezésre
- forgó és álló tárcsa távolsága → lehetőleg minimális csírasérülés, maximális csíraleválasztás

- **Csíra elválasztása**

- fajsúlykülönbség alapján **hidrociklonnal**
→ felül: csíra (kisebb fajsúly: $1,03 \text{ g/cm}^3$)
alul: endosperm + héj (nagyobb fajsúly: $1,6 \text{ g/cm}^3$)

- **Finom őrlés, majd rosteltávolítás**

- rost (héj) eltávolítása **ívszita** rendszeren
- rost elválasztása után a keményítő még **5-8% fehérjét** tartalmaz
ezeket **centrifugál szeparátorral**, vagy **hidrociklonokkal** választják el
keményítő fs.:1,5
fehérje fs.:1,1
elválasztás → keményítő mellett max. 0,3% fehérje
- a fehérje elválasztása után nyerjük a **keményítőtejet**, melyet az enzimes hidrolízis során glükózzá hidrolizálunk.



Kukoricakeményítő gyártás során nyert frakciók

A kukorica és az abból kapott termékek aránya és összetétele a szárazanyag %-ában

Frakció	%	Keményítő	Olaj	Fehérje	Hamu
Kukorica szem	100,0	71,5	5,1	10,5	1,4
Keményítő	68,6	<u>99,0</u>	0,65	0,3	0,08
Csíra	7,3	7,6	<u>58,9</u>	10,7	10,3
Rost	9,5	11,4	1,8	11,3	-
Glutén	5,8	25,8	3,7	70,0	-
Áztatólé	7,6	-	-	46,1	18,0



Keményítő hidrolízise (1)

Keményítőtej

- 36-38%-os szuszpenzió
- a keményítő még **zárt szemcse**
- az enzimek nagyon lassan dolgoznának
- a kukoricakeményítő csirizedési pontja 62°C (ezen olyan lenne, mint a gumi), **nem szabad lassan felmelegíteni**, nagy áttörést jelentett a keményítő hidrolízisében az un. Jet cooker-ek elterjedése az 1970-es években, melyek direkt gőzbefúvással pillanatszerű felmelegítést tettek lehetővé.

Oldás Jet cookerben

- pillanatszerű felmelegítés **10-12 bar-os** direkt gőzzel 130-145°C-ra
- így oldat lesz és nem csiriz
- kevés α -amiláz és Ca^{2+} adagolás (Enzim stabilitásához kell) mellett
- Alkalmazott enzim: α -amiláz: *Bacillus licheniformis*/ *Bacillus subtilis*
- majd expanziós ciklonban szétrobbannak a szemcsék (termikus + enzimes feltárás)



Keményítő hidrolízise (2)

Folyósítás

- 90-100°C, 60-90 perc
- újabb α -amiláz adagolás
- termék: **15-18 DE dextrin** (kb. 5-ös tagszámú oligomerek, jódpróba negatív)

Cukrosítás

- alkalmazott Enzimek: amiloglükózidáz (AMG) (Hungarna:amiloglükózidáz + pullulanáz)
- enyhén savas körülmények, pH 4,5-4,8
- **a dextrinláncok rövidülésével lassul a hidrolízis**
- reakcióidő: 60 óra
- Termék: glükózoldat (DE: 97-98)

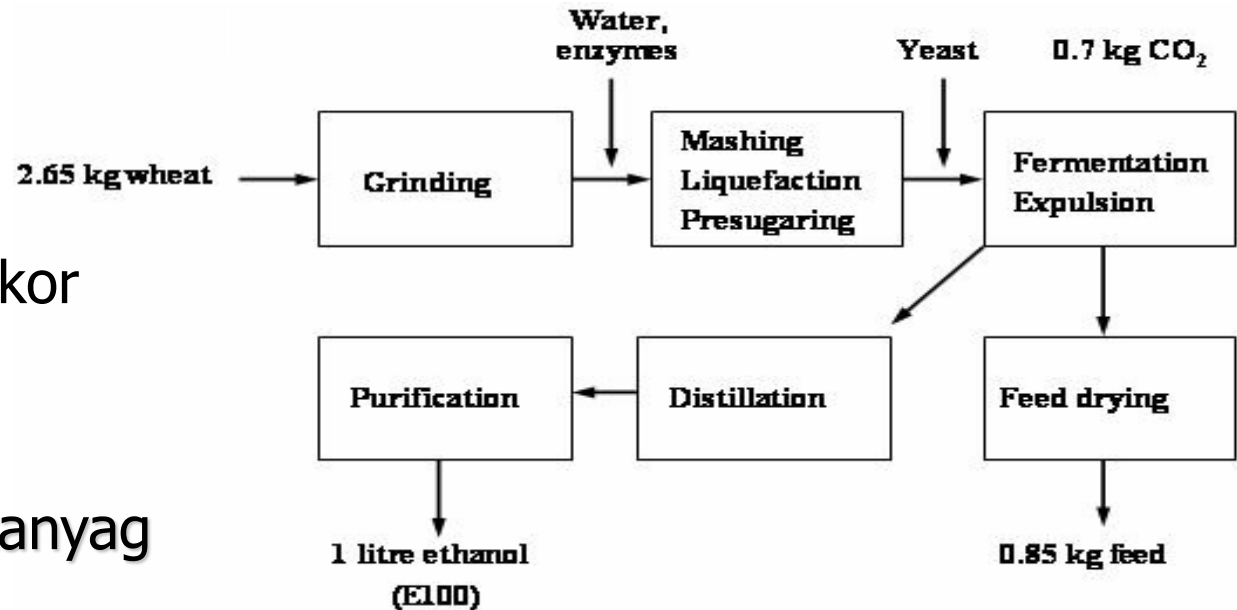
Erjesztés

- A cukoroldat erjesztése az előző órán megtárgyalt „melasz alapú szeszgyártás” szerint történik *Saccharomyces cerevisiae* élesztőtörzs segítségével.



Búzából etanol, a svédországi Agroetanol AB technológiája példa a „teljes gabonaszem” felhasználására

- Agroetanol AB
1 l
etanol előállításakor
↓
0.85 kg
lignocellulóz rostanyag

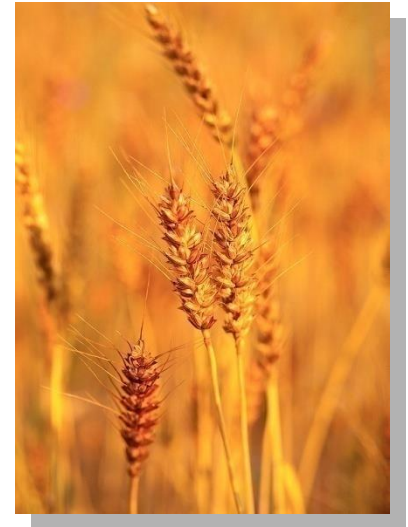


- Fontos: a melléktermékek hasznosítása

Főtermék -melléktermékek






- Agroetanol (*Svédország*):
2,65 kg búzából (búzaszemből):
 - 1 liter etanol (100%)
 - 0,85 kg rostanyag (takarmány)
 - 0,7 kg széndioxid
- Mellette: kb 2.12 kg búzaszalma keletkezik
- Azaz **1 kg** főtermék (etilalkohol) előállításához mellett **4,65 kg** melléktermék (takarmány, széndioxid, szalma) keletkezik



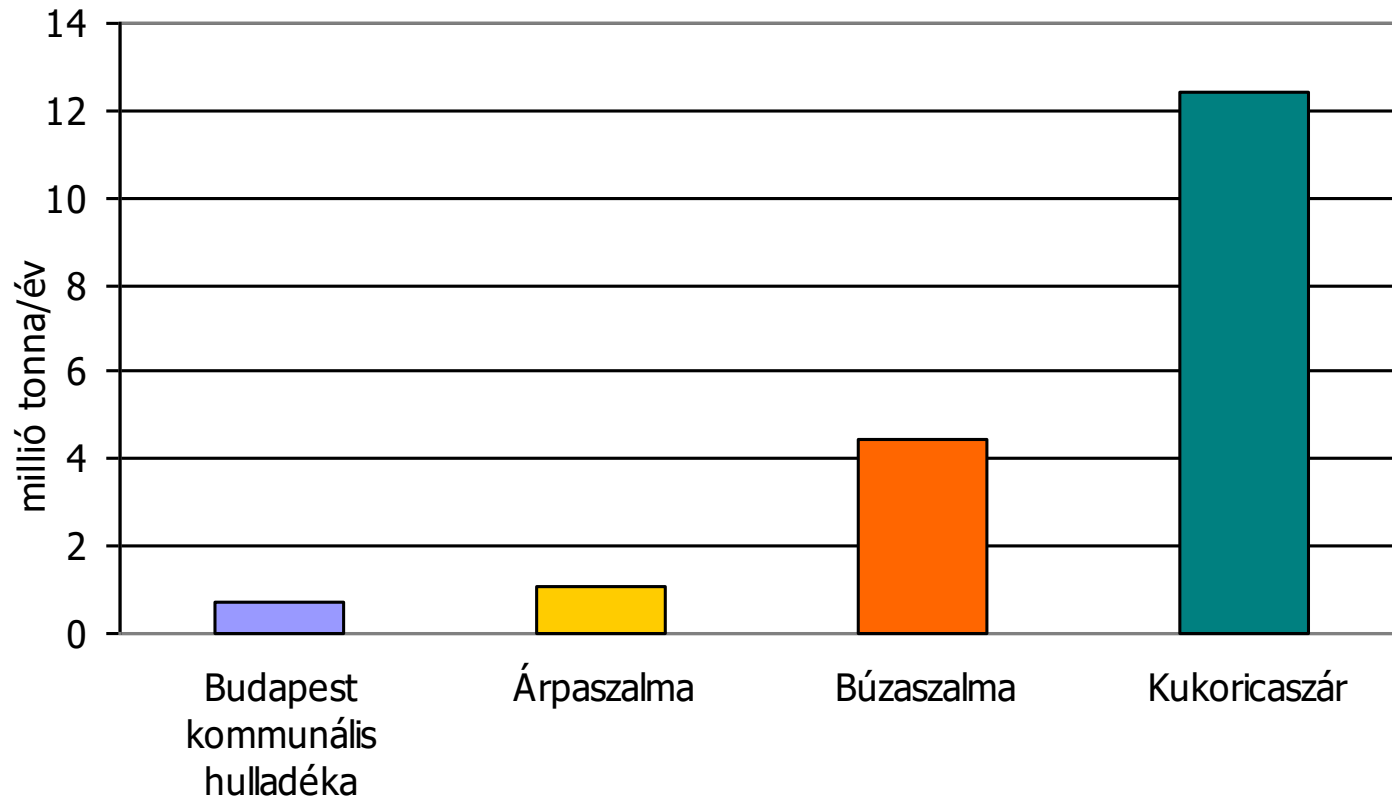


Új potenciális nyersanyag: cellulóz alapú biomassa

Erdészet	Növénytermesztés	Hulladék- hasznosítás
<p>vágási maradékok</p> <p>fűrészpor</p> <p>erdőirtási maradékok</p> 	<p>energiafű</p> <p>gyors növésű fák (energiaerdők)</p> <p>gabonák, kukorica, cukornövények melléktermékei</p> 	<p>ipari hulladékok cellulóz frakciója</p> <p>háztartási hulladékok cellulóz frakciója</p> <p>hulladék rostok</p> 

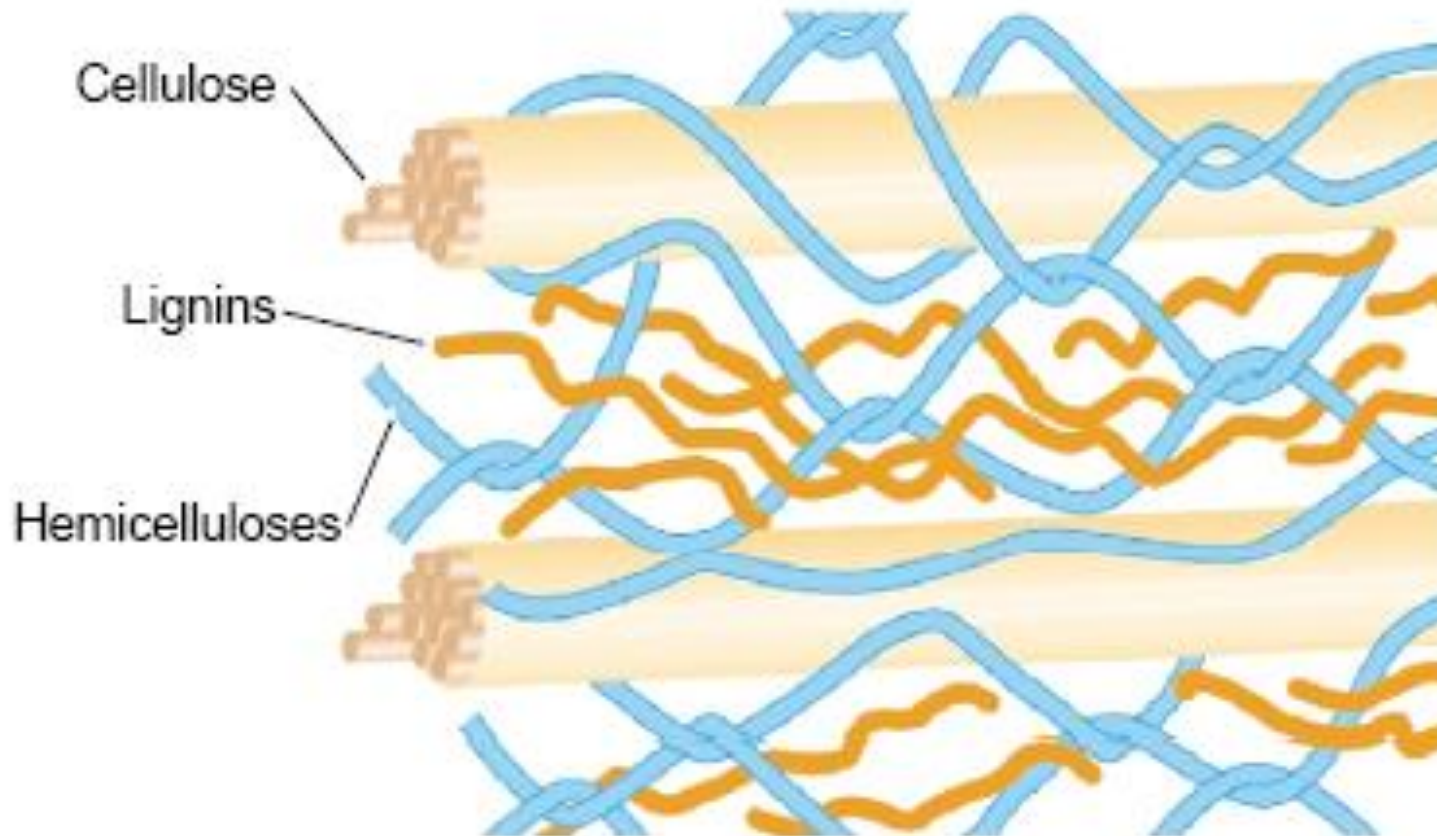


Melléktermékképződés a hazai mezőgazdaságban





Lignocellulózok szerkezete





Miért van szükség előkezelésre?



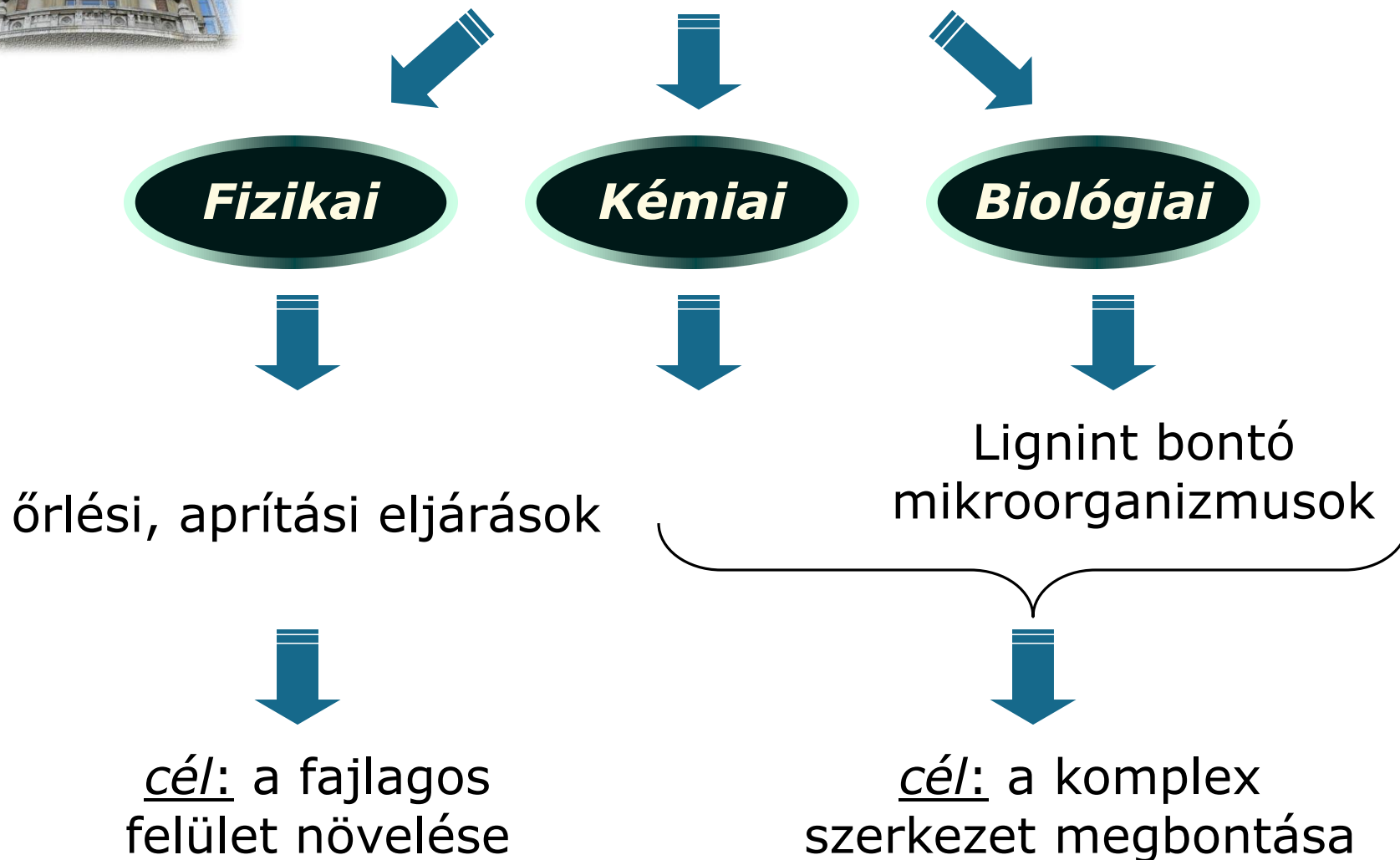
A lignocellulóz komplex & kompakt szerkezete akadályozza az enzimek hozzáférését a cellulóz polimerhez.



A cellulóz igen rendezett, tömör struktúrájú kristályos szerkezetű.



Előkezelés





További kémiai előkezelések

- **AFEX** → (Ammonia Fiber Explosion)
Az ammónia a cellulóz láncok közé férközve megduzzasztja a szerkezetet.
Nő a **cellulóz frakció porozitása**.
- **Nedves oxidáció**
A cellulóz kristályszerkezete nyitottabbá válik és a szerves molekulák jelentős része CO_2 —dá, vízzé és savakká bomlik.

Lignocellulózok előkezelése, frakcionálása

Az előkezelésekkel szembeni elvárások, hogy az előkezelés hatására: amellett, hogy

- a cellulóz rost **enzimes bonthatósága javuljon,**
- **minimális legyen a cukorbomlás** az előkezelés alatt,
- **ne keletkezzenek** olyan melléktermékek, **inhibitorok**, amelyek a későbbi enzimes és mikrobiológiai folyamatokat gátolják,
- az egyes frakciókat (cellulóz, hemicellulóz, lignin) minél jobban el lehessen egymástól különíteni, lehetőséget teremtve a **szeparált hasznosításra**



Lignocellulózok enzimes hidrolízise

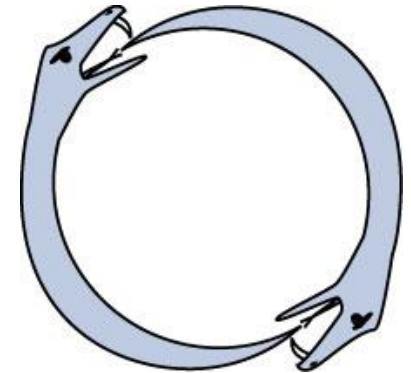
Cellulóz polimer glükózzá történő lebontása celluláz enzim komplex alkalmazásával (Többnyire *Trichoderma* eredetű enzimkomplex)

- Enzimes hidrolízis előnyei a savas hidrolízissel szemben:
 - Enyhe reakciókörülmények (pH:4,8;T:50°C)
 - Kevesebb vegyszer
 - Cukrok kevésbé degradálódnak
- Problémák:
 - Inhibíciók (lignin, cellobióz)
 - Hosszabb reakcióidő, mint a savas hidrolízisnél
 - Nagy enzimköltségek



Miért drága a celluláz enzim?

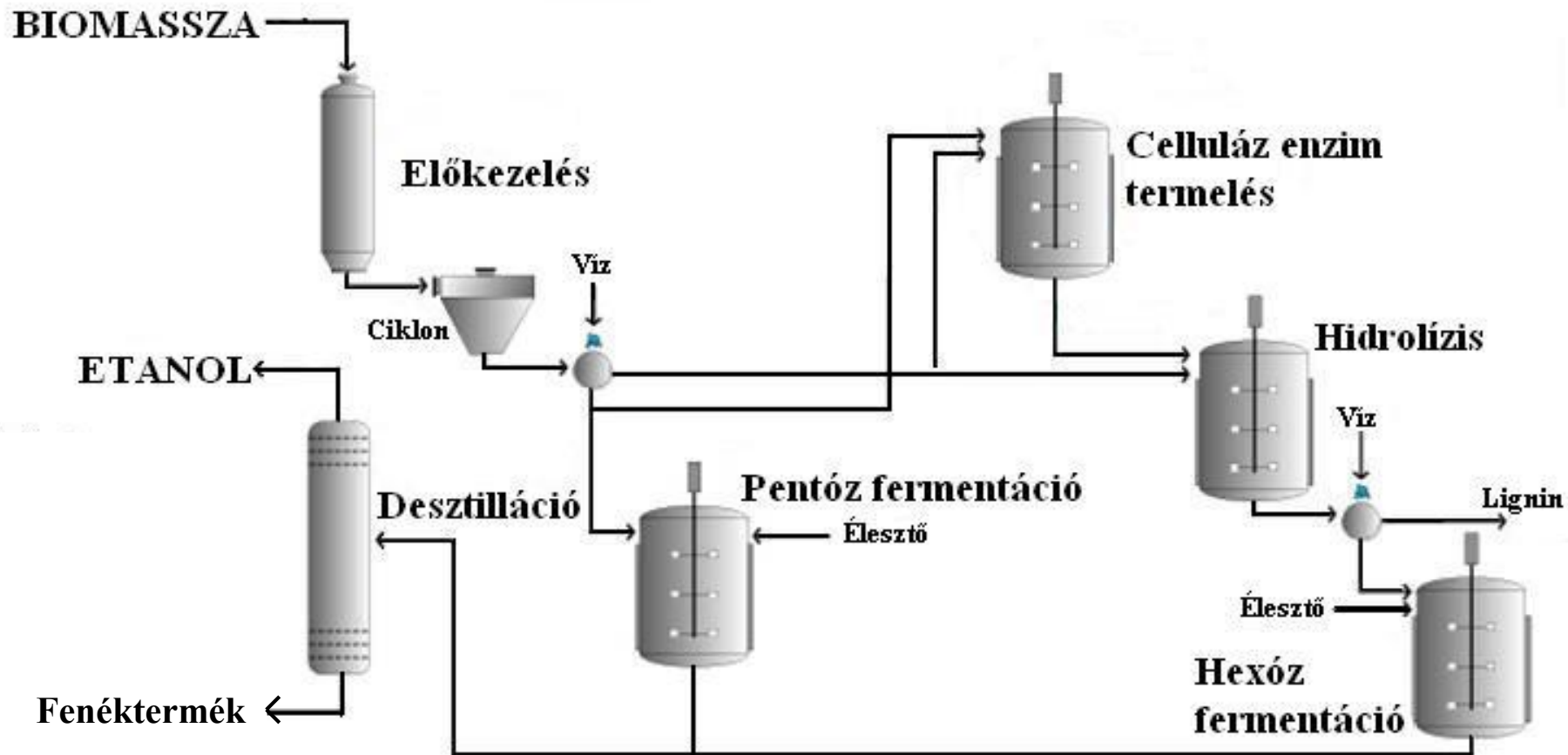
- „árkígyó”
 - viszonylag **kis felhasználás**, ezért **magas ár**
 - a **magas ár** miatt, viszonylag **kis mérvű felhasználás**



Hogyan változtathatunk ezen?

- „In situ” enzim fermentációval feldolgozási „down-stream” költségek jelentősen csökkenthetők.

Lignocellulózból etanol technológiai vázlat





Etanol fermentáció: SHF szeparált hidrolízis és fermentáció

SHF: Először lebontjuk a cellulózt **celluláz enzimmel**, majd az így kapott cukrokat élesztő segítségével alkohollá fermentáljuk, a hagyományos alkohol előállítási technológiát követve. Az SHF esetében külön lehet optimalni a két folyamatot, ami azért lehet előnyös, mert a **hidrolízis** és a **fermentáció pH** és **hőmérséklet** optimuma jelentősen eltér egymástól.

Az **SSF** (Szimultán cukrosítás és erjesztés) esetében egy reaktorban zajlik az enzimes hidrolízis és a hidrolizátum erjesztése. A celluláz enzimek és az erjesztő élesztő eltérő hőfok optimuma okoz gondot, viszont nincs végtermék inhibíció az enzimes hidrolízisnél, s emellett olcsóbb is.

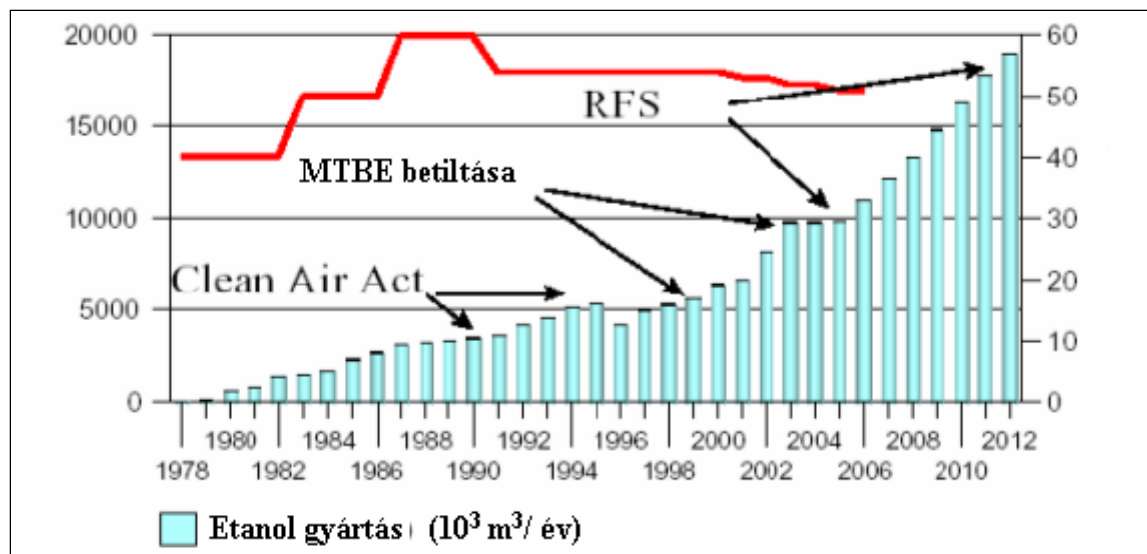


Az SSF és SHF összehasonlítása

	Előnyei	Hátrányai
SHF	Optimális paraméterek mindkét lépésnél	Nagy beruházási költségek. Végtermék inhibíció.
SSF	Alacsonyabb beruházási költségek. Nincs végtermék inhibíció.	Az enzim és a mikroba optimális paraméterei eltérnek.

Amerikai Egyesült Államok

- Etanol gyártó kapacitás:
15,12 (16,2) milliárd liter (2006)
113 etanol gyár





- Clean Air Act
- MTBE betiltása (talajszennyezési problémák)
- RFS

Renewable Fuels Standard, a **2005** Energy Policy Act része:

- a **2006 évi 15-16 milliárd liter** éves etanol termelést 2012-re **28,4 milliárd** literre növelik (a valóság: 2009-re **33** milliárd literre növelték! 2016-ban **58,3** milliárd liter volt a termelés, 2018-ban **61,65** milliárd liter a gyártókapacitás)
- 2013-ra terv: 945 millió liter etanol **lignocellulózból** (a valóság: 2014-ben 2,7 millió liter, 2015-ben 8,2 millió liter, 2018-ban 87 millió liter)

2006-ban az alapanyag főleg: kukorica (36 millió tonna)

(Az ország éves kukoricatermelésének **14%-ából**

etanolt gyártottak, amit **2010-re 30%-ra akartak növelni**)

A benzinfogyasztás **2-3 %-át** helyettesítették 2006-ban etanollal, ma ez 10% körüli érték.

The Future of Cellulosic Ethanol



- Cellulosic ethanol under advanced biofuel policy still **has a long way to go before realizing its statutory mandate after 10 years of RFS implementation.**
- Development of advanced biorefinery technology to produce cellulosic ethanol **took longer to come to fruition** than what was anticipated in 2007.
- Even with the current seemingly viable production technology, the **economics of producing cellulosic ethanol has remained unclear, underscoring an urgent need for further applied research**, including understanding cellulosic ethanol yields per ton of biomass feedstock needed to make the fuel economically feasible while remaining ecologically sustainable.



EU lignocellulóz alapú bioetanol

- Crestentino (Észak Olaszország)
- 2013. október 9.-én
- **Beta renewables** a jelenleg legnagyobb cellulózalapú etanol gyár kezdte el működését
- Búzaszalma, rizsszalma, Arundo donax (nád) nyersanyagokkal
- **75 millió liter/ év kapacitással**
 - 2017 októberében **az anyacég krízise miatt leállt a termelés**
- EU üzemanyag etanol termelése 5,6 milliárd liter

Nyersanyagok:

- 42% kukorica
- 33% búza
- 18% cukorrépa
- 7% egyéb