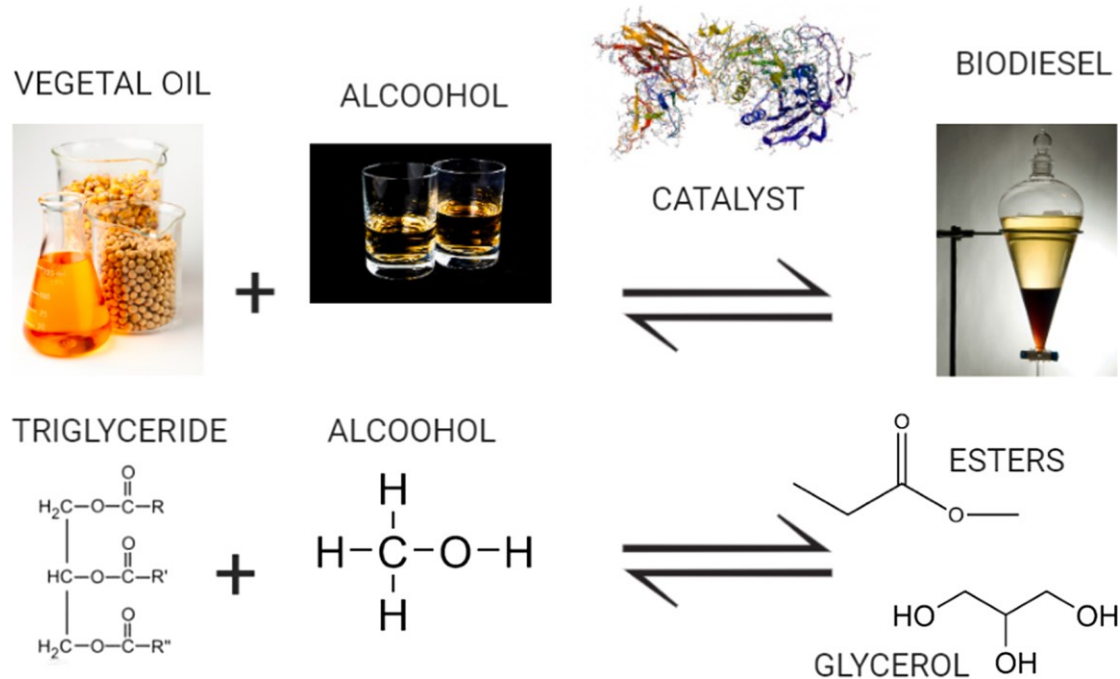




KÉSZÍTETTE: EMŐDI NIKOLETT, PÉNZES  
DÓRA, TÓTH MELINDA

*LIPÁZOK A  
BIODÍZEL-  
GYÁRTÁSBAN*

# BIODÍZEL



- Zsírsav alkil észterek
- Alternatív üzemanyagként használható (környezetbarát lehetőség)
- Zsírsavak észterezésével vagy olajok vagy zsírok rövid láncú alkoholokkal (többnyire metanol az alacsony költség miatt) való átészterezésével állítható elő kémiai katalizátorok vagy lipázok segítségével
- Nem mérgező, biológiailag lebomló és megújuló üzemanyag- és energiaforrás, lényegesen alacsonyabb üvegházhatású gáz kibocsátást okoz (CO, CO<sub>2</sub>, SO<sub>x</sub>)

# *KÉMIAI ÁTÉSZTEREZÉS*

## **ELŐNY**

- Rövid idő szükséges
- Nagy hozam érhető el

## **HÁTRÁNY**

- Nagy energiaigény
- A katalizátor és a glicerin visszanyerésének nehézsége
- A környezet potenciális szennyezése

# *ENZIMES REAKCIÓ*

## **ELŐNY**

- A reakciók enyhe körülmények között katalizálhatók

## **HÁTRÁNY**

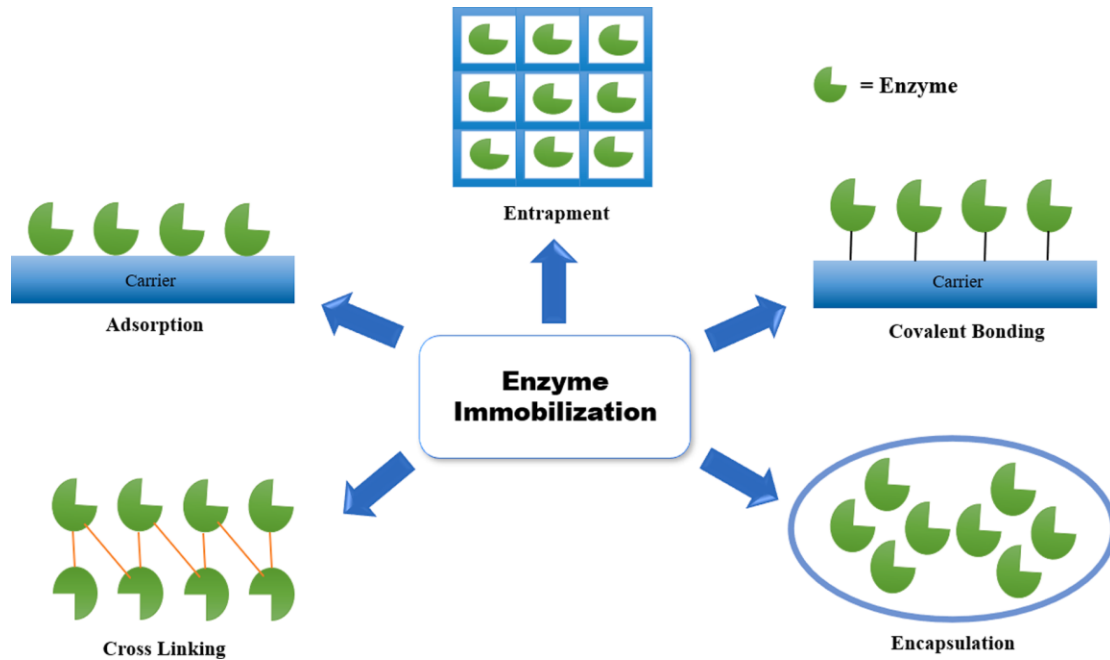
- A biokatalizátor drága

**→ Immobilizációs módszerek bevezetése a lipázok stabilitásának javítása és az ismételt felhasználás érdekében**

# LIPÁZOK

- széles körben használják karbonsav észterek hidrolízisének, alkoholízisének, észterezésének és átészterezésének katalizálásához
- kiváló katalitikus aktivitással és stabilitással rendelkeznek nemvizes közegben, ami megkönnyíti az észterezési és átészterezési folyamatot a biodízel gyártása során

# IMMOBILIZÁT ENZIMEK



- Immobilizált enzimek: olyan enzimek, amelyek fizikailag korlátozottak vagy lokalizáltak a tér meghatározott régiójában, miközben megtartják katalitikus aktivitásukat, és amelyek többször és folyamatosan használhatók
- Az immobilizálásra számos módszer létezik, pl. **adszorpció**, kovalens kötés,

# ADSZORPCIÓ

- A lipáz kötődése a hordozó felületéhez gyenge kölcsönhatásokkal (pl. van der Waals, hidrofób kölcsönhatások vagy diszperziós erők)
- Enyhe körülmények között, nagy aktivitásveszteség nélkül előállítható, és a kapcsolódó folyamat viszonylag egyszerű és alacsony költségű
- A hordozó könnyen visszanyerhető ismételt immobilizáláshoz
- Általánosságban elmondható, hogy az adszorpciós technikát alkalmazó összes biodízel-hozam 80%-nál nagyobb, ha alapanyagként növényi olajat vagy hulladék étolajat használnak

# *LIPÁZOK FORRÁSA*

- *Candida antarctica*
- *Candida* sp. 99-125
- *Pseudomonas fluorescens*
- *Pseudomonas cepacia*
- Porcine pancreatic
- *Rhizomucor miehei*
- *Chromobacterium viscosum*

# *ALKALMAZOTT HORDOZÓ*

- Akrilgyanta
- Textilmembrán
- Polipropilén
- Diatómaföld



# *IPARI FELHASZNÁLÁS*

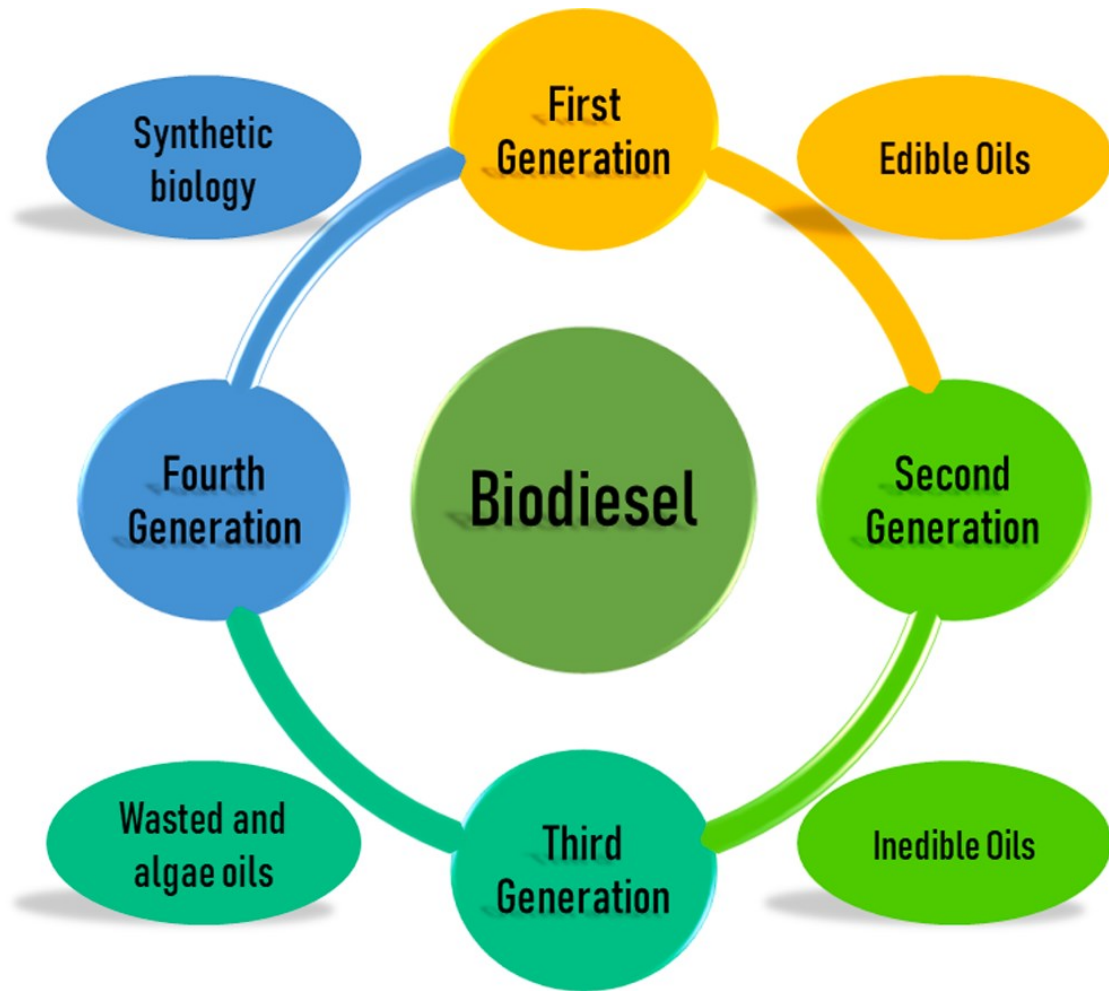
## **CANDIDA ANTARTICA LIPÁZ AKRILGYANTÁN IMMOBILIZÁLVA**

- Novozym 435
- 90%-nál nagyobb hozammal tud katalizálni növényi olajat és étolajat

## **CANDIDA SP. 99-125 LIPÁZ OLCSÓ TEXTIL MEMBRÁNON IMMOBILIZÁLVA**

- 87%-nál nagyobb hozammal tudja katalizálni a sertészsírt, használt olajat és különböző növényi olajakat

# A BIODÍZEL GENERÁCIÓI



- Négy generációra osztható a nyersanyag alapján
  1. ehető olajok
  2. nem-ehető olajok
  3. hulladékolajok, algák
  4. szintetikus és fotoelektromos elemek

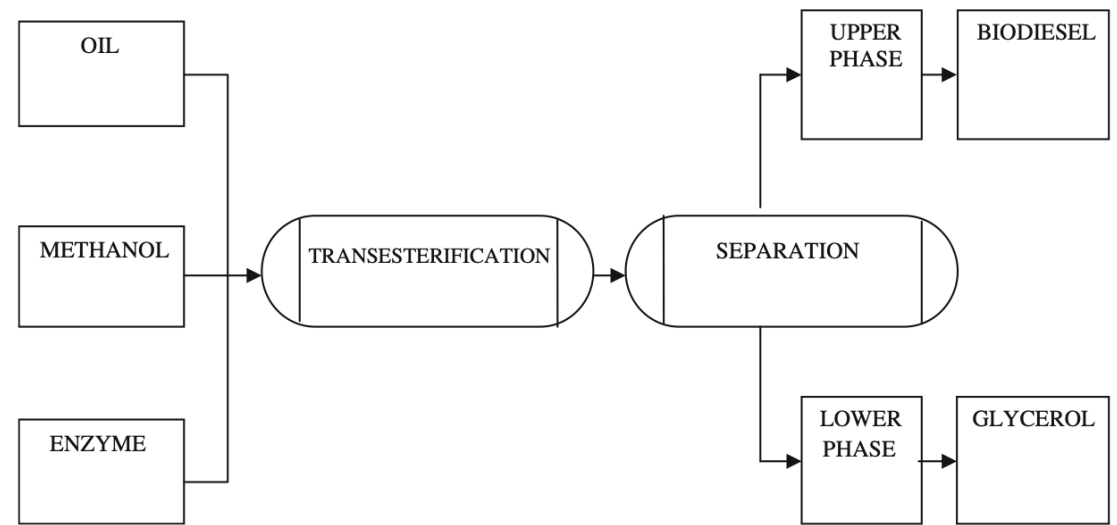
# SZUBSZTRÁTO K ÉS LIPÁZOK

GENERATION	SUBSTRATE	LIPASE OF
1	Palm oil	<i>Thermomyces lanuginosus</i> / <i>Candida antarctica</i>
1	Palm oil	<i>Thermomyces lanuginosus</i>
1	Crude palm oil	<i>Candida antarctica</i>
1	Soy oil	<i>Candida rugosa</i> / <i>Rhizopus oryzae</i>
1	Olive oil	<i>Burkholderia cepacia</i>
1	Chinese pistachio seed oil	<i>Rhizopus oryzae</i>
1	Soy oil	<i>Burkholderia cepacia</i>
1	Macauba oil	<i>Rhizomucor miehei</i>
1	Rapeseed oil	<i>Rhizomucor miehei</i>
1	Tomato seed oil	<i>Thermomyces lanuginosus</i>
1	Palm oil	<i>Candida rugosa</i>
1	Palm oil	<i>Candida antarctica</i> / <i>Rhizomucor miehei</i>
1	Soy oil	<i>Candida rugosa</i> / <i>Rhizopus oryzae</i>
1	Olive oil	<i>Aspergillus niger</i>
1	Sunflower oil	<i>Alcaligenes</i> sp.
2	Babassu oil	<i>Thermomyces lanuginosus</i>
2	Babassu oil	<i>Pseudomonas fluorescens</i>
2	Jatropha seed oil	<i>Pseudomonas</i> sp.
2	Jatropha seed oil	<i>Burkholderia cepacia</i>
2	Rubber tree oil	<i>Rhizomucor miehei</i>
3	Wasted cooking oil	<i>Geotrichum</i> sp.
3	Microalgae oil	<i>Rhizomucor miehei</i>
3	Microalgae oil	<i>Candida antarctica</i>
3	Waste cooking oil	<i>Burkholderia cepacia</i>
3	Wasted cooking oil	<i>Pseudomonas aeruginosa</i>
3	Waste cooking oil	<i>Candida rugosa</i> / <i>Rhizopus oryzae</i>
3	Algae oil	<i>Candida rugosa</i> / <i>Rhizopus oryzae</i>
3	Waste palm oil	<i>Candida antarctica</i>
3	Waste cooking oil	<i>Oreochromis niloticus</i>

# *MIÉRT ÉPPEN LIPÁZOK?*

- Kevesebb folyamatlépésben lehet velük biodízelt előállítani
- A keletkezett szennyvíz mennyisége drasztikusan csökkenthető használatukkal
- A termék elválasztását képes javítani, valamint a keletkező glicerin sokkal jobban visszanyerhető
- Alacsonyabb minőségű nyersanyagokat is képes hasznosítani

***SZEMPONTOK,  
AMIKET A BIODÍZEL  
LÉTHREHOZÁSA  
SORÁN ÉRDEMES  
FIGYELEMBE VENNİ***



# 1. FELHASZNÁLT NYERSANYAG

A különböző trigliceridektől és a különböző lánc hosszúságú zsírsavaktól függően eltérő lipázok alkalmasak az eljáráshoz.

Source of lipases	Source of oil	Alcohol	Immobilization medium	Yield (%)	Other conditions	Reference
<i>Burkholderia cenocepacia</i>	Soybean oil	Methanol	Macroporous resin NKA	98	40°C, 8 h, 300 rpm, 4:1 methanol-to-oil molar ratio with three steps, interval of 2 h, 2.5 wt% (based on the oil weight) enzyme dosage; added 50 wt% (based on the oil weight) amount of isooctane	(28)
<i>Thermomyces lanuginosus</i>	Pomace oil	Methanol	Olive pomace	93	25°C, 24 h, 125 rpm, 6:1 methanol-to-oil molar ratio with three-step addition	(29)
<i>Rhizopus oryzae</i>	Soybean oil	Methanol	Anion exchange resin Amberlite IRA-93	90.5	37°C, 48 h, 180 rpm, enzyme dosage 24 U/g oil, 4.8:1 methanol-to-oil molar ratio, water content 60% by weight of oil	(30)
<i>Pseudomonas fluorescens</i>	Soybean oil	Methanol	—	90	35°C, 90 h, 150 rpm, 3:1 methanol-to-oil molar ratio, added in three steps	(31)
<i>Pseudomonas cepacia</i>	Jatropha oil	Ethanol	Celite	98	50°C, 8 h, 4–5 wt% enzyme	(32)
<i>Candida antarctica</i>	Sunflower oil	Methanol	Acrylic resin	>99	45°C, 50 h, 150 rpm, 3% enzyme based on oil weight, 3:1 methanol-to-oil molar ratio with no added water in the system	(33)
<i>Candida cylindracea</i>	Waste activated, bleaching earth	Methanol	—	97	25°C, 12 h, 30 rpm, 1 wt% enzyme, diesel oil or kerosene used as an organic solvent, 3.5:1 methanol-to-oil molar ratio	(34)
<i>Candida sp. 99–125</i>	Soybean, safflower, linseed, corn, and palm oil	Methanol	Cotton membrane	≥88.5	40°C, 30 h, 170 rpm, 15 wt% enzyme by weight of oil, 15 wt% water content, 3:1 methanol-to-oil molar ratio	(35)
<i>Rhizomucor miehei</i> mixed with <i>Thermomyces lanuginosus</i> (TLL)	Soybean oil	Ethanol	—	90	30°C, 10 h, 200 rpm, 25 wt% enzyme content based on weight of oil, 80% TLL in the mixture, 7.5:1 ethanol-to-oil molar ratio	(36)
<i>Rhizopus oryzae</i> mixed with <i>Candida rugosa</i>	Soybean oil	Methanol	Silica gel	>99	45°C, 21 h, 200 rpm, 4.5:1 methanol-to-oil molar ratio, added in ten steps, 30 wt% enzyme based on substrate, 10 wt% water	(37)





## 2. HŐMÉRSÉLKET

- A hordozóhoz való kapcsolódás stabilitást ad az enzim számára
- Az optimális hőmérséklet immobilizált enzimek esetében magasabb lesz az oldott enzimekhez viszonyítva

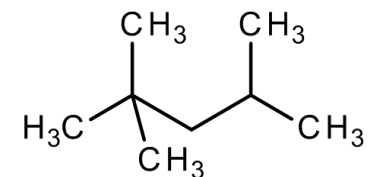
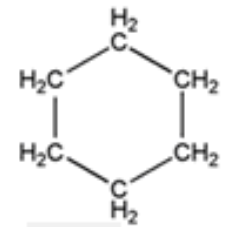


# 3. VÍZ JELENLÉTE

- A vízmolekulák kapcsolódnak a fehérje szerkezetéhez és hidrogénkötéseket hoznak létre a molekulán belül → befolyásolják a fehérje aktív helyének a polaritását és ezzel a stabilitását is
- A vízfelesleg gátolja a lipáz aktivitást az átészterezési reakcióban
- A magas víztartalom diffúziós korlátot hozhat létre
- Víz elősegítheti a szubsztrátum hidrolízisét, ami miatt csökken a termék hozama

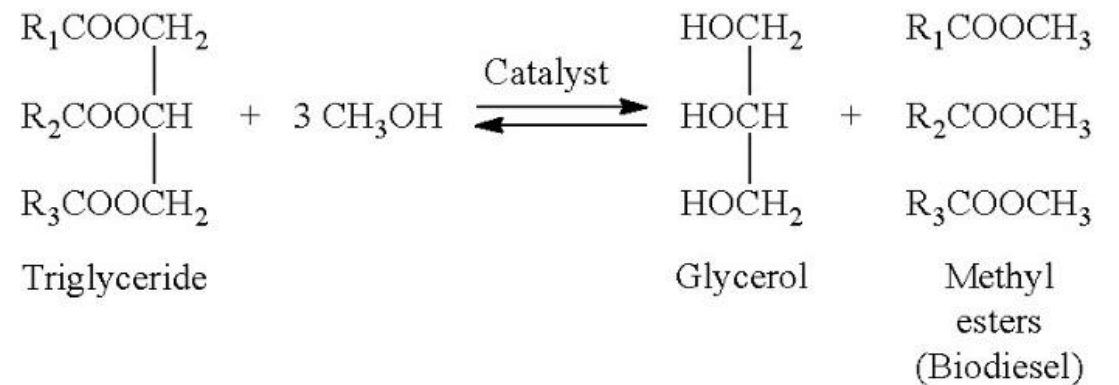
# 4. OLDÓSZER JELENLÉTE

- Attól függően van rá szükség, hogy az enzimeket milyen formában használják fel
- Leggyakrabban használt szerves oldószerek: hexán, ciklohexán, izooktán
- Szerves oldószerek használata és azok végső visszanyerése növeli a gyártási költséget



# 5. ALKOHOL KONCENTRÁCIÓJA

- Biodízel előállítása során számos kutatás vizsgálta az alkohol hatását növényi olajok használata mellett
- Konstans szubsztrát koncentráció mellett a magas alkohol koncentráció gátolja a lipázok működését
- Így fontos, az optimális olaj-alkohol molarány meghatározása



# 6. ALKOHOL TÍPUSA

- Az alkohollánc hossza közvetlenül befolyásolja a keletkező biodízel minőségét
- Minél nagyobb a lánc:
  - annál jobb minőségű termék keletkezik
  - annál kevésbé gátolja a lipázokat
  - ugyanakkor növeli a végtermék költségét

# 7. LIPÁZ MENNYISÉGE

- Általánosságban elmondható, hogy egy bizonyos mértékig a lipáz mennyiségének növelésével a biodízel hozama is növekszik
- De túlzott mennyiségű enzim hozzáadásával a viszkozitás is növekszik, ami végül rontja a termelést

## 8. KEVERÉS SEBESSÉGE

Immobilizált katalizátorok esetén a reagenseknek az ömlesztett folyadékból a részecske külső felületére, majd onnan a katalizátor belső pórusaiba kell diffundálniuk, ennek elősegítésére fontos a reakciót optimális keverési sebességgel végrehajtani.

# *OLDHATÓ LIPÁZOK HASZNÁLATA*

- Biodízel előállítási költségei
- Nem ehető olajok használata
- Enzimatikus előállítás → oldható lipázok
- Enzimatikus előállítás költségei
- Versenyképes lehet?



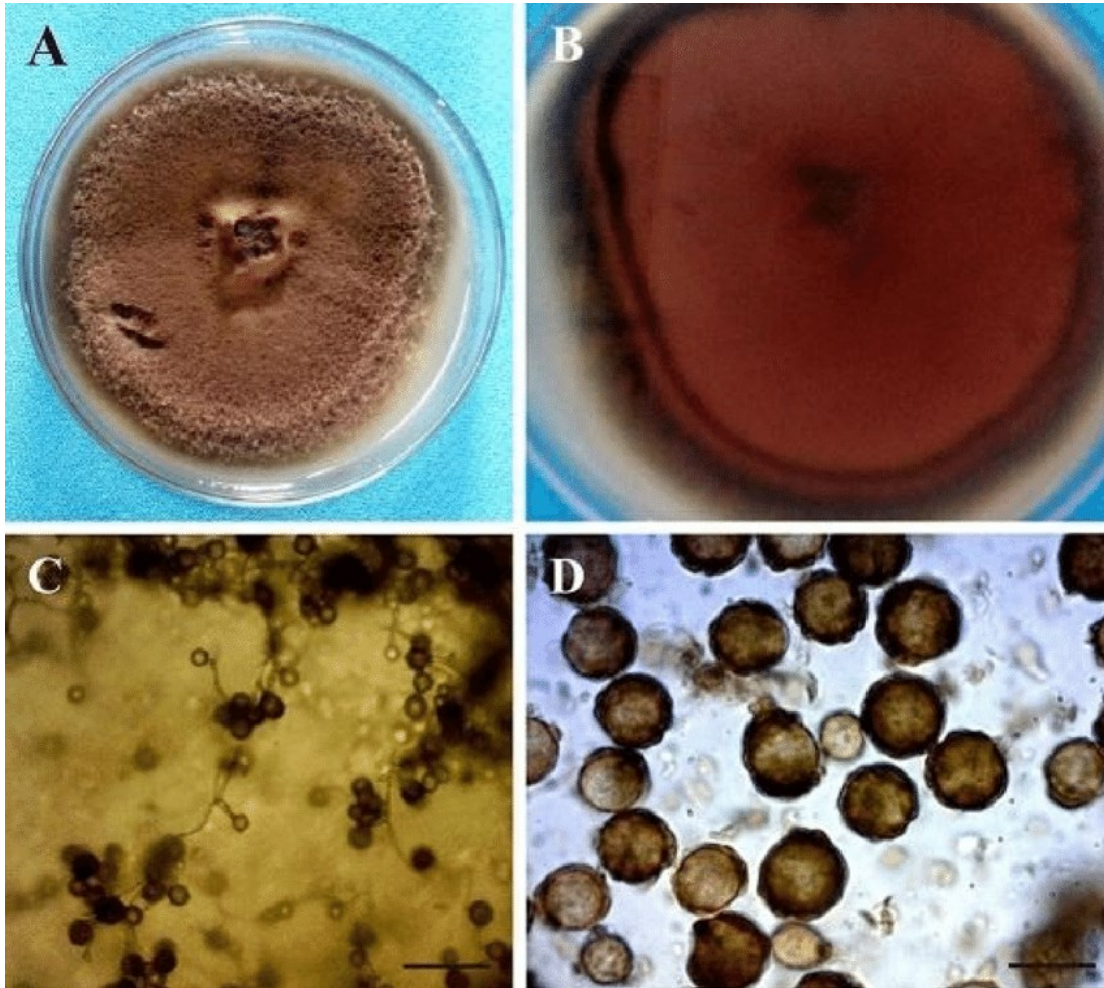
# OLDHATÓ LIPÁZOK HASZNÁLATA

- Folyékony lipáz hidroészterezésének kulcsfontosságú pontjai:
- Alapanyag felhasználás alacsony költségű
- Alapanyag felhasználás alacsony minőségű
  - Magas szabadzsírsav tartalom
  - Magas nedvesség tartalom
- Az enzimatis út kiváló a biodízel előállításához iparilag alkalmazott lúgos technikához képest, ahol a maradék nyersanyagok feldolgozásának kapacitása kompenzálhatja a lipázok magasabb költségeit a biodízel üzemekben.





# OLDHATÓ LIPÁZOK HASZNÁLATA



Publikáció immobilizált enzimekre:

- Kisméretű, töltöttágyas reaktor
- *T. lanuginosus*-ból lipáz hordozón rögzítve
- 10.000 tonna biodízel/év → 32 reaktor az éves termeléshez + immobilizált enzimek 50napos újrahasznosítása

Oldható lipázok:

- Költség-versenyképes
- Rugalmasság → függetlenül az szabad szírsavaktól vagy a nedvességtartalomtól, lehetővé teszi a termelők számára, hogy olcsóbb nyersanyagokat

# OLDHATÓ LIPÁZOK HASZNÁLATA

Tanulmány folyékony lipáz esetén:

- Magas savtartalmú maradék nyersanyag használata
- 15 óra reakció
- 96,6%-os hozam, alacsony tömeg% végső savtartalom
- Nyersanyag → 50%-al alacsonyabb ár, mint hagyományos iparban használt lúgos gyártásnál

Összköltség 30%-os csökkentése

Lúgos technika:

- Hulladékkezeleés
- Ehető tisztaságú alapanyag használatának





# OLDHATÓ LIPÁZOK HASZNÁLATA

Lipázok folyékony/oldható készítményben történő alkalmazása, amelynek előállítási költsége kisebb, mint az immobilizálté, valódi alternatívává válik az enzimatikus biodízel nagyüzemi előállításához.

Ehhez két szempont alapvető:

- Hulladék és alacsony költségű, magas szennyezőanyag-tartalmú (nedvesség, FFA, foszfolipidek stb.) nyersanyagok felhasználása a folyamatban
- A folyékony lipázok által közvetített hidroészterezéssel előállított biodízel savasságának csökkentésére alkalmas, hatékony és környezetbarát technika kidolgozása

## OLDHATÓ LIPÁZOK HASZNÁLATA



A biodízel szintézis esetén, folyékony készítményekben kereskedelmi forgalomban lévő lipázok felhasználásával végzett kutatások gyors előrehaladása, a kísérleti egységekben történő gyártáshoz szükséges laboratóriumi méretű kísérletek fejlődése szempontjából azt példázza, hogy ezeknek a biokatalizátoroknak a felhasználása ígéretes. A jövőben az oldható lipáz által közvetített biodízelgyártás a bioüzemanyag ipari szintézisének egyik fő technikájává válhat.



***KÖSZÖNJÜK  
SZÉPEN A  
FIGYELMET!***

