



SZTE MÉRNÖKI KAR
UNIVERSITAS SCIENTARUM SZEGEDIENSIS
FOLYAMATMÉRNÖKI INTÉZET



Intézetvezető: Prof. Dr. KESZTHELYI-SZABÓ Gábor, Rector Emeritus Egyetemi Tanár

LIGNOCELLULÓZ TARTALMÚ HULLADÉKOKBÓL TÖRTÉNŐ BIOETANOL ELŐÁLLÍTÁS INTENZIFIKÁLÁSA TERMIKUS ELŐKEZELÉSEKKEL

TUDOMÁNYOS DIÁKKÖRI DOLGOZAT

Készítette:

Lemmer Balázs

III.évf. Biomérnök (BSc)

hallgató

Konzulensek:

Prof. Dr. Hodúr Cecilia *egyetemi tanár*

Beszédes Sándor *tanársegéd*

2012

Nemzeti Fejlesztési Ügynökség
www.ujszechenyierv.gov.hu
06 40 638 638



A projekt az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósul meg.



SZÉCHENYI TERV



TARTALOMJEGYZÉK

BEVEZETÉS	3
1 CÉLKITŰZÉS	5
2 IRODALMI ÁTTEKINTÉS	6
2.1 Energiakrízis és megújuló energiaforrások	6
2.2 Bioetanol előállítási technológiák	9
2.3 Lignocellulóz alapú bioetanolgyártás	12
2.3.1 A lignocellulóz szerkezete	12
2.3.2 A cellulóz bontása	13
2.4 A mikrohullámú eljárások alapjai és alkalmazásuk	15
2.4.1 Mikrohullámú technika alapjai	15
2.4.2 A mikrohullámú sugárzás alkalmazási területei	18
2.5 MW technika a lignocellulóz tartalmú alapanyagok kezelésében	20
3 ANYAGOK ÉS MÓDSZEREK	23
3.1 Mikrohullámú kezelés	23
3.2 Enzimes kezelés	24
3.3 Analitikai mérések	25
4 EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELÉSÜK	26
4.1 Kontroll minták vizsgálata	26
4.2 Előkezelési pH hatásának vizsgálata	27

4.3	Mikrohullámú előkezelés hatásának vizsgálata	28
4.4	Sugárzott energia hatásának vizsgálata	30
4.5	Aprítás hatásának vizsgálata	35
4.6	Szimultán és hagyományos cukrosítás összehasonlítása	37
5	ÖSSZEFOGLALÁS ÉS JAVASLATTÉTEL	42
6	FELHASZNÁLT IRODALOM	45

BEVEZETÉS

Földünk energiaigénye egyre növekszik, ugyanakkor a hagyományos, fosszilis energiaforrásai kifogyóban vannak, illetve politikailag instabil területeken találhatóak, ezért belátható, hogy szükség van új energiaforrások felkutatására. A jelenlegi fejlesztési trendeket és energetikai politikai törekvéseket tekintve alapvetően két fő irányzatot különböztethetünk meg annak alapján, hogy a jelenlegi és a jövőbeni energiaellátási problémákat milyen technológiával és energiahordozókkal kívánják megoldani. Az egyik irányzat képviselői a nukleáris energiát tartják alkalmasnak az energetikai válság megoldására.

A jelenlegi technikai színvonalat tekintve elmondható, hogy a megfelelően működtetett atomerőművek környezeti kockázata objektíven vizsgálva alacsony, azonban sok országban a lakosság jelentős része ellenzi az új erőművek telepítését, illetve a meglévő létesítmények további üzemeltetését. Ez a jelenség tovább fokozódott a 2011 márciusában Fukushima-ban bekövetkezett atomerőmű baleset után. Az atomerőművekből származó energia kisebb környezeti terhelése és relatíve alacsonyabb fajlagos költsége mellett azonban meg kell jegyeznünk, hogy a kiégett fűtőanyagok kezelése, ártalmatlanítása és újrahasznosítása már kevésbé környezetbarát, ráadásul egy esetleges balesetnek súlyos következményei lehetnek. Továbbá a jelenlegi nukleáris hulladék feldolgozó üzemeket és az atomerőművek telepítését végző vállalatokat tekintve megállapíthatjuk, hogy Magyarország esetében a külföldi cégeknek való kitettség is fokozódna.

Egyes vélemények szerint a nukleáris energia használata Magyarország, illetve több Európai uniós tagállam esetében is nem teljesíti a fenntarthatóság alapelvét, mivel például a rendelkezésre álló (nem megújuló) uránérc mennyisége nem elegendő, ezt az EU-n kívülről kell importálni, vagyis a helyi erőforrásokra alapozott energiaellátás nem biztosított.

A másik fő irányzat szerint a megújuló energiák szerepét kell növelni. Ezek közül a napenergia hasznosításra manapság sok példát láthatunk, viszont a magas beruházási költségek a megtérülési mutatókat rontják. Gazdasági és technikai megfontolások alapján jelenleg a meleg víz előállításra (használati vagy fűtési célra) alkalmas napkollektorok telepítését javasolják. Hazánk földrajzi és meteorológiai viszonyai tekintve a légmozgásokban rejlő energia hasznosítása csak lokális energiaellátási célokra alkalmas.

A biomassza alapú energiahordozók előállítása Magyarország esetében megfelelő alternatíva lehet, mivel a mezőgazdaság (beleértve az erdészetet is) biomassza termelési potenciálja jelentős, továbbá e technológiák esetében a szerves hulladékok jelentős része is egy lépcsőben ártalmatlanítható és hasznosítható lehetne.

Az alapvető technológiai megoldások között szerepel a biomassza direkt égetéses hasznosítása, az anaerob fermentáción alapuló biogáz gyártás, valamint a folyékony halmazállapotú hajtóanyag előállítása etanol-fermentációval, vagy biodízel előállítás. Meg kell jegyezni, hogy a biomasszára alapozott energia-előállítás alkalmas lehet az EU-n belüli élelmiszer túltermelési ingadozások kiegyenlítésére is.

A biodízel előállítása jelentős területet venne el a takarmány- és élelmiszer előállítástól, ráadásul az olajnövényekből kinyert olajat még további műveleteknek kell kitenni felhasználás előtt. A triacilglicerol molekulák zsírsav oldalláncait monoalkoholokra, leggyakrabban metanolra észterezik át, a metanol sok esetben fosszilis forrásból származik. Az ilyen alapanyagot felhasználó előállítás esetén már nem nevezhetjük teljesen megújulónak a kapott hajtóanyagot.

Az ún. másodgenerációs bioetanol gyártás alkalmas olyan melléktermékek és hulladékok felhasználására, melyeket eddig még nem aknáztak ki. A mezőgazdaságban sok anyag található, amelynek szénttartalmú komponensei felhasználhatóak energiaforrásként. A kukoricacsutka, a kukoricaszár vagy a fa nagy mennyiségben tartalmaz cellulózt, melyből hidrolízis után glükóz, majd erjesztés után etanol nyerhető. A keletkező alkohol desztilláció és finomítás után üzemanyagként használható. Az ezekhez hasonló alapanyagokból készült üzemanyag előállítása nem vesz el területeket az élelmiszer és az állati takarmányok termelésétől sem.

A másodgenerációs, lignocellulóz alapú bioetanol gyártási technológiák kapacitása és hatásfoka szempontjából is egyik legmeghatározóbb művelet a növényi nyersanyagok előkezelése, amellyel a következő technológiai lépések, mint például az enzimes hidrolízis és az etanol fermentáció, hatékonysága növelhető.

Az utóbbi években a lignocellulóz bázisú etanol előállítási technológiák kutatása során egyre nagyobb figyelem fordul az energia intenzív termikus és ezen belül a mikrohullámú feltárási módszerek fejlesztése irányába. A dolgozatomban egy eddig kevésbé vizsgált alapanyag, a cukorrépa kilúgozása után megmaradó hulladék esetében vizsgáltam a hagyományos termikus és a mikrohullámú kezelési módszer alkalmazhatóságát, enzimes hidrolízist és etanol fermentációt megelőzően.

1 CÉLKITŰZÉS

A munkám során a szakirodalmi közleményekben eddig kevésbé vizsgált potenciális másodgenerációs bioetanol előállítására alkalmas alapanyag, a cukorgyártásban melléktermékként képződő kilúgozott cukorrépaszelet felhasználhatóságát vizsgáltam.

Célként fogalmaztam meg, hogy kísérleti eredmények segítségével a választott alapanyag esetében megvizsgáljam

- a hagyományos termikus módszerek
- ezek savas és lúgos feltárással kombinált eljárásainak
- valamint a mikrohullámú energiaközlésnek
- és ennek savas és lúgos kezelési körülményekkel kombinált eljárásainak

az alkalmazhatóságát és hatását a lignocellulóz frakciók hidrolízisére és az etanol fermentációra

2 IRODALMI ÁTTEKINTÉS

2.1 Energiakrízis és megújuló energiaforrások

Földünk népessége folyamatosan növekszik, az elmúlt 50 év alatt több mint duplájára emelkedett, ez miatt a létfenntartáshoz és az egyéb igények fedezéséhez egyre több energiára van szükség. A megnövekedett népesség ráadásul egyre jobb színvonalon is kíván élni, pl. Kínában is egyre többen ülnek át bicikliről robogóra vagy éppen autóba; vagy akár hazánkban is megfigyelhető, hogy a családok birtokában egyre több autó van. A növekvő gépjárműhasználat növekvő hajtóanyag szükségletet jelent. Az emelkedő energiafelhasználás emelkedő környezeti terhelést is hoz maga után.

A szénhidrogén-alapú és más fosszilis energiahordozók készletei azonban végesek, sok lelőhelyről nehézkesen és drágán kitermelhetőek. Így egyre jobban drágulnak. Ezen tényezőket figyelembe véve a megújuló, alternatív energiaforrások (nap-és szélenergia, geotermikus energia, növényi és állati biomassa) és ezek kutatásának egyre nagyobb jelentősége van.

A fosszilis energiahordozók – különösen a kőolajkészletek - csak néhány exportőr ország kezelésében vannak, amelyek pedig a politikailag instabil régiókban helyezkednek el. A készletek néhány országban való koncentrálódása az energiaellátás biztonságát nagyban veszélyezteti, illetve jelentős függőséget okoz az importőrök esetében. Az energiaszűkösség miatt kialakuló árnövekedés, a környezettudatosság megjelenése, a fosszilis energiahordozók relatív szűkössége arra ösztönzött egyes államokat (különösképpen a fosszilis energiahordozókban jelentős importra kényszerülő Európai Uniót), hogy a megújuló energiaforrások környezeti szempontból fontos elterjesztéséhez pénzügyi forrásokat rendeljen (Hancsók, 2007).

A megújuló, vagy alternatív energiaforrások alatt az alábbi energiaforrásokat értjük:

- napenergia
- szélenergia
- vízenergia
- geotermikus energia
- *biomassa*

A nap-és szélenergiáról elmondható, hogy alapvetően környezetbarát források, de egyenletes energiatermelés nem megoldható a meteorológiai viszonyok folyamatos változása miatt. A vízenergia hasznosítására példa a vízimalom is, de felhasználható elektromos energia előállítására is. Vízerőműveket elsősorban nagy esésű vizek mentén lehet létesíteni, ugyanakkor egy

vízerőművel szemben jelentős természetvédelmi kifogások lehetnek (pl. Bős-Nagymaros esete). Magyarország nagyobb folyóvizei átnyúlnak határainkon, így nemzetközi vonatkozásokat is figyelembe kell venni. A geotermikus energia felhasználása szintén környezetbarát, de a rendszer működtetéséhez szükség van hőszivattyúra, így a befektetés csak akkor tud megtérülő és ténylegesen környezetbarát lenni, ha alapos számítások előzik meg a kiépítést.

A biomassza alapú energiatermelés során közvetett módon napenergiát hasznosítunk, mely biológiai rendszerek segítségével valósul meg. A mező- és erdőgazdasági termelés során a napenergiát a növényekben található fotorendszerek kémiai energiává alakítják. A felhasznált fosszilis energiaforrásaink (szén, kőolaj, földgáz) is a régen, évmilliókkal ezelőtt a földre érkezett napenergia biológiailag megkötött formája. A biomassza felhasználása ugyanúgy széndioxid emisszióval jár, mint a hagyományos fosszilis formáké, ugyanakkor ez a széndioxid a növények által megkötött széndioxidot jelenti, ami így nem okoz újabb terhelést a környezet számára, mivel csak annyi szén-dioxid termelődik, amennyit a növényi fotoszintézis felhasznált (Matthews, 2008). Biomassza kifejezés alatt a Föld összes élő és nemrég elhunyt szervezeteinek összességét értjük. Energetikai értelemben azokat a növényeket, állati és növényi melléktermékeket és hulladékokat nevezzük biomasszának, melyek alkalmasak energia előállítására.

A biomassza keletkezése alapján:

- **elsődleges biomassza:** a természetes vegetáció (mezőgazdasági növények, erdő, rét, legelő, kertészeti növények, a vízben élő növények),
- **másodlagos biomassza:** állatvilág, illetve az állattenyésztés fő-és melléktermékei, hulladécai,
- **harmadlagos biomassza:** a feldolgozó iparok gyártási mellékterméke, az emberi életműködés mellékterméke. A biomasszából előállítható termékek, a mindennapi szóhasználatban: élelmiszer, takarmány, ipari alapanyag, energiahordozó, szerves trágya, növényi tápanyag stb.

Mivel a biomassza rendkívül változatos formában van jelen, így annak feldolgozása is igen változatos módokon tud megvalósulni. A biomassza hasznosítás főbb módjai:

- Égetéssel
- Biogáz előállítással
- Komposztálással
- Biohidrogén előállítással
- Bioetanol és biodízel előállítással

Bizonyos anyagokat fel lehet használni étetéssel, így hőenergiához, közvetve akár villamos energiához is juthatunk. Fűtésre használható pl. a fa (és fa alapú hulladékok), a fűfélék, gabonafélék szarai, kukoricacsutka. A mai technológiával már megoldható a szilárd anyagok égetése is automatizált módon, így nagyüzemileg is alkalmazható akár villamos energia előállítására is.

Biogáz előállítható a különböző szerves hulladékokból is, de akár haszonállatok trágyájából (pl. sertés hígtrágya) is anaerob körülmények között. A biogáz jelentős részben tartalmaz metánt, valamint vízgőzt, széndioxidot és egyéb szennyezőket. Vízmentesítés, tisztítás és kompresszálas után akár a földgázhálózatba is juttatható, erőművek táplálásában is alkalmazható. Jelentősége lehet többek között a kommunális hulladék hasznosítása, környezetbarát kezelése céljából is. Állati eredetű trágya felhasználása esetén lehetőség van a gázosítás utáni maradványt még a növénytermesztésben is hasznosítani amellet, hogy akár a telep energiaszükségletének (hő, villamos energia) jelentős részét is fedezheti (Bai, 2007).

A komposztálás egy régóta ismert és alkalmazott eljárás, ahol növényi hulladékokból jó minőségű biotrágyát állítunk elő. A komposztálás folyamán a bontási folyamatok révén hő is keletkezik, ami felhasználható fűtésre, de akár használati meleg víz előállítására is.

Egy igen környezetbarát energiaforrás lehet a hidrogén, elégetése során nem keletkeznek veszélyes vagy mérgező anyagok, csak víz. A hidrogén tárolása és szállítása igen veszélyes, mert napjainkban nagynyomású tartályokban történik. A hidrogén biztonságosabb szállítását, akár közúti használatát is lehetővé tevő fejlesztések ma is zajlanak. Hidrogén előállítható fizikai úton vízbontással és biológiai úton is különböző baktériumok segítségével. Sajnos ma még nincsen igazán jól működő folytonos vagy félfolytonos rendszer hidrogéntermelésre, de vannak perspektívák a jövőre nézve.

A biodízel és bioetanol olyan energiahordozókat jelentenek, melyek esetén a meglévő eszközeinket tudjuk továbbra is használni, nem kell új gépeket kifejleszteni alkalmazásuk esetén, ráadásul nagyobb energiasűrűség jellemzi őket, mint egyéb biomassza alapú energiaforrásokat. A növekvő gépjárműmennyiség mellett szükség van olyan hajtóanyagokra, melyek alternatívái lehetnek a fosszilis forrásból származó társaiknak. Jelentőségük egyre nagyobb a következő okok miatt:

- állandóan növekvő energiaigény kielégítéséhez való hozzájárulás
- kőolajkészletek kimerülése és egyenlőtlen eloszlása
- hirtelen kőolaj árváltozások
- környezet-szennyező fosszilis energiahordozók kiváltása
- importfüggőség csökkentése
- vidéktámogató hatás

- megműveletlen földek hasznosítása
- új bevételi lehetőség a CO₂ kereskedelem bevezetése miatt

A növényi olajok felhasználhatóak hajtóanyagként is, de tüzelőanyagként is számításba jöhetnek. A növényi olajok összetételüket tekintve sokban hasonlítanak az ásványolajokhoz, mivel hasonló zsírsavakból épülnek fel, csupán a zsírsav összetételben különböznek (Hancsók, 2007). A növényi olaj 97%-át triglicerid alkotja, de ezen kívül foszfatidokat, lecitint, vitaminokat és más nyálkaképző anyagokat tartalmaz. Az olajokat általában sajtolással és oldószeres extrakcióval nyerik ki.

A Magyarországon termelt növények közül soknak a magja tartalmaz olajokat nagy mennyiségben (repce, napraforgó, paprika). Hajtóanyagként való használatuknak azonban vannak technikai korlátai, mint például a korróziós tulajdonságok, vagy a porlaszthatóság (Hancsók, Krár, 2008).

A szélesebb körben használt **bioetanolt** cukorból, vagy keményítőből élesztővel végzett fermentációval és folyamatos desztillációval nyerik. A bioetanol fő nyersanyagforrásai a cukornövények és a gabonafélék. Etanol előállítható cellulóz, illetve lignocellulóz tartamú anyagokból is (másodgenerációs bioetanol), így. pl. kukoricaszár, faipari hulladék, illetve fűfélék, cirok feldolgozásával (Gnansounonou et al, 2005).

Etanol és benzin keverésével kedvező körülmény állítható elő a motorüzem részére, mivel a keverés során növekszik a tüzelőanyag oktánszáma és oxigén tartalma (Balat et al., 2008). Így könnyebbé válik és tökéletesebb lesz az égés.

2.2 Bioetanol előállítási technológiák

A technológia alapanyagaként választott növényi nyersanyagforrások szerint az alkohol előállítása történhet (Grey et al, 2006):

- cukor kivonásával és fermentációval,
- keményítő hidrolízisével és fermentációval,
- a cellulóz hidrolízisével és fermentációval.

Különbséget kell tenni az élelmiszeripari célú szeszgyártás és az ipari célú szeszgyártás között is. Az üzemanyagcélú alkoholgyártásnál kevésbé kell a tisztítást és a finomítást számításba venni és emiatt a gyártási folyamat kevésbé költségigényes (Cardona, Sanchez, 2007).

Az alkohol előállítása a cukortartalmú anyagoknál, a belőlük készült oldatok fermentációs átalakítása ma már jól ismert és megalapozott technológia. Az élesztők a cukrokat anaerob körülmények között úgy erjesztik, hogy termékként etanol és szén-dioxid keletkezik: az elméleti alkohol kihozatal a cukortartalom 51%-a, vagyis 100 g cukorból 51 g etanol állítható elő.

Az erjesztéshez leggyakrabban *Saccharomyces cerevisiae* élesztőgombát alkalmaznak. A *Saccharomyces cerevisiae* ún. GRAS (generally regarded as safe) élőlény, azaz általánosan biztonságosnak tartott szervezet. Az élelmezésre előállított cukrot ma már nem gazdaságos motorhajtóanyagnak átalakítani és felhasználni. A cukorgyártás egyik mellékterméke a melasz, ami nagy mennyiségben tartalmaz cukrot, így ennek használata gazdaságosabb termelést tesz lehetővé.

Cukorból relatíve egyszerű alkoholt előállítani, ez a folyamat játszódik le a gyümölcsök alkoholos erjedésénél is. Itt is oda kell azonban figyelni néhány paraméterre, ilyenek a pH, a hőmérséklet, melyeknek az élesztőgomba számra megfelelőnek kell lenniük, valamint ügyelni kell a légmentességre is, mert levegő jelenlétében az élesztő aerob légzést folytat és a cukrokat széndioxiddá és vízzé oxidálja (Taylor, 2008).

Az ipari célú etanol előállítás világszerte legnagyobbbrészt a növényi keményítőalapú anyagokból történik, főként kukoricából és buzogányos cirokból állítják elő. 1 liter alkohol előállításához átlagosan 2,7 kg kukorica szükséges.

A keményítőt ahhoz, hogy alkalmas legyen alkohol előállítási alapanyagnak, fizikai előkezelésnek kell kitenni. A keményítő egy poliszacharid, mely alfa- D-glükóz egységekből épül fel, hidrofób anyag. Ahhoz, hogy az alkoholtermelés megkezdődjön ún. Henze-edényben forró gőzzel kezelik, melynek eredményeképpen csirizszerű anyagot kapnak, ami már hozzáférhető az alfa-amiláz számára, ami monomereire bontja. Innentől kezdve a fermentáció hasonlóan zajlik, mint cukor használata esetén.

A cellulózra alapozott bioetanol gyártásánál legtöbbször nagy töménységű sósavval hidrolizálják a beérkező anyagot. Az eljárás egyedüli hátránya, hogy igen magas a fajlagos beruházási igénye.

A magyar mezőgazdaságban előforduló hajtóanyag célú nyersanyagok 1 hektárra eső hozamánál a legjelentősebb a csicsóka. A hagyományos növények részére kevésbé alkalmas területeken is elfogadható termésátlaggal termeszthető. Tekintve, hogy gépsora és termesztése speciális igényeket is felvet, jó energia kihozatala ellenére is csak igen körültekintő szervezéssel, más növényekkel és környezeti adottságokkal együtt célszerű termesztetni.

A cukorrépa termesztésére Magyarország talajtani adottságai megfelelőek lennének, de a jó termelés egyik feltétele, a megfelelő csapadékmennyiség azonban hiányzik. A cukorcirokból a gyengébb termőképességű talajokon hígtrágya öntözéssel hektáronként 60-70 tonna zöldtömeg termelhető. Ez a talaj kukorica gazdaságos termesztésére egyébként alkalmatlan. A megtermelt zöldtermés 35-40 %-a egyszerű és olcsó eljárással cukroslé formájában a helyszínen kinyerhető (László et al., 2007). A kivont cukrosléből fermentálással alkohol állítható elő, a visszamaradó növényi részből pedig jó minőségű takarmány készíthető. A technológia hazánkban jelenleg csak kísérleti jellegű.

A bioetanol gyártás szempontjából azonban nem szabad figyelmen kívül hagyni a mezőgazdaságban és az élelmiszeriparban keletkező, hulladékként, illetve melléktermékként jelentkező biomassza potenciált sem (Balat & Balat, 2009). A növényi eredetű nyersanyagok betakarításakor és feldolgozásakor keletkező melléktermékek és hulladékok hasznosítása legtöbbször közvetlen elégetéssel, takarmányokban ballasztanyagként, illetve komposztálási eljárásokkal történik. A magas cellulóz és lignocellulóz tartalom azonban egy megfelelő hatásfokú hidrolízist követően etanol célzatú fermentálásra alkalmas alapanyag előállítását teszi lehetővé. A bioetanol bekeverésének hatása a motorbenzin minőségi jellemzőire:

- fizikai és/vagy kémiai jellemzők változása
- alkalmazástechnikai jellemzők (pl. motorikus viselkedés) változása (pl. kisebb energiatartalom, üledékképződés, kenőképesség)
- emissziót befolyásoló hatás (pl. CO- kibocsátás csökkentés)
- összeférhetőség változása a gépjármű szerkezeti anyagaival (motorkopás, hagyományos tömítések oldása)

A bioetanolt – a már jól ismert felhasználási területeken kívül – a jövőben elterjedten alkalmazhatják dízelgázolajokkal alkotott oldatokban/emulziókban energiatermelésre alkalmas motorok meghajtására és energiatelepek (tűzelőanyag cellák) hidrogén forrásaként.

2.3 Lignocellulóz alapú bioetanolgyártás

2.3.1 A lignocellulóz szerkezete

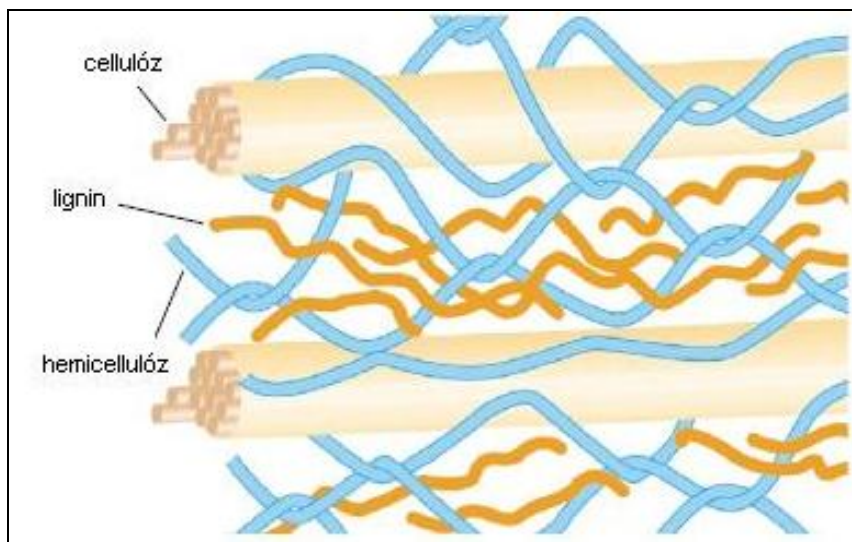
A Földünkön található szerves anyag jelentős részét a cellulóz teszi ki. A növények sejtfalát számottevően cellulóz alkotja, de megtalálható bizonyos gombák sejtfalában is, ez a fő alkotója a növényi rostoknak.

A szárazföldi növények szilárdításában, alakjuk kialakításában fontos szerepe van, ennek az evolúciós tényezőnek. A fa több mint 50% cellulózt tartalmaz, a fiatal levelek szárazanyagában 10%, az öregebbekében 20% a cellulóz tartalom. A leggazdagabb cellulózforrás a gyapot, amely több mint 90%-ot tartalmaz. A különböző mezőgazdasági növénymaradékok, hulladékok más-más arányban tartalmazznak cellulózt (Boudet et al., 2003).

A növényi rostokban a cellulóz mellett általában található lignin és hemicellulóz (rövid láncú cellulóz) is található, együttesen lignocellulóznak nevezik (1. ábra). A cellulóz vízben nem oldódó, rostszerű anyag. Szerkezete rendezett, molekulatömege meglehetősen nagy. A tiszta cellulóz ($C_6H_{10}O_5$) összegképletű vegyület β -D glukopiranoz egységekből 1 $\rightarrow$ 4 kapcsolódással épül fel. Ellenáll híg savaknak és lúgoknak is. Kevés oldószer oldja.

Alkalmazása igen széleskörű. Használják az élelmiszeriparban, de a papírgyártásnak is nélkülözhetetlen anyaga. Az ember –megfelelő enzimrendszer híján– képtelen az emésztésére, a kérődzők is csak szimbióta mikroorganizmusaik segítségével képesek rá. Az élelmiszeriparban pl. a kalóriaszegény tápanyagoknál alkalmazzák, de állagjavító hatása miatt sok termékben megtalálható.

A cellulóz egy poliszacharid, melynek monomerje a cellobióz, melyből akár 10000-nél is több megtalálható egy láncban (innen a nagy molekulásúly is). A cellobióz diszacharid, amelyben β -D-glükóz egységekből épül fel, melyek $\beta(1,4)$ kötéssel kapcsolódnak egymáshoz. A cellobióz a redukáló cukrok családjába tartozik. Fehér színű por, mely vízben jól oldódik. A természetben nem fordul elő.



1. ábra Növényi sejtfa felépítése
(Boudet et al., 2003)

2.3.2 A cellulóz bontása

A cellulóz feltárására alkalmazható módszerek közé tartozik a hidrolízis gyenge, illetve erős savakkal (sósav, kénsav), lúgokkal, oxidálószerekkel (pl. hidrogén-peroxiddal), valamint előkezelés gőzzel, illetve az enzimatis hidrolízis. A gyenge savakkal történő hidrolízis ugyan megbontja a lignin szerkezetét, azonban csak kismértékű a cellulóz hidrolízis, így kis glükóz-kihozatal érhető el vele (Jorgensen et al., 2007).

Az erős savak alkalmazásának hátránya, hogy az erősen korrozív körülmények jelentősen megnövelik az alkalmas berendezések árát, emellett nem kívánatos melléktermékek keletkeznek. A hátrányai közé sorolható még, hogy a lignocellulózok cellulóznál gyorsabb hidrolízise miatt, a lignocellulózokból keletkező cukor degradálódik, ami az etanol kitermelést rontja. (Gregg, Saddler, 1996).

Az enzimes hidrolízis esetében a lignocellulóz és cellulózfrakciók hidrolízisét enzimekkel végzik. Az enzimes hidrolízis előnye, hogy nem igényel magas hőmérsékletet és nem használ fel tömény savakat, azonban a műveleti lépések száma nagyobb, tömény savas eljárásban (Sassner et al., 2008). Az enzimek termelésekor és az enzimes hidrolízis kivitelezésekor szükségessé válik az enzimek szempontjából optimális paraméterek (hőmérséklet, pH, szubsztráttartalom) biztosítása (Kim and Dale, 2004). A cellulóz lebontására legtöbbször *Trichoderma reesei* aerob fonalas gomba által termelt celluláz enzimet, illetve *Aspergillus niger*-ből származó β -glükozidáz (cellobiáz) enzimeket alkalmaznak.

A celluláz megnevezés több enzim együttesét takarja, melyek együttesen vesznek részt cellulóz bontásában. A bontás során nem csak cellobióz, hanem CO₂, metán, szerves savak és hidrogén is keletkezik. Az enzim-komplex pH optimuma 4,7-5,9 között található. Ezt az enzim-komplexet, az ipari eljárásokon túl, a növényi biotechnológiában is használják a protoplasztok előállításánál. A protoplaszt olyan sejt, melynek a sejtfalát eltávolították (általában enzimek segítségével). A sejtfal eltávolítása után különálló, jobban hozzáférhető sejteket nyerhetünk (Stenberg et al., 2000).

A cellulázt a cellobiáz enzim szokta kisélni, amely a keletkezett cellobiózt azonnal glükózzá hidrolizálja. A β -glükozidáz a béta-térállású glikozidos hidroxilt tartalmazó glükóz glükozidjait hidrolizálja. Az oligoszacharidok közül a cellobióz a legfontosabb ilyen szerkezetű vegyület. Innen ered a cellobiáz elnevezés is. A pH optimuma 4,1 és 5,9 között van, szerves sók aktiválják, inhibitora pl. a formaldehid és a szulfidok.

A cellulóz enzimes hidrolízisének elősegítésére, illetve felgyorsítására alkalmazhatóak szubsztrát-előkezelések, mint például a nyomás alatti termikus-, illetve a savval, vagy lúggal végzett előkezelések. Ezek esetében nem a cellulóz glükózzá alakítása a cél, hanem a cellulóz lebontásnak ellenálló struktúrájának lebontása, feltárása, amely az enzimeknek a szubsztráthoz való hozzáférését javítja (Balat & Balat, 2009).

A lignocellulózokból történő alkohol előállítás ígéretes módszere a szimultán cukrosítás és fermentáció (*SSF*) szemben a hagyományos, elkülönített hidrolízist követő fermentációval (*SHF*). Utóbbi módszer hátránya, hogy a lignocellulózok hidrolízise erősen végtermék-inhibiált, azaz a keletkező cukor hatására lelassul, illetve leáll a cellulóz bomlása (László et al., 2007).

2.4 A mikrohullámú eljárások alapjai és alkalmazásuk

2.4.1 Mikrohullámú technika alapjai

A mikrohullámú kezelési eljárások az utóbbi évtizedekben a hagyományos hőközlési eljárások egyik alternatívájaként terjednek. Az elektromágneses spektrum mikrohullámú tartománya az infravörös és a rádiófrekvenciás sugárzás között található (1. táblázat). Hullámhossza 1cm-től 1m-ig változik, ami a 30GHz-től 300MHz-ig terjedő frekvenciatartománynak felel meg (Almássy, 1964).

1. táblázat Az elektromágneses spektrum tartományai

<i>A tartomány neve</i>	<i>Frekvencia-tartomány f[Hz]</i>	<i>Hullámhossz-tartomány</i>
Rádiófrekvenciás	$3 \cdot 10^4 - 3 \cdot 10^{11}$	10km-1mm
Infravörös	$3 \cdot 10^{11} - 4,1 \cdot 10^{14}$	1mm-730nm
Látható fény	$4,1 \cdot 10^{14} - 7,5 \cdot 10^{14}$	730nm-400nm
Ultraibolya	$7,5 \cdot 10^{14} - 10^{17}$	400nm-0,3nm
Röntgensugárzás	$> 10^{17}$	<3nm
Gamma-sugárzás	$> 10^{20}$	<3pm
Kozmikus sugárzás	$> 10^{20}$	<3pm

Mivel az elektromágneses sugárzás mikrohullámú tartományát először a radartechnikában és a távközlési rendszerekben kezdték alkalmazni, így az esetleges zavaró interferenciák kiküszöbölése érdekében a mikrohullámú frekvenciasávnak csak egyes, rögzített hullámhosszait lehet a melegítésre, illetve hevítési célra alkalmazni. A Nemzetközi Telekommunikációs Szövetség (ITU) jelenleg a mikrohullámú tartományon belül orvosi berendezések, tudományos-, ipari és háztartási készülékek esetében két hullámhossz alkalmazását engedélyezte: 915 ± 13 MHz és 2450 ± 30 MHz.

Az elektromágneses tér hullám és korpuszkuális tulajdonságokkal rendelkezik, vagyis az energia terjedése nem folyamatos, hanem ún. energiakvantumok formájában történik. A mikrohullámú tér, a terjedés kettőssége miatt, egyrészt a hullámhosszal, másrészt a szállított energia nagyságával is jellemezhető. A leggyakrabban alkalmazott 2450 MHz frekvenciájú

berendezések esetében a szabadtéri hullámhossz 12,24 cm, a kvantumenergia pedig $1,02 \times 10^{-5}$ eV (Jacob et al., 1992).

Az elektromágneses hullám elektromos és mágneses hullámai egymásra és a terjedés irányára merőlegesek, a szinuszosan változó nagyfrekvenciás erőterben a mikrohullámú energiaközlés hatására a poláris és az apoláris tulajdonságú molekulák esetében különböző változások mennek végbe. Az anyagokat, a mikrohullámú erőterben való viselkedésük alapján három csoportba sorolják, vezetők, szigetelők és elnyelők (abszorbeálók). A mikrohullámú energiát abszorbeálni képes anyagokat dielektrikumoknak nevezik, ezért a mikrohullámú sugárzást gyakran dielektromos hőkeltésnek is nevezik. A gerjesztő nagyfrekvenciás tér változásait azonban a dipólusok csak késleltetve tudják követni, azaz az anyagban létrejött dielektromos eltolás (D) és az elektromos térerősség (E) között fáziseltolódás van (Appleton et al., 2005). A keletkezett hő arányos a kérdéses anyag dipólmomentumával, veszteséges jellegével, és függ az elektromágneses tér frekvenciájától, valamint a térerősségtől. Az apoláris molekulák elektromosan kvázi semlegesek, így bennük az elektromágneses tér csak úgynevezett „indukált dipólusokat” hoz létre, amelyek azonban az indukáló külső erőter megszűnésével semleges állapotba rendeződnek vissza. A poláris molekula az elektromágneses erőter hatása nélkül is dipólus momentummal rendelkezik, ezt permanens dipólus momentumnak nevezik. Az elektromágneses tér a molekulák dipólusait átrendezi és a hőmozgás ellenére az elektromágneses tér vektorainak megfelelő irányába igyekszik forgatni őket.

Az anyagban a mikrohullámú sugárzás hatására történő hőfejlődés azzal magyarázható, hogy a dipólusok a szinuszosan változó nagyfrekvenciás térnek (amely az egyik fél-periódusban pozitív a másik fél-periódusban negatív) megfelelően állnak be, azaz forognak (ez a 2450 MHz frekvenciájú tér esetében 4,9 milliárd fordulatot jelent másodpercenként). A keletkezett hő arányos a kérdéses anyag dipólmomentumával, dielektromos jellegével, és függ az elektromágneses tér frekvenciájától, valamint a térerősségtől (Géczy, Sembery, 2005). A dielektromos tulajdonságok pedig erőteljesen függenek a hőmérséklettől, nedvességtartalomtól, sűrűségtől és az anyag geometriájától.

Mikrohullámú melegítéskor tehát az elektromágneses tér létrehozására befektetett energia a tér megszűnésekor nem térül vissza teljesen, hanem egy része a kezelt anyagban elnyelődik, disszipálódik, ezáltal felmelegíti az elektromos energia és a súrlódás révén hővé alakul.

Kalorikus mérésekkel, az anyaggal közölt, és benne felmelegedést okozó hőmennyiség, jelen esetünkben a disszipált energia (P_d) számítható, ha a felmelegített anyag tömegét (m), fajhőjét (c_p) és a kiindulási és vég hőmérsékleteket (ΔT) ismerjük:

$$P_d = c_p \cdot m \cdot \Delta T \quad (1)$$

A disszipált teljesítmény (P_d) továbbá az elektromos térerősségnek (E), a mikrohullámú frekvenciának (f) és az anyag abszorpciós tényezőjének (ϵ'') is a függvénye:

$$P_d = 2\pi \cdot f \cdot E^2 \epsilon_0 \cdot \epsilon'' \quad (2)$$

Az elektromágneses sugárzás az anyagba hatolva csillapodik, így definiálható a behatolási, vagy skin mélység, amely a behatolási felülettől mért akkora távolság, amelynél a bemenő elektromágneses hullám térerőssége a felületi értékhez képest $\frac{1}{2}$ -e részére csökken:

$$d = \frac{1}{2\pi} \cdot \lambda_0 \cdot \sqrt{\frac{\epsilon_r'}{\epsilon_r''}} \quad (3)$$

Az ϵ'' a *veszteségi tényező*, amely a mikrohullámnak az adott közegben való hőkeltő képességét, az ϵ' pedig a *dielektromos tényező*, amely a molekulák polarizálhatóságát jellemzi. (Metaxas and Meredith, 1993)

2. táblázat Anyagok dielektromos jellemzői

Anyag	ϵ'	ϵ''	d
Poli-tetrafluor-etilén	2	0,0002	140 m
Polisztirol	2,54	0,004	83 m
Polietilén	2,26	0,001	28 m
Gumi	2,4	0,003	9 m
Üveg	6	0,005	10 m
Papír	2,99	0,003	8 m
Víz (desztillált)	77	11	16 mm
Jég	4,15	1,1	15 m
Sonka	65	21	7 mm
Burgonyapüré	45	25	5 mm
Zsír	14	0,004	3 m

A mikrohullámú energiaközléses műveletek előnyei a hagyományos hőkeltéssel szemben az alábbiakban foglalhatók össze (Szabó, 1994):

- A mikrohullámú energiaközléssel egységnyi térfogatban nagy energiaáram érhető el
- A „hőforrásnak” és a kezelendő anyagnak nem kell érintkeznie, nincs szükség közvetítő közegre
- A skin-mélységen belül az anyag egyenletesebben melegszik
- A kezelendő anyag dielektromos tulajdonságaitól függően szelektív melegítésre és fázisszeparálásra is alkalmas
- A hagyományostól eltérő hő- és anyagtranszport miatt nagyságrendekkel csökkenthetők a kezelési idők (a felmelegedés nem klasszikus hőtranszportként, hanem inkább energiátranszportként értelmezhető)
- A hőátadási és anyagátadási folyamatok jobban szabályozhatóvá válnak
- A nagyobb hatékonyság és a gyorsabb hőkeltés következtében az egyes kezelőberendezések mérete csökkenthetővé válik

Hozzá kell azonban tenni, hogy a mikrohullámú hőkeltési eljárások esetében a nem egyenletes hőmérséklet-eloszlás következtében kialakuló hot-spot- szerű lokális túlmelegedések a kezelések kontrollálhatóságát és hatásfokát nagyban képes rontani (Lakatos et al., 2005).

A hőmérséklet-eloszlás egyenletesebbé tételére többféle megoldás ismeretes, például az anyagnak a kezelőtérben való mozgatása (pl.: a konyhai mikrohullámú melegítőkben), a mikrohullám becsatolásánál alkalmazott móduskeverők beépítése és magának a kezelőtér-geometriának a megfelelő kialakítása, illetve ezek kombinációi.

2.4.2 A mikrohullámú sugárzás alkalmazási területei

A II. világháború óta a mikrohullámú technika nagymértékű fejlődésen ment keresztül, az alkalmazási köre jelentősen kibővült. A mikrohullámú módszer alkalmazásának legfőbb előnyeként a gyors és energiatakarékos felmelegítő képességét szokás említeni. A leggyakrabban az élelmiszeripari folyamatokban, faanyagok szárításánál műanyag és gumiparban, illetve kerámiák előmelegítésénél és kiégetésénél használják (Géczy, Sembery, 2005, László et al., 2005).

A rádiófrekvenciás hőkezelést már az 1970-es években is alkalmazták bitumen kátrányból történő kinyerési folyamataiban szennyezett talajokból, illetve illékony szerves vegyületekkel és nehézfémekkel szennyezett talajok in-situ remediációja során. A szennyezőanyagok

immobilizációja során alkalmazott üveg helyszíni gyors ömlesztésére is sikeresen alkalmazták a mobil mikrohullámú berendezéseket (Jones et al., 2002).

A poláris tulajdonságokkal jellemezhető illékony szerves vegyületeknek ma talajokból való kigőzölése esetében a mikrohullámú és rádiófrekvenciás hőközlés kellő hatékonysággal alkalmazható, a nem-poláris vegyületek esetében pedig a mikrohullámú energia abszorpciójának fokozására nanoméretű mágneses részecskék adagolásán alapuló technológiát dolgoztak ki (Holzwarth et al., 1998).

A veszélyes hulladékok kezelésénél is sikeresen alkalmazták a mikrohullámot, például a nyomtatott áramkörök feldolgozásánál. A szabadalmi oltalom alatt álló technológia gyakorlatilag egy kétlépcsős folyamatból áll, az első fokozatban a hőmérsékletet mikrohullámú energia becsatolásával a műanyagok égetéséhez és az alumínium, valamint az ón olvadásához szükséges mértékre emelik, majd az ömledéket eltávolítják szeparálják a magasabb olvadáspontú fémvegyületektől szeparálják. Illetve a magas PCB tartalmú szennyvizek szeparálásakor kapott iszapok esetében Írországból használják a mikrohullámú szárítást, itt a hagyományos konvektív iszapszáritáshoz képest a kombinált konvektív-mikrohullámú szárítás hatékonyabbnak bizonyult (Gan, 2000).

Az utóbbi felhasználáshoz képest azonban sokkal nagyobb környezetvédelmi jelentőséggel bír az aktív-szén mikrohullámú regenerálási technológiájának kidolgozása (Bradshaw et al., 1998). A regenerálási és aktiválási folyamat gazdaságosságát döntően meghatározza és javítja az a tény is, hogy a mikrohullámú kezelés gyorsasága mellett a szén dielektromos veszteségi tényezője kiemelkedően magas, vagyis a besugárzott energia kiemelkedően jó hatásfokkal tudja a használt aktív-szén-töltetet hevíteni, és a szennyezőanyagokat eltávolítani a felületről. (Menendez et al., 1999).

A mikrohullámú energiaközlésen alapuló gyors roncsolási módszerek az analitika gyakorlatban is elterjedtek. Az oldatokban végzett mintafeltárásban alkalmazott mikrohullámú eljárások esetében az oldószer kiválasztása döntő jelentőségű lehet. A felhasznált oldószer mikrohullámú abszorpciós képessége a disszipációs tényezőtől ($\tan\delta$) függ. A poláris molekulák, ionokat tartalmazó oldatok és általában a savak jó mikrohullámú abszorbeálóképességgel rendelkeznek, a nem-poláris oldószerek, mint például a hexán a mikrohullámú térben a gyenge abszorpciós képességük miatt csak kevésbé melegednek fel. (Ericsson, Colmsjö, 2000).

2.5 Mikrohullámú technika a lignocellulóz tartalmú alapanyagok kezelésében

A lignocellulóz tartalmú anyagokat a bioetanol előállítási alapanyagok közül az alacsony árak és a nagy mennyiségben való hozzáférhetőségük emeli ki. A lignocellulóz tartalmú biomassza etanol előállítási célzatú felhasználása szempontjából a legfontosabb megoldandó probléma a hidrolízisnek való ellenállás csökkentése. A lignocellulóz enzimes lebontásnak jobban ellenáll, mint a keményítő, így a másodgenerációs bioetanolgyártás technológiáiban a hidrolízist megelőző előkezelések hangsúlyosabb szerepet kapnak. Éppen ezért a növényi biomassza esetében a gyors, energetikailag és gazdaságilag is hatékony előkezelések vizsgálata napjaink kutatási törekvéseinek egyik kiemelt területe.

A különböző lignocellulóz előkezelések három közös fő törekvése a következő:

- A lignin és hemicellulóz frakciók eltávolítása vagy szerkezetének kedvező irányban történő megváltoztatása
- A cellulóz frakciók kristályos szerkezetének megváltoztatása
- Az anyag fajlagos felületének növelése

Az ismert biológiai, kémiai és fizikai módszerek közül a termikus módszerek igen széles körben vizsgáltak, mivel önmagukban, illetve a többi módszerhez kapcsolatosan alkalmazhatják őket. A termikus módszerek közül a mikrohullámú hőkezelés alkalmazhatóságának vizsgálata és a mikrohullámú eljárások adaptálása az utóbbi öt év egyik kiemelt területévé vált a cellulózalapú bioetanol gyártás fejlesztéseinek. Meg kell azonban jegyeznünk, hogy a mikrohullámú kezeléseknek az etanol-fermentáció hatékonyságára gyakorolt hatásaival már több évtizeddel ezelőtt is foglalkoztak (Azuma et al., 1984).

A mikrohullámú kezelések esetében úgy érhető el a gyors felmelegítés, hogy nincs szükség a hő közvetítő közegre. A hagyományos hőkezelési eljárásokhoz képest a mikrohullámú hőkezelés különlegessége, hogy a cellulózfrakció szerkezeti változásait a változó nagyfrekvenciájú tér hatására a makromolekulák oldalláncainak dielektromos polarizációja okozza. Másrészt a növényi sejteket felépítő, különböző dielektromos tulajdonságú vegyületek és a makromolekulák eltérő polaritású oldalláncai és egységei eltérő módon melegednek. A sejtek egyes összetevőinek a változó elektromágneses térben való mikroszkopikus mozgása, továbbá az egyes részek eltérő hőmérséklete miatt ébredő hőmérséklet gradiens és térfogatváltozás belső feszültségeket kelt, továbbá nagy intenzitású kezelésekkor egyes vegyületek már gőzzé alakulnak, így a sejtfalak gyorsan és hatékonyan felbomlanak (de la Hoz et al., 2005; Hu and Wen, 2008).

A különböző hőkezelési eljárások hatékonyságának és jellemző tulajdonságainak összehasonlításakor megállapították, hogy – különösen savas kémhatás mellett – a hosszabb ideig

tartó, magas hőmérsékletű előkezelés a cellulóz etanol-fermentációt megelőző hidrolízise szempontjából kedvezőtlen, mivel a redukáló cukrok keletkezése mellett már nagy mennyiségben megjelenik a furfurool, a hidroximetil furfurool, hangyasav, vagy az aceto-propionsav, amelyek a fermentáció hatékonyságát rontják (Tengborg et al., 2005).

A cellulóz hidrolízis elősegítésére alkalmazott termikus előkezelések közül a mikrohullámú eljárás egyrészt a rövidebb műveleti idő, másrészt a magasabb elért redukáló cukor koncentráció szempontjából is kedvezőbb. Gabhane et al. (2011) kerti növényi hulladék előkezelése során a savas hidrolízishez és a gőzzel történő feltáráshoz képest is kb. 25-30%-al magasabb redukáló cukor tartalmat értek el azonos kezelési hőmérséklet esetén. A lignin, hemicellulóz és cellulóz frakciók kezelés előtti és azt követő megoszlását tekintve továbbá megállapították, hogy a mikrohullámú módszer a többihez képest nagyobb mértékben elősegítette a cellulóz és hemicellulóz hozzáférhetőségét a további enzimes hidrolízis számára. A dielektromos térben a cellulóz amorfszerű szerkezetű részletei nagyobb mértékben abszorbeálják az energiát. A változó nagyfrekvenciás tér hatására bekövetkező polarizáció és az emiatt létrejövő molekuláris mozgások a kristályos szerkezet átrendeződését segítik elő, amely a hidrolízis szempontjából előnyösebb (Budarin et al., 2010).

A hagyományos és a mikrohullámú hőkezelésnek a növényi sejtfalra gyakorolt hatásainak elektronmikroszkópos vizsgálatai során Gabhane et al. (2011) megállapították, hogy az előbbieknél a sejtfal felületi rétegeinek töredezettségét okozzák, amely a porozitás és a fajlagos felület növekedése miatt előnyös, a mikrohullámú kezelés azonban ennél mélyebb szerkezeti változásokat okozott, savas kémhatás biztosítása mellett a sejtfalstruktúra teljes mértékben felbomlott, ami a további hidrolízist nagymértékben felgyorsítja. A lúgos kezeléssel kombinált mikrohullámú sugárzás esetében szintén a hagyományos hőkezeléstől, illetve ennek az alkalikus körülményekkel való kombinációjától nagyobb mértékű degradációról számoltak be (Hu and Wen, 2008).

A növényi eredetű bioetanol alapanyagok esetében a vizes szuszpenziók formájában történő kezeléskor a víztartalom elsősorban a mikrohullámú energia nagyobb mértékű disszipációjának szempontjából kulcsfontosságú. A mikrohullámú energia abszorpciójának, ezáltal a felmelegedés mértékének növelése a kezelt oldatok, vagy szuszpenziók iontartalmának növelésével is elérhető. A lignocellulóz tartalmú anyagok kezelésekor tehát a sav és lúgadalással kettős hatás érhető el: egyrészt a sejtfal hidrolízis fokozódik, másrészt az anyag gyorsabban és magasabb hőmérsékletre melegszik, ami szintén a hidrolízis mértékének növekedéséhez vezet. A lúgos körülmények között végzett mikrohullámú előkezelések esetében azonban találhatók olyan tanulmányok, amelyek eredményei alapján nem a hidrolízis mértéke, csak annak sebessége növekedett (Zhu et al., 2006). A dielektromos tulajdonságokat tekintve a kalcium-hidroxid adagolása gyorsabb hőmérsékletfelfutást eredményez a cellulóztartalmú szuszpenziókban, mint a

savak, vagy a nátrium-hidroxid, mivel a dipólus momentuma magasabb. Az alkalmazását azonban az előkezelést követő enzimes hidrolízis és az etanol fermentációs folyamatokra gyakorolt hatásai korlátozhatják (Liang et al., 2012).

Hu & Wen.(2008) vesszős köles alapanyag celluláz és cellobiáz enzimmel végzett hidrolízisét megelőző hagyományos és mikrohullámú kezelés hatékonyságát összehasonlítva. A mikrohullámú eljárás esetében 53%-al magasabb xilóz és glükóz kihozatalt tapasztalt, amely az elméleti cukor kitermelés kb. 58%-a, a mikrohullámú kezelést lúgos hidrolízissel kombinálva pedig a cukorkihozatal az elméleti érték 90%-ra emelkedett, továbbá megállapították hogy a mikrohullámú kezelés hatására a hemicellulóz frakciók nagyobb mértékben váltak oldhatóvá. A mikrohullámú cellulóz hidrolízis esetében a savas vagy lúgos kémhatás alkalmazása egyértelműen a semleges közeli pH alkalmazásánál jobb cukor kitermelési hatásfokot okoz.

A savas vagy lúgos körülmények közül a rendelkezésre álló források alapján egyértelműen nem dönthető el, hogy melyik módszer a kedvezőbb, mivel ez a kezelési körülményektől, a kezelt anyag típusától és az enzimes hidrolízis körülményeitől is függ. Su et al. (2010) vizsgálatai alapján cirokhulladék esetében a redukáló cukrok és ezen belül a glükóz képződés szempontjából is a lúgos hidrolízist találták kedvezőbbnek, továbbá az alacsony előkezelési pH esetében az ecetsavképződés fokozottabb volt, amely a fermentációs szakaszban az etanol képződését nagyobb mértékben inhibálta. Binod et al. (2012) cukornád termesztési hulladék etanol fermentációt megelőző mikrohullámú kezelésekor a savas körülmények között végzett vizsgálatok esetében a hidrolízis során keletkező redukáló cukor tartalom nagyobb mértékű bomlását tapasztalták, ha a fajlagos kezelési teljesítményt növelték. A mikrohullámú-savas eljárás esetében az alacsonyabb kezelési intenzitás és hosszabb kezelési idő volt optimális. Lúgos kémhatású szuszpenziók esetében a legnagyobb mértékű hidrolízishez magasabb fajlagos teljesítmény, és rövidebb besugárzási idő volt megfelelő.

A mikrohullámú kezelési eljárások esetében az energiahatékonyság sok esetben vitatott. A nyitott, nem nyomás alatti, rendszerek esetében a mikrohullám gyors felmelegítő hatása miatt a víztartalom intenzíven párolog. A párolgás, és ezáltal a mikrohullámot jól abszorbeáló víz távozásával az energetikai hatékonyság romlik. A mikrohullámú eljárások esetében, az előbbi okok miatt, elsősorban a rövid idejű és nagy teljesítményű kezelések a célra vezetők. Az etanol-fermentációt megelőző mikrohullámú kezelések energiahatékonyságának elemzésekor Lu et al. (2011) megállapították, hogy nagy intenzitású (9 W/g fajlagos intenzitás a szuszpenzió teljes tömegére vonatkozóan) és rövid idejű (1 perc) kezelések esetében a közölt energia a keletkező etanol energiatartalmának kb. 35%-a, vagyis a kezelési paraméterek helyes megválasztása esetén energetikai szempontból hatékonynak tekinthető az eljárás.

3 ANYAGOK ÉS MÓDSZEREK

A kísérleteimhez a cukorrépaszelet extrahálás utáni szárított majd megőrölt maradványt használtam, amelynek nedvességtartalma átlagosan $8,1 \pm 0,4$ m/m%; a minták kezdeti cukortartalma 0,24 % volt.

Az előkezelésekhez az aprított cukorrépa hulladékból 200 cm^3 térfogatú 5 m/m%-os szuszpenziót készítettem. A hagyományos hőkezelést hőmérséklet szabályozóval ellátott laboratóriumi fűthető mágneses keverőn végeztem 80°C -on.

3.1 Mikrohullámú kezelés

A mikrohullámú előkezeléseket egy Labotron 500 típusú berendezésben végeztem (2. ábra), 2450 MHz frekvencián 250 W és 500 W teljesítményt alkalmazva. A berendezés sajátossága, hogy a teljesítményt nem a magnetron ki- és bekapcsolásával szabályozza (amely esetben a magnetron azonos teljesítményt ad le, csak az előre meghatározott időprogram szerinti integrált teljesítmény változik), hanem a megadott teljesítmény folyamatos sugárzással biztosítja.



2. ábra Labotron 500 mikrohullámú készülék

3.2 Enzimes kezelés

Az enzimes hidrolízist 5,5 pH-n, 40°C-on kevertetett reaktorokban végeztem, amelyhez celluláz (*Trichoderma reesei* -Sigma) és cellobiáz (*Aspergillus niger* -Sigma) enzimeket celluláz enzim aktivitása 700 U/g, a cellobiáz enzim aktivitása 250 U/g volt.

Az etanol-fermentációhoz és a szimultán cukrosítás és fermentációhoz (SSF) HEFIX100 *Saccharomyces cerevisiae* szárított fájlesztő készítményt használtam 1000 mg/200 cm³ szuszpenzió koncentrációban. Az SSF kísérleteket 35°C-on 4.5 pH-n végeztem Infors Minifors típusú pH és hőmérsékletszabályozott, kevertetett laboratóriumi fermentorokban (3. ábra).



3. ábra Laboratórium fermentor

A pH beállítását a berendezés folyamatosan és automatikusan, 0,5 N HCL és NaOH oldatokkal $\pm 0,1$ egység pontossággal végezte. A hőmérséklet szabályozását a berendezés a beépített fűtőbetét és hálózati vízzel működő hűtőegység működtetésével végezte $\pm 0,1$ °C pontossággal. Mivel a célt nem magának az enzimes hidrolízis folyamatának vizsgálata és optimálása volt, továbbá az alapanyag lignocellulóz tartalmának minél tökéletesebb hidrolízisére törekedtem, ezért a szakirodalomban az SSF eljárás esetében közölt (Kádár et al., 2004) enzim mennyiségekhez képest magasabb adagolási koncentrációt alkalmaztam. Celluláz enzim esetében ez 35 U/g szárazanyag, cellobiáz esetében 25 U/g szárazanyag koncentrációt jelentett.

3.3 Analitikai mérések

A cellulózból keletkező redukáló cukrok mennyiségét glükóz egységekben DNSA reagens alkalmazásával fotometriásan határoztam meg.

A fermentáció során képződő etanol mennyiségét a fermentlé szűrését követő kétszeri desztilláció után refraktometriásan mértem a műszer belső etanol-kalibrációját használva (Refracto 30PX, Mettler Toledo; 4. ábra).



4. ábra Alkohol tartalom meghatározására használt refraktométer

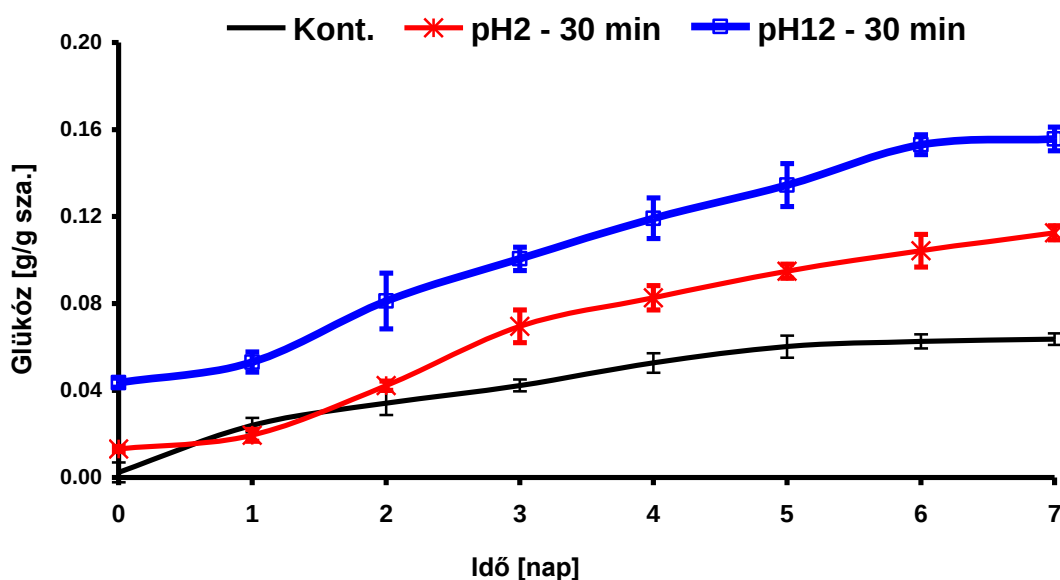
4 EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELÉSÜK

4.1 Kontroll minták vizsgálata

A vizsgálataim során először az előkezelést nem kapott kontrollminta cellulózfrakcióinak hidrolízisét vizsgáltam 7 napos időtartamú enzimes lebontás során. Az enzimes hidrolízishez celluláz és β -glükozidáz enzimeket használtam, a kísérleteket 40°C-on 5,5 pH érték beállítását követően, folyamatosan kevertetett rendszerben végeztem. A cellulózfrakciók hidrolízisét a keletkező glükóz mennyiségének mérésével jellemeztem, a glükóz-kitermelést egységnyi szárazanyag tartalomra vonatkozó glükóz tömeg egységben adtam meg.

Az eddigi szakirodalmi eredmények alapján egyértelmű megállapítás nem tehető arra vonatkozóan, hogy a cellulóz hidrolízise, majd az ezt követő etanol-fermentáció szempontjából a savas vagy lúgos előkezelések adnak-e jobb eredményeket. Az általam vizsgált alapanyag, a cukorrépaszelet, esetében elvégeztem 90°C-on savas (pH2) és lúgos (pH12) körülmények között az előkezeléseket.

A 30 perces előkezelést követően, az enzimkezelés szempontjából optimális pH és hőmérséklet beállítása után, a cukorrépaszelet esetében a lúgos előkezelési kémhatás volt a kedvezőbb. A lúgos kezelést követően a cukortartalom megnőtt, továbbá a 7 napos enzimes hidrolízis végén kapott összes fajlagos kitermelés is magasabb volt (5. ábra). Meg kell azonban jegyezni, hogy a lúgos kezelés esetében tapasztalt magasabb cukorkihozatal magának az előkezelésnek volt tekinthető, mert az enzimes folyamat során az előkezelt mintákban mért kezdeti glükóz tartalomhoz képesti növekedés mértéke a savas és lúgos előkezelést követően jelentősen nem tért el.



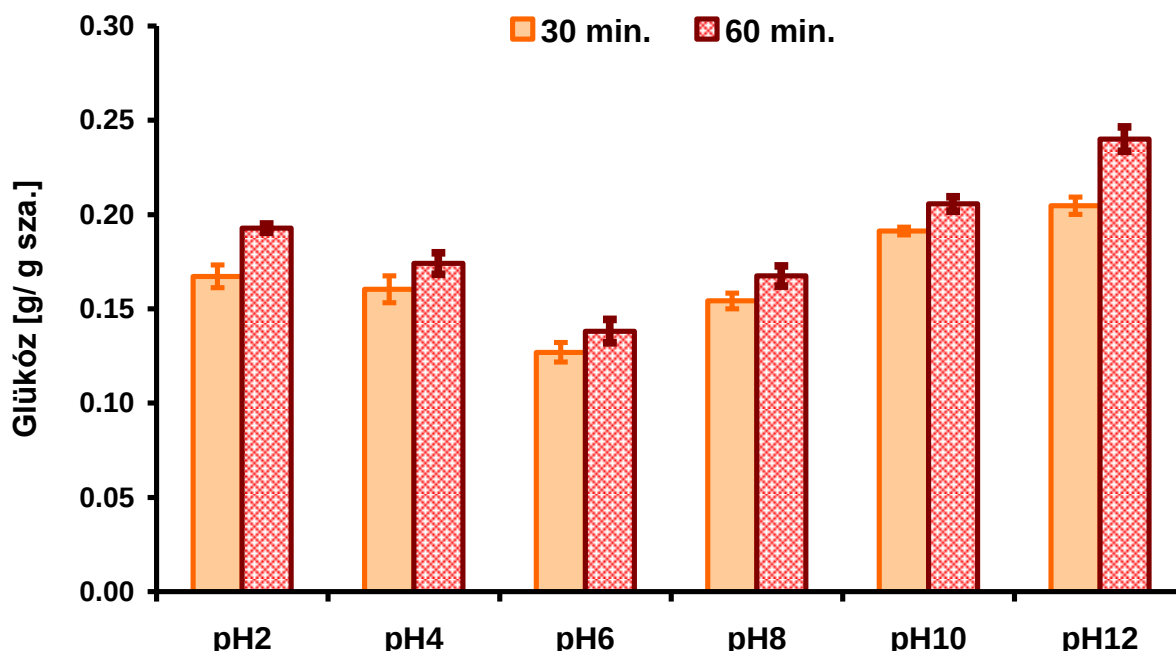
5. ábra A különböző előkezelési pH hatása a glükóz-kitermelésre

4.2 Előkezelési pH hatásának vizsgálata

Az előkezelési pH hatásának vizsgálatát kiterjesztettem pH2, pH4, pH6 (a szuszpenzió eredeti pH-ja), pH8 és pH12 értékre, továbbá vizsgáltam az előkezelések idejének 30 percről 60 percre növelésének a hatását is.

Megállapítottam, hogy a hagyományos hőkezelés idejének növelése, az alkalmazott pH-tól függő mértékben, növelte a glükóz-kitermelést. Az előkezelési pH esetében kapott eredményeim alapján látható, hogy a kezelt szuszpenzió savasságának és lúgosságának növelése egyértelműen pozitívan hat a hidrolízis mértékére (6. ábra).

Ez az általános megállapítás a szakirodalomban közölt eredményekkel egyező (Lu et al., 2011; Zhu et al., 2005). Azonban Su et al. (2010) vizsgálatai elsősorban a savas kémhatást találták megfelelőnek a cellulózból képződő nem-redukáló cukrok mennyiségének figyelembevételével, azonban ebben az esetben a hőkezelést nem hagyományos, hanem mikrohullámú energiaközléssel végezték és az alapanyag a cirokfeldolgozásban keletkező folyékony hulladék volt. Cukorrépaszelet esetében az általam használt enzimkeverékkel végzett, előkezelési pH hatását is vizsgáló eredmények eddig nem álltak rendelkezésre.



6. ábra A különböző előkezelési pH és a hőkezelési idejének hatása a glükóz-kitermelésre

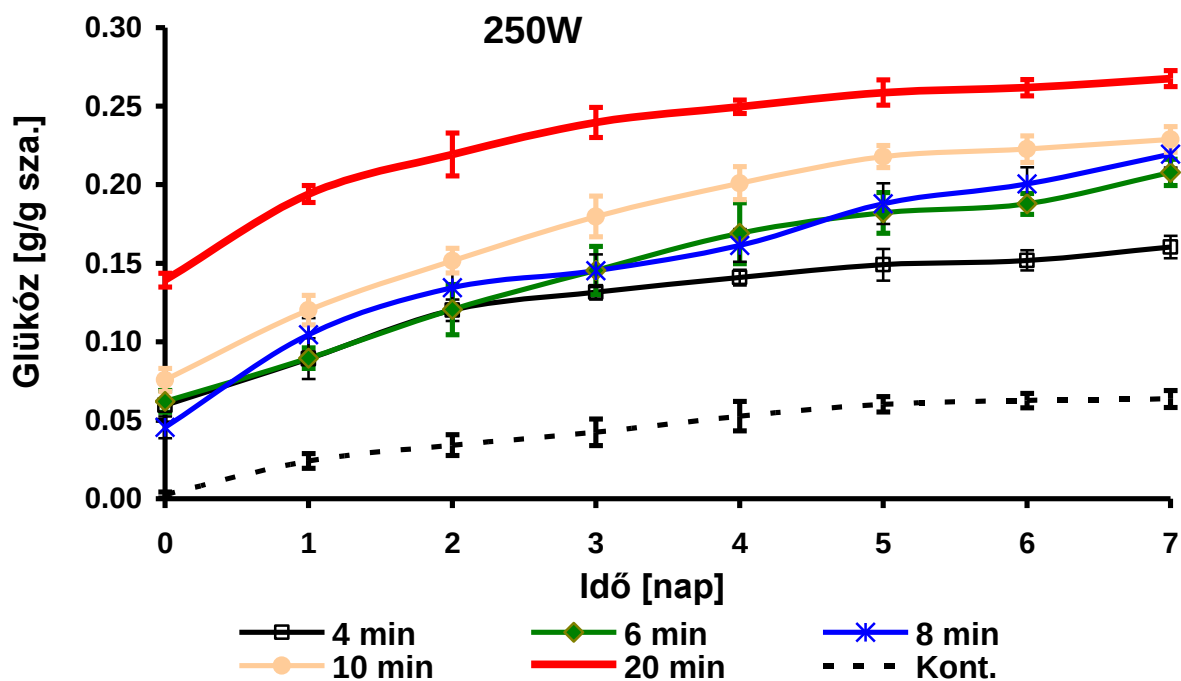
Összességében tehát a vizsgált alapanyag és az általam alkalmazott enzimes hidrolízist követően az összesen keletkezett glükóz tartalmat tekintve a kontrollmintához képest az erősen savas előkezelés kb. 65%-os, a lúgos előkezelés kb. 92%-os növekedést okozott (6. ábra).

4.3 Mikrohullámú előkezelés hatásának vizsgálata

A szakirodalmat áttekintve a lignocellulóz tartalmú alapanyagok bioetanol célzatú felhasználásának vizsgálata során több kutatócsoport is foglalkozik a mikrohullámú előkezelés hatékonyságának vizsgálatával. Általános megállapításuk, hogy a mikrohullámú hőkezelés a rövidebb műveleti idő, és a lignocellulóz szerkezetre gyakorolt nagyobb mértékű degradációs hatása miatt kedvezőbb, mint a hagyományos hőkezelési eljárások. A mikrohullámú energiaközlés, a cellulóz szerkezetére gyakorolt hatása miatt, önmagában is hatékonynak tekinthető, és a hidrolízis mértéke – a hagyományos hőkezelési eljárásokhoz hasonlóan – a kezelés közben alkalmazott pH savas vagy lúgos irányban történő eltolásával tovább növelhető.

A mikrohullámú előkezelésnek az extrahált cukorrépaszelet alapanyag esetében való alkalmazhatóságának megállapítása céljából, két különböző mikrohullámú kezelési teljesítmény - 250W és 500W- alkalmazásával különböző ideig előkezelt minták enzimes hidrolízisének mértékét vizsgáltam. A kontrollmintához képest valamennyi vizsgált kezelési idő esetében magasabb glükóz kihozatalt értem el.

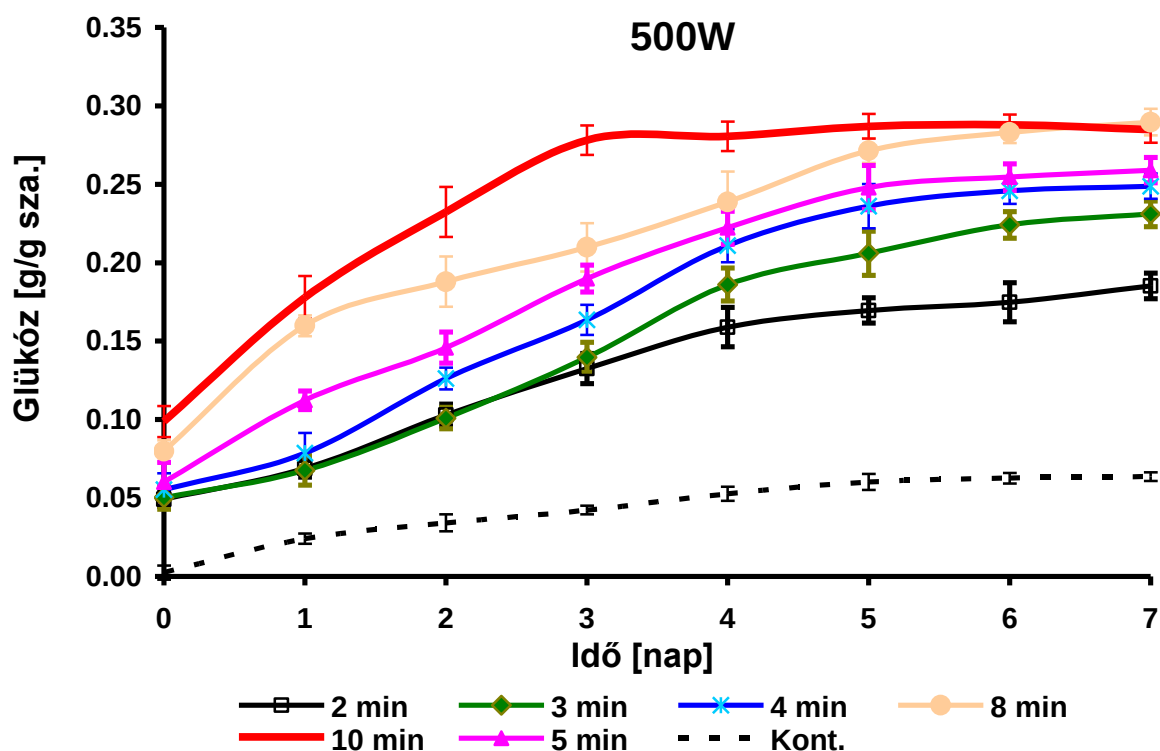
A 250 W mikrohullámú teljesítmény alkalmazásakor 6 perc és 8 perc kezelési időket követő hidrolízissel elérhető összes glükóz tartalom értékében, illetve hidrolízis ütemében sem volt szignifikáns különbség tapasztalható. Az előkezelést nem kapott minta kb. 42 mg/g fajlagos glükóz termelése 8 és 10 perces mikrohullámú kezelések alkalmazásával elérte, 20 perces kezelés alkalmazásával pedig lényegesen meghaladta a 200 mg/g értéket (7. ábra).



7. ábra 250W mikrohullámú teljesítménnyel kezelt minták glükóz kitermelése

A hagyományos hőkezelést-, és a mikrohullámú előkezelést követő cellulóz-hidrolízis eredményeit összehasonlítva látható, hogy a semleges közeli pH-n végzett 20 perces mikrohullámú előkezelés hatékonysága meghaladja a 60 perces pH12-n végzett hőkezelés hatékonyságát (amely a hagyományos eljárás esetében a legmagasabb kihozatalt jelentette). A rövid előkezelési időt követően a glükóz termelődési üteme a 7 napos hidrolízis során közel lineáris, a hosszabb előkezelési idő alkalmazásakor a glükóz kitermelés növekedése kb. a 4-ik naptól lelassult (7. ábra).

Az 500 W kezelési teljesítmény alkalmazásakor összességében magasabb glükóz-kitermelést mértem, azonban látható, hogy a hosszabb kezelési idő (8 és 10 perc) esetében a glükóz produkciós görbék telítésbe mentek át, vagyis a cellulóz hidrolízis mértékének maximuma lényegesen rövidebb idő alatt (8 perc esetén 5 nap; 10 perces kezeléseknél 3 nap) ment végbe (8. ábra). Az alacsonyabb teljesítményszintű mikrohullámú kezelésekhez képest a termelődött glükóz fajlagos mennyisége kb. 15%-al növekedett, amely a kontrollmintához képest kb. 6.5-szörös mennyiséget jelent.

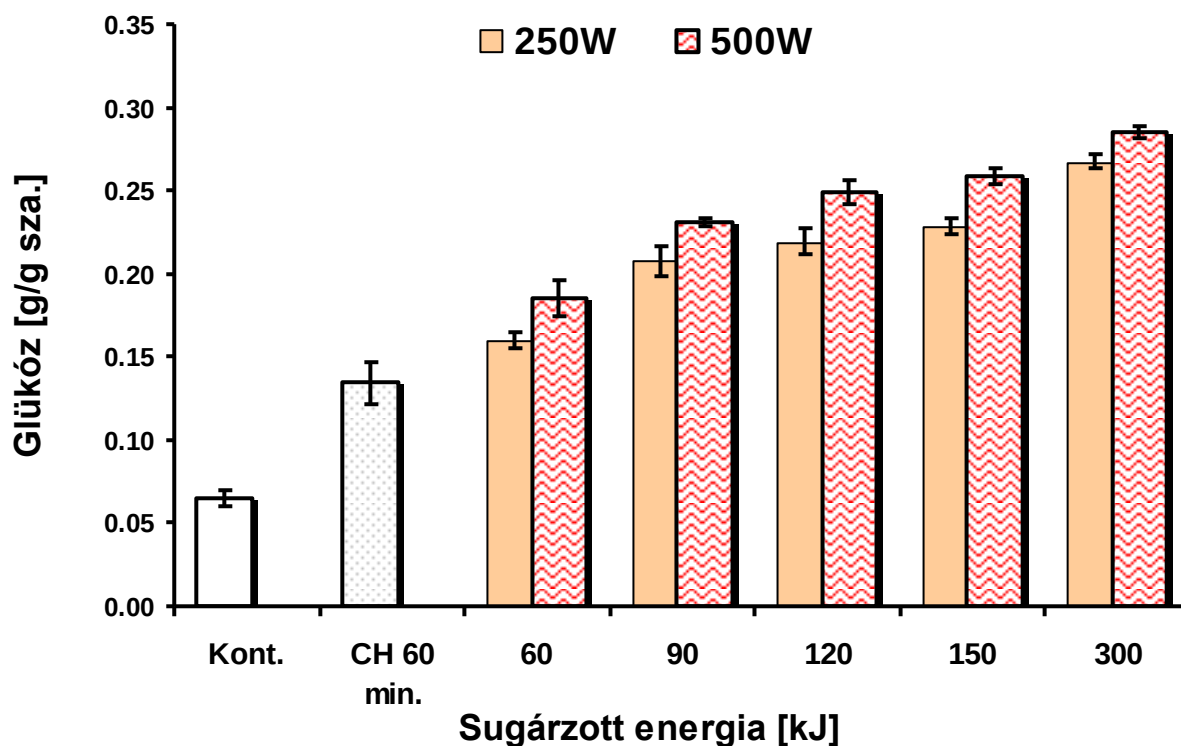


8. ábra 500W mikrohullámú teljesítménnyel kezelt minták glükóz kitermelése

Az előzetes eredményeim alapján látható, hogy a cellulóz hidrolízise szempontjából a mikrohullámú teljesítmény és a kezelési idő egyaránt meghatározó. A mikrohullámú kezelések esetében a választott kezelési idők a hagyományos termikus kezelés során elért hőmérsékletértékhez igazodnak, azok további növelése az oldószer jelentős mértékű elpárolgásával és forrásával járt volna.

4.4 Sugárzott energia hatásának vizsgálata

Mivel az eddigi eredményeim arra engedtek következtetni, hogy a kezelési teljesítmény is meghatározó lehet a hidrolízis mértékében, a következő kísérletsorozatban azonos sugárzott energiamennyiség (magnetron teljesítmény $\times$ kezelési idő) biztosítottam két különböző mikrohullámú teljesítmény alkalmazásával. Ebben az esetben a kezelt 5 m/m%-os szuszpenzió teljes tömegére vonatkozóan a fajlagos mikrohullámú intenzitás 250 W magnetron teljesítménynél 1,25 W/g; 500 W esetén 2,5 W/g érték volt.

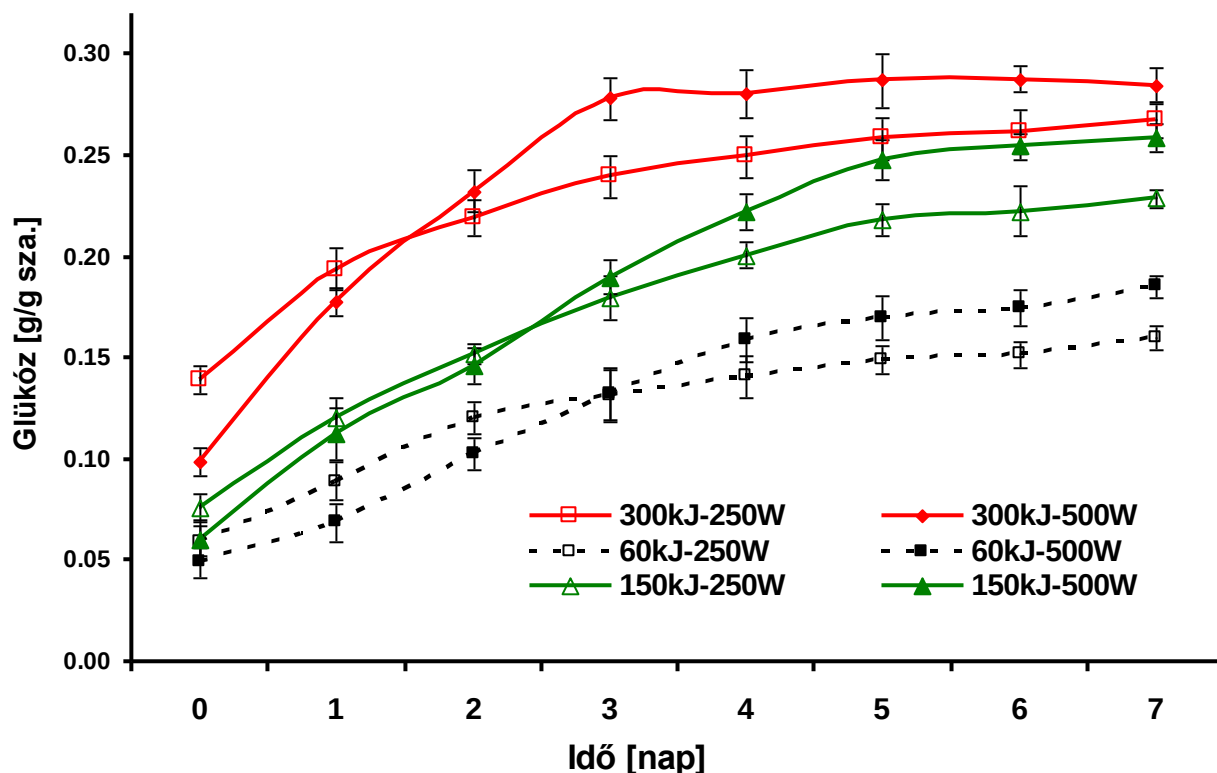


9. ábra A glükóz-kitermelés változása különböző mikrohullámú teljesítmény és közölt energia esetében

A mérési eredményeim azt mutatják, hogy a cellulózfrakciók bontása szempontjából a magasabb teljesítmény rövidebb kezelési idővel párosítva kedvezőbb. A magasabb teljesítmény cellulóz hidrolízist nagyobb mértékben elősegítő hatása a közölt energia mennyiségét növelve kismértékben csökken, azonban az általam alkalmazott legmagasabb energia (300 kJ) esetében is szignifikánsnak tekinthető (9. ábra).

Az enzimes hidrolízis teljes időtartama alatt összesen keletkezett glükóz mennyiségén túl a hidrolízis sebessége is meghatározó a kezelések hatékonyságának elemzése szempontjából. A hidrolízis mértékét és dinamikáját jellemző glükóz-termelődési görbék is igazolják azonos besugárzott energia érték esetében a magasabb kezelési teljesítmény kedvezőbb hatását.

A magasabb teljesítmény tehát nemcsak a keletkező glükóz mennyiségét növeli (vagyis a lebontott cellulóz mennyiségét növeli) nagyobb mértékben, hanem a hidrolízis sebességét is. Nagyobb kezelési energia esetében látható, hogy a maximális hidrolízisfok eléréshez magasabb teljesítmény alkalmazása esetén 2-4 nappal rövidebb időre volt szükség (10. ábra).



10. ábra A cellulóz hidrolízis üteme különböző energiájú és teljesítményű mikrohullámú kezelések esetében

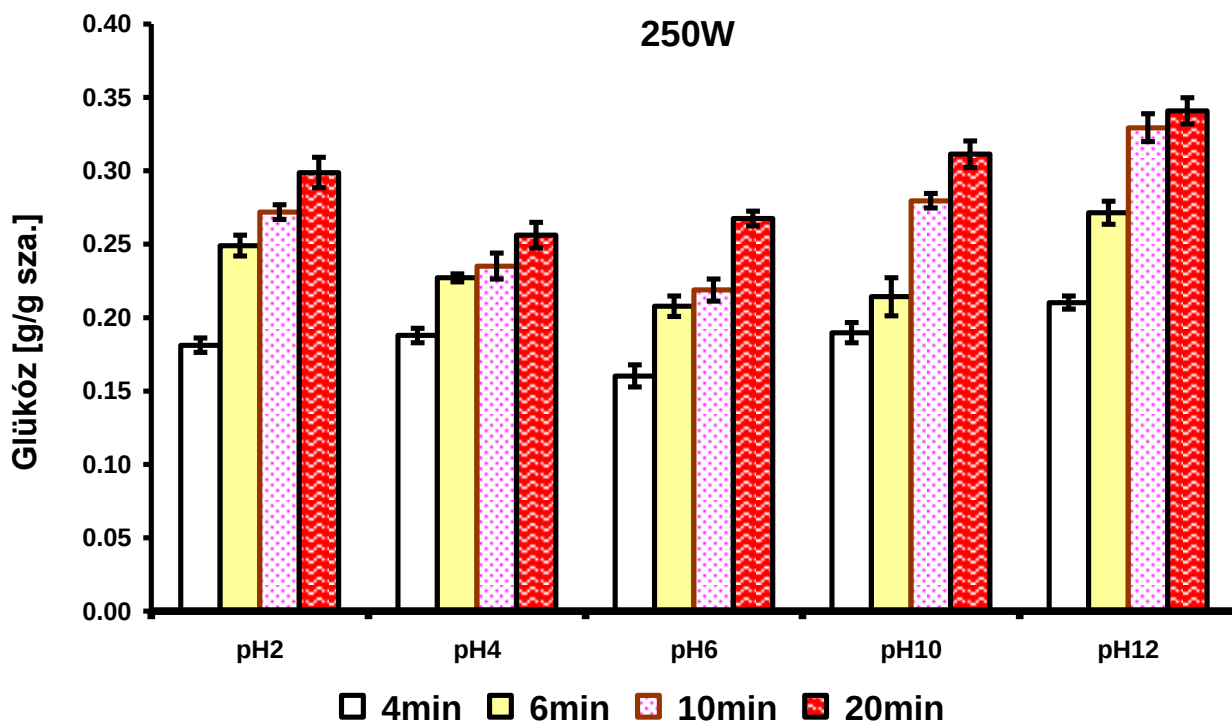
A mikrohullámú energiaközlésnek a cellulóztartalmú anyagok enzimes bontására gyakorolt pozitív hatása a kezelési pH megfelelő megválasztásával tovább növelhető. A savak vagy lúgok formájában a kezelt szuszpenzióhoz adott ionok a mikrohullámú hőkéltés szempontjából mindenképpen előnyösek, mivel poláros vegyületek révén az elektromágneses energia hővé alakulását, vagyis az energia disszipációját elősegítik. A savak és lúgok adagolása továbbá a sejtfal hatékonyabb degradációját teszik lehetővé.

A mikrohullámú energiaközléssel kombinált savas és lúgos hidrolízis hatásfokának összehasonlítására is fellelhetőek közlemények, amelyek megnövekedett hidrolízis sebességről, de azonos kitermelésről (Zhu et al., 2006;), vagy magasabb kitermelésről számolnak be (Hu et al. 2008), illetve felhívják a figyelmet a hidrolízis szempontjából nem meghatározó, de az etanol fermentációt potenciálisan inhibáló vegyületek létrejöttére (Liang et al., 2012).

A termikus eljárással kombinált savas hidrolízis esetében leírták, igaz nem mikrohullámú hőkéltés alkalmazása esetén, a furfuro, valamint az ecetsav és propionsav olyan koncentrációban való képződését, ami az etanol-fermentáció hatásfokát már lényegesen rontja (Tengborg et al., 2005).

A megfelelő körülmények között végzett mikrohullámú kezelések – amennyiben nem nyomás alatti rendszerekről van szó – a rövidebb kezelési időszükségletük miatt potenciálisan alkalmasak az előzőekben leírt probléma mérséklésére (Gabhane et al., 2011).

A saját mérési eredményeim 250W mikrohullámú kezelési teljesítmény esetén azt mutatták, hogy a lúgos pH tartomány kedvezőbb a cukorrépaszelet cellulóztartalmának hidrolízise szempontjából, mivel a képződött glükóz mennyisége ebben az esetben magasabb volt.

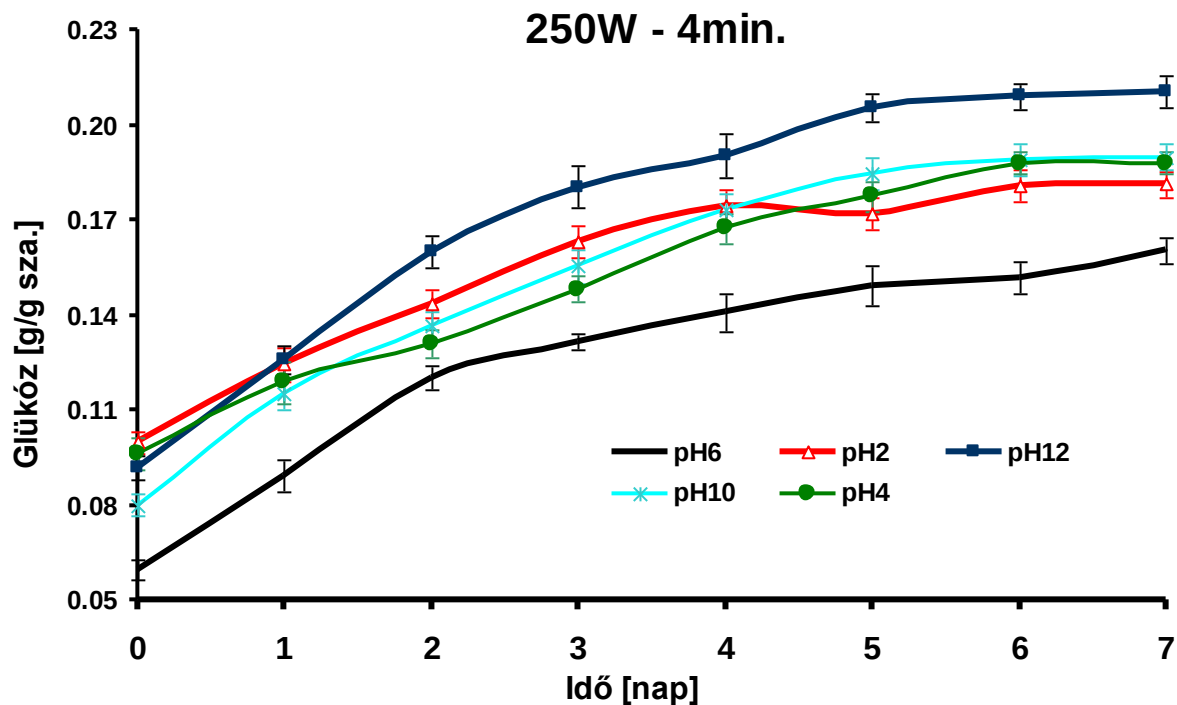


11. ábra Az előkezelési pH hatása mikrohullámú kezelések esetében

A hagyományos hőközlési eljáráshoz hasonlóan a mikrohullámú előkezelések esetében is, a semleges közeli pH-jú kontrolmintához képest a savas és a lúgos pH esetében magasabb a képződő glükóz koncentrációja.

A pH2 kémhatású szuszpenzió mikrohullámú besugárzása után nyert fajlagos glükóz-kitermelés értékéhez képest (300 mg/g) a 12-es pH alkalmazása kb. 13 %-al magasabb kitermelést okozott. A mikrohullámú kezelések idejének növelése növelte a fajlagos kitermelési mutatókat, erősen lúgos környezetben (pH12) azonban a 10 percet meghaladó további kezelés szignifikáns növekedést nem okozott (11. ábra).

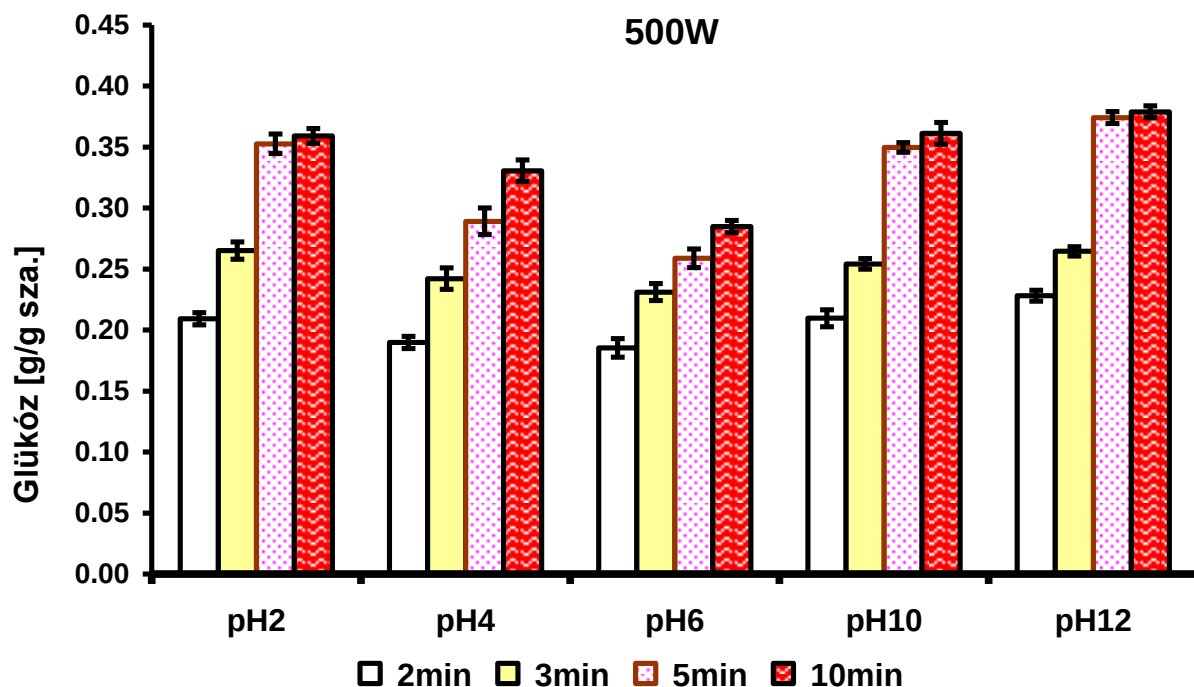
Az enzimes hidrolízis sebességével összefüggő glükóz-termelődési görbét tekintve látható, hogy a legnagyobb növekedést okozó pH12-s kémhatású előkezeléstől, valamint a legkisebb hidrolízis ütemmel jellemezhető semleges közeli kémhatású kezeléstől eltérő pH-n végzett kezelések esetében nincs lényeges különbség, a teljes fajlagos glükóz produkció eltérései az előkezelések saját, eltérő hidrolízis-hatásfokára vezethetőek vissza (12. ábra).



12. ábra A pH hatása az enzimes hidrolízis ütemére
(250 Watt teljesítmény, 4 perc kezelési idő)

A mikrohullámú kezelési teljesítményt 250W-ról 500W-ra növelve a fajlagosan keletkező glükóz mennyisége növekedett. Az előkezelés során alkalmazott pH hatását vizsgálva azonban látható, hogy az alacsonyabb, 250W esetén tapasztalt különbségek csökkentek és a pH2, pH10 és pH12 kémhatású szuszpenzióban 5 és 10 perc ideig történt előkezelések után, az enzimes hidrolízis folyamán képződő glükóz mennyiségét tekintve nincs szignifikáns különbség.

Vagyis az általam vizsgált cukorrépaszelet alapanyag esetében, magas teljesítményű előkezelés végzésekor a savas és a lúgos kémhatás egyaránt sikeresen, és azonos hatékonysággal alkalmazható.



13. ábra Az előkezelési pH hatása 500 W-os mikrohullámú kezelések esetében

Az eredményeket tekintve azt is meg kell jegyezni, hogy a magasabb teljesítményű azonos ideig végzett mikrohullámú kezelésekkor a szuszpenzió pH-jának hatása általánosságban is kisebb, mint az alacsonyabb -250W- teljesítmény alkalmazása esetén (vö. 12-13. ábra).

A saját mérési eredményeim nem támasztották alá Bionod et al. (2012) cukornád hulladék mikrohullámú előkezelése esetében tapasztaltakat, mert a redukáló cukor tartalom értékét tekintve a magasabb teljesítményű kezelések esetében nem okoztak az enzimes hidrolízis hatásfokában visszaesést.

Ennek oka feltehetőleg az eltérő fajlagos mikrohullámú intenzitások értékében és a kezelési módban van, mivel az idézett kutatócsoport magasabb (min. 50 szoros) fajlagos besugárzási teljesítményt használt nyomás alatti hőkezelés formájában, és a vizsgált alapanyag is analitikailag tiszta cellulóz volt.

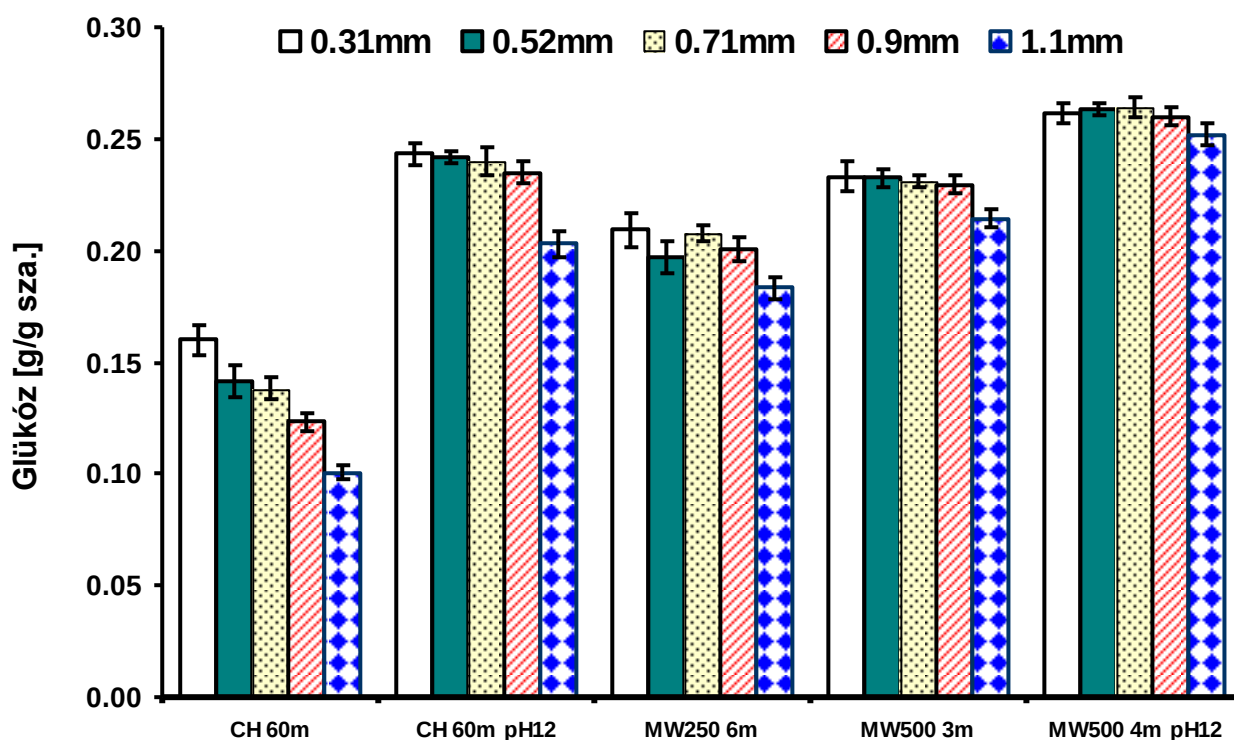
4.5 Aprítás hatásának vizsgálata

Valós –ipari- technológiák esetében a lignocellulóz tartalmú alapanyagok enzimes előkezelés előtti aprítása is szükséges a fajlagos felület növelése és a fermentorokban a szuszpenzió homogenitásának elősegítése céljából. A rendelkezésemre álló alapanyagból verőcsapos diszmembrátor segítségével többféle szemcseméretű frakciókra aprítottam a halmazt, hogy

megvizsgáljam, mely szemcseméret-tartomány felel meg leginkább az enzimes hidrolízis és az etanol fermentáció céljára.

A különböző átlagos szemcseméretű alapanyagot ezután az előzőekben leírt módszerekkel előkezelttem és enzimes hidrolízisnek vetettem alá.

A kísérleti eredményeim alapján látható, hogy a kis szemcseméret, bár a fajlagos felület növekedése révén az enzimes hidrolízis hatásfokában javulást vártam, a glükóz kitermelés értékét nem fokozta (14. ábra). Ennek oka feltehetőleg a nagyobb aprítási fok elérése során nagyobb mértékben felmelegedett halmazban lejátszódó kedvezőtlen biokémiai folyamatokra (pl. Maillard reakció) vezethető vissza, amely a minták kezdeti cukortartalmát csökkentette.



14. ábra Az átlagos szemcseméret és a különböző előkezelések hatása a hidrolízis során keletkező glükóz mennyiségére

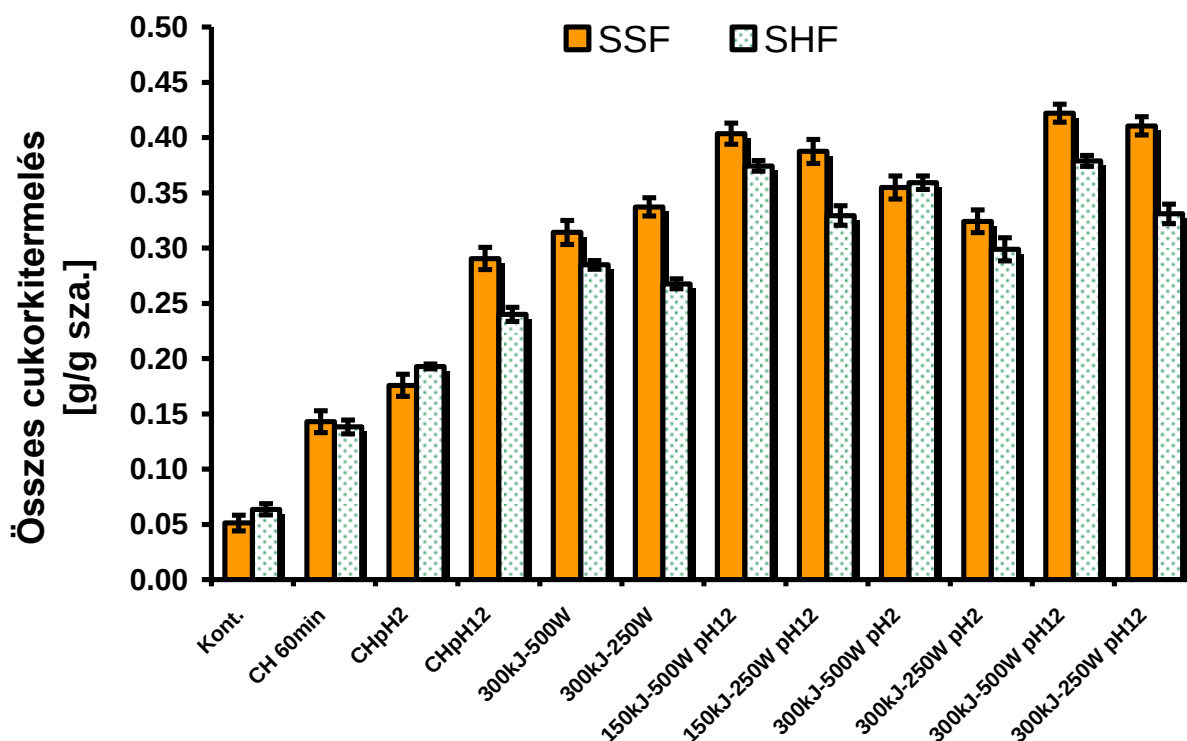
A mérési eredményeim alapján azonban az is látható, hogy a nagyobb intenzitású és/vagy hosszabb idejű mikrohullámú energiaközlés, valamint ennek a savas és lúgos hidrolízissel kombinált formája, a sejtfalak olyan mértékű roncsolódását okozza (dezintegráció), amely az eltérő szemcseméret hatásait kompenzálja. A hagyományos hőközlési eljárások esetében azonban ez, a teljes eljárás szempontjából egyértelműen pozitív hatás nem volt tapasztalható.

Összefoglalóan tehát elmondható, hogy a mikrohullámú előkezeléssel kombinálva az enzimes hidrolízis a felhasznált alapanyag részecskeméretére – egy adott szemcseméret tartományon belül – kevésbé érzékeny.

4.6 Szimultán és hagyományos cukrosítás összehasonlítása

A szakirodalomban több utalás is található arra vonatkozóan, hogy sok nyersanyag esetében a szimultán cukrosítás és fermentáció (SSF) a hagyományos térben és/vagy időben elkülönített cukrosítás és fermentáció (SHF) eljárásnál etanol termelésre jobb hatásfokkal, illetve gazdaságosabban végezhető el.

A mikrohullámú technika alkalmazási lehetőségének elemzése céljából tehát azonos előkezelést kapott minták esetében alkalmaztam az SSF és az SHF eljárást is. Az eredményeim közül az összes cukortermelésre vonatkozó adatokat a 15. összefoglaló ábrán mutatom be.



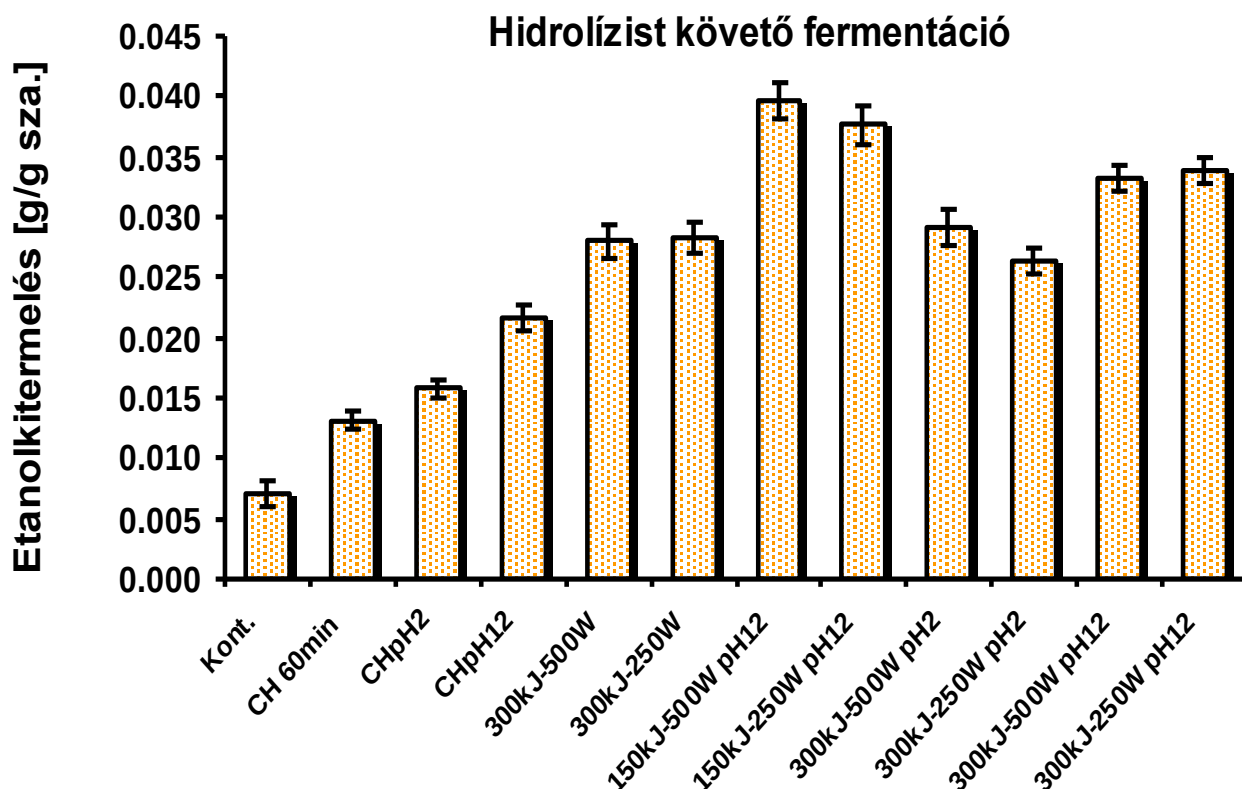
15. ábra Összes glükóz kitermelés SSF és SHF eljárás alkalmazásakor

A tapasztalatok azt mutatták, hogy az enzimes hidrolízis folyamatában képződő glükóz mennyiségét tekintve az SSF eljárás előnyösebb, mivel ebben az esetben a rendszerben jelenlévő élesztőgombák a képződő cukrok egy részét azonnal erjesztik, így az enzimes folyamat termékei nem lassítják le magát az enzimes hidrolízis egyensúlyi folyamatát.

Az enzimes hidrolízis vizsgálata folyamán kapott, a legjobb hatásfokú előkezelésre vonatkozó megállapításaim egy része az etanol fermentációs kísérletek során nem igazolódott. Az etanol fermentáció hatásfokát az egységnyi szárazanyag tartalomra vonatkoztatott képződő etanol tömegére vonatkozóan adtam meg.

A különböző típusú előkezelések hatását vizsgálva általánosan kijelenthető, hogy a mikrohullámú kezelések magasabb fajlagos etanol produktumot okoztak. Azonban a cellulóz hidrolízise következtében keletkező glükóz mennyiségét tekintve legeredményesebb előkezelések az etanol-fermentáció szempontjából az SHF és az SSF folyamatban sem a legnagyobb etanol kitermelést okozták.

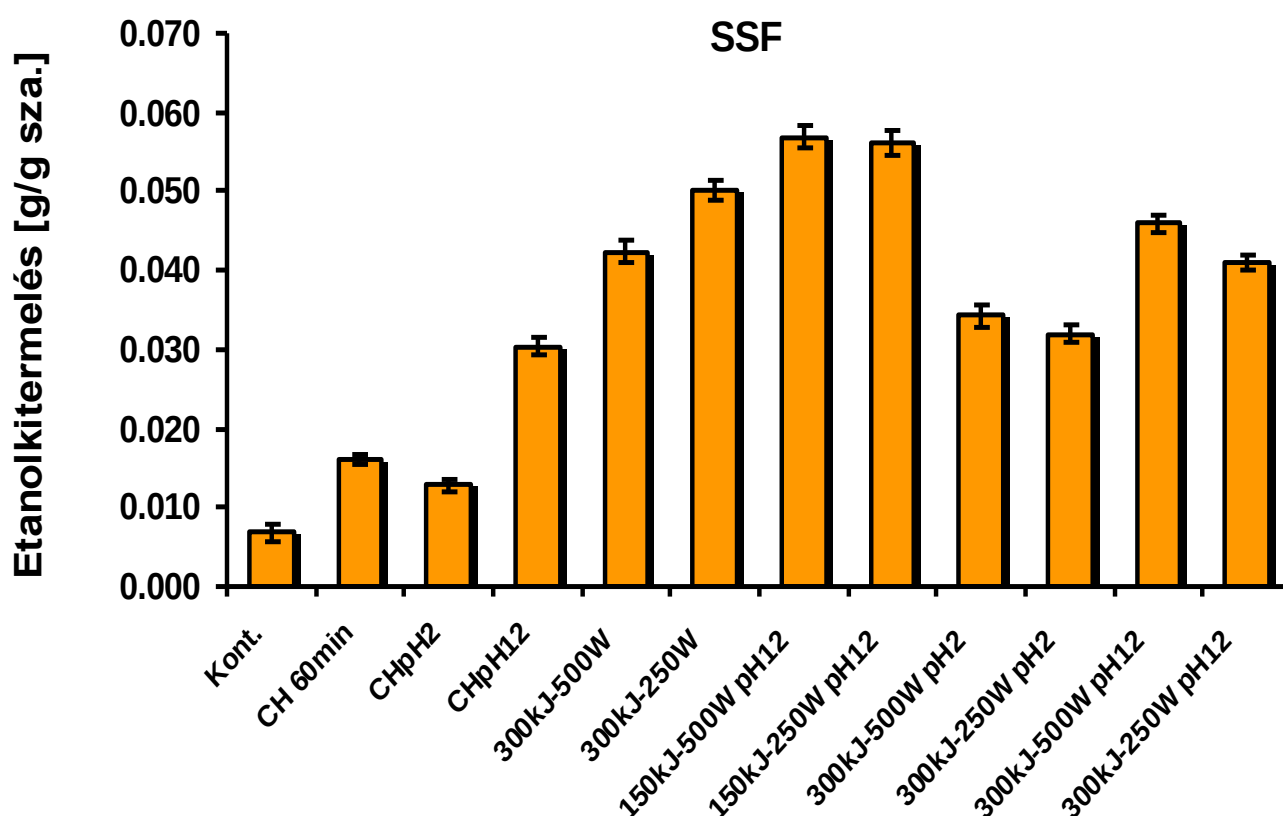
Az elkülönített hidrolízis és fermentáció (SHF) eljárás alkalmazásakor az etanol termelődés szempontjából egyértelműen a lúgos körülmények között végzett közepes energiájú (150 kJ) mikrohullámú előkezelés hozta a legjobb eredményeket (16. ábra). Ezen belül a magasabb teljesítmény (500W) esetén kissé magasabb kitermelési mutatót kaptam, azonban az alacsonyabb teljesítményű kezeléshez képest ez a növekmény nem tekinthető szignifikánsnak.



16. ábra Előkezelések hatása az etanol-kitermelésre SHF eljárás esetében

A savas előkezelésekkel szemben a növényi hulladékok esetén Gáspár és mtsai. (2007) is a lúgos előkezelést találták megfelelőnek, mivel ennek alkalmazásakor a lignin-cellulóz- és hemicellulóz komponensek közötti észterkötések hatékonyan bonthatóak voltak, de emellett nem keletkeztek olyan fragmentumok, amelyek a későbbi élesztős alakoholerjedést gátolták volna.

A szimultán cukrosítás és fermentáció (SSF) eljárás alkalmazásakor szintén a megfelelő paraméterek mellett végzett mikrohullámú előkezelések után mértem a legmagasabb etanol kitermelési mutatókat. A kontrollmintához képest ez kb. 7-szeres növekedést, a leghatékonyabbnak tekinthető lúgos pH-n végzett hagyományos hőkezeléshez képest pedig kb. 75%-os növekedést jelentett (17. ábra).



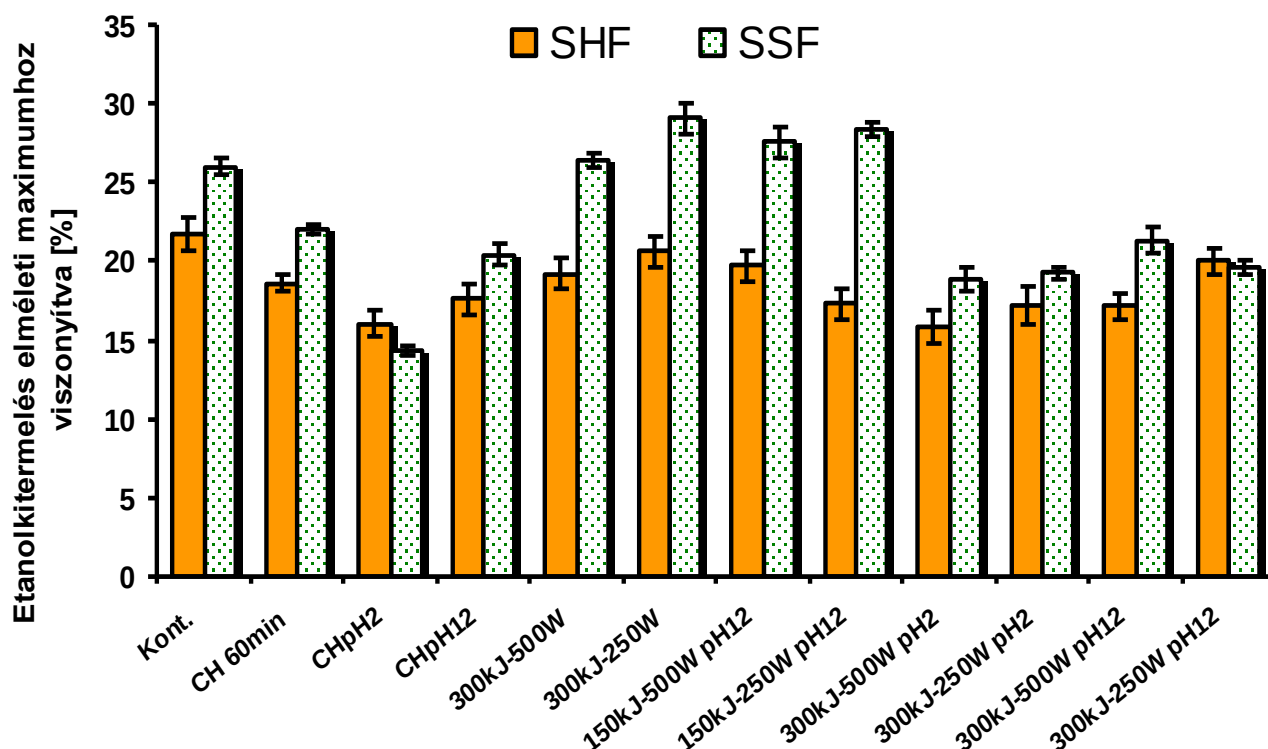
17. ábra Előkezelések hatása az etanol- kitermelésre SHF eljárás esetében

Azonban az SHF eljáráshoz hasonlóan itt sem a nagy energiájú kezelések esetén tapasztaltam a maximális etanol produktumot. Sőt, a savas pH-jú szuszpenziók nagyenergiájú mikrohullámú kezelését követően (300 kJ energia sugárzása 250 Watt, illetve 500W teljesítményen) a mikrohullámú kezelés hatékonysága olyan mértékben romlott, hogy az csak a hagyományos

hőközléssel kombinált lúgos kezelésével tekinthető egyenértékűnek (a mikrohullámú eljárással maximálisan elérhetőhöz képest kb. 33%-al alacsonyabb fajlagos etanol-kitermelés).

A különböző előkezelések hatékonyságának jellemzésére kiszámítottam az SHF és SSF eljárás esetén is a hidrolízis során keletkező cukortartalomból megadható elméleti, maximális etanol termeléshez viszonyított százalékos etanol kitermelés értékeket is (18. ábra).

A mutató önmagában nem alkalmas az etanoltermelési folyamat produktivitásának jellemzésére, mivel a hidrolízis során képződő glükóz, valamint a képződő etanol abszolút mennyiségét nem jelzi, viszont részletes kémiai analízis hiányában alkalmas annak kimutatására, hogy az előkezelések következtében, vagy a hidrolízis során létrejönnek-e olyan vegyületek, amelyek magát az etanol fermentációs folyamatot káros irányban befolyásolják.



18. ábra Az elméleti maximumhoz viszonyított etanol kitermelés értékei

Az eredményeim alapján látható, hogy a hagyományos savas és lúgos körülmények között végzett hőkezelésekhez képest a mikrohullámú előkezelések feltehetőleg kevesebb olyan vegyület képződésével jártak, amelyek az etanol fermentációt károsan befolyásolnák (18. ábra).

A teljes, enzimes hidrolízis-etanol fermentáció folyamat szempontjából a produktivitást és a százalékos hasznosulási mutatókat is tekintve a közepes energiájú, magasabb teljesítményű és rövidebb műveleti idejű lúgos kémhatású szuszpenziók mikrohullámú kezelése ajánlható szimultán cukrosítás és fermentációs technológia alkalmazásával.

5 Összefoglalás és javaslattevél

Az alternatív energiaforrások felhasználhatósága szempontjából hazánk jelentős potenciállal rendelkezik biomassza alapú forrásokkal. A biomassza hasznosítására igen sokféle módszer létezik, a gazdasági és élelmezési helyzetet tekintve elmondható, hogy egyre nagyobb jelentőséggel bír a hulladékok és melléktermékek hasznosítása, különösen a nem direkt égetéses módszereket alkalmazó energetikai hasznosítási eljárások.

A munkám során a szakirodalomban eddig nem vizsgált alapanyag, a cukorrépa feldolgozása során keletkező melléktermék, a kilúgozott répaszelet, celluláz és cellobiáz enzimekkel végzett hidrolízisének termikus előkezelési eljárásainak hatékonyságát, valamint ezen előkezelések etanol fermentációra gyakorolt hatásait vizsgáltam. Célom volt a hagyományos hőkezelés, a savas és lúgos előkezelés, a mikrohullámú kezelés, valamint a mikrohullámú kezeléssel kombinált savas és lúgos előkezelések hatékonyság-vizsgálata a cellulózfrakciók hidrolízise és az etanol-fermentáció szempontjából. Vizsgáltam továbbá a cukorrépaszelet aprítási fokának etanol kitermelésre vonatkozó hatását is.

Általánosságban megállapítható volt, hogy a kontrollmintaként szolgáló, előkezelést nem kapott minták kihozatali eredményei alulmaradtak az összes, különböző előkezelésekben részesített mintákhoz képest. A hagyományos hőközlés esetén erősen savas, ill. erősen lúgos kémhatás alkalmazása esetén volt tapasztalható a legjobb glükózkimotozat. Köztes, semleges kémhatáshoz közeli pH alkalmazása kisebb mértékű hidrolízist eredményezett. Az előkezelés idejének növelése a pH-tól függő mértékben növelte a cukorkitermelést.

A mikrohullámú előkezelés magasabb cukorkimotozalt eredményezett, mint a hagyományos hőközlés. A mikrohullámmal történő előkezelés előnyei között szerepel a lignocellulóz struktúra jó bontási hatásfoka, mely nagyobb fajlagos felületet és nagyobb mértékű sejtfal degradációt eredményez, így a cellulóz jobban hozzáférhetővé válik a további lebontást végző enzimek számára.

A semlegeshez közeli pH-n végzett 20 perces előkezelés hatékonysága meghaladta a hagyományos hőközléssel, pH12-n végzett előkezelés hatékonyságát. Azonos ideig végzett, különböző besugárzási teljesítmény esetén a magasabb teljesítmény (500W), nagyobb glükózkimotozalt eredményezett. Magasabb teljesítmény használata esetén rövidebb idő alatt elérte a hidrolízis mértéke a maximális szintet.

Azonos besugárzott energia alkalmazása esetén a rövidebb időtartamú, magasabb besugárzási teljesítménnyel párosítva kedvezőbb eredményeket mutatott. Nagyobb besugárzási energia esetében növekedett a hidrolízis sebessége is így a maximális (enzimes) hidrolízisfok eléréséhez kevesebb időre (2-4 nap) volt szükség.

A mikrohullámmal kombinált savas és lúgos előkezelések közül, akárcsak a hagyományos hőközlés esetén, az erősen savas, ill. lúgos körülmények jobb mutatókat eredményeztek, mint a köztes pH-n végzett kísérletek. Legjobb eredményt mindkét besugárzási teljesítmény esetén a pH12-n végzett előkezelés hozott. A különböző pH-n végzett előkezelések közti különbségek csökkentek a besugárzási teljesítmény növelésével. Megállapítottam továbbá, hogy ha mikrohullámmal végezzük az előkezelést, nem érdemes túl kis szemcseméretű alapanyagot használni, mivel bizonyos intervallumon belül a hidrolízis hatásfokát szignifikánsan nem változtatja az aprítás fok. Az aprítási fok növelése ugyanakkor többlet energia befektetést jelent, ami eredményeim alapján nem térül meg.

Az etanolfermentáció történhet a cukrosítással párhuzamosan (SSF) és a cukrosítást követően (SHF) is. Mérési eredményeim túlnyomó részében a SSF módszer eredményesebbnek bizonyult, ennek oka, hogy a jelenlévő élesztőgombák a képződő cukrot egyből erjesztik, így a termék-gátlás kisebb mértékű lesz.

A mérési eredményeim alapján a mikrohullámú előkezelés, elsősorban ennek a lúgos előkezeléssel történő kombinációja nagyobb mértékű cellulóz-hidrolízist eredményezett, mint a hagyományos hőközlés. A cukorkitermelés szempontjából legjobbnak tekinthető kezelési körülmények az etanol-kitermelés esetében már nem voltak kedvezőek. A legmagasabb fajlagos etanol kihozatalok a lúgos pH esetében, de a vizsgált tartományban közepes, 150 kJ fajlagos besugárzott energia alkalmazásakor voltak elérhetőek, ráadásul jobb eredményt hozott a magasabb besugárzási teljesítmény használata.

Ugyanezek az tendenciák voltak megfigyelhetőek mind az SSF, mind az SHF eljárás esetén is. A cukor- és etanol kihozatal optimális paraméterei vizsgálataim során nem estek egybe mikrohullámú kezelés esetén. Az etanol kitermelés maximálása érdekében további vizsgálatok lehetnek szükségesek, elsősorban pH12 és pH2 értékeken, megtalálva az optimális besugárzási paramétereket.

Összességében tehát megállapítottam, hogy a hagyományos termikus előkezeléshez képest a mikrohullámú energiaközlés a lignocellulóz tartalmú alapanyag esetében nagyobb mértékű hidrolízist okozott, illetve a további enzimes hidrolízis műveleti ideje is lerövidíthető volt. A teljes etanol fermentáció folyamat szempontjából legjobb eredményeket hozó előkezelési paraméterek nem azonosak a maximális cellulóz degradációt okozó paraméterekkel, mivel a túlzott mikrohullámú kezelési energia-intenzitás feltehetőleg már olyan vegyületek képződésével jár, amelyek jelenléte az enzimes folyamat szempontjából nem, de az élesztőgombákkal végzett etanol fermentáció szempontjából káros, a hatásfokot rontó, és a folyamat sebességét lassító tulajdonságokkal rendelkeznek.

KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

Köszönetemet szeretném kifejezni konzulenseimnek Prof. Dr. Hodúr Cecilia egyetemi tanárnak és Beszédes Sándor tanársegédnek, hogy a munkám során szakmai útmutatást adtak, a kísérletek tervezésében, kivitelezésében és értékelésében a segítségemre voltak.

Továbbá köszönetemet fejezem ki a *TÁMOP-4.2.1/B-09/1/KONV-2010-0005* azonosító számú, „Kutatóegyetemi Kiválósági Központ létrehozása a Szegedi Tudományegyetemen” című és a *TÁMOP-4.2.2/B-10/1-2010-0012* „Az SZTE Kutatóegyetemi Kiválósági Központ tudásbázisának kiszélesítése és hosszú távú szakmai fenntarthatóságának megalapozása a kiváló tudományos utánpótlás biztosításával” című projektek támogatását, amelyek az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósulnak meg, és amelyek lehetővé tették, hogy kísérleti munkámat elvégezhessem.

Nemzeti Fejlesztési Ügynökség
www.ujszachenyiterv.gov.hu
06 40 638 638



A projekt az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósul meg.

6 Felhasznált irodalom

- Almássy Gy. (1964): Mikrohullámú mérőműszerek és mérések. *Műszaki Könyvkiadó, Budapest*
- Appleton TJ., Colder RI., Kingman SW., Lowndes IS., Read AG. (2005): Microwave technology for energy efficient processing of waste. *Applied Energy* 2005, 81: 85-113
- Azuma J., Tananka F., Koshijima T. (1984): Enhancement of enzymatic susceptibility of lignocellulosic wastes by microwave irradiation. *Journal Fermentation Biotechnology*, 1989, 35: 251-260.
- Bai Z (2007): A biogáz. *Könyvesház Kiadó Kht, Bp.* 284 p.
- Balat M., Balat H., Öz C. (2008): Progress in bioethanol processing. *Progress in Energy and Combustion Science*. 2008, 34(5): pp. 1-23.
- Balat, M., Balat, H.(2009): Recent trends in global production and utilization of bioethanol fuel. *Applied Energy*, 2009, 86(11):2273-2282.
- Binod P., Satyanagalakshmi K., Sindhu R., Janu K.U., Sukumara R., Pandey A. (2012): Short duration microwave assisted pretreatment enhances the enzymatic saccharification and fermentable sugar yield from sugarcane bagasse. *Renewable Energy*, 2012, 37:109-116.
- Boudet A. M., Kajita S., Grima-Pettenati J., Goffner, D (2003): Lignins and lignocellulosics: a better control of synthesis for new and improved uses. *Trends in Plant Science*. 2003, 8:576-581.
- Budarin, V.L., Clark, J.H., Lanigan, B.A., Shuttleworth, P., Macquarrie, D.J. (2010): Microwave assisted decomposition of cellulose: A new thermochemical route for biomass exploitation. *Bioresource Technology*, 2010, 101:3776-3779.
- Cardona C.A., Sanchez A. J. (2007) Fuel ethanol production. Process design trends and integration opportunities. *Bioresource Technology*. 2007, 98:2415-2457.
- De la Hoz, A., Diaz-Ortiz, A., Moreno A. (2005): Microwaves in organic synthesis. Thermal and non-thermal microwave effects. *Chemical Society Reviews*, 2005, 34(2): 164-178.
- Ericsson M., Colmsjö A. (2000): Dynamic microwave-assisted extraction. *Journal of Chromatography*, 2000, 877:141-151.

- Gabhane J., William S.P.M., Vaidya A., Mahapatra K., Chakrabarti T. (2011): Influence of heating source on the efficacy of lignocellulosic pretreatment-A cellulosic ethanol perspective. *Biomass and Bioenergy*, 2011, 35:96-102.
- Gan Q. (2000): A case study of microwave processing of metal hydroxide sediment sludge from printed circuit board manufacturing waste water. *Waste Management*, 2000, 20: 695-701.
- Gáspár M., Kálmán G., Réczey K. (2007): Corn fiber as a raw material for hemicellulose and ethanol production. *Process Biochemistry*, 2007, 42: 1135-1139
- Géczi G., Semberly P. (2005): Mikrohullám az élelmiszeriparban. *Áram és technológia*, 2005, pp.: 19-21
- Gnansounonou, E., Dauriat, A., Wyman, C.E.(2005): „Refining sweet sorghum to ethanol and sugar: economic trade-offs in the context of North China” *Bioresource Technology*, 2005, 96: 986-1002.
- Gregg, D.J., Saddler, J.N. (1996): Factors Affecting Cellulose Hydrolysis and the Potential Enzyme Recycle to Enhance the Efficiency of an Integrated Wood to Ethanol Process. *Biotechnology and Bioengineering*, 1996, 51: 375-383.
- Grey K. A., Zhao L., Emptage M. (2006): Bioethanol. *Current Opinion in Chemical Biology*, 2006, 10:141-146.
- Hancsók J., (2007): Bio-hajtóanyag. *Műszaki Kémiai Napok 2007 Konferencia Kiadványa*. pp. 15-21
- Hancsók J., Krár M. (2008): diesel-motorok újgenerációs bio-motorhajtóanyagai. *Műszaki Kémiai Napok 2008 Konferencia Kiadványa*. pp. 7-12
- Holzwarth A., Lou J., Hatton T.A., Laibinis P.E. (1998): Enhanced microwave heating of non-polar solvents by dispersed magnetic nanoparticles. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 1998, 37(7): 2701-2706.
- Hu Z., Wen (2008): Enhancing enzymatic digestibility of switchgrass by microwave-assisted alkali pretreatment. *Biochemical Engineering Journal*, 2008, 38:369-378
- Jacob J., Chia L.H.L., Boey F.Y.C. (1995): Review - Thermal and non-thermal interaction of microwave radiation with materials. *Journal of Material Science*, 1995, 30(21): 5321-5327.

- Jones, D. A., Lelyveld, T. P., Mavrofidis, S. D., Kingman, S. W., Miles, N. J. (2002): Microwave heating applications in environmental engineering. *Resources, Conservation and Recycling*, 2002,34(2): 75-90.
- Jorgensen, H., Kristensen, J.B., Felby, C.(2007): Enzymatic conversion of lignocellulose into fermentable sugars: challenges and opportunities. *Biofuels, Bioproducts and Biorefinery*, 2007, 1:119-134.
- Kádár zs., Szengyel Zs., Réczey K. (2004): Simultaneous saccharification and fermentation (SSF) of industrial wastes for the production of ethanol. *Industrial Crops and Products*, 2004, 20: 103-110.
- Kim B., Dale S. (2004: Global potential bioethanol production from wasted crops and crop residues. *Biomass and Bioenergy*, 2004, 26(4): 361-375.
- Lakatos, E., Kovács, A.J., Néményi M. (2005), Homogenous microwave field creation. *Hungarian Agricultural Engineering*, 2005, 18:80-81.
- László Zs., Simon E., Hodúr C., Fenyvessy J. (2005): A mikrohullámú technika alkalmazásának újabb lehetőségei az élelmiszer- és környezetiparban. *DE Agrártudományi Közlemények* 2005, 18: 29-34
- László Zs., Beszédes S., Kertész Sz., Hodúr C., Szabó G., Kiricsi I. (2007): Bioetanol előállítása cukorcirokból *Hungarian Agricultural Engineering*, 2007, 20: 15-17.
- Liang Y., Tang T., Siddaramu T., Choudhary R., Umagiliyage (2012): Lipid production from sweet sorghum bagasse through yeast fermentation. *Renewable Energy*, 2012, 40: 130-136
- Lu X., Xi B., Zhang Y., Angelidaki I. (2011): Microwave pretreatment of rape straw bioethanol production: Focus on energy efficiency. *Bioresource Technology*, 2011, 102: 7937-7940
- Mathews J. A. (2008): Carbon-negative biofuels. *Energy Policy*. 2008, 36: 940-945.
- Metaxas AC, Meredith EM. (1993): Industrial Microwave Heating. *Power Engineering Series 4. Peter Peregrinus Ltd.*
- Menendez JA., Menedez EM., Garcia A., Parra JB., Pis JJ. (1999): Thermal Treatment of Active Carbons: a comparison between microwave and electric heating. *Journal of Microwave Power and Electromagnetic Energy* 1999, 34(3): 137-143

- Sassner P, Galbe M., Zacchi G. (2008): Techno-economic evaluation of bioethanol production from three different lignocellulosic materials. *Biomass and Bioenergy*, 2008, 32: 422-430
- Stenberg, K., Bollók, M., Réczey, K., Galbe, M.(2000): Effect of Substrate and Cellulase Concentration on Simultaneous Saccharification and Fermentation of Steam-Pretreated Softwood for Ethanol Production. *Biotechnology and Bioengineering*, 2000, 68(2):204-210.
- Su M.Y., Weng S.T., Shyu Y.T. (2010): An analysis of feasibility of bioethanol production from Taiwan sorghum liquor waste. *Bioresource Technology*, 2010, 101:6669-6675
- Szabó G. (1994): A mikrohullámú melegítés hőtranszport modelljének kidolgozása. *SZÉF Tudományos Közlemények*, 1994, 17:12-23.
- Taylor G. (2008): Biofuels and the biorefinery concept. *Energy Policy*, 2008, 36: 4406-4409.
- Tengborg C., Galbe M., Zacchi G. (2005): Reduced inhibition of enzymatic hydrolysis of steam pretreated softwood. *Enzyme and Microbial Technology*, 2001, 28: 835-844
- Zhu S., Wu Y., Yu Z., Zhang X., Li H., Gao M. (2006): The effect of microwave irradiation on enzymatic hydrolysis of rice straw. *Bioresource Technology*, 2006, 97: 1964-1968