

Biopolimerek biomassából bioraffinálással

A mai kutatások jelentős része valamilyen módon kapcsolódik a környezetvédelemhez, amelyhez szorosan kötődik a források védelme és az energiafelhasználás csökkentése. Ezt szolgálják az egyre fontosabb biotechnológiák. Ilyen a bioraffinálás is, amely biomassából különböző lépések és módszerek segítségével a vegyipar részére alapanyagokat, köztük a műanyagipar számára értékes monomereket adhat. De arra is van példa, hogy baktériumok, a jövőben esetleg növények szolgáltatják majd a feldolgozásra kész polimereket.

Tárgyszavak: biotechnológia; bioraffinálás; biomassza; mikroorganizmusok; vegyipari alapanyagok; monomerek; biopolimerek.

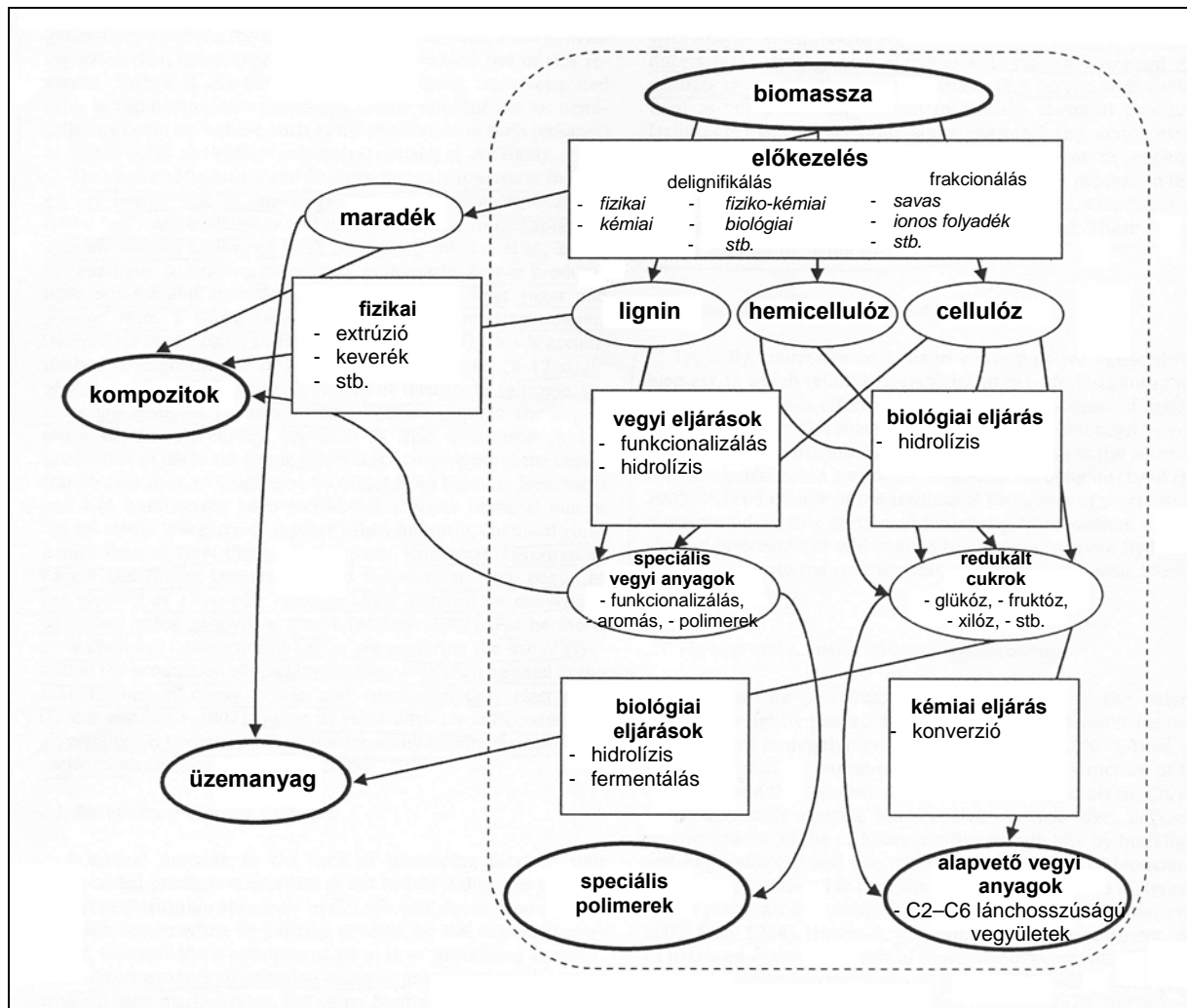
A jövő energiagazdálkodása a jelenleginél sokkal többféle forrásra támaszkodik majd, ilyenek a szél, a víz, a napfény, a nukleáris hasadás és fúzió, és nem utolsó sorban a biomassza. Hasonlóképpen a vegyi anyagok gyártásában is egyre fontosabbá válik az ilyen alapanyag, mindenekelőtt a növényi alapú biomassza. A mai kőolajfüggő ipari társadalomnak ugyanis fokozatosan át kell állnia a megújuló forrásokon alapuló és ezért fenntartható ipari termelésre, függetlenítenie kell magát a távoli országokból származó energiától és az eddigieknél jobb hatásfokkal csökkentenie kell az üvegházhatású gázok emisszióját.

A biotechnológia első nagyipari megvalósításában alapanyagként erre a célra termesztett növényeket (kukorica, gabona, repce, cukornád) alkalmaztak, és elsősorban üzemanyagot (bioalkohol, biodízel) készítettek belőlük. Hamar rádöbbenek azonban arra, hogy az élelmiszer-termelésre alkalmas földeket és az itt előállított élelmiszernövényeket nem szabad üzemanyaggyártásra használni, amelyek egyébként túl drágák is erre a célra. Az érdeklődés ezért a hulladékként összegyűjtött vagy mezőgazdasági művelésre alkalmatlan talajokon nevelt növényekből származó, nagy lignocellulóz-tartalmú, olcsó biomassza felé fordult. Az ilyen biomassza energiatartalma azonban viszonylag alacsony, képződése és mennyisége az évszakokhoz kötődik és a földrajzi helytől is függ; ezért az üzemanyaggyártáshoz csak korlátozottan alkalmas. A vegyi alapanyagokból azonban sokkal kisebb az igény, de ezeknek az értéke sokkal nagyobb. A vegyi anyagok előállításának technológiája a jövőben a bioraffinálás lehet.

Mi az a bioraffinálás?

A bioraffinálás definíciójáról még vitatkoznak, de lényege, hogy a biomasszából többféle (mezőgazdasági, biológiai, vegyipari, polimerkémiai) eljárás kombinálásával

különböző termékeket (üzemanyagot, energiát, vegyi anyagokat, köztük monomereket) állítanak elő. Az elnevezés a petrokémiai finomítók „raffinálásának” analógiájára született, mert ahogyan ott a kőolajból desztillálással és bizonyos beavatkozásokkal sokféle terméket kapnak, a bioraffinálás folyamán frakcionálással, megfelelő kezeléssel és eljárásokkal ugyancsak nagyszámú értékes anyaghoz jutnak. A bioraffinálás folyamatának vázlatát az 1. ábrán látható. A kőolajhoz hasonlóan a biomassza is bonyolult összetételű anyag, amelynek fő összetevőit az előkezelés során frakcionálással választják szét. A kőolajtól eltérően azonban a biomassza kevésbé hőálló, viszont erősen funkcionális. Emiatt egyedi reakciókörülményeket, pl. vizes közeget igényel.



1. ábra A bioraffinálás vázlatja

A biomassza eredetétől és összetételétől függően számos ipari bioraffináló üzem tervét vázolták fel eddig. A legnagyobb reményeket a lignocellulóz-tartalmú biomasszát (szalmát, nádat, fűvet, fát, papírhulladékot) feldolgozó üzemekhez fűzik, mert eh-

hez nagy tömegben, olcsón hozzá lehet jutni, és ebből petrokémiai alapon már gyártott és a piacra bevezetett, továbbá a jövőben piacra kerülő új termékeket is lehet gyártani. A lignocellulóz-alapú biomassa feldolgozása, frakcionálása ugyanakkor még „gyerekcipőben” jár, a következő évtized feladata ezt ipari eljárássá fejleszteni.

Egy ipari méretű üzemben össze kell hangolni az alapanyagot és a gyártandó termékeket. Egy francia cukorgyárban a répacukor és a glükóz mellett bioraffinálással etanol és borostyánkősavat is gyártanak egy mikroorganizmus, az *Escherichia coli* K-12-es törzse közreműködésével. Ez a mikroba nem válogatós, vizes közegben, anaerob körülmények között tápanyagként glükózt, szukrózt, glicerint stb. is elfogad.

A biodízel gyártásakor keletkező nyers glicerint alacsony piaci értéke miatt sokáig hulladéknak tekintették. Néhány vegyipari üzemben (**Dow Chemical Company, Huntsman Corporation, Cargill and Archer Daniels Midland Corporation**) újabban a glicerinből olcsó vegyipari alapanyagokat készítenek, abból pedig a vegyiparban keresett propilénlikolt. De felhasználják a glicerint epiklórhidrin (az epoxigyanták és egyes elasztomerek alapanyaga) gyártására is.

A bioraffinálással kapott termékek forgalmazásakor azok direkt vagy indirekt módon helyettesíthetnek valamilyen kőolajalapú terméket. Direkt helyettesítéskor a piacon már bevezetett áru helyett kell egy azonos tulajdonságú, csak más technológiával gyártott árut elfogadtatni a felhasználókkal. Mivel a megszokott terméket általában optimalizált nagyüzemekben állítják elő, az új termék versenyképessége kérdéses.

Indirekt helyettesítésről akkor beszélnek, ha az új termék nem azonos a piacon kaphatóval, de hasonló funkciói vannak. Ilyenkor az előbbi csak akkor lesz versenyképes, ha olcsóbb vagy valamilyen tulajdonsága jobb a forgalmazott termékénél.

Igazi lehetősége a bioraffinálásnak az intermedierek gyártásában van, mert itt egy újabb termék lehetőséget ad pl. új polimerek előállítására. Az akrilsav mint intermedier lehetővé teszi, hogy egy meglévő üzemben külön beruházás nélkül felhasználják megszokott berendezéseikben, és nagy hozzáadott értékű akrilésztert készítsenek belőle.

Eljárások a lignocellulóz előkezelésére

A lignocellulóz-alapú biomassa előkezelése általában azt szolgálja, hogy a hidrolízisnek ellenálló természetes cellulóz felületét megnövelje és ezáltal hidrolizálhatóvá tegye, továbbá hogy a lignint oldatba vigye. Az újabb előkezelési eljárásokkal nemcsak a hidrolizálhatóságot javítják, hanem el tudják választani egymástól a lignocellulóz-alapú biomassa fő alkotóit is.

Az előkezelés végezhető fizikai, kémiai, fizikai-kémiai és biológiai eljárással.

A *fizikai eljárás* általában mechanikai aprítást és ultrahangos kezelést jelent.

A *kémiai eljárások* legtöbbször szelektíven hatnak az összetevőkre, jól segítik a szétválasztást, de erőteljes hatást fejtenek ki, ami nem előnyös a bioraffinálás folyamatában. Kémiai előkezelésként ozonolízist, hígított és koncentrált savakat, lúgokat, hidrogén-peroxidos oxidálással végzett vagy organosolv (szerves vagy szerves/vizes oldószerbe kevert szervesetlen savkatalizátor) delignifikálást alkalmaznak.

A *fizikai-kémiai eljárásokban* a vegyi eljárásokat fizikaiakkal kombinálják. Emiatt a kémiai hatás enyhébb, a többi tényező (hőmérséklet, nyomás) erőteljesebb. Gyakori a forró víz (hidrotermolízis, gőzölés, katalizátor nélküli solvolízis), gőzrobbantás (autohidrolízis vegyi anyag adagolásával vagy anélkül), ammóniás robbantás (AFEX eljárás), szuperkritikus CO₂-robbantás alkalmazása.

A *biológiai eljárások* előnyei a kíméletes kémiai hatások és a kis energiaigény, továbbá ezek az eljárások jól beilleszkednek a későbbi folyamatokba. Sajnos ezeknek jól ellenőrizhető és gyors módszerét még nem fejlesztették ki.

A *frakcionálás* az előkezelés egy sajátos módja, amikor elkülönítik a biomassza fő alkotóit, a cellulózt, a hemicellulózt és a lignint. A szétválasztott komponensek további feldolgozása és funkcionálizálása könnyebb. Ennek ipari méretekben gazdaságos megoldása még nincs megoldva.

Savas frakcionálás alkalmazásakor a cellulózt oldó szerrel, pl. tömény foszfor-savval oldatba viszik a cellulózsálakat. Ilyenkor felszakadnak a kristályszerkezetet összetartó hidrogénkötések is, a cellulóz hozzáférhetővé válik a cellulázenzim számára.

A *frakcionálásban jelentős szerepet kaphatnak az ún. ionos folyadékok*, amelyek lényegében alacsony hőmérsékleten (esetleg jóval 100 °C alatt) megolvadó szerves sók olvadékai. Fizikai-kémiai tulajdonságaik „hangolhatók”, gőznyomásuk elhanyagolható vagy nagyon alacsony, hőstabilitásuk általában jó és a legkülönbözőbb anionok és kationok kombinációival szintetizálhatók. Több kísérletben igazolták, hogy a cellulóz és a lignin számos ionos folyadékban jól oldódik, és ami még fontosabb, ezekből könnyen regenerálható.

Az egyik ilyen szerves só az 1-butil-3-metil-imidazol-klorid (BMIMCl), amellyel 300 g/l koncentrációjú oldatot tudtak készíteni cellulózsál pépjéből. Hasonlóan jó eredményeket értek el 1-etil-3-metil-imidazol-kloriddal (EMIMCl) vagy -acetáttal (EMIMAc).

Vegyi anyagok, monomerek, polimerek mint a bioraffinálás végtermékei

A vegyi anyagok előállítása biológiai folyamatokban nem számít újdonságnak, hiszen a 20. század első felében fermentálással készítették az ecetsavat, a citromsavat, a tejsavat, az itakonsavat, 1945-1950 között pedig az USA-ban az acetonegytizedét, a n-butanol kétharmadát ugyancsak fermentálással gyártották melaszából vagy keményítőtől. A Ford gyár első gépkocsijaiban számos „bioanyag” volt: a karosszéria lenrostot, szójalisztet tartalmazott, a gumiabroncsok természetes gumilátexből készültek, sőt üzemanyagként is növényi olajat használtak.

A bioraffinálás célja olyan alapvető vegyi anyagok előállítása biomasszából, amelyekből a kőolajalapú vegyi anyagokból gyártott termékekhez hasonló vagy ellenkezőleg, egészen újszerű termékek gyárthatók. Ennek érdekében a lignocellulóz előkezelése után szétválasztott komponenseket különböző eljárásokkal dolgozzák fel tovább.

Klasszikus kémiai eljárások

Alkalmazhatnak klasszikus kémiai eljárásokat. Erre a legismertebb példa a biomassából nyert zsírsavak felhasználása polimerek gyártására. A **Cargill** és a **Kansas Polymer Research Centre** közösen dolgozta ki azt az eljárást, amelyben a biológiai eljárásban kinyert trigliceridek C=C kötéseit kémiai eljárással alkohollá és metoxicsoporttá alakította, ezáltal olyan poliolt kapott, amelyet számos poliuretántípus gyártásához használ fel. Másik példa a levulinsav (β -acetyl-propionsav), amelyet fa vagy mezőgazdasági hulladék keményítőtartalmának savas főzésekor kapnak, és gyanítók, lágyítók gyártásához alkalmaznak. Az aromás szerkezetű ligninből kémiai mód-szerekkel benzolt, xilolt és más aromás vegyi anyagokat lehet előállítani.

Katalitikus eljárások

Katalizátorokkal az egyébként elégetett biohulladékból többszörösen értékesebb anyagokat lehet készíteni. Közismert példa a *Fischer-Tropsch eljárás*, amelynek segítségével a biomassza pirolízise révén szintézisgázt, abból üzemanyagként hasznosítható szénhidrogéneket gyártanak. Másik példa a platinakatalizátorral glicerinből nagyon jó hatásfokkal előállított, kevés CO-t tartalmazó hidrogén, amely tüzelőanyag-cellák üzemanyagaként vált be. Finomvegyyszerek és gyógyszerek gyártásában ugyancsak gyakori a biokatalízis. Átala valósítanak meg szelektív katalitikus reakciókat a kívánt végtermék szintetizálására, de csökkenthető vele a hulladékképződés és az energiafelhasználás is.

Immobilizált enzimkatalizátorokkal biológiai módszerekkel kapott monomerekből műanyagokat polikondenzálnak. Kereskedelmi forgalomban hozzáférhető lipázkatalizátorral szorbitolt vagy glicerint közvetlenül kondenzálnak dikarbonsavakkal. A katalizátoros eljárás alacsonyabb hőmérsékletet és kevesebb energiát igényel, mint a hagyományos kémiai eljárás.

Fermentálás

A fermentálás hagyományos biológiai módszer, amellyel laboratóriumi és ipari méretekben is gyakran állítanak elő szintézisekben alkalmazott alapvető vegyi anyagokat. Ilyen pl. a nagy mennyiségben felhasznált borostyánkősav, amelyet glükózból nyernek, és amely CO₂-t használ fel molekulája felépítéséhez, ezért igazi „zöld” anyag.

A természetben a glicerin fermentálásakor 1,3-propándiol keletkezik. A **Genecor** és a **DuPont** cég a természetes reakció módosításával dolgozott ki egy olcsó technológiát 1,3-propándiol gyártására, amely a poli(propilén-tereftalát) fő alapanyaga.

Az *itakonsav* számos szintézishez szükséges, de nagyon drága. Ipari eljárással szénhidrátokból mikrogombákkal kis mennyiségben gyártják. Polimerizált metil-, etil- és vinilésztereit ragasztókban, bevonatokban, festékekben, organoszilánból készített kontaktlencsék térhálósítójaként alkalmazzák. Két reaktív karboxilcsoportja miatt más polimerek receptúrájában is szerepel; „biobarát” helyettesítője lehet pl. az akrilsavnak, a metakrilsavnak, de része lehet a sztirol/butadién rendszernek is.

Tejsavból kémiai eljárásokkal további fontos vegyi anyagokat készítenek: metil-laktátot, laktidot, politejsavat [amely a poli(etilén-tereftálsav), (PET) biodegradálható helyettesítője]. A tejsav fermentálás terméke. Próbálkoznak azzal, hogy tejsavból akrilsavat gyártsanak, amelyből világszerte és évente kb. 1,6 M tonna az igény. A tejsavban lévő hidroxil- és karboxilcsoport azzal a reménnyel kecsegtet, hogy ez az átalakítás megvalósítható, és lehetségessé válik a nagyon keresett és jó áron értékesíthető akrilsav biomassza-alapú termelése.

Néhány kísérleti eredmény azt is felcsillantotta, hogy bizonyos mikroorganizmusok esetleg a fermentálás során közvetlenül is képesek akrilsavat termelni. Az akrilsav és ennek származékai, elsősorban amidjai és észterei fontos monomerek a polimergyártásban, a polimereket felületi bevonatként, műszálként, detergensként, adsorbensként alkalmazzák.

A petrokémiai eredetű *etilénből* óriási mennyiségben és sokféle változatban gyártott polietilén is előállítható biomasszából származó etilénből, de ennek egyelőre nincs sem technológiai, sem gazdasági jelentősége.

Ionos folyadékfázisban lejátszódó reakciók

Az ionos folyadékok szerepet kaphatnak a lignocellulóz előkezeléssel szétválasztott komponenseinek feldolgozásában is. Beillesztésük a technológiai lépések sorába feleslegessé tehet néhány lépést, olcsóbbá teheti a végcél elérését és csökkentheti az energiaigényt.

Az előkezeléskor használt BMIMCl-hez pl. hozzá lehet adni katalitikus mennyiségű savat (HCl, H₂SO₄, HNO₃), és ilyenkor az előkezelés és a hidrolízis egy lépésben megy végbe, és amellet, hogy a cellulózsálak 97%-a cukorra bomlik, 81%-ban végbemegey a cukrok redukciója is.

Az ionos folyadék maga is stabilizáló hatást fejthet ki a katalizátorra. Króm(II) katalizátort (CrCl₂) pl. jól tudtak stabilizálni EMIMCl-lel és 1-alkil-3-metil-imidazol-kloriddal (AMIMCl) biomasszából származó 5-hidroxi-metil-furfurol előállításakor, amely ugyancsak az egyike a kiemelt vegyi anyagoknak.

Megvan annak a lehetősége is, hogy speciális célokra új ionos folyadékokat szintetizáljanak. Pl. olyanokat, amelyekkel a szélsőséges viszonyok között is életképes mikroorganizmusokból, az extremofilokból, pl. a halofil szervezetekből származó enzimek aktivitását tanulmányozzák.

Közvetlen biológiai átalakítás

Biológiai lényekben, növényekben és mikroorganizmusokban képződhetnek olyan anyagok is, amelyek önmagukban is piacképes végtermékeknek tekinthetők. Ezeket a bioraffinálás folyamata közben kell kinyerni, nehogy a további lépések során nem kívánt átalakulást szenvedjenek. Ha valamelyik lépésben használható vegyi anyag képződik, azt kémiai extrakcióval ki kell vonni a rendszerből. Ilyen pl. a feruliksav, amelyet korpából kapnak, és amelyet finomvegyszerek, pl. vanilin vagy guajakol gyártásához használnak. A **DuPont** cég tulipánból nyert ki extrahálással egy monomert,

amelyből a metil-metakrilát polimerre emlékeztető műanyagot állított elő, és amelynek tartóssága és fénytörése is hasonló. A monomer helyettesítheti a petrolkémiai eljárásokkal gyártott akrilátmonomereket.

A közvetlen biológiai átalakítás illusztrálására a legjobb példát azok a mikroorganizmusok adják, amelyek sejtjeikben polimert termelnek és halmoznak fel. Ilyen polimerekből áll a poli(hidroxi-alkanoátok) (PHA-k) családja. A PHA-knak kb. 150 változata van, és legalább 75-féle, szén- és energiát tárolni képes mikroorganizmus állítja elő őket. A PHA a sejteken belül halmozódik fel apró szemcsék formájában, amelyek tömege elérheti a cella szárazanyag-tartalmának 90%-át. A különböző PHA-k tulajdonságai széles tartományokat fednek le, ezért sokféle célra alkalmazhatók a műanyagiparban. A baktériumok főleg akkor termelnek polimert, ha táplálékukban szénfelesleg van, de más esszenciális elemek (nitrogén, foszfor) csak korlátozott mennyiségben áll rendelkezésre. Vannak azonban olyan fajták is, amelyek bőséges N és P, de szűkös C esetében fejtenek ki erőteljesebb polimerképző tevékenységet. A kutatók azzal is próbálkoznak, hogy genetikailag módosított növényekben szintetizálódjék a PHA. A genom szekventálásával ehhez már megteremtették az alapokat.

A PHA-k legnagyobb jelentősége az, hogy bebizonyították, nem lehetetlen biológiai úton közvetlenül polimert gyártani. Az anyagcsere és a genetikai módosítás módszereivel arra törekszenek, hogy előre meghatározott tulajdonságú újabb polimerek termelését váltsák ki biológiai rendszerekből. Sokféle szénforrást próbáltak ki, hogy képesek legyenek rövidebb és hosszabb szénláncú PHA-kat termeltetni. PHA-kat szintetizáltak már erdei biomasszából is, amelyet a bioraffinálás módszerével, a lignocellulóz feldolgozási folyamatában kaptak, és felhasználták a hemicellulóz hidrolizátumát, a cellulózból származó levulinsavat, a cellulózszálas pépből származó olajos zsírsavakat. A szintézis a *Burkholderia cepacia* baktérium szervezetében ment végbe. Egy másik lignocellulóz-tartalmú biomassza az *Agave tequilana* nevű növény rostos maradéka volt, amely a tequila nevű szeszital gyártásakor maradt vissza. Az itt alkalmazott baktérium nemcsak PHA-t termelt, hanem ugyanolyan körülmények között degradálta a fel nem oldódott cellulózt is, ezáltal csökkentette az előkészítés időtartamát.

A fentiekkel párhuzamosan olyan kísérleteket is végeztek, amelyekben valamilyen „szuperbaktérium” helyett mikroorganizmusegyütteseket alkalmaztak, hogy különböző szénforrásokkal tudjanak PHA-t gyártani. A lakossági szennyvíztisztító aktívált iszapjából származó baktériumegyüttesnek felszolgált menüben volt metanoltartalmú papíripari szennyvíz, víztisztítóból beszerzett fermentált szilárd anyag és biodízel, és mindegyikből képződött PHA. A baktériumegyüttes vizsgálata bizonyította, hogy valóban különböző fajták alkották, ennek ellenére funkcionális működésük stabilnak bizonyult.

Összeállította: Pál Károlyné

FitzPatrick, M.; Champagne, P. stb.: A biorefinery processing perspective: Treatment of lignocellulosic materials for the production of value-added products. = Biosource Technology, 101. k. 2010. p. 8915–8922.

Röviden...

PET recikláló üzem épül Lengyelországban

Az **Alpla-Werke Alwin Lehner GmbH & Co. KG** cégcsoport lengyel leányvállalata, a **PRT Radomsko** 9,1 millió EUR értékű beruházással PET hulladékokat (rPET) feldolgozó üzemet létesít. A 30 főt foglalkoztató létesítményben a használat után összegyűjtött PET palackokból új palackokat fognak előállítani.

Az Alpla cégcsoportnak 137 üzeme van szerte a világban, ebből 17 Kelet-Európában. Árbevétele 2010-ben 2,56 Mrd EUR volt, 12000 dolgozóval. Palackokat, PET előformákat, kupakokat és záróelemeket, valamint tubusokat gyárt.

O. S.

22.07.2011. (KI 219909-0)