

II. évfolyam 2. szám

2011. március

MEMBRÁNTECHNIKA ÉS IPARI BIOTECHNOLÓGIA

A Magyar Kémikusok Egyesülete
Membrántechnikai Szakosztályának kiadványa
ISSN 2061-6392

Felelős szerkesztő: Bélafiné Dr. Bakó Katalin
Pannon Egyetem
Biomérnöki, Membrántechnológiai és
Energetikai Kutató Intézet
8200 Veszprém, Egyetem u. 10.
Tel.: 88-624 726
Fax: 88-624 292
E-mail: bako@almos.uni-pannon.hu

A szerkesztőbizottság tagjai:
a MKE Membrántechnikai Szakosztály vezetősége:
Békássyné Dr. Molnár Erika, Dr. Mizsey Péter,
Dr. Hodúr Cecília, Dr. Vatai Gyula; valamint
Dr. Gubicza László (lektor) és Vajda Balázs (asszisztens)

Megjelenik: negyedévente, 300 példányban

Előfizetési díja: évi 1 500 Ft

Megrendelhető: MKE Membrántechnikai Szakosztály
1015 Budapest, Hattyú u. 16.
Tel.: 1- 201 6883
Fax: 1- 201 8056

TARTALOM

	oldal
Szentgyörgyi Cs., Bélafiné Bakó K., Gubicza L.: Az enzimes hidrolízis hatékonyságának növelése a cellulóz ionos folyadékban történő előkezelésével	22
Felhívás	29
Közelgő membrános konferenciák, kurzusok	34

Az enzimes hidrolízis hatékonyságának növelése a cellulóz ionos folyadékban történő előkezelésével

Szentgyörgyi Cs., Bélafiné Bakó K., Gubicza L.

Pannon Egyetem
Biomérenői, Membrántechnológiai és Energetikai Kutató Intézet
8200 Veszprém, Egyetem u. 10.

szentgyorgyi.cs@gmail.com

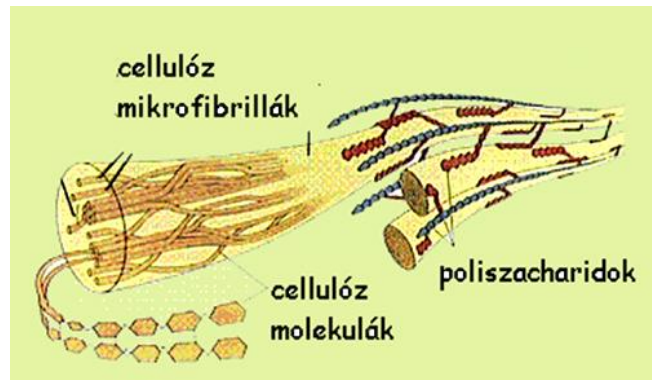
Bevezetés

A megújuló energiaforrások alkalmazási körének bővítése és a hulladékgazdálkodás egyre fontosabbá válik az iparban. A rendelkezésre álló legkézenfekvőbb nyersanyag a biomassa: a szárazföldi és vízben fellelhető élő és elhalt szervezetek testtömege, a biotechnológiai iparok termékei és a különböző felhasználók (állatok, ember, feldolgozó iparok, stb.) biológiai eredetű termékei, melléktermékei és hulladékai. Ezek nagy mennyiségben előforduló, alapvetően hulladékként kezelt nyersanyagok, melyek folyamatosan megújulnak, így a fosszilis nyersanyagokkal szemben nem korlátozott a felhasználásuk, és hasznosításukkal alternatív terméklánc alakítható ki például a mezőgazdasági iparban.

A növényi eredetű biomassa egyik fő összetevője a lignocellulóz, melyben nagyrészt cellulóz található. Ezáltal a Föld legelterjedtebb szerves polimere a cellulóz, melynek az évi természetes hozama kb. $1,5 \cdot 10^{12}$ tonna. Ennek hasznosításával nemcsak a fosszilis energiahordozók felhasználását lehet csökkenteni, de a környezet is védhető kémiai és energetikai ciklusok (CO₂) bezárásával.

A lignocellulóz összetétele komplex (1. ábra): hidrogénkötésekkel stabilizált és részben kristályos szerkezetét cellulózsálak, hemicellulóz és lignin alkotják. A lignocellulóz összetevői közül a cellulózt tartják a legértékesebbnek, mivel hidrolízisével glükóz nyerhető. A szerkezet stabilitása miatt a lignocellulóz komplexet nagyon nehéz megbontani, ehhez erőteljes előkezelés szükséges. A magas polimerizációs fok miatt azonban a cellulóz nem oldható fel vízben, a hidrolizáló enzimek pedig nehezen tudnak hozzáférni s megbontani a monomerek (β -D-glükóz)

közötti kötést. Ezért a felhasználásának első lépése az előkezelés, mely során kémiai vagy biológiai módszerekkel megbontják a stabil szerkezetet és oldható formába viszik. Ezek a módszerek savakat, lúgokat, szerves oldószereket használnak, melyek erősen szennyezik a környezetet. A szigorodó környezetvédelmi előírások miatt szükségessé vált a „zöld” eljárások kifejlesztése.



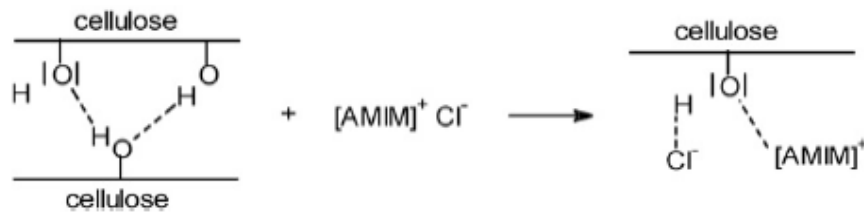
1. ábra: A lignocellulóz szerkezete

Ionos folyadékok a cellulóz oldására

Először Swatloski és munkatársai (Swatloski, 2002) mutatták ki, hogy a cellulóz feloldható alkil szubsztituált imidazóliumban, mely egy ionos folyadék. Ezután széles körben tesztelték az ionos folyadékokat cellulózoldásra, az oldódás mechanizmusát és optimalizálását vizsgálták.

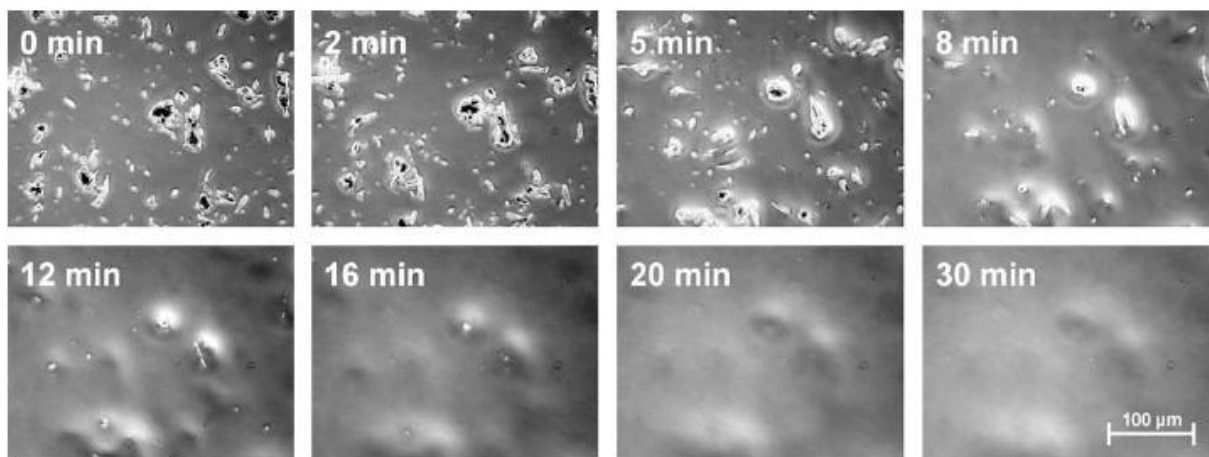
Az ionos folyadékok 100°C alatt folyékony szerves kationból és szerves vagy nagyobb részben szerves anionból álló sók. Nem illékony, gyakorlatilag elhanyagolható gőznyomású, így nem gyúlékony, magas hőmérsékleten is stabil, poláris, gyengén koordináló oldószerek, melyek kevésbé toxikusak, mint az általánosan használt szerves oldószerek. Egyaránt jól elegyednek szerves és szerves ionos folyadékokkal, és az erős polaritásuk és gyenge koordinációs tulajdonságaik révén nagyobb konverzióval, nagyobb hozammal és jobb szelektivitással játszathatók le bennük reakciók.

A cellulóz előkezelés során az ionos folyadékban a feltételezett reakciómechanizmus szerint a nagy anion-koncentráció miatt vízmentes közegben a hidrogénkötésekben részt vevő hidrogén az anionhoz kapcsolódik, míg a szabadon maradó oxigén a szerves kationnal alakítja ki a kötést. Ezzel megszűnik a szálakat összetartó hidrogénkötés, amely a cellulóz feloldódásához vezet.



2. ábra: A cellulóz oldódása ionos folyadékban

Az oldódás folyamata mikroszkóppal egyszerűen követhető, látszik, hogy a kristályok mérete és száma is csökken az oldódási idő növelésével.



3. ábra: A cellulóz oldódásának folyamata mikroszkópos felvételen

Az előkezelést több esetben emelt hőmérsékleten (100-150°C), keveréssel vagy rázással valósítják meg, mely a cellulózsálak szétválasztásán túl a polimerizációs fok csökkenésével és amorfizálódással is jár. Így könnyebben reakcióba vihető a cellulóz, mert a reagensek vagy enzimek könnyebben hozzáférnek.

Az ionos folyadék kiválasztása

Az oldás hatékonyságának növelésére több ionos folyadékot teszteltek (1. táblázat). Vizsgálták a maximálisan teljesen feloldható cellulóz mennyiséget, az oldódáshoz szükséges időt és hőmérsékletet. A vizsgált ionos folyadékok közül az 1-butil-3-metilimidazólium-klorid ([BMIM]Cl) oldotta legjobban a cellulózt: magasabb hőmérséklet alkalmazásával 10% (m/m) oldott cellulóztartalmat tudtak elérni. A kutatások során kimutatták, hogy a koordinációra nem képes anionokat ([BF₄]⁻, [PF₆]⁻) tartalmazó ionos folyadékok nem képesek oldani a cellulózt, és az egyre hosszabb alkilcsoportokkal szubsztituált imidazólium-származékok oldási képessége a szubsztituens szénláncának hosszával csökkent. Emellett a nyomokban jelenlévő víztartalom az ionos folyadékban szintén jelentősen csökkenti a cellulóz oldhatóságát, mert erősebb hidrogénkötést létesít a cellulóz láncsal, mint a folyadék kationos alkotója.

Vizsgálták még, hogy a klasszikus hőközlés mellett más energiaforrások hogyan befolyásolják az oldódást. Az ultrahangos és mikrohullámos besugárzás hatására a cellulóz gyorsabban és hatékonyabban oldódott az ionos folyadékban. Például az [AMIM]Cl-ben 1 óra alatt konvencionális fűtéssel feloldódott 5 % (m/m) cellulóz az ultrahangos besugárzás hatására mindössze 2 perc alatt teljesen oldódott; illetve Swatloski és munkatársai (Swatloski, 2002) is kimutatták, hogy rövid idejű ismételt mikrohullámú besugárzással az [BMIM]Cl közel 25 % (m/m) cellulózt oldott fel, míg ez hagyományos fűtéssel csak 10 % (m/m).

Az előkezelést követően az ionos folyadék visszanyerését antiszolventekkel oldják meg, melyek kicsapják az oldott cellulózt az ionos folyadékból. Ilyen oldószerek a víz, etanol, metanol, stb.. Ezek utána egyszerű desztillációval elválaszthatók az ionos folyadéktól, ami közel ugyanakkora hatásfokkal újra felhasználható.

Az előkezelés után a cellulózt vagy az ionos folyadékban, vagy az előzőleg említett regenerálás után kezelik tovább hasznos terméké. Az enzimes kezelések vagy bontásra vagy cellulózszármazékok előállítására irányulnak (acilálás nagy szénatomszámú zsírsavval). A lebontás leggyakoribb terméke a D-glükóz, mely tovább alakítható egyéb hasznos terméké.

1. táblázat: A cellulóz előkezelésére tesztelt ionos folyadékok

Szisztematikus név	Rövidítés	Irodalom
1-(2-hidroxietil)-3-metil-imidazólium-tetrafluoro-borát	[HEMIM]BF ₄	Zavrel, 2009
1,3-dimetil-imidazólium-dimetil-foszfát	ECOENG	Zavrel, 2009
1-allil-3-metil-imidazólium-klorid	[AMIM]Cl	A.P.Dadi, 2007 Yan Cao, 2009
1-butil-3-metil-imidazólium-klorid	[BMIM]Cl	A.P.Dadi, 2007 Liu Liying, 2006 Sung Ho Ha, 2011
1-butil-3-metil-imidazólium-bromid	[BMIM]Br	Yan Cao, 2009
1-butil-3-metil-imidazólium hexafluoro-foszfát	[BMIM]PF ₆	Yan Cao, 2009
1-butil-3-metil-imidazólium-jodát	[BMIM]I	Yan Cao, 2009
1-butil-3-metil-imidazólium-metánszulfonát	[BMIM]CH ₃ SO ₃	Zavrel, 2009
1-butil-3-metil-imidazólium-tetrafluoro-borát	[BMIM]BF ₄	Yan Cao, 2009
1-butil-3-metil-piridínium-klorid	[BMPY]Cl	Qiang Li, 2010
1-butil-3-metil-pirrolidínium-klorid	[BMPL]Cl	Zavrel, 2009
1-butil-3-metil-pirrolidínium-bis(trifluoro-metilszulfonil)imid	[BMPL]BTI	Zavrel, 2009
1-etil-3-metil-imidazólium-acetát	[EMIM]Ac	Sung Ho Ha, 2011
1-etil-3-metil-imidazólium-bis(trifluoro-metilszulfonil)imid	[EMIM]BTI	Zavrel, 2009
1-etil-3-metil-imidazólium-klorid	[EMIM]Cl	Yu Su, 2009
1-etil-3-metil-imidazólium-etilszulfát	[EMIM]C ₂ H ₅ OSO ₃	Zavrel, 2009
1-etil-3-metil-imidazólium-tetrafluoro-borát	[EMIM]BF ₄	Zavrel, 2009
1-metil-3-metil-imidazólium-dimetil-foszfát	[MMIM]DMP	Qiang Li, 2010
1-hexil-3-metil-imidazólium-klorid	[HMIM]Cl	Zavrel, 2009
1-hexil-3-metil-imidazólium-tetrafluoro-borát	[HMIM]BF ₄	Zavrel, 2009
1-metil-3-oktil-imidazólium-klorid	[OMIM]Cl	Yan Cao, 2009
tetrabutil-foszfónium-klorid	[TBPM]Cl	Zavrel, 2009

A további reakciók legismertebb termékei az etanol és a zsírsavak. Ezek felhasználhatóak a motorhajtóanyag-gyártásnál és keverőkomponens-előállításnál. Ezen felül az etanol oldószerként és kiindulási anyagként egyéb ipari területeken is alapvető fontosságú (élelmiszeripar, orvosi alkalmazások, vegyipar).

Összefoglalás

A cellulóz átalakítási költségeinek, így a biomassa felhasználhatóságának legnagyobb akadálya a cellulóz előkezelésének bonyolultsága, költségessége és környezetszennyező volta. Ezért indultak kutatások az utóbbi években a cellulóz feloldására, melyekre zöld oldószereket, köztük az ionos folyadékokat is tesztelték, így költséghatékony és környezetkímélő módszer fejlesztésébe kezdtek. Ezen kutatások eredményességén felbuzdulva a intézetünkben is az előkezelés további optimalizálását, és az erre épülő technológia kialakítását tűzzük ki célul biomassa alapú hulladék hasznos terméké alakítására.

Irodalomjegyzék

- Anantharam P. Dadi, Constance A. Schall, Sasidhar Varanasi: *Mitigation of cellulose Recalcitrance to Enzymatic Hydrolysis by Ionic Liquid Pretreatment*, Humana Press Inc. (2007)
- Hui Teng Tan, Keat Teong Lee, Abdul Rahman Mohamed: *Pretreatment of lignocellulosic palm biomass using a solvent-ionic liquid [BMIM]Cl for glucose recovery: An optimisation study using response surface methodology*, Carbohydrate Polymers 83, 1862-1868 (2011)
- Liu Liying, Chen Hongzhang: *Enzymatic hydrolysis of cellulose materials treated with ionic liquid [BMIM]Cl*, Chinese Science Bulletin Vol.51 No.20, 2432-2436 (2006)
- Natalia V. Plechkova and Kenneth R. Seddon: *Applications of ionic liquids in the chemical industry*, Chemical Society Reviews 37, 123-150 (2008)
- Qiang Li, Xinglin Jiang, Yucai He, Liangzhi Li, Mo Xian, Jianming Yang: *Evaluation of the biocompatible ionic liquid 1-methyl-3-methylimidazolium dimethylphosphite pretreatment of corn cob for improved saccharification*, Applied Microbiology and Biotechnology 87, 117-126 (2010)

- Stavros Gremos, Dimitra Zarafeta, Dimitris Kekos, Fragiskos Kolisis: *Direct enzymatic acylation of cellulose pretreated in BMIMCl ionic liquid*, *Bioresource Technology* 102, 1378-1382 (2011)
- Sung Ho Ha, Ngoc Lan Mai, Gwangmin An, Yoon-Mo Koo: *Microwave-assisted pretreatment of cellulose in ionic liquid for accelerated enzymatic hydrolysis*, *Bioresource Technology* 102, 1214–1219 (2011)
- Swatloski, R. P.; Spear, S. K.; Holbrey, J. D.; Roger, R. D.: *Dissolution of Cellose with Ionic Liquids*, *Journal of American Chemical Society* 124, 4974-4975 (2002)
- Yan Cao, Jin Wu, Jun Zhang, Huiquan Li, Yi Zhang, Jiasong He: *Room temperature ionic liquids(RTILs): A new and versatile platform for cellulose processing and derivatization*, *Chemical Engineering Journal* 147, 13-21 (2009)
- Zavrel, M., Bross, D., Funke, M., Büchs, J., Spiess, A. C.: *High-throughput screening for ionic liquids dissolving (ligno-)cellulose*, *Bioresource Technology* 100, 2580-2587 (2009)
- Zhu, S., Wu, Y., Chen, Q., Yu, Z., Wang, C., Jin, S., Ding, Y., Wu, G.: *Dissolution of cellulose with ionic liquids and its application: a mini-review*, *Green Chemistry* 8 (4), 325 (2006)

Köszönetnyilvánítás

A projekt az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásában valósul meg. A közleményben két alprojekt közös kutatómunkájának eredményét foglaltuk össze.



TÁMOP-4.2.2-08/1/2008-0018 - Élhetőbb környezet, egészségesebb ember;
Bioinnováció és zöld technológiák kutatása a Pannon Egyetemen

Alprojekt A: Az ionos folyadékok, mint zöld oldószerek alkalmazása biokatalitikus átalakításokban és szeparációkban

Alprojekt B: Vízkészítő eljárások fejlesztése tejsavgyári hulladékokból származó, módosított cellulózrostok felhasználásával

FELHÍVÁS

A Magyar Kémikusok Egyesülete Membrántechnikai Szakosztálya a Pannon Egyetem Műszaki Kémiai Kutató Intézetével közösen **Membrános Napot** szervez (a korábbi Membrántechnikai Konferencia hagyományait folytatva) a **Műszaki Kémiai Napok** keretében.

Helyszín: Veszprém, VEAB székház, Vár u. 37.

Időpont: 2011. április 28., csütörtök, 9.00-tól

A szakmai rendezvény részeként kerül sor a **szakosztály tisztújító közgyűlésére** is ugyanitt, 2011. április 28-án 14.00 órakor.

Program:

1. Elnöki beszámoló
2. Új elnökség megválasztása
3. Vegyes ügyek

Minden érdeklődőt szeretettel várunk.

A szakosztály vezetősége

KÖZELGŐ MEMBRÁNOS KONFERENCIÁK, KURZUSOK

5th Annual International Partnering Conference, BIO-Europe Spring 2011

2011. március 14-16, Milanó, Olaszország

További információ:

web: <http://www.ebdgroup.com/bes/index.php>

Korean and European Membrane Societies Joint Workshop, KMS-EMS

2011. március 17-18, Seoul, Koreai Köztársaság

További információ: e-mail: lidietta.giorno@gnr.it

Filtration and Separation Technologies, FILTECH 2011

2011. március 22-24, Wiesbaden, Németország

További információ:

web: <https://www.filtech.de/FiltechSiteNG/register.action>

2011 China International Water Treatment Engineers Convention, WaterEx-2011

2011. március 29 – április 1, Peking, Kína

További információ:

web: <https://www.waterex.com.cn/conference/bj2011/en.html>

5th Conference for Young Researchers and PhD Students, ERIN 2011

2011. április 13-16, Tatranská Kotlina – Vysoké Tatry, Szlovákia

További információ: web: www.erin.sk

33rd Symposium on Biotechnology for Fuels and Chemicals

2011. május 2-5, Seattle, WA USA

További információ: web: www.simhq.org/meetings/sbfc2011/index.asp

National Biotechnology Conference, 2011 AAPS

2011. május 16-18, San Fransisco, USA

További információ: web: www.aapspharmaceutica.com/nationalbiotech

3rd International Microbial Fuel Cell Conference

2011. június 6-8, Leeuwarden, Hollandia

További információ: web: www.wetsus.nl

10th International Conference on Catalysis in Membrane Reactors, ICCMR10

2011. június 20-24, Szentpétervár, Oroszország

További információ: web: <http://www.iccmr10.com>

International Conference on Membrane and Membrane Processes 2011, ICOM2011

2011. július 23-29, Amszterdam, Hollandia

További információ: web: <http://www.icom2011.org>

1st International Conference on Ionic Liquids in Separation and Purification Technology, ILSEPT 2011

2011. szeptember 4-7, Sitges, Spanyolország

További információ: web: <http://www.ilsept.com>

International Scientific Conference on Pervaporation, Vapor Permeation and Membrane Distillation, PV VP MD Confer

2011. szeptember 8-11, Torun, Lengyelország

További információ: web: <http://www.pv.chem.umk.pl>

Implementation of membrane technology in industry, ImeTI

2011. szeptember 9-10, Szófia, Bulgária

További információ: web:

EMS Membrane Summer School

2011. szeptember 11-15, Smardzewice, Lengyelország

További információ: web: <http://www.pv.chem.umk.pl>

EUROMAT 2011 – European Congress and Exhibition on Advanced Materials and Processes, EUROMAT 2011

2011. szeptember 12-15, Montpellier, Franciaország

További információ: web: <http://euromat2011.fems.eu>

8th European Congress of Chemical Engineering, ECCE2011

2011. szeptember 25-29, Berlin, Németország

További információ:

web: http://ecce2011.de/index.php?id=31&site=ecce_media&lang=en

1st European Congress of Applied Biotechnology, ECAB

2011. szeptember 25-29, Berlin, Németország

További információ: web: <http://ecab2011.eu>

6th IWA Specialist Conference on Membrane Technology for Water & Wastewater Treatment, 6th IWA Membran

2011. október 4-7, Aachen, Németország

További információ: web: www.iwa-mtc2011.org

IVth International Conference on Biotechniques for Air Pollution Control (Biotechniques-2011)

2011. október 12-14, La Coruna, Spanyolország

További információ: web: <http://udc.es/biotechniques2011/index.html>

17th Annual BIO Europe 2011

2011. október 31 – november 2, Düsseldorf, Németország

További információ: web: <http://www.ebdgroup.com/bioeurope/index.php>

11th World Filtration Congress, WFC 11

2012. április 16-20, Graz, Ausztria

További információ: web: <http://www.wfc11.org>

Euromembrane 2012

2012. április 8-13, London, Egyesült Királyság

További információ: e-mail: a.livingston@imperial.ac.uk