

PREDTRETMANI U PROIZVODNJI BIOETANOLA IZ LIGNOCELULOZNE BIOMASE

Vanja Janušić⁽¹⁾, Duška Ćurić⁽²⁾, Tajana Krička⁽¹⁾, N. Voća⁽¹⁾, Ana Matin⁽¹⁾

Stručni članak
Professional paper

SAŽETAK

Proizvodnja bioetanol, kao obnovljivoga goriva, dosad se uglavnom temeljila na sirovinama na bazi jednostavnih šećera ili škroba. Međutim, budući da se te sirovine koriste u ljudskoj prehrani i ishrani životinja, proizvodnja bioetanol iz istih smatra se neekonomičnom. Stoga je cilj buduću proizvodnju bioetanol temeljiti na lignoceluloznoj biomasi, odnosno na sirovinama poput poljoprivrednih i šumskih ostataka. Lignocelulozna biomasa po sastavu se sastoji od lignina, hemiceluloze i celuloze. Upravo kompleksnost strukture lignocelulozne biomase uvjetuje primjenu različitih tipova predtretmana, koji prethode procesu hidrolize celuloze i hemiceluloze na fermentabilne šećere. Predtretmani mogu biti fizikalni (mehaničko usitnjavanje, piroliza), fizikalno-kemijski (autohidroliza, eksplozija u tekućem amonijaku, eksplozija u CO₂), kemijski (ozonoliza, kiselinska hidroliza, alkalna hidroliza, oksidativna delignifikacija) i biološki (pomoću mikroorganizama).

Ključne riječi: lignocelulozna biomasa, predtretman, bioetanol

UVOD

Bioetanol kao gorivo je obnovljivi izvor energije, koji se dobiva fermentacijom jednostavnih šećera, a koristi se kao djelomična zamjena benzina u transportu. Dosad se bioetanol uglavnom proizvodio iz sirovina na bazi šećera (saharoze) te sirovina na bazi škroba. Međutim, sukladno Strategiji o biogorivima iz 2006., u Europskoj se uniji danas promovira druga generacija biogoriva, između ostalog i bioetanol iz lignocelulozne biomase. Stoga je upravo ta sirovina zanimljivo rješenje za buduću proizvodnju etanola kao goriva. Nadalje, iako su danas šećerna trska i zrna žitarica najvažnije i najčešće korištene sirovine u proizvodnji bioetanol, predviđeni zahtjevi za gorivom u budućnosti upućuju na nove, alternativne, ekonomične sirovine, koje će smanjiti troškove proizvodnje bioetanol (Palmarola-Adrados i sur., 2005.).

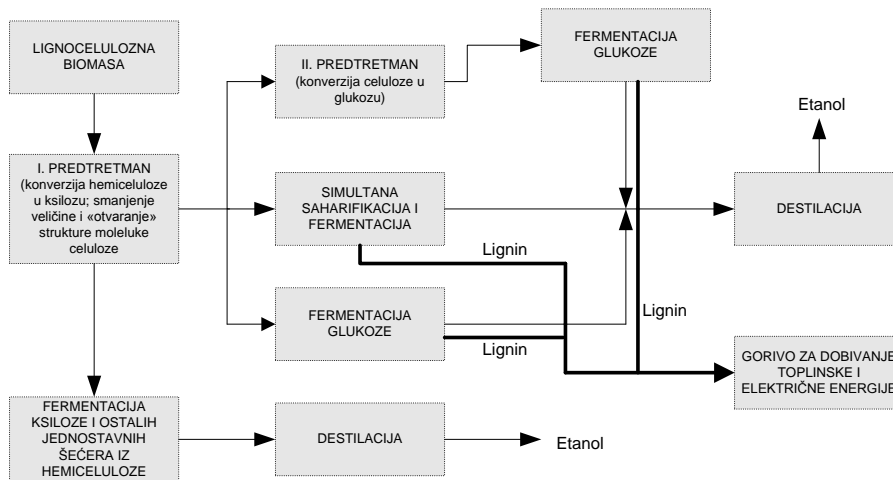
Većina ugljikohidrata može se u procesu hidrolize razgraditi do jednostavnih šećera te, potom, fermentirati u etanol. Međutim, u slučaju kada su u materijalu prisutne celuloza i hemiceluloza, proizvodnja bioetanol razlikuje se od konvencionalne tehnologije „od škroba do etanola“ zbog kompleksnosti kemijske strukture tih komponenti (del Campo i sur., 2006.).

Lignocelulozna biomasa može se podijeliti u nekoliko skupina i to: poljoprivredni ostaci, šumarski ostaci i kruti komunalni otpad. Proizvodnja bioetanol iz tih sirovina nalaže se i kao zanimljiva alternativa za njihovu sanaciju (Wyman, 2001.). Činjenica da je velika količina lignoceluloznoga materijala, u stvari, ostatak koji potječe iz poljoprivredne proizvodnje ili industrije, otvara mogućnosti proizvodnje bioetanol u velikim količinama (Cardona i Sánchez, 2007.).

Suprotno procesu proizvodnje bioetanol iz škrobnih sirovina, razgradnji lignocelulozne biomase do monomera šećera (Juhász i sur., 2005.) prethode različiti tipovi predtretmana, koji osiguravaju bolju iskoristivost sirovine i u konačnici veći prinos bioetanol (Slika 1.). Cilj primjene predtretmana je modifikacija lignoceluloznog materijala kako bi se razgradila njegova struktura i poboljšala

(1) Vanja Janušić, dipl. ing., prof. dr. sc. Tajana Krička, dr. sc. Neven Voća i Ana Matin, dipl. ing. - Agronomski fakultet Sveučilišta u Zagrebu, Zavod za poljoprivrednu tehnologiju, skladištenje i transport, Svetošimunska 25, Zagreb, (2) Prof. dr. sc. Duška Ćurić - Prehrambeno-biotehnološki fakultet Sveučilišta u Zagrebu, Zavod za prehrambeno-tehnološko inženjerstvo, Pierottijeva 6, Zagreb

enzimatska razgradnja. Budući da hemiceluloza u takvoj molekuli tvori vrlo čvrste veze s ligninom i celulozom, mnogi predtretmani imaju za cilj ukloniti upravo hemicelulozu (Hsu, 1996.).



Slika 1. Tehnologija proizvodnje bioetanol iz lignocelulozne biomase

Figure 1. Bioethanol production technology from lignocellulosic biomass

Budući da se proizvodnja biogoriva druge generacije temelji na lignoceluloznoj biomasi kao osnovnoj sirovini, cilj ovoga rada bio je dati pregled mogućnosti proizvodnje bioetanol iz te, za Republiku Hrvatsku važne sirovine, kao i pregled predtretmana koji se mogu koristiti u svrhu poboljšanja učinkovitosti proizvodnje toga goriva.

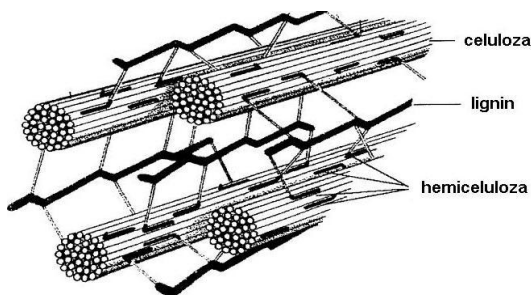
MATERIJAL I METODE

U ovome radu dat je pregled istraživanja predtretmana u proizvodnji etanola iz lignocelulozne biomase od strane više autora. U radu su opisani najčešće istraživani tipovi predtretmana te sirovine, koji uključuju fizikalne (mehaničko usitnjavanje, piroliza), kemijske (ozonoliza, kiselinska hidroliza, alkalna hidroliza), fizikalno-kemijske (autohidroliza) te biološke predtretmane.

REZULTATI I RASPRAVA

Lignocelulozna biomasa

Lignoceluloza je jedan od najčešćih biopolimera u prirodi. Za razliku od zrna žitarica, u kojima je škrob najznačajniji ugljikohidrat, lignocelulozna biomasa sastoji se od celuloze (40-50%), hemiceluloze (25-35%) i lignina (15-20%) (Gray i sur., 2006.) (Slika 2.).



Slika 2. Shematski prikaz stanične stijenke biljke

Figure 2. Schematic diagram of plant cell wall

Udio tih komponenti u biomasi razlikuje se ovisno o sirovini, stoga je u Tablici 1. dat prikaz razlika u sastavu nekih lignoceluloznih sirovina. Iz Tablice je vidljivo da stabljika kukuruza, u odnosu na klip

kukuruzu, slamu pšenice i trave, ima najmanji udio lignina u svojem sastavu, što znači da je i najpogodnija sirovina za proizvodnju bioetanol.

Tablica 1. Udio celuloze, hemiceluloze i lignina u nekim poljoprivrednim ostacima (Sun i Cheng, 2002.)
Table 1. Cellulose, hemicellulose and lignin share in some agricultural products (Sun i Cheng, 2002)

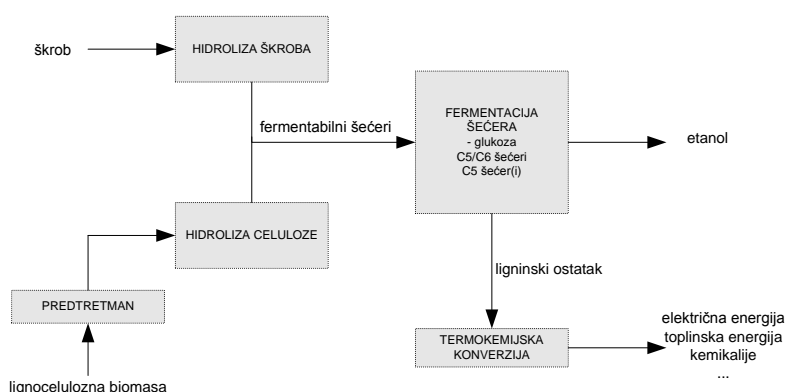
Lignocelulozni materijal <i>Lignocellulosic material</i>	Celuloza (%) <i>Cellulose (%)</i>	Hemiceluloza (%) <i>Hemicellulose (%)</i>	Lignin (%) <i>Lignin (%)</i>
Stabljika kukuruza <i>Corn stover</i>	28	28	11
Klip kukuruza <i>Corn cob</i>	45	35	15
Slama pšenice <i>Wheat straw</i>	30	50	15
Trave <i>Grasses</i>	25-40	35-50	10-30

Celuloza je možda najvažnija komponenta u većini staničnih stijenki biljaka, koja se sastoji od dugačkih lanaca glukoze, kao i škrob, međutim različite strukturalne konfiguracije (Murphy i McCarthy, 2005.). Upravo strukturalne karakteristike i obavijenost celuloze i hemiceluloze ligninom, čine lignocelulozni materijal težim za hidrolizu od škrobnih sirovina. Lignin je, pak, visoko razgranata molekula (Juhász i sur., 2005.) te čini ključnu komponentu stanične stijenke. Međutim, tijekom procesa konverzije biomase u bioetanol, lignin smanjuje enzimatsku razgradljivost biomase.

Postoje značajne prepreke u učinkovitoj proizvodnji bioetanol iz poljoprivrednih ostataka. One se primarno odnose na čvrste fizikalne i kemijske veze između lignina i polisaharida u staničnoj stijenci biljke te na kristalnu strukturu celuloze (Gould, 1984.). Lignin je komponenta u staničnoj stijenci koja tvori zaštitni sloj oko lanaca celuloze i hemiceluloze, štiteći na taj način te polisaharide od enzimatske razgradnje. Kako bi se biomasa konvertirala u bioetanol, celuloza mora biti u obliku u kojem je dostupna celulolitičkim enzimima (Krishna i Chowdary, 2000.).

Predtretmani u proizvodnji bioetanol iz lignocelulozne biomase

Proizvodnja bioetanol iz lignocelulozne biomase uključuje nekoliko osnovnih koraka i to predtretman biomase, hidrolizu celuloze i hemiceluloze te fermentaciju jednostavnih šećera, kao razgradnih produkata (Slika 3.). Najveći izazov u konverziji lignocelulozne biomase u bioetanol je njezin predtretman. Zbog kompleksne strukture te sirovine, predtretman poboljšava razgradnju sirovine, uvjetuje uklanjanje lignina, dovodi do djelomične ili potpune hidrolize hemiceluloze te smanjenja količine kristalinične frakcije celuloze. Također, i jednostavni šećeri, koji ostaju nakon razgradnje hemiceluloze, mogu se konvertirati u bioetanol (Cardona i Sánchez, 2007.).



Slika 3. Shematski prikaz prerade lignocelulozne biomase i škrobnoga materijala (Gray i sur., 2006.)
Figure 3. Schematic diagram of lignocellulosic biomass and starch material processing (Gray et al., 2006)

Sirova, netretirana biomasa vrlo je otporna na enzimatsku razgradnju. Stoga je razvijen veliki broj različitih metoda predtretmana, s ciljem poboljšanja razgradljivosti te sirovine (Wyman i sur., 2005.), budući da su dosadašnja istraživanja pokazala direktnu korelaciju između uklanjanja lignina i hemiceluloze i probavljivosti celuloze (Kim i Holtzaple, 2006.).

Cijeli niz predtretmana može se primjeniti u proizvodnji bioetanola iz lignocelulozne biomase, s tim da tip predtretmana može utjecati samo na neke sastavne komponente biomase. To uvjetuje da se u procesu hidrolize lignocelulozne biomase moraju koristiti i dodatni enzimi, što poskupljuje cijeli proces (Gray i sur., 2006.).

Predtretman u tehnologiji proizvodnje bioetanola iz lignocelulozne biomase mora poboljšati efikasnost hidrolize, izbjeci moguću razgradnju ili gubitak ugljikohidrata, izbjeci tvorbu nusproizvoda koji inhibiraju daljnje procese hidrolize i fermentacije, kao i biti ekonomičan.

Predtretmani mogu biti fizikalni, kemijski, fizikalno-kemijski i biološki (Sun i Cheng, 2002.), a najznačajniji od njih će biti objašnjeni.

Fizikalni predtretmani

Mehaničko usitnjavanje - Lignocelulozna biomasa može se usitnjavati kombinacijom sjeckanja i mljevenja, s ciljem smanjenja kristaliničnosti celuloze. Mehaničko odvajanje frakcija, ovisno o veličini čestica, ostvaruje se mljevenjem u mlinovima. Veličina čestica materijala nakon sjeckanja je 10-30 mm, dok je nakon mljevenja ona 0,2-2,0 mm. Količina energije koja se utroši za mehaničko usitnjavanje poljoprivrednih otpadaka ovisi o željenoj veličini konačnoga proizvoda, kao i o karakteristikama biomase (Sun i Cheng, 2002.).

Piroliza - Piroliza je postupak u kojem dolazi do razgradnje neke organske tvari zbog djelovanja topline bez prisustva kisika ili nekoga reagensa, osim vodene pare. Na temperaturi iznad 300°C, celuloza iz lignocelulozne biomase naglo se razgrađuje, nakon čega dolazi do tvorbe plinova i ostatka. Pri nižim temperaturama, razgradnja je znatno sporija (Sun i Cheng, 2002.). Blaga kiselinska hidroliza ostataka nakon pirolize rezultirala je 80-85%-tnom konverzijom celuloze u reducirajuće šećere (Fan i sur., 1987.).

Kemijski predtretmani

Ozonoliza - Ozon je alotropska modifikacija kisika, a može se koristiti u predtretmanu lignocelulozne biomase, s ciljem razgradnje lignina i hemiceluloze. Nedostatak te metode jest činjenica da ozon u znatnoj mjeri djeluje na lignin, slabije na hemicelulozu, a gotovo nikako na celulozu. Prednosti su mnoge, ali zbog velike količine potrebnog ozona, taj postupak nije ekonomičan (Sun i Cheng, 2002.).

Kiselinska hidroliza - Hidroliza koncentriranim kiselinama, poput sumporne i kloridne kiseline, koriste se u predtretmanu lignocelulozne biomase. Kiselinska hidroliza primjenjuje se s ciljem uklanjanja lignina iz materijala (Dawson i Boopathy, 2007.). Međutim, kiselinsku hidrolizu, kao predtretman, karakterizira nekoliko nedostataka, i to visoki troškovi procesa te neutralizacija supstrata potrebna za zadovoljavajuće provođenje daljnje enzimatske hidrolize i fermentacije (Sun i Cheng, 2002.).

Alkalna hidroliza - Hidroliza nekim lužinama također se može koristiti kao predtretman u proizvodnji bioetanola iz lignocelulozne biomase, a sam učinak predtretmana ovisi o udjelu lignina u materijalu (Mc Millan, 1994.). Kao i kiselinska, i alkalna hidroliza primjenjuje se s ciljem uklanjanja lignina iz materijala (Dawson i Boopathy, 2007.).

Fizikalno-kemijski predtretmani

Autohidroliza - Autohidroliza, odnosno eksplozija vodenom parom, najčešće je korišten predtretman lignocelulozne biomase. U tom predtretmanu, usitnjeni se materijal podvrgava zasićenoj pari pri visokome tlaku, nakon čega se tlak naglo smanji, što dovodi do eksplozivne dekompresije materijala (Sun i Cheng, 2002.). Tijekom procesa autohidrolize dolazi do djelomične hidrolize hemiceluloze, dok lignin biva depolimeriziran. Prednosti predtretmana autohidrolizom jesu mali troškovi procesa, dok je nedostatak metode djelomično uništavanje frakcije ksilana, nepotpuno kidanje veza između lignina i ugljikohidrata te tvorba potencijalnih inhibitora hidrolize i fermentacije (Mackie i sur., 1985.).

Biološki predtretman

U biološkom predtretmanu, različite vrste gljivica koriste se za razgradnju lignina, celuloze i hemiceluloze (Schurz, 1978.). Taj predtretman koristi se za biomasu s visokim udjelom vode, a može se kombinirati i s djelovanjem povišene temperature (Datar i sur., 2007.).

ZAKLJUČAK

Danas se bioetanol u svijetu uglavnom proizvodi iz šećerne trske i zrna žitarica. Međutim, zbog činjenice da se te sirovine koriste i u prehrambenom lancu, javila se potreba za alternativnim sirovinama koje bi smanjile kompeticiju između prehrambenoga i neprehrambenoga lanca. Stoga je lignocelulozna biomasa alternativa koja će zadovoljiti gore navedene zahtjeve, ali i na ekološki prihvatljiv način sanirati poljoprivredni i šumski otpad.

Tehnologija proizvodnje bioetanola iz lignocelulozne biomase kompleksnija je od proizvodnje bioetanola iz sirovina na bazi šećera ili škroba. U toj tehnologiji važna je primjena predtretmana sirovine, s ciljem njenoga što učinkovitijeg iskorištenja. Iz toga razloga, izbor efikasnoga predtretmana jedan je od najvećih izazova za buduću proizvodnju bioetanola iz lignocelulozne biomase, kako bi njegova proizvodnja bila što isplativija i ekonomičnija.

LITERATURA

1. Del Campo, I., Alegría, I., Zazpe, M., Echeverría, M., Echeverría, I. (2006): Diluted acid hydrolysis pretreatment of agri-food wastes for bioethanol production. *Ind Crop Prod.* 24:214-221.
2. Cardona, C.A., Sánchez, Ó.J. (2007): Fuel ethanol production: Process design trends and integration opportunities. *Bioresour Technol.* 98:2415-2457.
3. Datar, R., Huang, J., Maness, P.-C., Mohagheghi, A., Czernik, S., Chornet, E. (2007): Hydrogen production from the fermentation of corn stover biomass pretreated with a steam-explosion process. *Int J Hydrogen Energy.* 32:932-939.
4. Dawson, L., Boopathy, R. (2007): Use of post-harvest sugarcane residue for ethanol production. *Bioresour Technol.* 98:1695-1699.
5. Fan, L.T., Gharpuray, M.M., Lee, Y.-H. (1987): *Cellulose Hydrolysis Biotechnology Monographs*, Springer, Berlin, str. 57.
6. Gould, J.M. (1984): Alkaline peroxide delignification of agricultural residues to enhance enzymatic saccharification. *Biotechnol Bioeng.* 26:46-52.
7. Gray, K. A., Zhao, L., Emptage, M. (2006): Bioethanol. *Curr Opin Chem Biol.* 10:141-146.
8. Hsu, T. A. (1996): Pretreatment of biomass. U: *Handbook on bioethanol: production utilization* (Wyman C.E., ur.). Washington, DC: Taylor i Francis, str. 179-212.
9. Juhász, T., Szengyel, Z., Réczey, K., Siika-Aho, M., Viikari, L. (2005): Characterization of cellulases and hemicellulases produced by *Trichoderma reesei* on various carbon sources. *Proc Biochem.* 40:3519-3525.
10. Kim, S., Holtzapple, M.T. (2006): Effect of structural features on enzyme digestibility of corn stover. *Bioresour Technol.* 97:583-591.
11. Krishna, S.H., Chowdary, G.V. (2000): Optimization of simultaneous saccharification and fermentation for the production of ethanol from lignocellulosic biomass. *J Agric Food Chem.* 48:1971-1976.
12. Mackie, K.L., Brownell, H.H., West, K.L., Saddler, J.N. (1985): Effect of sulphur dioxide and sulphuric acid on steam explosion of aspenwood. *J Wood Chem Technol.* 5:405-425.
13. McMillan, J.D. (1994): Pretreatment of lignocellulosic biomass. U: *Enzymatic Conversion of Biomass for Fuels Production* (Himmel, M.E., Baker, J.O., Overend, R.P., ur.). American Chemical Society, Washington DC, str. 292-324.
14. Murphy, J.D., McCarthy, K. (2005): Ethanol production from energy crops and wastes for use as a transport fuel in Ireland. *Appl Energy.* 82: 148-166.
15. Palmarola-Adrados, B., Choteborská, P., Galbe, M., Zacchi, G. (2005): Ethanol production from non-starch carbohydrates of wheat bran. *Biores Technol.* 96: 843-850.

16. Schurz, J. (1978): Bioconversion of Cellulosic Substances into Energy Chemicals and Microbial Protein Symposium Proceedings (Ghose, T.K., ur.), IIT, New Delhi, str. 37.
17. Sun, Y., Cheng, J. (2002): Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: a review. *Bioresour Technol.* 83:1-11.
18. Wyman, S.E. (2001): Twenty years of trials, tribulations, and research progress in bioethanol technology. *Appl Biochem Biotech.* 91-93:5-21.
19. Wyman, C.E., Dale, B.E., Elander, R.T., Holtzapfle, M., Ladisch, M.R., Lee, Y.Y. (2005): Coordinated development of leading biomass pretreatment technologies. *Bioresour Technol.* 96:1959-1966.

PRETREATMENT TECHNOLOGIES IN BIOETHANOL PRODUCTION FROM LIGNOCELLULOSIC BIOMASS

SUMMARY

Bioethanol is today most commonly produced from corn grain and sugar cane. It is expected that there will be limits to the supply of these raw materials in the near future. Therefore, lignocellulosic biomass, namely agricultural and forest waste, is seen as an attractive feedstock for future supplies of ethanol.

Lignocellulosic biomass consists of lignin, hemicellulose and cellulose. Indeed, complexity of the lignocellulosic biomass structure causes a pretreatment to be applied prior to cellulose and hemicellulose hydrolysis into fermentable sugars. Pretreatment technologies can be physical (mechanical comminution, pyrolysis), physico-chemical (steam explosion, ammonia fiber explosion, CO₂ explosion), chemical (ozonolysis, acid hydrolysis, alkaline hydrolysis, oxidative delignification, organosolvent process) and biological ones.

Key-words: lignocellulosic biomass, pretreatment, bioethanol

(Primljeno 28. prosinca 2007.; prihvaćeno 05. ožujka 2008. - Received on 28 December 2007; accepted on 5 March 2008)