

Válasz

Békássyné Molnár Erika MTA doktora opponensi véleményére

Köszönöm Bírálóm alapos munkáját, elismerő szavait, kritikai észrevételeit és megjegyzéseit.

Az 5.1 pontra (kukoricaszár híg kénsavas előkezelése) vonatkozó kérdéseire a válaszom, hogy a sav tömegszázalékban volt megadva, és a kísérleti beállításokat a szakirodalom alapján választottuk (1, 2). Az előkezelés célja az volt, hogy a nyersanyag fokozott bonthatóságának elérése mellett jó elválasztást érjünk el a két poliszacharidra, így téve lehetővé azok külön-külön történő felhasználását. Emellett célunk volt még az előkezelés során fellépő szénhidrát veszteség minimalizálása is. Kísérleti tervet nem alkalmaztunk.

1.) Lee, Y.Y., Yyer, P., Torget, R.W. (1999) Dilute-acid hydrolysis of lignocellulosic biomass, *Advances in Biochemical Engineering and Biotechnology*, 65, 95-115.

2.) Torget, R.W., Himmel, M., Grohmann, K. (1991) Dilute-acid pretreatment of corn residues and short rotation woody crops, *Applied Biotechnology and Biotechnology*, 28-29, 75-86.

A 16. és 18. táblázatok éretmezéséhez: A lignocellulózok előkezelésének értékelésekor mindig gondot okoz, hogy a szénhidrátok koncentrációját, mennyiségét hogyan, milyen formában adjuk meg. A szilárd biomassza elemzésére használt Hågglund módszerén (3) alapuló savas hidrolízis során monomerekké bontjuk a poliszacharidokat, majd a monomerek koncentrációját nagyteljesítményű folyadékkromatográfiával (HPLC) határozzuk meg. A minta cellulóz (glükán) tartalmának meghatározásához a glükóz koncentrációt 1,111-es értékkel osztjuk. A hemicellulóz (pentoánok) esetében ez az osztó: 1,136.

A lignocellulózok előkezelésekor elválasztható folyadékfrakcióban a kezelési körülményektől függően monomerek, dimerek és oligomerek is vannak. Ezért ennek össz szénhidrát tartalmát úgy határozzuk meg, hogy először mérjük a monomereket és a cellobiózt közvetlenül, majd a folyadékfrakcióból vett mintát 8%-os H_2SO_4 adagolásával kétszeresére hígítva $120^{\circ}C$ -on 10 percen át hidrolizáljuk, s az így nyert hidrolizátumból határozzuk meg az össz szénhidrát mennyiségét immár monomer formában. A folyadékfázis szénhidrát tartalmát esetenként glükánként és

pentozánként (16. táblázat), más esetekben glükózként és xilózként (18. táblázat) adtam meg, attól függően, hogy az eredethez (cellulóz, hemicellulóz), vagy a későbbi felhasználáshoz kívántam igazodni. Meg kell jegyeznem, hogy az enzimes hidrolízis során keletkező cellobióz koncentrációját is glükózzá konvertáltam egy 1,053-as szorzó segítségével.

A kender és kendersizilázs optimális előkezelési körülményeinek meghatározása témájú cikkünket két diplomamunka (4, 5) előzte meg, sajnos ezeknek említése elmaradt a dolgozatomban. A reakcióidő illetve a katalizátor koncentrációja azok alapján lett meghatározva. A kísérleti körülmények (210°C, 5 perc, 2%-os SO₂-os előimpregnálás) a 100 g kiindulási nyersanyagból előállítható etanol mennyiség alapján voltak optimálisak.

3.) Hägglund, E. (1951) Chemistry of wood, New York, Academic Press.

4.) Csoknyai, B. (2009) Kender előkezelése és hidrolízise bioetanol termelés céljából, Diplomamunka, BME ABÉT, LUND University KAT, Lund, Svédország

5.) Erdő, G.M: (2008) Utilization of Steam Pretreated Hemp stover for fermentative ethanol production, Diplomamunka, BME ABÉT, CIEMAT, Madrid, Spanyolország

Galbe és Zacchi 26. oldali megállapításai a hozamra vonatkoznak, (g glükóz/g cellulóz az előkezelt mintában) azaz, az előkezelt anyag cellulóztartalmára vonatkoztatva kívánták maximalizálni a cukortartalmat.

Az előkezelés optimalizálását a dolgozat 5.1.12. fejezetében ismertettem, az eredményeket 11, 12, 13, 14-es táblázatok és a 9 ábra foglalják össze. Az enzimes hidrolízis optimalizálásával a hivatkozott cikk foglalkozik (6). Dolgozatomban csak a szubsztrát koncentráció emelésének hatását kívántam bemutatni.

6.) Varga, E., Klinke, H., B., Réczey, K., Thomsen, A.B. (2004) High solid simultaneous saccharification and fermentation of wet oxidized corn stover to ethanol, Biotechnology and Bioengineering, 88, 567-573.

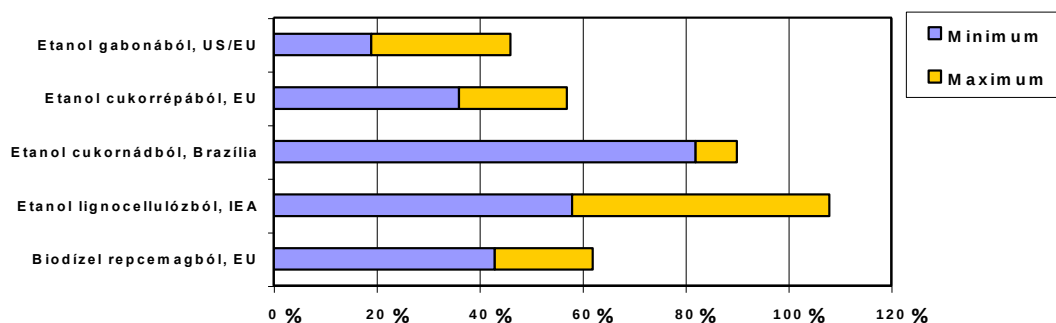
Bírálóm általános megjegyzéseihez kapcsolódó kérdésekre (1-6) adott válaszaim:

1.) CO₂ kibocsátás: Dolgozatom bevezetőjében (8. oldal) a bioüzemanyagok előnyét az alábbiak szerint fogalmaztam:

„Ezek előnye, hogy a nettó üvegházhatású gáz kibocsátásuk kicsi, így csökkenthető az üzemanyagok környezetre (pl. az éghajlatváltozásra) gyakorolt negatív hatása.”

A „nettó kicsi”-vel azt szerettem volna kifejezni, hogy az etanolgyártás, valamint az alkohol elégetése során képződő és a légkörbe jutó CO₂ mennyisége nem sokkal több, mint az a CO₂ mennyiség, melyre a növénynek a fotoszintézis során szüksége van, azonban valószínűsíthetően (nyersanyagtól és technológiától függően) kevesebb, mint a fosszilis alternatíva esetén. Az első generációs, főleg a gabona és növényolaj alapú bioüzemanyagok esetében a CO₂ mérleg és fosszilis alternatívához viszonyított megtakarítás nem kedvező annyira, mint azt kezdetben mindenki remélte (1. ábra), de ebben a tekintetben – mint általában az elsőgenerációs bioüzemanyagokat érintő többi kérdésben is – erősen megoszlanak a vélemények. A különböző életciklus-elemzések, melyek a növénytermesztéshez (talajművelés, műtrágya előállítás, vetőmag előállítás, vetés, növényvédelem, betakarítás), a termény- és etanolszállításhoz, valamint az üzemanyagetanol előállításához felhasznált energiát is figyelembe veszik, általában kedvezőtlen véleménnyel vannak a jelenleg gyártott bioüzemanyagokról. Kutatómunkám során főként lignocellulózokkal foglalkoztam, nagyrészt olyan nyersanyagokkal, melyek melléktermékként, vagy hulladékként keletkeztek, ezek etanol előállításban való felhasználása – az elemzések szerint – a legnagyobb üvegházhatású gáz kibocsátás csökkenést eredményezi (1. ábra).

Az 1. ábrán a Nemzetközi Energiaügynökség becslése szerinti (7) üvegházhatású gáz kibocsátás (CO₂ ekvivalensben) csökkenések láthatók fosszilis eredetű üzemanyagokhoz viszonyítva %-ban.



1. ÁBRA

Bioüzemanyagok üvegházhatású gáz kibocsátás csökkentése (CO₂ ekvivalensben)
nyersanyag és technológia függvényében benzinhoz (etanol esetén), illetve
dízolajhoz (biodízel esetében) hasonlítva

Nagy különbségek láthatók ugyanannál a nyersanyagnál is a minimum és maximum értékek között (mutatva az elemzések bizonytalanságát és a megközelítések sokféleségét is), de az mindenképpen látszik, hogy gabona és cukorrépa nyersanyag esetén a CO₂ kibocsátásban elérhető megtakarítás kedvezőtlen esetben csak 20-40%, jó esetben pedig 45-55%. Lignocellulóz nyersanyagok esetében ezek az értékek 60 és 110%-ot mutatnak.

A legújabb, az Európai Bizottságtól származó jogszabály-javaslat szerint (8) a jövőben a lignocellulóz melléktermékek felhasználásán alapuló etanol termelést fogják csak támogatni és elismerni a 2020-as megújuló célok elérésében (8). Ennek oka, hogy az utóbbi hónapokban (valószínűleg a nagy területeket sújtó aszály és magas gabona árak következtében) felerősödtek az élelmiszer kontra bioüzemanyag viták, valamint az első generációs bioüzemanyagoknak a CO₂-emisszióra gyakorolt pozitív hatásával szembeni kételyek. Ennek hangot adva az Európai Bizottság két irányelvét módosítva 2012. október 17-én a fentebb említett új javaslatot tette közzé (8), melyből néhány elképzelést szeretnék kiemelni:

- 2020 után ne támogassák adókedvezménnyel az első generációs üzemanyagok termelését.
- Az üzemanyagokra előírt 10% megújuló aránynak csak a felét szabad első generációs bioüzemanyaggal biztosítani (azaz az első generációs gyártó kapacitások gyakorlatilag jelen szinten történő befagyasztása), ez természetesen nem tiltást jelent, hanem azt, hogy mit lehet elszámolni a 2020-as megújuló cél elérésében.
- 2014. július 1. után csak olyan bioüzemanyag gyárakat szabad építeni, ahol a CO₂ megtakarítás minimum 60%-os.
- A jelenleg működő üzemek esetében 2018. január 1-re 50%-os CO₂ megtakarítást kell biztosítani.
- A bioüzemanyagok esetében a közlekedésre vonatkozó 10% megújuló részarány számításánál 2 és 4-szeres energiaszorzókat kell használni a felhasznált nyersanyagtól illetve technológiától függően.

Megjegyzendő, hogy javaslat az elfogadás folyamán a tagállamok, az Európai Bizottság és a Parlament közötti egyeztetések során még jelentősen módosulhat.

7.) Biofuels for Transport: An International Perspective, Press Conference, 2004.05.04., International Energy Agency, Paris

8.) Proposal for Directive of the European Parliament and the Council amending Directive 98/70/EC relating to the quality of petrol and diesel fuels and amending Directive 2009/28/EC on the promotion of the use of energy from renewable resources

http://ec.europa.eu/energy/biofuels/doc/biofuels/com_2012_0595_en.pdf

2.) Igyekeztem az ábrák magyarázására, de egyes esetekben nem voltak meg az alapadatok, és a cikkekből csak angol feliratú ábrákat sikerült kivennem.

3.) Az „optimális körülmények” kifejezés használatáról: Bírálónak igaza van, amikor kritikával illeti az „optimális körülmények” laza használatát.

Az előkezelések többségében több célparamétert vizsgáltam, és nem is törekedtem egy optimum meghatározására: az enzimes bonthatóság, a 100 g sz.a. kiindulási anyagból nyerhető monoszacharid mennyiség, az előkezelés alatt fellépő anyagvesztés, az inhibitor képződés, mind olyan paraméterek, melyekkel az előkezelés „jóságát” tudom jellemezni. Példaként a **kukoricaszár gőzrobbantással történő előkezelésének eredményeit** mutatom be.

A kukoricaszár gőzrobbantással történő előkezelésénél az előkezelést követő **enzimes hidrolízis konverziójának maximalizálása** érdekében kerestük a gőzrobbantás „optimális” paramétereit. Dolgozatomban 18. táblázatának eredményei szerint az előkezelt, mosott rost minták cellulóz tartalmára vonatkoztatott legnagyobb konverziót (83,6%) 2% H₂SO₄-es előáztatás után 200°C-on 5 perces reakcióidővel értük el. Ez háromszorosa a kiindulási, kezeltlen kukoricaszárral elért konverziónak. Ha nem a bonthatóságot, hanem a **100 g (sz.a.) kukoricaszárból az enzimes hidrolízis alatt keletkező glükóz mennyiségét** tekintjük, több kísérleti beállításnál is érünk el az előbbieken meghatározott „optimumnál” nagyobb értéket, a 24,8 g/100 g kukoricaszár (sz.a.) maximumot 0,5% H₂SO₄-es előáztatás után 210°C-on 5 perces reakcióidővel végrehajtott előkezelés eredményezte. Miután valamennyi minta fermentációs tesztje pozitív volt, a **100 g kukoricaszárból képződő össz glükóz** mennyisége adja meg az **etanoltermelés szempontjából „optimális”** előkezelést (amennyiben nem tervezünk pentóz fermentációt). A 34,3 g-os maximumot 2% H₂SO₄-es előáztatás után 190°C-on 5 perces reakcióidővel értük el. A tervezett lignocellulózról etanol technológia szempontjából nagyon lényeges a **veszteségek minimalizálása**, s ennél az előkezelésnél a cellulóz 87,2%-át, s a hemicellulóz 64,2%-át sikerült megtartanunk az előkezelés alatt (17. táblázat). Az előkezelés és enzimes hidrolízis alatt keletkező vízoldható monoszacharidok, oligoszacharidok

együttes mennyiségét **(össz cukor)** monoszacharidban (glükóz+xilóz) kifejezve tartalmazza a 18. táblázat utolsó oszlopa, az 56,1 g/100 g (sz.a.) kukoricaszár maximumot az össz glükóz mennyiség szempontjából „optimálisnak” talált (2% H₂SO₄-es előáztatás után 190°C-on 5 min) körülmények között értük el. Az előkezelés hőmérséklete itt 10°C-kal alacsonyabb, mint az enzim bonthatóság szempontjából „optimálisnak” talált érték. Mégegyszer köszönöm, hogy Bíráló felhívta a figyelmemet az „optimális” szó pongyola használatára, így lehetőségem volt elgondolkodni ezen az egész problematikán.

4.) Angol kifejezések helytelenítése: Egészen Bíráló kritikai megjegyzéséig úgy gondoltam, hogy mind írásban, mind beszédben sikeresen kerülöm az idegen szavakat, most be kell ismernem, hogy tévedtem, a bevezető első oldalát átolvasva mindjárt találtam olyan angol szavakat, vagy, ami még rosszabb, angol szavakból képzett betűszavakat (BTL, biocrude, GTL, NexBTL), melyeket magyarítanom kellett volna. Mentségemre szolgáljon, hogy a „Rövidítések jegyzéke” fejezetben egy részük szerepel magyar fordításával együtt.

5.) Tartalomjegyzék, hivatkozások: 40, 41, és 42-es irodalmi hivatkozások a három decimálist tartalmazó címekben szerepeltek, s így a tartalomjegyzékbe automatikusan bekerültek. Az összes többi hivatkozás a 4 decimálist tartalmazó címekben szerepelt, a tartalomjegyzék pedig a jobb áttekinthetőség érdekében ezeket már nem tartalmazta.

6.) Nem azonos cím: sajnálom, a nyomda ördöge játszott.

Még egyszer köszönöm Bíráló észrevételeit, kérdéseit, s egyáltalán azt, hogy elbírálta dolgozatomat.

Budakeszi, 2012.12.04.

Réczey Istvánné, Csorba Katalin