

Újabb lépések a megújuló források felé

Egy németországi kutatóintézetben a csak részlegesen biobázisú PET kiváltására a 100%-ban biobázisú PEF alapanyagainak gyártására fejlesztettek ki az eddiginél hatásosabb eljárást. Egy ugyancsak német egyetemen pedig a ricinusolaj egyik komponenséből állítottak elő poliésztert.

Tárgyszavak: bioműanyag; poliészter; megújuló forrás; PET; PEF; biogazdálkodás; versenyképesség.

A műanyag palackok fő polimerjének, a poli(etilén-tereftalát)-nak (PET) már forgalomban van egy „bio” változata, de ennek alapanyagait csak részben gyártják megújuló forrásból, és a PET tartalmaz kőolajból származó komponenseket is. Teljesen biobázisú alternatívájaként egyre nagyobb a kínálat poli(etilén-furanoát)-ból (PEF), és egyre többen választják ezt a polimert a palackgyártáshoz. A Thünen Intézetben a PEF egyik legfontosabb alapanyagának, az 5-hidroxi-metil-furfurol (HMF) gyártására a kutatók új eljárást dolgoztak ki, amelyhez a növények keményítőből átalakított cukortartalmát használják fel.

A Konstanzi Egyetemen növényi olajra – pontosabban a ricinusolajból kinyerhető undecenolra – alapozva próbálnak új biobázisú poliésztert előállítani.

A Thünen Intézet új biotechnológiája a PEF gyártásához

A Thünen Intézetet, pontosabban a Johann Heinrich von Thünenről elnevezett intézeteket 2008-ban a 2. világháború után alapított Szövetségi Halászati Kutatóközpont (Federal Research Centre for Fisheries, BFAFi), a Szövetségi Erdő- és Erdei termékek Kutatóközpontja (Federal Research Centre for Forestry and Forest Products, BFH) és a Szövetségi Mezőgazdasági Kutatóközpont (Federal Agricultural Research Centre, FAL) összevonásával a Német Élelmiszerügyi, Mezőgazdasági és Fogyasztóvédelmi Minisztérium (German Ministry of Food, Agriculture and Consumer Protection, BMELV) hozta létre. Ma ennek az intézetcsoportnak 14 speciális kutatóintézménye van, amelyek a legkülönbözőbb hazai és külföldi intézményekkel működnek együtt olyan témákban, amelyek a környezetet és a környezetvédelmet érintik. Az intézetcsoport központja Braunschweigben található.

A Thünen Intézet kutatói egy különösen jó hatásfokú gyártási eljárást fejlesztettek ki a PEF egyik legfontosabb alapanyagának, a HMF-nek előállításához.

Az eljárásban kulcsszerepe van egy oldószernek, a hexafluor-izopropanolnak (HFIP), amely más biobázisú vegyi anyagok szintézisében is alkalmazható. Miután a német kormány elkötelezte magát a fenntartható biogazdaság mellett, a kutatóközpontok nagy intenzitással keresik azokat megújuló és újratermelődő forrásokat, amelyek révén el lehet érni a kitűzött célt. Ezt szolgálja a kormányzat „Újranövekedő alapanyagok” és „Zöld vegyipar” elnevezésű projektje is.

Ezeknek a projekteknek a keretében dolgozták ki a braunschweigi Thünen Intézetben azt az eljárást, amellyel a növényi anyagok szénhidrátjaiból – keményítőből, cellulózból – HMF-et lehet gyártani. Ezek a szénhidrátok a Földön leggyakrabban előforduló biobázisú vegyületek. A HMF viszont egy olyan biobázisú alapanyag, amely sokoldalú funkcionalitása révén sokféle további vegyület szintézisében használható. Származékai között vannak műanyaggyártáshoz szükséges monomerek, lágyítók vagy üzemanyagokhoz kevert adalékok. Eddig azonban ennek a kitűnő vegyipari anyagnak az előállítása nem volt gazdaságos.

A HMF-ből előállított vegyi anyagok között különleges jelentősége van a furán-dikarbonsavnak (FDCA), mert olyan biobázisú alapanyag, amelynek számára máris óriásiak a piaci lehetőségek. Ez a PET palackok kicserélése PEF palackokra. A PET-hez felhasznált tereftálsavat ugyanis jelenleg kőolajból állítják elő; ha ezt biobázisú FDCA-ra cserélik, az PEF italos palackok 100%-ban biobázisúak lesznek. A PEF másik monomerje, a bioetanolból készített biobázisú etilén-glikol ma már piaci termék. (A részlegesen biobázisú PET palackok anyaga a tereftálsav mellett ilyen etilén-glikolt tartalmaz.)

A PEF-nek további előnyei is vannak. Tízszer kevesebb oxigént és szén-dioxidot ereszt át, mint a PET, ezért a belőle fűjt palackokban a „buborékos” italok hosszabb ideig eltarthatók. A PEF mechanikai tulajdonságai jobbak, ezért a palackok fala vékonyabb lehet. A PEF olvadáspontja valamivel kisebb, ezért a PET feldolgozásához használt jelenlegi gépeken alacsonyabb hőmérsékleten lehet feldolgozni.

A HMF előállításához a technológia jelenlegi szintjén a fruktóz a legalkalmasabb, amelyet általában a glükóz izomerizálásával állítanak elő; az utóbbit keményítőből nyerik ki. Fruktózgyártáshoz szacharóz is alkalmazható. Vonzó cél, de a cellulóz elcukrosítása vagy cukrosítás nélküli felhasználása HMF gyártására egyelőre még túl drága.

Az alacsony olajárak a közeljövőben várhatóan nem változnak, és ez nem könnyíti meg azt, hogy a HMF és általában a biobázisú vegyi anyagok versenyképesek legyenek a kőolajból gyártottakéval. A kutatócsoport azonban bízik abban, hogy a HMF kelendő termék lesz. Úgy gondolják, hogy a PEF jobb tulajdonságai miatt a töltőüzemek keresik majd az ilyen palackokat, és az olajárak is egyszer emelkedni kezdenek. Leginkább azonban arról vannak meggyőződve, hogy az intézetben kifejlesztett jó hatásfokú gyártási technológia meg fogja növelni a HMF jövőbeli piaci keresletét.

Az eljárásnak egyik legfontosabb eszköze a HFIP oldószer, amely 10- vagy 100-szor több HFM-et tud kioldani, mint az eddig kipróbált más oldószer. Ásványi sav típusú katalizátorok alkalmazásával a kutatóknak – a reakció körülményeitől függően

– 70–90% HMF-t is sikerült kinyerniük. Másik előnye a HFIP-nek az alacsony, 60 °C-os forráspont, ennek köszönhetően egyszerűen és kíméletesen lehet az oldószert eltávolítani, és ismételt felhasználáshoz visszanyerni. Bizonyos kísérletekben oldószerként víz és HFIP elegyét alkalmazták és savas ioncserélőt használtak katalizátorként. Az eddigi munka alapján a kutatók úgy döntöttek, hogy az eljárásra nemzetközi szabadalmi oltalmat kérnek.

A HFIP egyelőre még kis mennyiségben kapható oldószert, ennek megfelelően drága. Jelenleg műanyagok speciális oldószereként, a kromatográfiában futtatószerként alkalmazzák. Számítások szerint egy 3–5 USD/kg-os ár a HMF gyártásához már elfogadható volna. Ennél is fontosabb kérdés, hogy hányszor lehet az oldószert újra felhasználni. A kutatólaborban ez nem okozott problémát, de a kérdésre csak nagyobb mennyiségekkel végzett kísérletek után lehetne reális választ adni. Ez a közeljövő feladata.

Az intézet olyan ipari partnert keres, amelynek köreműködésével nagyobb – kísérleti üzemi vagy demonstrációs – méretben próbálhatná ki a HFIP oldószeres HMF gyártást és esetleg a furfurolszintézist. Ez lehet vegyi üzem (jó esetben finomvegyszer-üzem), de lehet vegyi üzemi berendezéseket gyártó cég, akár kisvállalkozó is. A kutatók természetesen magukkal viszik a közös munkába az eljárás know-how-ját és a védelmi jogokat is.

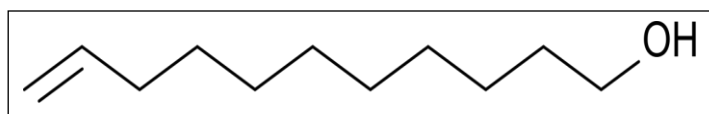
A biogazdálkodás elengedhetetlen feltétele, hogy a növényi biomasszát elemeire, bontsák, azaz különböző eljárásokkal szétválasszák őket a köztes és végtermékek széles spektrumára. (Hasonlóan a kőolajhoz, amelyet számos frakcióra bontanak az olajfinomítóknál.) Az olajiparban ezt az eljárást raffinálásnak vagy finomításnak nevezik. A Thünen Intézet kutatói is bioraffinálásról beszélnek. Felmerült bennük a kérdés, hogy az általuk kidolgozott szintézis integrálható volna-e egy bioraffináló üzembe. A HMF és a furfurol gyártásához elsőként egy gabonaraffináló eljárás jöhetne szóba. A gabonából kivont keményítőt fruktózzá izomerizálás után HMF gyártásához használnák fel, a pelyvából kivont hemicellulózsból furfurol készülne. A gyártandó mennyiség 1000–10 000 t/év körül lehetne. Méretnövekedéskor távlatilag kizárólag élelmiszerként nem használt növényi alapanyagot lehetne erre a célra felhasználni. Fa vagy szalma alkalmazása ebben a technológiában jelenleg csak nagy költségnövekedéssel volna felhasználható.

Egy széles körű biogazdálkodás megteremtéséhez még nagyon sok fejlesztőmunka szükséges. A Thünen Intézet Agrártechnológiai részlegében továbbra is intenzíven dolgoznak a Zöld vegyipar témakörében. A kutatók jelenleg itakonsavat, borostyánkősavat, tejsavat és fűmársavat próbálnak előállítani fermentálással; ezekből kémiai és katalizátoros eljárásokkal butanolt és glikolsavat akarnak készíteni polimerek, akkumulátorokba szánt biobázisú ömledékragasztók és kötőanyagok gyártásához. A HMF/FDCA/PEF téma is napirenden maradt, a kutatók jelenleg a feldolgozásra koncentrálnak, és változatlanul törekszenek arra, hogy eljárásuk kijusson a laboratóriumból a gazdaságba.

Poliészter ricinusolajból?

A Konstanzi Egyetem professzora, Prof. Dr. Stefan Mecking az „Angewandte Chemie” című szaklapban jelentette meg tanulmányát „Funktionalizált polimerizálással szintetizált poliészter növényi olajból” (Sythetic Polyester from Plat Oil Feedstock by Functionalizing Polimerization) címmel. A ricinusolaj egyik kivonható alkotórészét, az undecenolt alkalmasnak találták arra, hogy megfelelő katalizátorral polimerizálják. Ennek a tíz szénatomot tartalmazó vegyületnek egy végén egy alkoholcsoport, másik végén kettős kötés van (1. ábra). Úgy gondolták, hogy megfelelő reakciókörülmények között ezek a végcsoportok észtert képezve a molekulákat hosszú láncná kapcsolják össze, azaz polimert alkotnak. Megfelelő katalizátorral a reakció nagyon gyorsan végbemegy, eközben egyetlen kötéhelyen sem történhet kötődési hiba. A kutatók az észtercsoportok kialakítását ún. katalitikus karbonizálással végezték. Kezdetben azzal a problémával küzdöttek, hogy az undecenol egyes molekulái átalakultak aldehiddé, és ezek nem vettek részt a polimerizációban. Megfelelő katalizátorral az így képződő veszteséget sikerült megszüntetni. A katalizátorok fejlesztésekor arra is rájöttek, hogy milyen lépéseket kell tenni, hogy a poliészter olvadáspontját be tudják állítani.

A kutatók újabb növényi eredetű anyagokkal is ki akarják próbálni új polimerizációs eljárásukat. Abban reménykednek, hogy közöttük olyanok is lesznek, amelyek könnyebben hozzáférhetőek, mint a ricinusolaj.



1. ábra Az undecenol kémiai képlete

Összeállította: Pál Károlyné

Grüne Chemie mit Kohlenhydraten wird effizienter = K-Zeitung, 2019. 1/2 sz. p. 22.

További információ: www.fnr.de www.thuenen.de

Polyester aus Rizinusöl = K-Zeitung, 2019. 1/2 sz. p. 17.

További információ: www.chemie.uni-konstanz.de