

VZNIK PRCHAVÝCH LÁTOK PRI HYDROLÝZE BREZOVÉHO DREVA

VOLATILE COMPOUNDS ARISING AT HYDROLYSIS OF BIRCH WOOD

František Kačík – Eva Výbohová – Danica Kačíková

ABSTRACT

In this paper there is described the analysis of hydrolysates arising during the birch wood hydrolysis at the temperatures 140, 160 and 180 °C during 30, 60, 120 and 240 min. We observed the decrease of pH values. We used the method of gas chromatography for the determination of arising volatile compounds (methanol, acetic acid, propionic acid and 2-furaldehyde). At the mild conditions of hydrolysis (140 °C), mainly the acetic acid amount increases due to the saccharides deacetylation. At the temperature 160 °C, except the acetic acid also the 2-furaldehyde arises by the saccharides dehydration. At the temperature 180 °C the amount of acetic acid in the hydrolysate is stabilised and the dominant compound is 2-furaldehyde. The increase of 2-furaldehyde amount is retarded due to its participation in the condensation reactions.

Key words: birch, hydrolysis, gas chromatography, methanol, acetic acid, propionic acid, furaldehyde.

ÚVOD

V posledných rokoch sa čoraz väčšia pozornosť venuje hľadaniu alternatívnych zdrojov energie, pričom ako veľmi perspektívne sa javia obnoviteľné prírodné zdroje, medzi ktoré patrí aj biomasa. Biomasa v sebe zahŕňa zložky biologického pôvodu (rastliny pestované v pôde alebo vo vode, rôzne živočíchy, organické odpady ap.) a najčastejšie ju delíme na:

- a) Rastlinnú - dendromasu (dreviny),
- fytomasu (zväčša jednoročné rastliny),
- b) Živočíšnu - zoomasu (časť biocenózy v prostredí).

V súčasnosti sa pojem biomasa používa v bežnej praxi najčastejšie na označenie rastlinnej biomasy. V podmienkach Slovenska je možné považovať za najperspektívnejší zdroj energie využitie lesnej biomasy a odpadu z drevospracujúceho priemyslu. Podmienkam kladeným na ekonomické pestovanie rýchlorastúcich drevín vyhovuje najlepšie

topol čierny a balzamový. Dobré výsledky sa dosahujú aj pri pestovaní vrbí a z ostatných druhov možno menovať agát biely, jelšu, osiku a brezu. Jedným z možných spôsobov využitia rýchlorastúcich drevín je hydrolyza polysacharidov a ich fermentácia na alkoholové palivá. Etanol sa dnes bežne využíva ako náhrada za benzín v spaľovacích motoroch, pričom je to jedno z najstarších palív. Komerčné skúsenosti s používaním etanolu v doprave majú hlavne v Brazílii (program Proalcool) a v USA (program Gasohol), kde sa toto palivo používa už dlhšiu dobu a vo veľkom množstve. Jedným z dôvodov zavedenia týchto programov bola aj snaha o zlepšenie životného prostredia. Viac ako 20-ročné skúsenosti s etanolom v Brazílii a USA svedčia o tom, že jeho používanie prinieslo viacero výhod nielen v doprave, ale aj v priemyselnej a sociálnej sfére. Etanol sa však využíva aj na iné účely ako len v doprave. Veľmi dôležité je jeho uplatnenie v potravinárskom priemysle, a práve táto univerzálnosť je jednou z jeho hlavných výhod. Istou nevýhodou výroby etanolu z poľnohospodárskych produktov je skutočnosť, že v prípade snahy o nahradenie väčšieho množstva klasických palív, by takáto veľkovýroba v celosvetovom meradle predstavovala konkurenciu k produkcii potravín, čo predstavuje etický problém pri riešení hladomoru v niektorých častiach sveta. Uvedené nevýhody sa však netýkajú výroby etanolu z drevnej biomasy, ktorá sa ukazuje ako veľmi perspektívna. Problémom výroby etanolu fermentáciou z celulózy je, že celý proces vedie k malému výťažku pri relatívne vysokých nákladoch. Popri sacharidoch pri hydrolyze dreva vznikajú aj ďalšie látky, ktoré je možné spracovať (metanol, kyselina octová, kyselina propiónová, 2-furaldehyd), resp. treba riešiť ich negatívny environmentálny vplyv. Ich koncentrácia v hydrolyzátoch závisí od druhu dreveniny a podmienok hydrolyzy a to najmä od teploty a trvania pôsobenia [1–7].

Cieľom práce bolo stanovenie prchavých látok, ktoré vznikajú pri hydrolyze brezového dreva pri teplotách 140 °C, 160 °C a 180 °C v trvaní 30, 60, 120 a 240 minút.

EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

Z lokality Vysokoškolského lesníckeho podniku pri TU vo Zvolene bol odobratý výrez brezy bradavičnatej (*Betula Verrucosa Ehrh.*), ktorý bol spracovaný na hranoly v smere vlákien a konečné rozmery štiepok použitých na experimenty boli 2x2x10 mm. Vek dreveniny (26 rokov) sa stanovil na základe vizuálneho odčítania počtu ročných kruhov na priečnom reze.

Do autoklávov z nehrdzavejúcej ocele sme odvážili 2 g štiepok a pridali 8 ml destilovanej vody (hydromodul 1:4). Autoklávy sme vložili do termostatu a hydrolyzu sme vykonávali pri teplotách 140 °C, 160 °C a 180 °C. Po uplynutí časového limitu (30, resp. 60, 120 a 240 minút) sme autoklávy vybrali a ochladili prúdom studenej vody. Získané hydrolyzáty sme po vychladení oddelili od štiepok filtráciou cez filtračný téglík (S3) a podrobili ďalšiemu stanoveniu. Jednotlivé várky sme uskutočnili paralelne.

V hydrolyzátoch sme stanovili hodnotu pH potenciometricky podľa STN 83 0540-6, pričom sme použili pH-meter MultiLab 540 s kombinovanou elektródou. Prchavé látky (metanol, kyselina octová, kyselina propiónová, 2-furaldehyd) sme stanovili plynovou chromatografiou za nasledovných podmienok: kolóna: Chromosorb 102 (80-100 mesh), 120 x 0,35; nosný plyn: dusík; teplota termostatu: 195° C; teplota injektora a detektora: 250° C, detektor: plameňovoionizačný (FID).

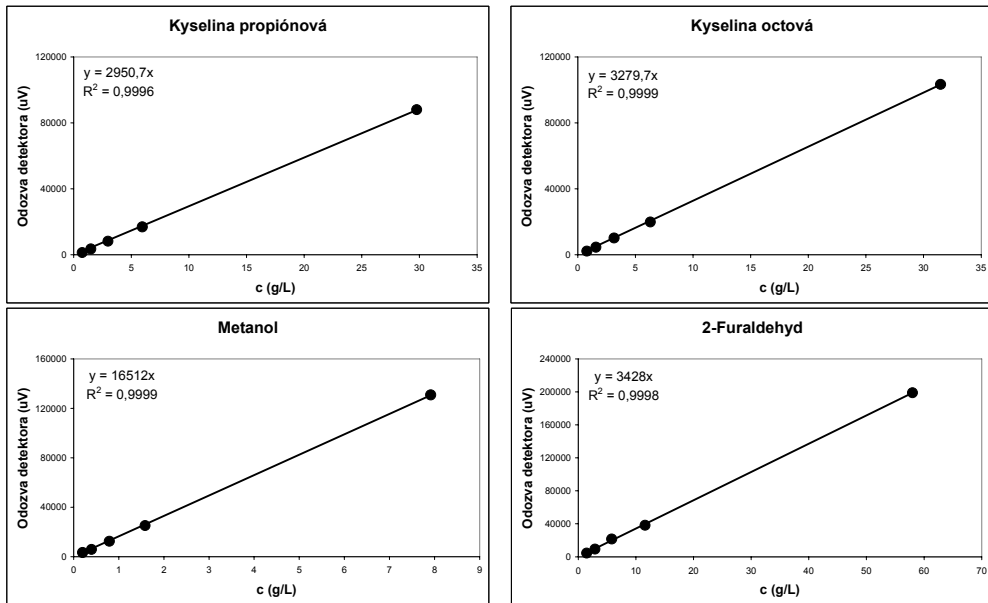
VÝSLEDKY A DISKUSIA

Do hydrolyzátov sa počas hydrotermickej úpravy dreva uvoľňujú rôzne látky kyslého charakteru [8 – 11], čoho dôkazom boli aj namerané hodnoty pH získaných hydrolyzátov (tab. 1). Hydrolyzáty boli kyslé a ich hodnota pH s rastúcou teplotou klesala. Najnižšie hodnoty sa dosahovali pri 240 minútových várkach. Vzrast acidity hydrolyzátov spôsobuje ďalšie narušenie drevnej hmoty a dochádza k štiepeniu glykozidových väzieb v polysacharidoch.

Tab. 1 Hodnoty pH v hydrolyzátoch brezového dreva
Tab. 1 pH values in hydrolysates of birch wood

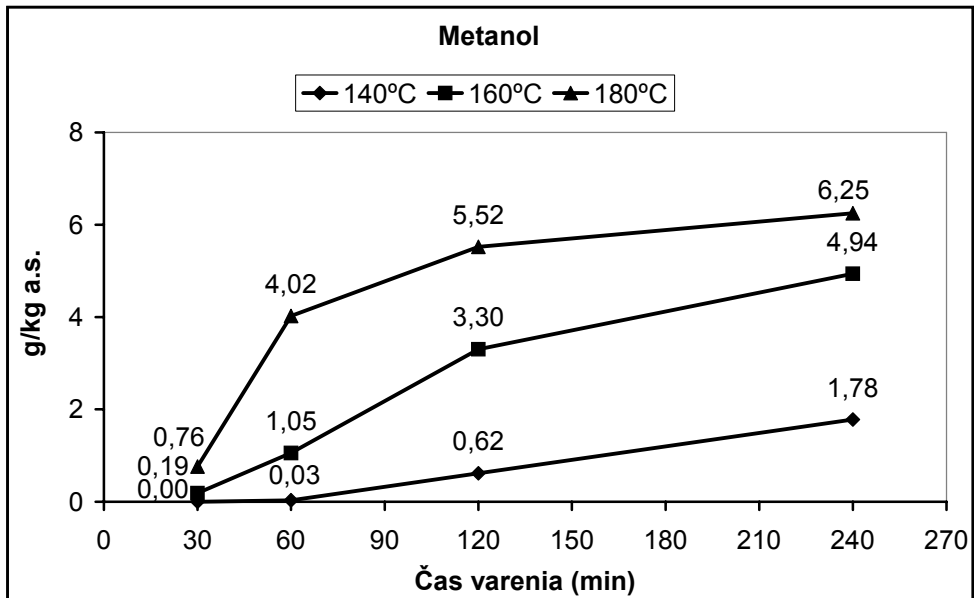
Čas varenia (min)	Teplota (°C)		
	140	160	180
30	3,91	3,70	3,30
60	3,65	3,12	3,00
120	3,32	3,05	2,89
240	2,99	2,96	2,89

Kyslé prostredie hydrolyzátov je spôsobené vznikom tzv. nascentných organických kyselín (mravčia, octová, propiónová ap.), ktoré vznikajú odštiepením jednotlivých funkčných skupín z polysacharidov ale aj rozkladom vznikajúcich monosacharidov. Tieto kyseliny majú významný vplyv na ďalší priebeh hydrolýzy, pretože katalyzujú štiepenie glykozidovej väzby v polysacharidoch. V prvom stupni hydrolýzy sa protón katalyzujúcej kyseliny aduje na voľný elektrónový pár glykozidového kyslíka, neskôr dochádza k rozštiepeniu glykozidovej väzby a k vzniku produktov s nižším polymerizačným stupňom. Metanol, vznikajúci najmä odštiepením metoxylových skupín, je extrémne toxický a ak sa nezískava ako produkt hydrolýzy, treba ho pri ďalšom spracovaní hydrolyzátu odstrániť. Dehydratáciou pentóz vzniká 2-furaldehyd, ktorý je možné za určitých podmienok izolovať a získať ako cenný produkt. Uvedené látky boli stanovené plynovou chromatografiou, ich kalibračné závislosti sú na obr. 1. Z kalibračných závislostí vyplýva, že použitá metóda plynovej chromatografie umožňuje stanovenie sledovaných látok v širokom koncentračnom rozsahu a to bez ich predchádzajúcej derivatizácie, ktorá sa pri analýze uvedených látok niekedy používa. Výsledky analýz prchavých látok sú na obr. 2 – 5.



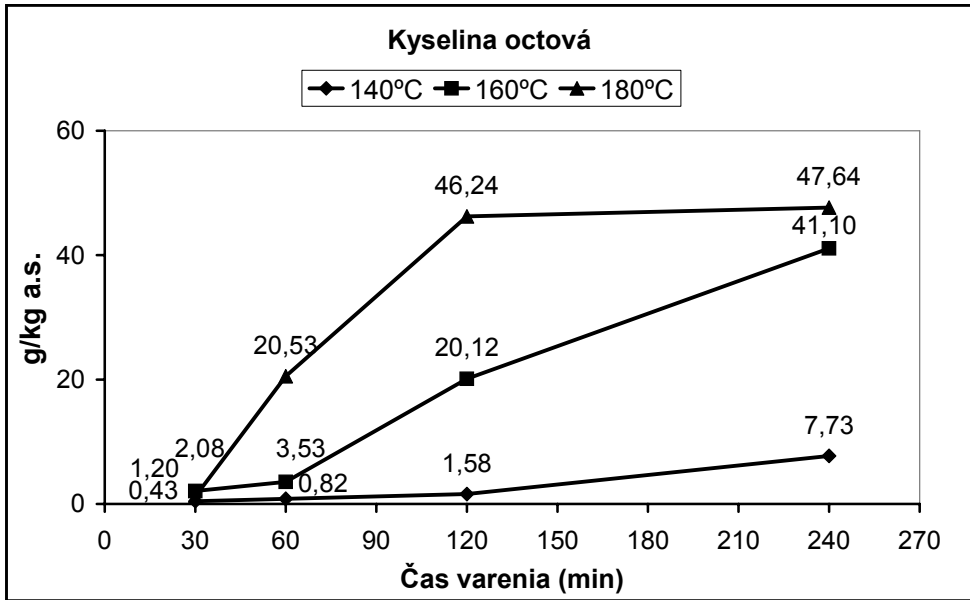
Obr. 1 Kalibračné závislosti prchavých látok (metanol, 2-furaldehyd, kyselina propiónová, kyselina octová)

Fig. 1 Calibration curves of volatile compounds (methanol, furaldehyde, propionic acid, acetic acid)

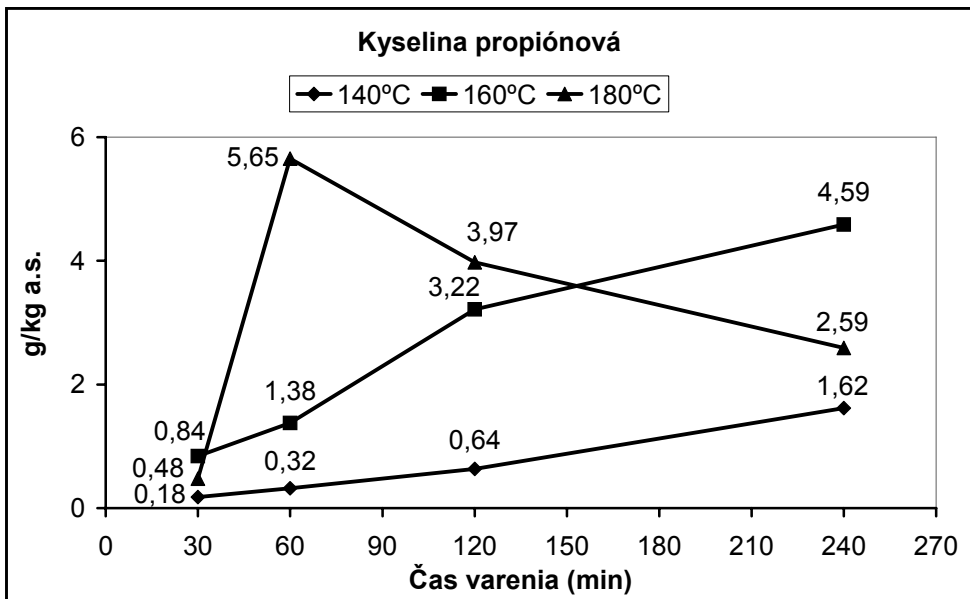


Obr. 2 Množstvá metanolu pri hydrolýze brezového dreva ($\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)

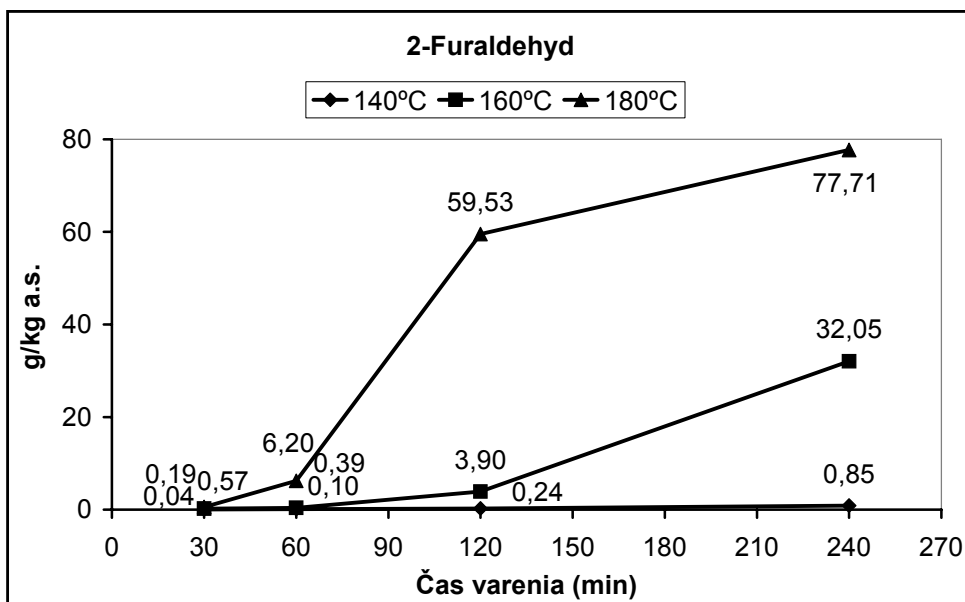
Fig. 2 Amounts of methanol at hydrolysis of birch wood ($\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)



Obr. 3 Množstvá kyseliny octovej pri hydrolýze brezového dreva (g.kg^{-1})
 Fig. 3 Amounts of acetic acid at hydrolysis of birch wood (g.kg^{-1})



Obr. 4 Množstvá kyseliny propiónovej pri hydrolýze brezového dreva (g.kg^{-1})
 Fig. 4 Amounts of propionic acid at hydrolysis of birch wood (g.kg^{-1})



Obr. 5 Množstvá 2-furaldehydu pri hydrolyze brezového dreva ($\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)
 Fig. 5 Amounts of 2-furaldehyde at hydrolysis of birch wood ($\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)

Z nameraných hodnôt prchavých látok v hydrolyzátoch vyplýva, že pri teplote 140 °C prebiehajú v brezovom dreve pomerne malé zmeny a množstvá metanolu, kyseliny propiónovej a 2-furaldehydu sú pomerne malé počas celého hydrolyzného pôsobenia. Množstvo kyseliny octovej prudšie vzrastá po 120 minútach hydrolyzy v dôsledku deacetylácie, ktorá je primárnou reakciou glukurónoxylánov v kyslom prostredí. V listnatých drevinách sa nachádza 3-5 % acetylých skupín ($\text{CH}_3\text{CO}-$), ktoré sa hydrolyzujú za vzniku kyseliny octovej. Kyselina octová katalyzuje hydrolyzu glykozidovej väzby za vzniku oligosacharidov a monosacharidov. Pri teplote 160 °C okrem vzrastu kyseliny octovej dochádza aj k zvyšovaniu množstva 2-furaldehydu, ktorý vzniká dehydratačnými reakciami najmä pentóz, aj keď je známy aj mechanizmus vzniku 2-furaldehydu z hexóz [12]. Pri teplote 180 °C dochádza k postupnej stabilizácii množstva kyseliny octovej, čo je v súlade s výsledkami iných autorov, ktorí pri hydrolyze brezového dreva pri teplote 200 °C pozorovali dokonca pokles kyseliny octovej v hydrolyzátoch [13]. Teplota 180 °C spôsobuje aj výrazný vzrast 2-furaldehydu, tento sa však v poslednej fáze hydrolyzy spomaľuje. Spomalenie vzrastu množstva 2-furaldehydu môže byť spôsobené jeho zapájaním sa do kondenzačných reakcií. Látky stanovené v hydrolyzátoch súvisia s výskytom sacharidov v hydrolyzátoch a priamo ovplyvňujú ich výťažky pri hydrolyze. Kyselina octová pozitívne ovplyvňuje hydrolyzu polysacharidov a zvyšuje výťažky sacharidov. Pri zvyšovaní teploty a pri predĺžení jej pôsobenia dochádza k nežiaducim reakciám, najmä dehydratačným, ktoré spôsobujú rozklad sacharidov. V prípade, že cieľom hydrolyzy je maximálny výťažok sacharidov, je potrebné ich stanoviť v hydrolyzátoch a zistiť maximálne výťažky v závislosti od času a teploty pôsobenia.

ZÁVER

Z experimentálnych výsledkov získaných pri hydrolyze brezového dreva vyplývajú nasledovné závery:

- pri miernych podmienkach hydrolyzy (140 °C) najviac v hydrolyzátoch vzrastá množstvo kyseliny octovej v dôsledku deacetylácie polysacharidov,
- pri teplote 160 °C okrem kyseliny octovej vzrastá aj množstvo 2-furaldehydu, ktorý vzniká dehydratáciou sacharidov,
- pri teplote 180 °C sa množstvo kyseliny octovej stabilizuje a dominantnou látkou v hydrolyzáte je 2-furaldehyd,
- spomalenie vzrastu množstva 2-furaldehydu je spôsobené jeho zapojením sa do kondenzačných reakcií.

LITERATÚRA

1. HORBAJ, P. Energetické využitie biomasy na Slovensku. In *Energia*, ročník 3, číslo 2, 2001. s. 52-55.
2. KOŠÍKOVÁ, B., BUČKO, J. *Biotechnologické a chemické spôsoby využitia rastlinnej biomasy*. TU vo Zvolene, 2002. 196 s. ISBN 80-228-1140-8
3. PASTOREK, Z., KÁRA, J., JEVIČ, P. *Biomasa – obnoviteľný zdroj energie*. FCC PUBLIC, s r.o., Praha, 2004. 288 s. ISBN 80-86534-06-5
4. LAUROVÁ, M., MAMOŇOVÁ M., KUČEROVÁ, V.: *Proces parciálnej hydrolyzy bukového dreva (Fagus sylvatica L.) parením a varením : Vedecké štúdie. 2/2004/A*. Zvolen: Technická univerzita vo Zvolene, 2004. 59 s. ISBN 80-228-1374-5.
5. FISCHER G, SCHRATTENHOLZER L. Global bioenergy potentials through 2050. In *Biomass and Bioenergy*, 20, 2001. s. 151–159.
6. ERICSSON, K., LARS J. NILSSON, J. L. Assessment of the potential biomass supply in Europe using a resource-focused approach. In *Biomass and Bioenergy* 30, 2006. s. 1–15.
7. VÁŇA, J. Trvale udržiteľná výroba bioetanolu. In *Biom.cz* [online]. 2006-05-02 [cit. 2007-05-10]. Dostupné z www: <<http://biom.cz/index.shtml?x=1853105>>. ISSN: 1801-2655.
8. FENGEL, D., WEGENER, G. *Wood. Chemistry, Ultrastructure, Reaction*. Berlin-New York : Walter de Gruyter, 1984. 613 s.
9. GARROTE, G., DOMÍNGUEZ, H., PARAJÓ, J. C. Mild autohydrolysis: an environmentally friendly technology for xylooligosaccharide production from wood. In *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, vol. 74, No. 11, 1999. s. 1101 – 1109.
10. LAUROVÁ M., KUČEROVÁ, V. Parciálna hydrolyza bukového dreva (*Fagus sylvatica* L.) varením. In *Acta Facultatis Xylogologiae*, XLVII, 2005, 2, s. 5-12. ISSN 1336-3824
11. LAUROVÁ, M., KUČEROVÁ, V. Parciálna hydrolyza bukového dreva (*Fagus sylvatica* L.) varením : Časť II. Tvorba deštrukčných produktov sacharidov a lignínu. In *Vybrané procesy pri spracovaní dreva* : Zborník z V. medzinárodného sympózia konaného v dňoch 8.-10. septembra 2004 v Bobrovniku. Zvolen : Technická univerzita vo Zvolene, 2004, s. 76 - 81. ISBN 80-228-1329-X
12. EMSLEY, A. M., STEVENS, G. C. Kinetics and mechanism of the low-temperature degradation of cellulose. In *Cellulose* I, 1994. s. 26-56.
13. SUNDQVIST, B., KARLSSON, O., WESTERMARK, U. Determination of formic-acid and acetic acid concentrations formed during hydrothermal treatment of birch wood and its relation to colour, strength and hardness. In *Wood Science and Technology*, vol. 40, 2006. s. 549 – 561.

SUMMARY

In this paper there is presented the analysis of hydrolysates arising in the birch wood hydrolysis at the temperatures 140, 160 and 180 °C during 30, 60, 120 and 240 min. We observed the decrease of pH values. At the mild conditions of hydrolysis (140 °C), mainly the amount of acetic acid increases due to the saccharides deacetylation. At the temperature 160 °C, except the acetic acid also the amount of 2-furaldehyde arises by the hemicelluloses dehydration. At the temperature 180 °C the amount of acetic acid in the hydrolysate is stabilised and the dominant compound is 2-furaldehyde. The increase of 2-furaldehyde amount is retarded due to its participation in the condensation reactions.

Pod'akovanie

Autori ďakujú agentúre VEGA za finančnú podporu pri riešení projektu 1/3513/06 a agentúre APVV (projekt APVV 0282/06), v rámci ktorých vznikol prezentovaný príspevok.

Adresa autorov:

prof. RNDr. František Kačík, PhD., Ing. Eva Výbohová, PhD.

Katedra chémie a chemických technológií
Drevárska fakulta Technickej univerzity vo Zvolene
T. G. Masaryka 24
960 53 Zvolen
Slovensko

kacik@vsld.tuzvo.sk vybohova@vsld.tuzvo.sk

doc. RNDr. Danica Kačíková, PhD.

Katedra protipožiarnaernej ochrany
Drevárska fakulta Technickej univerzity vo Zvolene
T. G. Masaryka 24
960 53 Zvolen
Slovensko

kacikova@vsld.tuzvo.sk