

SPALOVACIE TEPLA HYDROLYZOVANÉHO BREZOVÉHO DREVA

HEATING VALUE OF HYDROLYSED BIRCH WOOD

Jarmila Geffertová

ABSTRACT

This paper deals with birch wood energy content and main fractions insolated of this wood – lignin, holocellulose and cellulose. Changes of heating value and ash content of hydrolyzed birch wood in comparison to term of hydrolysis were compared too.

By attorning hydrolysis of birch wood on 180 °C for 30, 60, 120 and 240 minutes occurs to partial removing of polysaccharide fraction, what was approved with increase of hydrolysis residue heating value.

Hydrolysis residue contain high lignin portion and after hydrolysis of cellulose residues is suitable for energy utilization.

For complex wood utilization in hydrolysis process is preferable to use fraction method, by which are in leading fractions according to hydrolysis conditions obtaining hemicelluloses monosaccharide.

In the next degree is possible to receive by the cellulose hydrolysis fermentable D-glucose, which can be utilized to spiritus production.

Like residue is hydrolysis lignin, which is suitable for energy utilization because of its high energy content (specified heating value of birch lignin is 25,8 MJ·kg⁻¹).

Key words: birch wood, lignin, polysaccharide, hydrolysis, heating value

ÚVOD

Jedným z možných spôsobov využitia rýchlorastúcich drevín je hydrolyza polysacharidov a ich fermentácia na alkoholové palivá (KAČÍK *et al.* 2007).

Medzi rýchlorastúce dreviny patrí aj breza a jej zastúpenie v lesoch Slovenska je 1,4 % (MP SR 2007). Je to strom nenáročný na pôdu a ekologické podmienky a je ideálny pre rekultiváciu krajiny. Drevo má tvrdé a jeho hustota sa pohybuje v rozmedzí 500–600 kg·m⁻³ v a.s. (POŽGAJ *et al.* 1997). Je vynikajúcim palivom, s veľkou výhrevnosťou, ale horí rýchlo (NOSRETI 2008).

Hydrolyza je základnou reakciou, ktorou sa rastlinné polysacharidy (celulóza, hemicelulózy) degradujú podľa podmienok hydrolyzného procesu (teplota, čas, katalyzátor) na oligoméren až monoméren produkty (KOŠÍKOVÁ, BUČKO 1999).

Listnaté dreviny sú vhodnejšie na hydrolyzu. Ich drevo obsahuje 26–35 % hemicelulózu, z toho 23 až 29 % sú pentózany a 3 až 6 % sú hexózany. Obzvlášť hemicelulózo- podiely listnatého dreva, ktoré obsahujú reaktívne pentózo- stavebné jednotky, je možné hydrolyzovať na monosacharidy alebo na 2-furaldehyd, pričom 90 % celulózovej zložky zostáva v pevnom nezmenenom stave (KOŠÍKOVÁ, BUČKO 2002).

Pri hydrolyze dreva dochádza aj k zmenám lignínu. Štiepia sa predovšetkým éterické väzby v benzyléterických a fenyلكumarových štruktúrach lignínu. Reaktívne medzi produkty hydrolyzy alkyl-aryléterických väzieb v ligníne v kyslom prostredí môžu vstupovať do inter a intramolekulových kondenzačných reakcií, čo vedie k zvýšeniu stupňa zosietenia a k zväčšeniu molekulovej hmotnosti lignínu tvorbou nových kovalentných väzieb medzi atómami uhlíka v makromolekulách lignínu (SOLÁR 2001).

Lignín je z hľadiska fermentácie balastnou zložkou. Technický hydrolyzný lignín ešte obsahuje 5 až 20 % nezhydrolyzovanej celulózy, časť živíc, voskov, tukov, bielkovín, humínových látok z rozkladu sacharidov a anorganických popolovitých zložiek. Výhrevnosť a.s. hydrolyzneho lignínu je 25,85 až 27,19 MJ.kg. V praxi sa hydrolyzne ligníny priamo spaľujú, resp. sa napred zuhoľnia (BUČKO 1995).

V rozsahu 0,1 až 0,8 % sa v našich listnatých drevinách nachádzajú aj rôzne biogénne prvky. Tieto sa v dreve nachádzajú hlavne vo forme rozpustných solí a niektoré z prvkov môžu mať negatívny vplyv na následný proces spracovania hydrolyzátov (GEFFERT *et al.* 1985).

Produkty hydrolyzy sa dajú spracovať početnými chemickými a biochemickými spôsobmi.

Hydrolyzát po zahutnení na cca 50 % môže slúžiť v poľnohospodárstve ako krmivo.

Monosacharidy izolované z hydrolyzátov v kryštalickej forme sú ďalšou surovinou pre potravinársky, farmaceutický a chemický priemysel.

Hydrolyza umožňuje získať z fytomasy skvasiteľné cukry ako štandardný medziprodukt pre výrobu bioetanolu. Získavanie skvasiteľných cukrov z lignocelulóзовých materiálov nie je novinkou. Už v 2. svetovej vojne sa z dreva vyrábala lieh vo veľkokapacitných závodoch s periodicky pracujúcimi hydrolyzačnými reaktormi v Sovietskom zväze, Fínsku, Švédsku, Nemecku aj USA.

Existujú postupy hydrolyzy zriadenými alebo koncentrovanými kyselinami a pri fázovaní procesu (frakčné delenie) je možné oddeliť ľahko hydrolyzovateľné hemicelulózy, ťažko hydrolyzovateľnú celulózu a nehydrolyzovateľný lignín. Ideálnym riešením by bolo odstránenie hemicelulózy (hlavne pentózy) a lignínu pred vlastnou hydrolyzou celulózy, ktorej rozkladom sa získa roztok glukózy vhodný pre výrobu etanolu. Ako suroviny pre hydrolyzný priemysel prichádzajú do úvahy na Slovensku drevo, zberový papier, a iné lignocelulóзовé materiály, ktoré sa však prednostne spracúvajú v iných priemyselných odvetviach (drevospracujúci, celulóзовo-papierenský a energetika) (FORSTHOFFER 2008).

Cieľom práce bolo charakterizovať hydrolyzované brezové drevo z pohľadu energetického potenciálu.

EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

Vzorky brezového dreva na kalorimetrické stanovenie spaľovacieho tepla a popola boli v tvare štiepok a pochádzali zo 62-ročnej brezy bradavičnatej (*Betula Verrucosa* Ehrh.) (LAUROVÁ, MAMOŇOVÁ 2008). Štiepky boli po vodnej hydrolyze, ktorá sa robila pri teplote 180 °C, pri hydromodule 1:4 a v časových intervaloch 30, 60, 120 a 240 minút (LAUROVÁ 2007).

Spaľovacie teplo bolo stanovené v kalorimetrickom systéme C 200 podľa STN ISO 1928 (44 1352).

Použitie hydrolyzované štiepky pre lepšie vzájomné porovnanie boli vysušené do absolútnej sušiny (a.s.).



Obr. 1 Vzorky hydrolyzovaných štiepok
Fig. 1 Samples of hydrolyzed chips

Obsah popola bol stanovený gravimetricky ako zvyšok po spálení vzorky v kalorimetri. Okrem toho boli stanovené spaľovacie teplá hlavných zložiek dreva izolovaných z pilín pôvodnej dreveniny:

- lignín podľa Klasona
- celulóza podľa Seiferta
- holocelulóza podľa Wisea.

Tieto vzorky boli na kalorimetrické stanovenie použité vo forme tabliet.



Obr. 2 Holocelulóza – breza
Fig. 2 Holocellulose – birch



Obr. 3 Lignín - breza
Fig. 3 Lignin - birch

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Obsah jednotlivých zložiek dreva závisí od viacerých faktorov – druh dreveniny, lokalizácia miesta odberu vzorky, pôdne a klimatické podmienky, zmeny počas izolácie rôznymi metódami a i.

Publikované výsledky chemickej analýzy pôvodného brezového dreva (LAUROVÁ, MAMOŇOVÁ 2008) sú uvedené v tab. 1.

Tab. 1 Chemické analýzy brezového dreva (Laurová, Mamoňová 2008)

Tab. 1 Chemical analysis of birch wood

| Drevina | Vodný extrakt [%] | Etanol-toluénový extrakt [%] | Celulóza [%] | Holocelulóza [%] | Lignín [%] |
|-----------------------|----------------------|------------------------------------|-----------------|---------------------|---------------|
| Breza bradavičnatá | 4,69 | 3,48 | 37,14 | 86,76 | 17,81 |

Hodnoty spaľovacieho tepla izolovaných zložiek brezového dreva (lignínu, celulózy a holocelulózy) sú uvedené v tab. 2.

Tab. 2 Spaľovacie teplo hlavných zložiek brezového dreva
Tab. 2 Heating value of main birch wood fractions

| Vzorka | Spaľovacie teplo [MJ·kg ⁻¹] |
|--------------|--|
| Lignín | 25,80 |
| Celulóza | 17,37 |
| Holocelulóza | 17,84 |

Z nameraných výsledkov spaľovacieho tepla je zrejme, že polysacharidické zložky brezového dreva majú nižší energetický obsah ako aromatický lignín. Spaľovacie teplo lignínu bolo až 25,80 MJ·kg⁻¹, čo je takmer 1,5 krát viac ako spaľovacie teplo celulózy. Rozdiel medzi spaľovacím teplom celulózy a holocelulózy bol len 0,47 MJ·kg⁻¹.

Namerané hodnoty spaľovacieho tepla dobre korešpondujú s údajmi iných autorov. KÁRA (1997), uvádza pre lignín 25,5 MJ·kg⁻¹ a pre celulózu 18,8 MJ·kg⁻¹, WHITE (1987) stanovil pre lignín 25,6 MJ·kg⁻¹ a pre celulózu a hemicelulózy 18,6 MJ·kg⁻¹ a TILLMAN (1978) pre holocelulózu 17,5 MJ·kg⁻¹ a pre lignín 26,7 MJ·kg⁻¹.

Energetický potenciál dreva závisí predovšetkým od jeho vlhkosti a chemického zloženia. Pre ihličnaté dreviny, ktoré majú vyšší obsah lignínu (do 36 %) a obsahujú živice zvyšujúce výhrevnosť dreva, uvádza DZURENDA (2005) spaľovacie teplo pre drevo borovice 21,3 MJ·kg⁻¹, jedle 20,4 MJ·kg⁻¹ a smreka 20,1 až 20,6 MJ·kg⁻¹. Vysokú hodnotu spaľovacieho tepla uvádza aj pre brezu bielu (22,2 MJ·kg⁻¹). Vysoká hodnota spaľovacieho tepla bola stanovená aj pri brezovej kôre (24,0 MJ·kg⁻¹ a.s.) (GEFFERTO VÁ 2008).

Negatívny vplyv vlhkosti na hodnotu spaľovacieho tepla sa prejavil pri vzorke laboratórne skladovaného brezového dreva (tab. 3). Vlhkosť 6,48 % sa prejavila znížením spaľovacieho tepla o 1,18 MJ·kg⁻¹.

S predlžujúcou sa hydrolýzou dochádza v dôsledku solvolytických, peelingových a termolytických reakcií k zníženiu obsahu hemicelulóz a ich hlbokoj depolymerizácii, čo sa prejavuje znížením mechanickej pevnosti drevných štiepok aj zmenami optických vlastností (SOLÁR 2001). Farebné zmeny sledovaných vzoriek hydrolyzovaného brezového dreva možno vidieť na obr. 1.

Tab. 3 Spaľovacie teplo brezového dreva
Tab. 3 Birch wood heating value

| Drevina | Vlhkosť [%] | Spaľovacie teplo [MJ·kg ⁻¹] | Popol [%] |
|---------------|----------------|--|--------------|
| Breza - drevo | 6,48 | 18,32 | 0,10 |
| | 0 | 19,50 | 0,11 |

Hodnoty spaľovacieho tepla a obsahu popola vysušených (a.s.) brezových štiepok hydrolyzovaných pri 180 °C v časových intervaloch 30, 60, 120 a 240 minút sú uvedené v tab. 4.

Tab. 4 Spaľovacie teplo a popol hydrolyzovaného brezového dreva
Tab. 4 Heating value and ash content of birch wood

| Vzorky dreva po hydrolyze | Spaľovacie teplo [MJ·kg ⁻¹] | Popol [%] |
|---------------------------|--|--------------|
| 30 min | 18,78 | 0,05 |
| 60 min | 19,28 | 0,05 |
| 120 min | 20,13 | 0,03 |
| 240 min | 21,41 | 0,02 |

Zníženie hodnoty spaľovacieho tepla (z 19,50 MJ·kg⁻¹ na 18,78 MJ·kg⁻¹) v počiatočných fázach hydrolyzy (po 30 minútovej vodnej hydrolyze pri 180 °C) súvisí aj s odstránením extraktívnych látok rozpustných vo vode. Podľa prác WHITE (1986) extraktívne látky zvyšujú výhrevnosť dreva.

Horúcou vodou sa do hydrolyzáta okrem nízkomolekulových frakcií hemicelulóz dostávajú aj drevné gummy, pektíny, slizy, škrob, triesloviny, cyklitoly a minerálne zlúčeniny (MELCER *a i.* 1977, BLAŽEJ *a i.* 1975). Tým vlastne dochádza k zníženiu spaľovacieho tepla oproti vzorke pôvodného dreva (tab.3).

S predlžujúcou sa dobou hydrolyzy dochádza k ďalšiemu odbúraní hlavne hemicelulózového podielu dreva prípadne časti amorfného podielu celulózy.

Tým, že sa v dreve v dôsledku hydrolyzy znižuje obsah holocelulózového podielu s nižším energetickým obsahom (tab. 2), zvyšuje sa relatívny obsah lignínu vo vzorkách drevných štiepok, čo sa následne prejaví zvyšovaním hodnôt spaľovacieho tepla (tab. 4).

K podobným záverom dospel aj PAJTÍK a LADOMERSKÝ (1995), ktorí pri výrobe furaldehydu uvádzajú zvýšenie výhrevnosti lignocelulózového zvyšku na 21,4 MJ·kg⁻¹ z 18,0 MJ·kg⁻¹.

Vzhľadom na to, že spaľovacie teplo vzoriek brezového dreva po 240 minútovej hydrolyze pri 180 °C malo hodnotu 21,4 MJ·kg⁻¹ a spaľovacie teplo izolovaného lignínu bolo 25,8 MJ·kg⁻¹ (tab. 2), možno predpokladať, že vzorka obsahuje ešte prevažnú časť nezhydrolyzovanej kryštalickej celulózy.

Pri analýze hydrolyzátoz brezového dreva LAUROVÁ (2007) uvádza dominantné zastúpenie D-xylózy, L-arabínózy, D- glukózy a v menšej miere L-ramnózy, D-ribózy, D-manózy a D-galaktózy, čo svedčí o odstránení hemicelulózového podielu a pri hlbšej hydrolyze časti amorfného podielu celulózy.

Z klesajúcich hodnôt obsahu popola je vidieť, že prevažná časť anorganických látok nachádzajúcich sa v dreve prechádza v priebehu hydrolyzy do hydrolyzátoz, čo môže ovplyvniť ich ďalšie spracovanie.

ZÁVER

Na základe stanovených hodnôt spaľovacieho tepla brezového dreva možno konštatovať, že:

- spaľovacie teplo polysacharidických zložiek je cca 1,5-krát nižšie ako spaľovacie teplo lignínu
- prehľbujúcou sa hydrolyzou relatívne rastie obsah lignínu v hydrolyzovanom zvyšku a to sa prejaví rastom jeho spaľovacieho tepla.

Pre komplexné využitie dreva v procese hydrolyzy je výhodnejší frakčný postup, pri ktorom sa v počiatočných frakciách podľa podmienok hydrolyzy získajú hemicelulózové monosacharidy.

V ďalšom stupni zhydrolyzovaním celulózy možno získať priamo skvasiteľnú D-glukózu, použiteľnú na výrobu liehu.

Zostatkom je hydrolyzovaný lignín, ktorý pre svoj pomerne vysoký energetický obsah (stanovené spaľovacie teplo pre brezový lignín 25,8 MJ·kg⁻¹) je vhodný na energetické zužitkovanie.

LITERATÚRA

- BLAŽEJ, A. a i. 1975. *Chémia dreva*. 1. vyd. Bratislava: Alfa, 221 s.
- BUČKO, J. 1995. *Hydrolyzálne procesy*. Zvolen: TU Zvolen, 116 s. ISBN 80-228-0462-2
- DZURENDA, L. 2005. *Spaľovanie dreva a kôry*. Zvolen: TU vo Zvolene, s.124, ISBN 80-228-1555-1
- FORSTHOFFER, J. 2008. Technológia hydrolyzy drevnej suroviny ako medziproces pre výrobu bioetanolu. In *Papír a celulóza. Udržateľný rozvoj celulózo-papírenského priemyslu*, Brno (CD)
- GEFFERT, A., BUČKO, J., KAČÍK, F. 1985. Podiel niektorých biogénnych prvkov vo vybraných drevinách z rôznych oblastí Slovenska. In *Acta Facultatis Ecologiae*, (5): 179–183, ISSN 1336-300-X
- GEFFERTOVÁ, J. 2008. Odpady ako doplnkové palivo. In *Kokviem ku grantovej úlohe č. 1/3513/06 „Termické, chemické a biotechnologické spôsoby využitia vybraných druhov biomasy na energetické a chemické účely“*. Zvolen: TU Zvolen, 2008. (CD) ISBN 978-80-228-1948-0
- KAČÍK, F., VÝBOHOVÁ, E., KAČÍKOVÁ, D. 2007. Vznik prchavých látok pri hydrolyze brezového dreva. In *Acta Facultatis-Xylologiae*, XLIX(2): 39–46, ISSN 1336-3824
- KÁRA, J., SRÁMEK, V., HUTLA, P., STEJSKAL, F., KOPICKÁ, A. 1997. *Využití biomasy pro energetické účely*. 1.vyd. Praha: CEA.
- KOŠÍKOVÁ, B., BUČKO, J. 1999. *Biotechnologie a využitie biomasy*. 1. vyd. Zvolen: TU, 162 s. ISBN 80-228-0862-8
- KOŠÍKOVÁ, B., BUČKO, J. 2002. *Biotechnologické a chemické spôsoby využitia rastlinnej biomasy*. 1. vyd. Zvolen: TU. 196 s. ISBN 80-228-1140-8
- LAUROVÁ, M. 2007. Parciálna hydrolyza brezy bradavičnatej (*Betula verrucosa* Ehrh.) Časť 1 Stanovenie monosacharidov v hydrolyzátoch. In: *Vybrané procesy pri spracovaní dreva*. Zvolen: TU vo Zvolene, s. 1–6 (CD), ISBN 978-80-228-1768-4
- LAUROVÁ, M., MAMOŇOVÁ, M. 2008. Chemické zloženie rýchlorastúcich drevín vyskytujúcich sa na území SR. In *Zem v pasci? 2008 Analýza zložiek životného prostredia*. Zvolen: TU vo Zvolene, s. 321–328 (CD), ISBN 978-80-228-1848-3
- MELCER, I. a i. 1977. *Analytická chémia dreva*. 1. vyd. Bratislava: Alfa, 1977. 326 s.
- MINISTERSTVO PŔODOHOSPODÁRSTVA SR 2007. *Správa o lesnom hospodárstve v SR 2007 – Zelená správa*. Bratislava, 1. vyd. 164 s. ISBN 978-80-8093-018-9
- NOSRETI, D. 2008. Dřevo, dřeviny, dřevnaté rostliny a jejich využití, část II, dostupné z www: http://www.darius.cz/ekolog/mater_drevo_2.html, citované 05.11.2002.
- PAJTÍK, J., LADOMERSKÝ, J. 1995. Využitie lignocelulózoých surovín na výrobu furaldehydu a energie. In *Biomass and Energy. Research – Development - Possibilities in Slovakia and Europe*. Zvolen: Lesoprojekt. s. 98–99, ISBN 80-967420-1-9
- POŽGAJ, A., CHOVANEC, D., KURJATKO, S., BABIAK, M. 1997. *Štruktúra a vlastnosti dreva*. 2. vyd. Bratislava: Príroda. 485 s. ISBN 80-07-00960-4
- SOLÁR, R. 2001. *Chémia dreva*. 1. vyd. Zvolen : TU. 101 s. ISBN 80-228-1007-X
- STN ISO 1928 (44 1352):2003, Tuhé palivá. Stanovenie spaľovacieho tepla kalorimetrickou metódou v tlakovej nádobe a výpočet výhrevnosti.
- TILLMAN, D. A. 1978. *Wood as an Energy Resource*. New York: Academic Press. 252 s. ISBN 0-12-691-260-2
- WHITE, R. 1986. Effect of lignin content and extractives on the higher heating value of wood. In *Wood and Fiber Science*. 19(4): 446–452, ISSN 0735-6161

Pod'akovanie

Autor ďakuje agentúre VEGA za finančnú podporu pri riešení projektov 1/0385/08 a 1/0490/09, v rámci ktorých vznikol prezentovaný príspevok.

Adresa autora:

Ing. Jarmila Geffertová, PhD.
Katedra chémie a chemických technológií
Drevárska fakulta Technickej univerzity vo Zvolene
T. G. Masaryka 24
960 53 Zvolen
Slovensko
email: jgeffert@vsld.tuzvo.sk

