

Utekočinjen les in njegova uporaba

Liquefied wood and its application

avtorica prof. dr. **Vesna TIŠLER**, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo, Rožna dolina, C. VIII/34, 1000 Ljubljana

izvleček/Abstract

Opisani so postopki pridobivanja utekočinjenega lesa pri normalnem tlaku in povišani temperaturi. Najpomembnejša sta utekočinjenje s polihidričnimi alkoholi in utekočinjenje s fenolom. Oba postopka zahtevata uporabo katalizatorjev, ki se lahko med seboj zelo razlikujejo. Kombinacija utekočinjenega lesa in predvsem umetnih smol vodi do nastanka novih fenolnih in epoksi smol ter do sedaj nepoznatih poliuretanskih pen.

Described are procedures of liquified wood production at normal pressure and higher temperatures. The most important ones are liquifieving with polyhidric alcohols and liquifieving with phenol. Both procedures demands usage of different catalysators. Combination of liquified wood and resins leads us to forming new phenol and epoxi resins and up to now unknown polyurethanic foames.

Ključne besede: utekočinjen les, polihidrični alkoholi, fenolne smole

Keywords: liquefied wood, polyhidric alcohols, phenol resins

1. UVOD

Če les segrevamo brez pristopa kisika, se njegova razgradnja pričinja pri 270 °C do 280 °C, ko nastopijo ekso-termne reakcije. Nad 380 °C s suho destilacijo lesa pridobimo predvsem očetno kislino, metanol, katran in plinske produkte. Preostanek je oglje. Pri segrevanju do 400 °C na ta način pridobimo iz smrekovega lesa 34,2 % oglja, 3,6 % očetne kisline, 1,7 % metanola, 15,6 % katrana in 15,2 % plinov. Tako lahko rečemo, da pri pirolitski razgradnji lesa dobimo tekočo frakcijo, čeprav je glavni namen karbonizacija in nastanek oglja (1).

Če pogoje spremenimo in les v ustreznem topilu in v vodikovi atmosferi segrejemo na 250 °C - 400 °C pri tlaku 280 barov se ob uporabi katalizatorjev utekočini. Tekoči les vsebuje poleg plinov težka olja, velik delež ogljikovodikov in fenolov. V drugi polovici 20. stoletja je bilo objavljeno mnogo raziskav, ki opisujejo utekočinjenje lesa pod sorodnimi, vendar vedno zahtevnimi pogoji. Tako je uspelo pri 230 barih in v temperaturnem območju med 150 - 360 °C utekočiniti 94,1 % topolovine in 82,5 % smrekovine(2). Nekateri so ta postopek imenovali kar "oljenje", saj so bila najpo-

membnejši produkt olja, ki lahko rabijo kot izhodna surovina za pridobivanje raznih petrokemičnih proizvodov in lahko rabijo kot nadomestek naftnih derivatov (3).

Zaradi velikih problemov, ki jih povzroča oskrba z nafto v svetovnem merilu, so se tudi raziskave utekočinjenja lesa vedno bolj množile. Že ves čas so pri tem delu najuspešnejši Japonci, verjetno zaradi pomanjkanja lastnih surovin in želje po čim bolj učinkoviti izrabi tistih virov, ki so na razpolago. Zato so raziskave usmerjene v predelavo lesnih ostankov kot tudi drugih materialov, ki pomenijo odvečno biomaso.

2. UTEKOČINJENJE

2.1. Utekočinjenje s polihidričnimi alkoholi

Najpogosteje opisana metoda utekočinjenja lesa s polihidričnimi alkoholi je ta, da lesne sekance ali lesno moko utekočinimo pri 150 °C v 15 minutah. Kot reagent za utekočinjenje uporabimo polieten glikol s povprečno molsko maso 400 in glicerol. Kot katalizator je uporabljena žveplova (VI) kislina (4).

Pogoje utekočinjenja so različni raziskovalci spreminjali tako, da je mogoče utekočinjenje lesa tudi pri 250 °C in v časovnem intervalu 15 do 180 minut z uporabo polihidričnih alkoholov, kot sta 1,6 heksandiol in 1,4 butandiol, ter glicerola kot tudi z hidrokso etri, kot so npr. dieten glikol, trieten glikol in polieten glikol.

Utekočinjenje poteka pri normalnem tlaku z uporabo organskih topil in kislinskih katalizatorjev. V ta namen so preizkusili že fenolsulfonsko kislino, H₂SO₄, H₃PO₄, HCl, in oksalno kislino.

Ko so ugotavljali izkoristek, so spoznali, da je na ta način mogoče utekočiniti do 70 % izhodne surovine. Utekočinjenje pretvarja komponente lesa v reaktivne molekule, in sicer zaradi razgradnje in reakcij s polioli.

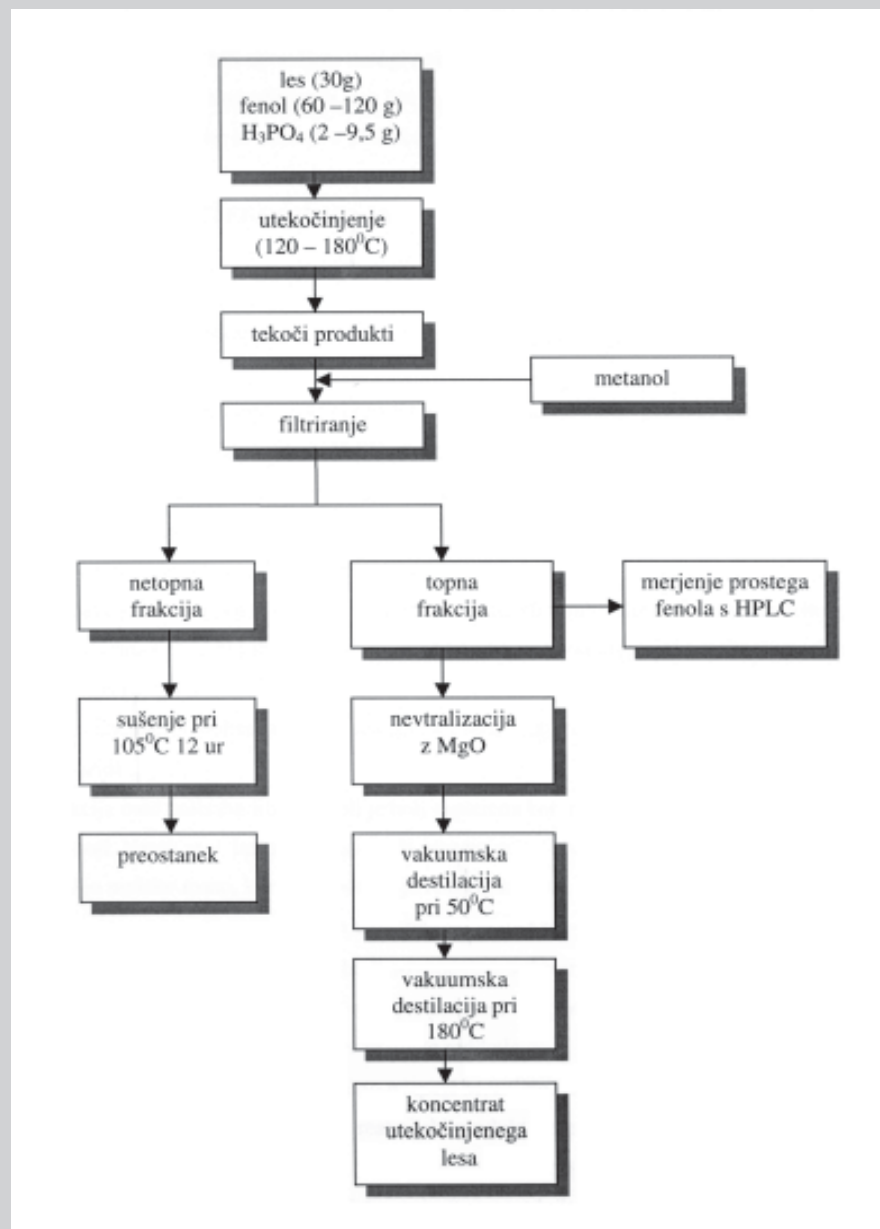
Negativen pojav so ponovne kondenzacije že razgrajenih komponent lesa, ki potekajo ob uporabi katalizatorja. Zaradi tega je težko dobiti tekočino z visoko vsebnostjo utekočinjenega lesa.

Po drugi strani je utekočinjenje škroba dosti bolj enostavno in koncentracija utekočinjenega škroba je bistveno višja. Zato nekateri avtorji predlagajo kombinacijo utekočinjenja obeh izhodnih surovin tj. lesa in škroba (5).

Na splošno so postopki utekočinjenja lesa s polioli enostavni. Njihova izvedba ni zahtevna, saj ne potrebujemo visokih tlakov niti zelo visokih temperatur, kar delo bistveno olajša.

2.2. Utekočinjenje s fenoli

Utekočinjenje lesa s fenoli uspešno poteka v alkalnem mediju. NaOH je v primerjavi s številnimi anorganskimi solmi, ki so jih tudi preizkusili, najboljši katalizator. Nekateri avtorji trdijo, da je ta način utekočinjenja ugodnejši, ker uporabljene kemikalije ne vplivajo v tolikšni meri na onesnaževanje okolja in ne povzročajo koro-



□ Slika 1. Shema priprave utekočinjenega lesa s fenolom (7)

zije na kovinskih delih naprav. Poleg lesa je s fenoli mogoče utekočiniti tudi celulozo, bombaž in juto (6).

V literaturi je opisan postopek utekočinjenja lesa pri 250 °C. Potreben čas je 1 ura. Ugotovili so, da je za uspešno utekočinjenje potrebno ugotoviti pravilna razmerja med količinami lesne moke, fenola in NaOH. Druga metoda utekočinjenja lesa s fenolom je z uporabo H₃PO₄ kot katalizatorja. Slika 1 prikazuje shemo, po kateri je mogoče v laboratoriju pridobiti koncentrat utekoči-

njenega lesa (7).

Na osnovi te sheme so bili opravljeni mnogi poizkusi. Ugotovili so, da je H₃PO₄ bistveno šibkejši katalizator pri utekočinjenju lesa kot H₂SO₄. Preučili so pogoje utekočinjenja in dobili nekatere uporabne in zanimive podatke.

3. MEHANIZEM UTEKOČINJENJA

Mehanizem utekočinjenja lesa in sorodnih spojin še vedno ni popolnoma

pojasnjen, čeprav so dokazane nekatere hipoteze.

- Utekočinjenje polisaharidov, ki je glavnina lesne mase, poteka z alkoholi oziroma fenolom ob uporabi H_2SO_4 z alkoholizo ali fenolizo glukozidne vezi.
- Ob uporabi alkoholov se anomerne hidroksilne skupine reducirajočih končnih skupin ali tiste iz proste glukoze protonirajo in alkoholirajo tako, da nastane isti glikozid kot pri alkoholizi, ki je bila predhodno omenjena.
- Hitrost utekočinjenja polisaharidov zavisi od lastnosti topila. Utekočinjenje amorfnega polisaharida, kot je škrob, je zelo hitro, medtem ko je utekočinjenje kristalinične celuloze dosti počasnejše.
- Pri utekočinjenju polisaharidov z alkoholi ali fenoli najprej nastanejo ustrezni glukozidi.
- Reakcija med polisaharidi in fenoli je bolj zapletena kot reakcija med polisaharidi in alkoholi. Vzrok je v lastnostih fenola. Ob njegovi uporabi nastanejo substance z višjo molsko maso, kar tudi podaljšuje reakcijske čase.
- Mehanizem utekočinjenja lignina ob uporabi fenola so preučevali s kislinskimi katalizatorji kot tudi brez njih. Izbrali so modelno substanco, in sicer gvajacil-glicerol(-gvajacil eter GG). Ugotovili so, da GG pri povišani temperaturi brez katalizatorja homolitsko razpade v različne radikale.
- Ocetna kislina kot katalizator močno pospeši homolizo. Če jo dodamo modelni substanci GG, reakcija poteka že pri $150\text{ }^\circ\text{C}$; reakcijski produkti so podobni tistim, ki jih dobimo pri visoki

temperaturi brez katalizatorja.

Če kot katalizator uporabimo H_2SO_4 , nastopajo razgradne reakcije in kondenzacijske reakcije razgradnih produktov z dodanim fenolom (5).

4. UPORABA

4.1. Utekočinjen les-fenol formaldehidne smole

Če les utekočinimo s fenolom v kislem mediju in mu dodamo formaldehid, dobimo odlično novolak smolo. Prednost te sinteze je, da formaldehid deluje tako, da v smoli nima nezreaganega fenola. Obnašanje teh smol je v tekočem stanju podobno obnašanju komercialne novolak smole. Mehanske lastnosti utrjenih produktov iz utekočinjenega lesa fenol-formaldehidnih smol celo prekašajo komercialne fenolne smole (8).

Utekočinjenje lesa s fenolom v alkalnem mediju vodi do tega, da v reakcijski zmesi ostane velika količina nezreaganega fenola. Lastnosti smol se zelo spreminjajo odvisno od razmerij med fenolom in vodno raztopino NaOH. Če vsebujejo več fenola, imajo nižjo molsko maso in tališče, vendar boljše mehanske lastnosti (9).

Nekateri raziskovalci so ugotovili, da imajo fenolna lepila izdelana iz petih delov lesnih sekancev in dveh delov fenola enake lepilne lastnosti kot komercialna fenolna lepila. Lepljenje furnirja debeline 1 mm je potekalo v stiskalnici 30 sekund pri temperaturi od $120\text{ }^\circ\text{C}$ do $130\text{ }^\circ\text{C}$. Uporabljena temperatura stiskanja je bila lahko vsaj $15\text{ }^\circ\text{C}$ nižja, kot je predpisana za komercialna lepila (5).

4.2. Utekočinjen les - epoksi smole

Kadar utekočinjen les reagira z epoksi spojinami, dobimo nove vrste smol. Preučili so pogoje utrjevanja in last-

nosti dobljenih produktov. Za preučevanje so izbrali kot epoksi komponente tetraeten glikol diglicidil eter (TEGDGE), dieten glikol diglicidil eter (DEGDGE) in eten glikol diglicidil eter (EGDGE) kot tudi diglicidil eter bisfenola A (DGEBA). Utrjevalec je bil trieten tetramin (TETA). Pod pogoji, ki so jih spreminjali, so dobili smole, za katere so ugotovili, da se njihove lastnosti izboljšajo s povišanjem deleža utekočinjenega lesa (10). Sorodne ugotovitve veljajo za smole, ki so jih pridobili namesto iz lesa iz lignina. V tem primeru so uporabili lignin, ki je stranski produkt pridobivanja celuloze po sulfatnem postopku. Lignina niso utekočinili, pač pa le raztopili v 1 % raztopini NaOH pri $60\text{ }^\circ\text{C}$, mešali z epoksi spojinami in dodali utrjevalec (11).

V obeh navedenih primerih so na teflonskih ploščah izdelali utrjene filme, katerih obstojnost so nato preizkusili v topilih, kot sta DMF in aceton, in ugotavljali temperaturno odvisnost njihovih visokoelastičnih lastnosti. Na omenjena načina so pridobili celo paleta, do sedaj še nepoznanih smol z različnimi lastnostmi in s tem z različnimi možnostmi za njihovo uporabo (12).

4.3. Utekočinjen les - poliuretanske pene

Iz utekočinjenega lesa iglavcev in listavcev je uspela izdelava trpežnih pen z gostoto okoli $0,04\text{ g/cm}^3$, ki kažejo zadovoljivo vračanje v prvotno obliko po deformaciji. Komponente lesa niso le vmešane v penaste mehurčke, pač pa igrajo važno vlogo pri doseganju dimenzijske stabilnosti pen (5).

Poliuretanske pene te vrste so bile opisane že v osemdesetih letih prejšnjega stoletja, ko so za njihovo izdelavo uporabili eterificiran in esterifi-

ciran les v polihidričnih alkoholih ali bisfenolu A (13). Za uspešno uporabo je bil potreben podroben študij obnašanja utekočinjene biomase v različnih topilih. Preučevali so topnost utekočinjenega lesa in utekočinjenega škroba v dioksanu, tetrahidrafuranu, acetonu, metanolu, etenglikolu in vodi ob uporabi H_2SO_4 . Optimum so dosegli z zmesjo dioksan-voda v razmerju 8:2. (14)

Kasneje so iz utekočinjenega škroba in difenilmetan dizocianata pridobivali pene z odprtimi porami. Te pene so v nekaj minutah absorbirale do 2000 ut. % vode. Vodo je bilo mogoče hitro odstraniti ob le malo spremenjenih mehanskih lastnostih pen (15).

5. DOMAČE RAZISKAVE

V hudi mednarodni konkurenci je bil na Biotehniški fakulteti, Oddelku za lesarstvo, v Ljubljani na podlagi Zakona o raziskovalni dejavnosti, Pravilnika o financiranju in sofinanciranju mednarodnega znanstvenega sodelovanja Republike Slovenije, Memoranduma o soglasju o znanstvenem sodelovanju med Ministrstvom za šolstvo, znanost in šport in Japonskim združenjem za vzpodbujanje znanosti z dne 6. 4. 2001, Javnega razpisa za sofinanciranje skupnih raziskovalnih projektov in strokovnih srečanj z Japonsko in sklepa ministrstva št. 1194/2001 z dne 20. 9. 2001 odobren dvoletni projekt, ki obravnava utekočinjen les. Po programu je bilo prvo leto skupnega projekta namenjeno predvsem metodam utekočinjenja lesa. Delo je potekalo na Biotehniški fakulteti, Oddelek za lesarstvo, Ljubljana in v razvojno-raziskovalnih laboratorijih podjetja Fenolit d.d., Borovnica. Utekočinili smo različne izhodne snovi, in sicer bukovo moko, kostanjev izluženelec, smrekovo skorjo. Vsi omenjeni materiali pomenijo za Slovenijo zanimivo odpadno surovino. Na začet-

ku smo se osredotočili predvsem na utekočinjenje s polihidroksi alkoholi in ugotavljali izkoristek utekočinjenja glede na dodatek glicerola. Utekočinjenje je potekalo v kislem mediju.

V drugi polovici prvega leta smo pozkusili še z utekočinjenjem lesa s fenolom. Za ta način smo se odločili po daljši razpravi z našim sodelavcem z japonske strani prof. dr. Bunichirom Tomito, z Univerze v Tsukubi, ki je bil v juliju 2001 tudi pri nas.

Pregledali smo dosedanje rezultate in primerjali naše in njihove raziskave. Ugotovili smo, da na obeh straneh poskušamo čim bolj učinkovito izrabiti lesno biomaso in pridobiti komercialno zanimive izdelke. Našim japonskim sodelavcem je že uspelo iz njihovih utekočinjenih lesov iglavcev izdelati nove lesnopolietanske pene, kar nas še čaka.

V raziskovalno delo so bili z Biotehniške fakultete, Oddelka za lesarstvo, v Ljubljani vključeni štirje diplomanti univerzitetnega študija lesarstva. Prvi je že zagovarjal svoje diplomsko delo z naslovom "Priprava in uporaba utekočinjenega lesa" (16). Drugi kandidat je pred zagovorom dela "Utekočinjenje lesa in skorje s polihidroksi alkoholi", druga dva končujeta s poizkusi in se ukvarjata s pisanjem svojih del.

Poudariti moramo, da nam je pri delu ves čas zvesto stal ob strani Fenolit d.d. z laboratorijsko opremo, kadri in ustreznimi kemikalijami. Brez njihove pomoči bi bila izvedba projekta zelo okrnjena. Tako na primer ne bi uspeli pridobiti številnih FTIR spektrov, ki smo jih v nadaljevanju skupno interpretirali.

V drugem letu raziskave se v delo bolj intenzivno vključuje TANIN, Sevnica, kjer si skupaj prizadevamo za utekočinjenje njihovega kostanjevega izlu-

ženca v industrijskem merilu in predelavo v uporabne proizvode.

Na splošno lahko sklenemo, da nam je že uspelo pridobiti nekatere, do sedaj še nepoznane nove materiale, ki jih nameravamo v nadaljevanju podrobno testirati in ugotoviti optimalne pogoje njihovega pridobivanja. □

literatura

- Emrich, W.:** Handbook of charcoal making, D. Reidel Publishing company, Dordrecht, 1987
- Fengel, D.; Wegener, G.:** Wood Chemistry, Ultrastructure, Reactions, Walter de Gruyter, Berlin, 1989
- Goldstein, I.:** Organic chemicals from biomass, CRC Press, Boca Raton, 1981
- Kurimoto, Y.; Doi, S.; Tamura, Y.:** Species effects on wood-liquefaction in polyhydric alcohols, *Holzforschung*, 53 (1999) 617-622
- Shirashi, N.; Yoshioka, M.:** Liquefaction of wood and its application, *Sci. Technol. Polym. Adv. Mater. Proc. Int. Conf. Front. Polym. Adv. Mater.*, 4 th, Meeting Date 1997, 699 - 707, Edited by: Prasad, Paras N. Plenum: New York, 1998.
- Alma, M.H.; Maldas, D.; Shirashi, N.:** Liquefaction of several biomass wastes into phenol in the presence of various alkalis and metallic salts as catalysts, *Journal of polymer engineering*, 18. 3. 1998
- Lin, L.; Yoshioka, M.; Yao, Y.; Shirashi, N.:** Preparation and properties of phenolated wood phenol formaldehyde cocondensed resin, *Journal of Applied Polymer Science*, 58 (1995) 1297 - 1304
- Lin, L.; Yoshioka, M.; Yao, Y.; Shirashi, N.:** Liquefaction of wood in the presence of phenol using phosphoric acid as a catalyst and the flow properties of the liquefied wood, *Journal of Applied Polymer Science*, 52 (1994) 1629-1636
- Maldos, D.; Shirashi, N.:** Liquefaction of wood in the presence of phenol using sodium hydroxide as a catalyst and some of its characterizations, *Polym.-Plast. Technol. Eng.*, 35 (1969), 6, 917-933
- Kobayashi, M.; Tukamoto, K.; Tomita, B.:** Application of liquefied wood to a new resin system - Synthesis and properties of liquefied wood/epoxy resins, *Holzforschung*, 54 (2000) 93-97
- Nonaka, Y.; Tomita, B.; Hatano, Y.:** Synthesis of lignin/epoxy resins in aqueous systems and their properties, *Holzforschung*, 51 (1997) 193-187
- Tomita, B.:** ustne informacije
- Shirashi, N.; Onadera, S.; Ohtani, M.; Musumoto, T.:** Dissolution of etherified or esterified wood into polyhydric alcohols or bisphenol A and their application in preparing wooden polymeric materials, *Mokuzai Gakkaishi*, 31 (1985) 5, 418-420
- Yao, Y.; Yoshioka, M.; Shirashi, N.:** Soluble properties of liquefied biomass prepared in organic solvents I. The soluble behaviour of liquefied biomass in various diluents, *Mokuzai Gakkaishi*, 40, 2 (1994), 176-184
- Yao, Y.; Yoshioka, M.; Shirashi, N.:** Water-absorbing polyurethane foams from liquefied starch, *Journal of Applied Polymer Science*, 60 (1996) 1939-1949
- Remec, A.:** Priprava in uporaba utekočinjenega lesa, Diplomsko delo, Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo, 2001