

# OPTIMIZACIJA UTEKOČINJANJA BIOMASE Z GLICEROLOM IN KARAKTERIZACIJA NASTALIH HLAJNIH PRODUKTOV

Optimisation of biomass liquefaction with glycerol  
and characterisation of the formed volatile products

*Izvleček: V članku je predstavljena optimizacija utekočinjanja smrekovine, celulignina, celuloze in slame v reakcijskem topilu glicerolu ob prisotnosti  $H_2SO_4$  kot katalizatorja. Optimalni čas utekočinjanja smo določali v reaktorski posodi pri temperaturi 180 °C in pri atmosferskem tlaku. Utežno razmerje med biomaso in glicerolom je bilo 1:3. Sestavo destilatov, ki so nastali med reakcijo utekočinjanja biomase, smo spremljali s plinsko kromatografijo, sklopljeno z masno spektrometrijo (GC-MS). Ugotovili smo, da je z glicerolom možno utekočiniti vse našete tipe biomase. V destilatih smo identificirali furfural, ki lahko predstavlja temeljno substanco za sintezo najrazličnejših derivatov. S tem odpiramo novo pot učinkovitejši uporabi produktov utekočinjanja.*

*Ključne besede: biomasa, utekočinjen les, GC-MS, furfural, optimizacija procesa*

*Abstract: In this research we optimized liquefaction of spruce wood, cellulignin, cellulose and straw in the reaction solvent glycerol with a sulfuric acid as a catalyst. Optimal liquefaction times were determined at 180 °C under atmospheric pressure. The weight ratio between biomass and glycerol was 1:3. During biomass liquefaction reactions volatile products were formed and analyzed with a gas chromatograph coupled to a mass spectrometer (GC-MS). It was found out that all types of biomass could be liquefied in glycerol. In the volatile products we identified furfural, which could be used as an industrial chemical intermediate. With this finding a new way is opened for more effective uses of liquefaction products.*

*Keywords: biomass, liquefied wood, GC-MS, furfural, process optimisation*

## UVOD

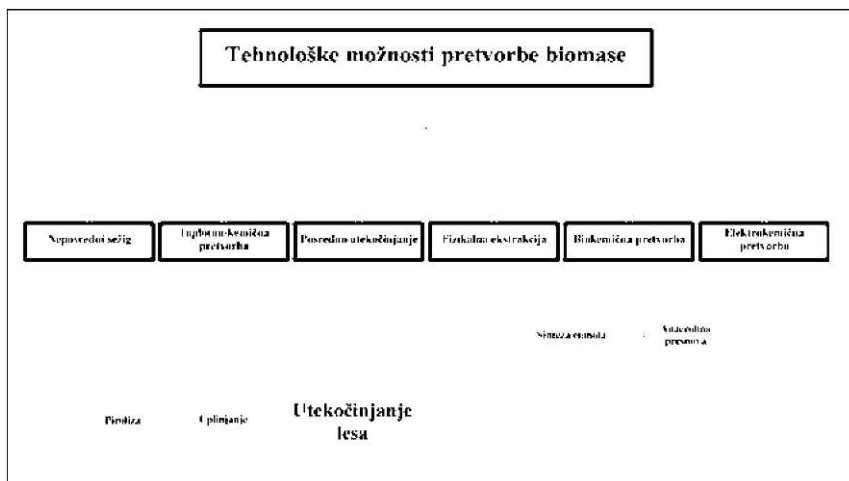
Lesno biomaso je možno z različnimi tehnološkimi procesi pretvoriti v različne oblike snovi, odvisno od karakteristik vhodnega materiala in oblike energije, ki jo želimo pridobiti (plini, tekoča ali trdna goriva). Trdno biomaso pa pretvarjamo v druge oblike tudi, kadar jo uporabimo kot trajnosten in obnovljiv vir surovin za izdelavo raznovrstnih materialov in izdelkov. Možnosti pretvorbe biomase so na splošno razdeljene v šest kategorij (slika 1). Najpomembnejša načina pretvorbe sta biokemični in toplotno-kemični (Küçük in Demirbas, 1997).

Utekočinjanje lesa je ireverzibilna reakcija biomase - lesa oz. lesnih polimerov z organskim ali anorganskim topilom ob prisotnosti katalizatorja pri zmerni temperaturi (od 120 °C do 250 °C), največkrat pri atmosferskem tlaku. Pri tem porušimo in spremenimo molekularno strukturo lesa. Kadar želimo spremeniti lesne polimere v uporabne tekoče produkte in jih uporabiti kot surovino za sintezo novih večkomponentnih biopolimernih materialov, uporabimo solvolitično utekočinjanje (Kurimoto in sod., 1999, 2001; Rezzoug in Capart, 2002; Lee in sod., 2005). Reakcijski mediji, ki se največkrat uporabljajo pri solvolitičnem utekočinjanju biomase, so:

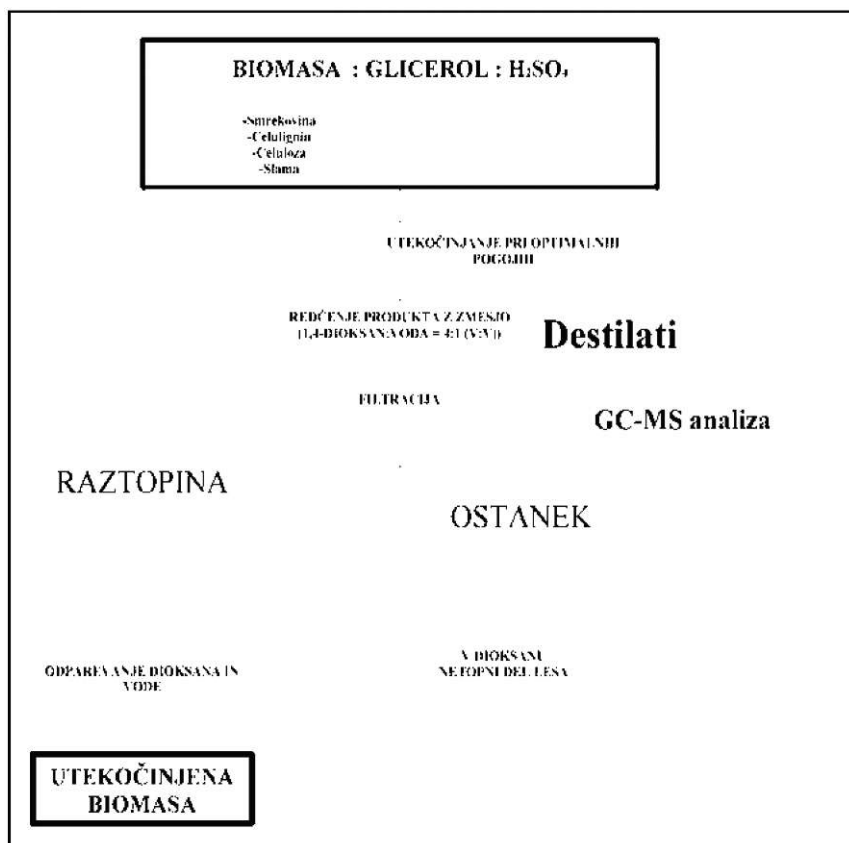
- fenoli (Acemioglu in Alma, 2002; Alma in Basturk, 2006, Maldas in Shiraishi, 1997; Mun in Jang, 2009),
- etilenkarbonat (Mun in sod., 2001; Yamada in Ono, 1999),
- ionske tekočine (Honglu in Tiejun, 2006),

Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo, Jamnikarjeva 101, 1000 Ljubljana, e-pošta: franc.budija@bf.uni-lj.si

\* Univerza v Ljubljani, Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo, Aškerčeva 5, 1000 Ljubljana



Slika 1: Tehnološke možnosti pretvorbe biomase



Slika 2: Shematični prikaz priprave utekočinjene biomase in analize hlapnih produktov utekočinjanja

- estri dikarboksilnih kislin (Wei in sod., 2004),
- polihidroksi alkoholi.

### POLIHIDROKSI ALKOHOLI

Z alifatskimi alkoholi (C1-C7) ali polioli lahko utekočinimo osnovne lesne polimere lignin, celulozo in hemizeculoze. Različni avtorji so za utekočinjanje mnogih vrst biomase uporabili različne polihidroksi alkohole in zmesi, npr.: zmes PEG 400 in glicerola (Kurimoto in sod., 1999; Lee in sod., 2002; Kobayashi in sod., 2004) ali dietilen glikol (Budija in sod., 2009). Utekočinjena biomasa, pripravljena na tak način, je zmes razgradnih produktov komponent biomase (lignina, celuloze, polioz, ekstraktivov), kakor tudi nerazgrajenih sestavin in uporabljenega alkohola. Sestava utekočinjene biomase je zato zelo kompleksna, posledično pa so težavne tudi sinteze novih snovi iz utekočinjenih produktov. Reakcije potekajo predvsem na reaktivnih hidroksilnih skupinah (-OH). Tako lahko npr. poliuretane pripravimo z reakcijo utekočinjenega lesa z različnimi di- ali poli- izocianati. V primeru izdelave poliesterov, utekočinjeno biomaso kombiniramo z dvobaznimi kisljinami ali njihovimi anhidridi. Reakcija z različnimi bisfenoli vodi do nastanka poliepoksidnih smol. Polimere, ki smo jih sintetizirali iz utekočinjene biomase, lahko uporabimo za izdelavo lepil, površinskih premazov, izolacijskih pen in podobno. Vendar pri reakciji utekočinjanja nastajajo tudi stranski produkti (slika 2), o katerih sestavi in možni uporabi podatkov v literaturi nismo uspeli zaslediti. Zato je bil namen raziskave, ki je predstavljena v tem članku, razen optimizacije utekočinjanja različnih vrst biomase tudi identifikacija hlapnih produktov utekočinjanja in ocena možnosti njihove uporabe.

## MATERIALI IN METODE

### UTEKOČINJANJE BIOMASE

Topolovino, smrekovino, celulignin, celulozo (celulozna vata (25 cm x 20 cm) proizvajalca Tosama) in pšenično slamo, smo utekočinjali v 1000 mL reaktorski posodi (T= 180 °C), v katero smo natehtali ustrezne količine reaktantov, katerih razmerje smo optimirali v preliminarnih raziskavah. Uporabljen celulignin imenujemo drugače kostanjev izluženelec in je ostanek pridelave tanina iz kostanja. Ker v industriji še niso našli pravih odgovorov, kako ga učinkoviteje uporabiti v druge namene kot za kurjenje, smo ga uporabili kot surovino za utekočinjanje. Predhodno smo biomaso zmleli z rezalnim mlinom za les SM 2000, proizvajalca Retsch. Po mletju smo biomaso sejali v vertikalnem laboratorijskem sejalniku. Odločili smo se, da bomo uporabili le frakcijo 0,237 mm, ker je ta predstavljala večinski delež biomase. Za utekočinjanje biomase smo uporabili 100 g biomase, 300 g glicerola ter 3 % katalizatorja - koncentrirane žveplove kisline, glede na maso glicerola. Reaktorsko posodo z reakcijsko zmesjo smo segrevali v oljni kopeli s silikonskim oljem. Reakcijsko zmesjo smo na začetku reakcije mešali ročno s stekleno palčko, nato pa smo mešanje izvajali z mešalom IKA RW20 Digital (310 vrtljajev/min). Kemikalije, ki smo jih uporabili, so bile čistoče p.a.

### DOLOČEVANJE IZKORISTKA UTEKOČINJANJA

Optimalno temperaturo reakcije 180 °C in razmerje med glicelorum in biomaso smo določili v preliminarnih raziskavah. Zaradi časovne in materialne potratnosti filtracije za določanje izkoristka utekočinjanja smo optimalni čas reakcije ocenili s sprotnim jemanjem manjših količin produkta med potekom reakcije ter delež utekočinjenega odvzetega produkta (DUP) izračunali po enačbi 1. Pri ocenjenem optimalnem času reakcije je tudi dosežen maksimalni izkoristek reakcije.

$$DUP = 1 - \frac{W_x - W_1}{f_v} \cdot \frac{W_1}{n} \times 100\%$$

$W$  Masa suhega ostanka s filtrirnim papirjem (g)

$w_1$  Masa suhega filtrirnega papirja (g)

Masa odvzetega produkta (g)

$DUP$  Delež utekočinjenega odvzetega produkta (%)

### DOLOČITEV Hlapnih spojin v destilatih, ki smo jih dobili pri utekočinjanju, s plinsko kromatografijo z masno spektrometrijo (GC-MS)

Hlapne spojine smo določevali v destilatih, ki so nastajali med dveurno reakcijo utekočinjanja topolovine, smrekovine, celuloze in slame (preglednica 1). Destilate smo

### Preglednica 1: Destilati, analizirani z GC-MS

**zmesi, katerih destilate smo dobili po utekočinjanju ter jih nato analizirali**

Glicerol + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Topolovina + glicerol + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Smrekovina + glicerol + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Celuloza + glicerol + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Slama + glicerol + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

med reakcijo utekočinjanja zbirali v stekleni čaši, ki smo jo postavili pod kondenzator (hladilnik), ki je bil neposredno povezan s pokrovom reaktorske posode. Po končani reakciji smo nastale destilate stekali. Določili smo povprečni delež nastalih destilatov glede na skupno maso reaktantov pred reakcijo.

Za določitev hlapnih spojin v destilatih smo uporabili plinski kromatograf Agilent Technologies 7890 (Agilent, ZDA), sklopljen s kvadrupolnim masnim spektrometrom Agilent Technologies 5975C (slika 3). Uporabili smo kolumno Agilent HP5-MS (dolžina 30 m, notranji premer 0,25 mm, debelina stacionarne faze 0,25 μm), in mobilno fazo helij (99,999 %) s pretokom 1,7 mL min<sup>-1</sup>. Za ločitev spojin smo uporabili naslednji temperaturni program: 3 min pri 50 °C, segrevanje do 120 °C s hitrostjo 15 °C min<sup>-1</sup>, segrevanje do 240 °C s hitrostjo 50 °C min<sup>-1</sup>, nato konstantna temperatura 15 min. Temperatura injektorja je bila 250 °C, EI ionizacija s 70 eV je potekala pri 230 °C. Temperatura vmesnika je bila 280 °C, temperatura kvadrupola pa 150 °C. Značilne vrhove na kromatogramih smo identificirali s primerjavo masnih spektrov destilatov z referenčnimi spektri v knjižnici spektrov Wiley.



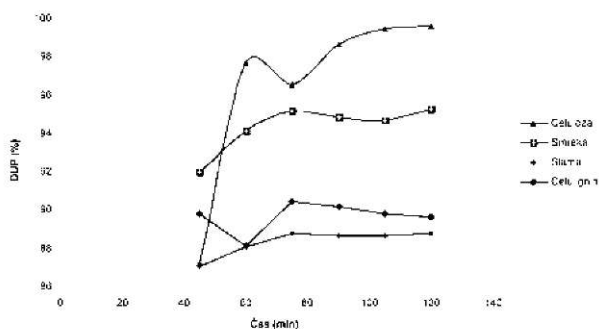
**Slika 3: Plinski kromatograf agilent technologies 7890 (agilent, ZDA), sklopljen s kvadrupolnim masnim spektrometrom agilent technologies 5975C ^agilent, ZDA)**

## REZULTATI IN RAZPRAVA

### DOLOČEVANJE OPTIMALNEGA ČASA UTEKOČINJANJA SMREKOVINE, CELULIGNINA, CELULOZE IN SLAME Z GLICEROLOM V REAKTORSKI POSODI PRI KONSTANTNI TEMPERATURI REAKCIJSKE ZMESI 180 °C IN KONSTANTNEM UTEŽNEM RAZMERNJEM MED BIOMASO IN GLICEROLOM 13.

Smrekovino, celulignin, celulozo in slamo smo utekočinjali pri optimalni temperaturi, ki smo jo izbrali za utekočinjanje topolovine (180 °C). Dodatek H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> je v vseh primerih znašal 3 utežne % glede na maso glicerola. Ugotovili smo, da je vse našete vrste biomase z glicerolom možno utekočiniti z dokaj visokim DUP (nad 86 %) v času 45 min. Najvišje vrednosti DUP smo dobili pri utekočinjanju celuloze v reakcijskem času med 105 min in 120 min in sicer 99 % (slika 4). Rezultati DUP pri slami in celuligninu se med seboj niso bistveno razlikovali (89 % in 90 % po 120 min). Vrednosti DUP pri smrekovini so približno za 5 % višje kot pri celuligninu in slami. Yamada in sodelavci (2001) so utekočinjali α-celulozo v glicerolu pri 150 °C ter ugotovili, da je potek utekočinjanja pri tej temperaturi počasen. Po 45 min je bil namreč izkoristek približno 50 %. Tudi avtorja Yamada in Ono, (2001) poročata o težavnosti/počasnosti utekočinjanja celuloze v etilen glikolu. V našem primeru nismo zasledili težav z utekočinjanjem celuloze. Najverjetneje je razlog za to višja temperatura reakcijske zmesi ter dejstvo, da smo namesto etilen glikola uporabili glicerol.

Meritve deleža utekočinjanja (DUL, kot je definiran v Budija in sod. (2009)) smrekovine, celulignina, celuloze in slame nismo izvajali zaradi izredno visoke časovne in materialne potratnosti, vendar, glede na podobne rezultate DUP, ki smo jih dosegli pri utekočinjanju topolovine z glicerolom pri enakih razmerah, sklepamo, da bi bil delež utekočinjanja pri tej preučevani biomasi najverjetneje enak ali celo višji od 89 % (Budija in sod., 2009).



Slika 4: Delež utekočinjenega produkta (DUP) smrekovine, celulignina, celuloze in slame

### SESTAVA Hlapnih spojin v destilatih, določena z GC-MS

Iz preglednice 2 je razvidno, da je največ destilata nastalo pri reakciji topolovine, najmanj pa pri utekočinjanju celuloze. Opazimo tudi, da ima uporabljena kislina sposobnost razgraditi tudi glicerol, na podlagi dejstva, da je pri reakciji nastalo 13 % destilatov glede na skupno maso reaktantov. Sestavo destilatov (hlapnih spojin), ki so nastali med reakcijami, smo določevali z GC-MS. Vsak vrh na kromatogramu predstavlja posamezno spojino, ki se je ločila od zmesi hlapnih spojin (destilata). Na sliki 5 je prikazan kromatogram hlapnih produktov reakcije glicerola s H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Izmed vseh opaženih vrhov smo identificirali samo vrh, značilen za glicerol, v območju 9-11 min ter vrh pri retencijskem času 9,1 min ki najverjetneje pripada spojini 4-hidroksi-3-metilacetofenonu. Izvora te spojine ne poznamo.

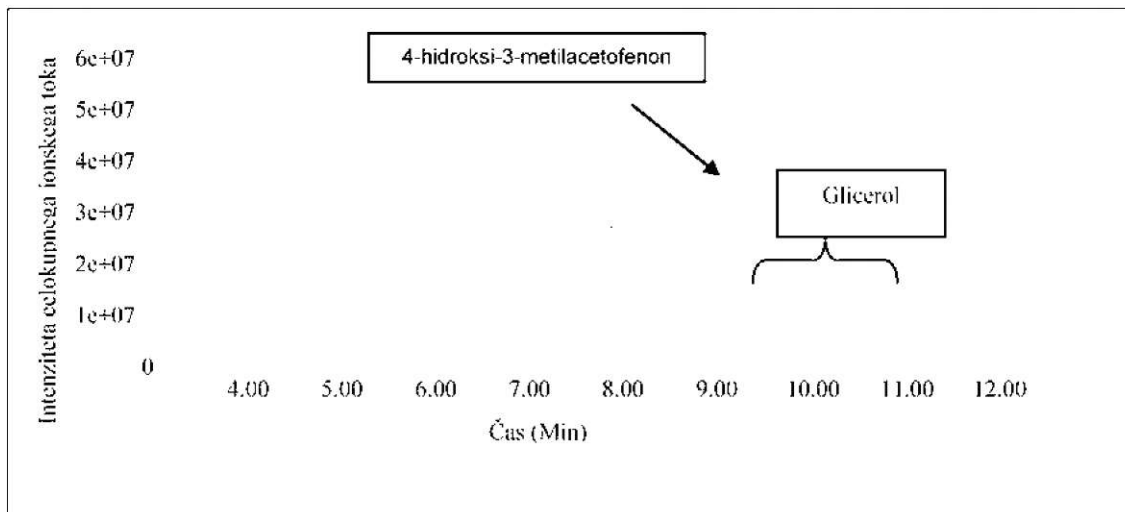
Ko smo v reakcijo vključili topolovino (slika 6), smrekovino (slika 7), celulozo (slika 8) ali slamo, smo identificirali nekatere identične hlapne spojine. Vrh pri retencijskem času 5 min predstavlja furfural (slika 9), vrhovi v območju od 9 do 11 min pa predstavljajo glicerol. Detektirali smo tudi nekaj novih neznanih vrhov, katerih položaji v kromatogramih se razlikujejo v odvisnosti od uporabljene biomase oz. snovi, ki smo jo utekočinjali (glicerol, topolovina, smrekovina, celuloza, slama). Tako smo npr. opazili intenziven vrh neznane snovi pri času 6 min, ki je bil značilen samo za destilat zmesi glicerol - H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (slika 5) in ga v ostalih destilatih nismo zaznali.

Nastanek furfurala (2-furankarboksialdehid), (slika 9), ter vrh pri času 5 min na kromatogramih na slikah 6-8 je povezan s kemijsko reakcijo hidrolize pentozanov hemiceluloz (Khabarov in sod., 2006). Polisaharidi pri temperaturi utekočinjanja 180 °C in prisotnosti H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> hidrolizirajo in nato z dehidracijo zreagirajo v furfural (enačba 2).

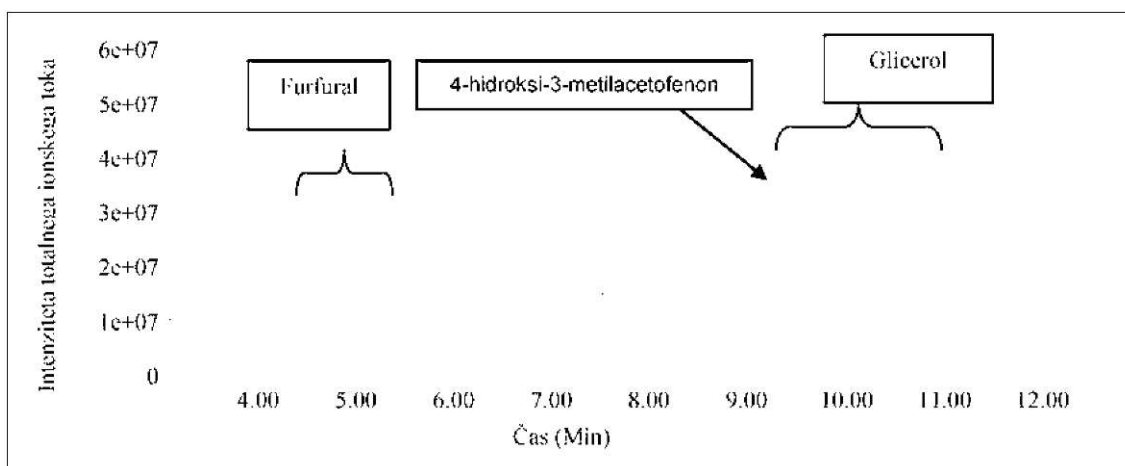


Preglednica 2: Povprečni delež nastalih destilatov glede na skupno maso

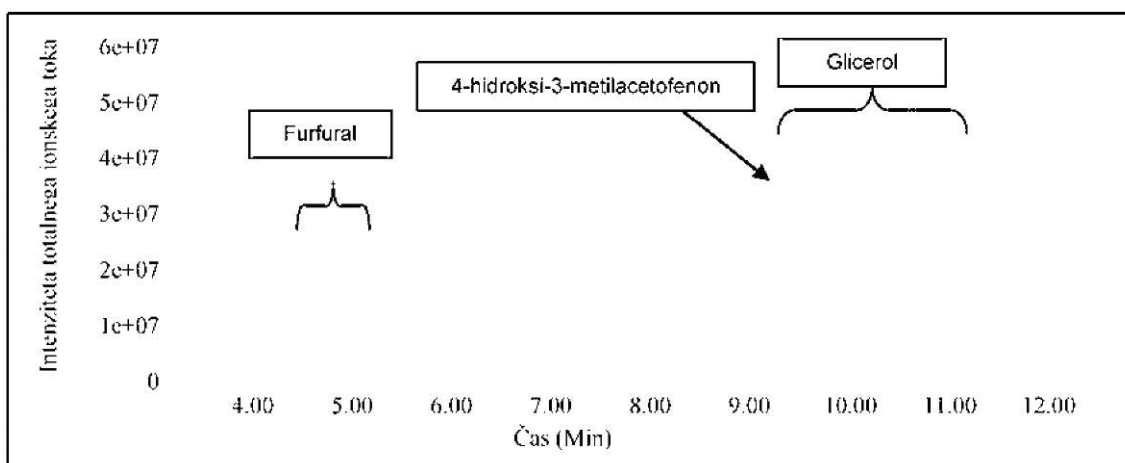
	Povprečni delež nastalih produktov glede na skupno maso
Glicerol+ H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	13 %
Topolovina+ H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	17 %
Smrekovina + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	16 %
Celuloza+ H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	10 %
Slama+ H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	13 %



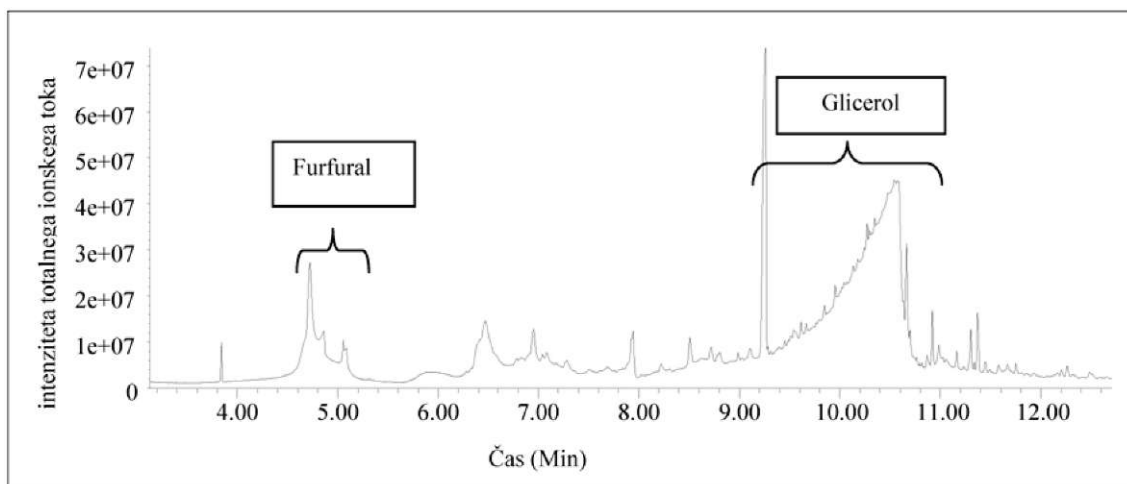
Slika 5: Kromatogram destilata, ki nastaja med reakcijo glicerola in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>



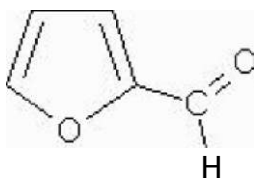
Slika 6: Kromatogram destilata, ki je nastal med utekočinjanjem zmesi glicerol + topolovina + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>



Slika 7: Kromatogram destilata, ki je nastal pri utekočinjanju zmesi glicerola, smrekovine in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

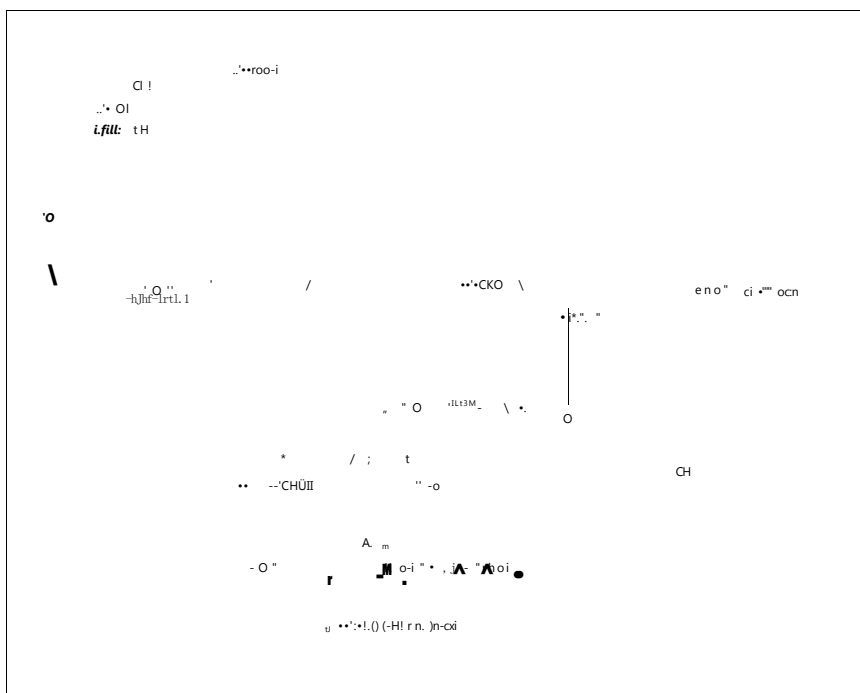


Slika 8: Kromatogram destilata, ki smo ga dobili pri utekočinjanju zmesi glicerola, celuloze in  $H_2SO_4$



Slika 9: Strukturna formula furfurala

Na vseh ostalih kromatogramih destilatov postopkov utekočinjanja smrekovine (slika 7), celuloze (slika 8) in slame (kromatogram ni prikazan) smo opazili tudi neznan vrh pri retencijskem času 6,50 min in vrhova pri retencijskih časih 8 min in 9,25 min, slednji najverjetneje pripada spojini 4-hidroksi-3-metilacetofenonu.



Slika 10: Spojine, ki jih je možno sintetizirati iz furfurala ([http://www.furan.com/\\_resources/images/furfural\\_furfuryl\\_big.gif](http://www.furan.com/_resources/images/furfural_furfuryl_big.gif))

Iz furfurala je možno z redukcijo s hidrogeniranjem in odstranitvijo karbonilne skupine pridobiti furan in intermediate za sintezo različnih derivatov kot sta npr. furfural alkohol in metilfuran, ki so temeljne industrijske surovine. Iz njih je možno v enem koraku izdelati furfural amin, furonsko kislino in  $\alpha$ -metilfurfural alkohol. Pomembne kemikalije, pridelane iz furfurala so tudi 2-acetilfuran, 2,5-dimetoksihidrofuran in 5-dimetilaminometilfurfural alkohol (slika 10). V destilatih koncentracije furfurala še nismo določili, kar bi bilo v nadaljnjih raziskavah nujno potrebno storiti.

### SKLEPI

Optimizirali smo utekočinjanje smrekovine, celulignina, celuloze in slame z glicerolom. Ugotovili smo, da je s tem postopkom pri

180 °C možno že v 45 minutah z dokaj visokim izkoristkom (nad 85 %) utekočiniti vse naštete biomase. Optimalni čas reakcije je znašal 105 min. V hlapnih produktih, ki so nastali med postopkom utekočinjanja biomase z glicerolom, smo identificirali spojino furfural kot hlapni razgradni produkt polisaharidov. Furfural lahko uporabimo za sintezo najrazličnejših spojin in tako predstavlja nadomestek spojinam, ki so derivat nafte.

## ZAHVALA

Avtorji se zahvaljujejo Javni agenciji Republike Slovenije za raziskovalno dejavnost za finančno podporo v okviru projektov in programov L4-2144-0481, J4-2177-0481 in P4-0015-0481.

## LITERATURA

1. **Acemioglu B., Alma M.H. (2002)** Kinetics of wood phenolysis in the presence of HCl as catalyst. *Journal of Applied Polymer Science*, 85: 1098-1103
2. **Alma M.H., Basturk M.A. (2006)** Liquefaction of grapevine cane (*Vitis vinifera* L.) waste and its application to phenol-formaldehyde type adhesive. *Industrial Crops and Products*, 24: 171-176
3. **Budija F., Kričej B., Petrič M. (2009)** Liquefied wood for a wood coating. V: 2nd Nordic Wood Biorefinery Conference Helsinki, Finland 2-4 September (poster-neobjavljeno)
4. **Honglu X., Tiejun S. (2006)** Wood liquefaction by ionic liquids. *Holzforchung*, 60: 509-512
5. **Khabarov Y.G., Kamakina N.D., Gusakov L.V., veshnyakov v.A. (2006)** A New Spectrophotometric Method for Determination of Furfural and Pentoses. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 79: 103-106
6. **Kobayashi M., Asano T., Kajiyama M., Tomita B. (2004)** Analysis on residue formation during wood liquefaction with polyhydric alcohol. *Journal of Wood Science*, 50: 407-414
7. **Kücü M.M., Demirbas A. (1997)** Biomass conversion processes. *Energy Conversion and management*, 38: 151-165
8. **Kurimoto Y., Doi S., Tamura Y. (1999)** Species effects on wood-liquefaction in polyhydric alcohols. *Holzforchung*, 53: 617-622
9. **Kurimoto Y., Koizumi A., Doi S., Tamura Y., ono H. (2001)** Wood species effects on the characteristics of liquefied wood and the properties of polyurethane films prepared from the liquefied wood. *Biomass and Bioenergy*, 21: 381-390
10. **Lee S.H., Teramoto Y., Shiraishi N. (2002)** Biodegradable polyurethane foam from liquefied waste paper and its thermal stability, biodegradability, and genotoxicity. *Journal of Applied Polymer Science*, 83: 1482-1489
11. **Lee S.H., ohkita T., Teramoto Y. (2005)** Polyol Recovery from Biomass-Based Polyurethane Foam by Glycolysis. *Journal of Applied Polymer Science*, 95: 975-980
12. **Maldas D., Shiraishi N. (1997)** Liquefaction of biomass in the presence of phenol and H<sub>2</sub>O using alkalies and salts as the catalyst. *Biomass and Bioenergy*, 12: 273-279
13. **Mun S.P., Hassan E.B.M., Yoon T.H. (2001)** Evaluation of Organic Sulfonic Acids as Catalyst during Cellulose Liquefaction Using Ethylene Carbonate. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 7: 430-434
14. **Mun S.P., Jang J.P. (2009)** Liquefaction of cellulose in the presence of phenol using p-toluene sulfonic acid as a catalyst. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 15: 743-747
15. **rezzoug S.A., Capart R. (2002)** Liquefaction of wood in two successive steps: solvolysis in ethylene-glycol and catalytic hydrotreatment. *Applied Energy*, 72: 631-644
16. **Yamada T., ono H. (1999)** Rapid liquefaction of lignocellulosic waste by using ethylene carbonate. *Bioresource Technology*, 70: 61-67
17. **Yamada T., ono H. (2001)** Characterization of the products resulting from ethylene glycol liquefaction of cellulose. *Journal of Wood Science*, 47: 458-464
18. **Yamada T., Hu Y., ono H. (2001)** Condensation reaction of degraded lignocellulose during wood liquefaction in the presence of polyhydric alcohols. *Nippon Setchaku Gakkaishi*, 37: 471-478
19. **Wei F., Cheng, H. L., Yu j. (2004)** Synthesis and properties of polyurethane resins based on liquefied wood. *Journal of Applied Polymer Science*, 92: 351-356