

UDK: 676.014.361

# Možnosti celovite izrabe lignocelulozne biomase v celulozni in papirni industriji

*Possibilities of full recovery of lignocellulosic biomass in the pulp and paper industry*

avtorica **Janja ZULE**, Inštitut za celulozo in papir, Bogišičeva 8, 1000 Ljubljana, e-pošta: janja.zule@icp-lj.si

## izvleček/Abstract

V članku so podane najpomembnejše kemijske in strukturne karakteristike polimernih komponent lesne mase, navedeni so osnovni principi njihove izolacije iz lesa in opisani različni tehnološki postopki za pridobivanje celulozne vlaknine, med drugim tudi novejši oz. tako imenovani ORGANOSOLV, ki predvidevajo uporabo organskih topil za delignifikacijo, s čimer je dana možnost za celovito izrabo lesne biomase, to je celuloze, hemiceluloze in lignina.

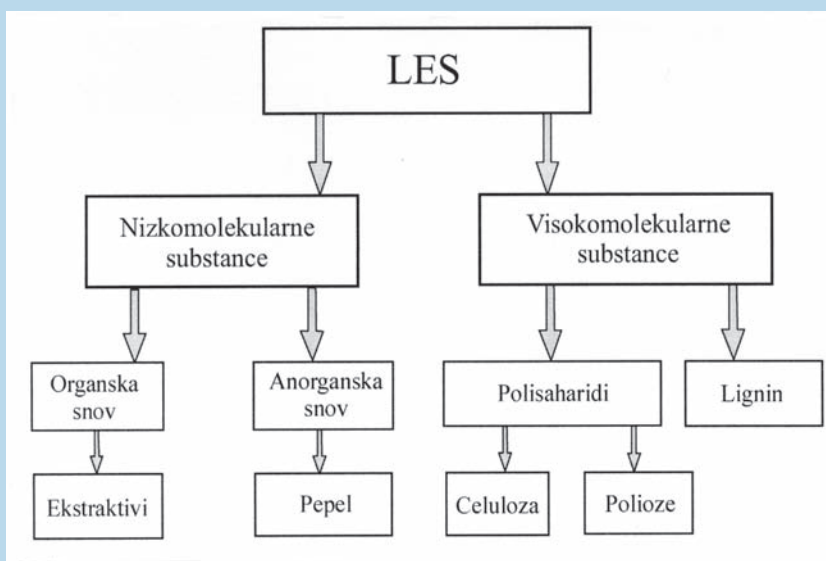
The most important chemical and structural characteristics of polymeric wood components are presented together with the basic principles of their separation and isolation from wood material. In addition, different technological procedures for the production of cellulose fibers are described, including the most recent ones, known as ORGANOSOLV, which use various organic solvents for delignification. Their main advantage is that they enable complete utilization of all portions of lignocellulosic biomass.

**Ključne besede:** lignocelulozna biomasa, kemijska sestava lesa, ORGANOSOLV delignifikacija, uporabnost lignina

**Key words:** lignocellulosic biomass, chemical composition of wood, ORGANOSOLV delignification, lignin utilization

## Kemijska sestava lesa

Pojem lignocelulozna biomasa označuje predvsem les in pa tkiva enoletnih rastlin, npr. žitaric, ki jih sicer gojimo za druge uporabne namene. Les je eden najpomembnejših produktov narave, med drugim tudi zato, ker je nenehno obnavljajoči se surovinski vir. Karakteristična je njegova izredno heterogena kemična sestava (slika 1). Njegove osnovne komponente so celuloza, polioze oz. hemiceluloze in lignin, poleg njih pa v njem najdemo tudi manjše



□ Slika 1. Kemijska sestava lesa

količine ekstraktivnih substanc, npr. maščob, smol, voskov, terpenov, fenolov, proteinov itd., ter mineralnih snovi. Sestava lesa je odvisna od vrste lesa, starosti in klimatskih razmer.

Najpomembnejša komponenta lesa je celuloza. Predstavlja približno slabo polovico lesne mase, in sicer tako iglavcev kakor tudi listavcev. Je linearen, visokomolekularen polimer, sestavljen iz  $\beta$ -D-glukoznih enot, ki so med seboj povezane prek  $\beta$ -(1 $\rightarrow$ 4) glikozidnih vezi. Njena bruto formula je  $(C_6H_{10}O_5)_n$ , kjer n pomeni stopnjo polimerizacije, ki se giblje med 7000 in 15000. Strukturno formulo celuloze prikazuje slika 2.

Posamezne celulozne makromolekule so med sabo povezane z močnimi vodikovimi vezmi v višje kristalinične strukturne elemente, ki tvorijo osnovno strukturo olesenelih celičnih sten oz. lesnih vlaken.

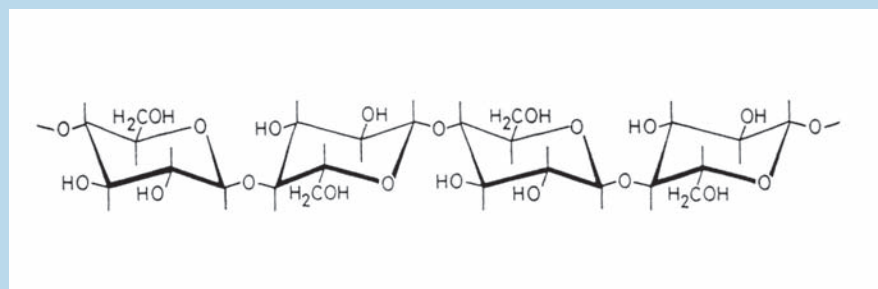
Poleg celuloze so v celičnih stenah lesnih vlaken tudi različni mešani polisaharidi, imenovani hemiceluloze oz. polioze, ki predstavljajo nekako od 25 do 35 % suhe teže lesa. Te polisaharide sestavlja predvsem pet nevtralnih monosaharidov, in sicer:

- heksoze: glukoza, manoza in galaktoza ter
- pentoze: ksiloza in arabinoza.

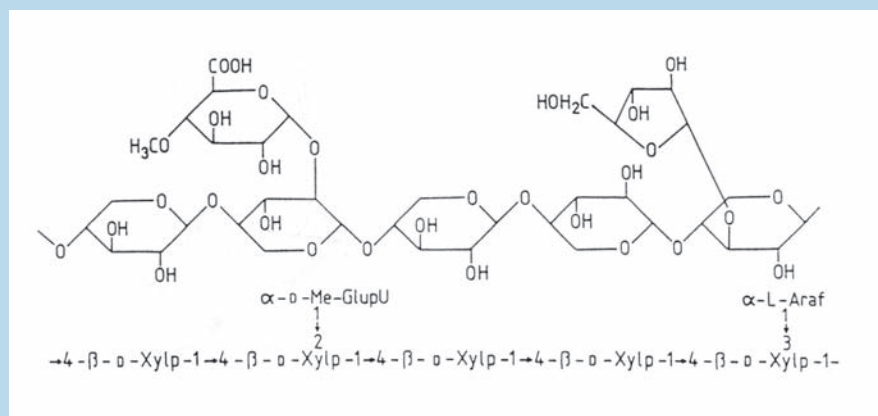
Strukturno formulo tipične polioze prikazuje slika 3.

Za polioze so, za razliko od celuloze, karakteristične krajše in razvejane molekularne verige ter amorfnost. Posamezne vrste lesa se med sabo razlikujejo tudi po celokupni vsebnosti in kemijski sestavi polioz (Fengel in Wegener, 1989).

Med tri najpomembnejše makromolekularne sestavine pa sodi tudi lignin. Njegova vsebnost se giblje med 20 in 40 % in je poleg celuloze in polisaharidov druga najbolj razširjena polimerna, organska snov v naravi. Funkcija lignina je povezovanje posameznih lesnih vlaken v trdno lesno strukturo. Hkrati preprečuje tudi prodiranje vode in varuje les pred napadom mikroorganizmov.



□ **Slika 2.** Stereokemijska formula celuloze

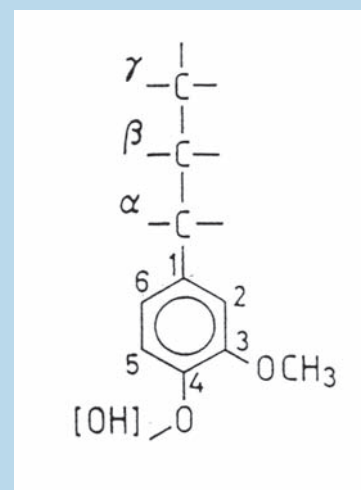


□ **Slika 3.** Delna kemijska struktura polioze iglavcev

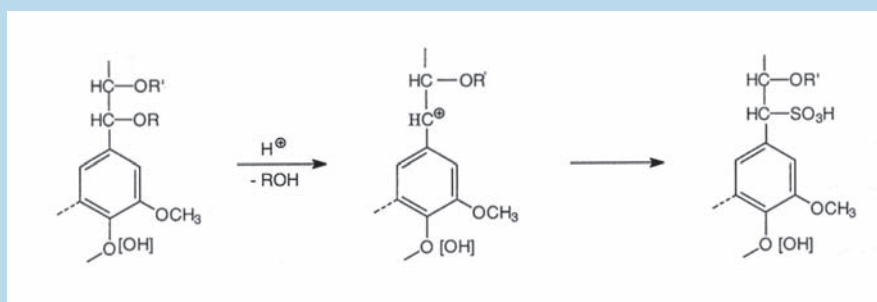
Nekaj lignina je že v samih olesenelih celičnih stenah, večja koncentracija pa je v prostoru med vlakni, to je v tako imenovani srednji lameli, saj je njegova funkcija predvsem vezivna, oporna in zaščitna. V osnovi je lignin tridimenzionalni, aromatski, premrežen polimer, ki pa nima stalnih, urejenih, ponavljajočih se strukturnih enot, kot je to primer pri celulozi. Ligninske molekule ne moremo opisati s kombinacijo ene ali več monomernih enot in z enim ali več tipi vezi, pač pa lahko na osnovi kvalitativne in kvantitativne analize določimo z računalniškimi programi najustreznejšo modelno strukturno

formulo (Tišler in Humar, 1999, Sjöström 1981).

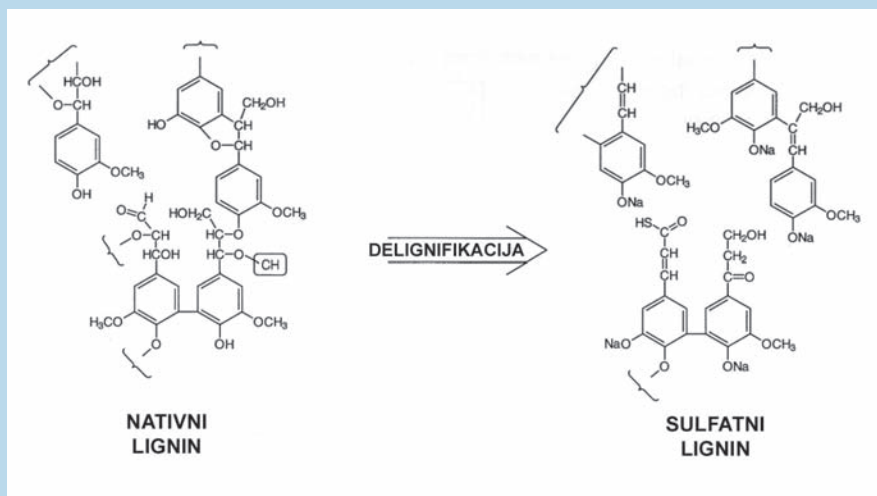
Osnovni ligninski skelet tvorijo fenilpropanske enote, ki se na različne načine povezujejo med seboj (slika 4).



□ **Slika 4.** Osnovna strukturna enota lignina



□ Slika 5. Reakcija lignina pri sulfitni delignifikaciji



□ Slika 6. Reakcija lignina pri sulfatni delignifikaciji

- ločitev s selektivnim raztapljanjem, pri čemer lignin v nekoliko spremenjeni obliki preide v raztopino, na čemer bazirajo vsi pomembni tehnološki postopki pridobivanja vlaknin,
- degradacija in raztapljanje neligninskih komponent oz. polisaharidov, pri čemer dobimo lignin kot netopen preostanek.

Daleč največ lignina, in sicer kot stranskega produkta, izoliramo pri proizvodnji celuloznih vlaknin za izdelavo papirja.

### Tehnološki postopki pridobivanja celuloznih vlaken iz lesa za proizvodnjo papirja

Les predstavlja osnovni vir celuloze v papirni industriji, saj iz njega pridobimo okrog 93 % potrebnih vlaken za izdelavo papirja, pri čemer je izkoristek kemične predelave oz. delignifikacije približno 50 %, kar pomeni, da je dejansko v celoti izkoriščena le celuloza, medtem ko ostajajo hemiceluloze in lignin odpadni material. Tehnološko najpomembnejša postopka delignifikacije lesa za pridobivanje celuloznih vlaken sta **kisli sulfitni** in **alkalni sulfatni** oz. **kraft** postopek. Pri prvem lesne sekance razgrajujemo z raztopino žveplove (IV) kisline in Ca-hidrogen-sulfita (lahko je tudi Mg, Na ali amonijev hidrogensulfid), pri čemer se v les vežejo velike količine žveplovega dioksida in kalcijevega sulfita, kar privede do sulfoniranja lignina in nastanka lignosulfonske kisline (slika 5). Tako modificiran lignin postane topen in se loči od vlaken, njegova struktura pa se pri tem le malo spremeni. Vzporedno z odstranitvijo lignina prihaja tudi do hidrolize hemiceluloz, njen obseg pa je odvisen od kislosti pri kateri poteka razklop lesa. Hemiceluloze prehajajo v raztopino oz. lužnico kot enostavni sladkorji.

Najpogosteje srečamo različne etrske vezi, to so predvsem arilglicerol-β-aril etrske oz. (β-O-4) vezi in benzil aril etrske oz. (α-O-4) vezi. Skupaj predstavljajo več kot 50 % vseh povezav med osnovnimi enotami. V splošnem razlikujemo predvsem dva glavna tipa lesnega lignina, in sicer gvajacilni, ki je značilen predvsem za iglavce in gvajacilno siringilni, ki ga najdemo v listavcih. Slednji vsebuje več metoksilnih oz. OCH<sub>3</sub> skupin, sicer pa je pa med obema tudi precejšnja razlika v kemijski reaktivnosti. Na lastnosti lignina, kot so npr. topnost, polarnost, barva in električni naboj, vplivajo tudi številne nanj vezane funkcionalne skupine, predvsem fenolne in benzilne hidroksilne ter karbonilne in karbonsilne.

Vse tri glavne lesne visokomolekularne komponente se med sabo v lesu tes-

no prepletajo. Med njimi obstajajo tako fizikalne povezave (vodikove vezi) kakor tudi prave kemijske kovalentne vezi. Lignin je kemijsko vezan v glavnem na polioze. Za povezavo rabijo predvsem stranske skupine polioz, in sicer arabinoza in galaktoza. V večini primerov gre za etrske, etrske in glikozidne vezi.

Lignin se ne da izolirati iz lesa, ne da bi ga vsaj delno kemijsko in mehansko degradirali, zato njegova dejanska molekulska masa ni znana. Pri postopku izolacije se prvotne makromolekule bolj ali manj naključno cepijo na fragmente različnih velikosti. Za izoliran lignin je zato značilna polidisperznost, ki jo izračunamo kot razmerje med utežnim in številčnim povprečjem molekulske mase  $M_w/M_n$  (Chawla, 1985).

Poznamo dva osnovna principa izolacije lignina, in sicer sta to:

Pri alkalnem postopku za delignifikacijo uporabljamo zmes NaOH in Na<sub>2</sub>S. Tu pride do cepjenja ligninske molekule v manjše fragmente, ki so kot natrijeve soli topni v lužnici (slika 6). Prednost postopka je v tem, da je uporaben za vse vrste lesa, pri čemer so mehanske lastnosti celulozne vlaknine boljše kot pri kislem postopku, vendar pa je dobiček vlaknin nižji. Hkrati tudi tu prihaja do razkroja hemiceluloz.

Pri obeh tipih delignifikacije ostaja precejšnja količina odpadnih ligninskih lužnic, ki bodisi nevtralizirane in razredčene iztekajo v okolje ali pa jih po predhodnem koncentriranju sežigamo, s čimer pridobimo energijo ter hkrati iz pepela regeneriramo nekatere delignifikacijske kemikalije (Stein, 2000).

Po ocenah strokovnjakov se le kakih 6 % celokupne količine oz. 50 milijonov ton tako pridobljenega lignina predela v uporabne produkte. Komercialnega pomena so zaenkrat predvsem polimerni lignosulfonati, ki jih izoliramo iz odpadnih sulfitnih lužnic. Primerno očiščeni in modificirani so zaradi svojih specifičnih kemijskih lastnosti uporaben produkt v različnih panogah gospodarstva, npr. v gradbeništvu, poljedelstvu, lesnopredelovalni, gumarski, usnjarski, naftni industriji itd. (slika 7).

Lignin se lahko uporablja tudi za pridobivanje nizkomolekularnih alifatskih in aromatskih komponent. Znani so postopki pridobivanja vanilina in številnih drugih derivatov fenola z oksidacijo lignosulfonatov, medtem ko se sulfatni lignin že s pridom uporablja za proizvodnjo metil merkaptana, dimetilsulfida in dimetilsulfoksida. Kljub temu pa iz lignina pridobljeni produkti še niso konkurenčni izdelkom petrokemične industrije (Faix, 1992, Lin, 1983, Likon in Perdiš, 1994).



□ Slika 7. Uporabnost lignina

## Delignifikacija lesa z organskimi topili

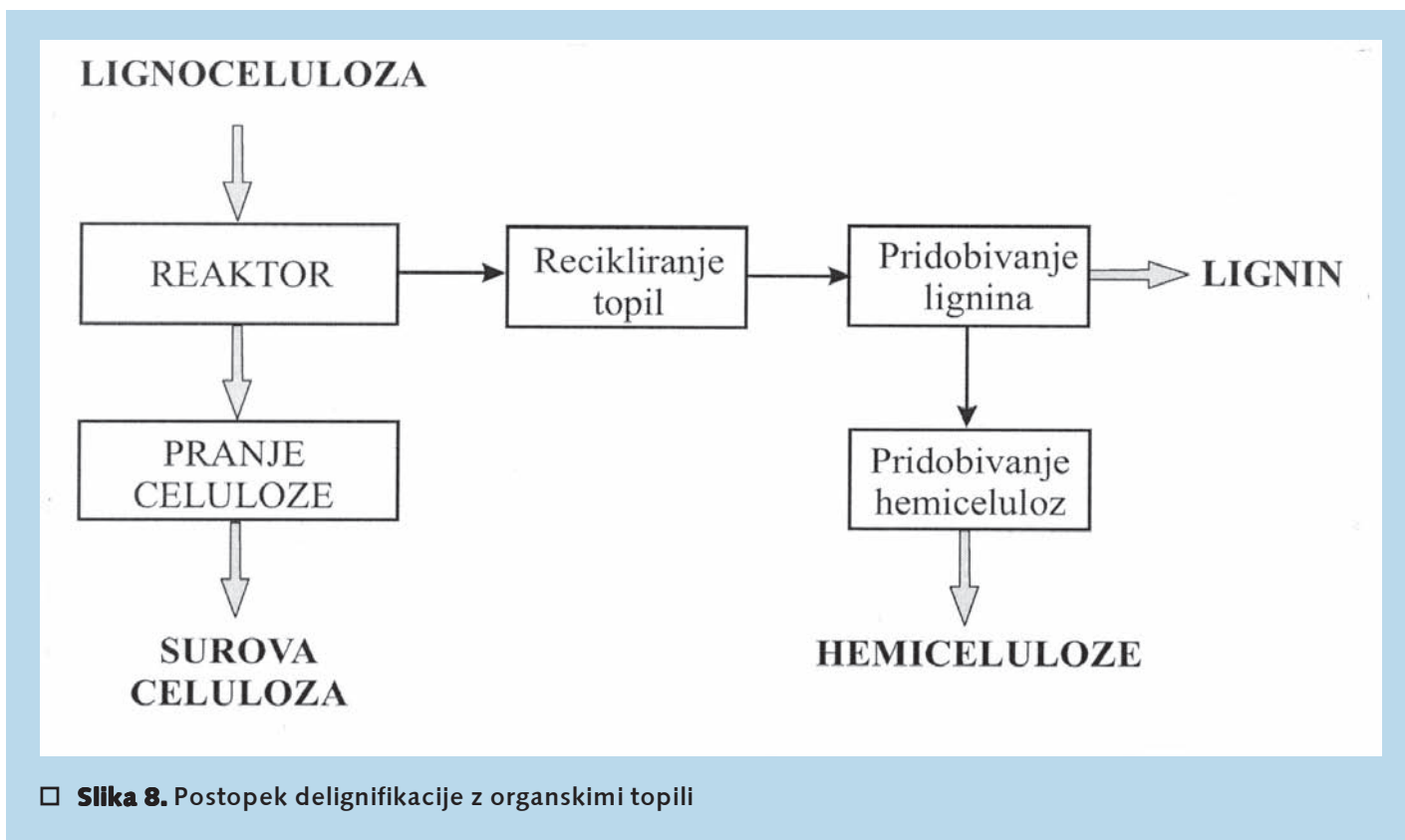
Zaradi pričakovanega pomanjkanja surovin bo pridobivanje lignina in lesnih sladkorjev ob vlakninah v prihodnosti postajalo vse pomembnejše. Počasi se že uvajajo nove delignifikacijske tehnologije, ki bodo to omogočale. Te opuščajo uporabo ekološko oporečnih žveplovih kemikalij. Gre za tako imenovane ORGANOSOLV postopke, pri katerih izvedemo razklop lesa z organskimi topili. Njihove pglavitne prednosti so večja ekonomičnost zaradi možne uporabe manj kakovostnih surovin in nižje porabe energije ter procesnih kemikalij, ekološka neoporečnost zaradi manjšega onesnaževanja zraka in vode ter celovitejša izraba lesne biomase, kar pomeni sočasno pridobivanje hemiceluloz in lignina v čim bolj nespremenjeni obliki. Dosedanje raziskave so tudi potrdile, da je v večini primerov možna popolna reciklaža delignifikacijskih kemikalij,

vendar pa imajo tako pridobljene vlaknine pogostokrat slabše mehanske lastnosti in nižjo homogenost. Topila, ki jih uporabljamo pri teh postopkih, morajo ustrezati naslednjih zahtevam:

- topilo mora biti selektivno,
- topilo mora biti sposobno tvoriti H-vezi,
- topilo mora biti lahko dosegljivo in poceni,
- hlapnost topila naj bi bila čim manjša,
- topilo ne sme biti nevarno ljudem in okolici,
- recikliranje mora biti enostavno in poceni.

Osnova vseh ORGANOSOLV postopkov oz. razklopov lesa z organskimi topili je predpostavka, da je lignin topen v topilu, medtem ko so sladkorji topni v vodi (slika 8). Z uporabo separacijskih tehnik, kot so dekantiranje, uparjevanje, destilacija, ekstrakcija in ionska izmenjava se lahko vodni





in organski del med seboj ločita. Postopke razdelimo glede na kislost oz. bazičnost medija na:

- **kisle**, kjer je topilo kislina, npr. mravljična, očetna, ali pa se nevtralnemu topilu doda katalizator (mineralne kisline ali kisle soli), ki sprošča  $H^+$  ione;
- **nevtralne**, kjer se uporablja nevtralno topilo, npr. metanol, etanol itd., vendar pa se pri postopku delignifikacije, ki poteka pri visoki temperaturi, iz hemiceluloz odcepljajo acetilne skupine, ki nižajo pH vrednost sistema;
- **alkalne**, kjer se nevtralnemu topilu doda izvor  $OH^-$  ionov (alkalni katalizator).

Nedvomno so najpomembnejši **kisli** postopki, kjer potrebujemo vir  $H^+$  ionov, ki sprožijo razgradnjo lignina na fragmente, ki jih v naslednji stopnji raztopimo z lipofilnim organskim topilom.  $H^+$  ioni imajo visoko afiniteto

do polarnih vodnih molekul in zato slednje preprečujejo katalitično delovanje  $H^+$  ionov na polisaharide.  $H^+$  zato bolje delujejo v organskem topilu. Organska topila imajo v nasprotju z vodo nizko afiniteto do protonov in ob večjih koncentracijah topila, višji temperaturi in povišanem tlaku se poveča katalitični učinek kisline. To pomeni boljše raztapljanje lignina in polioz ter zaščito celuloze. Na ta način se v kratkem času razgradi več zelene komponente in prepreči razgradnja celuloze.

S kombinacijo raznih topil in katalizatorjev je bilo do danes razvitih precej postopkov, nekateri se že preneseni na polindustrijski oz. celo industrijski nivo. Najbolj znana sta ACETOSOLV in MILOX.

Pri ACETOSOLV postopku lesne sekanke ekstrahiramo s 95 % očetno kislino, ki vsebuje 0,1 % HCl. Proces delignifikacije poteka 3 do 5 ur pri 110 °C, pri čemer dobimo lesno oz. celulozno kašo in tekoči ekstrakt, ki ju lo-

čimo. Ekstraktu dodamo vodo, v kateri se obori lignin, ki ga odfiltriramo, v vodi pa ostanejo polioze. Tako pridobljen lignin je čist, saj ne vebuje primesi sladkorjev. Zaradi milih pogojev delignifikacije je le malo kondenziran in zato topen v mnogih organskih topilih. Osnovni reagent, to je očetno kislino enostavno recikliramo z uparovanjem, za kar potrebujemo le malo energije. Postopek tudi ne zahteva uporabe visokotlačnih naprav. Dobljena celulozna vlaknina je zelo kakovostna, izkoristek pa se giblje med 50 in 60 %.

MILOX postopek uporablja za delignifikacijo peroksiocetno kislino, ki nastaja pri reakciji očetne kisline ( $CH_3COOH$ ) z vodikovim peroksidom ( $H_2O_2$ ). Postopek je dvostopenjski. V prvi stopnji les 5 ur obdelujemo s 80–100 %  $CH_3COOH$  (ob dodatku 0,3 % HCl) pri temperaturi refluxa. V drugi stopnji les še 7 ur segrevamo pri 90 °C v kislini z dodatkom 2,4–4,8 %  $H_2O_2$ .

Med **nevtralnimi** delignifikacijami velja omeniti KLEINERTOV postopek, kjer kot topilo uporabljamo nizke alifatske alkohole npr. metanol, etanol ali propanol. Lesne sekance obdelujemo z 20 – 75 % zmesjo etanola in vode pri temperaturah 170 – 195 °C. Dobljeno lesno kašo izpiramo z vodno raztopino NaOH pri 90 – 100 °C, pri čemer je dobitek celuloze okrog 54 %, njena kakovost pa primerljiva z sulfatno celulozo. Postopek je primeren predvsem za predelavo listavcev.

Tudi ALCELL proces uporablja alkohol kot delignifikacijsko sredstvo in bazira na raztapljanju lignina brez uporabe katalizatorja. Omogoča proizvodnjo kakovostne celuloze iz lesa listavcev kot so topol, rdeči javor, trepetlika in breza. Mehanske lastnosti celuloze so primerljive lastnostim klasično pridobljenih celuloznih vlaknin, hkrati pa se izolirajo tudi druge polimerne komponente lesne biomase. Postopek je zelo ekonomičen, saj predvideva popolno reciklažo uporabljenih kemikalij.

Pri **alkalni** delignifikaciji uporabljamo organsko topilo, ki mu dodamo alkalni katalizator oz. snovi, ki dvignejo pH tekočine za razklop lesa nad 8. To so običajno hidroksidi, amoniak in amini.

Bistvena karakteristika je, da alkalni katalizatorji selektivno cepijo etrske in estrske vezi, kar vodi do visokih dobitkov vlaknine zaradi zadrževanja hemiceluloze v surovi celulozi.

MD ORGANOCCELL postopek je primeren tudi za delignifikacijo lesa iglavcev. Je dvostopenjski proces, pri katerem v prvi stopnji les najprej impregniramo z zmesjo metanol-voda. Tako se iz lesa odstrani pri temperaturi 195 °C in tlaku 40 barov 20 % lignina in del hemiceluloze. Nato sekance vodimo v drugo stopnjo, kjer je temperatura 170 °C, pH pa večji od 8, saj dodamo še antrakinon in NaOH. Po-

stopek daje kakovostno celulozo, katere mehanske lastnosti so primerljive s sulfatno celulozo.

ASAM postopek je v bistvu modifikacija klasičnega razklopa, kjer se kot topilo uporablja zmes metanola (etanola) in vode ob alkalni sulfat-antrakinonski delignifikaciji. Sekance impregniramo 60 – 110 minut pri 110 °C, nakar sledi razklop pri temperaturi 175 – 180 °C, ki traja 2 – 2,5 ure. Dobitek celuloze je okoli 48 %, ima pa višjo belino in boljše mehanske lastnosti kot sulfatna celuloza.

## Sklep

Nekateri ORGANOSOLV postopki se v praksi že uporabljajo na polindustrijskem nivoju oz. v obratih nižjih kapacitet. Omogočajo pridobivanje vseh komponent lesa in učinkovito recikliranje procesnih kemikalij, zato je pričakovati, da bodo v prihodnosti začeli nadomeščati klasična načina pridobivanja vlaknin, katerih glavne pomanjkljivosti so visoki investicijski stroški, precejšnje onesnaževanje okolja, uporaba strupenih žveplovih kemikalij, necelovita izraba lesne mase (okrog 50 %) in neprilagodljivost proizvodnje. Pomembno mesto bo našel v prihodnosti prav gotovo tudi lignin, kot dragocen polimerni material in ne le stranski oz. odpadni produkt proizvodnje vlaknin. Ker je njegova uporabnost odvisna od številnih fizikalnih in kemijskih lastnosti, te pa od vrste lesa in načina izolacije iz lesne mase, bo preučevanje lastnosti, modifikacij in uporabnosti lignina postajalo vse pomembnejše. Zavedati se moramo dejstva, da bodo trenutno še prevladujoči surovinski viri, kot so surova nafta, premog in zemeljski plin v nekaj desetletjih izčrpani, medtem ko je les obnovljiv lignocelulozni material, katerega vsestranske uporabnosti se še niti ne zavedamo dovolj. □

## literatura

1. **Chawla, J.S. 1985.** Lignin-The Phytopolymer. *Holzforschung und Holzverwertung* 37, 1: 9-13
2. **Faix, O. 1992.** New Aspects of Lignin Utilization in Large Amounts. *Das Papier* 12: 733-739
3. **Fengel, D., Wegener, G. 1989.** *Wood Chemistry, Ultrastructure, Reactions*, Walter de Gruyter, Berlin-New York
4. **Likon, M., Perdih, A. 1994.** Delignifikacija lignoceluloze z organskimi topili. *Acta Chimica Slovenica* 41, 3: 353-374
5. **Lin, S.Y. 1983.** Lignin Utilization: Potential and Challenge. *Progress in Biomass Conversion*, Vol. 4, Academic Press, New York
6. **Sjöström, E. 1981.** *Wood Chemistry, Fundamentals and Applications*, Academic Press, New York
7. **Stenius, P. (ed.), 2000.** *Papermaking Science and Technology, Book 3: Forest Products Chemistry*, Fapet Oy, Jyväskylä
8. **Tišler, V., Humar M. 1999.** Lignin smrekovega lesa. *LES* 51, 4: 85-90