



RASTLINSKA BIOMASA – MOŽNI ALTERNATIVNI VIR PAPIRNIH VLAKEN

PLANT BIOMASS – POTENTIAL ALTERNATIVE SOURCE OF PAPER FIBERS

Brigita HOČEVAR¹, Ana BJELIĆ¹, Miha GRILC¹

IZVLEČEK

Odpadna lignocelulozna biomasa predstavlja neizkoriščen trajnostni vir energije in kemikalij, ki bi lahko nadomestil uporabo naftnih derivatov. Na Odseku za katalizo in reakcijsko inženirstvo skušamo z razvojem okolju prijaznih katalitskih procesov pretvoriti odpadno biomaso v kemikalije z visoko dodano vrednostjo, ki bi povsem konkurirale petrokemijsko pridobljenim kemikalijam.

Ključne besede: odpadna lignocelulozna biomasa, katalitska pretvorba komponent, kemikalije z dodano vrednostjo, adipinska kislina, hidrodeoksigenacija lignina

ABSTRACT

Lignocellulosic biomass as waste is an unused sustainable source of energy and biobased chemicals, which could substitute for petrobased chemicals. The development of new eco-friendly catalytic processes competitive to petrobased ones has been used by the Department of catalysis and chemical reaction engineering for the conversion of biomass into added value chemicals.

Key words: lignocellulosic biomass waste, catalytic conversion of components, added value chemicals, adipic acid, hydrodeoxygenation of lignin

1 UVOD

Nihanje cene naftnih derivatov, njihove omejene zaloge ter zastareli, predvsem pa okolju neprijazni procesi predelave surove nafte v kemikalije vodijo v iskanje alternativnih virov in procesov. Lignocelulozna biomasa predstavlja trajnostni vir ogljikovodikov, ki bi lahko v bližnji prihodnosti nadomestili uporabo naftnih derivatov. Visoka vsebnost kemično vezanega kisika v funkcionalnih skupinah predstavlja na eni strani oviro za uporabo biomase kot gorivo, po drugi strani pa prednost za selektivno pridobivanje bioosnovanih kemikalij. Na Kemijskem inštitutu se na Odseku za katalizo in reakcijsko inženirstvo ukvarjamo s katalitsko pretvorbo biomase, natančneje vseh njenih treh polimernih komponent, celuloze, hemiceluloze in lignina.

1.1. Katalitska pretvorba celuloze

Celuloza se izkazuje kot ena izmed najbolj obetajočih komponent biomase, saj preko njenih monomerov, v obliki sladkorjev, lahko pridobivamo najrazličnejše kemikalije. Naše raziskovalno delo je usmerjeno v pridobivanje adipinske kisline preko glukoze, ki je monomer celuloze. Adipinska kislina se v največji meri uporablja za sintezo najlona preko polikondenzacije s heksametilendiaminom. Konvencionalni postopek pridobivanja adipinske kisline sledi dvostopenjskemu petrokemijskemu katalitskemu procesu, ki ima zelo nizko konverzijo ter zahteva visoke ekonomske vložke v končni stopnji separacije. Poleg tega je proces okoljsko vprašljiv, saj se pri katalitski oksidaciji sprošča toplogredni plin N₂O. V nasprotju s petrokemijskim

procesom se pri bioosnovanem ne uporabljajo organska topila, ki predstavljajo nevarni hlapni odpadki, med procesom ne nastajajo toplogredni plini, izkoristki reakcije pa so lahko z uporabo določenih katalizatorjev precej višji kot pri konvencionalnem procesu.

V okviru raziskovalne skupine želimo razviti okolju prijazni katalitski proces pridobivanja adipinske kisline. Oksidaciji glukoze v glukarno kislino v prvi stopnji sledi hidrodeoksigenacija glukarne kisline do adipinske kisline. Proces je trifazni, kar pomeni, da vključuje tekočo, plinsko in trdno fazo. V tekoči fazi je raztopljen reaktant v vodi kot topilu, v plinski fazi je drugi reaktant, ki je odvisen od stopnje; v prvi stopnji se za oksidacijo uporablja kisik oziroma zrak, v drugi stopnji za hidrodeoksigenacijo vodik. Trdni delci katalizatorja, na katerem poteka posamezna pretvorba, so razpršeni v tekoči fazi. Proces je voden v šaržnem sistemu pri povišanem tlaku in temperaturi (slika 1). Trenutno raziskovanje se nanaša na testiranje različnih kovinskih katalizatorjev na suptu, kjer spremljamo vpliv različnih prehodnih in žlahtnih kovin na potek pretvorbe. Poleg vpliva ene ali kombinacije kovin je pomembna tudi izbira suporta, na katerem je kovina nanesena, temperatura procesa, tlak plinske faze in hitrost mešanja, s čimer vplivamo na prenos snovi iz plinske faze v tekočo in do površine katalizatorja, kamor se reaktanti adsorbirajo in kjer poteka katalitska pretvorba.

Predhodno smo opravili katalitske pretvorbe z modelnimi komponentami, ki so imele enako dolžino verige kot glukoza, torej 6 C atomov, vendar je posamezna modelna komponenta vsebovala le eno

kislikovo funkcionalno skupino. S hidrodeoksigenacijo posamezne funkcionalne skupine smo pridobili detaljne podatke o poteku pretvorbe in pogojih, pri katerih pretvorba poteka. Na podlagi eksperimentalnih vrednosti smo razvili matematični model, ki napoveduje potek pretvorbe posamezne funkcionalne skupine pri določenih pogojih. Matematični model vsebuje prenos snovi iz plinske v tekočo fazo in do površine katalizatorja, kinetiko adsorpcije in desorpcije ter kinetiko katalitske pretvorbe na površini trdnega katalizatorja. Takšen model se lahko uporabi za napoved poteka pretvorbe komponent, ki vsebujejo več kot eno funkcionalno skupino, kot je primer pretvorbe glukoze oziroma glukarne kisline v adipinsko kislino, kjer je treba selektivno odstraniti le hidroksilne skupine, medtem ko karboksilne ostanejo vezane na molekuli. Kombinacija eksperimentalnega dela in matematičnega modeliranja procesov nam omogoča, da z manjšim številom eksperimentov in posledično manjšo porabo kemikalij in energije, hitreje pridobimo dobre rezultate.

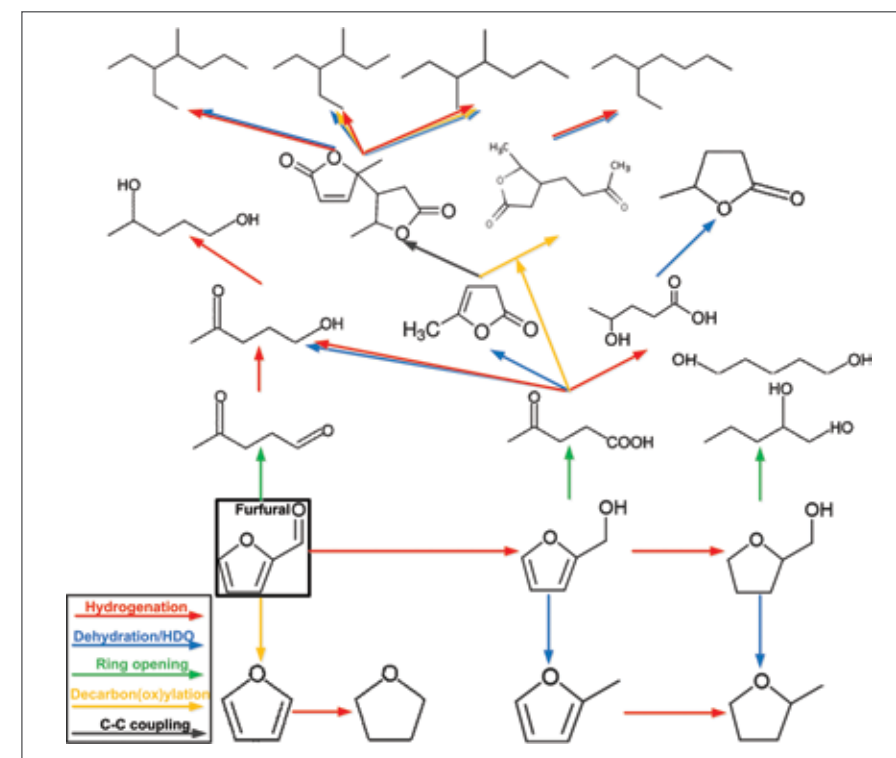
Na podoben način, kot je možnost pridobivanja adipinske kisline iz komponent celulozne biomase, pridobivamo še druge kemijske gradnike ali kemikalije z visoko dodano vrednostjo tudi iz preostalih dveh gradnikov biomase, hemiceluloze in lignina.

1.2. Katalitska pretvorba hemiceluloze

Furfural predstavlja enega izmed temeljnih kemijskih gradnikov iz biomase (building blocks) za pridobivanje produktov z visoko dodano vrednostjo, zlasti s sintezo

furanskih derivatov, sam pa se uporablja tudi kot topilo za široko območje aplikacij, kot so fungicidi, insekticidi ipd. V zadnjem času so raziskave precej usmerjene v nadgradnjo furfurala do goriv ali dodatkov h gorivu na osnovi furanov, do kemijskih vmesnih produktov, bio-monomerov in bio-topil, ki so manj toksična; zato je pridobivanje furfurala in njegova nadaljnja pretvorba v produkte z višjo dodano vrednostjo še pridobila na pomenu. Slovensko podjetje Tanin Sevnica, d. d., že vrsto let proizvaja furfural s hidrotermalnim avto-kataliziranim razklopom stisnjenih sekancev kostanjevega lesa s paro. V prvi stopnji poteka kislinsko katalizirana (avto-katalizirana) hidroliza hemiceluloznih pentozanov do monomernih pentoznih enot (npr. ksiloza) v drugi, počasnejši reakcijski stopnji, pa poteka dehidracija do furfurala. V preteklosti so raziskovalci Odseka za katalizo in reakcijsko inženir-

sko druga sintezna pot ni znana. Zaradi heterocikličnega obroča ter aldehidne skupine je omogočen širok nabor potencialnih derivatov, zaradi česar obstaja veliko zanimanje za razvoj novih poti kemijskih pretvorb, še posebej pa povečanju njihove selektivnosti. Pester nabor možnih kemijskih pretvorb po drugi strani oteži izbiro procesnih pogojev, ki bi omogočili pretvorbo zgolj po želeni reakcijski poti in sočasno zavrl tvorbo neželenih produktov. Daleč največ pretvorb furfurala poteka s hidrogenacijo in spremljajočimi reakcijami pri teh pogojih (hidrodeoksigenacija, aldolna kondenzacija ...), zato je izbira procesnih pogojev in tipa katalizatorja pri teh reakcijah izjemnega pomena, saj se v prisotnosti Lewisove kisline promovira hidrogeniranje aldehidne skupine v alkoholno, v prisotnosti Brønstedove kisline odpiranje furanovega obroča, v prisotnosti žlahtnih kovin pa njegovo nasičenje.



Slika 1: Okvirna shema kemijskih transformacij furfurala, ki najpogostejše potekajo med reakcijami nadgradnje z vodikom
Figure 1: Framework diagram of chemical transformations of furfural, which most frequently occur during reactions of hydrogen upgrading

stvo s Kemijskega inštituta sodelovali pri projektu Tehnološkega in ekološkega optimiranja procesa pridobivanja furfurala. Potencial pridobivanja gradnikov iz obnovljivih virov, kot je furfural, in njihovo naknadno pretvorbo v goriva in kemikalije je bil prepoznan kot prednostno področje Strategije pametne specializacije Slovenije S4 na kar dveh tehnoloških področjih, in sicer mreža za prehod v krožno gospodarstvo in lesna veriga. Furfural je pomembna platformna kemikalija (svetovna letna proizvodnja presega 300 kiloton), ki se ekskluzivno proizvaja s hidrolizo rastlinskih ostankov in sledečo dehidracijo, saj

1.3. Katalitska pretvorba lignina

Lignin predstavlja eno izmed najpomembnejših komponent biomase poleg že omenjenih celuloze in hemiceluloze. Največ se je pridobi v papirni industriji kot stranski produkt v procesu izoliranja celuloze. Zaradi visoke kalorijske vrednosti se v tej industriji večinoma kuri, pri čemer se pridobiva toplotna energija, ki se potem uporablja za ogrevanje procesov. Lignin kemijsko predstavlja naravni biopolimer, zgrajen iz naključno povezanih monomernih enot fenolnega tipa. Glede na to, da je po strukturi aromat in je



dostopen v velikih količinah, bi se lahko pretvarjal v različne aromatične kemikalije, ki se trenutno pridobivajo iz nafte. Čeprav je razgradnja lignina do monomernih enot precej zahtevna, so rezultati dosedanjih raziskav zelo optimistični in kažejo, da bi lignin v prihodnje lahko deloma ali celo popolnoma nadomestil nafto kot surovino za proizvodnjo aromatov in cikličnih ogljikovodikov, kar je zelo zaželeno glede na to, da je lignin obnovljiva in okolju prijazna surovina. Kot omenjeno zgoraj, na Odseku za katalizo in reakcijsko inženirstvo skušamo pretvoriti odpadni lignin v kemikalije z dodano vrednostjo, predvsem monociklične arome, kot so benzen, toluen in ksilen. S tem namenom razvijamo nove katalitske procese in izboljšujemo obstoječe, da bi bili ti čim bolj učinkoviti in okolju prijazni.

Za dobičkonosno obratovanje biorafinerije je potrebno vse osnovne gradnike (celulozo, hemicelulozo, lignin) ustrezno valorizirati. Zaradi aromatičnega značaja in visoke vsebnosti funkcionalnih skupin, lignin predstavlja izjemno zanimivo in obetavno surovino za pridobivanje monocikličnih aromatov in ogljikovodikov. Predelava lignina bi lahko potekala tristopenjsko. V prvem koraku je izolirani lignin potrebno depolimerizirati, torej razgraditi na manjše fragmente (oligomere), nato je potrebno oligomere razcepiti (druga stopnja) na še manjše dele, monomere. Pridobljeni monomeri bi se potem lahko nadgradili z ustreznimi katalitskimi procesom v kemikalije z visoko dodano vrednostjo. V tem procesu je najbolj izziven korak depolimerizacija. Struktura lignina je zelo odporna na vplive raznih kemikalij in mikroorganizmov, kar otežuje njegovo predelavo oz. pridobivanje želenih produktov (monomerov) z visokim izkoristkom. Za take procese je ključna uporaba katalizatorjev, ki omogočajo potek določenih reakcij. Najbolj učinkovita metoda za valorizacijo se je izkazala hidrodeoksigenacija. Ta proces obsega odstranjevanje kisikovih skupin z vodikom pri povišani temperaturi (200–450 °C) in tlaku vodika (2–30 MPa) v prisotnosti katalizatorja, pri čemer tudi poteka manj zelena hidrogenacija benzenskega obroča.

Raziskave na področju valorizacije lignina so večinoma bazirane na pristopu 'bottom-up', kar pomeni pridobivanje vpogleda v katalitske pretvorbe modelnih komponent monomernih enot, potem dimernih (oligomernih) in na koncu samega lignina. Na takšen način se lahko spremljajo pretvorbe posameznih funkcionalnih skupin prisotnih v ligninu, kar bi bilo zelo težko pri neposredni obdelavi samega lignina zaradi njegove kompleksnosti. Ta pristop uporabljamo tudi na našem odseku. V preteklosti smo raziskovali vpliv različnih katalizatorjev in procesnih pogojev na hidrodeoksigenacijo evgenola, reprezentativne modelne kom-



ponente ligninskih monomerov, glede na to, da poseduje štiri karakteristične funkcionalne skupine v ligninu (metoksi, hidroksi, alilna in benzenov obroč). Testiran je bil vpliv žlahtnih kovin ter nosilcev na konverzijo evgenola, potek reakcij pa tudi selektivnost pridobljenih produktov. Temperatura in tlak sta varirana v območju 225–325 °C pa 3–7 MPa. Dodatno je testiran vpliv vrtljajev in mase katalizatorja. Izkazalo se je, da kovine, nosilci in temperatura bistveno vplivajo na potek reakcije. Mehanizem pretvorbe je ugotovljen s sistematičnim preizkušanjem z ustreznimi intermediati (eno- in dvofunkcionalni) ter samim evgenolom. Razvit je mikrokinetični model, ki je zelo dobro popisal eksperimentalne rezultate. Osnovan je na predloženem mehanizmu, masnih bilancah snovi in upošteva, za razliko od običajnih kinetičnih modelov, termodinamske in snovne transportne pojave ter karakteristike katalizatorjev. Tako formuliran in kompleksen model predstavlja močno orodje za predvidevanje obnašanja sistema, optimizacijo procesov ter dizajniranje katalizatorjev, tako da bi se reakcije vodile v želeni smeri.

V prihodnje želimo raziskave razširiti na oligomere, pri čemer želimo testirati katalizatorje iz prejšnjega sklopa, pa tudi enake procesne pogoje na cepitev dveh karakterističnih vezi prisotnih v ligninu (direktna vez med dvema ogljikovima atomoma, C-C, ter etrska, C-O-C). Model se bo razširil in



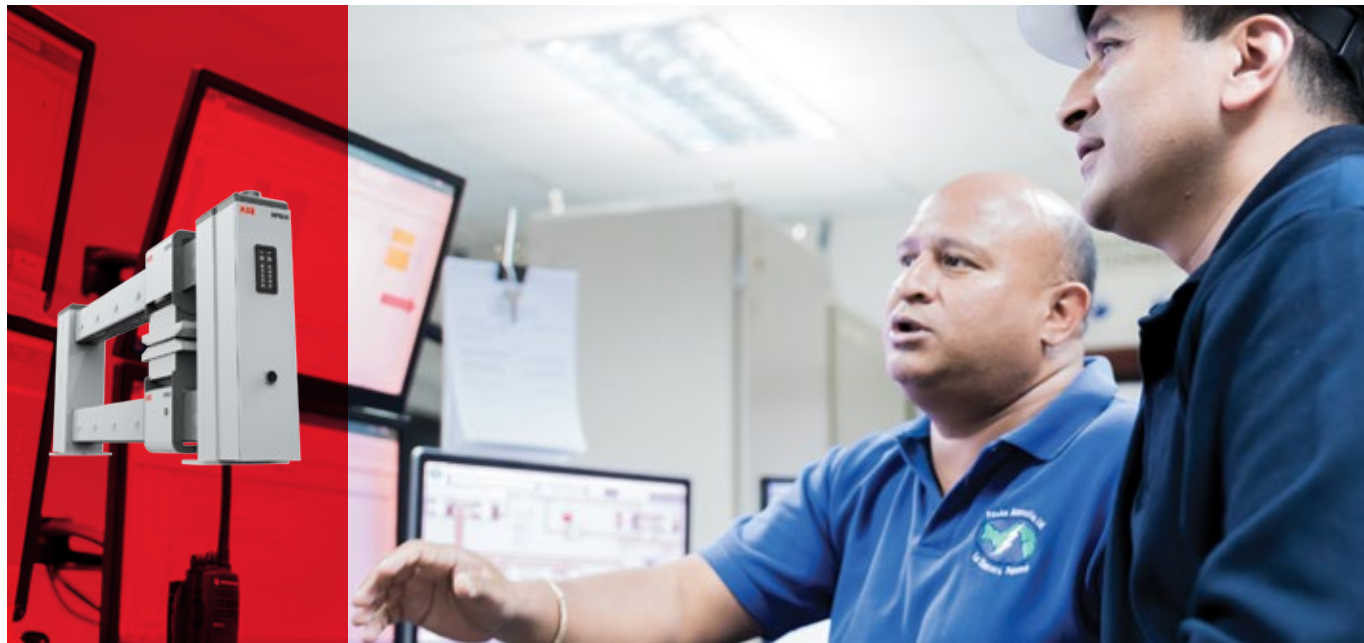
Foto: Brigita Hočevar

Slika 2: Za potrebe eksperimentalnega dela se uporablja šest paralelnih šaržnih reaktorjev, povezanih z računalniško vodenim kontrolno enoto, ki omogoča simultano beleženje reakcijskih pogojev v posameznem reaktorju ter online analizo plinske faze s plinsko kromatografijo (micro GC). Uporaba šestih reaktorjev hkrati pomeni testiranje šestih različnih katalizatorjev ali pogojev naenkrat. Reaktorji so ena od novejših pridobitev Odseka za katalizo in reakcijsko inženirstvo.

Figure 2: For the purposes of experimental work, six parallel batch reactors connected with a computer-controlled control unit, which facilitates simultaneous recording of reaction conditions in a reactor, and an online analysis of the gas phase with gas chromatography (micro GC), are used. Simultaneous use of six reactors means that six different catalysts or conditions are tested at the same time. Reactors are recent acquisitions of the Department of catalysis and chemical reaction engineering.

upošteval dodatne reakcije. Zadnji sklop bo predstavljala direktna obdelava lignina, ki bo dizajnirana na podlagi znanja s prejšnjih dveh sklopov.

Avtor: Brigita Hočevar, Ana Bjelić in dr. Miha Grilc, raziskovalci na Odseku za katalizo in reakcijsko inženirstvo na Kemijskem inštitutu.



Maximize control and minimize costs Network Platform 800 with HPIR-FW

ABB's Network Platform 800 (NP800) is a high-performance scanner right-sized for today's tissue or paper machines, giving a solid foundation for continuous measurement and maximum uptime. Combined with our High Performance Infrared Weight and Moisture Sensor (HPIR-FW), and ABB Ability™ System 800xA you get the most precise instrument available to measure with the confidence needed to maximize control performance and to minimize energy and fiber costs. To find out more contact your local ABB account manager or visit: abb.com/pulpandpaper

ABB

POVZETKI IZ TUJE STROKOVNE LITERATURE

ABSTRACTS FROM FOREIGN EXPERT LITERATURE

Raziskave iz tujine

Model za vzorčenje papirja in kartona za recikliranje

Sampling of paper and board for recycling – Model helps to determine suitable sample sizes

Gottschling, A., Krebs, T., Schabel, S., Professional Papermaking 12 (2017)1: 42–47

Kontrola kakovosti papirja in kartona za recikliranje vključuje vzorčenje, sortiranje in preverjanje sestave materiala. S standardnim postopkom vzorčenja, ki je sicer še v fazi razvoja, je možno izbrati pravilno velikost vzorca. Pri postavitvi matematičnega modela so uporabili podatke za dve vrsti papirja, in sicer 1.04.00 in 1.11.00 iz nabora Evropskih standardnih vrst v skladu z EN 643. Vzorce so vzeli v industrijski sortirnici, določili so sestavo in masno porazdelitev. Postavili so model vzorčenja in ocenili merilno negotovost. Model je pokazal, da merilna negotovost pri določanju sestave pada z naraščajočo maso vzorca. Pri standardnem postopku vzorčenja papirja in kartona za recikliranje je priporočljivo določiti velikost vzorca za vsako vrsto posebej, da se izognemo prevelikim vzorcem.



Slika 1: Papir in karton za recikliranje – pomembna surovina (str.42, fotografija)
Figure 1: Paper and board for recycling – an important raw material

Učinkovit nadzor nad »stikiji« s pomočjo novih polimerov

Effective sticky control thanks to new polymers – Removal of sticky contaminants in the papermaking process

Gottschling, A., Krebs, T., Schabel, S., Professional Papermaking 12 (2017)1: 42–47



Slika 2: IR-spekter zelo lepljive obloge s klobučevin (Fig.1, str. 34)
Figure 2: IR spectra of a very sticky felt sheet

Lepljive nečistoče oz. »stikiji«, ki izvirajo iz papirja za recikliranje, lahko povzročajo številne težave v papirniških sistemih. Makro-»stikije« lahko učinkovito izločimo z mehanskimi metodami, medtem ko odstranjevanje ali nevtralizacija mikro- in sekundarnih »stikijev« še vedno predstavlja velik izziv za papirničarje in dobavitelje. Z uporabo specifičnih polimerov Gilufix FT 180 in Gilufix 500 lahko učinkovito omejimo tehnološke težave. Gilufix FT 180 je neionski polimer, ki se adsorbira na »stikije«, ki jih nato odstranimo s pomočjo flotacije. Gilufix 500 je reaktivno maskirno sredstvo, ki se uporablja v mokrem delu papirnega stroja. Polimer se adsorbira na lepljive delce in jih stabilizira, tako da nevtralizira lepljiv efekt.