

Výskumný ústav papiera a celulózy, a.s.

Pulp and Paper Research Institute
Dúbravská cesta 14, 841 04 Bratislava



VÝSKUMNÁ SPRÁVA

Názov projektu: Optimalizácia využitia drevnej suroviny nižšej kvality na Slovensku

Názov etapy 1: Analýza doterajších vedecko-výskumných a praktických poznatkov o ťažbovo-výrobných technológiách mechanického a chemického spracovania, energetického využitia drevnej suroviny nižšej kvality v SR a v zahraničí a hodnotenie ťažbových možností

Názov správy: **Procesy spracovania dreva nižšej kvality.**
Časť II: Chemické technológie

Autori správy: Ing. Alois Vojta, Ing. Andrej Pažitný, Ing. Vladimír Ihnát, PhD, Ing. Peter Medo

Číslo projektu: APVV-16-0487
tel.: +421-(0)2-911 728 622

VS: priebežná správa

PROCESY SPRACOVANIA DREVA NIŽŠEJ KVALITY

A. MECHANICKÉ TECHNOLOGIE

1. Výroba aglomerovaných drevných materiálov:
 - a. výroba drevotrieskových dosiek
 - b. výroba dosiek s orientovanými trieskami
 - c. výroba drevovláknitých dosiek
 - d. výroba dosiek na báze drevných častíc so silikátovou matricou
 - e. výroba materiálov na báze drevených triesok alebo vlákien s nasmerovaným použitím
2. Ostatné výroby:
 - a. výroba reziva a prírezov
 - b. výroba paliet
 - c. výroba drevených obalov
 - d. výroba drevených bubnov
 - e. výroba prvkov záhradnej architektúry a chovateľstvo zvierat
 - f. výroba doplnkov z guľatiny pre detské ihriská

B. CHEMICKÉ TECHNOLOGIE

- a) výroba buničiny
- b) hydrolýza dreva
- c) pyrolýza dreva
- d) extrakcia dreva

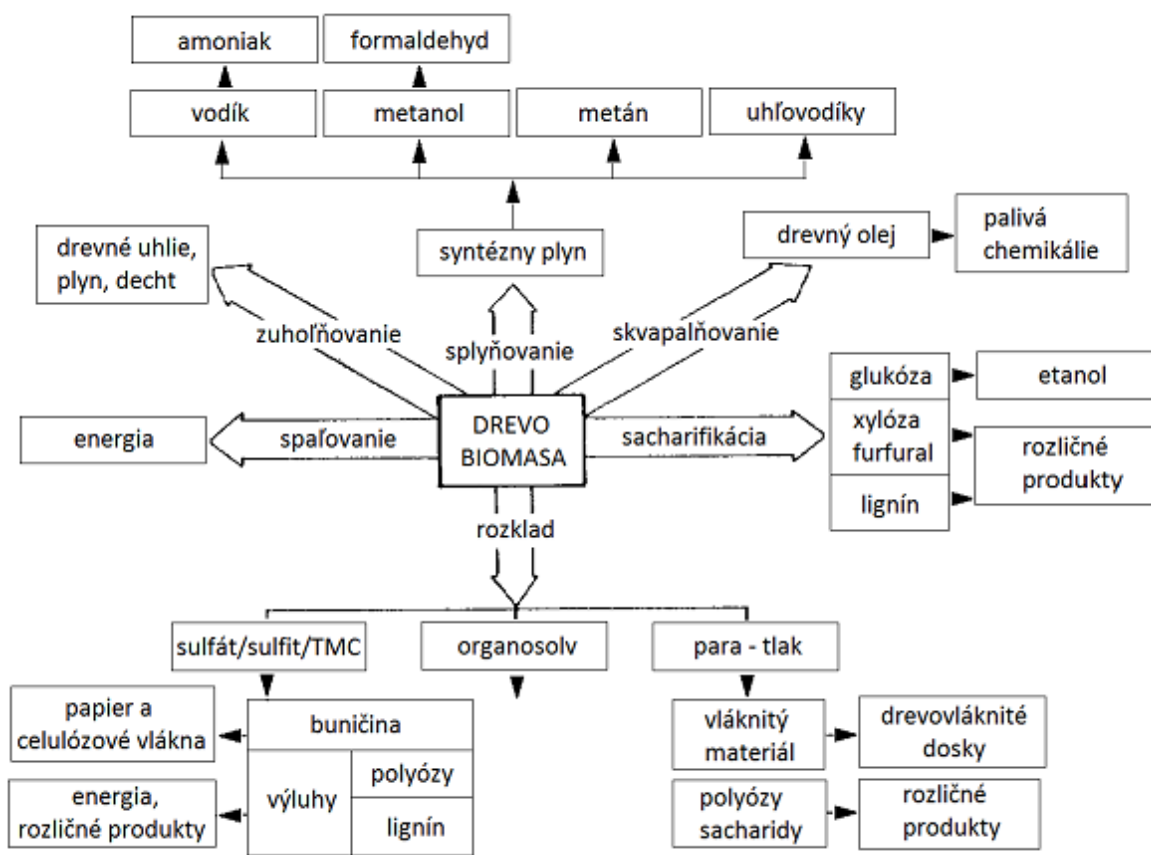
C. TECHNOLOGIE NA VÝROBU ENERGO NOSIČOV

- a) výroba palivového dreva
 - a. výroba energetickej štiepky
 - b. výroba drevených briekiet a peliet



Obr.1 Sklad vlákniového dreva a manipulácia s ním

B. Chemické technológie spracovania dreva nižšej kvality.



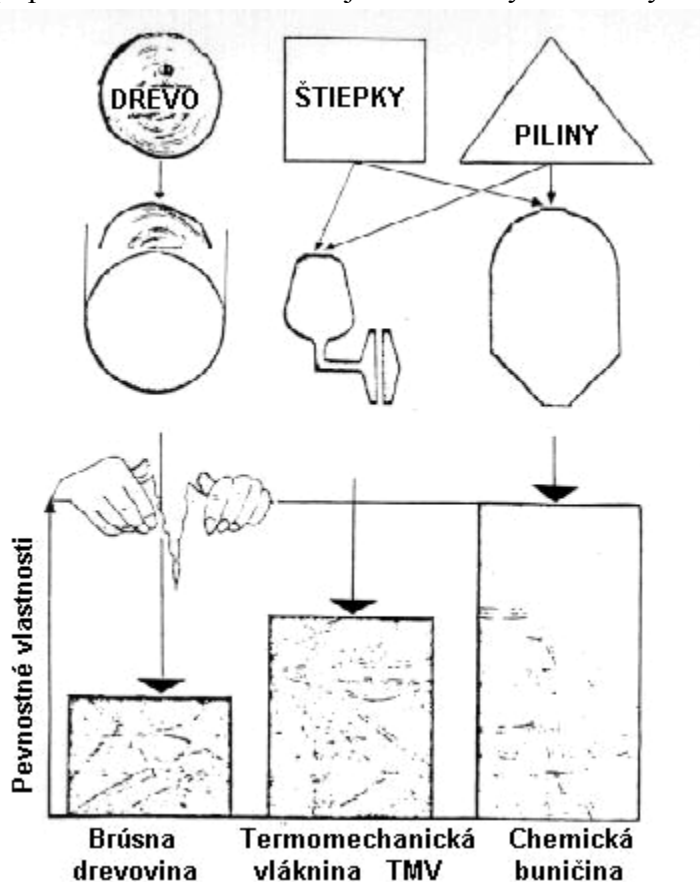
Obr.2 Chemická a termická konverzia drevnej biomasy

rafinérová mechanická vláknina (RMV) z neupravených štiepok,
chemicko-mechanická vláknina (CMV) z chemicky impregnovaných štiepok,
termo-mechanická vláknina (TMV) zo štiepok parených,
chemicko-termicko-mechanická vláknina (CMTV) z chemicky impregnovaných parených štiepok.

Z uvedených typov vlákien je vsúčasnosti najviac rozšírená výroba **termomechanickej vlákniny (TMV)**. Jej výroba je založená na princípe rozvlákňovania drevnej suroviny, tepelne predspracovanej za takých podmienok, pri ktorých sa dosahuje plastifikácia lignín-hemicelulózového komplexu v bunkovej stene. V procese parenia pri teplotách 110-145 °C prebieha autohydrolýza katalyzovaná kyselinami uvoľnenými deacetyláciou hemicelulóz (4-O-acetylglukuronoxylánu). Ďalšie dôležité zmeny drevných surovín pri parení sú spojené s mäknutím medzibunkovej hmoty (strednej lamely). Mäknutie je spôsobené prechodom zložiek dreva, hlavne lignínu a hemicelulóz, zo sklovitého do pseudoelastického stavu (pri teplote T_g). Po dosiahnutí teploty T_g (ktorá závisí aj od obsahu vody) drevné suroviny sa ľahšie defibrujú. Chemické zmeny pri parení sú spôsobené aj štiepením lignín-sacharidového komplexu a zvýšením rozpustnosti čiastočne hydrolyzovaných zložiek.

Termomechanická vláknina sa získa impregnáciou a prehriatím premytých drevných štiepok nasýtenou parou pod tlakom a defibráciou v diskovom rafinéri (Asplundov proces). Pri teplote

parenia 115-130 °C dochádza k štiepeniu bunkového systému na rozhraní S2 a S1 vrstvy sekundárnej steny, resp. primárnej steny, pričom stredná lamela zostáva relatívne nezmenená. Vzniká dlhovoľknitý materiál s neporušenými fibrilizovanými vláknami. Týmto spôsobom pripravená vláknina obsahuje vlákna s významne vyššími pevnosťami ako drevovina.



Obr.3 Porovnanie pevnostných vlastností drevoviny, termomechanickej vlákniny a chemickej buničiny

V porovnaní s výrobou chemickej buničiny prináša výroba termomechanickej vlákniny /TMV/ značné úspory, vyplývajúce z podstatne lepšieho využívania základnej suroviny (výťažok 95 %) a nižších prevádzkových nákladov, ako aj možnosti zníženia plošnej hmotnosti pri výrobe niektorých druhov papiera.

Ďalšou výhodou je skutočnosť, že pri výrobe TMV nevznikajú žiadne exhaláty a iba minimálne množstvo efluentov, v dôsledku čoho výroba TMV spôsobuje minimálne znečisťovanie prostredia. Efluenty z výroby vlákniny sa usadzujú v špeciálnych nádržkách, získané vlákna sa triedia a vracajú do technologického procesu.

V procese výroby **chemicko-termicko-mechanických vláknin** sa drevo predspracováva siričitanom sodným (ihličnácie) alebo hydroxidom sodným (listnácie).

V ďalšom type termomechanického spracovania dreva sa drevné štiepky defibrujú expanziou pary (explóziou) - rýchle uvoľnenie vysokého tlaku (4-7 MPa) následne po parení štiepok za podmienok: teplota 250-280 °C, čas 20-50 s.

Princíp explozívnej defibrácie je v prudkej zmene tlaku a rýchlom vyprázdnení (vystrelení) obsahu reaktora. Prehriata (vlhká) surovina pri vystrelení obsahu reaktora naráža na mechanické prekážky (staticky uložené nože) a účinne sa defibruje. V starších typoch explozívnych defibračných zariadení "Masonov kanón" sa používal typický diskontinuálny režim (plnenie-parenie-vystrelenie).

1. Polochemické spracovanie dreva nižšej kvality

Drevovina (anglicky *groundwood*, GW) je vysoko výťažkový materiál používaný na výrobu papierov horších akostí, ktorý má v súčasnej dobe len menšie uplatnenie, lebo je s úspechom nahradzovaný vlákninou zo zberového papíra. Ako suroviny sa používa drevo z ihličnatých aj z listnatých drevín. Na rozdiel od chemických vlákien – **buničín** sa pri výrobe drevoviny vlákna (v tomto prípade rastlinné bunky) uvoľňujú predovšetkým mechanickým namáhaním dreva. Drevovina sa používa (používala) napríklad na výrobu novinového papiera a plnej lepenky. Vlákna drevoviny sú výrobou značne poškodené. Oproti vláknám buničiny sú krátke, málo fibrilované, majú minimálne pevnostné vlastnosti. Navyše obsahujú značné množstvo lignínu, ktorý drevovinu farbí (najmä po dlhšom pôsobení slnečného svetla) na žltu.

Výroba drevoviny je kombináciou pôsobenia mechanických síl a tepla na drevo za prítomnosti vody. Drevovina sa vyrába brúsením dreva za mokra, kedy sa kusy dreva pritláčajú na brus tak, aby osa brusného valca/kotúča a smer vlákien v dreve boli rovnobežné. Zrna brusného valca/kotúča vytrhávajú z povrchu dreva zohrievaného teplom, ktoré vzniká trením dreva o brus, zväzky drevných vlákien, ktoré sú nasledovne máčané vo vode. Tým vzniká vláknitá hmota. Spracovaním neupraveného dreva vzniká drevovina „biela“, používaná k výrobe novinového rotačného papiera, spracovaním pareného (príp. vareného) dreva pak drevovina „hnedá“, používaná k výrobe lepenky a baliaceho papiera. Pri výrobe drevoviny najskôr je z povrchu dreva odstranená kôra a to mokrým alebo suchým spôsobom. Kôra sa využíva obvykle ako palivo. Drevné bunky sú nasledne rozvolňované. To sa vykonáva viacerými postupmi, čím vznikajú rôzne druhy drevovín:

Brúsna drevovina (výťažnosť okolo 98 %) sa vyrába brúsením guláčov dreva na brúsnych kameňoch. Pri suchom brúsení sa z takejto drevoviny vyrába papier s vysokou opacitou. Pri mokrom brúsení naopak táto drevovina slúži na výrobu hladkého papiera.



Obr.4 Brusný stroj na výrobu drevoviny

Rafinérová drevovina (výťažnosť 95-98 %) je obdobou brúsnej drevoviny, len sa na miesto klasického brusného kameňa používajú nožové rafinéry, do ktorých drevo vstupuje už v podobe štiepok.

Tlaková drevovina (výťažnosť 95-98 %) je obdobou rafinérovej buničiny. Pracuje sa za vyšších teplôt (až 200 °C) a tlakov (až 25 atm). Jedným druhom tejto drevoviny je aj explozívna buničina, kde sa štiepky z tlakovej nádoby "vystrelí", čím dojde k expanzii prehriatej vody a drevo sa rozruší. Výťažnosť explozívnej buničiny je však nižšia, ako u klasickej tlakovej drevoviny a blíži sa skôr kategórii termomechanickej buničiny.

Drevovinová zmes je nasledovne mletá, triedená, doplnená o pomocné papierenské prostriedky a dopravená do papierenského stroja.

1. Chemické postupy spracovania drevnej suroviny nižšej kvality

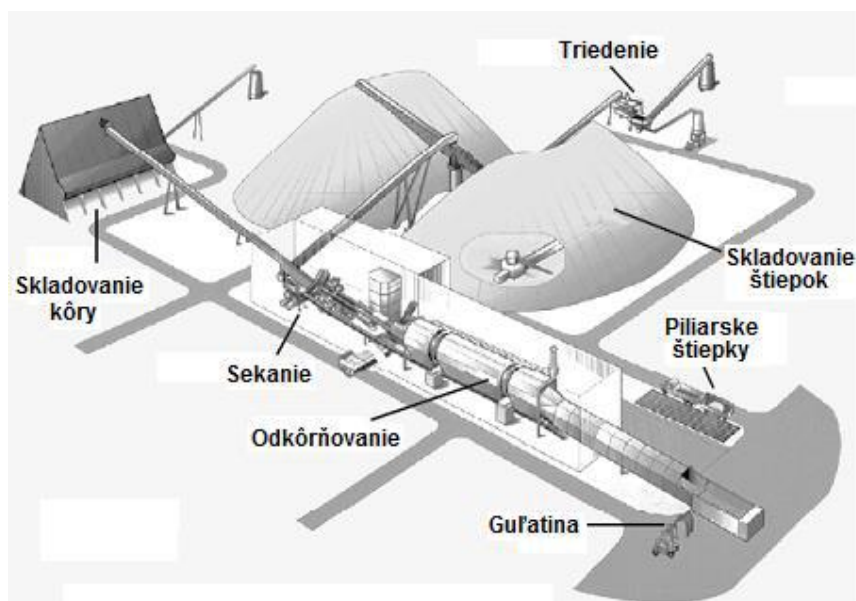
Uplatňujú sa v praxi predovšetkým pri výrobe buničiny na výrobu papiera. Výroba buničiny je procesom získania surovej celulózy z dreva. Jeho podstatou je rozpustenie lignínu v stenách drevných buniek horúcimi roztokmi kyseliny (sulfitový spôsob) alebo zásad (sulfátový a natronový spôsob). Zvyšok takto spracovaného dreva je prakticky čistá celulóza, použiteľná na výrobu kvalitných papierov a aj ako polotovar pre ďalšie chemické spracovanie. Vedľajšími produktami výroby buničiny sú organické látky, ktoré lúh z dreva rozpustil, a ktoré z neho po skončení várky je možné získať, napr. etylalkohol, fenoly, vanilin, aromatické kyseliny, a pod.

Výroba buničiny

Na výrobu buničiny, sa používajú spravidla najhoršie sortimenty surového dreva, t.j. vlákninové a palivové drevo. Dĺžka dodávaných kmeňov sa mení v závislosti na drevnej surovine a podľa požiadaviek odberateľov.

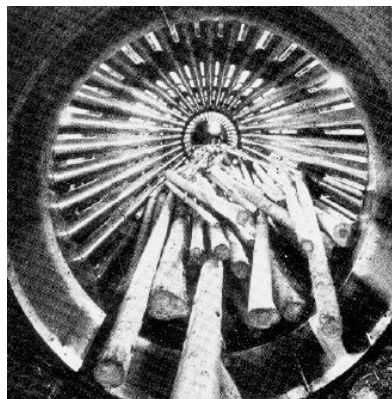
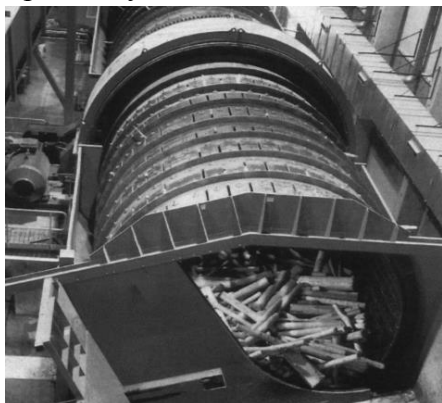
Odkôrňovanie kmeňov je možné vykonávať už v lese, ale pre výrobu buničiny sa robí ako prvý technologický krok priamo v spracovateľských závodoch. Odkôrnené kmene sa sekajú na štiepky. Jemné podiely a nadrozmerne štiepky sa vytriedia a optimálne štiepky dĺžky 20 až 30 mm sa dopravujú na skládku štiepok, z ktorej sa potom dávkuje do varného procesu (obr.

č.136). Celulóžky vo svete často nakupujú štiepky aj z piliarskych závodov, kde sa štiepky vyrábajú z piliarskych odpadov. Vo Fínsku toto množstvo predstavuje cca 20 %, v USA až 40 %, avšak na Slovensku je to zanedbateľné množstvo.



Obr.5 Manipulácia s drevom na vstupe do celulóžky

Odkôrnovanie: Pred sekaním na štiepky a varením je potrebné drevo dôkladne odkôrniť. Kôra v podstate neobsahuje vlákna využiteľné na výrobu buničiny. Kôra má omnoho vyšší obsah extraktívnych látok, ktoré spôsobujú tvorbu nánosov na technologickom zariadení a tiež výrazne zvyšujú obsah nečistôt vo vyrobenej buničine. Dôraz na dôkladné odkôrnenie je treba dať najmä pri spracovávaní listnatého dreva, ktoré je rozhodujúcou drevnou surovinou v slovenských celulóžkach. Kôra z odkôrňovania sa najčastejšie zhodnocuje energeticky. Stupeň odkôrnenia sa vyjadruje buď odkôrneným povrchom v % - v praxi to býva 95 %, alebo obsahom kôry v štiepkach, ktorý býva okolo 0,5 %. Dnes sa prednostne využíva odkôrňovanie dreva za sucha, iba v prípadoch odkôrňovania zamrznutého dreva sa používa odkôrňovanie za mokra. V praxi sa využívajú dva typy odkôrňovacích bubnov: prevaľovací a paralelný.



Obr.6 Odkôrňovací bubon prevaľovací,

Obr.7 Odkôrňovací bubon paralelný

Častejšie sa používajú prevaľovacie bubny, kde dĺžka kmeňov je menšia ako priemer bubna. V prevaľovacom bubne, ktorého priemer býva 4-6 m a dĺžka 20-40 m, sa môžu kmene voľne prevaľovať. Obvodová rýchlosť bubna 1,5-2,0 m/s korešponduje s rýchlosťou otáčania 5,7 až 7,6 ot/min pre bubon s priemerom 5 m. Kmene sa v bubne náhodne prevaľujú a odkôrňujú sa odieraním o iné kmene a o steny bubna. V paralelných odkôrňovacích bubnoch sa odkôrňujú kmene s väčšou dĺžkou, ako je priemer bubna. Rôzne druhy dreva majú rôzne odkôrňovacie charakteristiky. Na odkôrňovanie majú najväčší vplyv hrúbka a štruktúra kôry (ťažko odkôrňiteľné druhy dreva sú – hrab, topol čierny, lipa). Stupeň odkôrnenia značne ovplyvňuje obdobie ťažby, v období vegetačného pokoja je kôra na drevo priľnutá podstatne väčšou silou, ako vo vegetačnom období. Pri odkôrňovaní dreva vždy dochádza aj k stratám na drevnej hmote, v praxi bežne dosahujú 1-1,5 %.

Príprava štiepok: Drevo sa seká na štiepky za účelom efektívneho transportu hmoty a tepla počas varného procesu. Štiepky majú byť dostatočne malé, aby mohli chemikálie a teplo penetrovať a difundovať do drevného materiálu tak, aby bola celá štiepka varená za rovnakých podmienok. Ak by boli štiepky príliš dlhé alebo hrubé, stred štiepky by sa dostatočne neprevaril. Naopak, štiepky by mali byť dostatočne veľké, aby mohol roztok vo varáku počas várky cirkulovať okolo štiepok a nespôsobovali by príliš veľký odpor toku a tlakový gradient. Najrozšírenejším a najvýhodnejším typom zariadení na výrobu štiepok pre výrobu buničiny sú kotúčové sekačky (obr. č. 139). Sekací kotúč má priemer až 3,5 m, na jeho čele sú upevnené vymeniteľné sekacie nože (3 - 15 ks), drevo sa k sekaciemu kotúču privádza vtokovým žľabom, na konci ktorého sa nachádza jeden alebo dva protinože.



Obr.8 Kotúčová (disková) sekačka

Kvalita štiepok je určená ich rozmermi, rovnomernosťou a kvalitou rezu a ovplyvňujú ju vlastnosti vstupnej suroviny (druh a jej rozmery, podiel kôry, vlhkosť dreva, teplota), proces sekania a strojné zariadenie. Rozsekané drevo je heterogénna zmes, ktorá sa ešte triedením delí na jednotlivé frakcie. Veľká pozornosť sa musí venovať skladovaniu, aby následne nevznikli nežiaduce problémy – napadnutie dreva hnilobou, zvýšenie spotreby varných chemikálií a napokon aj zhoršenie vlastností vyrobenej buničiny. Odporúčaná doba skladovania je u štiepok z listnatého dreva maximálne 1 mesiac, u štiepok z ihličnatého dreva maximálne 3 mesiace.

Ekonomické aspekty manipulácie s drevom

Náklady na drevnú surovinu tvoria podstatnú časť výrobných nákladov (viac ako 30 %). Z tohto dôvodu preberanie dreva v celulózkach je veľmi významným miestom, a to ako z pohľadu ekonomiky, tak aj technológie. Zatiaľ čo drevo sa z lesa dodáva do klasických drevárskych podnikov v objemových jednotkách – m³, pre výrobu buničiny má rozhodujúci význam množstvo spracovávaného absolútne suchého (a.s.) dreva v tonách, nakoľko konečná produkcia sa vyjadruje v hmotnostných jednotkách. Moment uplatňovania dohodou určených prepočítavacích koeficientov býva často problematickým miestom – drevo sa preberá vážením, ale obchoduje sa v objemových jednotkách, spotrebné normy a produkcia sa sledujú v hmotnostných jednotkách.

Buničina je vlákna, ktorá obsahuje okrem hlavnej celulózovej zložky aj hemicelulózy a zvyškový lignín. Stupeň delignifikácie (odvarenia) dreva sa charakterizuje obsahom zvyškového - rezistentného lignínu v buničine, ktorý sa stanovuje ako **Klasonov lignín** alebo ako Kappa číslo (počet ml 0,1M KMnO₄ spotrebovaného na oxidáciu lignínu v 1 g a.s. (absolútne suchej) buničiny. Obsah necelulóзовých zložiek je rôzny v závislosti od stupňa odvarenia dreva. Buničina sa používa nebielená alebo bielená. Z praktického hľadiska sa buničiny hodnotia podľa rozpustnosti v alkáliách. Stanovenie podielu buničiny nerozpustného v 17,5 % roztoku NaOH (alfa-celulóza - prakticky čistá celulóza) je dôležitá analýza pre používané spôsoby spracovania buničiny, hlavne vo viskóзовom procese.

Spôsoby výroby buničín

Základné chemické postupy výroby buničín	Účinné chemikálie	Suroviny
Kyslý sulfitový	$\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	smrek vhodné listnáče
Kyslý sulfitový s rozpustnou zásadou	$\text{NaHSO}_3 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{Mg}(\text{HSO}_3)_2 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{NH}_4\text{HSO}_3 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	Smrek, vhodné listnáče
Alkalický sulfitový	$\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{NaOH}$	jednoročné rastliny, hlavne ryžová slama
Nátronový	$\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{CO}_3$	smrek, borovica, pšeničná slama
Sulfátový	$\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{S}$	ihličnany a listnáče, jednoročné rastliny

Neutrálne sulfitový	$\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$	listnáče a ihličnany
Polokyslý sulfitový	NaHSO_3 $\text{Mg}(\text{HSO}_3)_2$	listnáče a ihličnany

V celkovej svetovej produkcii vlákni prevažujú výrobky získané chemickými postupmi (70 %) nad výrobkami z mechanických (30 %) vlákni. Prehľad najpoužívanějších chemických technológií je uvedený v predchádzajúcej tabuľke.

Základným dejom pri výrobe chemických buničín bez ohľadu na použité chemikálie je odstránenie lignínu, čím sa dosiahne oddelenie jednotlivých vláknitých buniek drevného pletiva. Tento dej nazývame delignifikácia. Ide o zložitý fyzikálno-chemický proces, ktorého podstatou sú reakcie roztoku chemikálií s lignínom a ostatnými zložkami dreva.

Sulfitová delignifikácia

Sulfitový spôsob prípravy chemických buničín, v ktorom sa lignín odstraňuje oxidom siričitým (voľný a viazaný) a siričitanom vápenatým, horečnatým, sodným alebo amónnym v kyslom prostredí (pH 1,2-1,5), je najstarší proces. Teplota 125-135 °C je vhodná pre výrobu papierenských buničín a teplota 145 °C pre výrobu buničín pre ďalšie chemické spracovanie (čas 12 h). V prípade aplikácie siričitanu vápenatého získaný výluh nie je regenerovateľný.

Vypracovala sa aj kombinácia kyslého a alkalického varenia (Stora proces).

Delignifikácia začína sulfit-bisulfitovým stupňom pri pH 6-8, potom nasleduje kyslý stupeň pri pH 1-2. Výhodný sa ukázal tiež alkalicko-sulfitový proces s použitím siričitanu a hydroxidu sodného pri pH 13. Dosiahli sa vyššie pevnosti buničín. Ďalšia alternatíva sulfitového varenia je príprava alkalického sulfitového buničiny v prítomnosti antrachinónu a metanolu (ASAM proces).

Neutrálno-sulfitová delignifikácia

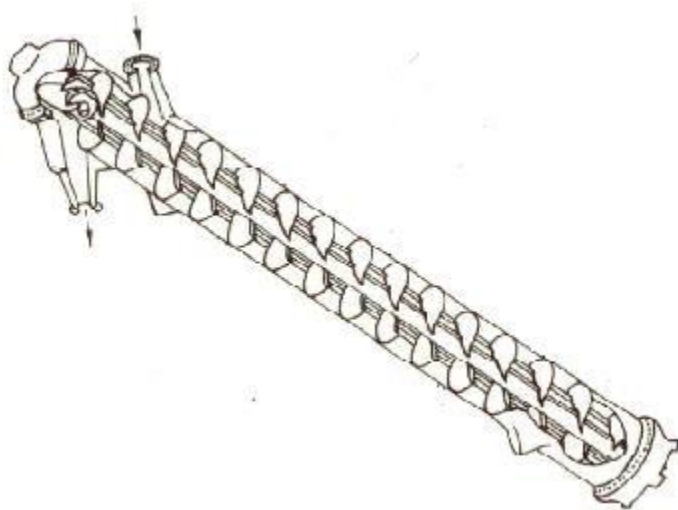
Neutrálno-sulfitová delignifikácia (Neutral Sulphite Semichemical – NSSC) sa používa na prípravu polobuničín z listnatého dreva vo výťažku 65-85 %. Proces pozostáva z impregnácie dreva roztokom siričitanu sodného, delignifikácie pri teplote 160-190 °C a následnej defibrácie v diskovom rafinéri. Na Slovensku sa vyrábala NSSC-buničina varením listnatých drevín v Juhoslovenských celulózkach a papierňach Štúrovo od r. 1960 až do r. 2005. Neutrálno-sulfitová buničina sa spolu so zberovým papierom používala ako surovina pre výrobu flutingu (stredná vrstva vlnitej lepenky).

Sulfátová delignifikácia

Sulfátová delignifikácia je v súčasnosti najrozšírenejší spôsob prípravy chemickej buničiny s vysokými pevnosťami. Drevné štiepky sa varia s roztokom hydroxidu sodného, sulfidu sodného a uhličitanu sodného (**biely lúh**) pri teplote 160-180 °C. Pri várke vznikajú prchavé zlúčeniny obsahujúce síru: metylmerkaptán (CH_3SH), dimetylsulfid (CH_3SCH_3), dimetyldisulfid (CH_3SSCH_3), sulfán (sírovodík - H_2S) a oxid siričitý (SO_2), ktoré zapríčiňujú nepríjemný zápach. Úbytok delignifikačných chemikálií je vyjadrený v prepočte 3-11 kg síry na 1 tonu vyrobenej buničiny. Z uvedeného množstva vznikne: 46 % H_2S , 32 % SO_2 a 11 % CH_3SH . Nepríjemný zápach a množstvo sírnych zlúčenín vzrastá so stúpajúcou sulfiditou.

Odpadový výluh vzniknutý v procese várky (**čierny výluh**) sa regeneruje spaľovaním, pričom sa získa tepelná energia a anorganický podiel. Jeho rozpustením vo vode sa získa **zelený lúh**, ktorý sa následne spracuje s hydroxidom vápenatým na biely lúh (**kaustifikácia**). Výhodou sulfátového procesu je, že umožňuje spracovanie ihličnatých aj listnatých drevín a ich zmesí, poškodeného dreva aj zvyškov kôry. Na Slovensku sa v súčasnosti vyrába papierenská sulfátová buničina takmer výlučne z listnatých drevín v Ružomberku a vo Vranove n.T (Hencovciach).

V Bukóze Vranov n.T. sa do začiatku tohto storočia vyrábala aj chemická buničina pre ďalšie chemické spracovanie dvojstupňovým varným procesom - predhydrolýzou listnatého dreva s následnou sulfátovou delignifikáciou. Štiepky s vlhkosťou 35 % sa predparovali v predparovači a následne transportovali do kontinuálneho varáka MD Bauer, ktorý bol najväčší v Európe (priemer 2540 mm, dĺžka 35,8 m) (obr.č. 149).



Obr.9 Kontinuálny varák Bauer

Sulfátový varný postup sa postupom času rozvinul na hlavný technologický postup výroby chemických buničín. Napriek väčšej variabilnosti sulfitového postupu klesá množstvo sulfitových celulózok v prospech sulfátových, a to hlavne v severnej Európe a severnej Amerike. Aj keď sulfátová buničina má v porovnaní so sulfitovou buničinou niekoľko výrazných nevýhod: tmavšiu farbu, nižšie výťažky a plynné sírne exhaláty, jej výhodou je vysoká pevnosť, ktorá je hlavne pri spracovaní dlhovláknitého dreva ihličnáčov najhodnotnejšou vlastnosťou sulfátových buničín.

Alkalicko-sulfitová delignifikácia s prídavkom antrachinónu a metanolu

V súčasnej dobe v súvislosti s ochranou životného prostredia je nevyhnutné znižovať sírne emisie. Cieľom environmentálnych projektov je vývoj nových varných technológií so zníženým alebo vylúčeným obsahom síry, z ktorých sa zatiaľ komerčne aplikujú tri procesy: ASAM, Organocell a Alcell.

ASAM (alkali-sulfite-anthraquinone-methanol) proces je v podstate alkalicko-sulfitová várka s prídavkom antrachinónu (AQ) ako katalyzátora a metanolu (CH₃OH) za účelom zvýšenia

efektívnosti delignifikácie. Proces bol vyvinutý v Nemecku na Univerzite v Hamburgu v r. 1985.

Bezsírne spôsoby výroby buničiny

Nátronová várka s aditívami

Z dôvodov ochrany životného prostredia venuje sa veľká pozornosť vývoju bezsírnych procesov. **Nátronová delignifikácia** dreva s použitím rozličných aditívnych zlúčenín je bezsírnu alternatívnou technológiou výroby buničiny. Nátronové varenie dreva je alkalický postup výroby buničiny, pri ktorom sa drevné štiepky delignifikujú v roztoku hydroxidu sodného za relatívne drastických podmienok (1M NaOH pri 170 °C), pri ktorých dochádza súčasne k alkalickej degradácii polysacharidov.

Na základe publikovaných výsledkov týkajúcich sa štúdií delignifikačného mechanizmu alkalickej várky v prítomnosti **aditívnych zlúčenín** je možné predpokladať, že **antrachinón** (AQ) nielen stabilizuje polysacharidy voči alkalickej degradácii, ale tiež dochádza k jeho interakcii s lignínom, čo zapríčiňuje rýchlu a intenzívnu delignifikáciu dreva.

Použitie antrachinónu pri **sulfátovej** várke v množstve 0,05-0,15 % (ihličnaté dreviny) a 0,02-0,05 % (listnaté dreviny) umožňuje zvýšiť výťažok o 2-3 %. Sulfid a antrachinón sú navzájom zameniteľné a použitie AQ umožňuje znížiť sulfiditu, čo je výhodné pre regeneráciu chemikálií. Cena potrebného množstva AQ sa kompenzuje vyššími výťažkami buničín. Porovnanie sulfátových výluhov obsahujúcich a neobsahujúcich AQ neukázalo žiadne diferencie v toxicite.

Navrhované výrobné postupy nezaručujú stopercentnú regeneráciu AQ, preto je dôležité poznať jeho obsah v odpadných výluhoch, ako aj v buničine. V prípade výroby papiera pre balenie potravín organizácia FDA (Federal Drug Administration) v USA povoľuje použitie AQ v max. výške 0,1 % na drevo v delignifikačnom procese. V súčasnej dobe sa vyrába buničina s použitím AQ v niektorých závodoch v zahraničí: Austrália, Severná Amerika, Japonsko a od r. 2005 do r.2010 aj na Slovensku v Štúrove.

Použitie antrachinónu ako katalyzátora (0,2 %) v nátronovej várke umožňuje pripraviť buničiny s vlastnosťami podobnými sulfátovým buničínám. Výroba sa môže uskutočňovať v existujúcich nátronových alebo sulfátových celulózkach. Zo všetkých doteraz vyskúšaných aditívnych zlúčenín v procese nátronovej, sulfátovej a sulfitovej delignifikácie ihličnatého a listnatého dreva sa v prevádzkových experimentoch a komerčnej škále dosiahli najlepšie výsledky s použitím nasledovných derivátov: antrachinón antracén-9,10-diol 1,4-dihydroantracén-9,10-diol .

Alkalicko-kyslíková delignifikácia

Z environmentálneho hľadiska reprezentuje alkalicko-kyslíková delignifikácia dreva výhodnú alternatívu bezsírnej technológie, hlavne pre spracovanie listnatých drevín. Jednostupňová kyslíková delignifikácia prebieha v mierne alkalickom roztoku hydroxidu sodného a uhličitanu sodného (pH 7-9) pri teplote 140-150 °C a tlaku kyslíka 2-4 MPa.

Dvojstupňový proces pozostáva z prípravy vysokovýťažkových nátronových buničín v 1. stupni s následnou defibráciou a delignifikáciou kyslíkom a alkáliami v 2. stupni. Je známe,

že podmienky alkalického predspracovania dreva majú významný vplyv na výťažok, bieliteľnosť a pevnostné vlastnosti buničín pripravených delignifikáciou kyslíkom.

Najväčšou prednosťou alkalicko-kyslíkatej delignifikácie je zlepšenie životného prostredia v porovnaní s používanými technológiami. Umožňuje elimináciu exhalátov a uzavretie systému odpadových vôd, ako aj regeneráciu výluhov, čím prispieva k zníženiu znečistenia vodných tokov. Tento prínos vyváži aj prípadné nižšie pevnosti alkalicko-kyslíkových buničín v porovnaní so sulfátovou buničinou.

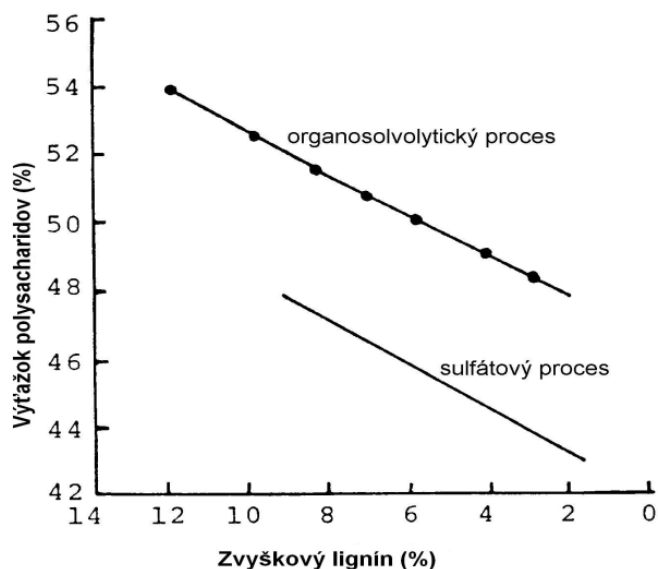
Delignifikácia s organickými rozpúšťadlami

V súvislosti s perspektívnymi postupmi výroby buničiny s elimináciou sírnych exhalátov boli vypracované organosolvolytické spôsoby delignifikácie rastlinnej biomasy.

Vzhľadom k tomu, že väčšie množstvo lignínu možno izolovať z dreva extrakciou organickými rozpúšťadlami iba v prítomnosti katalyzátorov, možno predpokladať, že natívny lignín sa vyskytuje v dreve vo forme lignín-sacharidového komplexu. Následná extrakcia lignínovej zložky dreva je podmienená hlavne rozpúšťacou schopnosťou použitého rozpúšťadla. Z hľadiska charakteru makromolekuly a funkčných skupín lignínu na jeho rozpúšťanie sú vhodné rozpúšťadlá polárneho charakteru, predovšetkým alkoholy.

Z praktického hľadiska prichádza do úvahy hlavne metanolýza. Okrem metanolu sa pre kyslo katalyzovanú delignifikáciu dreva použil dioxán.

V r. 1970-1980 bolo vypracovaných 27 nových bezsírnych spôsobov výroby buničiny s použitím organických rozpúšťadiel - organosolvolytické postupy (organosolv pulping). Klady organosolvolytických postupov ilustruje obr. č.150. S použitím zmesi etanol-voda (1:1) bez prídavku katalyzátora sa získala buničina s výťažkom sacharidov vyšším o 4 %, ako v prípade komerčnej sulfátovej buničiny pri rovnakom obsahu zvyškového lignínu.



Obr.10 Závislosť výťažku polysacharidov od obsahu zvyškového lignínu v buničinách smrekového dreva

Princíp delignifikácie spočíva v tom, že lignín je hydrofóbny polymér, ktorý sa nerozpúšťa vo vode. Hemicelulózy sú hydrofilné polyméry čiastočne rozpustné vo vode. Organické

rozpúšťadlá (alkoholy, kyselina octová, mravčia, peroxyoctová, peroxymravčia) sú selektívnejšie pre rozpúšťanie parciálne degradovaného lignínu ako voda.

Boli vyvinuté dva postupy delignifikácie dreva s alkoholom:

I. **alternatíva** - kyslá delignifikácia s etanolom alebo metanolom, varný roztok obsahuje 60-80 % alkoholu, teplota 190-210 °C, pH 3,8, tlak 2500-3800 kPa,

II. **alternatíva** - alkalická delignifikácia s alkoholom (fenol, krezol, atď.), teplota 170° C, pH 7,5.

Výhody v porovnaní so sulfátovou delignifikáciou:

1. v procese sa nepoužíva síra - významný environmentálny faktor,
2. získa sa kvalitná buničina bieliteľná bez chlórových zlúčenín,
3. vyžaduje málo vody,
4. jednoduchý proces,
5. alkohol sa regeneruje destiláciou,
6. vzniká malé množstvo zriedených toxických odpadov - dobre oxidovateľné ozónom,
7. lignín vo výluhu má nízku molekulovú hmotnosť, nie je kondenzovaný, výluh sa nespája, emisie sú značne čisté,
8. delignifikácia začína v strednej lamele - v sulfátovom procese v sekundárnej bunkovej stene.

Nevýhody:

1. nové procesy - nové problémy,
2. vysoké tlaky, teploty - rizikové reaktory,
3. niektoré rozpúšťadlá sú toxické,
4. rozpustné sacharidy (monoméry, diméry) nie sú využiteľné,
5. regenerácia katalyzátorov je zložitá.

Organocell proces používa NaOH, metanol a katalytické množstvo antrachinónu ako varné chemikálie. Pôvodne bol tento proces dvojstupňový (I. stupeň: zmes voda-metanol 1:1, 190°C, 40 min, II. stupeň zahŕňa prídavok NaOH o konc. 18-22 %, 160° C). Jednostupňový proces: NaOH, metanol (25-30 %) a antrachinón. Metanol sa získa destiláciou a NaOH sa získa konvenčným sulfátovým regeneračným spôsobom (Mníchov, Nemecko od r.1985).

Alcell proces používa ako varné chemikálie zmes vody a etanolu (1:1). Nazýva sa aj petrochemickým procesom - je kombináciou chemickej priemyselnej technológie s tradičným varným postupom. Zahŕňa tri operácie: extrakciu lignínu a varného roztoku a získanie vedľajších produktov. Čas várky drevných štiepok je 1 h pri 195 °C. V uvedenom procese sa získa bezsírny lignín (vhodný pre lepenie dreva), 2-furaldehyd, drevné sacharidy a iné prírodné chemikálie. Alcell procesom sa spracúva hlavne listnaté drevo a niektoré tropické dreviny, ako napr. eukalyptus. Fyzikálne vlastnosti bielených Alcell buničín sú porovnateľné so sulfátovými buničinami z listnatého dreva (Newcastle, USA, 300 t.deň⁻¹).

Acetosolv proces je spôsob bezsírnej a bezchlórovej delignifikácie listnatého a ihličnatého dreva s použitím 93 %-nej kyseliny octovej obsahujúcej 0,1 % kyseliny chlorovodíkovej pri teplote 110° C (3-6 h). Následnou extrakciou buničiny 70 % kyselinou octovou pri 80 °C v prítomnosti 1 % H₂O₂ sa získa buničina s vysokou belosťou (Kappa číslo menší ako 2).

Na rozdiel od konvenčných varných procesov nie je potrebná regenerácia anorganických chemikálií. Získaný výluh sa nespája, jeho zrážaním do vody sa oddelí bezsírny lignín od hemicelulózového vodorozpustného podielu. Obidve necelulózové zložky dreva sú vhodné pre komerčné využitie. Pevnostné vlastnosti acetosolv buničín sú vysoké. Environmentálne je proces výhodnejší ak sulfát, pretože sa nepoužívajú sírne alebo chlórové zlúčeniny. V oboch procesoch existujú korózne problémy. V prípade acetosolv delignifikácie je možné pokrytie zariadení plastickými látkami, pretože sa používajú relatívne nízke teploty. Okrem buničiny sa získa lignín ako aj hemicelulózy, vhodné pre výrobu komerčných produktov.

Ďalšou perspektívnou alternatívou bezsírnej delignifikácie je kombinácia kyslíkatej a organosolvolytickej delignifikácie, ktorá umožňuje selektívne odstránenie lignínu z rozličných druhov dreva a tiež poľnohospodárskych odpadov. Umožňuje aj spracovanie neodkôrnenej drevnej suroviny a všetkých foriem rastlinnej biomasy.

Biologická selektívna fragmentácia lignínovej zložky biomasy

Významné vedecké poznatky v objasnení spôsobu degradácie drevných zložiek mikroorganizmami a ich enzýmami, ako aj nové poznatky v biotechnológii všeobecne, umožnili aplikáciu biotechnológie v celulózo-papierenskom priemysle pre biologickú alebo enzymatickú selektívnu fragmentáciu lignínovej zložky pri výrobe chemických buničín, ako aj za účelom úspory energie pri výrobe mechanických vlákien a zníženia množstva chemikálií pri výrobe buničín.

Výhoda **biologickej** delignifikácie v porovnaní s chemickými metódami spočíva hlavne v tom, že biologické procesy prebiehajú za miernych podmienok, poskytujú vyššie výťažky a vyžadujú menej energie. Nevýhodou je nízka rýchlosť.

Lignín je degradovateľný malým počtom mikrobov v porovnaní s inými biopolymérmi. Huby spôsobujúce bielu hnilobu (*Basidiomycetes*) degradujú lignín extenzívnejšie ako iné mikroorganizmy a využívajú aj iné zložky dreva. Vzhľadom k tomu, že lignínový polymér obaľuje celulózové mikrofibrily rastlín a je chemicky viazaný na hemicelulózy, huby schopné degradovať lignín v úplne lignifikovanom tkanive majú dôležitú úlohu v recyklizácii uhlíka z lignínu, ale aj z polysacharidov.

Pre biodegradáciu lignínu sa používajú tri systémy: mikrobiálny, enzymatický a biomimetický.

Hydrolýza dreva

Podstata postupov hydrolýzy polysacharidov rastlinnej biomasy je ich transformácia na monoméne, resp. na oligoméne vodorozpustné produkty, ktoré sa následne spracovávajú chemickými alebo biochemickými postupmi. Nie všetky polysacharidy hydrolyzujú rovnakou rýchlosťou, preto rozlišujeme:

- ľahkohydrolyzovateľné polysacharidy (škrob a časť hemicelulóz, napr. arabán) a
- ťažkohydrolyzovateľné polysacharidy (celulóza a niektoré stabilné hemicelulózy).

Podľa podmienok hydrolýzneho procesu (teplota, čas, katalyzátor) sa môže hydrolýza uskutočniť do určitého stupňa, preto rozlišujeme hydrolýzu:

- čiastočnú (parciálnu) a
- úplnú (totálnu).

Pri rozklade dreva sa stretávame aj s **autokatylyzou**, pri ktorej sa na drevo pôsobí vodou (parou) pri teplotách 175 až 200 °C a nízkom hydromodule (1:1). Pri autohydrolýze sa narušuje štruktúra dreva, dochádza k čiastočnej hydrolýze hemicelulóz a k depolymerizácii lignínu, ktorý potom možno vyextrahovať organickými alebo inými rozpúšťadlami (napr. roztokom hydroxidu sodného).

Napokon k hydrolýznym procesom zaraďujeme aj **hydrotermickú úpravu dreva**, pri ktorej sa na drevo pôsobí vodou (parou) pri nižších teplotách (do 150 °C) za účelom určitej plastifikácie jeho zložiek (najmä lignínu) so zameraním na jeho ďalšie spracovanie v drevárskom a nábytkárskom priemysle.

Hydrolýza môže byť katalyzovaná **kyselinami** alebo **enzýmami**. Kyslá hydrolýza vyžaduje drastické podmienky a enzymatická hydrolýza predspracovanie za účelom zvýšenia akcesibility pre celulolytické enzýmy. Účinkom kyselín na rastlinnú biomasu, ktorá obsahuje široké spektrum hydroxylových skupín (primárne a sekundárne hydroxylové skupiny celulózy a hemicelulóz ako aj fenolické a alifatické skupiny lignínu) dochádza k rozličným zložitým reakciám.

Hydrolýza zriedenými kyselinami

Hlavná reakcia pri hydrolýze zriedenými kyselinami je hydrolýza β -1,4-glykozidovej väzby polysacharidov. Produkt hydrolýzy - zriedené kyslé hydrolyzáty, obsahujú okrem sacharidov inhibítory fermentácie, ktoré vznikajú degradáciou hemicelulóz a celulózy ako aj z extraktívnych látok uvoľnených z dreva a parciálnou degradáciou lignínu.

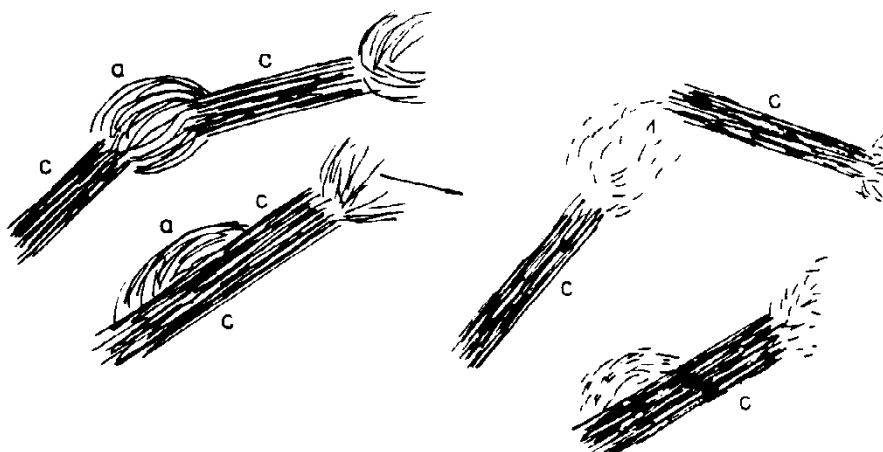
Kyselina octová vzniká deacetyláciou hemicelulózových sacharidov. Za podmienok štiepenia celulózy na glukózu pri vysokej teplote degradáciou uvoľnených sacharidov vznikajú furánové deriváty: 2-furaldehyd z pentózových sacharidov a 5-hydroxymetyl-2-furaldehyd (5-

HMF) z hexózových sacharidov. 5-HMF sa ďalej štiepi na ekvimolárne množstvá kyseliny levulovej a mravčej. 2-Furaldehyd sa degraduje na kyselinu mravčiu alebo polymerizuje.

V priebehu hydrolýzy v dôsledku rozpúšťania extraktívnych látok ako aj degradácie malého množstva lignínu vznikajú rozličné fenolické zlúčeniny v hydrolyzátoch ihličnatého a listnatého dreva. Ďalšia skupina fenolických zlúčenín môže vznikať z glukózy, fruktózy, xylózy, arabinózy a urónových kyselín ich zahrievaním v kyslom prostredí.

Pôsobením zriedených kyselín sa polysacharidické zložky hydrolyzujú a vznikajú fragmenty s nižším polymerizačným stupňom. Hemicelulózy, ktoré sú v natívnom stave prevažne amorfné, sú prístupnejšie účinku kyselín vo väčšej miere ako vysokomolekulová kryštalická celulóza. V dôsledku toho je možné v praxi uskutočniť parciálnu hydrolýzu hemicelulózovej zložky dreva. Obzvlášť hemicelulózové podiely listnatého dreva, ktoré obsahujú reaktívne pentózové stavebné jednotky, je možné hydrolyzovať na monosacharidy alebo na 2-furaldehyd, pričom 90 % celulózovej zložky zostáva v pevnom nezmenenom stave.

Za určitých podmienok sa pôsobením 1 % kyseliny (H_2SO_4 a HCl) pri teplote $100\text{ }^\circ\text{C}$ hydrolyzujú amorfné oblasti celulózy až na monoméru glukózu, zatiaľ čo kryštalické oblasti zostávajú prakticky nezmenené. Uvedeným spôsobom vzniká tzv. **mikrokryštalická celulóza** s priemerným polymerizačným stupňom 160-180, ktorá zodpovedá prakticky dĺžke kryštalinitov, zistenej röntgenovou analýzou (obr.č. 176).



Obr.11 Tvorba mikrokryštalickej práškovej celulózy, a-amorfný podiel, c-kryštalický podiel

Hydrolýza celulózy zriedenými kyselinami je heterogénna reakcia. Reakčná konštanta ľahko hydrolyzovateľnej frakcie je 160-2300-násobne vyššia ako v prípade rezistentnej zvyškovej frakcie. Ďalšia dôležitá reakcia v procese kyslej hydrolýzy zriedenými kyselinami je degradácia sacharidov. Pri konverzii polysacharidov na monoméne sacharidy súčasne dochádza k ich degradácii na rozličné zlúčeniny, obzvlášť pri vyššej teplote.

Hydrolýza koncentrovanými kyselinami

Na rozdiel od zriedených kyselín, **koncentrované kyseliny** sú schopné hydrolyzovať aj kryštalickú celulózu. Penetrujú postupne do kryštalických vrstiev celulózy a vytvárajú ľahko hydrolyzovateľné adičné zlúčeniny:

$(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5 \cdot 4 \text{H}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{SO}_4)_n$ v kyseline sírovej

$(C_6H_{10}O_5 \cdot H_2O \cdot HNO_3)_n$ v kyseline dusičnej
 $(C_6H_{10}O_5 \cdot 2 H_2O \cdot H_3PO_4)_n$ v kyseline fosforečnej
 $(C_6H_{10}O_5 \cdot 4 H_2O \cdot HCl)_n$ v kyseline chlorovodíkovej

Hydrolýza celulózy je významne ovplyvnená koncentráciou kyseliny. V 80 % kyseline sírovej približne 90 % celulózy sa hydrolyzuje v priebehu 1 h pri 0 °C. Na druhej strane viac ako 90 % celulózy sa získa ako zvyšok po 5 h spracovaní 72 % kyselinou sírovou pri 0,5 °C. Keď sa teplota zvýši na 40 °C, 62 % kyselina sírová má rovnakú účinnosť ako 80 %. Preto kontrola koncentrácie kyseliny v procese hydrolýzy je veľmi dôležitá. Hydrolýza celulózy koncentrovanými kyselinami môže byť charakterizovaná ako homogénna reakcia, pretože celulóza je úplne napučená v kyselinách. Aplikácia koncentrovaných kyselín sa významne študovala v období 2. svetovej vojny a našla praktické uplatnenie v USA, Taliansku a Japonsku. Zistilo sa, že nie je výhodné hydrolyzovať drevné polysacharidy priamo na monosacharidy s koncentrovanými kyselinami, pretože v uvedenom procese dochádza súčasne k významnej degradácii sacharidov.

V Japonsku vyvinutý hydrolýzny proces **Hokkaido** pozostáva z troch stupňov:

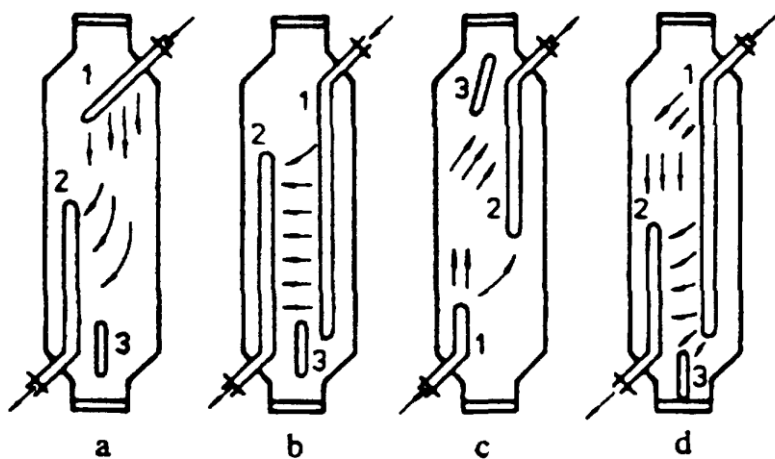
1. stupeň - hydrolýza hemicelulóz zriedenými kyselinami (185 °C, 2 h) - odstránenie hemicelulóz prevažne vo forme 2-furaldehydu,
2. stupeň - hydrolýza celulózy koncentrovanými kyselinami (80 % H_2SO_4 , 60 °C, 3-5 min),
3. stupeň - hydrolýza dimérnych a oligomérnych sacharidov na glukózu zriedenými kyselinami (4 % HCl, 100 °C, 4 h).

Tento proces sa používal v Asahikawa (Japonsko) od r. 1963 pre hydrolýzu 100 t dreva/deň. Uvedený závod je už ale v súčasnosti uzavretý pre nerentabilnosť a koróziu kovových častí zariadenia.

Jednostupňový postup hydrolýzy biomasy (odpady zo spracovania dreva) s 65-72 % kyselinou sírovou, ktorá sa pridáva k surovine v jemne rozprášenej forme, tzv.

Rižský spôsob, bol vypracovaný na ICHD v Lotyšsku. Hydrolyzáty po inverzii sa využívali na výrobu kŕmnych bielkovín.

Prínosom k technológii hydrolýzy zriedenými kyselinami bolo vypracovanie **perkolačných procesov** (obr.č. 177), kde hydrolyzát je priebežne nahradzovaný čerstvým roztokom kyseliny, čím sa eliminuje degradácia sacharidov. V prípade hydrolýzy s 0,8-1,2 % H_2SO_4 v priebehu 10-14 h sa kyslý roztok nahradil 12-krát. Posledný roztok obsahoval iba 4 % sacharidov. Zlepšením uvedeného postupu hydrolýzy je **Madisonov proces** pri teplote 160 °C za 3-3,5 hod.



Obr.12 Rôzne spôsoby perkolácie

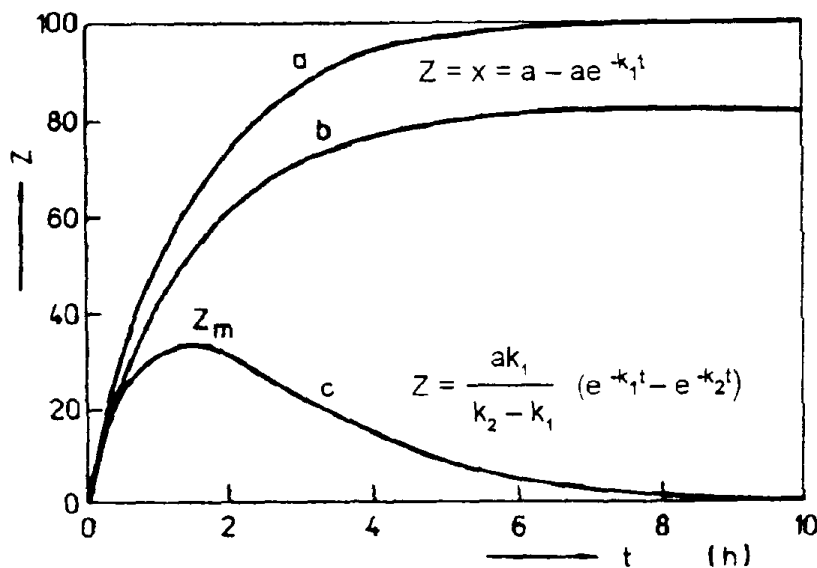
a) sprchový vertikálny postup;

b) horizontálny postup;

c) obrátený postup s predĺženými filtrami;

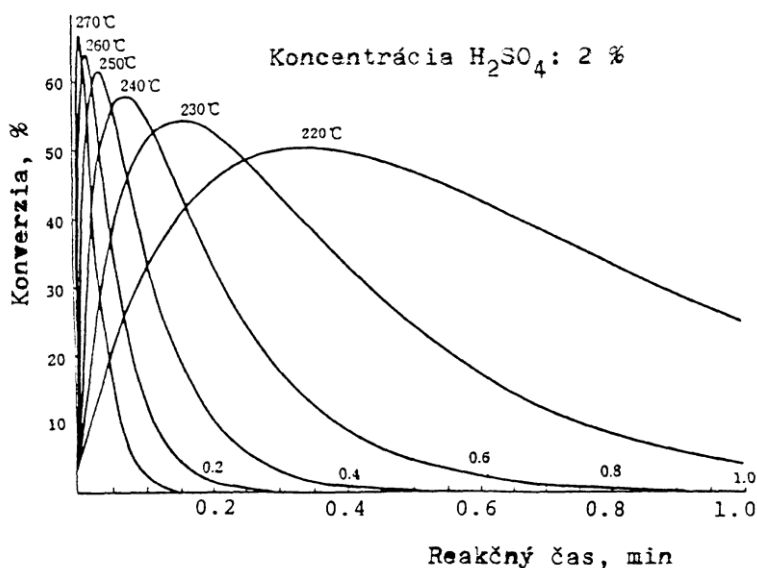
d) perkolačný a súčasný bočný prívod 1 - prívod kyseliny; 2 - dlhé filtre; 3 - krátke filtre

Priebeh jednorázovej, perkolačnej a ideálnej hydrolýzy dreva zriedenou kyselinou je ilustrovaný na obr.č. 178.



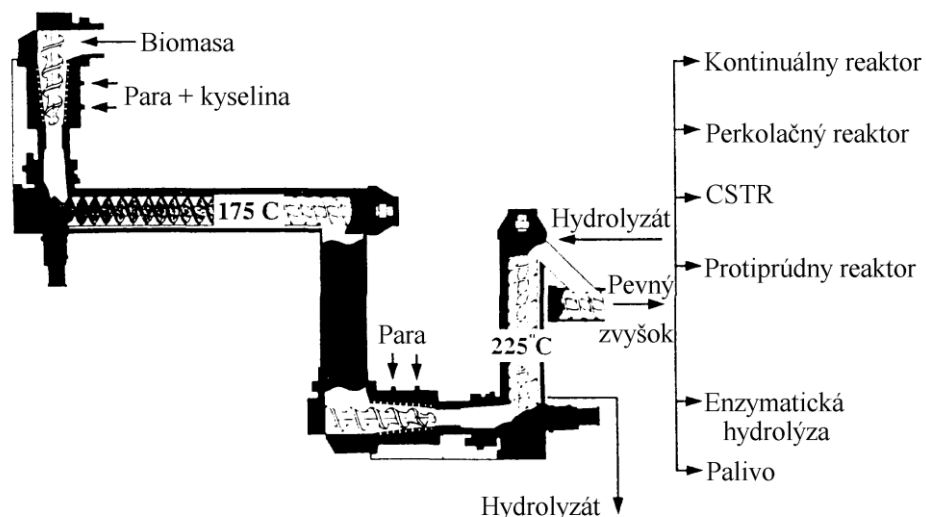
Obr.13 Priebeh jednorázovej (c), perkolačnej (b) a ideálnej (a) hydrolýzy dreva zriedenou kyselinou

Bolo vypracovaných niekoľko typov kontinuálnych procesov kyslej hydrolýzy, ktoré umožňujú vysoký stupeň konverzie lignocelulózových materiálov na monoméne sacharidy v relatívne krátkom reakčnom čase pri vysokých teplotách (obr.č. 179).



Obr.14 Závislosť reakčného času a konverzie celulózy na glukózu v kontinuálnom procese kyslej hydrolyzy od reakčného času

Na prípravu akcesibilných lignocelulóзовých materiálov sa používajú rozličné spôsoby pedspracovania za účelom dosiahnutia efektívnej hydrolyzy s obmedzením tvorby 2-furaldehydu, ktorý je inhibítorom uvedeného procesu. Bol vypracovaný nový trojstupňový kontinuálny proces spracovania biomasy s použitím zriedenej kyseliny sírovej (NREL - USA), ktorý umožňuje získať xylózu vo vysokom výťažku miesto 2-furaldehydu (obr.č. 180).



Obr.15 Schéma 3-stupňovej hydrolyzy biomasy s rozličnými alternatívami v 3. stupni

V 1. stupni pri teplote 175 °C sa hydrolyzuje 70 % hemicelulózu topoľových štiepok, zatiaľ čo hydrolyza celulózy prebieha v nepatrnej miere. V 2. protiprúdnom stupni vo vertikálnom reaktore sa hydrolyzuje nerozpustný podiel z 1. stupňa (zvyšok hemicelulózu a 50-60 % celulózy) roztokom zriedenej kyseliny sírovej pri teplote 225 °C. V 3. stupni sa hydrolyzuje

zostávajúcich 40 % celulózy pri teplote 235 °C, 10 min. Celkove sa v uvedenom procese získa 80 % glukózy. Ďalšou alternatívou 3. stupňa je enzymatická hydrolýza zvyšku celulózy z 2. stupňa, alebo sa 3. stupeň vynechá a celulóza sa použije bez hydrolýzy spolu s lignínom ako palivo pre ohrievanie zásobníkov vody. Sacharidy, uvoľnené sacharifikáciou predhydrolizovaných drevných štiepok, sa môžu fermentovať na etanol s použitím *Zymomonas mobilis* 55 hod. Predspracovanie lignocelulózových materiálov so zriedenou kyselinou sírovou umožňuje zvýšiť výťažok sacharidov a znížiť množstvo potrebných enzýmov v dôsledku zvýšenia ich akcesibility alebo parciálnej prípadne kompletnej hydrolýzy celulózovej frakcie.

Významné zlepšenie sacharifikácie lignocelulózových materiálov umožňuje GIT proces (Georgia Institute of Technology), ktorý zahŕňa dva stupne explozívnej defibrácie v procese predspracovania a hlavnom hydrolyzačnom stupni.

V analogickom procese sa používa na extrakciu lignínu z explozívne defibrovaného dreva 75 %-ný etanol. Postup pre sacharifikáciu zberového papiera zahŕňa dezintegráciu suroviny, hydrolýzu 1 %-nou H₂SO₄ a explozívnu defibráciu v reaktore pri teplote 230 °C a čase 11 s. Konverziou papiera sa získala glukóza v 55 %-nom výťažku. Pre kyslú hydrolýzu sa aplikovali aj iné kyseliny: mravčia, fosforečná, trifluoroctová a bezvodá fluorovodíková kyselina, ako katalyzátory sacharifikácie dreva.

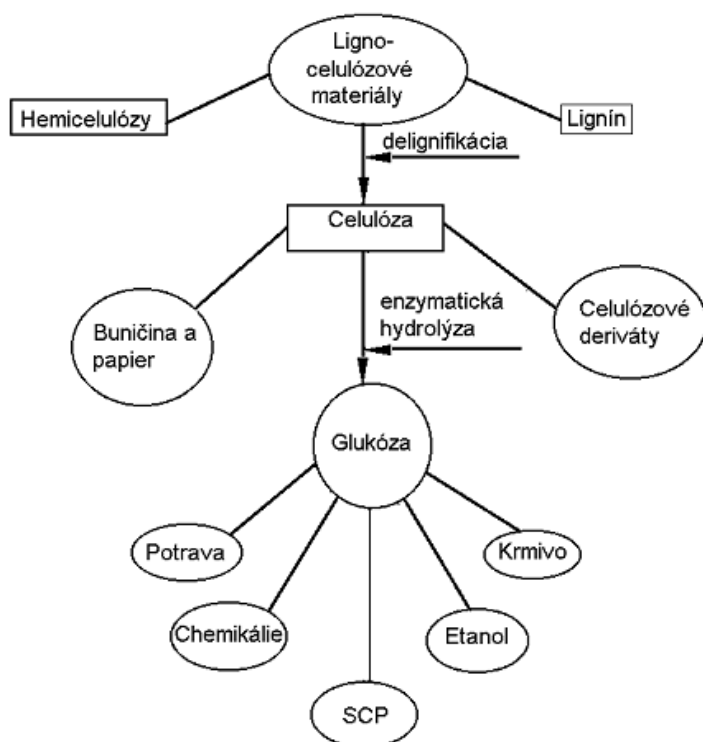
Najperspektívnejšia a najefektívnejšia je **bezvodá kyselina fluorovodíková**, ale je veľmi korozívna a nebezpečná. Uvedený spôsob hydrolýzy bol študovaný v Kanade (Forintek Corp. Ottawa). Zistilo sa, že drevné hydrolyzáty sa depolymerizujú fluorovodíkovou kyselinou na monoméne fluoridy sacharidov vo vysokom výťažku pri 0-20 °C. Fluoridy sacharidov sa premieňajú na monoméne sacharidy pridaním vody. Depolymerizácia polysacharidov nie je účinná v prípade použitia 80 % alebo nižšej koncentrácie fluorovodíkovej kyseliny.

Enzymatická hydrolýza

Enzymatickej hydrolýze lignocelulózových materiálov sa venovala veľká pozornosť za účelom vyriešenia nedostatku potravinových zdrojov vo svete. Biokonverzia celulózy na rozpustné oligosacharidy a glukózu je katalyzovaná skupinou enzýmov, ktoré sa nazývajú **celulázy**. Mikroorganizmy (huby, baktérie a aktinomycéty) produkujú hlavne tri typy celulózových zložiek:

- endo-1,4-β-D-glukanáza
- exo-1,4-β-D-glukanáza
- β-glukozidáza.

Celulázy boli izolované hlavne z húb *Trichoderma viride*, *Trichoderma reesei* a iných. Medzi najvýznamnejšie patria termofilné mikroorganizmy ako *Clostridium thermocellum*, ktoré produkujú termostabilné celulázy v kyslom a alkalickom prostredí pri teplote 90 °C s minimálnou kontamináciou. Zistenie, že celulózové odpady je možné premeniť na glukózu, rozpustné oligosacharidy, alkohol a proteíny a iné priemyselne užitočné chemikálie umožnilo komerčnú aplikáciu mikrobiálnych celuláz v rozličných oblastiach.



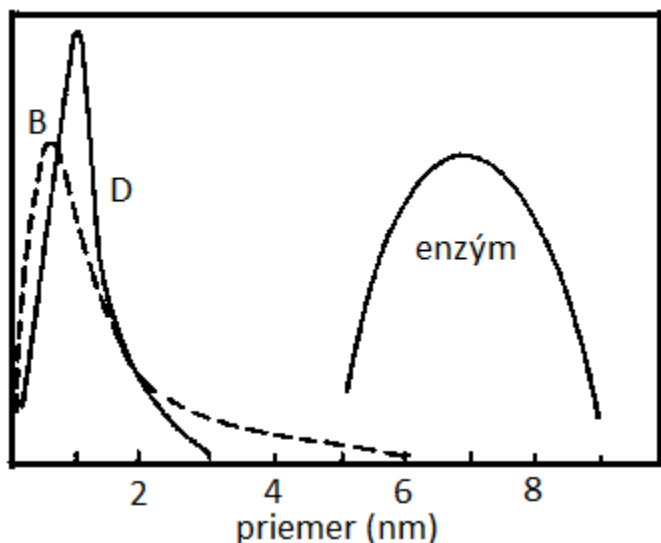
Obr.16 Produkty enzymatickej konverzie lignocelulózových materiálov

Spôsoby predspracovania biomasy

Z reakčno-kinetického hľadiska je enzymovo katalyzovaná hydrolýza celulóзовých materiálov micelárno-permutoidný proces, pri ktorom je dôležité, aby enzým mohol preniknúť do vnútra celulóзовého materiálu a viazať sa prechodne na glykozidovú väzbu za účelom jej rozrušenia. Lignifikovaná bunková stena nie je dostatočne prístupná pre enzýmy a okrem toho celulózová vláknitá štruktúra neumožňuje prienik enzýmov, pretože priestory v kryštalických oblastiach zodpovedajú rádovo rozmerom vodíkových väzieb, ktoré sú približne dvojnásobne menšie ako veľkosť častíc enzýmu. Z uvedených dôvodov je veľký rozdiel v aktivite amylázy a celulózy.

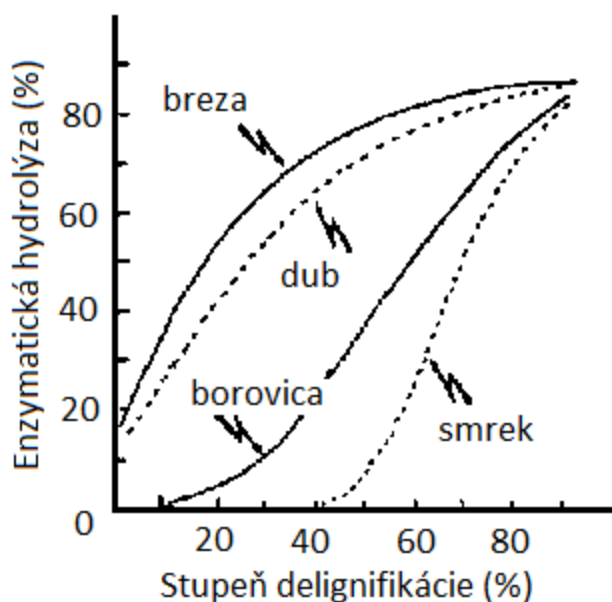
Hlavnou príčinou pre nižšiu aktivitu celulózy pre celulózové materiály je nerozpustnosť a kryštalická štruktúra celulózy. Neupravené rastlinné lignocelulózové materiály sa hydrolyzujú veľmi pomaly. Efektívnosť hydrolýzy sa znižuje:

- so zvyšujúcim stupňom kryštalinity polysacharidov,
- s narastajúcim obsahom lignínu,
- prítomnosťou inhibítorov (extraktívne fenolické látky, terpény).



Obr.17 Porovnanie rozmerov pórov v kryštalických oblastiach bavlny (B), drevnej celulózy (D) a rozmerov hydrolytického enzýmu

Lignín sa považuje všeobecne za zložku, ktorá blokuje prístup celuláz k polysacharidom. Predspracovanie chemickou alebo biologickou delignifikáciou značne urýchľuje mikrobiálny rozklad dreva a enzymatickú sacharifikáciu, ktorá je efektívnejšia v prípade listnatého dreva v porovnaní s ihličnatým.



Obr.18 Závislosť enzymatickej hydrolyzy na stupni delignifikácie dreva

Pre zvýšenie akcesibility celulózy v procese hydrolyzy lignocelulóзовých materiálov sa používajú rozličné metódy: chemická delignifikácia, napučanie v alkáliách alebo kyselinách, mletie, zmrazovanie, gamma žiarenie, vysokoenergetické elektrónové žiarenie, atď., ktorých

cieľom je čiastočná delignifikácia lignocelulózových materiálov a dekryštalizácia celulózovej zložky.

Na **mechanickú úpravu** sa používajú guľové alebo kladivkové mlyny. Účinnosť mlecích zariadení sa zvyšuje napučaním biomasy v alkalických hydroxidoch a amoniaku alebo pôsobením vodnej pary.

Zmeny v procese parenia závisia od použitej teploty. Pri teplotách nad 110 °C prebieha autohydrolyza katalyzovaná kyselinami uvoľnenými najmä deacetyláciou hemicelulóz (CH_3COOH) a mäknutie strednej lamely, ktoré je spôsobené prechodom lignínovej zložky dreva zo sklovitého do pseudoelastického stavu. Súčasne dochádza k fyzikálno-chemickým zmenám dreva a rozpúšťaniu nízkomolekulových lignínových a sacharidických fragmentov.

Paréním lignocelulózových materiálov (pšeničná slama, bukové piliny) v prítomnosti hydroxidu sodného alebo kyseliny sírovej sa zvýšila účinnosť enzymatickej hydrolyzy. Najvýznamnejší efekt sa dosiahol v prípade predspracovania s prídavkom 1 % NaOH a parením pri tlaku nasýtenej pary 1 MPa s následnou enzymatickou hydrolyzou, v ktorej sa po 12 hodinách časť hydrolyzáta (50 %) nahradila čerstvým enzýmom.

V súvislosti s výskumom zameraným na využitie drevných odpadov ako objemovo-energetického krmiva sa zistilo, že parenie bukových pilín (160 °C, 1 h), ktoré zapríčiňuje štiepenie lignín-sacharidového komplexu, pravdepodobne deštrukciou trojrozmernej sieťovej štruktúry lignínu, je efektívnou metódou na zvýšenie stráviteľnosti drevného materiálu obzvlášť v kombinácii s mletím.

Ekonomická výroba **objemovo-energetického krmiva** na báze lignocelulózového materiálu vyžaduje jeho úpravu takým spôsobom, aby sa maximálne zvýšila enzymatická akcesibilita, minimalizovali sa straty sacharidov a získal sa lignín ako vedľajší produkt vo vysokom výťažku. Pre tento účel sa študovala stráviteľnosť a zmena ultraštruktúry bukových štiepok parených pri 200 °C v prítomnosti alebo bez prítomnosti kyseliny dusičnej alebo hydroxidu sodného, ako aj explozívne defibrovaného osikového dreva (255 °C, 55 s, 15 min).

Zvýšenie teploty parenia na 200 °C a prídavok alkálií alebo kyselín pri enzymatickej hydrolyze významne prispieva k extenzívnemu štiepeniu lignínových beta-aryléterických väzieb ako aj väzieb medzi lignínom a hemicelulózami, v dôsledku čoho sa hemicelulózy rozpúšťajú vo vode a značné množstvo lignínu je rozpustné v organických rozpúšťadlách.

Parenie dreva pri vysokých teplotách ako aj explozívna defibrácia listnatých drevín umožňuje zvýšenie stráviteľnosti. Pozorované zmeny ultraštruktúry pareného dreva korelujú s extrahovateľnosťou lignínovej zložky. Prídavok kyseliny dusičnej v hydrotermickom procese prispieva k degradácii, zatiaľ čo hydroxid sodný zvyšuje stupeň kondenzácie lignínu. Následnou extrakciou vodonerozpustného podielu pareného dreva s organickými rozpúšťadlami je možné odstrániť 50-80 % lignínu. Vypracovaná metóda frakcionácie drevných štiepok predstavuje nový spôsob v komplexnom využití zložiek dreva a prispieva k zvýšeniu jeho akcesibility pre enzymatickú hydrolyzu.

Explozívna defibrácia je výhodná pre spracovanie rozličných zdrojov biomasy (štiepok listnatého dreva, poľnohospodárskych steblových zvyškov atď.) s vysokotlakovou parou a následnou rýchlou (explozívnou) dekompresiou. V dôsledku explozívnej defibrácie zložky

biomasy sa stávajú čiastočne rozpustné vo vode, alkáliách alebo organických rozpúšťadlách, explozívne defibrované vlákna majú vysokú enzymatickú akcesibilitu a sú rozpustné v nekonvenčných organických rozpúšťadlách. Explozívne defibrovaná vláknina sa môže sa použiť aj na výrobu baliacich papierov.

Depolymerizované nekryštalické polyméry (hemicelulózy) sa rozpúšťajú vo vode. Nerozpustný podiel biomasy pozostáva z celulózy a lignínu. Explozívne defibrovaná biomasa reprezentujúca približne 100 % východiskovej suroviny sa môže frakcionovať premývaním s vodou a následnou extrakciou nerozpustného podielu s vodným roztokom alkálií sa oddelí rozpustný lignín. Nerozpustný zvyšok obsahuje hlavne celulózu.

Explozívne defibrovaná biomasa je vhodná pre enzymatickú hydrolýzu. Ďalšia možnosť jej využitia na nekonvenčné produkty je založená na extrakcii s kyselinou octovou, ktorá výborne rozpúšťa lignín z vláknitého materiálu premytého vodou. Následné spracovanie nerozpustného produktu s acetanhydridom pri zvýšenej teplote poskytuje acetylované vlákna, ktoré majú vysokú priestorovú a tepelnú stabilitu. Pri aplikácii tejto reakcie na vláknitý podiel, z ktorého sa neodstránil lignín, vznikajú termoplastické zmesné estery celulózy a lignínu.

Mechanizmus enzymatickej hydrolýzy

Izolácia **celulázového** enzýmu, ktorý je schopný depolymerizovať celulózu na glukózu v r. 1961, bola začiatkom enzymatickej sacharifikácie celulózových materiálov. Celuláza získaná z *Trichoderma sp.* je zmes exo-celulázy C1, endo-celulázy Cx a beta-glukozidázy. V súčasnej dobe je akceptovaný Cx-C1 mechanizmus hydrolýzy celulózy, podľa ktorého Cx enzýmy (endo-celuláza) atakuje amorfné oblasti celulózy a následne C1 enzým (exo-celuláza) odštiepuje celobiózové jednotky z novovytvorených celulózových reťazcov. Celobiózové jednotky sa hydrolyzujú beta-glukozidázou na glukózu.

Endo-exo (Cx-C1) mechanizmus postupnej hydrolýzy celulózy systémom celulázových enzýmov endo-celuláz, exo-celuláz a beta-glukozidáz je nasledovný:

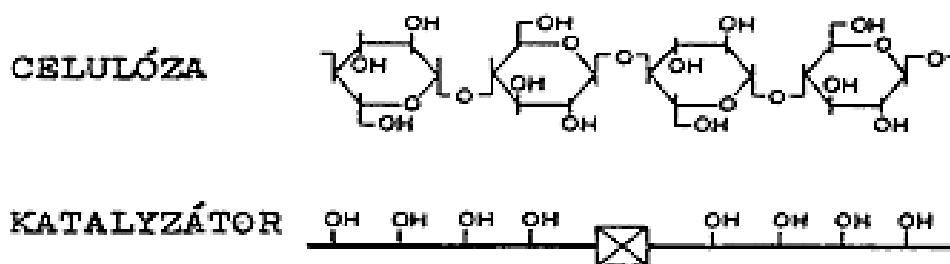
- endo-celulázy (Cx) katalyzujú štiepenie amorfných oblastí celulózového substrátu vo vnútri celulózového vlákna
- exo-celulázy (C1) štiepia koncové celobiózové jednotky
- celobióza a oligosacharidy sa tvoria opakovanými hydrolytickými reakciami
- hydrolýza celobiózových a oligomérnych jednotiek na glukózu beta-glukozidázou.

Enzymatická hydrolýza celulózy vyžaduje iba enzýmy hydrolyzujúce 1,4-beta-glykozidickú väzbu. Vzhľadom k tomu, že štruktúra xylánových hemicelulóz dreva zahŕňa okrem lineárne 1,4-beta-viazaných reťazcov xylózy aj vetvené heterosacharidy, pre **enzymatickú hydrolýzu hemicelulóz** listnatého dreva sú potrebné rozličné typy enzýmov: endo-1,4-beta-xylanáza, 1,4-beta-xylozidáza, beta-glukuronozidáza, beta-L-arabinozidáza a acetylesteráza. Hemicelulózy ihličnatého dreva pozostávajúce z galaktoglukomanánov sa hydrolyzujú pôsobením beta-manozidáz, beta-glukozidáz a beta-galaktozidáz.

V posledných rokoch sa veľký záujem sústreďuje na mikrobiálnu a enzymatickú konverziu lignocelulózových materiálov na dôležité produkty.

Ekonomická realizovateľnosť enzymatickej sacharifikácie je daná cenou etanolu získaného kyslou hydrolýzou. Nové, priemyselne dostupné enzýmy - celulózy, hemicelulózy, katalázy, lipázy a oxidoreduktázy otvárajú nové možnosti pre aplikáciu v rôznych oblastiach, pričom je dôležitá ich primeraná cena a vysoká aktivita.

Na hydrolýzu celulózy sa aplikovali aj nové biomimetické katalyzátory na báze polyalkoholov, ktoré sú schopné vytvárať vodíkové väzby s hydroxylovými skupinami celulóзовých substrátov.



Obr.19 Schematický diagram biomimetickej polymérnej živice s $\text{SO}_3\text{-H}^+$ skupinou, ktorá je katalyzátorom hydrolýzy celulózy

Perspektívna príprava **biomimetických katalyzátorov** podobných polysacharidázam a ligninázam, ktoré sa nedegradujú teplom, vzduchom a oxidačnými produktmi lignínu predstavuje novú ekonomickejšiu alternatívu hydrolýzy biomasy.

Fermentovateľnosť hydrolyzátorov

Biochemické postupy spracovania hydrolyzátorov možno rozdeliť do dvoch skupín:

biodegradačné (výroba etanolu, acetónu, butanolu, butylénglykolu, kyseliny octovej, kyseliny mliečnej a ďalších kyselín, metánová digescia),

biosyntetické (výroba mikrobiálnych bielkovín, antibiotík, individuálnych aminokyselín, vitamínov a iných látok).

Pri **biodegradačných postupoch** sa využívajú reakcie enzýmov mikroorganizmov (kvasiniek, baktérií, plesní) tak, aby sa sacharidy (a iné disimilovateľné látky) zmenili na vhodné produkty. Výťažok fermentácie pri použití hydrolyzátoru určitého zloženia závisí od:

- použitých mikroorganizmov (kvasiniek, baktérií, plesní),
- podmienok kultivácie (koncentrácia O_2 , teplota).

Pre jednotlivé biochemické technológie sa používajú rôzne mikroorganizmy, kvasinky, plesne alebo baktérie. Fermentácia prebieha v prísne anaeróbných podmienkach, bez

prítomnosti kyslíka (etanolové kvasenie), alebo sa substrát intenzívnejšie prevzdušňuje - aeróbná fermentácia.

Veľký vplyv na rýchlosť a ekonomické zhodnotenie procesu má použitá teplota. Niektoré mikroorganizmy vyžadujú mezofilné podmienky (40 až 50 °C) alebo až termofilné podmienky (45 až 60 °C). Kultivačné médium, okrem zdrojov uhlíka (najčastejšie sacharidy), vyžaduje zdroj dusíka, fosforu a draslíka. Obsah ďalších prvkov Mg, Cu, Fe, Mn, Zn, Co, ktoré sa pridávajú vo forme rôznych zlúčenín, sa zabezpečuje často v stopových množstvách.

Biologické a chemické metódy pre zníženie toxicity hydrolyzátov

Fermentácia hydrolyzátov sa charakterizuje nasledovnými parametrami:

- výťažok etanolu (množstvo získaného etanolu/množstvo fermentovateľných sacharidov v hydrolyzáte)
- produktivita etanolu
- výťažok biomasy
- celkový výťažok etanolu (množstvo etanolu získaného zo 100 g suchého dreva).

Za účelom vysokej konverzie na etanol je potrebné parciálne odstránenie toxických látok. Pre zníženie tvorby inhibítorov existujú rozličné stratégie:

- optimalizácia podmienok hydrolýzy
- detoxikácia hydrolyzátov pred fermentáciou
- genetická modifikácia mikroorganizmu pre zvýšenie rezistencie voči inhibítorom
- použitie špeciálnych kmeňov pre adaptáciu mikroorganizmu na hydrolyzáty s inhibítormi.

Inhibítory mikrobiálnej fermentácie lignocelulózových hydrolyzátov je možné rozdeliť do troch skupín:

1. nízkomolekulové alifatické kyseliny (kyselina octová, mravčia a levulová)
2. furánové deriváty (2-furaldehyd a 5-hydroxymetyl-2-furaldehyd)
3. fenolické zlúčeniny (aromatické monoméry, diméry a polyméry s rozličnými substituentmi).

Je všeobecne známe, že nízkomolekulové fenolické látky inhibujú rast *S. cerevisiae* a iných kvasiniek. Kyslé fenolické zlúčeniny môžu negatívne ovplyvniť elektrochemický gradient transportu protónov späť cez membrány. Okrem toho metabolizmus fenolických zlúčenín v eukaryotických bunkách môže regenerovať reaktívne kyslíkové zlúčeniny ako napr. superoxidový anión a peroxid vodíka, ktoré majú mutagénny efekt.

Fenolické zlúčeniny prispievajú k inhibícii, pretože ich selektívne odstránenie, pri ktorom zostáva koncentrácia furánov a nízkomolekulových alifatických kyselín nezmenená, výrazne zvyšuje fermentovateľnosť. Zistilo sa, že fenolické zlúčeniny prejavujú inhibičný účinok v procese fermentácie v zriedených hydrolyzátoch smreka, zatiaľ čo furánové deriváty a alifatické kyseliny ovplyvňujú konverziu na etanol v menšej miere.

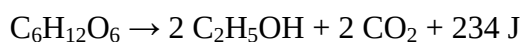
Veľmi známa metóda pre zvýšenie fermentovateľnosti hydrolyzátov je ich detoxikácia alkalickým spracovaním, t.j. zvýšením pH na 5-10 s NaOH, Ca(OH)₂, Mg(OH)₂ alebo NH₄OH. Zistilo sa, že sulfitové spracovanie alebo použitie vymieňačov iónov sú veľmi efektívne metódy pre zvýšenie produkcie etanolu. V prípade spracovania hydrolyzátov smrekového dreva s vymieňačom aniónov sa dosiahne lepšia fermentovateľnosť ako spracovaním s vymieňačom kationov.

Biotechnologické metódy zahŕňujú použitie huby *Trichoderma reesei* alebo enzýmov peroxidázy a lakázy izolovaných z huby *Trametes versicolor*. Enzymatická detoxikácia s lakázou efektívne zvyšuje fermentovateľnosť hydrolyzátov z vŕby v dôsledku 98 %-ného zníženia obsahu fenolických látok v hydrolyzáte. V prípade smrekového dreva sa dosiahlo 93 %-né zníženie koncentrácie fenolických látok. Získané výsledky ukázali, že fenolické látky prispievajú významne k inhibícii konverzie sacharidov na etanol. Ich selektívne odstránenie, pri ktorom sa koncentrácia furánov a nízkomolekulových alifatických kyselín nemení, umožňuje efektívnejšiu fermentovateľnosť.

Uvedené detoxikačné postupy významne zlepšujú fermentáciu hydrolyzátov získaných pôsobením zriedenej kyseliny sírovej na ihličnaté a listnaté drevo, ako aj hydrolyzátov získaných impregnáciou dreva s SO₂ alebo spracovaním mikroorganizmami. Súčasne zvyšujú cenu získaného etanolu.

Výroba etanolu

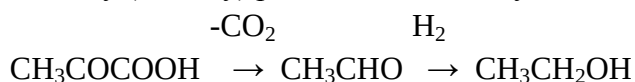
Pre fermentáciu hydrolyzátov sa používajú kvasinky *Saccharomyces cerevisiae* (pekárské droždie), ktoré sú atraktívne pre priemyselné využitie a produkujú etanol relatívne veľkou rýchlosťou podľa rovnice:



V skutočnosti je táto reakcia veľmi zložitá a prebieha cez rad fosforových medziproduktov, pričom dôležitú úlohu má adenosíntrifosfát (ATP). Ako vedľajšie produkty vznikajú vyššie alkoholy a glycerol. Monosacharidy sa esterifikujú kyselinou fosforečnou (v polohe C1 a C6) a následne sa hexózy štiepia na trojuhlíkové štepy, z ktorých sa prechodne vytvorí kyselina pyrohroznová.



Kyselina pyrohroznová sa dekarboxyluje a vzniknutý acetaldehyd sa redukuje na etanol, ako konečný (stabilný) produkt biochemických reakcií.



Samotný proces skvasovania prebieha v troch stupňoch. Prvá fáza je **aktivácia** kvasiniek (skvasovanie prakticky nie je pozorovateľné), druhá fáza je intenzívne **skvasovanie** sacharidov, pričom sa vytvorí cca 80 až 85 % etanolu z jeho celkove vzniknutého množstva, tretia fáza je **dokvasovanie** ťažkoskvasiteľnej galaktózy, hromadenie produktov skvasovania (rýchlosť skvasovania sa spomaľuje) a kvasinky sedimentujú. Pri periodickom skvasovaní

všetky tri fázy prebiehajú v jednom fermentore a celkový čas skvasovania je 3 až 4 dni. V súčasnej dobe prevláda kontinuálny postup skvasovania s recirkuláciou odseparovaných kvasníc. Zápara, ktorá vzniká skvasením hexózy z hydrolyznej sladinky, obsahuje asi 1 % etanolu, ktorý sa koncentruje destiláciou a čistí sa od vedľajších produktov (aldehydov, metanolu a pribudlín) rektifikáciou až na 96 % rafinátu.

Ako vedľajší produkt liehového kvasenia možno získať oxid uhličitý, ktorý po očistení od prímiesi liehu, esterov, aldehydov a pod. je veľmi čistý a kompresiou a chladením sa môže skvapalniť. Tlak pre skvapalnenie pri teplote 20 °C je 5,6 MPa. Čiastočným odparením kvapalného CO₂ za súčasného znižovania tlaku o 0,1 MPa a teploty až do -78,9 °C vzniká tuhý CO₂, zlisovaním ktorého sa vyrába tzv. **suchý ľad**; používa sa pre chladenie na nízke teploty až -78,9 °C. Odpad destilačnej kolóny, tzv. **výpalky**, obsahujú neskvasiteľné pentózy, ktoré možno spracovať na **krmné bielkoviny**.

Kvasinky *Saccharomyces cerevisiae* majú vysokú toleranciu voči etanolu ako aj inhibítorom v hydrolyzátoch. Nevýhodou uvedeného kvasinkovitého kmeňa je, že nie je schopný fermentovať pentózy.

Kompletnú hydrolyzu je možné dosiahnuť extrakciou glukózy s organickými rozpúšťadlami (benzaldehyd alebo butyraldehyd v zmesi s vodou 1:1), čím sa posúva rovnováha smerom k produkcii glukózy. Ďalší spôsob je imobilizácia posledného enzýmu beta-glukozidázy, čo umožňuje dosiahnuť 100 % výťažok.

Je známe, že klasické mikroorganizmy (kvasinky) fermentujú hexózy (C₆) ako napr. glukózu, ale nie pentózy (C₅) ako napr. xylózu. Obidva uvedené typy sú prítomné v hemicelulózach mnohých rastlín, obzvlášť listnatých drevín a jednoročných rastlín. Súčasná fermentácia pentózových a hexózových sacharidov môže zvýšiť potenciál pre kompletnú biokonverziu polysacharidov z lignocelulózových materiálov. Zistilo sa, že niektoré termofilné mikroorganizmy (*Candida quilliermondii*, *Candida parapsilosis*) fermentujú všetky sacharidy rýchlosťou 1,1g etanolu/g buniek za hodinu. Dva mikroorganizmy sa používajú v imobilizovanej forme v špeciálnom reaktore, aby sa zabránilo inhibícií fermentácie xylózy glukózou. Fermentáciou hemicelulózového hydrolyzáta z listnatého dreva *C. quilliermondii* sa získa z xylózy xylitol (25 g.l⁻¹) a etanol (13,5 g.l⁻¹).

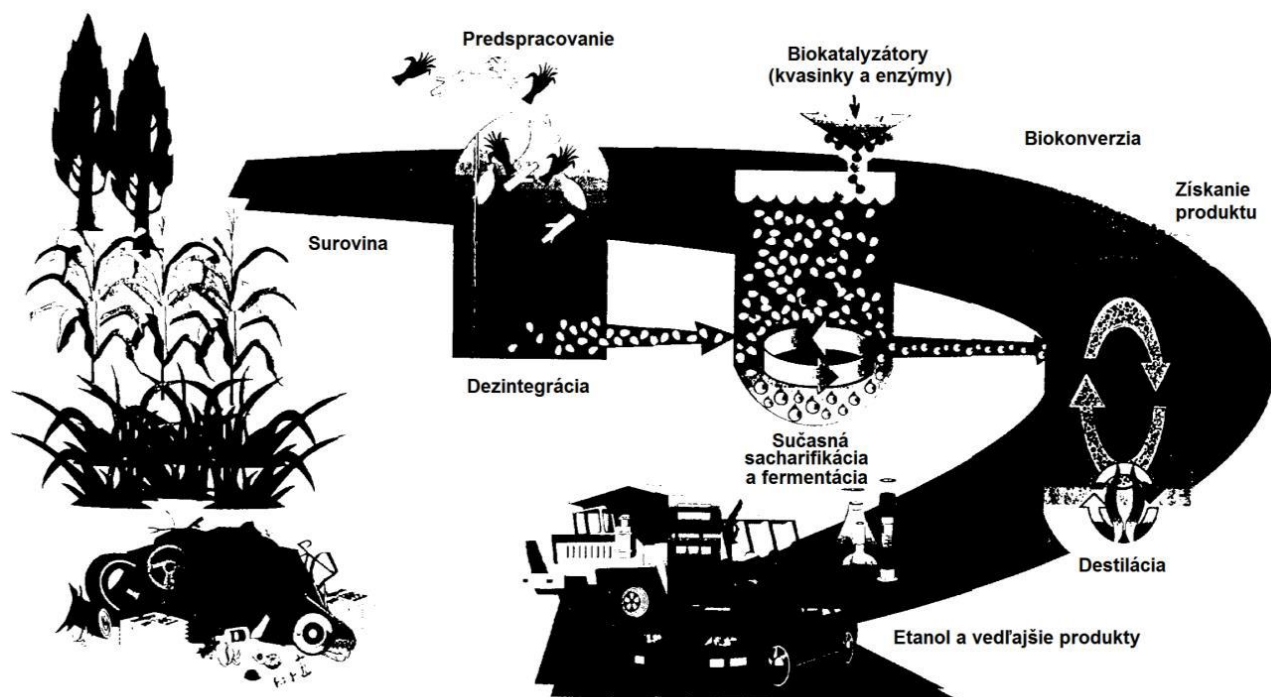
Xylitol sa používa ako sladidlo pre diabetikov a ako aditívum v potravinárskom a tabakovom priemysle. Je vhodný na prípravu tenzidov a farmaceutických prípravkov. Vo Fínsku sa **vyrába D-xylitol biochemickým spôsobom** z upravených predhydrolyzátoz listnatého dreva. Pre výrobu etanolu z krmovín (tráva, lucerka) a poľnohospodárskych zvyškov (kukuričné steblá, jačmenná slama) bol vypracovaný proces, ktorý zahŕňa predspracovanie biomasy s hydroxidom amónnym a explozívnu defibráciu (AFEX), hydrolyzu substrátu so zmesou celuláz a hemiceluláz ako aj následnú fermentáciu s *Pachyloson tannophilus*.

Ďalšie možnosti transformácie biomasy na etanol sú založené na **aplikácii molekulárnej biológie**. Z literatúry je známe, že prenosom génov je možné transformovať baktérie ako napr. *Escherichia coli* na organizmy, ktoré majú schopnosť produkovať etanol z glukózy. Gény hydrolytických enzýmov môžu byť transformované podobným spôsobom.

V procese využitia dreva, slamy, odpadového papiera a iných lignocelulózových materiálov ako substrátu pre fermentáciu je možné hydrolyzu a fermentáciu kombinovať do jedného

stupňa. Uvedený postup umožňuje súčasnú hydrolýzu polysacharidov zmesou enzýmov na sacharidy a ich fermentáciu kvasinkami na etanol. Tento proces simultánnej hydrolýzy a fermentácie môže byť urýchlený kontinuálnou extrakciou etanolu.

Na obrázku je znázornený biotechnologický proces vypracovaný v USA (NREL) na výrobu etanolu z biomasy.



Obr.20 Výroba etanolu z biomasy

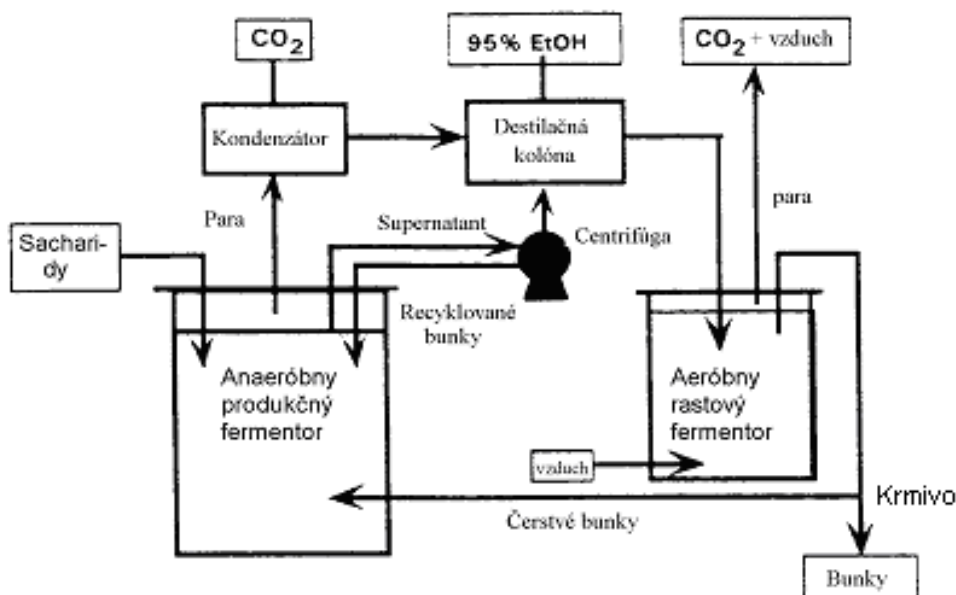
Výťažok etanolu je v uvedenom procese značne vysoký. Z 1 kg biologického odpadu sa vyrobí až 400 g etanolu. Cena etanolu z biomasy je blízka trhovej cene benzínu.

Etanol sa používa hlavne ako motorové palivo. Najrozsiahlejší program výroby kvasného etanolu predstavuje brazílsky plán **Pro-alcohol**, jeho náklady dosiahli hodnotu 1,7 mld USD. Napr. v Brazílii využívajú etanol všetky osobné automobily a viac ako polovica nákladných vozidiel. Okrem zníženia závislosti na dovoze ropy má využitie etanolu ako motorového paliva význam v tom, že jeho spaľovaním sa prakticky neznečisťuje ovzdušie. Súčasne sa používa ako prídavok do benzínu v množstve 10-20 %, čím sa zlepšuje jeho oktanové číslo.

Hydrolýza a fermentácia biomasy na etanol s použitím zmesí enzýmov a mikroorganizmov alebo rozličných mikroorganizmov je veľmi perspektívna, pretože umožňuje súčasnú transformáciu pentózových a hexózových sacharidov na etanol. Termofilné organizmy majú vysoký potenciál obzvlášť pre rýchlu a kompletnú hydrolýzu.

Nový fermentačný proces AGROL, vypracovaný v Anglicku, zahŕňa použitie mutantu termofilnej baktérie *Bacillus*, ktorý produkuje etanol veľmi rýchlo pri 70 °C zo zmesi rozličných sacharidov hemicelulóзовých odpadov. Za miernych podmienok vo vákuu sa etanol odstraňuje odparovaním za účelom koncentrácie sacharidov. Predbežné analýzy ukázali, že výroba je o 30-70 % lacnejšia ako súčasné ceny fermentačného a syntetického

etanolu. Výhodné riešenie je spojiť produkciu etanolu s výrobou buničiny zo slamy ALCELL procesom, ktorý používa zmes etanol-voda ako delignifikačné činidlo.



Obr.21 Výroba etanolu procesom AGROL

Výroba bioplynu

Bioplyn sa získava ako produkt fermentácie biomasy, ktorú predstavuje poľnohospodársky alebo iný organický odpad a rastliny priamo pestované pre tento účel. Rozklad organických látok prebieha anaeróbnym spôsobom pomocou termofilných baktérií (zmes *Methanobacterium thermoautotrophicum*, *Methanococcus voltae*, *Methanosarcina bakteri*, *Methanospirillum fungateni*; do úvahy prichádzajú *Ruminantium*, ktoré sa nachádzajú aj v predžalúdku prežúvavcov). Proces sa začína hydrolýzou polysacharidov účinkom celulózy, ktoré termofilné baktérie vlastnia. Následne dochádza k produkcii organických kyselín (kyseliny octovej, propiónovej a mravčej) a vodíka acetogénnymi baktériami. Od priebehu tohto stupňa závisí výhrevnosť bioplynu (obsah H_2). Pri vlastnej metánovej fermentácii sa metán (i niektoré uhlíkovodíky) tvorí z organických kyselín a vodíka.

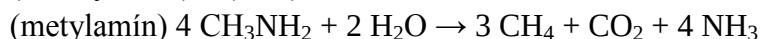
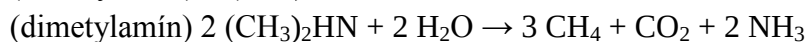
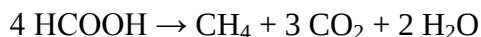
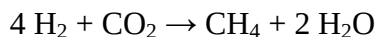
Anaerobný rozklad surovín je dvojfázový:

- **acidogénna fáza** - produkcia nižších mastných kyselín,
- **metanogénna fáza** - tvorba metánu z organických kyselín, z CO_2 a H_2 .

Podstatou výrobného zariadenia sú jednotky:

- na úpravu a uskladnenie suroviny; úprava sa robí zriedenými kyselinami, parením s SO_2 a alkáliami, autohydrolýzou pri teplote 175 až 225 °C;
- anaeróbny fermentor s tepelnou izoláciou a miešaním;
- plynojem (zariadenie na čistenie, kompresiu a uskladnenie plynu);
- kontrolné a regulačné zariadenie.

Pri tvorbe metánu môžeme zaznamenať nasledovné reakcie:



Úspech fermentácie závisí od mnohých faktorov, ako je napr. množstvo a typ organických látok, pomer C/N, pH, teplota a iné. Optimálna teplota na dosiahnutie najvyššej rastovej rýchlosti metánových baktérií je relatívne vysoká 60 °C.

Bioplyn, ktorý obsahuje 50-70 % metánu, 30-50 % oxidu uhličitého, 1-3 % vodíka a 0,5-1 % kyslíka je dôležitým nízkokapacitným zdrojom energie. Teplotvorná schopnosť bioplynu je 21-23 MJ.m⁻³, čo zodpovedá približne množstvu tepla získaného spálením 0,7 l benzínu a 0,8 kg uhlia. Môže sa priamo spaľovať ako náhrada zemného plynu, propán-butánu, svietiplynu pre vyhrievanie, ohrev technologickej a úžitkovej vody, sušenie produktov a v klimatizačných zariadeniach. Ďalšie využitie bioplynu je v domácnostiach, závodných kuchyniach, v poľnohospodárskej výrobe a v podmienkach rastlinnej a živočíšnej výroby a na výrobu elektrickej energie v spaľovacích motoroch spojených s generátorom elektrického prúdu.

Tuhý zvyšok po anaeróbnom rozklade má veľmi dobré vlastnosti ako organické hnojivo. Jeho použitím na kultiváciu poľnohospodárskej výroby sa zlepšuje ekonomika celého procesu a riešia sa ekologické problémy. Ďalej sa zistilo, že má vysoký obsah vitamínu B12. Vyššia teplota bezpečne inaktivuje vegetatívne bunky a vajíčka parazitov a táto skutočnosť je veľmi významná pre krmovinové využitie zvyšku. Vodný podiel po anaeróbnej fermentácii obsahuje pomerne veľa amoniaku a organických látok, najmä nižších mastných kyselín, preto je vhodný na kultiváciu kvasinkovitých mikroorganizmov.

Uvedené skutočnosti zvyrazňujú ekonomický význam metánovej fermentácie pre využitie v energetickej a ďalších oblastiach. Takýmto spôsobom sa môžu spracovať najrozmanitejšie druhotné zdroje biomasy, napr. odpady z lesnej ťažby, znečistené piliny, brúsny prach, poľnohospodárske odpady (v rôznom stupni rozkladu), zvyšky etanolovej fermentácie a z výroby kŕmnych bielkovín, exkrementy a iné. Vzhľadom na malú koncentráciu spomínaných zdrojov surovín sa budujú prevažne malokapacitné výrobné jednotky (30 m³ bioplynu za deň).

Výroba biopalív druhej generácie

Biopalivá druhej generácie sa dajú vyrábať z rôznych druhov surovín a pomocou celej škály technologických procesov. Konverzné procesy výroby biopalív druhej generácie sa dajú veľmi hrubo rozdeliť na biochemické a termochemické.

Výhody biopalív 2. generácie:

Sú nádejnejšie a perspektívnejšie ako palivá 1. generácie pretože majú výhodnejšiu GHG bilanciu. Napr. bioetanol z celulózy v komplexnom posúdení produkuje o 75 % menej CO₂ ako fosílné palivo, etanol z obilia alebo cukru iba o asi 60 %. BTL technológie na produkciu dieselového paliva až 90 % menej, kým súčasné FAME iba 75 %.

Využívajú širšie spektrum zdrojov biomasy a nekonkurujú výrobe potravín.

- Vyžadujú menej pôdy.
- V zásade by mohli byť lacné, najmä pri nízkej cene vstupnej biomasy. Mali by mať vyššiu kvalitu ako biopalivá 1. generácie.
- Nevyžadujú si zmenu infraštruktúry distribúcie palív.

Nevýhody, výhrady a problémy:

Súčasná cena je vysoká, vyššia ako pre fosílné palivá a pre palivá 1. generácie.

V súčasnej dobe nie je možná ich veľkokapacitná výroba, pretože si vyžaduje vybudovanie a odskúšanie technológií na demonštračných jednotkách.

Problematická je najmä logistika prepravy surovín.

Ako alternatívne zdroje surovín je možné hodnotiť najmä **ligno - celulóзовé suroviny ako sú drevo a odpady z lesa**, energetické plodiny, poľnohospodárske a komunálne odpady, organický odpad, nové zdroje surovín ako sú rôzne druhy tráv a rastlín, riasy, geneticky modifikované rastliny.

Problém pri využití biomasy je aj v tom, že má nízku energetickú hustotu a v porovnaní so zemným plynom a ropou je veľmi náročná logistika dopravy. Jedno z možných riešení je zvýšenie energetickej hustoty pyrolýzou alebo hydrotermálnou premenou. Rýchla pyrolýza je spaľovanie bez prístupu kyslíka. Proces prebieha v teplotnom rozmedzí 400–600°C a pri kontaktnom čase kratšom ako 1 sekunda a pri atmosférickom tlaku.

Produktmi rýchlej pyrolýzy sú plyny s podielom asi 15 % hm., bio - olej asi 75 % hm. a koks asi 10 % hm. Ak surovinu je možné použiť biomasu z dreva, odpadové produkty (slama, riasy, tráva) s priemerom častíc menším ako 1 cm. Bio - olej má obsah kyslíka 40 až 45 % hm., pH 2-4, hustotu 1150 kg/m³ a energetický obsah 16-18 MJ/kg. Veľký problém je v jeho obmedzenej skladovateľnosti. Pyrolýzny olej sa ľahko prepravuje a má oveľa vyššiu energetickú hustotu ako pôvodná surovina (20 vs. 4 GJ/m³). Môže sa použiť samostatne ako palivo v peciach, alebo ako prídavok do suroviny v rafinériách, alebo ako surovina na spolu - spaľovanie v elektrárňach. Dostupné technológie pyrolýzy biomasy sú v stave výskumu a vývoja, alebo v štádiu prevádzkovania demonštračných jednotiek –fluidný reaktor (Dynamotive, Canada 5t/h), fluidný reaktor s cirkuláciou, vákuový pyrolýzny reaktor, skrutkový reaktor,

rotačný kuželový reaktor (BTG Malaysia, 2t/h).

Pyrolýzny olej je potrebné ďalej spracovať fyzikálnymi alebo chemickými procesmi, napr. hydrodeoxygenáciou na hydrorafinačných katalyzátoroch.

Fischerov-Tropschov proces (FTP) je možné použiť na výrobu syntetických biopalív z biomasy, ktorá sa splyňuje na syntézny plyn, ktorý sa následne katalyticky premení na zmes parafinických uhlíkovodíkov. Hydrokrakovaním sa transformuje na nízkošírny benzín a naftu. Proces sa označuje ako technológia BTL (biomass to liquids). V súčasnosti nie je na trhu

komerčný proces, ale vo Friebergu (SRN) sa buduje prvá jednotka, ktorá používa technológiu Choren –Carbo V®. Technológia Carbo - V® je trojstupňový proces splyňovania biomasy na syntézny plyn:

- nízкотеплотná karbonizácia,
- vysokотеплотné splyňovanie a
- endotermické splyňovanie biokoksu.

Biomasa sa predsuší a pomelie.

V prvom stupni sa biomasa, ktorá obsahuje cca 15 – 20% vody, karbonizuje pomocou parciálnej oxidácie vzduchom alebo kyslíkom pri teplotách 400 – 500°C. Tu sa rozkladá na plyn, ktorý obsahuje decht (prchavá časť) a tuhý uhlík (koks).

V druhom stupni procesu sa plyn, ktorý obsahuje decht, oxiduje vysokým prebytkom vzduchu/kyslíka v spaľovacej komore. Proces sa vedie pri teplote nad bodom topenia popola(1300-1500°C), pri ktorej vzniká zmes CO, CO₂ a H₂.

V treťom reaktore je pomleté práškové palivo(koks) fúkané do horúceho plynu z predchádzajúceho reaktora. Práškové palivo a splyňovacie médium sa mení endotermicky na surový syntézny plyn, ktorý už neobsahuje decht.

Poslednou časťou je čistenie a kondicionovanie (úprava pomeru CO:H₂) syntézneho plynu.

Syntézny plyn sa dá použiť na výrobu elektriny, pary, tepla alebo na výrobu syntetického paliva. Spracovanie syntézneho plynu sa robí pomocou FTP na motorové palivá s obchodnou značkou Sun Diesel®. Vosky, ktoré vznikajú v FTP, sa transformujú na palivá pomocou procesu hydrokrakovania.

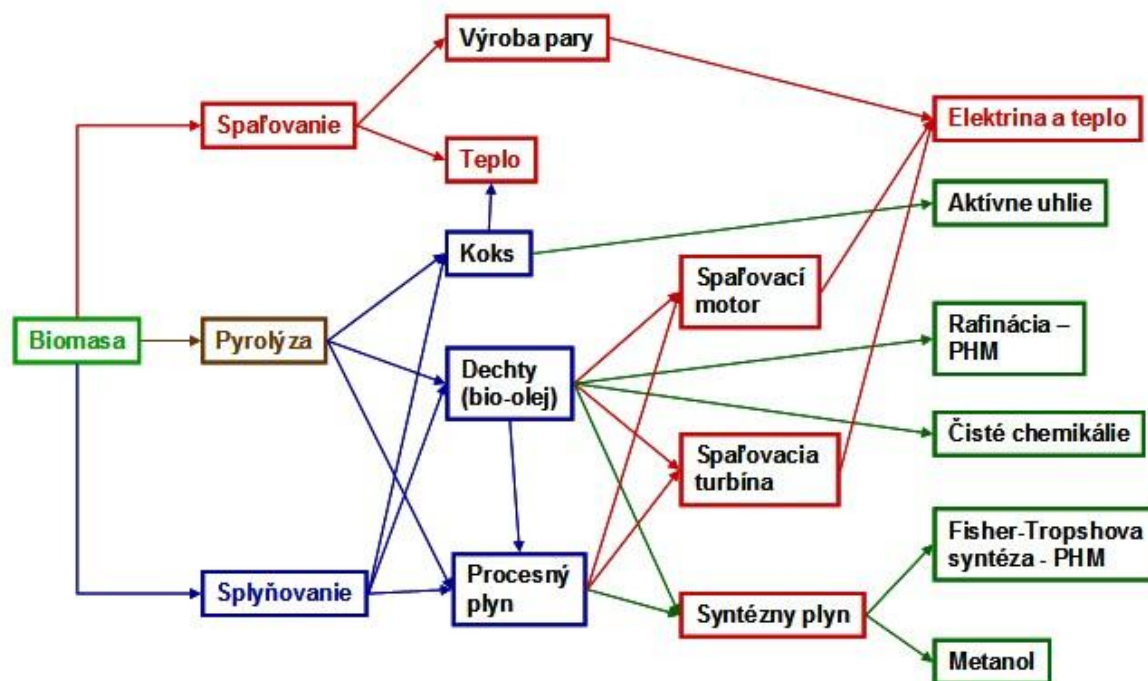
V poslednej dobe sú predmetom intenzívneho skúmania riasy (Algae), ktoré obsahujú až 40% olejov. Riasy označované ako “vegoil algae” sa dajú transformovať na bionaftu, cukry sa dajú fermentovať na bioetanol alebo biobutanol.

Pyrolýza dreva

Drevo je možné rozkladať aj pôsobením tepla. V praxi sa tento spôsob chemického spracovania dreva vykonáva ako suchá destilácia (pyrolýza) za obmedzeného prístupu vzduchu v peciach alebo retortách. Rozkladom dreva sa uvoľňujú splodiny plyné - najmä oxidy (za určitých okolností môžu byť ďalej využité ako plyné palivo-tzv. generátorový plyn), splodiny kvapalné - drevný deht (ďalej spracovateľný na benzen, terpentýn, krezot,

parafín ai.) a drevný ocot (ďalej spracovateľný na metylalkohol, kyselinu octovou a aceton) a pevný zvyšok - drevené uhlie.

Pyrolýza predstavuje proces, pri ktorom sa bez prístupu vzduchu (kyslíka) vplyvom tepla štiepia väzby v organických molekulách a vznikajú molekuly menšie. Pyrolýza je jednoduchý a pravdepodobne najstarší spôsob úpravy biomasy na palivo vyššej kvality – tzv. drevené uhlie. Na jeho výrobu je okrem dreva možné využiť aj iné suroviny napr. slamu. Pyrolýza spočíva v zohrievaní biomasy (ktorá je často rozdrvená a dodávaná do reaktora) v neprítomnosti vzduchu zvyčajne na teplotu 300 – 500 °C, až do doby pokiaľ všetky prchavé látky z nej neuniknú. Zvyšok – drevené uhlie je palivo, ktoré má takmer dvojnásobnú energetickú hustotu v porovnaní so vstupnou surovinou a navyše lepšie horí (horí pri vyššej teplote). V mnohých krajinách sveta sa dnes vyrába drevené uhlie pyrolýzou dreva.



Obr.22 Základné procesy termického spracovania biomasy

Pyrolýza je rozkladný proces, ktorý prebieha účinkom tepla za neprístupu kyslíka a bez pridania ďalších reakčných činidiel alebo katalyzátorov. Ako ilustruje, termolytickými reakciami vznikajú z dreva nasledovné produkty: uhlie, dechty, plyny.

Produkty pyrolýzy:

Pyrolýza je dej silne endotermický, pozostávajúci z veľkého množstva chemických reakcií a zároveň poskytujúci veľké množstvo produktov. Produktmi teplotnej pyrolýzy biomasy sú vždy:

pyrolýzny (procesný) plyn – obsahuje hlavne metán, vodík, oxid uhoľnatý, oxid uhličitý, vodnú paru, dechty (bioolej), pyrolýzny koks.

Podiel jednotlivých zložiek závisí od zloženia, pôvodu a vlhkosti biomasy, veľkosti častíc upravenej biomasy, použitého inertného plynu, teploty v horúcej zóne pyrolýzneho reaktora, zdržnej doby plynov v reaktore, použitia katalyzátora, atď.

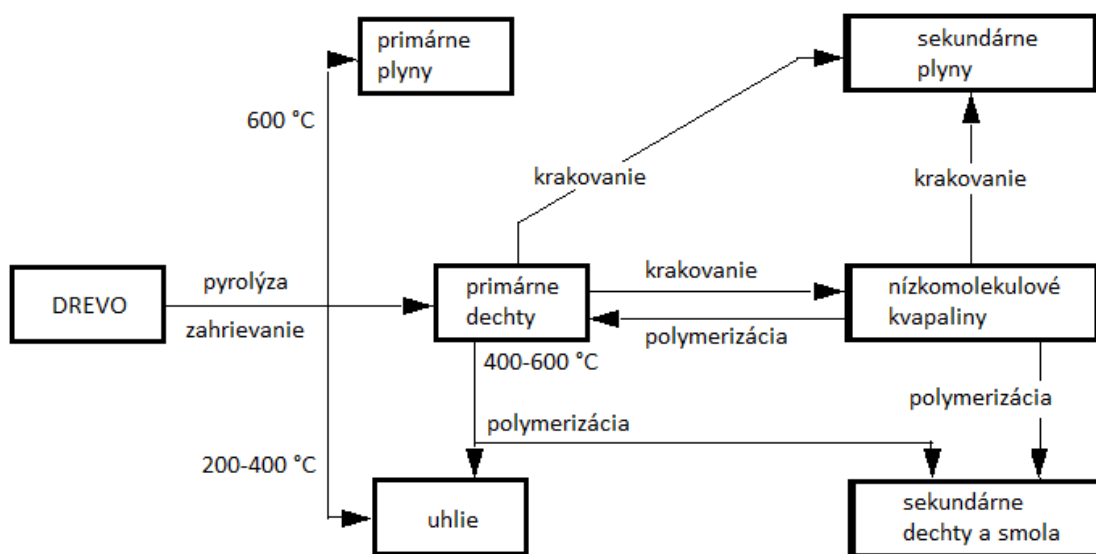
Výťažky jednotlivých produktov závisia na podmienkach pyrolýzy. Za relatívne nízkych teplôt (200 - 400 °C) vzniká prevažne uhlie, zatiaľ čo plyny sa tvoria pri teplote nad 600 °C a dechty v oblasti teplôt 400 - 600 °C.

Termolytické postupy patria medzi najstaršie spôsoby využitia dreva. Zuhorňatenie dreva poskytovalo pomocné suroviny pre metalurgiu, chemický priemysel a drevné uhlie - surovina na výrobu aktívneho uhlia. Neskôr sa používala suchá destilácia dreva, ktorou sa získavali okrem uhlia ďalšie produkty, predovšetkým drevný decht, drevný lieh a drevný ocot, ktorá mala tradíciu aj na území Slovenska. Firma Lignochémia produkovala v malokarpatskej oblasti výrobky suchej destilácie listnatého dreva, ktoré exportovala do rozličných krajín Európy.

V súčasnej dobe sa termolytické postupy využívajú aj v energetickej oblasti spracovania biomasy. Namiesto plnohodnotného dreva sa pozornosť zameriava na lesný odpad a ďalšie rozličné odpady zo spracovania drevnej suroviny. Najdôležitejším produktom pri termolýze je decht, ktorý má najvyššiu kalorickú hodnotu. Plyn obsahuje veľké množstvo CO_2 , menej CO , H_2 a CH_4 . Jeho kalorická hodnota je menšia ako $9,0 \text{ kJ.m}^{-3}$. Uhlie sa môže v ďalšom stupni spracovať (napr. na syntézny plyn).

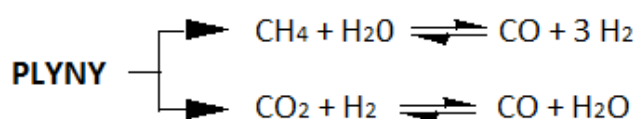
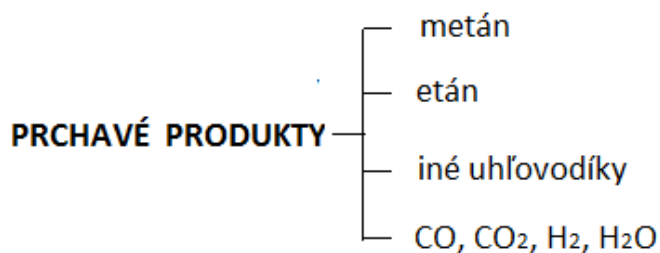
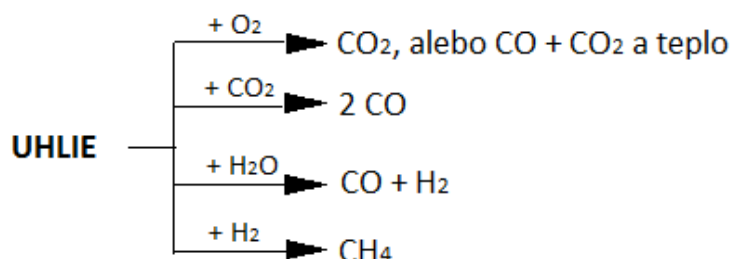
Termolytické reakcie zložiek dreva, ale aj postupné reakcie primárnych produktov možno katalyzovať rozmanitými spôsobmi. Použitím katalytických spôsobov a surovín s malým rozmerom častíc sa menia postupy pyrolýzy dreva na postupy chemických konverzií uskutočňované za vysokých teplôt. Podstatne sa skracujú reakčné časy. Katalyzujú sa hlavne:

- oxidačno-redukčné reakcie (splyňovanie dreva),
- redukčné a hydrogenačné reakcie (skvapalňovanie dreva, získavanie monomérnych fenolov),
- dehydratačné reakcie (pyrolýzna výroba 2-furaldehydu).

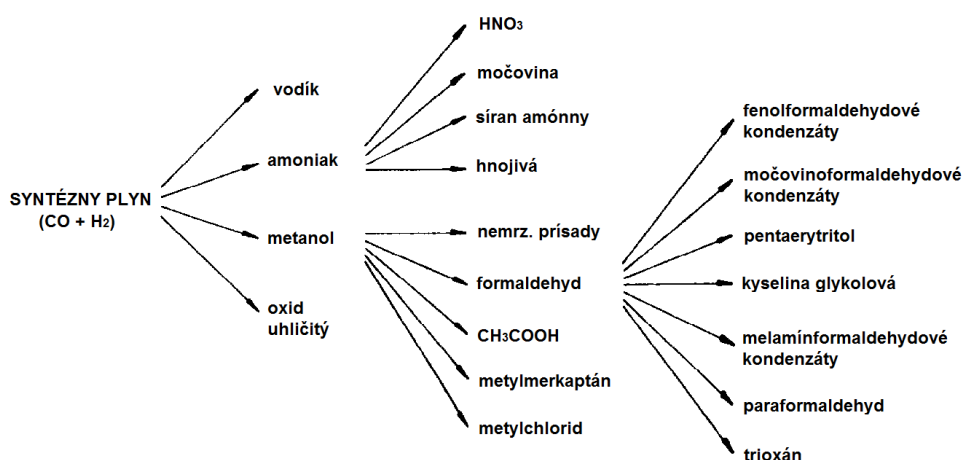


Obr.23 Vplyv podmienok na pyrolýzu dreva a transformácia pyrolýzných produktov

TRANSFORMÁCIA PYROLÝZNYCH PRODUKTOV

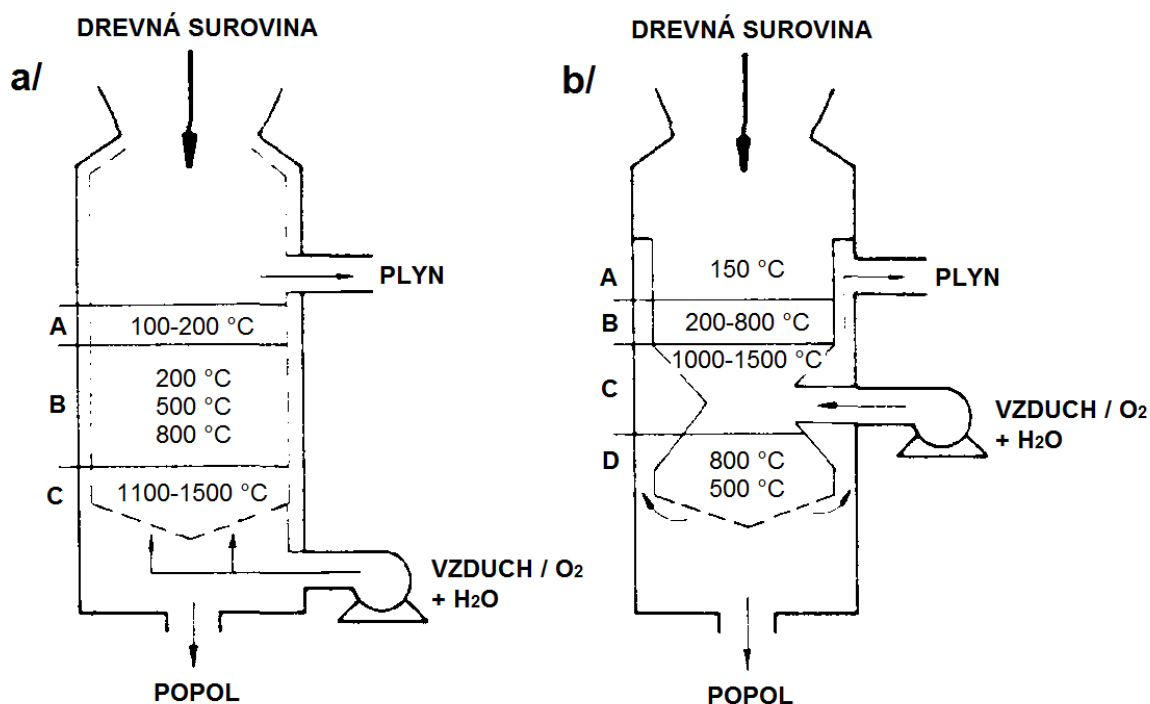


Drevné odpady, odpadové ligníny (podobne ako uhlie) splyňovaním poskytnú syntézny plyn, ktorý je surovinou pre tzv. CO/H₂-chémiu. Z 1 kg suchého dreva sa získa 1,7-1,9 m³ plynu obsahujúceho 27-30 % CO a 10-15 % H₂. Sú známe postupy, ktoré umožňujú na báze CO/H₂-plynu vyrábať etanol alebo priamo niektoré cenné monoméry, ako napr. toluéndiizokyanát - veľmi cenný monomér na prípravu polyuretánov. Hlavný produkt CO/H₂-chémie je pochopiteľne metanol a z hľadiska získavania chemických surovín má význam najmä konverzia metanolu na formaldehyd. Formaldehyd môže byť surovinovým zdrojom polymérov rozličného typu.



Obr.24 Syntéza polymérov zo syntézneho plynu a ďalšie produkty CO/H₂ chémie

Na splyňovanie drevných odpadov sa používajú dva typy reaktorov. Priamy postup (a), pri ktorom sa surovina dávkuje zhora a do spodnej časti generátora sa privádza vzduch, resp. O₂ a vodná para. Iný typ generátorov má v spodnej časti tzv. redukčnú zónu, ktorá umožňuje lepšie využiť horľavé zložky plynu, nakoľko v nej vytvorené prchavé produkty neprechádzajú cez zónu horenia.

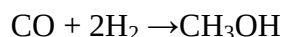


Obr.25 Výroba plynných palív v generátoroch. a - priamy postup, b - obrátený postup; A - sušenie, B - pyrolýza, C - splyňovanie - horenie, D – redukcia

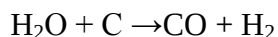
Miesto pre prívod vzduchu do splyňovacieho generátora a priestor pre odvod generátorového plynu z neho má veľký význam pre tvorbu a chemické zloženie generátorového plynu.

Splyňovací generátor s priamym splynovacím procesom produkuje plyny, ktoré obsahujú vždy kondenzovateľné splodiny, po ochladiení sa skvapalnia a od plynu sa oddelia. Pri splyňovaní listnatého a ihličnatého dreva v pomere 75:25 obsahuje 1 m³ generátorového plynu: 450-480 g vody, 45-130 g dechtu, 5-25 g kyselín, 3-8 g alkoholov, čo v prepočte na výťažok a. s. dreva predstavuje 3 až 4 % kyselín, 1 až 1,5 % alkoholov, 10 až 15 % dechtu.

Výhodou postupov splyňovania oproti priamemu zužitkovaniu dreva je, že postup splyňovania nevyžaduje suchú surovinu, naopak voda je reakčným činidlom pri splyňovaní. Plynné palivo sa dá lepšie využiť homogénnym spaľovaním v spaľovacej turbíne, alebo plyn slúži ako chemická surovina pre tzv. CO+H₂ syntetické postupy. Napríklad syntézny plyn slúži na výrobu metanolu:



Syntézny, resp. tzv. vodný plyn obsahuje najmä oxid uhoľnatý a vodík, ktoré vznikajú endotermickou reakciou pri splyňovaní dreva s prídavkom vodnej pary:



Okrem týchto hlavných zložiek obsahuje vodný plyn ešte malé množstvo CO_2 , N_2 a CH_4 . Má vyššiu výhrevnosť 10 až 11 MJ.m^{-3} . Svojím zložením je dôležitou surovinou pre syntézu amoniaku a niektorých organických zlúčenín, ako napr. metanolu. Výroba metanolu z dreva splyňovaním je aj v budúcnosti najvhodnejšia metóda.

Pri vysokej teplote (1 500 °C) sa pyrolýzou rozpráškovaného dreva, resp. lignínu získal plyn bohatý na acetylén. Výťažok acetylénu pri použití ihličnatého dreva pri krátkej pyrolýze bol 15 % (hmotnosti suchého dreva) a pri použití sulfátového lignínu až 23 %. Získaný plyn tiež obsahoval CO , H_2 a malé množstvá iných uhľovodíkov (C_2H_4 , CH_4).

Pri sledovaní vplyvu aditívnych zlúčenín na priebeh splyňovania celulózy sa najlepšie výsledky dosiahli pri použití uhličitanu draselného, ktorý zvyšoval rýchlosť a výťažok plynných produktov a súčasne zvyšoval ich kalorickú hodnotu, keďže v získanom plyne vzrastal obsah vodíka. Prídavok K_2CO_3 alebo ZnCr_2O_4 pozmenil zastúpenie prchavých produktov. Najmenej účinný bol oxid železitý. Vykonávané experimenty sa uskutočnili v prúde hélia za atmosférického tlaku a v prúde hélia s prídavkom vodných pár (pri 2 500 kPa). Prídavok vody značne pozmení pomer $\text{CO}_2 + \text{H}_2/\text{CO}$.

Proces splyňovania sa môže výhodne uskutočniť vo fluidnej vrstve s použitím nosného plynu vhodného zloženia. Časť tuhého paliva sa nepremieňa na plynné produkty priamo, ale cez kvapalný medziprodukt (decht), takže proces je potrebné považovať za viacstupňový:

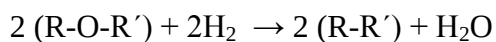
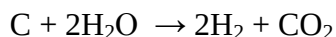
biomasa $\rightarrow$ uhlie + kondenzujúca kvapalina + plyn

kondenzujúca kvapalina $\rightarrow$ plyn

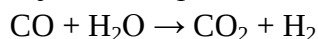
V druhom stupni sa premieňajú na plyn ťažko prchavé produkty.

Výroba kvapalných palív

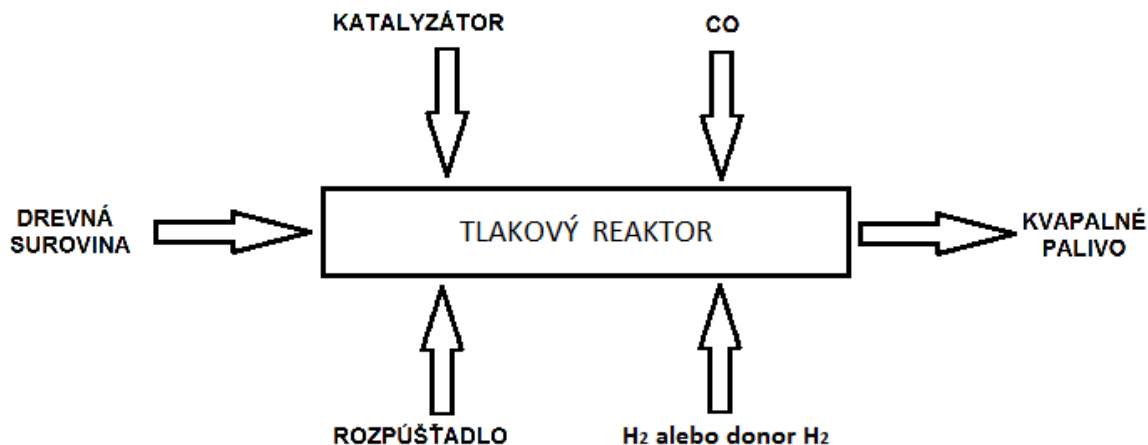
Princípom výroby kvapalných palív z dreva sú pyrolytické a hydrogenačné, resp. redukčné reakcie primárnych produktov. Väčšina dôležitých reakcií pre proces skvapalňovania sa dá vysvetliť nasledujúcimi rovnicami:



Pritom vodík, ktorý sa zúčastní reakcie, nemusí byť dodaný do reakčnej zmesi, ale môže sa v nej tvoriť, napr. reakciou:



Rozdrobený drevný odpad sa privádza do reaktora vo forme suspenzie a v priebehu reakcie sa získa olejovitá kvapalina strednej výhrevnosti.



Obr.26 Schéma postupu prípravy kvapalných palív

Schéma ilustruje tri možnosti:

- postup hydrogenačnej prípravy,
- postup redukcie v alkalickom nevodnom prostredí,
- postup redukcie v alkalickom vodnom prostredí.

Vo všetkých prípadoch sa získajú kvapaliny, ktoré obsahujú podstatne menej kyslíka ako pôvodná surovina.

Nový dvojstupňový proces pre konverziu lignínu na vysokokvalitný benzín bol vypracovaný v NREL, Golden (USA) s aplikáciou metanolu alebo etanolu v reakčnom médiu miesto vody. Roztoky hydroxidu vápenatého alebo draselného v týchto alkoholoch sa použili ako katalyzátory. Konverziou organosolvolytického lignínu uvedenou metódou sa získali mono-, di- a polyalkylsubstituované fenoly a benzény vo výťažku približne 95 %. V druhom stupni procesu depolymerizované lignínové produkty boli spracované dvomi alternatívnymi spôsobmi, pričom sa získali dva rozličné typy benzínu. Zmes di-, tri- a tetraalkylsubstituované cyklohexány/cyklopentány a vetvené parafíny sa získali z depolymerizovaných lignínov s nízkym obsahom kyslíka (1. spôsob). V druhom spôsobe selektívnou hydrogenáciou aromatických jadier depolymerizovaných lignínov s vysokým obsahom kyslíka vznikla zmes alkylovaných cyklohexanolov a cyklopentanolov. V alternatívnom procese sa získal éterifikovaný benzín.

Na Slovensku je v súčasnosti snaha podporovať využívanie biomasy na energetické účely. V slovenskom ponímaní sa však pojem „biomasa“ takmer výlučne zužuje iba na *dendromasu* (drevnú hmotu lesných porastov) a teda na palivové drevo, na drevnú a lesnú štiepku (štiepku vyrobenú z odpadov z priemyselnej výroby, z odpadov v lese – haluziny, tenčiny).

Typy pyrolýzy:

V súčasnosti je pyrolýza považovaná za príťažlivú technológiu. Súvisí to aj s tým, že prebieha pri relatívne nízkych teplotách, čo vedie k nižšej emisii potenciálnych škodlivín v porovnaní s úplným spaľovaním biomasy.

Z technologického hľadiska môžeme pyrolýzne procesy rozdeliť podľa dosahovanej teploty na:

Nízkoteplotné (pod 500 °C)

Strednoteplotné (500 - 800 °C)

Vysokoteplotné (nad 800 °C)

Percentuálny výťažok produktov pri pyrolýze suchej drevnej biomasy (*Bridgwater 2003*):

Typ pyrolýzy	Podmienky procesu	Podiel (%)		
		plynu	dechtov	koksu
Splyňovanie	Vysoká teplota	85%	5%	10%
	Dlhá zdržná doba			
Rýchla pyrolýza	Stredné teploty (500 °C)	13%	75%	12%
	Veľmi krátka zdržná doba			
Karbonizácia	Nízke teploty	35%	30%	35%
	Veľmi dlhá zdržná doba			

Vo všeobecnosti sa dá povedať, že:

nižšie teploty (400 - 500 °C) a dlhšia zdržná doba v reaktore vedú k väčšiemu podielu koksu (karbonizácia),

vysoká teplota (800 - 1000 °C) a dlhý zdržný čas pár v reaktore spôsobia vysokú produkciu pyrolýzných plynov (splyňovanie),

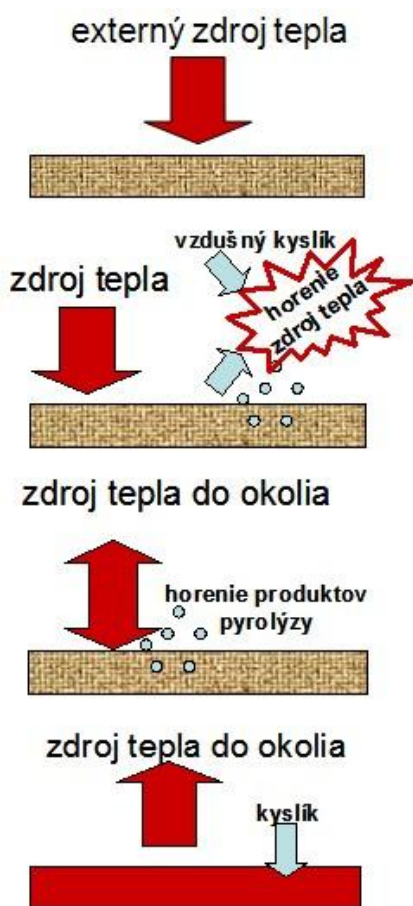
stredné teploty (500 - 600 °C) a krátka zdržná doba pár (rýchla pyrolýza) vedú k vysokému podielu kvapalných produktov (dechtov).

V závislosti na dosiahnutej teplote, môžeme pri pyrolytickom procese pozorovať rad dejov, ktoré je možné pre jednoduchosť rozdeliť do 3 teplotných intervalov.

V oblasti teplôt do 200 °C dochádza k sušeniu a tvorbe vodnej pary fyzikálnym odštiepením vody. Tieto procesy sú silne endotermické.

V rozmedzí teplôt 200 až 500 °C nasleduje oblasť tzv. suchej destilácie. Tu nastáva v značnej miere odštiepenie bočných reťazcov z vysokomolekulárnych organických látok a premena makromolekulárnych štruktúr na plynné a kvapalné organické produkty a pevný uhlík.

Vo fáze tvorby plynu **v oblasti teplôt 500 až 1200 °C** sú produkty vzniknuté suchou destiláciou ďalej štepené a transformované. Pritom tak z pevného uhlíka, ako aj z kvapalných organických látok vznikajú stabilné plyny, ako je H₂, CO, CO₂, CH₄.



Obr.27 Schematické znázornenie procesu pyrolýzy biomasy

Priebeh pyrolýzy dreva v pyrolýznych peciach

Vysoká teplota, ktorou sú látky zohrievané pri pyrolýze, spôsobí deštrukciu organických látok, ich makromolekuly sa rozpadajú na menšie reťazce až na malé molekuly plynov (CH_4 , CO_2 , CO , H_2O , HCl , H_2S , NH_3 ...).

Vzniknuté plyny sú nasledovne behom niekoľkých sekúnd spálené za prítomnosti kyslíka v termoreaktore, kde sa uvoľní energia. Tento proces je nákladnejší, ale spaliny sú menej nebezpečné. Pyrolýza sa vykonáva najčastejšie v pyrolýznych peciach rotačných.

Postup pri pyrolýze:

- a) drtenie vstupného dreva na časti menšie ako 5 cm, urýchlí a zdokonalí sa tým celý proces
- b) sušenie drevnej drviny (100°C) - odpareníe vody
- c) suchá destilácia (200° - 600°C) - odštepujú sa molekuly plynov z dlhých reťazcov, tie sa rozpadajú na menšie molekuly
- d) tvorba plynov (500°C) – rozpad látok až na plyny. Proces prebieha v pyrolýznej komore bez prístupu O_2 , je potrebné dodať teplo.
- e) spálenie vzniknutých plynov (900° - 1300°C). V termoreaktore za prítomnosti O_2 sa spalujú nežiadúce splodiny.

Nízkoteplotná karbonizácia dreva

Nízкотеплотná karbonizácia dreva je rozklad dreva uskutočňovaný bez prístupu vzduchu pri teplote 400 °C. Vznikajú pri tom produkty plyné (vodná para, oxid uhoľnatý, oxid uhličitý), kvapalné (drevný ocot, drevný decht, metanol, uhľovodíky) a tuhé (drevné uhlie).

Na karbonizáciu sa používa suché drevo listnatých stromov, najmä bukové. Pri teplotách 150 až 200 °C sa drevo suší. Pri vyšších teplotách (200 až 280 °C) sa začínajú vyvíjať plyny, napr. oxid uhoľnatý, oxid uhličitý, kyselina octová. Najväčšia časť kyseliny octovej vzniká pri 300 °C. Pri ďalšom zvyšovaní teploty (do 380 °C) unikajú z dreva uhľovodíky, metanol a dechtové látky. Drevo sa počas týchto procesov postupne premieňa na uhlie.

Karbonizácia sa uskutočňuje diskontinuálne v železných zariadeniach nazývaných retorty. Sú vyhrievané nepriamo a drevo sa do nich umiestňuje naložené na vozíkoch. Karbonizácia trvá niekoľko hodín, presný čas závisí od konštrukcie retort, druhu použitej suroviny a stupňa jej vysušenia. Po skončení karbonizácie sa vozíky prevezú do chladiacich komôr, kde drevné uhlie vychladne bez prístupu vzduchu.

Plyné produkty prúdia cez chladič, v ktorom ťažšie produkty skvapalnia. Vyčistené plyny sa potom odvádzajú naspäť k retortám, ktoré sa nimi vykurujú. Kvapalné produkty sa rozdelia na dve vrstvy:

- surový drevný ocot (horná vrstva),
- drevný decht (dolná vrstva).

Surový drevný ocot obsahuje asi 2 % metanolu, 0,5 % acetónu, 4 až 7 % dechtových látok a 7 až 9 % kyseliny octovej, zvyšok je voda. Drevný decht získaný z dreva listnatých stromov obsahuje asi 2 % kyseliny octovej, 0,6 % metanolu, 5 % ľahkého oleja, 10 % ťažkého oleja, 60 % smoly a vodu. Olejové produkty a smola sú zdrojom viacerých cenných organických zlúčenín.

Hlavným produktom karbonizácie je drevné uhlie, ktoré sa používa na výrobu sírouhlíka, čierneho pušného prachu, farmaceutických výrobkov, v hutníctve, na cementáciu oceľových súčiastok a na výrobu aktívneho uhlia.

Pri výrobe aktívneho uhlia sa drevné uhlie upravuje v tzv. aktivačných peciach pri vysokej teplote pôsobením vodnej pary alebo vzduchu. Aktivačným činidlom je voľný alebo chemicky viazaný kyslík, účinkom ktorého sa dechtové usadeniny zoxiduujú na plyné zlúčeniny alebo sa z nich vylúči uhlík. Pri aktivovaní časť uhlia zhorí. Kyslíkom sa aktivuje pri teplote 400 až 450 °C, vodnou parou pri 750 až 950 °C. Po aktivácii sa aktívne uhlie ešte zbavuje popola práním zriedenou anorganickou kyselinou.

Zariadenia na pyrolýzu:

Zariadenia na pyrolýzu sa delia na základe druhu požadovaného výstupného produktu, čo je vlastne delenie na základe typu pyrolýzneho procesu.

Pre proces pomalej pyrolýzy, a teda výrobu dreveného uhlia pálením dreva bez prístupu vzduchu za nižších teplôt (karbonizácie) sú určené zariadenia:

karbonizačné pece

retorty

Pre proces rýchlej pyrolýzy pri teplote cca 500°C je podstatou výroba kvapalného biopaliva.

Zariadenie vhodné na výrobu pyrolýzneho oleja je:

fluidné pyrolýzne zariadenie na báze reaktoru.

Pyrolýza môže prebiehať aj:

v prítomnosti malého množstva vzduchu (splyňovanie),
vody (parné splyňovanie) alebo
vodíka (hydrogenácia).

Nielen drevné uhlie, ale aj iné produkty pyrolýzy majú značný energetický význam. Moderné pyrolytické systémy sú schopné zhromažďovať prechavé produkty vznikajúce pri tomto procese. Jedným z veľmi užitočných produktov môže byť napr. metán, vhodný na výrobu elektriny v plynových turbínach. Kvapalné produkty pyrolýzy majú potenciál podobný rope avšak obsahujú niektoré kyseliny, a musia byť preto pred použitím upravené.

Je potrebné uviesť, že zastúpenie pyrolýznych technológií je v porovnaní so spalovaním doteraz stále ešte okrajovým fenoménom, čo sa prejavuje aj na relatívne malom počte vo svete prevádzkovaných zariadení.

Reaktory na pyrolýzu a splyňovanie

Reaktory na pyrolýzu resp. splyňovanie biomasy môžeme rozdeliť na dva základné typy:

- reaktory s pohyblivou vrstvou tuhej fázy (v niektorých prácach označované aj ako s nepohyblivou vrstvou – (fixed – bed), napr. Bridgwater, 2003, Briens et al., 2008, Yang et al, 2007 a mnoho iných,
- reaktory s fluidným lôžkom.

Celkové usporiadanie, ako aj prevádzkové podmienky závisia od veľkého množstva faktorov, ale hlavne od toho, čo je cieľovým produktom pyrolýzy resp. splyňovania: plyn, dechty, pyrolýzny koks.

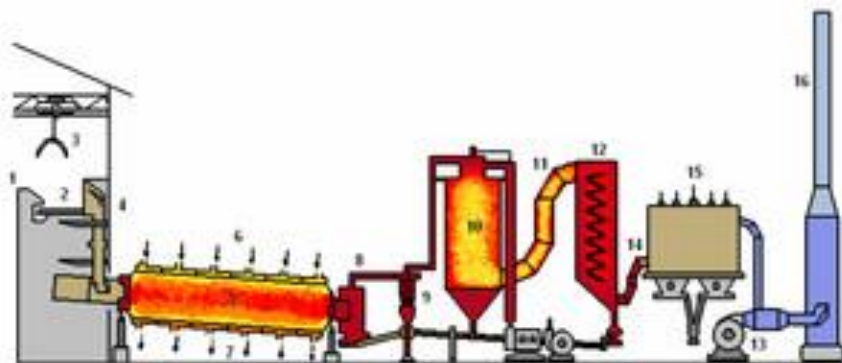
Reaktory s pohyblivým lôžkom a externým ohrevom cez stenu reaktora sú vzhľadom na veľmi zlý radiálny prestup tepla nevhodné, keďže v nich hrozí možnosť lokálneho prehriatia a vzniku horúcich miest. V prípade, že teplo potrebné na rozklad biomasy dodávame in – situ parciálnym oxidovaním časti biomasy, tieto reaktory sú konštrukčne, investične ako aj z hľadiska riadenia a prevádzky jednoduchšie a lacnejšie.

Fluidné reaktory sa používajú hlavne pre pyrolýzne procesy, kedy sa teplo potrebné na rozklad privádza z externého zdroja (cez stenu reaktora alebo pomocou teplonosiča – napr. cirkulujúci katalyzátor alebo inert (piesok)). Používajú sa hlavne vtedy, keď hlavným produktom majú byť dechty, a teda zdržná doba organických látok v plynnej fáze musí byť veľmi krátka (fast pyrolysis), (Bridgwater, 2003, Wang et al., 2008). Nevýhodou fluidných reaktorov je pomerne vysoký úlet tuhých častíc (koks, popol), ktoré spolu s dechtami zanášajú potrubné siene a kondenzátor.

Výstupný plyn z reaktora obsahuje okrem permanentných plynov (CO, CO₂, vodík, metán, dusík, etán, etylén), aj dechtové zložky. Ak cieľovým produktom sú dechty, výstupný plyn sa ochladí a dechtové zložky skondenzujú. Ak cieľovým produktom je hlavne plyn, potom sa zvykne ešte horúci plyn viesť do ďalšieho reaktora (s pevným lôžkom katalyzátora s externým ohrevom alebo s fluidným lôžkom s externým ohrevom alebo s cirkulujúcim teplonosičom), v ktorom dochádza k úplnému rozkladu (krakovaniu) dechtov na najjednoduchšie permanentné plyny. Ak cieľovým produktom je syntézny plyn, volia sa podmienky a katalyzátor vedúce k rozkladu metánu (R8). V prípade potreby, v závislosti od obsahu vody v odchádzajúcom plyne, sa pridáva aj vodná para (R9), (R10), (Delgado, 1997). Stručný popis niektorých významných stávajúcich pyrolýznych alebo kombinovaných jednotiek, ktoré boli do súčasnosti realizované ako prevádzkové alebo aspoň ako pilotné:

Pyrolýzny systém Babcock

Systém bol navrhnutý pre odstraňovanie zmesného odpadu typu TKO, čistiarenských kalov a pod. Proces Babcock je schématicky znázornený na obrázku. Do súčasnosti boli vybudované tri prevádzkové jednotky a jedna jednotka skúšobná.



Obr.28 Schéma pyrolýznej jednotky Babcock

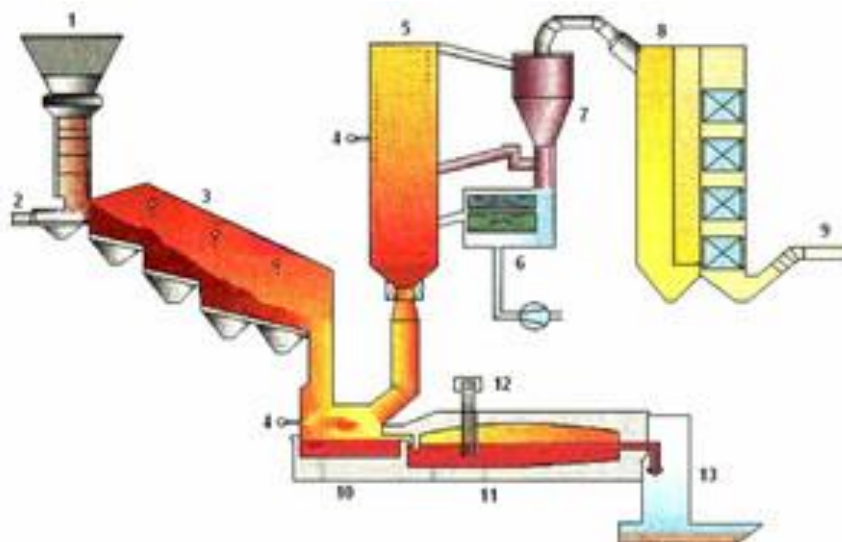
Technologický proces je kombináciou pyrolýzy a riadeného spalovania neupravovaného surového plynu. Pyrolýza prebieha v nepriamo vykurovanom bubnu pri teplotách 500 - 600°C. Plyn z pyrolýznej pece je v cyklónoch zbavený väčšinového podielu tuhých častíc a vstupuje do spalovacej komory, kde zhorí za teplôt okolo 1200°C. Vznikajúce spaliny sú využívané dvojakým spôsobom. Predovšetkým slôžia k vlastnému vykurovaniu válcovej pyrolýznej pece, ktoré prebieha nepriamym spôsobom. Zvyšková entalpia spalín je nasledovne využívaná v kotli na odpadové teplo. Za týmto kotlom je zaradený textilný filter na finálne jemné odprášenie. Plyny sú čistené suchou cestou za pomoci vápna, ktoré je pridávané jednak do samotného vstupujúceho odpadu a ďalej vháňané do prúdu spalín pred textilným filtrom.

Systém RCP (Recycled Clean Products)

Systém bol navrhnutý pre spracovávanie TKO. Jednotka o tepelnom výkone 17,5 MW s hmotnostným tokom odpadu 6 t.h⁻¹ je v prevádzke od roku 1997 v Bremerhavenu /SRN/ .

Základom zariadenia je vnútorne vyhrievaná pyrolýzna komora, v ktorej prebieha kontrolované odplynenie odpadu. Doba zdržania odpadu v komore je regulovaná v závislosti od zloženia odpadu roštom typu Von Roll. Bezprostredne za pyrolýznym blokom je zaradená taviaci pec, kde za teplôt cez 1400°C prebieha súčasne spalovanie plynu a tavenie strusky. Struska je nasledovne zušľacht'ovaná technológiou HSR (Hochtemperatur-Schmelz-Redox) a upravovaná v granulačnom kúpeli na parametre umožňujúce jej použitie ako prísady do portlandských cementov.

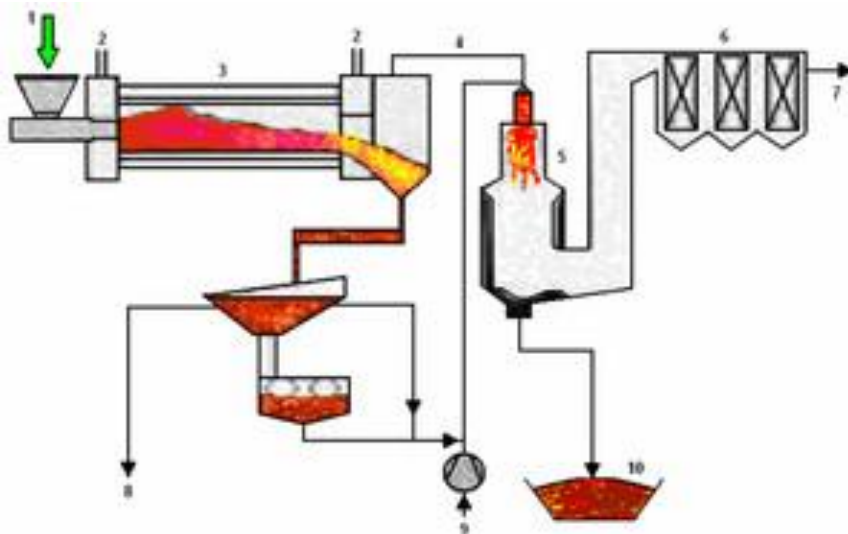
Horúce spaliny z taviacej pece vstupujú do fluidnej dopalovacej komory s cirkulujúcou vrstvou, kde sú zároveň chladené pomocou piesku na teplotu nižšiu ako 1000°C. Za fluidnou komorou je zaradený cyklónový odlučovač úletu. Zvyškové teplo spalín je využívané prostredníctvom kotla na odpadové teplo. Snaha o minimalizáciu objemu spalín k čisteniu viedla k náhrade spalovacieho vzduchu vo všetkých stupňoch čistým kyslíkom. Spaliny sú denitrifikované selektívnou nekatalytickou redukciou. Odsírenie je realizované suchou vápencovou metódou a ťažké kovy sú odlučované v kyselých práčkach. Vďaka prítomnosti vysokoteplotnej taviacej pece, v ktorej sa štiepia cyklické uhlovodíky, nie je výrobcom predpokladaný vznik PCDD a PCDF.



Obr.29 Schéma jednotky RCP

Technológia S-B-V firmy Siemens-KWU

Na obrázku je náčrt základnej časti zariadenia S-B-V (Schwel-Brenn-Verfahren) v podobe, v akej bolo realizované v roku 1988 v pilotnej jednotke v Ulm-Wiblingenu a potom v prevádzkovom meradle vo Fürthu. Kapacita prevádzkového zariadenia je deklarovaná na 100 000 t / r drteného odpadu a čistiarenských kalov.

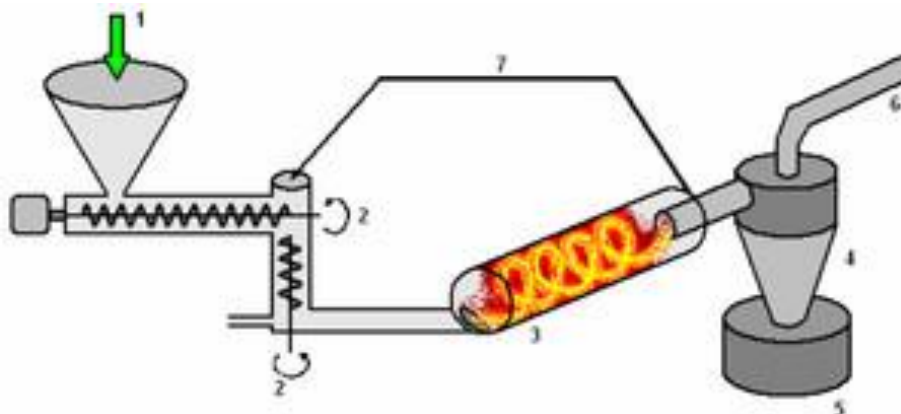


Obr.30 Schéma jednotky S-B-V

Zmesný odpad je spolu s kalom z ČOV kontinuálne privádzaný do rotačnej pyrolýznej komory, kde je po dobu približne 1 hodiny zohrievaný na teplotu 450 °C. Z tuhého zvyšku je potom na sitách oddelená hrubá frakcia, tvorená predovšetkým sklom, kameňmi a kovmi. Takto vyčistený karbonizovaný zvyšok je spolu s pyrolýznym plynom vedený do spalovacieho priestoru, kde prebieha dokonalé spalovanie pri teplotách 1200 – 1300 °C. Vznikajúca struska je chladená vo vodnom granulačnom kúpeli a potom môže byť používaná v stavebníctve alebo deponovaná na skládkach. Spaliny sa ďalej po odprášení odsirujú, denitrifikujú a adsorpčne zbavujú PCDD/PCDF. Firma Siemens uvádza, že z 1 t TKO je možné takto získať 1470 kWh užitočného tepla.

Pyrolýzny reaktor Vortex-Solar Energy Research Institute

Systém Vortex je určený pre konverziu tuhých organických látok a biomasy predovšetkým na kvapalné produkty. Schématický nákres zariadenia, vyvinutého SERI (Solar Energy Research Institute) v Coloradu (USA), je uvedený na obrázku.



Obr.31 Schéma pyrolýznej jednotky Vortex-SERI

Prúd spracovávaného materiálu je vedený tangenciálne do reakčného priestoru, kde kontaktom s horúcou stenou pyrolýzéra a vďaka obvodovej rýchlosti cez 350 m.s^{-1} dochádza k rýchlej pyrolýze za teploty steny 625°C . Zatiaľ čo postup tuhých častíc reaktorom je spomalovaný intenzívnym trením o jeho steny, vznikajúci pyrolýzny plyn odchádza stredom zariadenia s veľmi krátkou dobou zdržania. Systém bol testovaný na mäkkom suchom dreve a na mäkkých preddrvených peletách RDF (Refuse Derived Fuel).

Z dreva bolo pri hmotnostnom toku suroviny $10,6 \text{ kg.h}^{-1}$ vyprodukovaných 10 - 12 % tuhých zvyškov, 13 - 16 % vody a reálne 54 % kvapalného organického produktu. Z RDF bolo obdobným spôsobom vyrobených 44,1 - 41,6 % kondenzátu. Prevedenie zariadenia do prevádzkového merítka doteraz naráža na problémy spojené so zanášaním reaktora časticami s vysokou hustotou a s vysokou abráziou, spôsobenou tvrdými anorganickými komponentami prítomnými najmä v RDF^[12].

Ekonomické aspekty termického spracovania dreva

Aj keď je termické spracovanie dreva (bioenergetika) na Slovensku veľmi populárne a patrí mu popredné miesto, je to hlavne vďaka štátnym dotáciám, ktoré v súčasnosti do tejto oblasti idú. Bez nich by tento smer spracovania dreva bolo potrebné radikálne prehodnotiť. Čím skôr sa tak stane, tým menšie celospoločenské škody vzniknú. V krajinách, kde už prehodnotili svoju energetickú politiku (Rakúsko, Česko), nastavili iné ekonomické a legislatívne nástroje a stanovili iné priority.

Oblasť výroby kvapalných biopalív (bioetanol 2. generácie, MERO) je na Slovensku v štádiu intenzívneho výskumu a cesta k ich praktickej realizácii je ešte dlhá. Jednou z hlavných príčin, prečo tieto postupy nie sú u nás zatiaľ rozšírené, je nízka efektívnosť ich výroby.



Obr.32 Pyrolizačná linka

Extrakcia dreva

Predmetom priemyselného získavania a spracovania sú aj organické látky obsiahnuté v dreve v bunečnej protoplazme: triesloviny, éterické oleje (silice), balzámy, živice, škroby, gumy, cukry, ai. Z dreva sa získavajú obvykle po jeho predchádzajúcom roztrieskovaní extrakciou - vyluhovaním, napríklad vodou za tepla, horúcou parou alebo organickými rozpúšťadlami (alkohol, éter, benzín). Vyluhované drevo je možné ďalej použiť k výrobe drevovláknitých dosiek, lebo odstránením bunečného obsahu (najmä skvasiteľných cukrov) z dreva sa jeho použiteľnosť pre tento účel neznižuje, ale naopak zvyšuje.

Postupy získavania chemických surovín z dreva alebo aj iných rastlín podobného zloženia sa nazývajú lignochemické postupy (chemiurgické). Názov lignochémia je určitou obdobou petrochémie. V poslednom čase boli vypracované postupy, ktoré môžu priamo substituovať získavanie petrochemických surovín - základných surovín syntetickej organickej chémie.

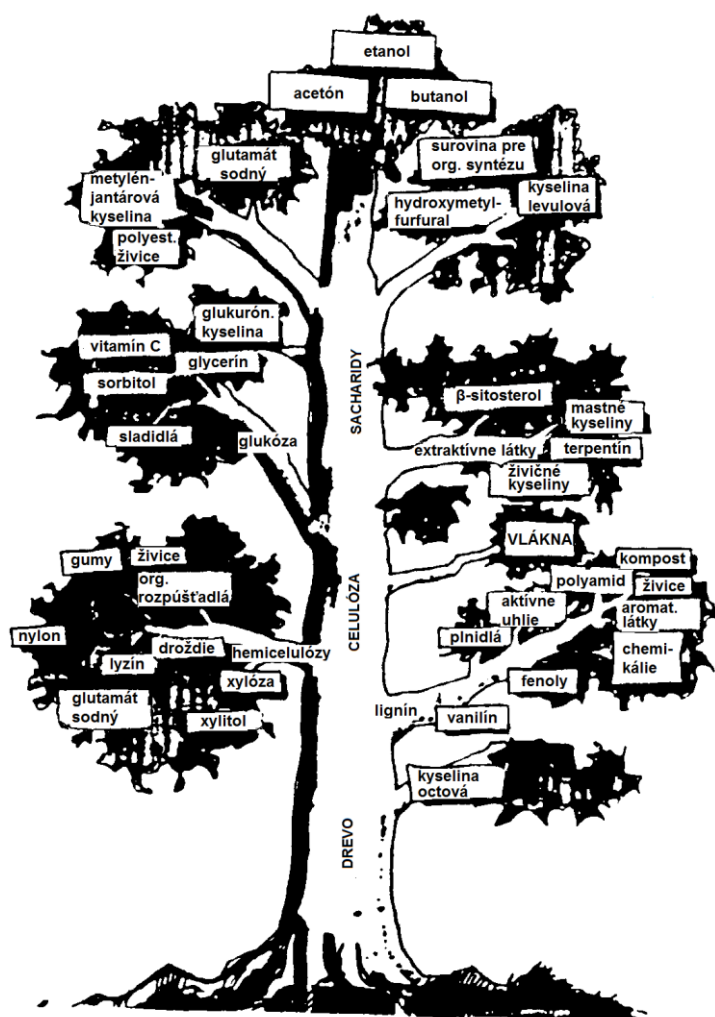
Význam uvedených postupov bude vzrastať s postupným vyčerpaním zdrojov fosílnych surovín a zvyšovaním ich ceny a s vytvorením dostatočného množstva zdrojov súčasného uhlíka v koncentrovanej forme. Pochopiteľne, že pre tento smer neprichádza do úvahy kvalitné drevo, ale iba zvyšková stromová hmota, resp. výluhy z výroby buničín, ak sa zabezpečí ekonomicky únosné pokrytie energetickej spotreby celulózk. Produkcia chemikálií z biomasy je všeobecne limitovaná ich vysokou cenou. Špeciálne chemikálie sa môžu vyrábať v malom množstve, zatiaľ čo extenzívna výroba chemikálií sa musí integrovať s celulózo-papierenským alebo potravinárskym priemyslom.

Zatiaľ čo pre využitie biomasy ako paliva nie je potrebná žiadna chemická charakterizácia štruktúry jednotlivých zložiek, efektívne a priemyselne akceptovateľné využitie drevných odpadov vyžaduje ich separáciu, pretože drevo je chemicky a fyzikálne kompozitný materiál, ktorý pozostáva z lignínu, celulózy a hemicelulózy. Drevo obsahuje minoritné chemické zložky: fenolické extraktívne látky, terpény, proteíny, pektíny a anorganické soli a fyzikálne frakcie kôry, koreňov a listov.

Chemické a fyzikálne zloženie sa mení s genetickým pôvodom a vekom stromov a klimatickými podmienkami rastu. Z uvedených dôvodov má drevo variabilnú štruktúru, čo je nevýhodou pre jeho využitie ako priemyselnej suroviny. Separácia zložiek dreva na čisté frakcie sa nazýva "drevná rafinéria" analogicky ako ropná rafinéria. Pre rafináciu dreva sa vypracovali rozličné postupy ako: autohydrolýza, delignifikácia s organickými rozpúšťadlami (organosolv delignifikácia), explozívna defibrácia, atď.

Chemikálie z drevnej biomasy

Drevná biomasa je nielen známe biopalivo a surovina drevospracujúceho a celulózovo-papierenského priemyslu, ale stáva sa významným zdrojom špeciálnych látok dôležitých pre chemický, farmaceutický a kozmetický priemysel, ktoré sa môžu vyrobiť z jednotlivých zložiek dreva.

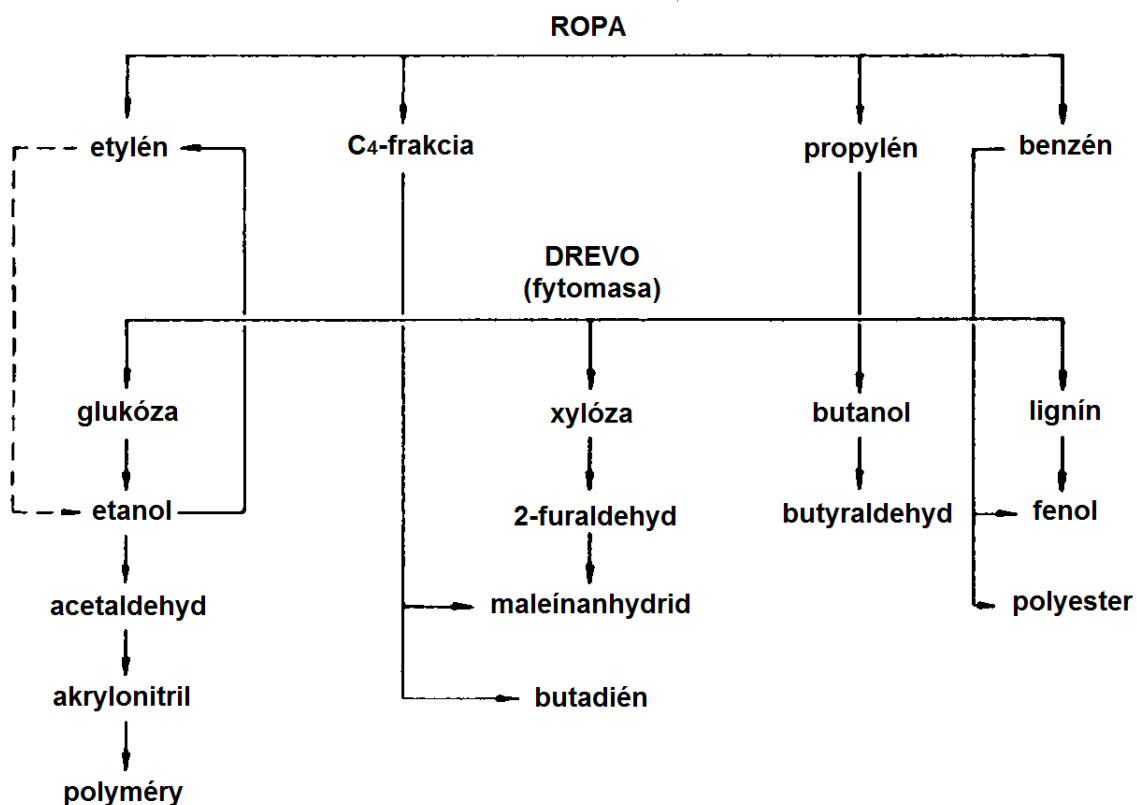


Obr.33 Chemikálie z biomasy

Z biomasy - obnoviteľného prírodného zdroja je možné pripraviť päť základných chemikálií: etylén, propylén, benzén, toluén a xylén. Tieto sú potrebné pre výrobu viac ako 100 najdôležitejších priemyselných chemikálií, ktoré sa doteraz vyrábajú z ropy v petrochemickom priemysle. Okrem toho aj 2-furaldehyd - dôležitý medziprodukt, ktorý

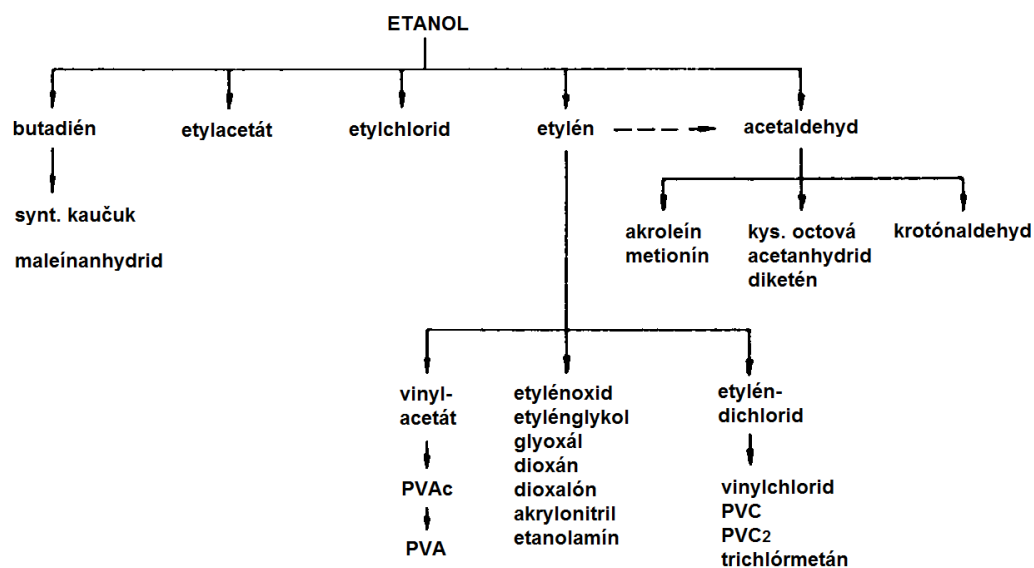
vzniká z hemicelulózovej zložky väčšiny rastlín. Podstatná časť syntetických polymérov (95 %) sa vyrába z nasledovných surovín: etylén/propylén (47 %), butadién (12 %), benzoidné monoméry, hlavne fenoly, styrény, aromatické kyseliny (36 %).

Všetky tieto suroviny je principiálne možné vyrobiť z biomasy (sacharidov a lignínu). Napr. ročnú produkciu polymérnych materiálov (18.106 t) by bolo možné zabezpečiť spracovaním 60.106 t biomasy.



Obr.34 Niektoré možnosti náhrady petrochemických surovín využitím dreva /fytomasy/

Kvasný etanol vyrobený s použitím ekonomických technológií hydrolýzy biomasy bude možné použiť nielen ako palivo pre výbušné motory, ale aj ako cennú chemickú surovinu. Dehydratáciou etanolu sa získa etylén, ktorý sa následne spracuje na polyetylén, etylénoxid, vinylchlorid a propanol, resp. na produkty odvodené z týchto látok ako etylénglykol, polyvinylchlorid.



Obr.35 Chemické spracovanie etanolu

Z biomasy sa získava 2-furaldehyd, reaktívna karbonylová zlúčenina obsahujúca aj prvky s diénovou alebo aromatickou štruktúrou.

Mliečne kvasenie je relatívne jednoduchý biochemický proces. Kyselina mliečna vzniká z kyseliny pyrohroznovej. Je prítomná ako hlavná kyselina vo výluhoch vznikajúcich pri sulfátovej a alkalicko-kyslíkatej výrobe buničiny. Kyselina mliečna poskytuje polyméry (polylaktidy) a je monomérom pre prípravu polyesterov a polyéterov. Kopolyméry laktidov kyseliny mliečnej a ϵ -kaprolaktámu (95:5, resp. 85:15), mali vlastnosti porovnateľné s polystyrénom, resp. flexibilným PVC.

Kyselina levulová je takisto reaktívna bifunkčná zlúčenina, ktorá má široké uplatnenie v syntetickej chémii. Je možné napr. hydrogenáciou ju ďalej konvertovať na anhydrid kyseliny maléínovej, na metyletylketón a ďalšie zlúčeniny. Hydrogenáciou kyseliny levulovej a následnými reakciami sa získa 1,4-pentadiol a 1,3-pentadién.

Termomechanickou konverziou poľnohospodárskej biomasy (škrob, obilniny, kukuričné oklasky, kukurica, sójové proteíny a celulóзовé vlákna) boli pripravené vymieňače iónov s vysokou kapacitou ako náhrada nebiodegradabilných živíc vyrábaných z ropy pre odstraňovanie ťažkých kovov z priemyselných odpadových vôd.

Dôležitým zdrojom látok s aromatickou štruktúrou (predovšetkým rôzne substituovaných fenolov) sú ligníny. Fragmentácia lignínových makromolekúl môže nastať rozličnými spôsobmi, ale z technického hľadiska sú perspektívne nasledovné procesy:

- solvolýza - štiepenie benzyléterových väzieb,
- oxidačná degradácia - tvorba karbonylových a karboxylových skupín,
- termolýza - tvorba fenolických zlúčenín,
- hydrogenolýza - tvorba katecholových zlúčenín.

Nový spôsob výroby aromatických chemikálií je založený na anaeróbnej mikrobiálnej konverzii lignínových monomérov. Zatiaľ čo anaeróbnej konverzii celulózovej a hemicelulózovej zložky biomasy na etanol sa venuje veľká pozornosť s cieľom zníženia

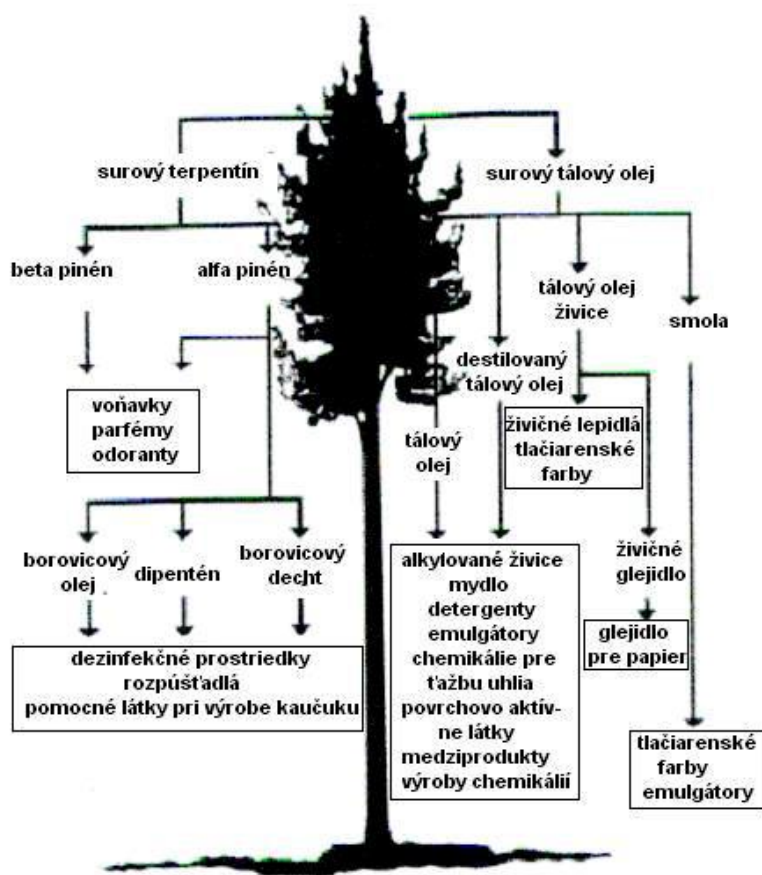
závislosti na etyléne vyrábanom z ropy, produkcia fenolických zlúčenín z lignínu s použitím mikroorganizmov nebola detailne študovaná. Uvedená problematika je zaujímavá aj z ekonomického hľadiska v krajinách, kde sa drevná surovina vyskytuje vo veľkom množstve, pretože výroba lignochemikálií bude znižovať závislosť na petrochemikáliách.

Za účelom získania vhodného zdroja aromatických syntéznych chemikálií je potrebná kombinácia fyzikálno-chemického alebo enzymatického predspracovania lignocelulóзовých materiálov, ktoré poskytuje monoméry lignínu s pôvodnou aromatickou štruktúrou. Následnou selektívnou mikrobiálnou konverziou vzniknutej zmesi monomérov lignínu sa získajú požadované fenolické produkty.

Je známe, že v prírode sa lignín degraduje rozličnými mikroorganizmami aerobným spôsobom. Monomerné zlúčeniny zistené v kultivačnom médiu rozkladu dreva hubami sú nasledovné kyseliny: vanilová, ferulová, syringová, *p*-hydroxybenzoová, *p*-hydroxyškoricová a ich aldehydy.

Výroba chemikálií z tálového oleja

Významná skupina chemikálií produkovaných na báze biomasy sa získa z tálového oleja v celulóзовo-papierenskom priemysle pri výrobe sulfátovej buničiny z borovicového dreva. Výťažky surového tálového oleja sú 30-50 kg/t buničiny, jeho produkcia vo svete je 1,3 mil. ton/rok.



Obr.36 Chemikálie z terpentínu a tálového oleja borovicového dreva

Tálový olej predstavuje zmes živých kyselín, mastných kyselín a neutrálnych látok. Získa sa stieraním peny z čierneho výluhu v delignifikačnom procese (sulfátové mydlo) a následným rozkladom minerálnymi kyselinami, hlavne 40 %-nou kyselinou sírovou. Surový tálový olej obsahuje v rovnakom pomere 30-60 % mastných kyselín, 35-60 % živých kyselín a 13 % nezmydeliteľného elaiínu, 45-50 % kyseliny linolovej, 2 % kyseliny linolénovej a 16-18 % kyseliny miristovej, palmitovej a stearovej. Živé kyseliny tvoria kyselina abietová a dihydroabietová.

Extraktiou sulfátového mydla alebo surového tálového oleja sa získa 2-7 % β -sitosterolu. Je známe, že vysoké hodnoty cholesterolu predstavujú vážny problém v modernej civilizácii. Zistilo sa, že estery hydrogenovaného β -sitosterolu významne znižujú hladinu cholesterolu, keď sa konzumujú denne vo forme prídavku napr. do rastlinných tukov.

5-stupňovou frakcionáciou tálového oleja sa získa smola, živica a mastné kyseliny. Získaná živica sa môže výhodne použiť ako glejivo pre výrobu papiera.

Za účelom fixácie anionoidných živíc na vlákna sa používa kationoidné činidlo síran hlinitý. Okrem toho sa živice používajú ako emulgátor pre polymerizáciu kaučuku a v stavebníctve. Mastné kyseliny môžu nahradiť sójový olej – surovinu pre výrobu polyamidov. Ďalej sa používajú ako zložka epoxidových lepidiel a ako environmentálny mazací olej pre reťazové pily v lesnom priemysle.

V poslednej dobe sa uprednostňuje spracovanie frakcionovaných talových produktov a použitie derivátov živých a mastných kyselín. Tak napr. živé kyseliny sa spracúvajú po predbežnej izomerizácii, dehydrogenácii, polymerizácii, kopolymerizácii, po adícii maleínanhydridu, formaldehydu a pod. Modifikované živé kyseliny sa osvedčili na prípravu glejív, polyesterov, polyuretánov atď. Podobne modifikované mastné kyseliny sa používajú na syntézu špeciálnych polyamidov, akrylátov, zmäkčovadiel, inhibítorov korózie, detergentov a tenzidov.

Kamfén je zložkou terpentínového oleja, ktorá v značnej miere ovplyvňuje jeho biocídne vlastnosti. Z celkového množstva získaného terpentínu sa asi 15 % použije na výrobu chlórovaných insekticídov a 48 % na výrobu spomenutého borovicového oleja.

V stromovej kôre sa nachádzajú tiež látky (glykozidy), ktoré majú vlastnosti tenzidov. Lignínovo-sacharidové komplexy pozostávajú takisto z hydrofilnej a hydrofóbnej zložky lignínu. Obdobné tenzidy sa pripravili aj synteticky použitím lignínových modelových látok ako hydrofóbnej zložky. V posledných rokoch vzrastá spotreba látok s funkciou nemrznúcich prísad, predovšetkým aditív do chladiacich vôd, ale aj do betónov a pod. Najčastejšie sa na tento účel používajú niektoré viacsýtné alkoholy (etylénglykol, menej glycerol). Iný typ mrazuvzdorných prísad sa získava z derivátov kyseliny levulovej.

Drevo obsahuje okrem základných zložiek (celulóza, hemicelulózy, lignín) aj látky, ktoré z neho možno vyextrahovať špecifickými rozpúšťadlami organického charakteru a tiež vodou. Tieto látky sa označujú ako extraktívne a sú jednak anorganického, ale najmä organického pôvodu. V dreve plnia mnohé dôležité funkcie, najmä vo fyziológii a biogénnej raste dreviny a ovplyvňujú jeho chemické, biologické, fyzikálne a mechanické vlastnosti.

Extraktívne látky dreva sa rozdeľujú na *obligátne*, ktoré sú v malom množstve takmer v každom dreve (napr. cukry, škrob, tuky, bielkoviny, anorganické soli) a *špeciálne*, ktoré sa vyskytujú len v určitých drevinách (kaučuk, živice, terpentín, éterické oleje, triesloviny,

farbivá, alkaloidy glykozidy a iné). V drevinách nášho klimatického pásma sú to predovšetkým živice spolu s terpentínom a trieslovinami.

Prírodná živica zahŕňa frakcie terpénov, terpenoidov, mastných kyselín, alkoholov, uhľovodíkov a iných neutrálnych zlúčenín. Listnaté dreviny obsahujú väčšinou menej než 1 % živice, ktorá sa nachádza výhradne v poarenchymatických bunkách dreňových lúčov. Ihličnaté dreviny obsahujú viac než 1 % živice, napr. borovica okolo 9-15 %. Živica sa v ihličnanoch nachádza v živičných kanálikoch a v parenchymatických bunkách dreňových lúčov, pričom sa predpokladá, že ich zloženie je dosť odlišné. Viac živice sa nachádza v jadrovom dreve než v beľovom a v prízemnej časti kmeňa.

Pôsobením tepla a minerálnych kyselín na borovicovú živicu možno pripraviť technickú živicu – kolofóniu, ktorá má široké priemyselné uplatnenie, napr. ako glejivo v drevospracujúcom a papierenskom priemysle.

Priemyselne zaujímavý je aj terpentín, ktorý predstavuje zmes monoterpénov monocyklických (napr. dipentén, limonén, felandrén), bicyklických (α - a β -pinén, Δ^3 -karén) a monoterpenoidov kyslíkatých (napr. borneol) a je takmer výlučným zdrojom terpénov. Hlavným spotrebiteľom terpentínu je priemysel náterových hmôt, farmaceutický, textilný a voňavkársky priemysel.

Výroba živice

Živica a terpentín sa priemyselne získavajú štyrmi základnými spôsobmi:

1. smoliarením,
2. extrakciou,
3. rozkladnou destiláciou,
4. spracovaním sulfátového mydla.

Smoliarenie na ihličnanoch je sústavné zraňovanie rastúcich stromov za účelom získavania živice. Výron živice, ktorý sa získava bezprostredne po poranení stromu, sa nazýva balzam. Schopnosť roniť živicu je najviac vyvinutá u borovic, potom limby. Na smreku následkom slabého výronu balzamu pri zranení zostáva holé, často nechránené drevo.

Podstatou výroby kolofónie a terpentínu zo živičného balzamu je odstránenie prímies (vody a nečistôt), destiláciou sa získa terpentín a živičné kyseliny sa pretavia na kolofóniu.

Živičné látky sa môžu z dreva získavať extrakciou zriedenými roztokmi NaOH alebo organických rozpúšťadiel. V prvom prípade sa živičné látky zmydelnie lúhom a extrahujú sa ako tzv. živičné mydlo, v druhom prípade sa extrahuje nezmenená kolofónia benzínom s bodom varu 100 až 120 °C alebo zmesou benzén-alkohol (1:1).

Spracovanie živičných látok extrakciou s NaOH nevyžaduje zložité zariadenia, avšak NaOH extrahuje z dreva okrem živičných látok aj určité množstvo lignínu, hemicelulóz a iných sprievodných látok

Terpentín a kolofónia sa môžu získať aj rozkladnou destiláciou borovicových pňov.

Technologický postup rozkladnej destilácie zahŕňa 5 stupňov:

1. ohrievanie dreva do 100 °C,
2. oddestilovanie terpentínu a vody – od 100 do 200 °C,
3. oddestilovanie živice za súčasného čiastočného rozkladu dreva - od 200 do 280 °C,

4. exotermický rozklad dreva (zuhlňovanie) – od 280 do 380 °C,
5. vypaľovanie drevného uhlia – od 380 do 450 °C.

Pri rozkladnej destilácii borovicových pňov sa získa asi 6 % terpentínu, 15 % živice, 30 % drevného uhlia. Získaný terpentín sa musí primerane čistiť.

Terpentín nachádzajúci sa v dreve je možné získať pri odplynení varáka v procese výroby sulfátovej buničiny. Plyná zmes odplynená z varáka obsahuje tzv. surový terpentín, metanol, kyselinu mravčiu a zápachajúce metylsírne zlúčeniny. Výťažok sulfátového terpentínu na 1 tonu vyrobenej buničiny je pri spracovaní smrekového dreva 1 až 2 kg, pri spracovaní borovicového dreva 8 až 16 kg.

Výroba trieslovín

Dôležitú skupinu extraktívnych látok z hľadiska ich ďalšieho využitia tvoria triesloviny (taníny), ktoré sa najčastejšie definujú ako zlúčeniny viacsýtnych fenolov (polyhydroxyfenoly), ktoré majú sťahujúcu chuť, vyčisňujú kožu na useň a zrážajú roztoky bielkovín a alkaloidov.

Z našich drevín väčšie množstvo trieslovín obsahuje drevo duba a gašтана (5 až 9 %), vŕbová a brezová kôra a najviac smreková kôra (10 až 12 %). Oveľa väčšie množstvo trieslovín obsahujú niektoré tropické dreviny, napr. quebracho 20 %, kôra mimózy až 36 %.

Technológia výroby trieslového extraktu prebieha v extraktoroch, ktoré sú spojené do batérie. Tu sa triesloviny extrahujú protiprúdovo horúcou vodou (90 až 100 °C), pričom sa rozpúšťajú aj sacharidové a minerálne látky a bielkoviny. Získaný extrakt je značne znečistený a nerozpustné látky je z neho potrebné odstrániť filtráciou alebo usadzovaním. V minulosti sa triesloviny u nás získavali vodnou extrakciou tzv. lúpanej smrekovej kôry z kmeňa letnej ťažby. Extrakciou smrekovej kôry je možné získať v priemere 12,5 % trieslovín. Dnes sa už ale používajú u nás iba účinnejšie, synteticky vyrobené triesloviny.