

ДЪРВЕСИНАТА – СУРОВИНА ЗА ПОЛУЧАВАНЕ НА ХИМИЧНИ ВЕЩЕСТВА

Миглена Вальова, Йорданка Иванова, Иван Генев
Лесотехнически университет, София

Резюме

Основното преимущество на биомасата е нейното постоянно възобновяване чрез процеса фотосинтеза. Тя може да бъде потенциален източник на химични вещества с промишлено приложение. Използването на биомаса за производството на химични вещества може значително да ограничи вредното въздействие на химикалите, получени от изкопаеми горива върху околната среда. От всички видове растителна биомаса, най-важният за промишлена химическа преработка е дървесината. Съществуват различни методи за получаване на химични вещества от дървесина: киселинна хидролиза, ферментационна хидролиза, термични процеси на преработка на растителните суровини. Голямо приложение в различни отрасли намират изделията от целулоза.

Ключови думи: биомаса, дървесина, химични вещества, хидролиза, целулоза.

Key words: biomass, wood, chemicals, hydrolysis, cellulose.

JEL: Q2, Q23.

В световен мащаб нараства търсенето на почисти горива и „чисти“ химични вещества, поради загрижеността за околната среда. Това води до по-голямо използване на възобновяемите източници на енергия, които да заменят съществуващите изкопаеми суровини за получаване на течни горива и химични вещества. Основното преимущество на биомасата е нейното постоянно възобновяване чрез процеса фотосинтеза. Още повече, покачането на цената на петрола и неговото отрицателно влияние върху околната среда и също така предимствата на биомасата като ресурс ускори развитието и използването ѝ.

Използването и модифицирането на възобновяеми източници днес включва поредица от важни процеси. Те могат да намерят приложение в енергийния сектор, в производството на пластмаси, торове, текстил, бои, във фармацевтичната и хранително-вкусовата промишленост и др. Като такива, възобновяемите източници се превърнаха в жизненоважна изследователска област за намиране на алтернативи на изкопаемите суровини. Адекватното използване на биомаса, както и използването на отпадъци за производството на енергия, химични вещества и материали представлява интерес в световен мащаб. Този растящ интерес за замяна на изкопаемите химични вещества с био-химични вещества е резултат от очакваното изчерпване на петрола, съчетано с повишената обществена осведоменост относно влиянието на емисиите от парникови газове върху глобалния климат.

Дървесината е най-важната от всички видове растителна биомаса за промишлено химическо преработване. За съжаление в световен мащаб делът на химическата преработка все още е малък, като останалата дървесина се използва основно за строителство и като гориво.

Предвид сложния химичен състав на дървесината, преработката и трябва да осигурява оптимални условия за използване и преработка на всеки от основните компоненти: целулоза, лигнин и хемицелулози. Чрез подходящо химично въздействие могат да бъдат получени ценни продукти на основата на тези компоненти. Днес се използва най-пълноценно целулозната фракция за производството на хартия от дървесина и за получаване на различни изделия от целулоза, докато фракциите от лигнин и хемицелулози намират ограничено приложение. Този процес би могъл да се извърши по по-изгоден начин чрез фракциониране на дървения материал и използване на отделните фракции при различни процеси. За тази цел може да бъде проведена киселинна хидролиза на дървесината, при която се получават:

- Течна фракция, съдържаща захари (ксилоза, глюкоза, маноза, галактоза, арабиноза и рамноза), продукти от разграждането (фурфурал, хидроксиметилфурфурал и фенолни съединения, получени от разграждането на лигнина), оцетна киселина и уронови киселини. Тази фракция може да бъде подложена на ферментация за получаване на различни съединения (основно етанол и ксилитол).
- Твърд остатък, съставен основно от фракции целулоза и лигнин, които могат да бъдат използвани за други биотрансформации.

Цялостното оползотворяване на хемицелулозната фракция, получена от аграрно-промишлените и горски отпадъци е една от основните цели на биопроцесите, участващи в превръщането на лигноцелулозата. Всички дрожди могат да разграждат глюкозата, която се получава при хидролизата на целулоза и скорбяла, докато ксилозата, която е основен компо-

нент на хемицелулозите може да бъде разградена много бавно от специфични дрожди, с малък добив и след ефективна киселинна хидролиза.

Хемицелулозите съдържат смес от пентози (основно ксилоза) и хексози (основно глюкоза), но при хидролизата им се освобождават и някои инхибиращи вторични продукти. Поради тази причина продуктите от хидролизата на хемицелулози изискват последващо обработване преди подлагането им на ферментация. Големият интерес към биопревръщането на продуктите от хидролизата идва от възможността за превръщане на нежеланите отпадъци в ценни продукти. Сред тях, ксилитолът поради приложението му в хранително-вкусовата промишленост и здравеопазването предизвиква голям търговски интерес. Освен това той проявява антиканцерогенни свойства. Понастоящем ксилитол се произвежда чрез химична редукция на ксилоза, която се съдържа в продуктите от разграждането на лигноцелулозата. Те могат да бъдат хидролизирани, при което се получават захари, но едновременно с това се образуват и вторични продукти. Поради тази причина са необходими етапи на разделяне и пречистване за отстраняване на тези вещества от ксилозата или ксилитола.

Ксилитол може да бъде получен и микробиологично от разтвори на ксилоза, получени чрез хидролиза на лигноцелулозните материали. Биотехнологичното превръщане на ксилозата за получаване на ксилитол, което е селективен и перспективен процес, може да бъде проведено с гъби, бактерии, дрожди или пречистени ензими от тези микроорганизми. Ферментацията може да бъде затруднена от инхибитори, които може да се съдържат в суровината, като: фурфурал и хидроксиметилфурфурал, оцетна киселина, продукти от разграждането на лигнина, екстрактни вещества, които се съдържат в дървесината. За да се ограничи тяхното влияние се използват различни технологии.

С цел по-пълното използване продуктите на хидролизната промишленост е организирано производството на фурфурал. Технически фурфурал се произвежда при киселинна хидролиза на пентозани (ксилани), които се съдържат в хемицелулозите. Разработват се нови технологии за повишаване добива на фурфурал, който може да бъде получен както от иглолистна, така и от широколистна дървесина, но по-подходящо е използването на широколистна дървесина. Световното производство е приблизително четвърт милион тона годишно. Високата химическа активност, многообразните химични превръщания и възможностите за използване правят фурфурала не само ценен разтворител, но и

един от най-перспективните мономерни за получаване на пластмаси, лакове, бои, синтетични влакна, лекарства, препарати за селското стопанство и други ценни продукти. Особено ценно е производството на смоли на основата на фурфурал. Ново приложение е използването му за обеззаразяване на почви срещу нематоди. Като вторичен продукт при производството на фурфурал се получава оцетна киселина. Понататъшното хидролизиране на биомасата след получаването на фурфурал при висока температура води до получаването на леулинова киселина, която се пречиства чрез екстракция и вакуум дестилация. Също така чрез дехидрогениране може да бъде получен и фурфурилов алкохол.

Друг важен продукт, който може да бъде получен от дървесина е оцетната киселина. В началото на 20-ти век оцетната киселина е била един от най-важните продукти на дървообработващата промишленост и дървесината е била основен източник на оцетна киселина. Тя може да бъде получена чрез директна екстракция с гореща вода и ферментация.

Оцетната киселина има важно значение за промишлеността, тъй като може да бъде изходна суровина за получаването на вилиацетат, оцетен анхидрид, терефталова киселина. Други продукти, които се получават на основата на оцетна киселина са: смоли за бои, лепила, като и вилиацетат за текстилната промишленост. Оцетен анхидрид се използва за приготвяне на целулозноацетатни влакна и целулозни пластмаси. Оцетна киселина се използва още като фунгицид и като разтворител за много органични съединения. Не на последно място е приложението и за получаване на фармацевтични продукти.

Лигнинът, който е един от основните компоненти на дървесината, заедно с целулоза и хемицелулози може да бъде ценен източник на химични вещества и енергия. Той е вторият голям източник на органична суровина, съставлява 4-35% от биомасата, 16-25% от широколистната дървесина и 23-35% от иглолистната дървесина.

Промишленото използване на лигнина понастоящем е незначително и ограничено. Като страничен продукт при производството на хартия лигнинът се натрупва в големи количества и поради това се разглежда като потенциален източник за производство на химични вещества, а неговото термично разграждане е обект на все повече научни изследвания. „Пиролизен лигнин”, органичната фаза, получена при пиролизата на дървесина се състои от кафяв катран, съдържащ високомолекулни съединения произхождащи от лигнина, докато водноразтворимата

фракция, съставляваща 60-70% от маслото съдържа нискомолекулни вещества. Сулфатният лигнин съставлява около 85% от тоталното световно производство на лигнин. Сулфатният лигнин намира все по-голямо приложение, но продуктите са с нискотонажно производство. Такива продукти на основата на сулфатен лигнин са: въглеродни влакна, смеси с термопластични полимери, свързващи вещества и смоли, йонообменни смоли и др. В допълнение, сулфатен лигнин се използва и за получаване на нискомолекулни вещества, като: ванилин, ароматни алкохоли, хинони, алдехиди и алифатни киселини.

Лигносулфонатите са водноразтворими анионни полиелектролити, които съдържат разнообразни функционални групи: фенолни хидроксилни, карбоксилни и сярасъдържащи групи, които определят уникални колодни свойства. Тези свойства дават възможност за приложения на лигносулфонатите като: стабилизатори за колоидни суспензии, диспергиращи агенти, детергенти, лепила, ПДЧ, повърхностноактивни вещества, циментови добавки.

Реакциите на деструкция на лигнина водят до получаване на ценни продукти, например карбоксилни киселини. Оксаловата киселина и таловото масло могат да се използват за синтез на различни полиестери. Процесът за получаване на олиго- и полиестери на основата на оксалова киселина е известен отдавна, но мащабно производство до сега не е осъществено. Разработени са теоретични методи за синтез на линейни и разклонени полиестери на основата на оксалова киселина и талово масло. Разработват се и методи за създаване на полиестеруретани на основата на синтезирани олиго- и полиестери.

Използването на целулозата в химическата промишленост има вековна история. Първата пластмаса в историята на човечеството, т. нар. целулоид, е била получена през 1869 г. от целулоза. Целулозните естери и етери са едни от най-ценните производни на целулозата, които намират широка област на приложение. Целу-

лозните нитрати и ацетати участват във състава на пластмаси, лакове, лепила, влакна и експлозивни материали. Ниската стойност на изделията в сравнение със стойността на изделията от синтетични полимери и изключително ценният комплекс от експлоатационни свойства определят перспективността, целесъобразността и необходимостта от преработка на целулозата и използване на получените материали в различни отрасли на промишлеността.

Освен чрез хидролиза ценни течни продукти могат да бъдат получени и чрез термично разграждане на дървесината и те могат да се използват като суровина за органичния синтез. Изследванията по термичното разграждане на дървесината са започнали отдавна. Още в началото на 30-те години на миналия век са изучавани методите за разлагане на дървесината в среда на креозотова фракция (температура на кипене 200-265 °C), като е установено, че дървесината се разтваря напълно и образува около 65% течни продукти. Изследван е и процеса на разтваряне на дървесината в спиртно-бензолна смес при температура 300 °C. Установено е, че дървесината се разтваря напълно, смолните вещества съдържат 40-43% феноли, добивът на които съставлява 24-27% от абсолютно сухата дървесина.

Изключителното значение на дървесината като постоянно възобновяваща се суровина е безспорно. Тя може да бъде използвана като източник на ценни химични вещества, но е необходимо разработване на нови методи и технологии за по-пълноценно използване както на дървесината, така и на дървесните отпадъци. Съществуват големи възможности за използване на дървесината като органичен продукт, в това число и като заместител на нефта.

Литература

1. Kringstad, K. *The production of chemicals from wast.* TAPPI. 1988. vol. 61. № 1. p. 49.
2. Chids, P. *Chemicals from wood.* Educ. Chem. 1998. vol. 15. № 3. p. 79-83.
3. Dumesny, P. *Wood products, distillates and extracts.* BiblioLife. 2009.

WOOD AS RAW MATERIAL FOR PRODUCTION OF CHEMICALS

Miglena Valyova, Yordanka Ivanova, Ivan Genov
University of Forestry, Sofia, Bulgaria

Abstract

The main advantage of plant biomass over other sources of organic materials is its constant regeneration through the process of photosynthesis. It can be a potential source of chemicals for industrial applications. The utilization of biomass for chemical manufacture can significantly eliminate the harmful effects of fossil based chemicals on the environment. Of all types of plant biomass, the most important for industrial chemical processing is the wood. There are different methods for obtaining of chemical substances from wood: acidic hydrolysis, fermentation hydrolysis, thermal processing of plant raw materials. Cellulose products find a wide application in various industrial sectors.