**Tekniikan kandidaatintyö**

# Syväeutektiset liuottimet lignoselluloosan fraktioinnissa

Lappeenranta 2016

Heidi Saastamoinen

# TIIVISTELMÄ

Lappeenrannan teknillinen yliopisto
LUT School of Engineering Science
Kemiantekniikka

Heidi Saastamoinen

## Syväeutektiset liuottimet lignoselluloosan fraktioinnissa

Kandidaatintyö
2016

30 sivua, 7 kuvaa ja 6 taulukkoa

Ohjaaja: TkT Mari Kallioinen

Prof. Mika Mänttäri

Hakusanat: syväeutektiset liuottimet, lignoselluloosa, biomassa, kestävyys

Tässä kandidaatintyössä käsitellään syväeutektisten liuottimien toimivuutta lignoselluloosan fraktioinnissa. Lignoselluloosan hyödyntäminen esimerkiksi bioetanolin tuotannossa on tulevaisuuden biotalouden kannalta tärkeää. Syväeutektiset liuottimet ovat uusi liuotinryhmä, jotka koostuvat vetysidoksen luovuttaja- ja vastaanottajakomponenteista. Liuottimet ovat voidaan luokitella vihreiksi ja kestäviksi, sillä ne ovat myrkyttömiä ja biohajoavia, ja niiden komponentit ovat tyypillisesti luonnossa esiintyviä kemikaaleja.

Työssä perehdytään lignoselluloosan kemialliseen rakenteeseen ja lignoselluloosan erilaisiin lähteisiin. Työssä esitellään syväeutektisten liuottimien käsite, niiden kemiallinen koostumus sekä tärkeimmät fysikaaliset ja kemialliset ominaisuudet.

Työssä tutkittiin aikaisemmin julkaistuja tuloksia lignoselluloosan jakeiden liuottamisesta syväeutektisilla liuottimilla. Liuottimien etuja ja haasteita teollisen mittakaavan hyödyntämisessä käydään läpi työn loppupuolella. Liuottimien käytettävyyttä arvioidaan myös prosessien kestävän kehityksen kannalta. Tuloksista käy ilmi, että syväeutektisilla liuottimilla pystytään liuottamaan tehokkaasti erityisesti ligniiniä. Syväeutektisilla liuottimilla on mahdollista tehostaa lignoselluloosaa hyödyntäviä prosesseja kestävän kehityksen mukaisesti.

**ABSTRACT**

Lappeenranta University of Technology

LUT School of Engineering Science
Chemical Engineering

Heidi Saastamoinen

## Deep Eutectic Solvents (DES) in lignocellulose fractionation

Bachelor's Thesis
2016

30 pages, 7 figures and 6 tables

Supervisors: D.Sc.(Tech.) Mari Kallioinen
Prof. Mika Mänttäri

Keywords: deep eutectic solvents, lignocellulose, biomass, sustainability

This bachelor's thesis goal is to analyze the applicability of deep eutectic solvents (DES) in lignocellulosic pretreatment. Utilizing lignocellulosic biomass i.e. in biofuel production is important for the future bioeconomy. Deep eutectic solvents are a new solvent group that consists of a hydrogen bond donor (HBD) and an acceptor (HBA). DESs are green and sustainable due to their naturally found components and because of their non-toxicity and biodegradability.

This work concentrates on the chemical structure and different sources of lignocellulosic biomass. The concept of deep eutectic solvents is presented, as well as the chemical structure and the main physical and chemical qualities.

Literature was reviewed aiming to find out how different DESs solubilize various lignocellulose fractions. The results indicate that deep eutectic solvents are promising media for more sustainable lignocellulosic pretreatment, especially for delignification. The solvents' pros, cons and the sustainability aspect is also discussed.

# SISÄLLYSLUETTELO

1 JOHDANTO ..... 5
2 LIGNOSELLULOOSA ..... 7
2.1 Lignoselluloosan rakenne ..... 8
2.2 Lignoselluloosan hyödyntäminen ..... 11
3 SYVÄEUTEKTISET LIUOTTIMET ..... 12
3.1 Rakenne ..... 13
3.2 Valmistus ..... 15
3.3 Ominaisuudet ..... 16
4 SYVÄEUTEKTISET LIUOTTIMET LIGNOSELLULOOSAN FRAKTIOINNISSA 17
4.1. Toimivuus ..... 18
4.2. Edut ja haasteet ..... 23
4.3. Käyttö osana kestävää kehitystä ..... 25
5 JOHTOPÄÄTÖKSET ..... 26
LÄHTEET

# 1 JOHDANTO

Luonnonvarojen rajallisuus sekä ilmastonmuutoksen eteneminen lisäävät tarvetta kehittää entistä kestävämpiä prosesseja, jotka eivät kuormita ympäristöä. Vähähiiliseen biotalouteen pääseminen edellyttää systemaattista tutkimustyötä energia- ja kustannustehokkaiden prosessien kehittämiseksi. Biopolttoaineiden käyttö on tulevaisuuden biotalouden pohja. Tämän vuoksi niiden valmistuksen tulisi olla käytettyjen raaka-aineiden, kemikaalien ja turvallisuuden kannalta kestävän kehityksen mukaista. (Biotalous 2016)

Perinteiset biopolttoaineet valmistetaan tyypillisesti kasvispohjaisista raaka-aineista, jotka usein kilpailevat ruokakasvien tuotannon kanssa samasta viljelypinta-alasta. Lignoselluloosan hyödyntäminen biopolttoaineiden raaka-aineena sisältää huomattavia etuja perinteisiin raaka-aineisiin verrattuna. Lignoselluloosa koostuu selluloosasta, hemiselluloosasta ja ligniinistä, ja jotta näitä voidaan hyödyntää jatkojalostuksessa, on lignoselluloosa esikäsiteltävä. Lignoselluloosaperäistä etanolia on mahdollista valmistaa esimerkiksi sahanpurusta. (Suokko 2010) Uusiutuvien lignoselluloosapohjaisten biopolttoaineiden valmistuksessa olisi kestävyyden kannalta välttämätöntä löytää aidosti vihreä vaihtoehto lignoselluloosan fraktiointiin.

Syväeutektiset liuottimet (engl. Deep Eutectic Solvents, DES) ovat tyypillisesti ionisiin nesteisiin (engl. Ionic Liquid, IL) liitetty uusi liuotinryhmä. Perinteisillä ionisilla liuottimilla on saavutettu merkittäviä tuloksia biomassan jakeiden liuottamisessa, mutta niiden kallis hinta, myrkyllisyys ja kierrättämiseen liittyvät ongelmat heikentävät teollisen mittakaavan hyödyntämisen kannattavuutta merkittävästi. Ionisten liuottimien korvaajaksi onkin esitetty syväeutektisia liuottimia, joiden potentiaali piilee siinä, että niiden rakennetta voidaan muokata halutun käyttökohteen mukaiseksi. Rakenteeseen voidaan valita luonnonmukaisia ja turvallisia yhdisteitä, jolloin niiden hyödyntäminen esimerkiksi puumassan fraktioinnissa voi merkittävästi lisätä prosessin kestävyyttä. Syväeutektiset liuottimet eivät vaadi toimiakseen korkeita prosessilämpötiloja tai -paineita. Niiden kemialliset ja fysikaaliset ominaisuudet tekevät niistä käyttökelpoisia vaihtoehtoja teollisuuden mittakaavan prosessien kehittämiseksi. (Abbot et al. 2014)

Syväeutektisten liuottimien käsitteen esittelivät ensimmäisen kerran Abbot et al. vuonna 2004. Sen jälkeen syväeutektiset liuottimet ovat olleet lukuisten tutkimusten ja julkaisujen aiheena

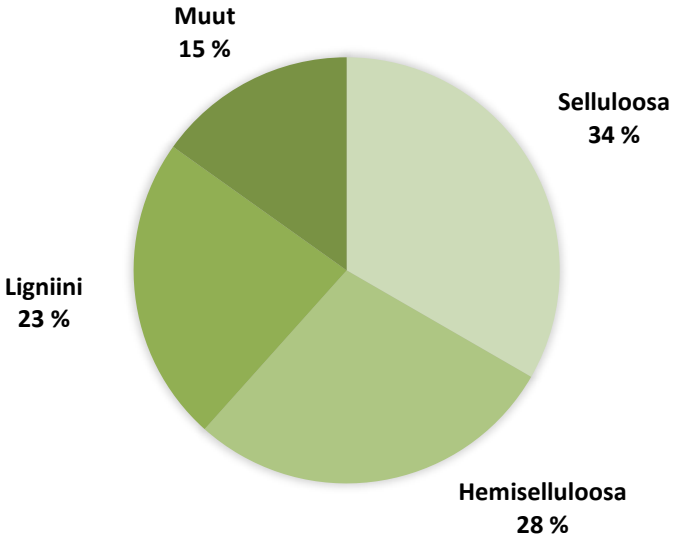
yhä kasvavissa määrin. Syväeutektisten liuottimien potentiaali erityisesti lignoselluloosan prosessoinnissa on saanut paljon huomiota, sillä niiden käyttö esimerkiksi ligniinin liuottamisessa on tuottanut lupaavia tuloksia. (Francisco et al. 2012) Seuraavana askeleena on siirtää liuottimien käyttö teollisen mittakaavan prosesseihin. Tässä haasteena ovat erityisesti liuottimien puhdistus ja uudelleenkäytön mahdollisuudet. (Joppen et al. 2015)

Tässä kandidaatintyössä kartoitetaan syväeutektisten liuottimien käytön hyötyjä ja ongelmia lignoselluloosan fraktioinnissa perinteisiin menetelmiin, kuten sulfaattikeittoon, verrattuna erityisesti kestävyyden näkökulmasta. Työn tavoitteena on selvittää, onko syväeutektisten liuottimien suorituskyvystä ja vihreydestä tarpeeksi näyttöä teollisen mittakaavan hyödyntämisen aloittamiseksi ja mikäli ei, mihin seikkoihin tutkimustyössä tulisi seuraavaksi keskittyä. Tutkielma tehdään kirjallisuustyönä ja siinä käydään läpi lignoselluloosan ja syväeutektisten liuottimien kemiallinen rakenne, liuottimien kemialliset ja fysikaaliset ominaisuudet, liuottimien valmistus sekä liuottimien kestävyyden näkökulmia. Työssä tarkastellaan tutkimustuloksia siitä, millaisia syväeutektisia liuottimia lignoselluloosan jakeiden erottamisessa on testattu ja mitä tuloksia niillä on saavutettu.

# 2 LIGNOSELLULOOSA

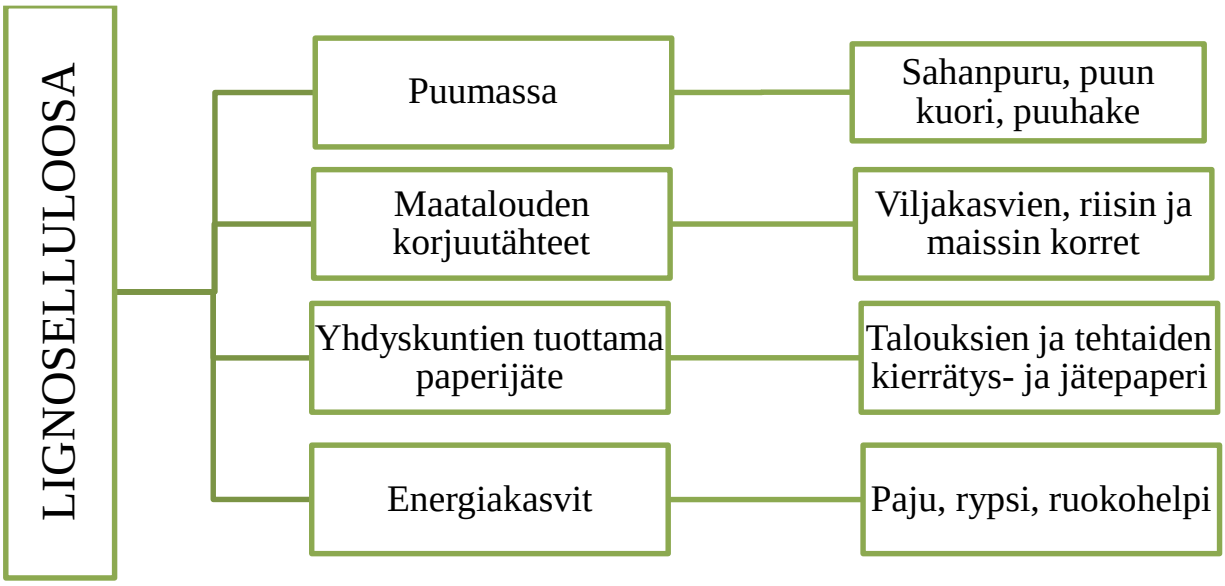
Biomassaa ovat esimerkiksi puujäte, oljet, ruohot, viljakasvit sekä eläinten lanta. Biojalostamoissa näistä raaka-aineista jalostetaan arvokkaampia lopputuotteita, esimerkiksi energiaa ja biopolttoaineita. Perinteisten puuta raaka-aineenaan käyttävien biojalostamoiden lisäksi esimerkiksi bioetanolin tuotannossa on alettu hyödyntämään tehokkaammin esimerkiksi maatalouden korjuujätteitä sekä metsäteollisuuden jätteitä, kuten esimerkiksi sahanpurua.

Lignoselluloosa on selluloosasta, hemiselluloosasta ja ligniinistä koostuvaa kasvin biomassaa. Näiden lisäksi lignoselluloosa voi sisältää lisäksi esimerkiksi erilaisia uuteaineita. Tyypillinen koostumus on esitetty kuvassa 1.




Kuva 1 Lignoselluloosan rakennusaineet

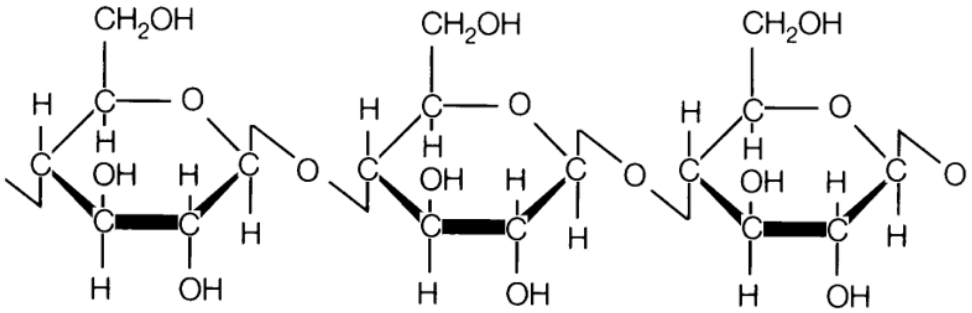
Lignoselluloosan koostumus vaihtelee lignoselluloosan lähteen mukaan. Lähteet ovat tyypillisesti jaoteltu neljään eri kategoriaan, joista on esitetty esimerkkejä kuvassa 2. (Zafar 2015) Suomessa teollisuuden kannalta merkittävin lignoselluloosan lähde on puumassa, erityisesti havupuut. (Galbe & Zacchi 2002)




Kuva 2 Lignoselluloosan lähteet

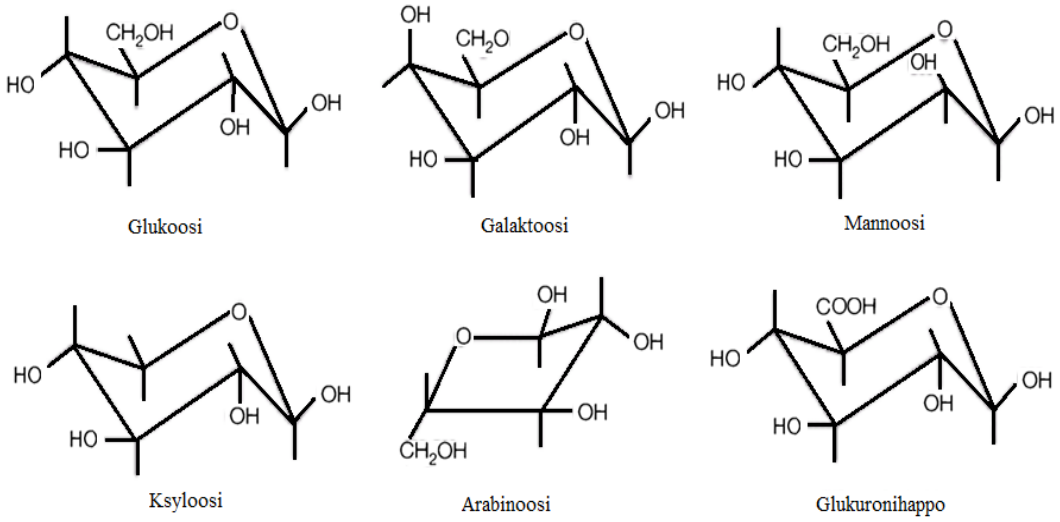
## 2.1. Lignoselluloosan rakenne

Lignoselluloosa koostuu pääasiassa selluloosasta, hemiselluloosasta ja ligniinistä. Näiden lisäksi erityisesti puun kuoressa esiintyy erilaisia uuteaineita. Selluloosa on yleisin luonnossa esiintyvä biopolymeeri. Selluloosa rakentuu rengasmaisista β-D-glukopyranoosiyksiköistä, jotka sitoutuvat toisiinsa (1->4)-glykosidisidoksin. Monomeeri β-D-glukopyranoosia kutsutaan myös β-D-glukaaniksi. Selluloosan rakenteessa on kiteisiä ja amorfisia alueita. Amorfisilla alueilla on suuri vaikutus selluloosan kemiallisiin ja fysikaalisiin ominaisuuksiin. Selluloosaa liuottaessa sitä tavallisesti käsitellään jollain vahvasti alkalisella aineella, joka hajottaa sen kiteistä rakennetta. Selluloosan molekyylirakenne on esitetty kuvassa 3. (Sjöström 1977)



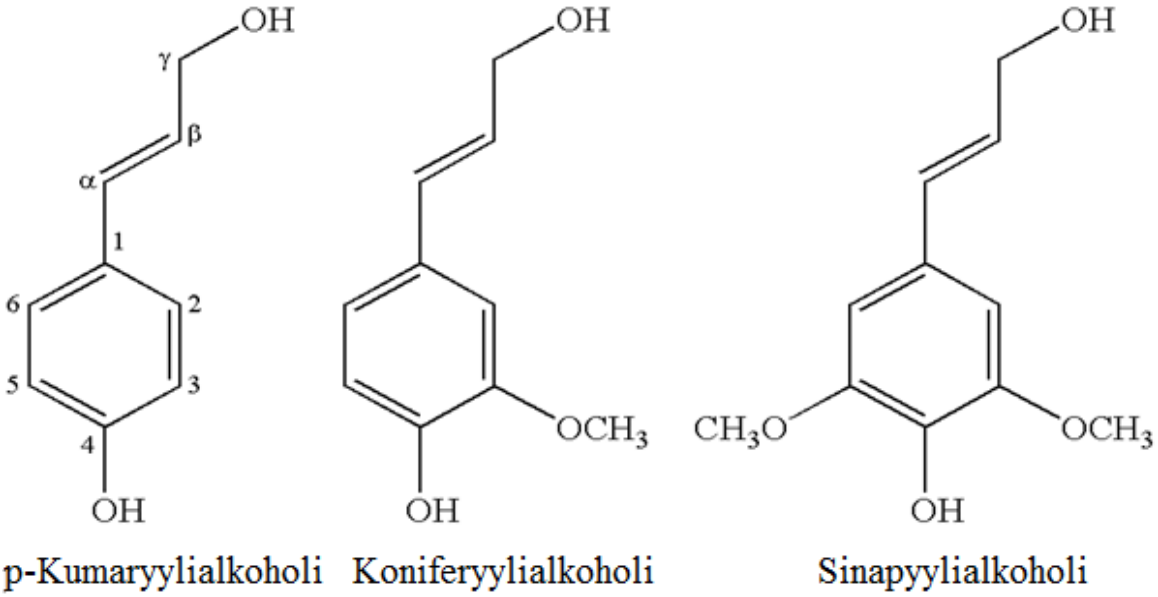

Kuva 3 Selluloosan molekyylirakenne (The Biochem Synapse 2013)

Hemiselluloosan määrä lignoselluloosassa on hieman selluloosaa pienempi. Esimerkiksi puussa hemiselluloosaa on noin 28 % puulajista riippuen. Hemiselluloosat ovat haaroittuneita, matalan molekyylipainon omaavia polysakkarideja. Epäsäännöllisen rakenteensa vuoksi hemiselluloosat ovat amorfisia ja ne liukenevat hyvin veteen. Hemiselluloosat muodostavat monomeerit on esitetty kuvassa 4. Eri lignoselluloosan lähteillä on erityyppisiä hemiselluloosia. Puun pääasialliset hemiselluloosatyypit ovat ksylaani ja glukomannaani, mutta puidenkin välillä on eroja. Havupuiden rakenteessa on esimerkiksi galaktoglukomannaania ja arabinoglukuroniksylaania kun taas lehtipuissa esiintyy enimmäkseen glukuroniksylaania ja glukomannaania.(Sjöström 1977)




Kuva 4 Hemiselluloosan monomeerit (Savage Research Group)

Ligniini on monimutkainen aromaattinen ja amorfinen polymeeri, joka toimii lignoselluloosa-kuitujen sidosaineena, kuin eräänlaisena liimana. Selluloosa ja hemiselluloosa ovat sitoutuneet tiukasti ligniiniin sekä vetysidoksin että kovalenttisin sidoksin. Lignoselluloosassa on tyypillisesti noin 23 %:a ligniiniä. Sen liuottaminen on vaikeaa, mutta tyypillisesti pakollista, jotta lignoselluloosan muita komponentteja voitaisi hyödyntää. Ligniinin muodostavat prekursorimolekyylit p-kumaryylialkoholi, koniferyylialkoholi ja sinapyylialkoholi on esitetty kuvassa 5. Prekursorit muodostuvat glukoosista monimutkaisten reaktioiden avulla, joihin kuuluu muun muassa hapetus-, pelkistys- ja deaminointireaktioita. (Sjöström 1977)




Kuva 5 Ligniinin muodostavat prekursorit (Xu et al. 2014)

## 2.2 Lignoselluloosan hyödyntäminen

Lignoselluloosaa hyödynnetään biojalostamoiden raaka-aineena useaan eri käyttötarkoitukseen. Perinteiset biojalostamot, sellu- ja paperitehtaat, hyödyntävät puuhaketta paperin ja kartongin tuotannossa, mutta myös biopolttoaineiden ja erilaisten biokemikaalien valmistus yleistyy koko ajan. Biopolttoainetta, bioetanolia, on mahdollista valmistaa esimerkiksi maatalouden korjuujätteistä tai sahanpurusta. Perinteisesti lignoselluloosaa on hyödynnetty energiana polttamisen kautta. Jotta lignoselluloosan rakennusaineita päästään hyödyntämään, on raaka-aine esikäsiteltävä mekaanisesti ja kemiallisesti. Esikäsittelyvaiheessa lignoselluloosasta liuotetaan halutut jakeet erilleen. (Anwar et al. 2014)

Selluloosan, hemiselluloosan ja ligniinin erotus puukuiduista toteutetaan nykyään sellu- ja paperiteollisuudessa sulfaattikeitolla. Menetelmässä puuhaketta keitetään korkeassa lämpötilassa (150–180 °C) voimakkaasti emäksisessä keittoliuoksessa (pH 11-13). Keittoliuoksen vaikuttavat kemikaalit ovat lipeä eli natriumhydroksidi (NaOH) ja natriumsulfidi ($Na_2S$). Hiilihydraattien (selluloosa ja hemiselluloosat) reaktiot alkavat jo melko alhaisissa keittolämpötiloissa, jolloin reagoineista hiilihydraateista puhutaan hiilihydraattihäviöinä. Häviöt johtuvat 80–100 °C:ssa tapahtuvista päätepilkkoutumisreaktioista, joissa osa puukuitujen selluloosasta ja hemiselluloosasta liukenevat. Hemiselluloosan osuus hiilihydraattihäviöistä on paljon suurempi kuin selluloosan. Tämä johtuu muun muassa hemiselluloosien matalasta polymeraatioasteesta ja amorfisuudesta. Ligniinin pääasiallinen liukeneminen tapahtuu vasta, kun keittoliuoksen lämpötila nousee yli 140 °C:een. (Sjöström 1977)

Bioetanolin tuotannon raaka-aineena lignoselluloosa on hyvinkin monipuolinen ja mahdollisia lähteitä on useita. Tuotannossa voidaan hyödyntää muiden prosessien sivutuotteina syntyviä materiaaleja, olkea tai esimerkiksi paperin raaka-aineeksi soveltumatonta selluloosakuitua. Ennen varsinaista bioetanolin valmistusta tulee lignoselluloosa esikäsitellä. Halutut komponentit ovat erityisesti selluloosa ja hemiselluloosa, jotka on mahdollista fermentoida sokereiksi. Biomassan esikäsittely, delignifiointi, on bioetanoliprosessin haastavin ja aikaa vievin vaihe. (Suokko, 2010)

Paineistettu kuumavesiuutto on eräs puun hemiselluloosien erotukseen käytetyistä menetelmistä. Sen raaka-aineena käytetään usein puuhaketta tai sahanpurua. Paineistetussa kuumavesiuutossa puuhaketta keitetään korkeissa lämpötiloissa, joissa vesi pidetään nestemäisenä korkean paineen avulla. Uuton aikana vesi pumpataan puuhakkeen läpi, jolloin se liuottaa ja pilkkoo hakkeen hemiselluloosia. Paineistetulla kuumavesiuutolla on mahdollista uuttaa hemiselluloosia puuperäisen biomassan ohella myös muun tyyppisistä lignoselluloosista. Menetelmän erotuslämpötila on välillä 120–240 °C, joskin alle 160 °C lämpötiloissa hemiselluloosien saannot jäävät alhaisiksi. Saannot kasvavat tasaisesti lämpötilavälillä 160-200 °C, jonka jälkeen lämpötilassa 220 °C saanto tasaantuu. Lämpötilassa 180 °C noin puolet kiintoaineen hemiselluloosasta saadaan erotettua, ja lämpötilassa 220 °C hemiselluloosan saanto on jo 96 %. Kuumavesiuutto on parhaimmillaan tehokas ja melko selektiivinen menetelmä hemiselluloosien erottamiseen lignoselluloosasta. (Leppänen et al. 2010)

# 3 SYVÄEUTEKTISET LIUOTTIMET

Syväeutektiset eli DES-liuottimet ovat tyypillisesti ionisiin nesteisiin liitetty uusi liuotinlaji, jotka esiteltiin ensimmäisen kerran vuonna 2004 (Abbott et al.). Ioniset nesteet ovat määritelmältään liuottimia, jotka koostuvat vain ioneista ja ovat nesteitä alle 100 °C lämpötilassa. Syväeutektiset liuottimet voivat koostua muistakin kuin ionisista komponenteista, minkä vuoksi niitä ei voida aivan rinnastaa ionisiin nesteisiin. Ne eroavat ionisista nesteistä pääasiassa kemiallisilta ominaisuuksiltaan. (Abbott et al. 2014)

Syväeutektiset liuottimet muodostuvat kahdesta komponentista: vetysidoksen luovuttajasta (engl. hydrogen-bond donor, HBD) ja vastaanottajasta (engl. hydrogen-bond acceptor, HBA). Tyypillisiin ionisiin nesteisiin verrattuna DES-liuottimet ovat helpompia ja edullisempia valmistaa, mutta useassa tapauksessa ne ovat kemiallisesti inertimpiä aineita. Syväeutektisten liuosten nimi tulee komponenttien yhdessä saavuttamasta eutektisesta pisteestä, joka on kahden aineen muodostaman seoksen alin mahdollinen sulamispiste. Liuottimista on käytetty myös yhä useammin nimeä LTTM (engl. low transition temperature mixtures), joka viittaa suurimmassa osassa syväeutektisissa liuottimissa esiintyviin lasitransitiopisteisiin (engl. glass transition

point). Lasitransitio kuvaa amorfisen seoksen käyttäytymistä lämpötilan kasvaessa. (Francisco et al. 2012)

## 3.1 Rakenne

Syväeutektisten liuottimien rakenne voidaan ilmaista yleisen kaavan avulla:

$$Kat^{+}X^{-}zY \quad , \tag{1}$$

jossa $Kat^{+}$ voi olla periaatteessa mikä tahansa ammonium-, fosfonium- tai sulfoniumkationi, $X^{-}$ kuvaa Lewis-emästä ja $Y$ Lewis- tai Brønsted-happoa, $z$ viittaa happomolekyylien määrään (Abbott et al. 2014). Lewis-happo on aine, joka ottaa vastaan elektroniparin ja Lewis-emäs luovuttaa sen. Brønstedin happo-emästeorian mukaan happo on aine, joka luovuttaa protonin (vetyionin). (Housecroft et al. 2005)

Syväeutektisen liuottimen muodostuessa ionien varaukset delokalisoituvat, minkä vuoksi muodostuneen yhdisteen sulamispiste on huomattavan paljon alhaisempi kuin sen muodostavien komponenttien, jotka ovat huoneenlämmössä kiinteitä. (Abbott et al. 2014)

Syväeutektiset liuottimet on jaoteltu kolmeen eri luokkaan niitä muodostavien komponenttien mukaan. Eri luokkien yleiset rakennekaavat on esitetty taulukossa I. Tyypillisesti syväeutektiset liuottimet koostuvat kvartaarisesta ammoniumionista ja vetysidoksen luovuttajasta, esimerkiksi amiinista, karboksyylihaposta tai alkoholista. Luokat I ja II eroavat toisistaan rakenteiden hydraattisuuden eli vesimolekyylien läsnäolon sekä metallihalidien perusteella. Luokan III syväeutektinen liuotin sen sijaan muodostuu tyypillisesti koliinikloridista ja jostakin vetysidoksen luovuttajasta, amidista, karboksyylihaposta tai alkoholista.

Taulukko I Syväeutektisten liuottimien jaottelu rakennekomponenttien mukaan (Abbott et al. 2014)

| **Luokka** | **Rakennekaava** | **Komponentit** |
|---|---|---|
| I | $Kat^{+}X^{-}zMCl_{x}$ | M = Zn, Sn, Fe, Al, Ga, In |
| II | $Kat^{+}X^{-}zMCl_{x} \cdot yH_{2}O$ | M = Cr, Co, Cu, Ni, Fe |
| III | $Kat^{+}X^{-}zRZ$ | Z = $CONH_2$, COOH, OH |

Taulukossa II on esitetty Francisco et al. (2012) ja Kumar et al. (2015) liuotuskokeissa käytettyjen syväeutektisten liuottimien rakennekomponentteja sekoitussuhteineen. Kaikki kokeissa käytetyt syväeutektiset liuottimet olivat luonnonmukaisia (engl. natural deep eutectic solvents, NADES) eli ne olivat muodostettu luonnossa esiintyvistä komponenteista.

Taulukko II Biomassan jakeiden liuottamiseen testattujen syväeutektisien liuottimien komponentit ja moolisuhteet. (Francisco et al. 2012 & Kumar et al. 2015*)

| Liuotin | Vetysidoksen luovuttaja | Suhde | Vetysidoksen vastaanottaja |
|---|---|---|---|
| MA9:1 | Maitohappo | 9:1 | Alaniini |
| MB2:1* | Maitohappo | 2:1 | Betaiini |
| MB5:1* | Maitohappo | 5:1 | Betaiini |
| MK1.3:1 | Maitohappo | 1.3:1 | Koliinikloridi |
| MK2:1 | Maitohappo | 2:1 | Koliinikloridi |
| MK5:1* | Maitohappo | 5:1 | Koliinikloridi |
| MK9:1* | Maitohappo | 9:1 | Koliinikloridi |
| MK10:1 | Maitohappo | 10:1 | Koliinikloridi |
| MG9:1 | Maitohappo | 9:1 | Glysiini |
| MH9:1 | Maitohappo | 9:1 | Histidiini |
| MP2:1 | Maitohappo | 2:1 | Proliini |
| OA1:1 | Omenahappo | 1:1 | Alaniini |
| OK1:1 | Omenahappo | 1:1 | Koliinikloridi |
| OG1:1 | Omenahappo | 1:1 | Glysiini |
| OP1:2 | Omenahappo | 1:2 | Proliini |
| OP1:3 | Omenahappo | 1:3 | Proliini |

Taulukossa II esitetyt vetysidoksen luovuttajat, maitohappo ja omenahappo, ovat luonnossa esiintyviä karboksyylihappoja. Vetysidoksen vastaanottajista alaniini, betaiini, glysiini, proliini ja histidiini ovat aminohappoja. Esimerkiksi betaiinia voidaan eristää sokeriruo'osta. Koliinikloridin koliinia esiintyy esimerkiksi kananmunan keltuaisissa sekä vehnänalkioissa.

## 3.2 Valmistus

Syväeutektisten liuottimien valmistus on yksinkertaista. Valitut komponentit sekoitetaan toisiinsa sopivassa lämpötilassa, joka riippuu komponenttien ominaisuuksista. Tyypillinen valmistuslämpötila on esimerkiksi noin 60 °C maitohappoa ja oksaalihappoa sisältäville liuottimille ja

noin 130 °C nikotiini- tai omenahappoa sisältäville liuottimille. Muodostuneen yhdisteen sulamispiste on alhaisempi kuin kummankaan lähtökomponentin. Sulamisnopeutta voidaan tehostaa lämpötilaa ja sekoitusnopeutta nostamalla (Bruinhorst et al. 2012, Choi et al. 2013). Liuottimen komponentteja sekä valmiin liuottimen koostumusta on havainnollistettu kuvassa 6.

Kuva 6 Syväeutektisen liuoksen komponentit oikealla ja vasemmalla, keskellä valmis liuotin (Kroon 2014)

Sekoituksen ja lämmityksen lisäksi syväeutektisia liuottimia on mahdollista muodostaa myös kylmäkuivauksella. Menetelmässä kuivat komponentit yhdistetään ja jäädytetään, minkä jälkeen ne kuivataan sublimaatiolla matalassa paineessa. Tätä menetelmää on testattu esimerkiksi urean ja koliinikloridin sekä glyserolin ja koliinikloridin yhdistelmiin (Choi et al. 2013).

## 3.3 Ominaisuudet

Syväeutektisten liuottimien muodostavien komponenttien valinnalla ja mooliosuuksien säätämisellä pystytään helposti vaikuttamaan liuottimien haluttuihin ominaisuuksiin. Niistä on mahdollista tehdä täysin myrkyttömiä ja biohajoavia yksinkertaisesti valitsemalla komponenteiksi luonnossa esiintyviä, turvallisia yhdisteitä. (Chatel, 2015)

Luonnonmukaiset syväeutektiset liuottimet ovat nimensä mukaisesti muodostettu luonnossa esiintyvistä komponenteista. Syväeutektisten liuottimien tutkimuksissa huomio on kiinnittynyt erityisesti näihin luonnonmukaisiin komponentteihin: aminohappoihin, sokereihin, koliiniin ja ureaan. Luonnonmukaiset komponentit ovat ideaalisia syväeutektisen liuottimen vihreiden ominaisuuksien kannalta. Ne ovat biohajoavia, kemiallisilta ominaisuuksiltaan monimuotoisia ja ne soveltuvat myrkyttömyytensä ansiosta jopa lääketeollisuuden kemikaaleiksi. (Dai et al. 2013; Yiin et al. 2016)

Suurimmalla osalla syväeutektisista liuottimista on samoja hyviä liuotinominaisuuksia kuin ionisilla nesteillä: vesiliukoisuus, myrkyttömyys, biohajoavuus, alhainen haihtuvuus sekä nestemäinen olomuoto laajalla lämpötilaskaalalla. Lisäksi eutektisten liuottimien höyrynpaineet ovat tyypillisesti alhaisia, ne ovat palamattomia ja ne ovat käyttölämpötiloissaan nestemäisiä. (Francisco et al. 2012)

Eutektisten liuosten muodostumisessa ei tapahdu rakennemolekyylien välisten vuorovaikutusten ohella merkittäviä kemiallisia reaktioita eikä sivutuotteita synny. Liuosten puhtautta on näin helppo säädellä, sillä niiden muodostavien komponenttien puhtaus vaikuttaa suoraan valmiin syväeutektisen liuoksen puhtauteen. Erillistä puhdistusta ei tämän ansiosta tarvita. (Pena-Pereira et al. 2015)

# 4 SYVÄEUTEKTISET LIUOTTIMET LIGNOSELLULOOSAN FRAKTIOINNISSA

Lignoselluloosan esikäsittelyllä pyritään tyypillisesti erottamaan selluloosa muista jakeista jatkojalostusta varten. Tämä toteutetaan fraktioinnilla, jolla poistetaan biomassan ligniini ja ksylaani (hemiselluloosa) (Procentese et al. 2015). Francisco et al. (2012) ja Kumar et al. (2015) testasivat erilaisten luonnonmukaisten syväeutektisten liuottimien toimivuutta biomassan jakeiden liuottamisessa. Biomassanäytteenä käytettiin olkea (Francisco et al.), riisinvartta (Kumar et al.) ja maissintähkää (Procentese et al. 2015). Käytetyt liuottimet on esitetty taulukosssa II.

## 4.1 Toimivuus

Taulukossa III on esitetty Francisco et al. (2012) biomassan liuotuskokeiden tulokset ligniinin ja selluloosan saantojen osalta. Saannot ovat massaprosentteina ja käytetyt liuotinlyhenteet on avattu taulukossa II.

Taulukko III Biomassanäytteen (olki) ligniinin ja selluloosan liukeneminen erilaisiin syväeutektisiin liuottimiin lämpötiloissa 60–100 °C. (Francisco et al. 2012)

| **Liuotin** | $T_{koe}$ **(°C)** | **Ligniini (m-%)** | **Selluloosa (m-%)** |
|---|---|---|---|
| MP2:1 | 60 | 7,6 | 0,0 |
| MB2:1 | 60 | 12,0 | 0,0 |
| MK1.3:1 | 60 | 4,6 | 0,0 |
| MK2:1 | 60 | 5,4 | 0,0 |
| MK5:1 | 60 | 7,8 | 0,0 |
| MK10:1 | 60 | 11,8 | 0,0 |
| MH9:1 | 60 | 11,9 | 0,0 |
| MG9:1 | 60 | 8,8 | 0,0 |
| MA9:1 | 60 | 8,5 | 0,0 |
| OK1:1 | 100 | 3,4 | 0,0 |
| OP1:2 | 100 | 6,1 | 0,2 |
| OP1:3 | 100 | 14,9 | 0,8 |

M = maitohappo, P = proliini, B = betaiini, K = koliinikloridi, H = histidiini, G = glysiini, A = alaniini, O = omenahappo

Taulukosta III huomataan, että suuri osa käytetyistä syväeutektisista liuottimista toimii ligniinin liotuksessa, kun taas selluloosan saannot jäävät hyvin alhaisiksi tai täysin olemattomiksi. Näin ollen voidaan sanoa, että syväeutektisia liuottimia on mahdollista käyttää selektiivisinä liuottimina ligniinin erotuksessa biomassasta.

Testatuista yhdistelmistä omenahaposta ja proliinista (1:3) koostuva syväeutektinen liuotin saavutti parhaan ligniinisaannon: 14,90 m-%. Proliinin eli 2-pyrrolidiinikarboksyylihapon määrän

lisääminen liuoksessa nostaa ligniinin saantoa. Ligniinisaanto on vielä hieman alhainen, ja seuraavaksi tulisikin testata, millä omenahapon ja proliinin suhteella on mahdollista saavuttaa optimaalisin eli suurin ligniinin saanto. Myös selluloosan liukenemista tapahtuu tällä syväeutektisella liuottimella selvästi enemmän kuin muilla testatuilla liuotinyhdistelmillä, proliinin lisääminen liuottimessa nostaa selluloosankin saantoa. Tämä herättää kysymyksiä siitä, onko olemassa jokin liuotinyhdistelmä, jolla on mahdollista liuottaa selektiivisesti pelkkää selluloosaa. Toisaalta esimerkiksi sellun valmistuksessa tavoitteena on ligniinin poisto ja mahdollisimman pienet hiilihydraattihäviöt (Sjöström 1977). Tässä tapauksessa optimaalisin tulos syväeutektisella liuottimella käsittelyn jälkeen ei välttämättä tuota parasta ligniinisaantoa, kun huomioon tulee ottaa myös selluloosan ja hemiselluloosan häviöiden minimointi.

Francisco et al. (2012) havaitsivat kokeissaan, että vaikka selluloosaa ei juuri liukene testattuihin liuottimiin, on liuottimilla huomattavaa vaikutusta selluloosan kiteisyyteen. Kiteisyyden alentaminen helpottaa selluloosan jatkokäsittelyä, esimerkiksi fermentointia bioetanolin tuotannossa. (Suokko et al. 2010)

Myös Kumar et al. (2015) testasivat luonnonmukaisten syväeutektisten liuottimien toimintaa lignoselluloosan fraktioinnissa. Taulukossa IV on esitetty ligniinin liuotuskokeiden tulokset eri syväeutektisilla seoksilla.

Taulukko IV Lignoselluloosanäytteen (riisinvarsi) ligniinin liukeneminen erilaisiin syväeutektisiin liuottimiin lämpötilassa 60 °C. (Kumar et al. 2015)

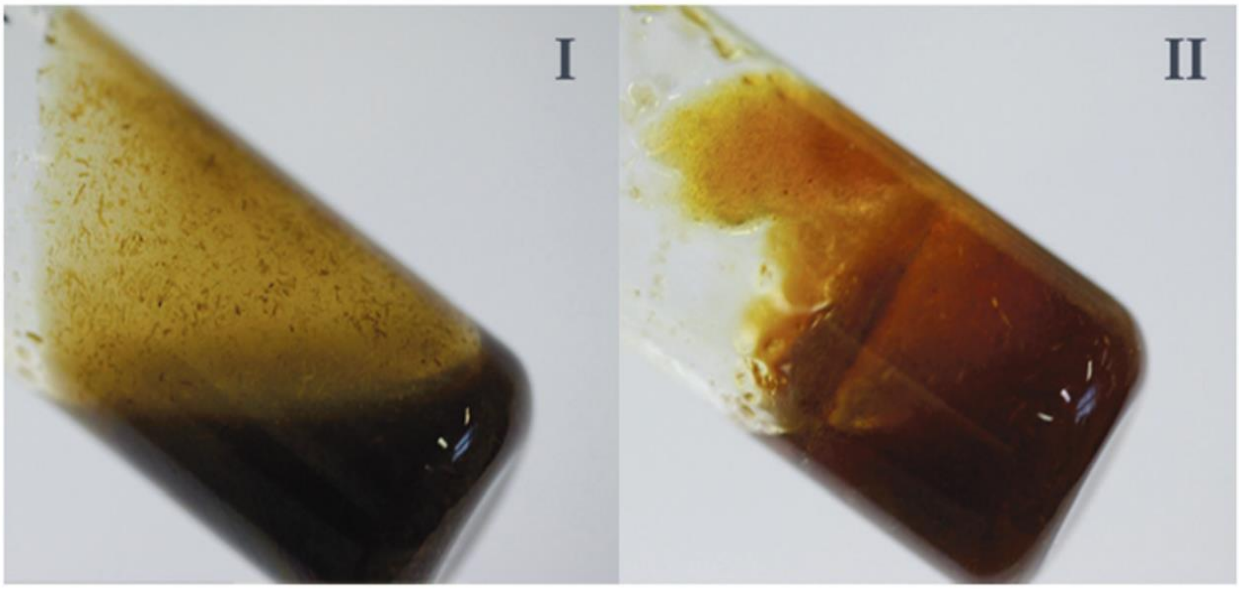
| **Liuotin** | **Ligniini (m-%)** |
|---|---|
| MB2:1 | 52,0 |
| MB5:1 | 56,0 |
| MK2:1 | 51,0 |
| MK5:1 | 60,0 |
| MK9:1 | 59,0 |

M = maitohappo, B = betaiini, K = koliinikloridi

Taulukkoja III ja IV vertaamalla huomataan, että samoilla syväeutektisilla liuottimilla saavutetaan huomattavasti parempia liuotustuloksia, kun lignoselluloosan lähteenä on käytetty riisinvartta. Parhaana liuottimena kokeista nousee esiin maitohapon ja koliinikloridin (5:1) muodostama liuotin, joka liuottaa 60 m-% näytteen ligniinistä. Kumar et al. (2015) vakuuttuivat siitä, että käytetyt luonnonmukaiset syväeutektiset liuottimet ovat selektiivisiä ligniinin liuottajia. Lignoselluloosanäytteistä ei liuennut lainkaan selluloosaa tai hemiselluloosaa. Esimerkiksi sulfaattisellun keitossa hemiselluloosahäviöitä tapahtuu väistämättä, kun keittoliuoksessa käytetään vahvasti emäksisiä kemikaaleja.

Ligniiniin liukoisuus riippuu enimmäkseen siitä, millainen koostumus liuottimella on. Esimerkiksi maitohaposta ja proliinista tai oksaalihaposta ja proliinista koostuva liuotin ei saavuta kovin korkeaa ligniinin saantoa, kun taas omenahapon ja proliinin yhdistelmä liuottaa ligniiniä jo suhteellisen hyvin. Proliini on liuottimien komponenteista vetysidoksen luovuttaja. Optimaalisen vetysidoksen luovuttaja-vastaanottajayhdistelmän löytyminen on tärkeimpiä seikkoja teollisuuden kaupallisissa prosesseissa hyödynnettävien syväeutektisten liuottimien käyttöönotossa.

Lignoselluloosan liukenemista syväeutektisiin liuottimiin on havainnollistettu kuvassa 7. Liuottimina käytettiin maitohapon ja koliinikloridin (2:1) yhdistelmää sekä omenahaposta ja proliinista (1:3) koostuvaa syväeutektista liuotinta. Liuotettavana biomassana käytettiin niin ikään olkea.




Kuva 7 Olkinäyte DES-liuottimella käsittelyn jälkeen I) MK2:1 60 °C ja II) OP1:3 85 °C. (Francisco et al. 2012)

Molemmat liuottimet ovat alkujaan värittömiä nesteitä, joten biomassan liukeneminen voidaan siis havaita liuoksen värin muutoksena. Omenahaposta ja proliinista koostuva syväeutektinen liuotin liuottaa biomassaa huomattavasti paremmin, minkä huomaa siitä, että siinä ei nähdä kiinteitä biomassapartikkeleita (Francisco et al. 2012).

Lignoselluloosan komponenttien liukenemista syväeutektisiin liuottimiin ovat tutkineet myös Procentese et al. (2015). Tutkimuksessa lignoselluloosan lähteenä käytettiin maissintähkää, joka hienonnettiin mekaanisesti pienemmiksi partikkeleiksi kemiallista esikäsittelyä varten. Syväeutektisina liuottimina käytettiin koliinikloridin yhdistelmiä glyserolin, urean ja imidatsolin kanssa. Esikäsittelykokeet toteutettiin kolmessa eri lämpötilassa: 80, 115 ja 150 °C.

Lignoselluloosan koostumus ennen ja jälkeen erilaisten esikäsittelyjen on esitetty taulukossa V. Glukaani on selluloosan monomeeri ja ksylaani eräs hemiselluloosatyyppi. Happoliukoinen ja happoon liukenematon ligniini on esitetty taulukossa erikseen.

Taulukko V Lignoselluloosan (maissintähkä) koostumus ennen ja jälkeen syväeutektisella liuottimella tehtyä käsittelyä. (Procentese et al. 2015)

| **Esikäsittely** | **Lämpötila *T* (°C)** | **Glukaani (%)** | **Ksylaani (%)** | **Ligniini, happoon liukenematon (%)** | **Ligniini, happoliukoinen (%)** |
|---|---|---|---|---|---|
| Käsittelemätön | – | 31,5 | 22,1 | 13,7 | 3,2 |
| Koliinikloridi-glyseroli (1:2) | 80 | 32,5 | 25,3 | 13,1 | 2,7 |
| Koliinikloridi-glyseroli (1:2) | 150 | 52,7 | 21,1 | 10,3 | 2,3 |
| Koliinikloridi-urea (1:2) | 80 | 33,3 | 26,9 | 12,6 | 2,6 |
| Koliinikloridi-urea (1:2) | 115 | 32,4 | 23,7 | 10,3 | 2,9 |
| Koliinikloridi-imidatsoli (3:7) | 80 | 38,4 | 30,0 | 7,8 | 2,9 |
| Koliinikloridi-imidatsoli (3:7) | 150 | 41,1 | 5,6 | 1,6 | 2,8 |

Taulukosta V huomataan, että käsittely 80 °C:ssa ei juurikaan vaikuta lignoselluloosan koostumukseen. Lämpötilan nosto 150 °C:een parantaa tuloksia huomattavasti. Koliinikloridin-glyserolikäsittelyn jälkeen biomassanäytteen ksylaanin osuus pienenee hieman, mikä vaikuttaa glukaanin osuuden kasvuun. Koliinikloridin ja imidatsolin muodostama syväeutektinen liuotin on ligniinin liuottamisessa hyvinkin tehokas. Happoon liukenematon ligniini saadaan lähestulkoon kokonaan liuotettua 150 °C:ssa. Ligniinin ohella myös ksylaanin osuus näytteessä pienenee merkittävästi.

Prosessiparametreina on liuottimen komponenttien suhteen lisäksi ollut tyypillisesti lämpötila. Lämpötilan nostolla on saavutettu parempia tuloksia jakeiden liuotuksessa. Syväeutektisten liuottimien yhtenä hyvänä ominaisuutena mainitaan se, että ne eivät tarvitse toimiakseen korkeita

prosessipaineita. Paineen vaikutusta liuottimien toimintaan ei ole vielä juurikaan tutkittu. Paineen nostolla voitaisiin saada korkeampia saantoja, kun liuotinta pidetään sen kriittistä pistettä korkeammassa lämpötilassa ja paineessa. Paineen nosto vaatisi kuitenkin paljon energiaa. Tällöin syväeutektisten liuottimien käyttöarvo pienenee, mikäli prosessin kestävää kehitystä pyritään edistämään.

Kumar et al. (2015) tutkivat veden lisäyksen vaikutuksia syväeutektisen liuottimen toimintaan ligniinin liuotuksessa. Jo pienellä veden lisäyksellä (2,5 % näytteen määrästä) huomattiin ligniinin saantojen parantuvan merkittävästi. Parhaimmillaan biomassanäytteen ligniinistä saatiin liuotettua jopa 90 %. Veden lisäys lyhentää myös reaktioaikoja sekä alentaa tarvittavia lämpötiloja (Yiin et al. 2016).

## 4.2 Edut ja haasteet

Syväeutektisia liuottimia pidetään varteenotettavina vaihtoehtoina ionisten nesteiden korvaajiksi biomassan jakeiden erotuksessa. Niillä on saavutettu lupaavia tutkimustuloksia, ja niiden vihreät ominaisuudet (myrkyttömyys, biohajoavuus) ovat saaneet erityistä huomiota. Liuottimia on biomassan fraktioinnin ohella käytetty onnistuneesti esimerkiksi orgaanisissa synteeseissä, sähkökemiassa ja materiaalikemiassa (Jeong et al., 2015). Liuottimet toimivat alhaisissa paineissa ja lämpötiloissa, jolloin niillä saavutettavat energiasäästöt voivat olla hyvinkin mittavia. Lisäksi prosessiolosuhteiden, paineen ja lämpötilan, alhaisuus helpottaa herkkien raaka-aineiden käsittelyä (Choi et al. 2013).

Liuottimien käytettävyyden ja kannattavuuden kannalta on olennaista, että niitä pystytään käyttämään uudelleen prosessissa. Teollisten prosessien kestävyyteen vaikuttaa vahvasti prosessikemikaalien kierrätyksen tehokkuus. Vigier et al. (2015) toteavat, että koliinikloridi-glyseroliseokselle helpoin kierrätystapa olisi glyserolin erottaminen tislaamalla, mutta glyserolin korkean kiehumispisteen vuoksi tämä veisi turhan paljon energiaa. Toisena mahdollisuutena mainitaan koliinikloridin uudelleenkiteytys esimerkiksi jäähdyttämällä seos. Kumar et al. (2015) erottivat kokeissaan liuotetun ligniinin käytetystä luonnonmukaisesta syväeutektisesta liuotti-

mesta yksinkertaisesti saostamalla ligniinin käyttäen puhdasta vettä. Tämän jälkeen näyte sentrifugoitiin ja kiinteä ligniini saatiin helposti erilleen itse liuottimesta. Liuotin ja puhdas vesi erotettiin vielä toisistaan höyrystämällä alipaineessa lämpötilassa 60 °C.

Syväeutektisten liuottimien käytön eräänä rajoitteena on niiden korkea viskositeetti, joka voi vaikeuttaa liuottimen käsittelyä. Erityisesti luonnonmukaisten syväeutektisten liuottimien kohdalla vedellä laimennus on yksinkertaisin tapa alentaa liuottimen viskositeettia. Lisäksi lämpötilan noston on havaittu auttavan korkean viskositeetin alentamiseen, jolloin liuottimen käsittely on helpompaa. (Choi et al. 2013; Kumar et al. 2015) Taulukossa VI on esitetty veden lisäyksen vaikutusta erään luonnonmukaisen syväeutektisen liuottimen dynaamiseen viskositeettiin kahdessa eri lämpötilassa: 30 ja 60 °C.

Taulukko VI Veden lisäyksen vaikutus luonnonmukaisen syväeutektisen liuottimen (maitohappo-koliinikloridi 5:1) viskositeettiin lämpötiloissa 30 ja 60 °C. (Kumar et al. 2015)

| **Liuottimen osuus seoksesta (%)** | **Viskositeetti [*St*], T=30 °C** | **Viskositeetti [*St*], T=60 °C** |
|---|---|---|
| 50 | 0,216 | 0,008 |
| 80 | 0,302 | 0,043 |
| 90 | 0,585 | 0,065 |
| 100 | 1,277 | 0,114 |

Veden lisäyksellä ja lämpötilan nostolla on selvästi alentava vaikutus liuottimen viskositeettiin. Veden viskositeetti on moninkertaisesti alempi kuin tutkitulla syväeutektisella liuottimella (maitohappo-koliinikloridi 5:1). Veden viskositeetti lämpötilassa 30 °C on noin 0,008 *St* ja lämpötilassa 60 °C noin 0,005 *St.* (ASCE 2016)

Lämpötilan nostolla on toisaalta havaittu olevan myös päinvastaisia vaikutuksia. Ongelmaan törmäsivät Procentese et al. (2015) liuotuskokeissaan koliinikloridi-urea-yhdistelmällä. Lämpö-

tilassa 150 °C lignoselluloosanäyte muodosti syväeutektisen liuoksen kanssa niin viskoosin pastan, että mahdollisuuksia jatkokäsittelyihin ei ollut. Lämpötilan nostolla on siis erilaisia vaikutuksia riippuen syväeutektisen liuottimen koostumuksesta.

## 4.3 Käyttö osana kestävää kehitystä

Prosessien seuranta kestävän kehityksen näkökulmasta on nykypäivän rajallisten resurssien ja ilmastonmuutoksen vuoksi erittäin tärkeää. Kestävässä kehityksessä olennaista on sen jatkuva seuranta ja prosessien kehitys. Kestävä kemia on itsessään prosessi, joka toimii tutkimusten motivaationa ja ajavana voimana. (OECD 2016)

Kestävän kehityksen tärkeitä näkökulmia erityisesti teollisuudessa ovat muun muassa jätevirtojen minimointi ja hyötykäyttö, prosessin saantojen maksimointi, vihreiden kemikaalien valinta, energiatehokkuus, uusiutuvien raaka-aineiden käyttö sekä turvallisuuden jatkuva valvonta. Kestävän kehityksen mukaisen prosessin suunnittelussa on otettava huomioon ympäristön ja turvallisuuden lisäksi myös taloudellinen kestävä kehitys. (Wandiga 2013) Anastas et al. (1998) ovat listanneet prosessin vihreyteen ja kestävään kehitykseen liittyen 12 vihreän kemian periaatetta. Listan pääpaino on nimenomaan kemikaalien valinnassa ja jätevirtojen hallinnassa sekä prosessin energiatehokkuuden ja saantojen tehostamisessa. Kestävän kehityksen mukaisten teollisuuden prosessien hallinnassa tärkeää on lisäksi prosessikemikaalien kierrätys ja uusiokäyttö.

Syväeutektisten liuottimien kestävän kehityksen mukainen toiminta pohjautuu niiden valmistuksen täydelliseen atomiekonomiaan sekä niiden mahdollisuuteen koostua täysin uusiutuvista tai myrkyttömistä komponenteista. Lisäksi liuottimien halpa hinta ja saatavuus vaikuttavat myönteisesti taloudelliseen kestävään kehitykseen. Atomiekonomia tarkoittaa käytännössä reaktioon osallistuvien lähtöaineatomien osuutta lopputuotteiden atomeista. Syväeutektisten liuottimien tapauksessa atomiekonomia on 100 %, kun liuottimien valmistuksessa lähtöainekomponentit yhdistyvät yksinkertaisesti vetysidoksin ilman hukka-atomeja. Syväeutektisen liuoksen muodostuessa ei synny myöskään turhia sivutuotteita. (Anastas et al. 1998)

Syväeutektiset liuottimet voidaan luokitella vihreiksi kemikaaleiksi riippuen komponenteistaan. Rakennekomponentit ovat parhaimmillaan uusiutuvia ja turvallisia sekä niiden hyödyntäminen energiatehokasta. Prosessilämpötilojen ja -paineiden alentaminen syväeutektisten liuottimien käyttöönoton myötä parantaisi prosessin kestävyyttä huomattavasti energiankulutuksen tasolla. Syväeutektisten liuottimien halpa hinta ja helppo saatavuus luo vankan pohjan niiden taloudelliselle kestävälle kehitykselle. Liuottimien kierrättämiseen on kuitenkin vielä kiinnitettävä erityistä huomiota, sillä monimutkaiset puhdistus- ja erotusvaiheet voivat olla hyvinkin kalliita prosesseja, jotka alentavat liuottimien käytön taloudellista kannattavuutta. (Francisco et al. 2012)

# 5 JOHTOPÄÄTÖKSET

Kestävä kehitys edellyttää teollisuuden prosesseilta jatkuvaa uusiutumista. Uusiutuvat raaka-aineet ovat tulevaisuuden biotalouden pohja, ja niiden hyödyntämistä tulisi tehostaa. Lignoselluloosan käytön laajentaminen ja yleistäminen sellu- ja paperiteollisuudesta esimerkiksi bioetanolin tuotantoon on ratkaisevia askelia kohti vähähiilistä biotaloutta. Lignoselluloosan hyödyntämisessä hankalinta on sen rakennekomponenttien ligniinin, selluloosan ja hemiselluloosan erottaminen toisistaan. Lignoselluloosan fraktiointiprosessin kestävää kehitystä on mahdollista edistää esimerkiksi syväeutektisilla liuotimilla.

Tämän kirjallisuustyön tavoitteena oli tutkia syväeutektisten liuottimien toimivuutta lignoselluloosan jakeiden erotuksessa. Erilaisten liuotinyhdistelmien lisäksi työssä tarkasteltiin lämpötilan ja veden lisäyksen vaikutusta liuottimien toimintaan lignoselluloosan jakeiden liuotuksessa. Työn tarkoituksena oli lisäksi selvittää, mikä tekee syväeutektisista liuottimista vihreitä ja onko niiden kestävän kehityksen mukainen toiminta perusteltua.

Syväeutektisten liuottimien on todistettu olevan kaiken kiinnostuksen arvoisia. Tietyillä komponenttiyhdistelmillä on saavutettu lupaavia tuloksia erityisesti ligniinin liuotuksessa. Maitohaposta ja koliinikloridista muodostettu syväeutektinen liuotin sai liuotettua jopa 60 % lignoselluloosanäytteen (riisinvarsi) ligniinistä. Ligniinin ohella myös hemiselluloosa- ja selluloosajakeita

on saatu liukenemaan, joskin huomattavasti pienempiä määriä. Tämä havainto kuitenkin herättää kysymyksen siitä, onko olemassa sellainen syväeutektinen liuotin, jolla voidaan liuottaa selektiivisesti pelkkää selluloosaa. Vaikka selluloosaa ei liuennut merkittävästi, oli syväeutektisella liuottimella käsittelyllä vaikutusta sen kiteisyyteen. Käsittely alensi kiteisyyttä, mikä helpottaa selluloosan jatkokäsittelyä esimerkiksi bioetanolin tuotannossa.

Lämpötila parantaa ligniinin liukoisuutta syväeutektiseen liuottimeen. Korkein testattu lämpötila oli 150 °C. Korkeammissa lämpötiloissa eräällä liuotinyhdistelmällä muodostui kuitenkin niin viskoosi pasta, että jatkokäsittely oli käytännössä mahdotonta. Myös veden lisäyksen vaikutusta syväeutektisen liuottimen toimivuuteen on tutkittu. Veden lisäys nostaa ligniinisaantoja edelleen, ja parhaimmillaan lignoselluloosanäytteestä saatiin liuotettua jopa 90 % ligniinistä.

Syväeutektisten liuottimien sopivuus kestävän kehityksen mukaisiin prosesseihin on pääosin perusteltua. Ne voivat olla kokonaan luonnonmukaisista komponenteista valmistettuja ja niitä voidaan käyttää myös matalissa lämpötiloissa ja paineissa. Liuottimilla on täydellinen atomiekonomia, ja niiden valmistus on helppoa ja verrattain halpaa. Syväeutektisten liuottimien kierrätys ja uudelleenkäyttö on todistetusti mahdollista esimerkiksi liuotinseoksen tislauksen tai uudelleenkiteytyksen avulla.

Seuraavaksi tutkimuksessa tulisi keskittyä siihen, kuinka syväeutektisten liuottimien käyttö saadaan skaalattua teollisuuden mittakaavaan. On tärkeää paneutua siihen, kuinka hyvin sillä saadaan korvattua nykyään käytössä olevia lignoselluloosan esikäsittelymenetelmiä ja näin parannettua prosessien kestävää kehitystä.

LÄHTEET

Abbott, A., Boothby, D., Capper, G., Davies, D. & Rasheed, R. 2004. *Deep Eutectic Solvents Formed between Choline Chloride and Carboxylic Acids: Versatile Alternatives to Ionic Liquids*. J. Am. Chem. Soc., 126 (29), 9142–9147.

Abbot, A., Ryder, K. & Smith, E. 2014. *Deep Eutectic Solvents (DESs) and Their Applications*. Chem. Rev. 114, 11060−11082.

Anastas, P. T. & Warner, J. C. 1998. *12 Principles of Green Chemistry*. Green Chemistry: Theory and Practice, Oxford University Press: New York, 30.

Anwar, Z., Gulfraz, M & Irshad, M. 2014. *Agro-industrial lignocellulosic biomass a key to unlock the future bio-energy: A brief review*. Journal of Radiation Research and Applied Sciences, 7, 163–173.

Arbain, D., Gunny, A., Jamal, P. & Nashef, E. 2014. *Applicability evaluation of Deep Eutectic Solvents–Cellulase system for lignocellulose hydrolysis*. Bioresource Technology, 181, 297–302.

ASCE Library. 2016. *Appendix II – Density and Viscosity of Water 0 °C–40 °C*. [Viitattu 10.6.2016] Saatavilla: *http://ascelibrary.org/*

Biotalous, 2016. [Viitattu 21.2.2016] Saatavilla: *http://www.biotalous.fi/*

Chatel, G., Jérôme, F. & Vigier, K. 2015. *Contribution of Deep Eutectic Solvents for Biomass Processing: Opportunities, Challenges, and Limitations*. ChemCatChem, 7, 1250–1260.

Choi, Y., Dai, Y., Spronsen, J., Verpoorte, R. & Witkamp, G-J. 2013. *Ionic Liquids and Deep Eutectic Solvents in Natural Products Research: Mixtures of Solids as Extraction Solvents*. J. Nat. Prod. 76, 2162–2173.

Dai, Y., van Spronsen, J., Witkamp, G-J., Verpoorte, R. & Choi, Y. 2012. *Natural deep eutectic solvents as new potential media for green technology*. Analytica Chimica Acta, 766, 61–68.

Francisco, M., Bruinhorst, A. & Kroon, M. 2012. *New natural and renewable low transition temperature mixtures (LTTMs): screening as solvents for lignocellulosic biomass processing*. Green Chem., 14, 2153.

Galbe, M. & Zacchi, G. 2002. *A review of the production of ethanol from softwood.* Appl Microbiol Biotechnol, 59, 618–628.

Housecroft, C. & Sharpe, A. 2001. *Inorganic Chemistry*. Essex: Pearson Education Limited.

Jeong, J., Jeong, K., Jin, Y., Kwon, S., Lee, D., Lee, J., Lee, M. Nam, M. & Zhao, J. 2015. *Tailoring and recycling of deep eutectic solvents as sustainable and efficient extraction media*. Journal of Chromatography A, 1424, 10–17.

Joppen, L. 2015. *Game changer for the paper industry?* Agro&Chemistry no. 1, [viitattu 29.1.2016]. Saatavilla: *http://www.agro-chemie.nl/en/*

Kroon, M. 2014. *New process can reduce energy consumption of paper industry by 40 percent*. Phys.org. 12.2.2014. [Viitattu 28.3.2016]. Saatavilla: *http://phys.org/news/2014-02-energy-consumption-paper-industry-percent.html*

Kumar, A., Parikh, B. & Pravakar, M. 2015. *Natural deep eutectic solvent mediated pretreatment of rice straw: bioanalytical characterization of lignin extract and enzymatic hydrolysis of pretreated biomass residue*. Environmental Science and Pollution Research, 10, 1–11

Leppänen K. et al. 2010. *Pressurized hot water extraction of Norway spruce hemicelluloses using a flow-through system*. Wood Sci Technol, 45, 223–236.

Organisation for Economic Co-operation and Development (OECD). 2016. Sustainable chemistry –välilehti. [Viitattu 3.4.2016]. Saatavilla: http://www.oecd.org/chemicalsafety/risk-management/sustainablechemistry.htm

Pena-Pereira, F., Kloskowski, A. & Namiesnik, J. 2015. *Perspectives on the replacement of harmful organic solvents in analytical methodologies: a framework toward the implementation of a generation of eco-friendly alternatives*. Green Chem, 17, 3687.

Procentese, A., Johnson, E., Orr, V., Campanile, A., Wood, J., Marzocchella, A., & Rehmann. L. 2015. *Deep eutectic solvent pretreatment and subsequent saccharification of corncob*. Bioresource Technology, 192, 31–36

Savage Research Group. [Viitattu 6.4.2016]. Saatavilla: *http://www.cheresearch.engin.umich.edu/savage/energy.html*

Sigma-Aldrich Co. 2016. [Viitattu 15.6.2016]. Saatavilla: http://www.sigmaaldrich.com/

Sjöström, E. 1977. *Puukemia: Teoreettiset perusteet ja sovellutukset*. Espoo: Otakustantamo.

Suokko, A. 2010. *Lignoselluloosaetanolin ja synteesikaasusta fermentoitujen polttonesteiden teknologiatarkastelu*. VTT Tiedotteita – Research Notes, 2533, 88.

The Biochem Synapse, 2013. [Viitattu 8.2.2016]. Saatavilla: https://thebiochemsynapse.wordpress.com/tag/cellulose/

Wandiga, C., 2013. *Defining Sustainability: A Process and Strategy Focus.* Sustainable life media. [Viitattu 28.3.2016] Saatavilla: http://www.sustainablebrands.com/news_and_views/communications/defining-sustainability-process-strategy-focus

Xu, C., Arancon, R., Labidi, J. & Luque, R. 2014. *Lignin depolymerisation strategies: towards valuable chemicals and fuels*. Chem. Soc. Rec., 43, 7485.

Yiin, C., Quitain, A., Yusup, S., Sasaki, M., Uemura, Y. & Kida, T. 2016. *Characterization of natural low transition temperature mixtures (LTTMs): Green solvents for biomass delignification.* Bioresource Technology, 199, 258–264.

Zafar, S. 2015. *Biofuels from Lignocellulosic Biomass.* Bioenergy Consult. [Viitattu 2.4.2016]. Saatavilla: http://www.bioenergyconsult.com/what-is-lignocellulosic-biomass/