Tekniikan kandidaatintyö

HEMISELLULOOSIEN TALTEENOTTO PAINEISTETULLA KUUMAVESIUUTOLLA TUOTETUISTA PUU-UUTTEISTA

Lappeenranta 2015

Sonja Rantanen

Tiivistelmä

Lappeenrannan teknillinen yliopisto

LUT School of Engineering Science

Sonja Rantanen

Kandidaatintyö

Syksy 2015

27 sivua, 12 kuvaa, 5 taulukkoa

Hakusanat: Hemiselluloosa, ligniini, paineistettu kuumavesiuutto, erotusmenetelmä, membraanisuodatus, saostus, hapetus, adsorptio, kromatografinen erotus, neste-nesteuutto.

Puunjalostusteollisuus keskittyy tällä hetkellä lähinnä sellun ja paperin tuotantoon. Sellun tuotannossa käytetään puun komponenteista vain selluloosa. Puun muita pääkomponentteja ovat hemiselluloosa ja ligniini. Nämä yhdisteet ovat mahdollisia tulevaisuuden biomateriaalien lähtöaineita, mutta tähän mennessä ne on jätetty käyttämättä hyödyksi.

Paineistettu kuumavesiuutto on menetelmä, jolla hemiselluloosat ja ligniinit olisi mahdollista erottaa puumateriaalista ennen sellunkeittoa, ja sen jälkeen fraktioida uutteesta erilleen jatkojalostusta varten. Fraktioinnista on tehty tutkimusta monella erilaisella menetelmällä ja eri menetelmiä yhdistelemällä.

Tämä kandidaatin työ on kirjallinen työ, jossa käsitellään paineistettua kuumavesiuuttoa, sekä eri yksikköoperaatioita ja niiden mahdollisuuksia hemiselluloosan erotukseen puu-uutteista. Membraanisuodatus on menetelmä, jolla puu-uutteesta saadaan erotettua konsentroitu hemiselluloosafraktio. Membraanisuodatuksessa on kuitenkin puu-uutteiden tapauksessa havaittu ongelmia muun muassa kalvon likaantumisen kanssa. Yhdistämällä muutamia eri yksikköoperaatioita, saadaan parannettua membraanisuodatuksen tehoa, sekä hemiselluloosan puhtautta ja saantoa. Näitä mahdollisia yksikköoperaatioita ovat adsorptio, hapetus, saostus, kromatografiset menetelmät ja neste-nesteuutto.

Abstract

Lappeenranta University of Technology

LUT School of Engineering Science

Sonja Rantanen

Recovery of hemicelluloses from pressurized hot water extract

Autumn 2015

27 pages, 12 figures, 5 tables

Keywords: Hemicellulose, Lignin, Pressurized hot water extraction, separation method, membrane filtration, precipitation, oxidation, adsorption, chromatographic separation, liquid-liquid extraction.

Forest industry has so far mainly focused on paper and pulp manufacturing. These products utilize only the cellulose components from the wood, although wood also contains other valuable components, such as hemicellulose and lignin. There are many new products where these components could be used, for example, hemicellulose -based films or hydrogels.

It is possible to extract hemicelluloses and lignin from wood prior the pulping process. Pressurized hot water extraction is a potential and environmentally friendly extraction method. After the extraction, there are many possible ways to recover hemicelluloses from the extract. Some examples of these recovery methods found in literature is introduced in this study.

Membranefiltration is one possible method for recovery of hemiselluloses. It has been noticed, that there is some difficulties in the filtration process, but these difficulties could be avoided by combining some unit operations. Possible unit operations for this purpose are adsorption, oxidation, precipitation, chromatographic separation and liquid-liquid extraction.

SISÄLLYSLUETTELO

1	Johdanto	2
2	Puun koostumus	3
	2.1 Puun soluseinät ja pääkomponenttien jakautuminen soluseinissä	4
	2.2 Hemiselluloosa	5
	2.3 Ligniini	7
3	Hemiselluloosien käyttömahdollisuudet	9
4	Paineistettu kuumavesiuutto	10
5	Hemiselluloosien erotus	14
	4.1 Membraanisuodatus	15
	4.2 Adsorptio	17
	4.3 Saostus	19
	4.4 Hapetus	20
	4.5 Neste-neste uutto	21
	4.6 Kromatografinen erotus	22
6	Erotusmenetelmien toimivuus hemiselluloosien talteenotossa	24
7	Johtopäätökset	26

Lähdeluettelo

1 Johdanto

Ilmastonmuutos ja fossiilisten energialähteiden rajallinen saatavuus ovat herättäneet kiinnostuksen uusiutuvien luonnonvarojen käyttöön. Biomassojen hyödyntämistä ja uusien innovaatioiden kehitystä ohjaavat Suomen omat, mutta myös EU:n asettamat erilaiset tavoitteet ja säädökset, jotka kannustavat EU-maita kehittymään biojalostuksen saralla. Biojalostuksessa kiinnostuksen kohteena ovat olleet erityisesti bioenergia ja biomateriaalit. Biomateriaalien kehitys veisi maailmaa aina enemmän ja enemmän öljyvapaaseen talouteen päin. [1]

Tällä hetkellä puunjalostusteollisuudessa keskitytään lähinnä sellun ja paperin valmistamiseen ja puusta erotetaan hyötykäyttöön toistaiseksi pääosin vain selluloosa. Muut puun komponentit liukenevat suurimmaksi osaksi sellunkeittokemikaaleihin. Kemikaaleihin liuenneet yhdisteet, kuten hemiselluloosa ja ligniini, jäävät pääosin käyttämättä hyödyksi korkeamman jalostusarvon tuotteiden raaka-aineena, vaikka niiden jatkojalostusmahdollisuudet ovat kehittymässä koko ajan. [2]

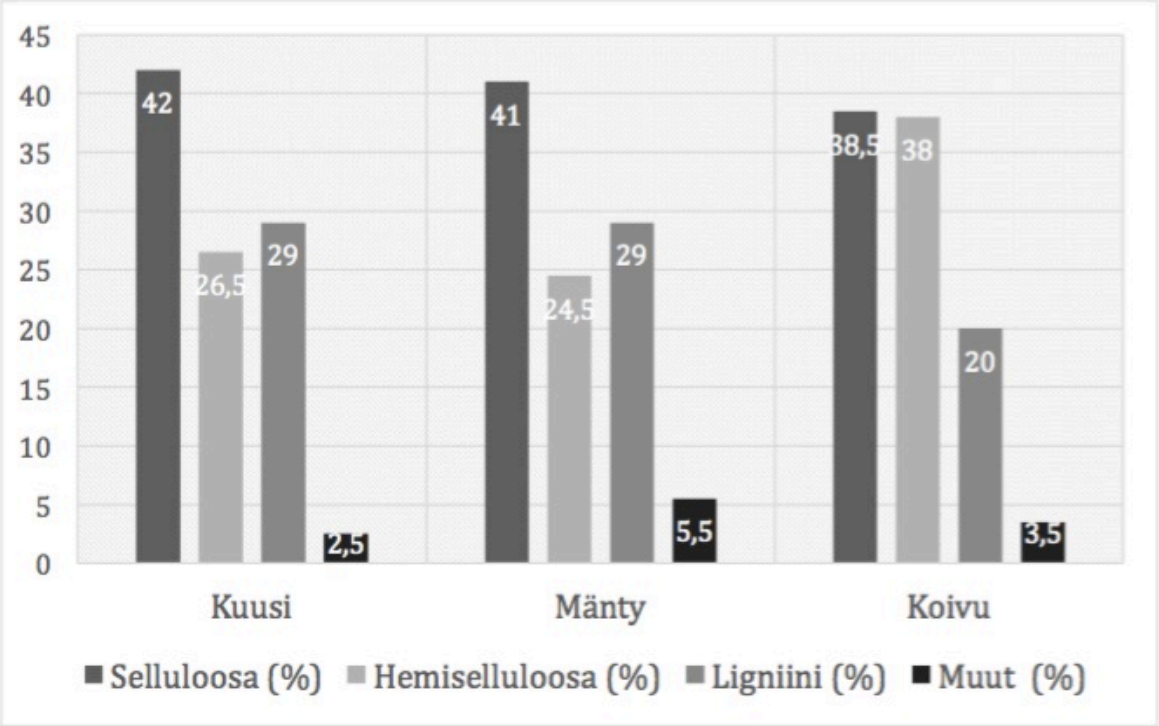
Paineistettu kuumavesiuutto on paljon tutkittu menetelmä, jolla puun eri komponentit saataisiin liuotettua puusta sellaiseen muotoon, mistä ne voidaan erottaa omiksi fraktioikseen. Tällainen prosessi olisi myös mahdollista liittää jo olemassa oleviin prosesseihin, eli esimerkiksi ennen sellun keittoa voitaisiin erottaa puun muita komponentteja vahingoittamatta kuitenkaan selluloosamolekyylejä. [3] Uuton aikana puusta liukenee uutteeseen hemiselluloosaa, ligniiniä, ja puun muita yhdisteitä, kuten uute-aineita. [2] Hemiselluloosa on haaroittunut ja rakenteeltaan monimutkainen polysakkaridi. Polysakkaridiketjua pilkkomalla siitä voidaan jalostaa tuotteita moneen eri käyttötarkoitukseen. Esimerkiksi ksylaanista valmistetaan ksylitolia. Ksylitoli on tunnettu makeutusaine esimerkiksi purukumeissa. [4]

Taloudellisesti kannattavan biojalostuksen vaatimuksena on eri komponenttien tehokas erotus ja puhdistus. Hemiselluloosan fraktiointia on tutkittu monella eri menetelmällä saaden vaihtelevia tuloksia hemiselluloosan saannon ja puhtauden suhteen. Hemiselluloosan fraktioinnissa puu-uutteesta on vielä kehitettävää, jotta löydetään mahdollisimman kustannustehokas, ympäristöystävällinen ja edullinen menetelmä. Tämän työn tavoitteena on koota yhteen kirjallisuudesta löytyviä erotusmenetelmiä ja erotusmahdollisuuksia hemiselluloosien erottamiseen puu-uutteista.

2 Puun koostumus

Puu koostuu suurimmaksi osaksi orgaanisista hiiliyhdisteistä, mutta sisältää myös pieniä määriä epäorgaanisia aineita. Puun koostumuksesta suurimman osan muodostavat kolme pääkomponenttia, jotka ovat ligniini, hemiselluloosa ja selluloosa. Näiden kolmen yhdisteen lisäksi puuaines sisältää myös esimerkiksi uuteaineita, mutta niitä on puun kokonaismassasta erittäin pieni osa, alle 5%. [5]

Puuaineksen kemiallinen koostumus vaihtelee jonkin verran riippuen siitä mistä puulajista on kyse. Keskimääräisesti kuitenkin puun kolme suurinta komponenttia jakautuu siten, että selluloosaa on noin 40-50%, ligniiniä 20-30% ja hemiselluloosaa 20-35%. [5,6] (Kuva 1.)

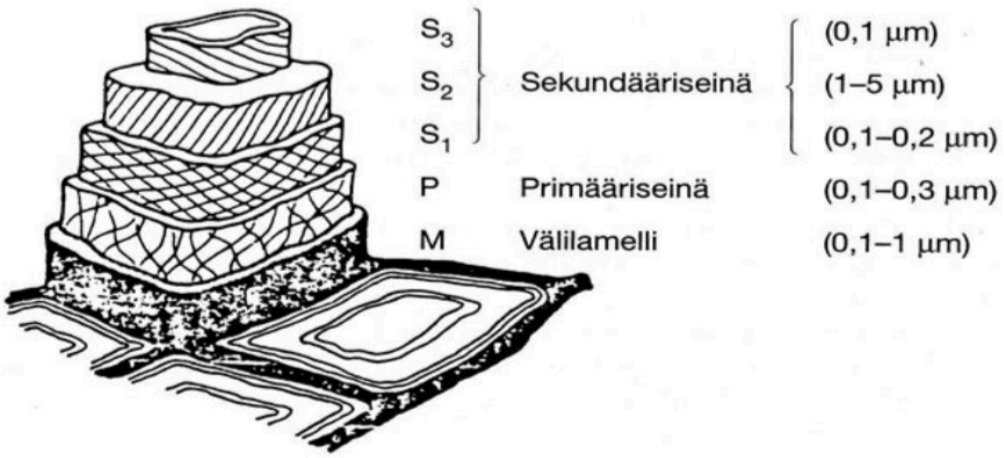


Kuva 1. Kotimaisten puulajien koostumus prosentteina puun kokonaispainosta. [5]

2.1 Puun soluseinät ja pääkomponenttien jakautuminen soluseinissä

Puun soluseinät muodostuvat puun kolmesta pääkomponentista; selluloosasta, hemiselluloosasta ja ligniinistä. Näistä kolmesta eniten soluseinässä on selluloosaa, joka muodostaa solun rungon. Selluloosamolekyylit muodostavat toistensa kanssa vetysidoksia. Vetysidosten avulla muodostuneet selluloosakimput, joita kutsutaan fibrilleiksi, muodostavat selluloosa rungon. Muut kaksi puun pääkomponenttia, hemiselluloosa ja ligniini, liittyvät tähän runkoon erilaisin sidoksin. [5]

Soluseinän rakenne muodostuu monesta erilaisesta kerroksesta. Näitä kerroksia ovat välilamelli, primääriseinä ja sekundääriseinä. Kerrosten mittaa ja järjestystä havainnollistetaan kuvassa 2. [5]



Kuva 2. Kaaviokuva soluseinän rakenteesta. [5]

Välilamelli ei kuitenkaan varsinaisesti kuulu soluseinään, vaan se sijaitsee yksittäisten puusolujen välillä ja sitoo puukuituja yhteen. Välilamelli muodostuu pääosin ligniinistä, mutta sisältää myös pektiinisiä yhdisteitä. Primääriseinä on solun uloin kerros, joka muodostuu pääosin ligniinistä, mutta pitää sisällään myös pieniä määriä hemiselluloosaa, selluloosaa ja pektiinisiä aineita. Sekundääriseinä on suurin soluseinän komponentti. Se koostuu kolmesta eri kerroksesta, joista uloin ja sisin kerros ovat ohuita ja keskikerros erittäin paksu. Sekundääriseinässä selluloosamolekyylien osuus on suurin, mutta myös hemiselluloosaa ja ligniiniä löytyy pieniä määriä tästä kerroksesta. [5,6]

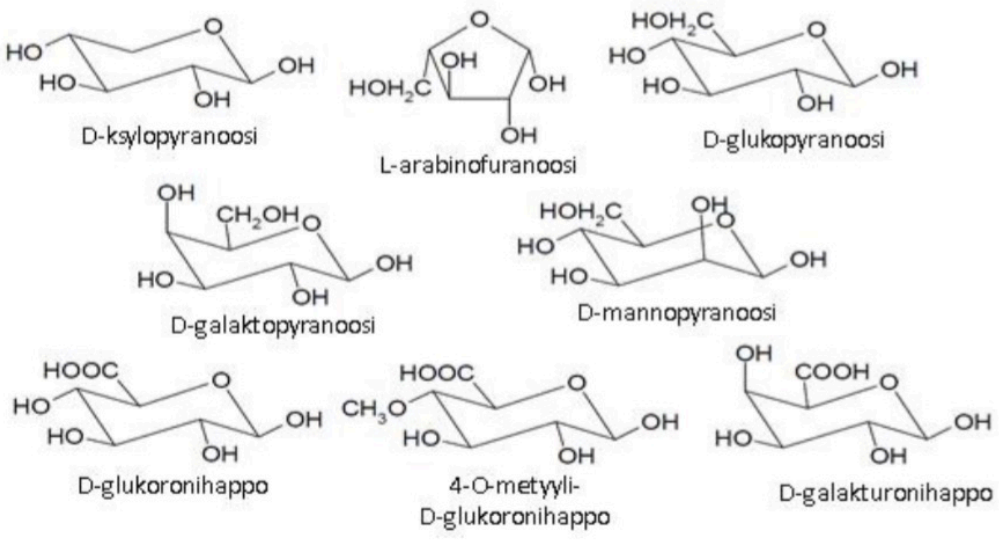
Taulukossa I on esitelty puupolymeerien sijoittuminen havupuun soluseinässä prosenttiosuutena polymeerin kokonaispitoisuudesta.

Taulukko I. Puupolymeerien sijoittuminen havupuun soluseinässä prosenttiosuutena polymeerin kokonaispitoisuudesta. [6]

Puupolymeeri	Välilamelli & Primääriseinä	S1, S2, S3
Ligniini	21	79
Polysakkaridit	5	95
Selluloosa	3	97
Glukomannaani	2	98
Ksylaani	5	95
Muut	75	25

2.2 Hemiselluloosa

Hemiselluloosat ovat haaroittuneita ja amorfisia heteropolysakkarideja. Heteropolysakkarideina ne koostuvat erilaisista monosakkaridiyksiköistä. Hemiselluloosien kemiallinen rakenne, ja se, minkälaisista monosakkaridiyksiköistä ne koostuvat, riippuu paljon siitä, mistä puusta hemiselluloosat ovat peräisin. Esimerkiksi lehtipuiden ja havupuiden hemiselluloosat ovat hyvinkin erilaisia keskenään, sillä ne koostuvat pääosin täysin eri monosakkarideista. Myös puun osalla on vaikutusta hemiselluloosan rakenteeseen, sillä hemiselluloosat ovat erilaisia esimerkiksi puun rungossa ja oksassa. Yleisimmät hemiselluloosien sakkaridit on esitetty kuvassa 3. [5,6]



Kuva 3. Hemiselluloosien yleisimmät sakkaridiyksiköt. [7]

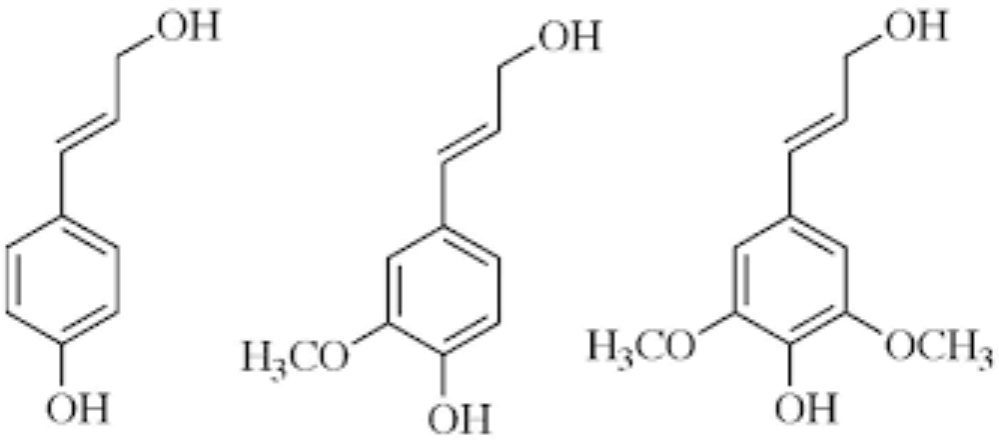
Havupuiden hemiselluloosista yleisin polysakkaridi on glukomannaani, kun taas lehtipuiden on ksylaani [6]. Tyypillisiä havupuiden hemiselluloosia ovat galaktoglukomannaanit, arabinoglukoroniksylaanit ja arabinogalaktaanit. Lehtipuissa yleisin hemiselluloosa on O-asetyyli-4-O-metyyliglukuroniksylaani, jota yleisesti kutsutaan glukuroniksylaaniksi. [5]

Hemiselluloosat ovat hydrofiilisiä yhdisteitä. Lähes poikkeuksetta hemiselluloosat ovat luonnossa aina liittyneenä johonkin toiseen yhdisteeseen. Puusoluissa hemiselluloosat ovat liittyneenä muihin puun yhdisteisiin, selluloosaan ja ligniiniin. Hemiselluloosat ja selluloosa muodostavat keskenään vetysidoksia, kun taas hemiselluloosat ja ligniini sitoutuvat toisiinsa kovalenttisillä sidoksilla. [6]

Puun rakenteessa hemiselluloosat sijoittuvat selluloosafibrillien väliin ja siten vaikuttavat puun rakenteeseen vahvistaen sitä [5].

2.3 Ligniini

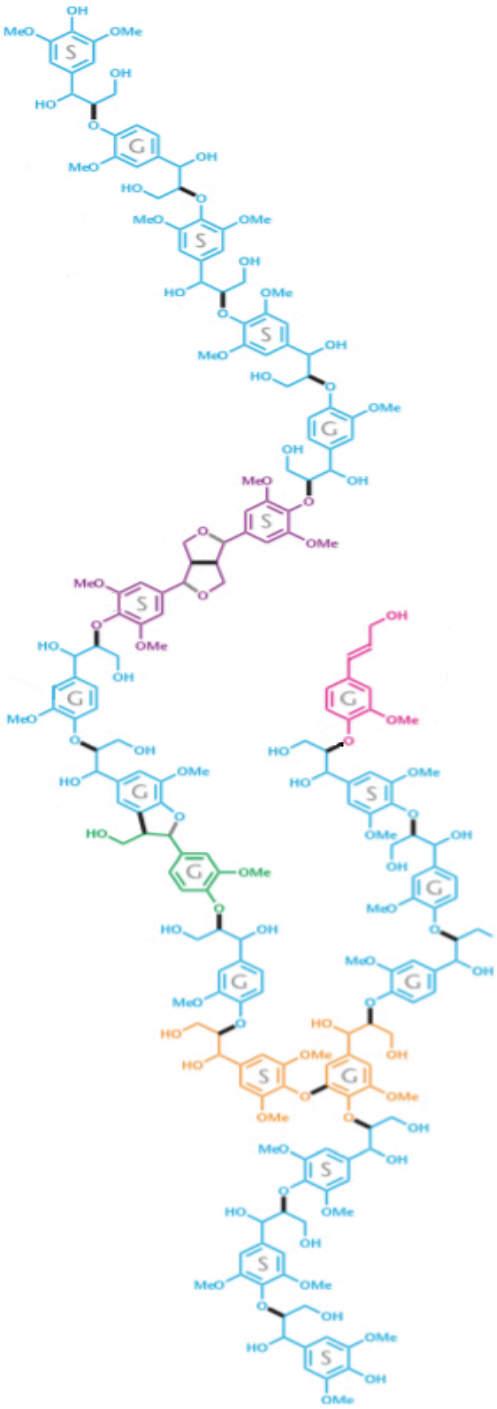
Ligniini on hydrofobinen, rakenteeltaan haaroittunut ja verkkomainen yhdiste. Ligniini muodostuu monista erilaisista polymeeriyksiköistä. Nämä polymeerit koostuvat fenyylipropaaniyksiköistä. Kuvassa 4. on esitelty ligniinin rakenneperusosat, joita yleisesti kutsutaan prekursoreiksi. Näitä prekursoreita, joista ligniini rakentuu, ovat p-kumaryylialkoholi, koniferyylialkoholi ja sinapyylialkoholi. [5,6]



Kuva 4. Ligniinin prekursorit. Vasemmalta luettuna p-kumaryylialkoholi,

koniferyylialkoholi ja sinapyylialkoholi. [5]

Ligniinin rakenne on erittäin monimutkainen sen haaroittuneisuuden ja verkkomaisuuden vuoksi. Kuvassa 5. on esitetty ligniinipolymeerin malli havupuuligniinille. Kuten hemiselluloosat, myös ligniini on kemialliselta koostumukseltaan erilaista riippuen siitä mistä puusta ligniini on lähtöisin. Havupuiden ja lehtipuiden ligniinit eroavat toisistaan rakenteeltaan huomattavasti. Yleisesti voidaan sanoa, että havupuiden ligniinin pääprekursori on koniferyylialkoholi ja lehtipuiden pääprekursoreita ovat koniferyylialkoholi sekä sinapyylialkoholi. [6]



Kuva 5. Havupuuligniinin malli. [4]

Puun rakenteessa ligniini sijaitsee välilamellissa sekä solun primääriseinämässä. Pieniä määriä ligniiniä löytyy myös sekundääriseinämistä [5]. Vaikka primääriseinä koostuukin pääosin ligniinistä, ligniiniä on verrattain suurempi pitoisuus sekundääriseinästä kuin primääriseinästä, sillä primääriseinä on niin paljon ohuempi kuin sekundääriseinä. Ligniinin kemiallinen koostumus vaihtelee huomattavasti riippuen siitä mistä kohtaa puusolua ligniini on peräisin, välilamellista, primääriseinämästä vai sekundääriseinämästä. [6]

Ligniini vahvistaa puun rakennetta, vaikuttaa puun lujuuteen ja veden pysymiseen puusolussa. Lehtipuissa on enemmän ligniiniä kuin havupuissa. Tämä käy ilmi myös kuvassa 1., jossa on esitetty muutaman eri puulajin koostumus selluloosan, hemiselluloosan ja ligniinin suhteen.

3 Hemiselluloosien käyttömahdollisuudet

Hemiselluloosa on heteropolysakkaridi, josta on mahdollistaa valmistaan monia erilaisia tuotteita. Hemiselluloosaa voidaan käyttää suurempana polymeeriketjuna, tai se voidaan pilkkoa monomeereiksi. Hemiselluloosien käyttömahdollisuuksia on tutkittu jo vuosien ajan eri kemian aloilla. Hemiselluloosien hyödyntämisestä on kiinnostuttu muun muassa elintarviketeollisuudessa pakkausmateriaalien käytössä sekä biojalostuksessa yksittäisten sokereiden hyödyntämisessä esimerkiksi bioetanolia valmistettaessa. Metlan (2010) mukaan, hemiselluloosaa pilkkomalla monomeereiksi ja niitä edelleen jalostamalla voidaan niistä tehdä bioetanolia tai biobutanolia. Pilkkoutumatonta hemiselluloosaa voidaan käyttää esimerkiksi pakkausmateriaalien eristäviin kalvoihin, erilaisiin emulsioihin ja kemikaaleihin. [8] Tämä ominaisuus kiinnostaa nimenomaan kalvon biohajoavuuden takia. Biohajoava kalvo voisi korvata muovisen, öljypohjaisen kalvon elintarvikepakkauksissa. [9]

Hemiselluloosia on mahdollista yhdistää myös muihin luonnon polymeereihin, sakkarideihin, proteiineihin tai synteettisiin polymeereihin. Tällä tavalla saadaan aikaan eri käyttötarkoituksiin sopivia komposiitteja. Joillakin tällaisilla komposiittikalvoilla voi olla esimerkiksi parempi hapen läpäisykyky, paineen sietokyky tai joidenkin muiden yhdisteiden läpäisykyky, kuin pelkästä hemiselluloosasta tehdyillä kalvoilla. [9]

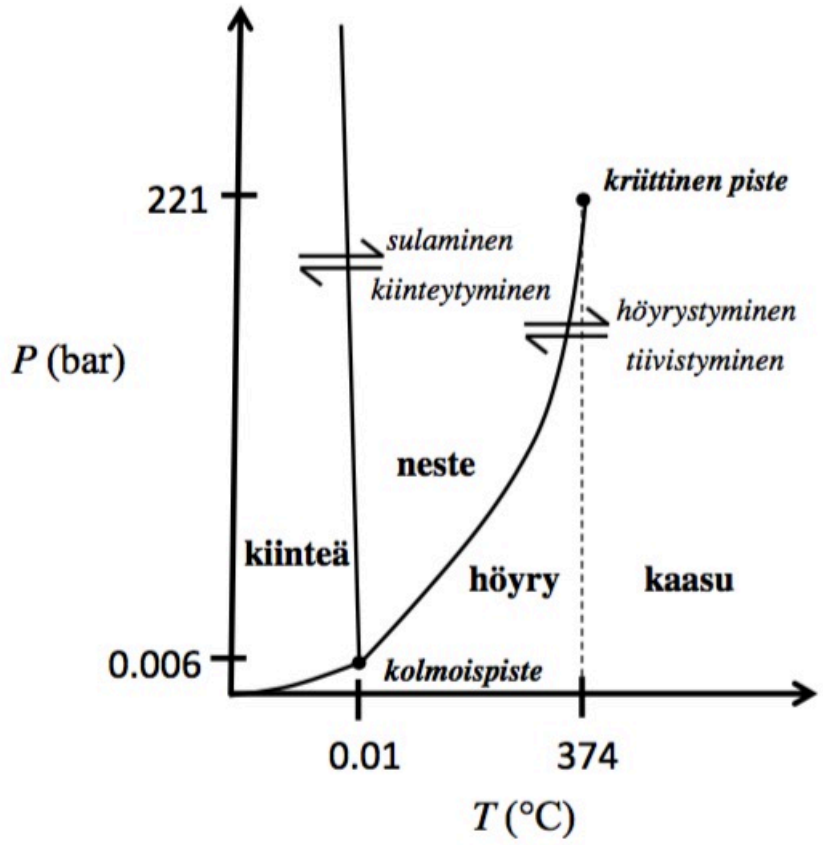
Hemiselluloosan käyttömahdollisuuksia tutkitaan ja keksitään koko ajan lisää. Kustannustehokas hemiselluloosan erotus puusta ja muista biomateriaaleista, sekä fraktioidun hemiselluloosan puhdistus ovat näissä tutkimuksissa suurimpia haasteita. Tärkeää on löytää keinoja hemiselluloosan erotukseen ja puhdistukseen, joilla on mahdollisuuksia teollisessa mittakaavassa. Hemiselluloosan erotus ja puhdistus ovat vielä tähän mennessä liian kalliita toteuttaa, joten hemiselluloosan käyttö biomateriaaleissa ei ole vielä kovin kannattavaa.

4 Paineistettu kuumavesiuutto

Paineistetussa kuumavesiuutossa käytetään liuottimena kuumaa vettä. Veden lämpötila on yleensä aina yli veden kiehumispisteen, mutta alle veden kriittisen pisteen. Kriittinen piste on aineelle ominainen piste, jossa tietyssä lämpötilassa ja paineessa aineen neste- ja kaasumainen olomuoto ovat kumpikin voimassa eli niitä on mahdoton erottaa. Kriittistä pistettä korkeammissa lämpötiloissa kaasu ei enää nesteydy puristamalla, sillä jos painekin on kriittistä pistettä korkeampi, ei kaasumaisen ja nestemäisen olomuodon välillä ole enää selvää rajaa. Veden kiehumispiste on 100 °C ja kriittinen piste 374 °C. Lämpötila optimoidaan aina jokaiselle uuttoprosessille sopivaksi. Paineistetussa kuumavesiuutossa tarkoituksena on uuttaa kuumalla vedellä kiinteästä aineesta haluttuja yhdisteitä. [10]

Paineella on suuri merkitys uuton kannalta. Veden lämpötilan ollessa sen kiehumispisteen yläpuolella painetta säätämällä saadaan vesi pysymään nestemäisessä olomuodossa. Esimerkiksi jos vesi on 200 °C, vesi pysyy nestemäisenä 15 barin paineessa, ja veden ollessa 300 °C vaaditaan jo 85 barin paine. Näitä paine-lämpötilavaatimuksia on helppo seurata veden faasidiagrammista (Kuva 6.). Teo et al. (2010) tutkimuksessaan toteaa, että paineella ei ole suoranaista vaikutusta uuton tehokkuuteen, vaan enemmänkin veden ominaisuuksien säätelyyn. Painetta muuttamalla muutetaan uuttoon käytettävän veden ominaisuuksia. Veden ominaisuudet toisaalta vaikuttavat uuton tehokkuuteen, jolloin paineen merkityskin kasvaa. [15]

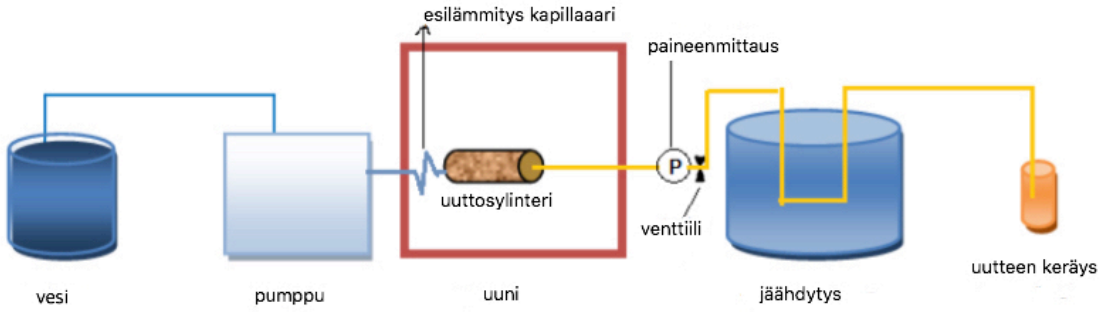
Vesi on liuotin, jonka kemialliset ja fysikaaliset ominaisuudet muuttuvat merkittävästi lämpötilan muuttuessa. Merkittävin muutos veden ominaisuuksissa on suhteellisen permittiivisyyden heikkeneminen huomattavasti lämpötilan kasvaessa. [10,11] Permittiivisyys kuvaa sitä, miten kyseinen materiaali vastustaa siihen kohdistettua sähkökenttää. Plazan et al. (2015) mukaan permittiivisyyden heikkeneminen johtuu siitä, että nouseva lämpötila heikentää sähköisiä vuorovaikutuksia vesimolekyylien välillä, sekä vesimolekyylien ja veteen liuenneiden molekyylien välillä. [10,11] Kun sähkövaraus vesimolekyylien välillä pienenee, myös vesimolekyylin vastustus ulkoista sähkökenttää kohtaan pienenee, eli permittiivisyyden arvo pienenee. Vuorovaikutusten heikentyessä vedestä tulee poolittomampi liuotin, jolloin se liuottaa paremmin poolittomia yhdisteitä ja sen liuotin ominaisuudet paranevat huomattavasti.



Kuva 6. Veden faasidiagrammi. [12]

Vedellä on liuottimena myös monia hyviä ominaisuuksia, kuten ympäristöystävällisyys ja edullisuus [13,4]. Veden ympäristöystävällisyyttä voidaan perustella esimerkiksi sillä, että sen käyttö vaikuttaa ympäristöön huomattavasti vähemmän kuin orgaanisten liuottimien, joita yleisesti uutossa käytetään. Veden käyttö liuottimena siis vähentää kemikaalien käyttöä prosesseissa. Tämä vaikuttaa huomattavasti myös prosessin hintaan, sillä kemikaalit ja liuottimet tulisivat paljon kalliimmaksi kuin puhdas vesi. Nämä ominaisuudet ovat merkittäviä prosessin suunnitteluun vaikuttavia tekijöitä. Yu et al. (2008) toteaa tutkimuksessaan että veden positiivisiin liuotinominaisuuksiin kuuluu ehdottomasti se, että se aiheuttaa prosessiin vähemmän korroosiota, kuten monet muut liuottimet [14].

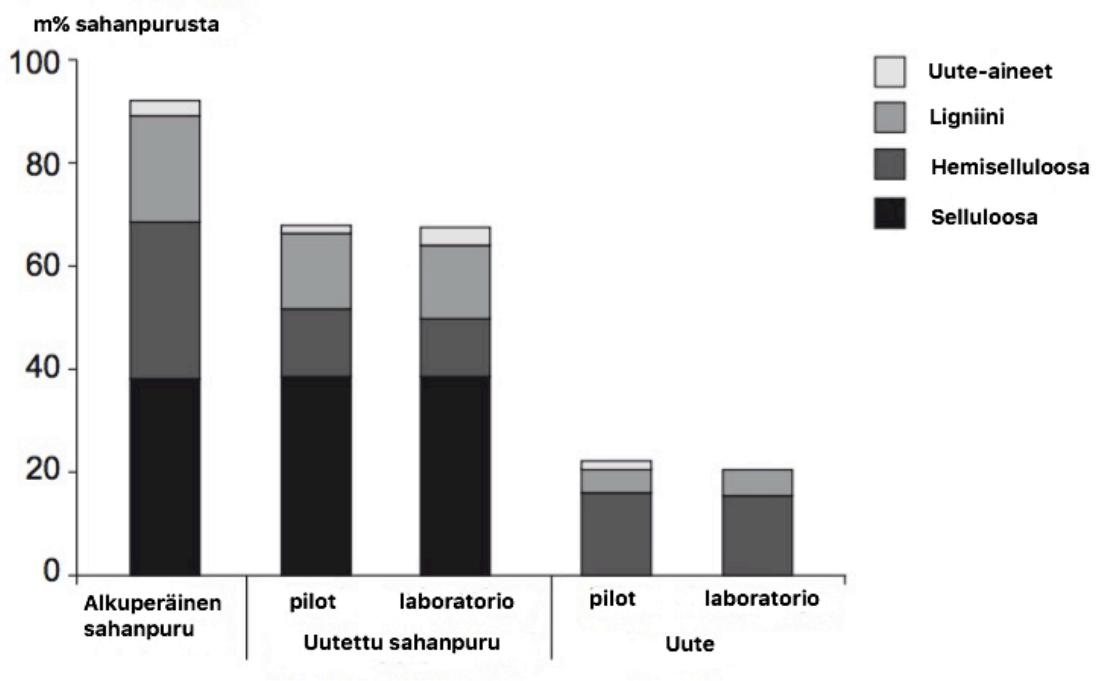
Paineistetussa kuumavesiuutossa on neljä vaihetta. Ensimmäisessä vaiheessa tapahtuu uuttosylinterissä liuotettavan aineen desorptiota näytematriisin useista aktiivisista kohdista, eli näytematriisissa alkaa tapahtua erottumista ja muutoksia rakenteissa. Toisessa vaiheessa tapahtuu vähäistä liuottimen diffuusiota näytematriisiin. Kolmannessa vaiheessa tapahtuu varsinainen liukeneminen ja viimeisessä vaiheessa liuottimen mukana kulkeutuvat liuenneet aineet kulkevat ulos uuttosylinteristä ja ne kerätään yhteen keräilyastiaan. [15]



Kuva 7. Tyypillinen kuumavesiuuttolaitteisto laboratoriomittakaavassa. [16]

Kuumavesiuutto on mahdollista toteuttaa joko panos- tai jatkuvatoimisessa reaktorissa. Paineistetulla kuumavesiuutolla on tehty tutkimuksia sekä laboratoriomittakaavassa, että hieman suuremmassa pilot-mittakaavassa. [4,15] Tyypillinen kuumavesiuuttolaitteisto koostuu sekä laboratorio- että pilot-mittakaavaisessa tapauksessa samalla periaatteella. Tällainen esimerkkilaitteisto on esitetty kuvassa 6. Vesi tarvitsee esilämmityksen, jotta se on oikeassa lämpötilassa ennen kuin se syötetään puuaineksella täytettyyn uuttosylinteriin. Veden lämpötilan tulisi pysyä uuton aikana tasaisena, joten uuttosylinteri on usein sijoitettu uuniin, jolla pidetään lämpötila vaaditulla tasolla. Pilot-mittakaavassa uuni ei ole enää järkevä ratkaisu laitteiston koon vuoksi, joten lämmitys suoritetaan jollakin muulla halutulla tavalla. Myös paineen tasaisena pysyminen on uuton kannalta tärkeää. Siksi laitteistossa on paineen säätöön tarkoitettu venttiili uuttosylinterin jälkeen, jotta paine saadaan pidettyä tasaisena koko uuton ajan. [15] Laitteistoon kuuluu myös uutteen jäähdytysyksikkö, jonka läpi uute ajetaan keräilysäiliöön [16].

Kuumavesiuuton aikana puu-aineksesta liukenee veteen puun eri komponentteja. Kilpeläisen (2015) tekemän tutkimuksen mukaan eri uuttolämpötiloilla saadaan erilaisia pitoisuuksia eri yhdisteille puu-uutteessa. [4] Kyseisessä tutkimuksessa on tutkittu uuttoa sekä laboratoriomittakaavassa että suuremmassa pilot-mittakaavassa ja on havaittu kuvan 7 mukaista aineiden uuttumista.



Kuva 8. Massaprosentteina ilmoitetut koostumukset uutettavasta lähtöaineesta, uutetusta lähtöaineesta ja saadusta uutteesta. Uutettu koivun sahanpurusta lämpötilassa 160 °C ja puu-nestesuhteella 1:16. [4]

Kuvasta 8 voidaan havaita, että uutteen koostumus sekä pilot-mittakaavassa että laboratoriomittakaavassa on lähes samanlainen. Erityisesti huomio kiinnittyy kuvassa siihen, että selluloosaa ei ole uutteessa ollenkaan. Kilpeläisen (2015) mukaan tämä johtuu siitä, että uuttolämpötila ei ole tarpeeksi korkea, jotta selluloosa hajoaisi. [4] On siis havaittavissa, että valitsemalla lämpötila niin, että selluloosa ei hajoa ja liukene veteen, saadaan puusta uutettua hemiselluloosaa ja ligniiniä sillä tavalla, että selluloosa on edelleen käytettävissä esimerkiksi sellunkeittoon. Kilpeläisen (2015) tutkimuksen perusteella, uutossa käytettävällä lämpötilalla on vaikutusta myös uuttuvan hemiselluloosan moolimassaan. On huomattu, että tarpeeksi hellävaraisella käsittelyllä vältytään sokerien liialliselta pilkkoutumiselta. [4]

Taulukosta II. voidaan havaita prosessiolosuhteiden vaikutus ligniinin ja hiilihydraattien uuttumiseen. Jos verrataan esimerkiksi Koivulan et al. (2011) ja Al Manasrahin et al. (2012) puu-uutteita, huomataan että jo 20 celsiusasteen erolla on saatu eroa kokonaishiilihydraattien määrään, mutta ligniinin määrä on pysynyt samana. Eli lämpötilaa muuttamalla pystytään vaikuttamaan siihen, missä suhteessa ligniiniä ja hemiselluloosaa liukenee veteen. Tietysti uutteen koostumukseen vaikuttaa myös uuttoaika sekä reaktorin tyyppi, eli onko kyseessä panos- vai jatkuvatoiminen reaktori. Myös puulajien eroavaisuus ilmenee taulukosta, sillä kuusesta ja koivusta saatavissa uutteissa on huomattavasti eroa ligniinin ja kokonaishiilihydraattien määrässä. Tähän vaikuttaa tietenkin myös se, että uutot on tehty eri lämpötiloissa, jolloin tulokset eivät ole suoraan verrattavissa keskenään.

Taulukko II. Esimerkkejä kuusesta ja koivusta valmistettujen vesiuutteiden koostumuksista. [17 & 18]

Tutkimus	Koivula et al. (2011)	Koivula et al. (2011)	Al Manasrah et al. (2012)
Puulaji	koivu	kuusi	kuusi
Reaktorityyppi	panos	jatkuva	panos
Uuttolämpötila, °C	150	180	160
Uutteen pH	3,3	3,8	-
Ligniini, g/l	3,2	0,8	0,8
Kokonais-hiilihydraatit, g/l	9,0	1,9	3,2

5 Hemiselluloosien erotus puu-uutteista

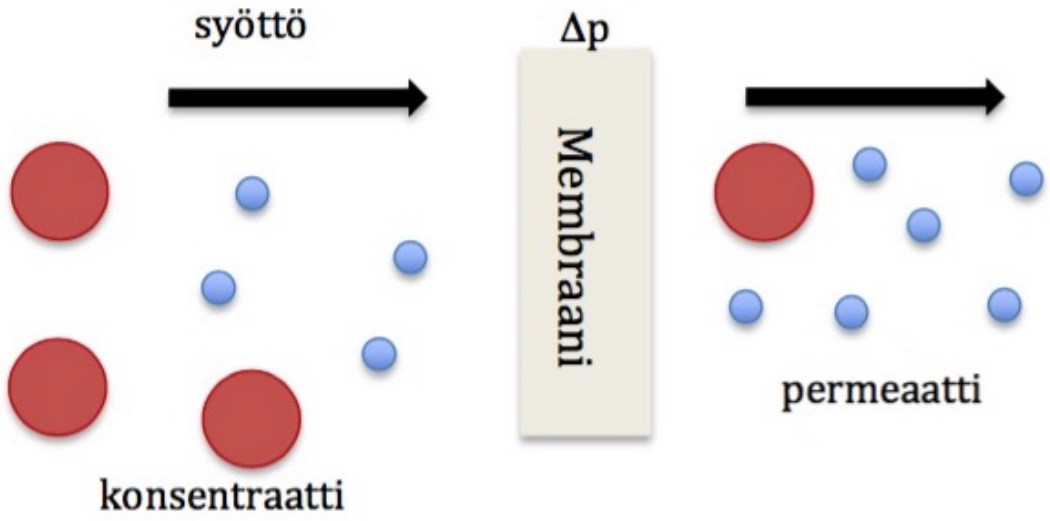
Puu-uutteista on mahdollista erottaa uutteeseen liuenneita aineita, kuten hemiselluloosaa, erilaisin erotusmenetelmin. Hemiselluloosa on kuitenkin moolimassaltaan hyvin samankokoinen kuin ligniini, mikä vaikeuttaa hemiselluloosien erotusta puhtaana. [17] Hemiselluloosan erotukseen soveltuvat monet eri erotustekniikat. Esimerkiksi membraanisuodatuksella on saatu erotettua hemiselluloosaa hyvillä puhtausasteilla ja hyvällä saannolla. Tehokkaammaksi erotusta saadaan yhdistämällä useampia eri yksikköoperaatioita. Siksi onkin tutkittu paljon erilaisia mahdollisuuksia, minkälaisia yhdistelmiä tekemällä saadaan paras saanto ja puhtausaste hemiselluloosille, niin että niitä voitaisiin jatkojalostaa biotalouden tuotteiksi. [17]

Membraanisuodatus, esimerkiksi ultrasuodatus on valittu useimmissa tutkimuksissa hemiselluloosien erotusmenetelmäksi ja siihen on yhdistetty muita menetelmiä parantamaan suodatusta. Mahdollisia erotusmenetelmiä hemiselluloosan erotukseen ovat adsorptio, saostus, hapetus, neste-neste uutto sekä kromatografinen erotus. Näitä erotusmenetelmiä on mahdollista myös yhdistellä keskenään, ja käyttää ilman membraanisuodatusta.

5.1 Membraanisuodatus

Membraanisuodatus on suodattamista ohuen membraanikalvon läpi. Membraanisuodatus eroaa tavallisesta suodatuksesta siten, että ne komponentit jotka eivät läpäise kalvoa, eivät jää membraanikalvolle, vaan ne jäävät konsentraattiin. Konsentraatti on membraania läpäisemätön liuos, joka väkevöityy läpäisemättömän yhdisteen

suhteen. Erotettava yhdiste taas suodattuu membraanin läpi, ja jää permeaattiin, eli membraanin läpi menevään liuokseen.



Kuva 9. Paine-eroon (Δp) perustuvan membraanisuodatuksen toimintaperiaate yleisesti kuvattuna.

Membraanisuodatuksessa ajavana voimana voi olla konsentraatioero eripuolilla kalvoa, paine-ero, aineiden välinen potentiaaliero tai lämpötilaero kalvon eripuolilla. Myös näiden ajavien voimien yhdistelmä toimii membraanisuodatuksessa, eli ajavia voimia voi olla useampia. Membraanisuodatus jaetaan muutamiin alalajeihin, perustuen ajavaan voimaan, mutta myös membraanin, ja erotettavien komponenttien ominaisuuksiin. Paine-eroon perustuvia suodatustekniikoita ovat mikrosuodatus, ultrasuodatus, nanosuodatus ja käänteisosmoosi. Nämä eri erotusmenetelmät eroavat toisistaan membraanin eri huokoskoolla. [19] Hemiselluloosien erottamiseen on käytetty lähinnä ultra- ja mikrosuodatusta [17,20], joissain tutkimuksissa myös dialyysiä [2]. Näihin menetelmiin on päädytty suodatettavan komponentin koon, moolimassan ja suodatettavan aineen muiden ominaisuuksien perusteella. Taulukossa III on esitetty paine-eroon perustuvien suodatusmenetelmien huokoskokojakaumat.

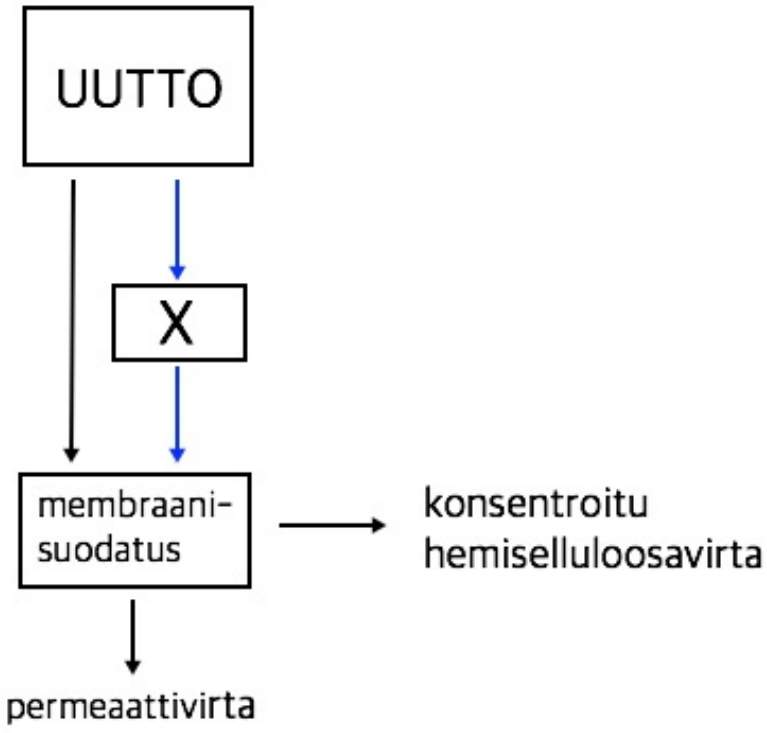
Taulukko III. Paine-eroon perustuvissa membraanisuodatusmenetelmissä käytettyjen membraanien huokoskoot. [21]

Menetelmä	Huokoskoko, nm
Mikrosuodatus	100 - 10 000
Ultrasuodatus	2 - 100
Nanosuodatus	0,5 - 2
Käänteisosmoosi	<0,5

Membraanisuodatus on paljon tutkittu ja kehitetty menetelmä, jonka käyttö on yleistynyt varsinkin vedenpuhdistuksessa. Membraanisuodatuksella on tehty myös tutkimusta juuri esimerkiksi hemiselluloosan erottamiseksi puu-uutteesta. Membraanitekniikan koko ajan kehittyessä, sen suosio kasvaa muun muassa sen takia että membraanisuodatus on mahdollista yhdistää useisiin erilaisiin erotusprosesseihin, sillä se ei ole herkkä erilaisille prosessiolosuhteille, vaan kestää esimerkiksi monet eri kemikaalit ja lämpötilat. Energiatalouden kannalta membraanisuodatus on myös suosiollinen erotusmenetelmä sen edullisuuden vuoksi, sillä siihen tarvittavan energian määrä on verrattain pieni muihin erotusmenetelmiin, kuten kromatografiseen erotukseen nähden. [21] Membraanisuodatus tarjoaa myös ympäristöystävällisemmän vaihtoehdon puu-uutteen fraktiointiin sen kemikaalittomuuden vuoksi, verrattuna esimerkiksi neste-neste uuttoon, jossa käytetään liuottimia.

Membraanisuodatuksen heikkouksia puu-uutteen käsittelyssä ovat kuitenkin membraanin foulaantuminen, eli kalvon likaantuminen, sekä joissain tutkimuksissa havaittu membraanin lyhyt käyttöikä, heikko selektiivisyys ja huono saanto. Näihin heikkouksiin on kuitenkin havaittu vaikuttavan membraanin tyyppi, eli membraanin valinnalla pystytään vaikuttamaan näihin heikkouksiin prosessissa [21]. Kemialliset olosuhteet, kuten liuottimien käyttö ja ääri pH:t, vaikuttavat merkittävästi membraanin käyttöikään. Jos kemiallisista olosuhteista saadaan tehtyä membraanille suotuisat, membraanin käyttöikäkin pitenee. Nämä samat tekijät, foulantit ja prosessiolosuhteet, vaikuttavat myös suodatuksella saavutettavaan hemiselluloosasaantoon. Membraanin foulaantuminen ja siitä johtuvat saannon ja puhtauden heikkeneminen vaikuttavat prosessiin ja sen tuottavuuteen. Membraanisuodatusta onkin käytetty useissa tutkimuksissa yhdistettynä johonkin muuhun erotusmenetelmään. Käyttämällä jotakin muuta erotusmenetelmää ennen suodatusta, saadaan membraania likaavia yhdisteitä poistettua suodatettavasta liuoksesta, membraanin foulaantuminen vähenee ja täten myös käyttöikä pitenee.

Puu-uutteessa olevat pääkomponentit, hemiselluloosa ja ligniini, eroavat toisistaan monellakin eri tavalla. Eri ominaisuuksista huolimatta, membraanisuodatus on tehokkainta silloin kun näiden aineiden moolimassaa pystytään muuttamaan niin, että ne eroavat huomattavasti toisistaan. Puu-uutteessa olevat ligniinistä uuton aikana irronneet osat ovat usein moolimassaltaan pieniä, ligniini taas on moolimassaltaan suuri, kuten myös hemiselluloosa. Membraanisuodatuksessa yksi suurimmista haasteista puu-uutteiden fraktioinnissa on se, että ligniini likaa hydrofiilisiä membraaneja. Jotta membraanisuodatus olisi tehokasta ja foulaantuminen vähäistä, jommankumman, hemiselluloosan tai ligniinin, moolimassaa tulisi pienentää, jotta yhdisteet saataisiin erotettua. Myös membraanikalvon valinnalla on vaikutusta ligniinin ja hemiselluloosan erottamiseen toistaan. [17] Suodatus perustuu siis siihen, minkä kokoiset partikkelit voivat moolimassansa perusteella läpäistä kalvon. Esikäsittelemällä puu-uutetta voidaan vaikuttaa uutteessa oleviin muihin partikkeleihin niin, että vain joko hemiselluloosa- tai ligniinipartikkelit pystyvät läpäisemään membraanin. Tällöin toinen yhdisteistä jää konsentraattiin ja toinen permeaattiin. Esikäsittelymenetelmiä membraanisuodatukselle on tutkittu paljon, ja niitä on olemassa jo monia toimivia yhdistelmiä. Kuvassa 10. on esitetty periaate prosessille, jossa uuton jälkeen uutetta on mahdollista suodattaa joko suoraan membraanisuodattimen läpi tai esikäsitellä se ensin yksikköoperaatiolla X.



Kuva 10. Periaate prosessille, jossa uuton jälkeen uutetta voidaan joko suoraan suodattaa membraanin läpi tai vaihtoehtoisesti esikäsitellä ensi yksikköoperaatiolla X.

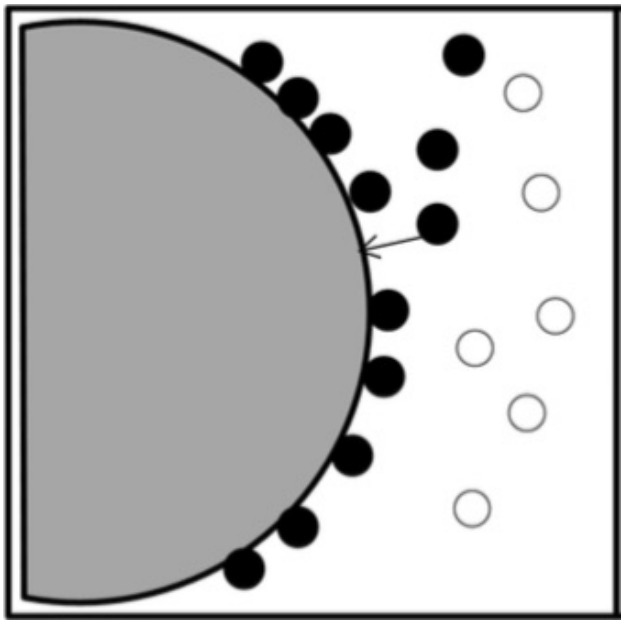
Chen et al. (2014) on tutkinut saostusta mahdollisena esikäsittelynä membraanisuodatukselle [2]. Koivula et al. (2013) taas on tutkinut adsorptiota, ja sen mahdollisuuksia hemiselluloosan talteenottoa ajatellen membraanisuodatuksen esikäsittelynä [21]. Mänttäri et al. (2015) on tutkimuksessaan keskittynyt PCD-hapetukseen, joka on paljon käytetty hapetusmenetelmä [17]. Muita menetelmiä, joita on tutkittu suodatuksen esikäsittelynä, ovat esimerkiksi neste-nesteuutto ja kromatografinen erotus. [17,26,27] Näillä kaikilla tutkimuksilla on saatu tuloksia, joissa membraanin foulaantuminen on vähentynyt. Esikäsittelyt ovat vaikuttaneet tavalla tai toisella myös hemiselluloosan saantoon tai puhtauteen. Näitä menetelmiä ja tutkimuksia on käsitelty seuraavissa kappaleissa.

5.2 Adsorptio

Adsorptio on erotusmenetelmä, joka perustuu haluttujen komponenttien vuorovaikutukseen adsorboivan aineen kanssa. Adsorbentillä, eli adsorboivalla aineella tulee olla tiettyjä ominaisuuksia, jotta adsorptio on mahdollinen. Adsorbentillä pitää olla suuri ominaispinta-ala, johon adsorboitavien aineiden on helppo kiinnittyä. Adsorbentit ovatkin yleensä erittäin huokoisia materiaaleja, jolloin niillä on paljon pinta-alaa johon ne voivat adsorboida molekyylejä. Adsorbentiltä vaaditaan myös hyviä mekaanisia ja kineettisiä ominaisuuksia, kuten lujuutta, kulutuksen kestävyyttä ja kykyä kiinnittää adsorboitavat molekyylit mahdollisimman suurella reaktionopeudella. Useissa sovelluksissa adsorbentit tulee regeneroida, jolloin niiltä vaaditaan lujuutta ja kemiallista kestävyyttä, jotta regenerointi ei vahingoita sen adsorboivia kohtia ja heikennä

adsorptiokykyä. Regenerointi on huomattavasti halvempi tapa ylläpitää adsorbenttien reaktiivisuutta, kuin esimerkiksi adsorbenttien vaihtaminen kokonaan uusiin. [23]

Adsorptiossa siis adsorbaatit, eli halutut erotettavat komponentit kiinnittyvät adsorbentin adsorboiviin kohtiin, yleensä adsorbentin huokosten seinämille ja partikkeleiden sisälle tiettyihin kohtiin. Adsorbaattien, eli haluttujen erotettavien komponenttien kiinnittyminen adsorbenttiin perustuu joko fysikaalisiin tai kemiallisiin ilmiöihin. Näistä eri tapauksista käytetään nimitystä fysisorptio ja kemisorptio. [24,23] Adsorptio voi olla joko reversiibeliä tai irreversiibeliä [19].



Kuva 11. Adsorption periaate [19]

Hemiselluloosan erotuksessa puu-uutteista adsorptiota voidaan käyttää poistamaan uutteesta muita komponentteja, jolloin hemiselluloosan fraktiointi membraanisuodatuksella helpottuu. Adsorptiolla voidaan erottaa uutteesta ensin esimerkiksi ligniini pois, ja sen jälkeen käsitellä uutetta erilaisella erotusmenetelmällä jolloin saadaan fraktioitua hemiselluloosa. Adsorption käyttö esikäsittelynä mahdollistaa myös ligniinin talteenoton, koska ligniini on mahdollista erottaa adsorptiomateriaalista. Koivula et al. (2013) osoittivat, että polymeeristen adsorbenttien käyttö ennen ultrasuodatusta lisää suodatuskapasiteettia ja vähentää membraanin foulaantumista. [22] Koivulan et al. (2011) toisessa tutkimuksessa on käytetty adsorbenttinä aktiivihiiltä ja hamppua. Tulokset aktiivihiilellä ovat vastaavanlaisia kuin polymeerisillä adsorbenteillä. [17]

Adsorption huonoja puolia puu-uutteen käsittelyssä on havaittu vertaamalla sen käyttöä muihin erotusmenetelmiin. Koivula et al. (2011) toteaa, että kiinteän jätteen määrä, jota adsorptiossa syntyy, on haaste

suurempaa mittakaavaa ajatellen. Adsorptiomateriaalia kuluu menetelmässä niin paljon, että tehdasmittakaavassa erotusmenetelmä tuntuu epäkäytännölliseltä. Tutkimuksesta ei käy ilmi onko adsorptiomateriaalia yritetty regeneroida, ja jos on niin kuinka hyvin se on onnistunut. Regenerointi voisi vähentää kiinteän jätteen määrää, koska silloin samaa materiaalia voitaisiin käyttää useamman kerran.[17] Menetelmän jatkuvaan käyttöön tarvittava adsorptiomateriaalin määrä lisää myös prosessin kustannuksia. Adsorption tehokkuuteen vaikuttaa myös adsorbentin selektiivisyys, sillä joissakin tutkimuksissa on havaittu häviötä myös hemiselluloosan saannossa adsorptio käsittelyn jälkeen.

5.3 Saostus

Ligniini sisältää sekä fenoliryhmiä että karboksyyliryhmiä. Emäksisissä olosuhteissa nämä ryhmät dissosioituvat. Tämä aiheuttaa ligniiniin negatiivisen varauksen. Näiden sähköisten vuorovaikutusten takia ligniinimolekyylit hylkivät toisiaan. Kun pH:ta lasketaan, liuoksessa olevat positiivisesti varautuneet vety-ionit neutraloivat ligniinin varauksen. Kun sähköiset vuorovaikutukset vähenevät, ligniini saostuu. [25]

Saostus on yksi mahdollisuus hemiselluloosien talteenottoa ajatellen. Saostamalla ligniiniä, saadaan puu-uutetta puhtaammaksi hemiselluloosan suhteen. Jo tehdyissä tutkimuksissa on käytetty erilaisia saostusaineita saostamaan ligniiniä, ja tutkittu eri aineiden vaikutusta hemiselluloosasaantoon, sekä selektiivisyyttä ligniinin suhteen. [2]

Chen et al. (2014) on tutkinut ligniinin saostamista puu-uutteesta. Tutkimuksessa on vertailtu kolmea eri saostusainetta, etanolia, PAC:tä (polyalumiinikloridi) ja p-DADMAC:ia (polydiallyylidimetyyliammoniumkloridi). Tutkimustulokseksi on saatu, että PAC toimii parhaiten ligniinin saostuksessa, sillä sen selektiivisyys ligniinille on suurin ja vaikutus hemiselluloosa saantoon pienin. [2] Saostusaineen valinnalla on monia vaikutuksia prosessia ajatellen. Saostuksen tulisi olla mahdollisimman tehokasta ja selektiivistä tiettyä ainetta kohtaan. Toisaalta myös materiaalikustannukset rajoittavat saostuksessa käytettävän aineen valintaa. Jollakin tietyllä aineella saostus voi olla tehokkaampaa, mutta hinta on niin korkea prosessin kustannuksia ajatellen, että päädytään toisen aineen valintaan, vaikka saanto onkin hiukan heikompi. Hemiselluloosan puhtaudella on merkitystä jatkojalostuksen kannalta. Joihinkin jatkojalosteisiin vaaditaan puhtaampaa hemiselluloosaa ja joihinkin riittää epäpuhtauksia sisältävä hemiselluloosa. Tietenkin saostuskemikaalia valitessa myös muut prosessitekijät, kuten ympäristöystävällisyys ovat painavia tekijöitä.

Taulukko IV. Eri saostusaineiden ligniini selektiivisyyksiä ja saostuneiden ligniinien osuuksia kokonaisligniinistä.

Saostusaine	Liuos josta saostettu	Saostunutta ligniiniä (%)	Selektiivisyys ligniinin suhteen (%)	viite
Etanoli	Poppeliuute	27,0	41,7	[2]
p-DADMAC 15 ppm/ 60 ppm	Poppeliuute	14,7/52,1	64,8/57,6	[2]
PAC 80 ppm/400 ppm	Poppeliuute	25,1/23,0	94,0/68,2	[2]

Saostusta on siis mahdollista käyttää saostamaan ligniiniä puu-uutteesta, jonka jälkeen uutetta on mahdollista käsitellä niin, että hemiselluloosat saadaan talteen. Chen et al. (2014) on saostuksen jälkeen käyttänyt membraanisuodatusta hemiselluloosien talteenottoon [2]. Membraanisuodatuksen kannalta on tärkeää, että saostuskemikaali ei vahingoita membraania. Saostamalla ligniini ennen suodatusta, voidaan vaikuttaa ligniinin ominaisuuksiin. Saostus siis parantaa membraanisuodatuksen mahdollisuuksia juuri sen takia, että ligniinin ja hemiselluloosan moolimassat saadaan eroamaan toisistaan niin paljon, että ne voidaan erottaa toisistaan membraanisuodatuksella. Toisaalta, kun saostuksen tuloksena ligniini on kiintoaineena, olisi tässä kohtaa ligniini mahdollista poistaa jollakin kiintoaineenpoistomenetelmällä ja sitten konsentroida hemiselluloosa membraanisuodatuksella..

5.4 Hapetus

Puu-uutteen puhdistukseen on käytetty monia eri hapetustekniikoita. Näitä tapoja on esimerkiksi märkähapetus, otsonointi ja PCD-hapetus. Hapetusta on käytetty yhdistelmänä membraanisuodatuksen kanssa. Esikäsittelemällä uutetta hapettamalla siinä olevia membraania likaavia yhdisteitä, kuten ligniiniä, voidaan parantaa uutteen suodatettavuutta ja vähentää membraanin foulaantumista. [17,20]

Märkähapetuksessa hapetus tapahtuu hapen läsnä ollessa vesiliuoksissa, otsonointi otsonin toimiessa hapettimena. PCD- menetelmä perustuu sähkövirran syöttöön lyhyinä pulsseina, jolloin kaasufaasin läpi suihkutettava neste reagoi sähkön vaikutuksesta. Tuotteena saadaan hydroksyyliradikaaleja ja otsonia, jotka toimivat hapettimena. [17,20] Mänttäri et al. (2015) esittää tutkimuksessaan, että PCD- menetelmä olisi esimerkiksi otsonointia parempi hapetusmenetelmä energian kulutuksen kannalta, sillä siihen tarvitaan pienempi määrä energiaa [20]. Taloudellisen sekä kustannustehokkaan erotusmenetelmän valinnassa tällaiset asiat on syytä huomioida.

Hapettamalla puu-uutetta saadaan katkaistua siinä olevan ligniinin kaksoissidoksia, jolloin tapahtuu hapettumista aldehydeiksi ja ketoneiksi, sekä aromaattisten renkaiden avautumista. Näillä kemiallisten rakenteiden muutoksilla on vaikutusta ligniinin moolimassaan. Mänttärin et al. (2015) tutkimuksessa todetaan, että hapetus on mahdollinen keino foulaantumisen vähentämiseen, sillä se voi johtaa moolimassaltaan pienien

ligniini molekyylien kulkeutumisen kalvon läpi, jolloin ne päätyvät permeaattiin. Pienet ligniini molekyylit voitaisiin erottaa permeaatista ja käyttää hyödyksi. [20] Hemiselluloosan puhdistusta ajatellen, ligniinin talteenotto ei ole tärkeää, mutta yleisesti prosessille on aina etu, jos tuotteita tulee useita. Myös ligniinin talteenotto on tulevaisuuden biomateriaalien kannalta tärkeää. Ideaalitapaus hapetuksen ja membraanisuodatuksen yhdistämisestä olisi, että hapetus saisi ligniinin pilkkoutumaan niin, että ligniini menisi membraanin läpi permeaattiin, ja että membraanisuodatuksella olisi mahdollista erottaa mahdollisimman puhdasta hemiselluloosafraktiota konsentraatista. Tässä tilanteessa, jossa jonkin verran pilkkoutumattomia ligniini molekyylejä jää edelleen konsentraattiin, konsentraattia olisi edelleen käsiteltävä, jotta hemiselluloosan puhtaus olisi hyvä ja saanto olisi mahdollisimman suuri. Mänttäri et al. (2015) on tutkimuksessaan todennut, että vaikka ligniinin rakenne muuttuukin, PCD-hapetuksen vaikutus sen moolimassaan on pieni [20]. Tästä voisimme päätellä, että hapetus esimerkiksi membraanisuodatuksen esikäsittelynä ei ole kovin tehokas, jos moolimassoja ei saada muokattua niin, että ligniini ja hemiselluloosa eroaisivat moolimassaltaan huomattavasti. Mänttärin et al. (2015) mukaan uutteen suodatettavuus parani PCD-hapetuksen jälkeen, mutta membraani foulaantui hapetuksen jälkeenkin lähes samalla tavalla kuin ennen hapetusta. Tutkimuksessa todetaan, että suodatettavuuden paraneminen voisi mahdollisesti johtua hapetuksen vaikutuksesta uutteen viskositeettiin. Kyseisessä tutkimuksessa on käytetty hydrofiilistä membraanikalvoa. [20] Suodatettavan aineen viskositeetillä on vaikutusta sen suodatettavuuteen, mutta myös kalvon ominaisuudet vaikuttavat suodatettavuuteen. Koivula et al. (2011) on tutkinut samaa tekniikkaa, eli PCD-hapetusta esikäsittelynä membraanisuodatukselle, mutta käyttänyt hydrofobista membraania. Tässä tutkimuksessa on todettu, että PCD- hapetus parantaa suodatettavuutta ja vähentää foulaantumista. Tutkimuksessa todettiin myös, että PCD-hapetuksen vaikutukset eri puista tuotetuille uutteille eivät olleet samat, eli erotusmenetelmä on optimoitava jokaiselle uutteelle erikseen, jotta erotus olisi tehokkainta. [17]

Hapetuksella on tietenkin vaikutusta myös muihin puu-uutteen komponentteihin, esimerkiksi ligniinin lisäksi myös hemiselluloosaan. Hapetus saa hemiselluloosan rakenteessa aikaan samoja muutoksia kuin ligniinin rakenteessa, eli molekyylin pilkkoutumista pienempiin osiin. Mänttärin et al. (2015) tekemässä tutkimuksessa on havaittu nimenomaan hemiselluloosan moolimassan pienenemistä. Tämä hemiselluloosan rakenteen muutos ei ole haluttu, sillä se vähentää erotuksessa saatavan puhtaan hemiselluloosan saantoa. Toisaalta hapetus vaikuttaa myös hemiselluloosan ja ligniinin välisiin sidoksiin. Katkomalla hemiselluloosia ja ligniiniä yhdessä pitäviä sidoksia, hemiselluloosaa on irrallaan uutteessa taas hieman enemmän, jolloin puhtaan hemiselluloosa fraktion saanto hapetuksen jälkeen tehtävässä erotuksessa taas paranee. [20]

5.5 Neste-neste uutto

Paineistetulla kuumavesiuutolla tuotetuista puu-uutteista on mahdollista edelleen fraktioida hemiselluloosaa uuttamalla. Vàzquez et al. (2004) on tutkinut hemiselluloosan fraktiointia puu-uutteesta etyyliasetaatilla uuttamalla. Etyyliasetaatilla saadaan ligniini liukenemaan etyyliasetaattifaasiin, ja hemiselluloosa jää vesifaasiin. Etyyliasetaatin valintaan liuottimena on päädytty monestakin syystä. Aiempien tutkimuksien perusteella on päätelty, että etyyliasetaatti toimii hyvin liuottimena non-sakkarideille, kuten vahoille ja fenoleille. Ligniinijohdannaisten liukeneminen orgaanisiin liuottimiin on myös mahdollinen niiden kemiallisen luonteensa perusteella. Tutkimuksessa on havaittu, että uuton jälkeen etyyliasetaattifaasista löytyy myös pieniä

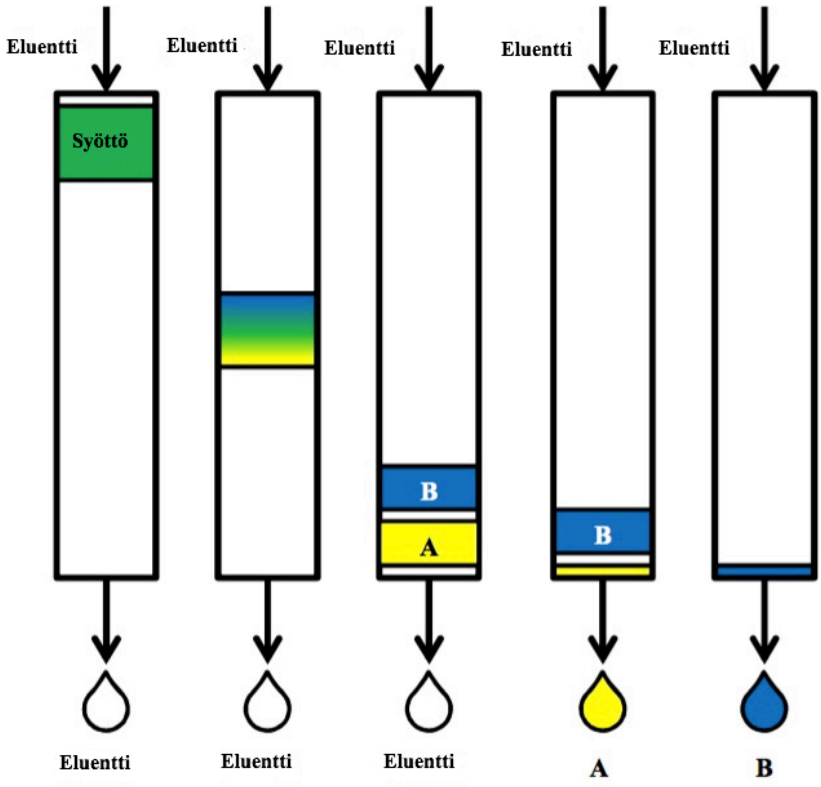
määriä hemiselluloosaa. [26] Oletettavasti hemiselluloosan joutuminen etyyliasetaattifaasiin johtuu hemiselluloosan ja ligniinin välisistä sidoksista. Puu-uutteessa hemiselluloosa ja ligniini ovat osittain vielä kiinni toisissaan. Jos nämä sidokset eivät katkea, hemiselluloosa kulkeutuu ligniinin mukana etyyliasetaattifaasiin. Tämä aiheuttaa tietenkin hemiselluloosa saannon pienenemistä. Toisaalta tämän voi ajatella myös hemiselluloosa fraktiota puhdistavana vaiheena. Hemiselluloosat jotka ovat kiinni ligniini molekyyleissä eivät näin ainakaan tuo hemiselluloosafraktioon ligniiniä mukanaan, vaan kulkeutuvat ligniini fraktioon. Kun erotettavat aineet ovat eri faaseissa, faasit voidaan erottaa halutulla erotusmenetelmällä.

Uuttoa on käytetty esikäsittelynä membraanisuodatukselle. Uuttamalla ligniini pois uutteesta, voidaan parantaa membraanisuodatuksen tehoa sekä vähentää membraanin foulaantumista. [17] Koivula et al. (2011) on tutkinut etyyliasetaatin käyttöä liuottimena ligniinin poistoon. Tutkimukset ovat osoittaneet, että menetelmät on toimiva ligniinin erotuksen suhteen, mutta on huomattu, että etyyliasetaatin poisto suodatukseen menevästä liuoksesta ei onnistu täydellisesti, sillä se liukenee osittain veteen. Tutkimuksessa on havaittu, että suodatuksessa käytettävä membraani ei kestä etyyliasetaattia. Etyyliasetaatti voi siis vaurioittaa membraania. [17] Membraanin vaurioitumiseen voidaan vaikuttaa tietenkin myös membraanin valinnalla. Valitsemalla sellainen membraani, joka kestää liuotinta paremmin, saadaan membraanin käyttöikää pidennettyä. Tutkimuksessa on käytetty vesi- ja etyyliasetaattifaasin erottamiseen sentrifugointia ja pipetoimalla on erotettu faasit toisistaan. Myös faasien erotustekniikalla on vaikutusta siihen, kuinka hyvin faasit saadaan erotettua. Sentrifugoinnin ja pipetoinnin lisäksi vesifaasista voisi koittaa haihduttaa etyyliasetaattia pois, sillä etyyliasetaatin ja veden kiehumispisteet eroavat toisistaan huomattavasti. Etyyliasetaatin kiehumispiste on 77°C. Valitsemalla sellainen liuotin, joka liuottaa tehokkaasti ja spesifisesti ligniiniä ja sen johdannaisia, mutta joka on täysin veteen liukenematon, voitaisiin myös saada hyviä tuloksia.

Neste-nesteuutto on kuumavesiuutolla tuotetuiden puu-uutteiden tapauksessa ympäristölle haitallinen siinä mielessä, että uutossa on käytettävä aina jotakin liuotinta. Esimerkiksi membraanitekniikkaan verrattuna, neste-nesteuutto ei ole niin ympäristöystävällinen menetelmä, siinä käytettävien liuottimien vuoksi. Kuten monissa muissakin menetelmissä, myös neste-neste uutossa positiivista on se, että on mahdollista fraktioida useampia komponentteja, jos esimerkiksi hemiselluloosa ja ligniini erottuvat eri faaseihin. Erottamalla faasit toisistaan, ja edelleen käsittelemällä kumpaakin faasia saadaan talteen kummatkin yhdisteet.

5.6 Kromatografinen erotus

Kromatografinen erotus perustuu eri aineiden nopeuteen läpäistä erotuskolonnin stationäärimateriaali. Aineiden vuorovaikutus stationäärifaasin ja liikkuvan faasin kanssa määrittelee aineiden läpäisykyvyn ja -nopeuden. Mitä voimakkaampi vuorovaikutus on, sitä hitaammin yhdiste liikkuu erotuskolonnissa. Kromatografinen erotusprosessi koostuu siis erotuskolonnista, erotuskolonnissa olevasta stationäärifaasista, sekä liikkuvasta faasista, eli eluentista, joka kuljettaa yhdisteet stationäärifaasin läpi. Kromatografisissa erotuksissa erotus voi perustua moneen eri mekanismiin. Näitä mekanismeja ovat esimerkiksi adsorptio, ioninvaihto ja molekyylin kokoon perustuva mekanismi.



Kuva 12. Kahden komponentin erotus kromatografisesti. [19]

Hellstén (2013) on tutkinut väitöstyössään biomassasta saatavien komponenttien erotusta kromatografisen menetelmän ja membraanisuodatuksen yhdistelmällä. Lähtöaineena tutkimuksessa on käytetty sellun keittokemikaalia, mustalipeää. Tutkimuksessa on myös esitetty muutamia eri variaatioita kromatografisen erotuksen ja membraanisuodatuksen yhdistämisestä. [19] Heinonen (2013) on tutkinut hapolla hydrolysoidusta biomassasta saatavien kemikaalien fraktioimista kromatografisesti. Tutkimuksessa on erotettu muutamia eri happoja ja monosakkarideja. [27] Kummassakin edellä mainitussa tutkimuksessa on saatu positiivisia tuloksia erilaisten kemikaalien fraktioinnissa.

Kromatografisia erotusmenetelmiä voisi harkita myös hemiselluloosien talteenottoon vedellä uutetuista puu-uutteista. Jo tehdyissä tutkimuksissa hemiselluloosien talteenotosta adsorption avulla on havaittu adsorption toimivan erotusmenetelmänä. Olisi siis mahdollista käyttää adsorptiota kromatografisen erotusmenetelmän mekanismina, ja tällä tavoin saada hemiselluloosat talteen puu-uutteista.

Wang et al. (2015) on tutkimuksessaan käyttänyt geelisuodatuskromatografiaa hemiselluloosien erotukseen. Tähän menetelmään on päädytty sen jälkeen, kun uutetta on ensin käsitelty kalkilla ja ioninvaihtohartsilla. Kalkkikäsittelyllä on saatu aikaan ligniinin fenolisten ryhmien varautuminen ja siten kiinnittyminen kalkkiin. Näissä käsittelyissä suurin osa ligniinistä on saatu erotettua, mutta moolimassaltaan pienempiä ligniinimolekyylejä on edelleen jäänyt uutteeseen. Geelisuodatuskromatografialla saatiin kerättyä

hemiselluloosat talteen, kun tiedettiin millä aikavälillä hemiselluloosa läpäisee geelikerroksen. Pelkästään kalkkikäsittelyn ja ioninvaihtohartsin läpäisyn jälkeen, ligniinistä oli jäljellä enää vain 5%. Tällaisella kolmen erotusmenetelmän yhdistelmällä on saatu uutteesta poistettua 94% ligniinistä ja sen johdannaisista, sekä saatu talteenotettua 81% hemiselluloosista. [28] Menetelmä näyttäisi erittäin toimivalta näiden tutkimustulosten valossa. Haittapuolia tällaisessa monen vaiheen puhdistuksessa on kustannukset. Kalkkikäsittelyyn vaadittavat kemikaalit, ioninvaihtohartsi, sekä geeli, jota käytetään geelisuodatuksessa, muodostavat ison osan prosessin kustannuksista. Investointinakin tällainen kolmen eri menetelmän yhdistäminen on huomattavasti kalliimpi kuin yksinkertaisempien prosessien kustannukset. Kyseisessä tutkimuksessa käytettävien menetelmien ympäristöystävällisyys kiinnittää myös huomion, sillä kaikissa menetelmissä käytetään jonkin verran kemikaaleja, jotka rasittavat luontoa. Tällaisessa tapauksessa olisi syytä tutkia, pystytäänkö jokin käsittely tekemään ympäristöystävällisemmällä tavalla, tai jättämään kokonaan välistä, vaikkakin hieman heikommalla hemiselluloosa saannolla ja puhtaudella.

6 Erotusmenetelmien toimivuus hemiselluloosien talteenotossa

Taulukossa V. on esitelty kaikki työssä käsitellyt menetelmät ja niiden hyötyjä sekä haittoja hemiselluloosien talteenoton kannalta. Merkittävimmät erot eri menetelmien välillä tulevat kemikaalien käytöstä, sekä muiden komponenttien talteenotto mahdollisuuksista. Uusia prosesseja suunnitellessa ympäristöystävällisyys otetaan aina huomioon pelkästään jo erilaisten EU-direktiivien ja ympäristövaatimustenkin takia. Kemikaalien käyttö pyritään minimoimaan, jotta prosessin rasite luonnolle sekä kemikaaleista syntyvät kustannukset olisivat mahdollisimman pienet. Kemikaalit ovat paitsi kalliita, myös hankalia hävittää mikä lisää kustannuksia kemikaalien käytössä.

Erotusprosessin tehokkuuteen vaikuttaa myös se pystytäänkö samalla erottamaan muitakin komponentteja. Monissa edellä mainituissa erotusmenetelmissä saadaan talteen otettua muitakin komponentteja kuin vain hemiselluloosaa. Kiinnostus ligniiniä kohtaan on vähintään yhtä suuri kuin hemiselluloosaa kohtaan, ja ligniinistäkin on kehitelty monenlaisia sovelluksia kemiantekniikan eri alueilla.

Menetelmät ovat jaettavissa kahteen eri ryhmään, puu-uutetta puhdistaviin menetelmiin ja varsinaisiin hemiselluloosan fraktiointimenetelmiin. Fraktiointi menetelmillä on tietenkin mahdollista myös puhdistaa puu-uutetta, mutta pelkästään puhdistavilla menetelmillä ei voi erottaa hemiselluloosia ligniineistä.

Taulukko V. Yhteenveto eri menetelmien haitoista ja hyödyistä.

Menetelmä	**Haitat**	**Hyödyt**	**Puhdistava menetelmä**	**Fraktioiva menetelmä**	**Lähteet**
Membraani suodatus	Foulaantuminen, membraanien pesuntarve, vaatii usein esikäsittelyn	Kemikaalien käyttö vähäistä → ympäristöystävällisyys, vaatii vähän energiaa		X	[17]
Adsorptio	Syntyy paljon kiinteää jätettä adsorptiomateriaaleista, Adsorptiomateriaalien regenerointi vaatii energiaa ja kemikaaleja, vaikutusta hemiselluloosa saantoon (hemi-ligniini sidokset)	Kemikaalien käyttö vähäistä, muidenkin komponenttien mahdollinen talteenotto, oikeanlaisella adsorbentillä selektiivinen ligniinin poisto	X		[22], [29]
Hapetus	Kemikaalien käyttö, hapetuksen vaikutus muihinkin komponentteihin	Hyviä tuloksia ligniinin poistossa	X		[17]
Saostus	Kemikaalien käyttö, Saostusaineen oltava selektiivinen ligniinin suhteen	Tutkimuksissa tehokas ligniinin poisto→ hyvä hemiselluloosasaanto	X	X	[2]
Neste-nesteuutto	Kemikaalien käyttö, liuottimen haihdutus/poisto vie energiaa	Eri faaseihin liuenneet aineet mahdollista erottaa (esim. Ligniini ja hemiselluloosa)	X	X	[17]
Kromato-grafinen erotus	Kemikaalien käyttö, liuoksen laimeneminen eluentin vaikutuksesta	Muidenkin komponenttien mahdollinen talteenotto	X	X	[19]

Jos verrataan membraanitekniikkaa nimenomaan yksin käytettävänä hemiselluloosaa fraktioivana menetelmänä tässä käyttötarkoituksessa esimerkiksi kromatografisiin menetelmiin, erona näiden kahden välillä on kemikaalien käyttö. Membraanisuodatuksessa ei käytetä kemikaaleja juuri lainkaan, kun taas kromatografisissa menetelmissä tarvitaan eluentti kuljettamaan puu-uute kolonnin läpi. Eluenttina voi toimia myös vesi, jolloin menetelmä olisi ympäristöystävällisempi, mutta eluentin toimivuus prosessin kannalta on yhtä tärkeä tekijä kuin ympäristöystävällisyys, sillä se vaikuttaa prosessin tehokkuuteen ja kustannuksiin. Toisaalta, puu-uutteiden fraktioinnissa jotkin membraanit on havaittu helposti foulaantuviksi, jolloin membraanisuodatus vaatii lähes poikkeuksetta esikäsittelyn. Esikäsittelyssä käytetään kemikaaleja, jolloin membraanisuodatuksen kemikaalittomuus ikään kuin kumoutuu.

Jos mietitään saostuksen ja adsorption käyttöä puu-uutetta puhdistavina menetelminä, kyseisistä menetelmistä tehdyissä tutkimuksissa kummankin menetelmän tapauksessa on ollut ongelmia käytettävän aineen tai materiaalin selektiivisyydessä. Osittain selektiivisyystuloksiin on vaikuttanut hemiselluloosan ja ligniinin väliset sidokset, jolloin tällaiset kompleksit on laskettu hemiselluloosa saannon heikkenemiseen. Vaikka erilaisia aineita on tutkittu sekä adsorptiossa että saostuksessa, tutkittavaa olisi varmasti vielä siinä, millaisella aineella saadaan paras selektiivisyys ligniinin suhteen. Kiinnostusta herättää myös se, olisiko kannattavaa koittaa ensin katkaista hemiselluloosa-ligniini sidokset, sitten saostaa tai adsorboida, ja tällaisten kokeiden perusteella tutkia vaikutusta hemiselluloosan saantoon ja puhtauteen.

Kromatografisilla menetelmillä sekä neste-neste uutolla on tehty tutkimusta puu-uutetta puhdistavina menetelminä membraanitekniikan kanssa yhdistettynä, mutta näkisin kummallakin menetelmällä mahdollisuuksia myös pelkästään hemiselluloosaa fraktioivina menetelminä.

7 Johtopäätökset

Tässä työssä tarkoituksena oli kartoittaa hemiselluloosien erotuksen mahdollisuuksia puu-uutteista erilaisilla erotusmenetelmillä sekä niiden yhdistelmillä. Kirjallisuudesta löytyi menetelmiä ja tutkimuksia erilaisista erotustavoista ja niiden yhdistelmistä kohtalaisen paljon.

Suurin ongelma hemiselluloosan erottamiseen on hemiselluloosan ja ligniinin samankaltaiset moolimassat. Potentiaalinen menetelmä hemiselluloosien ja ligniinien erottamiseen on membraanisuodatus, mutta sen käyttö erotusmenetelmänä vaatii usein esikäsittelyn, jolla ligniinin ja hemiselluloosan moolimassoihin saadaan eroavaisuutta, ja erotusta saadaan parannettua. Muutamilla potentiaalisilla menetelmillä, kromatografisilla menetelmillä ja neste-neste uutolla voisi olla mahdollista erottaa hemiselluloosat ilman esikäsittelyä, mutta tällaisista tapauksista pitäisi tehdä vielä lisätutkimusta.

Nykyään kiinnitetään paljon huomiota uusien kehitettävien menetelmien ympäristövaikutuksiin. Tässä työssä esitetyissä menetelmissä suurimmassa osassa käytetään jotakin kemikaalia, joka voi olla haitaksi ympäristölle. Toinen tärkeä tekijä uusien prosessien suunnittelussa on kustannukset. Kemikaalien käytöllä on vaikutusta myös prosessin kustannuksiin. Kustannuksiin vaikuttaa myös prosessin energian kulutus. Tällä hetkellä hemiselluloosien erottaminen puu-uutteista ei ole taloudellisesti kannattavaa olemissa olevilla menetelmillä, minkä vuoksi tutkimus teollisen mittakaavan kustannustehokkaista prosesseista on erittäin tärkeää.

Joissakin tutkimuksissa, esimerkiksi saostuksen ja adsorption käytössä, on havaittu, että käytettävä kemikaali ei ole tarpeeksi selektiivinen kyseisen aineen suhteen. Tutkittavaa riittäisi siis vielä siinä, onko vielä testaamatta kemikaaleja, joilla näitä eri menetelmiä voitaisiin hyödyntää hemiselluloosien talteenotossa. Eri kemikaaleja olisi syytä tarkkailla prosessin kustannusten, ympäristöystävällisyyden ja selektiivisyyden näkökulmista.

LÄHDELUETTELO

[1] Biojalostamo sellutehtaan näkökulmasta. Lohi Tiina. Lappeenrannan Teknillinen Yliopisto. Diplomityö. Lappeenranta. 2008.

[2] Specific lignin precipitation for oligosaccharides recovery from hot water wood extract. Xiaoqian Chen , Zhaojiang Wang , Yingjuan Fu , Zongquan Li , Menghua Qin. Bioresource Technology 152 (2014) 31–37

[3] Production and recovery of monosaccharides from lignocellulose hot water extracts in a pulp mill biorefinery. Tuomo Sainio, Mari Kallioinen, Olli Nakari, Mika Mänttäri. Bioresource Technology 135 (2013) 730–737

[4] Pressurized hot water flow-through extraction of birch wood. Kilpeläinen Petri. Åbo akademi University. Väitöskirja. 2015.

[5] Puu- ja sellukemia. Kaisa Isotalo. Opetushallitus. Helsinki. 1996. ISBN 951-719-788-8

[6] Puun rakenne ja kemia. Anna-Stiina Jääskeläinen & Henna Sundqvist. Otatieto. Helsinki. 2007. ISBN 978-951-672-351-1

[7] Kuusen hemiselluloosan paineistettu kuumavesiuutto, uutteen konsentrointi, hydrolysointi ja fermentointi etanoliksi. Olli Byman. Insinöörityö. Metropolia Ammattikorkeakoulu, Bio- ja elintarviketekniikan koulutusohjelma. 2010.

[8] Biomassojen hemiselluloosat – uusi raaka-aine kemikaalien ja materiaalien tuotannossa. Metla News. 2010.

[9] Advances in natural polymers, Composites and nanocomposites. Sabu Thomas, P.M. Visakh, Aji. P. Mathew, Editors. Volume 18. Springer-Verlag Berlin Heidelberg. 2013. ISBN 978-2-642-20939-0.

[10] Pressurized hot water extraction of bioactives. Merichel Plaza, Charlotta Turner. Department of Chemistry, Center for Analysis and Synthesis (CAS), Lund University. Trends in Analytical Chemistry 71 (2015) 39–54

[11] Vesi liuottimena. Juhani Kronholm. Helsingin yliopisto, Kemian laitos. 2003.

[12] Kiinteiden kerran varattujen aerosolihiukkasten generointi laajalla hiukkaskokoalueella. Katri Pihlava. Diplomityö. Tampereen teknillinen yliopisto. 2014.

[13] Recovery of hemicelluloses from wood hyrolysates by membrane filtration. Mohammad Al Manasrah, Diplomityö. Lappeenrannan teknillinen yliopisto. 2008.

[14] Some Recent Advances in Hydrolysis of Biomass in Hot-Compressed Water and Its Comparisons with Other Hydrolysis Methods. Yu, Y., Lou, X. and Wu, H. (2008) Energy and Fuels, vol. 22, pages 46–60.

[15] Pressurized hot water extraction (PHWE). Chin Chye Teo, Swee Ngin Tan, Jean Wan Hong Yong, Choy Sin Hew, Eng Shi Ong. Journal of Chromatography A, 1217 (2010) 2484–2494

[16] Pressurised Hot Water Extraction (PHWE) and Alkaline Extraction of Spruce. Rabins Gaudel. Helsinki Metropolia University of Applied Sciences. Bachelor of Engineering. 2014

[17] Evaluation of various pretreatment methods to manage fouling in ultrafiltration of wood hydrolysates. E. Koivula, M. Kallioinen, S. Preis , L. Testova , H. Sixta , M. Mänttäri. Separation and Purification Technology 83 (2011) 50–56

[18] Concentration and purification of galactoglucomannans from wood pressurized got water extraction liquors by high shear rate ultrafiltration. M. AlManasrah, M. Kallioinen, M. Mänttäri. Procedia Engineering 44 (2012) 1163–1165.

[19] Recovery of biomass derived valuable compounds using chromatographic and membrane separations. Sanna Hellstén. Lappeenranta University of tchnology. Väitöskirja. 2013.

[20] Improvement of ultrafiltration performance by oxidation treatment in the recovery of galactoglucomannan from wood autohydrolyzate. M. Mänttäri, M. Al Manasrah, E. Strand, H. Laasonen, S. Preis, L. Puro, C. Xu, V. Kisonen, R. Korpinen, M. Kallioinen. Separation and Purification Technology 149 (2015) 428–436

[21] Basic Principles of Membrane Technology, second edition. Marcel Mulder. Kluwer academic publishers, 1996.

[22] Enhanced membrane filtration of wood hydrolysates for hemicelluloses recovery by pretreatment with polymeric adsorbents. Elsi Koivula, Mari Kallioinen, Tuomo Sainio, Enrique Antón, Susana Luque, Mika Mänttäri. Bioresource Technology 143 (2013) 275–281

[23] Adsorption technology & design. Barry Crittenden, W. John Thomas. Reed educational and professional publishing ltd. 1998. ISBN 0-7506-1959-7.

[24] Yksikköoperaatioiden mitoitus, Luentomoniste, Lappeenrannan Teknillinen Yliopisto, LUT kemiantekniikka, Kevätlukukausi 2015.

[25] Equilibrium of Lignin Precipitation, The Effects of pH, Temperature, Ion Strength and Wood Origins. Weizhen Zhu. Thesis for the degree of licentiate of engineering. Chalmers University of Technology. Gothenburg, Sweden. 2013.

[26] Refining of autohydrolysis liquors for manufacturing xylooligosaccharides : evaluation of operational strategies. M.J. Vàzquez, G. Garrote, J.L. Alonso, H. Dominquez, J.C. Parajó. Bioresource technology 96 (2005) 889 – 896.

[27] Chromatographic recovery of chemicals from acidic biomass hydrolysates. Jari Heinonen. Lappeenranta University of Technology. Väitöskirja. 2013.

[28] Separation and purification of hemicellulose-derived saccharides from wood hydrolysate by combined process. Xiaojun Wang, Jingshun Zhuang, Jungang Jiang, Yingjuan Fu, Menghua Qin, Zhaojiang Wang. Bioresource Technology 196 (2015) 426–430

[29] Adsorption to improve filtration performance in treatment of wood-based hydrolysates. E. Koivula, M.Kallioinen, T.Sainio, S.Luque, M.Mänttäri. Procedia Engineering 44 (2012) 1384 – 1386.