

# Biomassan rikkivapaat esikäsittely- ja kuidutusmenetelmät

Pro gradu -tutkielma

Jyväskylän yliopisto

Kemian laitos

06.06.2022

Tero Haapala



## Tiivistelmä

Tämän tutkielman kirjallisuuskatsauksessa tarkasteltiin erilaisia rikkivapaita biomassan jalostusmenetelmiä. Aluksi perehdyttiin erilaisiin happamiin, alkalisiin, hydrotermisiin, oksidatiivisiin ja organosolv -esikäsitelymenetelmiin, joiden lisäksi tutustuttiin ioninesteisiin sekä syväeutektisiin liuottimiin. Myöhemmin tarkasteltiin erilaisia alkalisia ja organosolv -kuidutusprosesseja.

Tutkielman kokeellisessa osuudessa analysoitiin vaahteran erilaisissa olosuhteissa toteutettujen alkali-vetyperoksidiesikäsitelyjen (AHP-esik.) hydrolysaattien ja lisäksi niiden jälkeisten soodakeittojen mustalipeiden kemialliset koostumukset (ligniinipitoisuus, ligniinien painokeskimääräinen moolimassa sekä haihtuvien happojen ja hydroksihappojen pitoisuus). Vaahteran AHP-esikäsitelyt oli toteutettu joko 2,5 %:n tai 5,0 %:n H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-määrällä, 4 %:n, 6 %:n tai 8 %:n NaOH annoksella, 50 °C:n tai 80 °C:n lämpötilassa ja 60:n tai 120 minuutin käsittelyajalla. Referenssiesikäsitelyt oli toteutettu ilman H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:a. Soodakeitot oli toteutettu 20 %:n NaOH annoksella ja 170 °C:n lämpötilassa, keittoajan ollessa 100 minuuttia.

Erilaisten AHP-esikäsitelyjen havaittiin vaikuttavan vaihtelevin tavoin ja merkityksin hydrolysaattien kemialliseen koostumukseen, jonka havaittiin yleisesti koostuvan pääosin hapoista, ligniinipitoisuuden jäädessä verrattain vähäiseksi. Ankarampien AHP-esikäsitelyolosuhteiden huomattiin lähes poikkeuksetta kasvattavan sekä ligniinipitoisuutta että happojen määrää hydrolysaatissa. Muurahaishappopitoisuutta ja ligniinin painokeskimääräistä moolimassaa lukuunottamatta, merkittäviä eroja eri AHP- ja referenssiesikäsitelyjen välillä ei kuitenkaan havaittu.

Mustalipeän kemiallisen koostumuksen havaittiin yleisesti ottaen riippuvan merkittävästi soodakeittoa edeltävästä esikäsitelystä. Referenssiesikäsitelyihin verrattuna, haihtuvien happojen pitoisuus ja ligniinin painokeskimääräinen moolimassa poislukien, soodakeittoa edeltävien AHP-esikäsitelyjen huomattiin vaikuttavan vaihtelevasti mustalipeän kemialliseen koostumukseen esikäsitelyolosuhteista riippuen. Tämän lisäksi eri vetyperoksidimäärällä havaittiin olevan vaikutusta muuhun kuin haihtuvien happojen pitoisuuteen, muista esikäsitelyparametreista kuitenkin riippuen.

## Esipuhe

Tämä pro gradu –tutkielma on tehty Jyväskylän yliopiston kemian laitoksella (sovelta-  
van kemian osastolla) ja se on valmistunut vuonna 2022. Koronasta johtuen tutkielman  
kirjallisuuskatsaus on kirjoitettu hieman laajemmin ja syvällisemmin kuin alunperin  
oli tarkoitus. Työn ohjaajana toimivat Jarmo Louhelainen ja Joni Lehto.

Haluan kiittää Jarmo Louhelaista ja Joni Lehtoa kaikesta avusta ja ohjauksesta sekä  
myös kärsivällisyydestä. Tämän lisäksi haluan kiittää Hannu Pakkasta, joka on auttanut  
monin eri tavoin tutkielman valmistumisen aikana.

# Sisällysluettelo

<b>Tiivistelmä</b>	<b>iii</b>
<b>Esipuhe</b>	<b>iv</b>
<b>Käytetyt lyhenteet</b>	<b>viii</b>
<b>1 Johdanto</b>	<b>1</b>
<b>2 Puun rakenne ja kemiallinen koostumus</b>	<b>2</b>
2.1 Puun kemiallinen koostumus . . . . .	4
2.1.1 Selluloosa . . . . .	6
2.1.2 Hemiselluloosat . . . . .	7
2.1.3 Ligniini . . . . .	11
2.1.4 Uuteaineet . . . . .	16
2.1.5 Epäorgaaniset aineet . . . . .	17
<b>3 Rikkivapaat esikäsittelymenetelmät</b>	<b>18</b>
3.1 Happoesikäsittely . . . . .	21
3.1.1 Laimeahappohydrolyysi . . . . .	24
3.1.2 Väkevähappohydrolyysi . . . . .	25
3.2 Alkalinen esikäsittely . . . . .	26
3.2.1 Natriumhydroksidi . . . . .	31
3.2.2 Kalsiumhydroksidi . . . . .	32
3.2.3 Natriumkarbonaatti . . . . .	33
3.2.4 Ammoniakki . . . . .	34
3.3 Hydroterminen esikäsittely . . . . .	39
3.3.1 Kuumavesiuutto . . . . .	41
3.3.2 Höyryräjäytys . . . . .	42

3.3.3	Katalysoitu hydrotermien esikäsitteily . . . . .	43
3.4	Oksidatiiviset esikäsitteilyt . . . . .	43
3.4.1	Otsonolyysi . . . . .	44
3.4.2	Märkähapetus . . . . .	45
3.4.3	Happi / Happi-alkali . . . . .	45
3.4.4	Vetyperoksidi / Alkali-Peroksidi . . . . .	47
3.5	Organosolv . . . . .	49
3.5.1	Alkoholit . . . . .	51
3.5.2	Orgaaniset hapot . . . . .	54
3.6	Ioninesteet . . . . .	55
3.7	Syväeutektitiset liuottimet . . . . .	57
<b>4</b>	<b>Biomassan kemiallinen kuidutus</b>	<b>60</b>
4.1	Rikkivapaa alkalinen kuidutus . . . . .	62
4.1.1	Soodakuidutus . . . . .	64
4.1.2	Soodakuidutus AQ-additiiveilla . . . . .	75
4.1.3	Sooda-O <sub>2</sub> -kuidutus (Happi-alkalidelignifikaatio) . . . . .	80
4.1.4	Muita alkalisia kuidutusmenetelmiä . . . . .	86
4.2	Organosolv . . . . .	87
4.2.1	Alkoholipohjainen organosolv-kuidutus . . . . .	94
4.2.2	Orgaaniset hapot organosolv-kuidutuksessa . . . . .	97
<b>5</b>	<b>Kokeellinen osuus</b>	<b>101</b>
5.1	Näytteet . . . . .	101
5.2	Analyttiset määritykset . . . . .	102
5.2.1	Reagenssit . . . . .	102
5.2.2	Ligniininipitoisuus . . . . .	102
5.2.3	Ligniinin moolimassajakauma . . . . .	103

5.2.4	Haihtuvat hapot . . . . .	103
5.2.5	Hydroksihapot . . . . .	104
5.3	Tulokset ja tarkastelu . . . . .	106
5.3.1	Esikäsittelyjen hydrolysaatit . . . . .	106
5.3.1.1	Ligniinipitoisuus . . . . .	106
5.3.1.2	Ligniinin painokeskimääräinen moolimassa ja polydispersiteetti . . . . .	108
5.3.1.3	Haihtuvat hapot . . . . .	113
5.3.1.4	Hydroksihapot . . . . .	117
5.3.2	Soodakeiton mustalipeät . . . . .	122
5.3.2.1	Ligniinipitoisuus . . . . .	122
5.3.2.2	Ligniinin painokeskimääräinen moolimassa ja polydispersiteetti . . . . .	124
5.3.2.3	Haihtuvat hapot . . . . .	130
5.3.2.4	Hydroksihapot . . . . .	135
<b>6</b>	<b>Yhteenveto</b>	<b>141</b>
	<b>Lähteet</b>	<b>145</b>
	<b>Liitteet</b>	<b>164</b>

## Käytetyt lyhenteet

Lyhenne	Selitys	Selitys (engl.)
2-MAQ	2-metyyliantrakinoni	2-methylantraquinone
4-O-Me- $\alpha,\beta$ -GlcU	4-O-metyyli- $\alpha,\beta$ -glukuronihappo	4-O-methyl- $\alpha,\beta$ -glucuronic acid
$\alpha$ -D-Araf	$\alpha$ -D-arabinofuranoosi	$\alpha$ -D-arabinofuranose
$\alpha$ -D-Galp	$\alpha$ -D-galaktopyranoosi	$\alpha$ -D-galactopyranose
$\alpha$ -D-GalpU	$\alpha$ -D-Galakturonihappo	$\alpha$ -D-galacturonic acid
$\alpha$ -L-Araf	$\alpha$ -L-arabinofuranoosi	$\alpha$ -L-arabinofuranose
$\alpha$ -L-Arap	$\alpha$ -L-arabinopyranoosi	$\alpha$ -L-arabinopyranose
$\alpha$ -L-Fucp	$\alpha$ -L-fukopyranoosi	$\alpha$ -L-fucopyranose
$\alpha$ -L-Rhap	$\alpha$ -L-ramnopyranoosi	$\alpha$ -L-rhamnopyranose
$\beta$ -D-GalpU	$\beta$ -D-galakturonihappo	$\beta$ -D-galacturonic acid
$\beta$ -D-Glcp	$\beta$ -D-glukopyranoosi	$\beta$ -D-glucopyranose
$\beta$ -D-GlcpU	$\beta$ -D-glukuronihappo	$\beta$ -D-glucuronic acid
$\beta$ -D-Manp	$\beta$ -D-mannopyranoosi	$\beta$ -D-mannopyranose
$\beta$ -D-Xylp	$\beta$ -D-ksylopyranoosi	$\beta$ -D-xylopyranose
$\beta$ -L-Araf	$\beta$ -L-arabinofuranoosi	$\beta$ -L-arabinofuranose
AA	Vedetön ammoniakki	Anhydrous Ammonia
AFEX	Ammoniakkiräjätys	Ammonia Fiber Explosion
AHP	Alkali-vetyperoksidi	Alkaline Hydrogen Peroxide
AHQ	Antrahydrokinoni	Anthrahydroquinone
AIL	Aproottinen ionineste	Aprotic Ionic Liquid
AP	Alkalinen peroksidi	Alkaline Peroxide
Ara	Arabinoosi	Arabinose
ARP	Ammoniakkikiertoperkolaatio	Ammonia Recycle Percolation
AQ	Antrakinoni	Anthraquinone
BSTFA	<i>N,O</i> -bis(trimetyylisilyyli)-trifluoroasetamidi	<i>N,O</i> -Bis(trimethylsilyl)-trifluoroacetamide
CSF	Yhdistettu ankaruustekijä	Combined Severity Factor
CML	Yhdistetty välilamelli	Compound Middle Lamella
DES	Syväeutectinen liuotin	Deep Eutectic Solvent
DiMAQ	2,6/7-dimetyyliantrakinoni	2,6/7-dimethylantraquinone
DP	Polymeraatioaste	Degree of Polymerization
DTPA	Dietyleenitriamiinipentaetikka-happo	Diethylenetriaminepentaacetic acid



EA	Ammoniakkiiutto	Extractive Ammonia
EDTA	Etyleenidiamiinitetraetikka- happo	Ethylenediaminetetraacetic acid
FF	Furfuraali	Furfural
FID	Liekki-ionisaatiodektrori	Flame-Ionization Detector
G (-ligniini)	Guajasyyli (-ligniini)	Guaiacyl (Lignin)
Gal	Galaktoosi	Galactose
GC	Kaasukromatografia	Gas Chromatography
GPC	Geelipermeaatiokromatografia	Gel Permeation Chromatography
H	<i>p</i> -Hydroksifenyyl yksikkö	<i>p</i> -Hydroxyphenyl Unit
HBA	Vetysidoksen vastaanottaja	Hydrogen Bond Acceptor
HBD	Vetysidoksen luovuttaja	Hydrogen Bond Donor
HexA	Heksenuronihappo	Hexenuronic acid
HMF	Hydroksimetyylifurfuraali	Hydroxymethylfurfural
HPLC	Korkean erotuskyvyn neste- kromatografia	High Performance Liquid Chromatography
HWE	Kuumavesiuutto	Hot-Water Extraction
IL	Ionineste	Ionic Liquid
Ksyl	Ksyloosi	Xylose
LCC	Ligniini–hiilihydraattikompleksi	Lignin–Carbohydrate Complex
LHC	Ligniini–hemiselluloosakompleksi	Lignin–Hemicellulose Complex
LHW	Neste-kuumavesi	Liquid Hot-Water
LLA	Vähänesteinen ammoniakki	Low-Liquid Ammonia
LMAA	Vähäkosteinen vedetön ammoniakki	Low-Moisture Anhydrous Ammonia
Man	Mannoosi	Mannose
<i>ML</i>	Välilamelli	Middle Lamella
MMD	Moolimassajakauma	Molar Mass Distribution
$\bar{M}_n$	Lukukeskimääräinen moolimassa	Number Average Molar Mass
MS	Massaspektrometria	Mass Spectrometry
MSD	Massaselektiivinen detektrori	Mass Selective Detector
$\bar{M}_w$	Painokeskimääräinen moolimassa	Weight Average Molar Mass
MWL	Jauhettu ligniini	Milled Wood Lignin
NAEM	Neutraali maa-alkalimetalli	Neutral Alkali Earth Metal
ODiMAQ	Oktahydro-2,6/7- dimetyliantrakinoni	Octahydro-2,6/7- dimethylantraquinone
<i>P</i>	Primäärinen solukerros	Primary Cell Wall
PDA	Fotodiodirividetektor	Photodiode Array Detector
PIL	Proottinen ionineste	Protic Ionic Liquid

PHWE	Paineistettu-kuumavesi (uutto)	Hot-Compressed Water/ Pressurized Hot-Water Extraction
R <sub>0</sub>	Ankaruustekijä	Severity Factor
Ram	Ramnoosi	Rhamnose
Ref	Referenssi	Reference
RTIL	Huoneenlämpöinen ionineste	Room Temperature Ionic Liquid
S	Sekundäärinen solukerros	Secondary Cell Wall
S (-ligniini)	Syringyyli (-ligniini)	Syringyl (Lignin)
SAA	Ammoniakkiliotus	Soaking in Aqueous Ammonia
SK	Soodakeitto	Soda Cooking
TBAH	Tetra-n-butyyl- ammonium- hydroksidi	Tetra-n-butylammonium hydroxide
TMAH	Tetrametyyliammonium- hydroksidi	Tetramethylammonium hydroxide
TMCS	Trimetyylikloorisilaani	Trimethylchlorosilane
UHQ	Ultrapuhdas	Ultra High Quality
UV/Vis	Ultravioletti / näkyvä (valo)	Ultraviolet / Visible
W	Kyhmykerros	Warty Layer

# 1 Johdanto

Kiinnostus energiaa, polttoaineita ja kemikaaleja tuottavia uusiutuvia raaka-aineita kohtaan on kasvanut viimeisten vuosikymmenten ajan.<sup>1</sup> Fossiilisten polttoainevarantojen ehtyminen, kasvava huoli ilmaston lämpenemisestä sekä lisääntyvä energia- ja materiaaliterve, ovat johtaneet uusien puhtaampien, ympäristöystävällisempien, turvallisempien ja kestävämpien raaka-ainekorvikkeiden etsimiseen ja tutkimiseen.<sup>2,3</sup>

Selluloosasta, hemiselluloosasta ja ligniinistä ("lignoselluloosa") sekä uuteaineista pääosin koostuva biomassa on osoittanut suurta potentiaalia fossiilisten raaka-aineiden vaihtoehtona, sen ollessa on edullinen, uusiutuva, laajalti saatavilla oleva ja ympäristöystävällinen.<sup>4,5</sup> Edellä mainittujen komponenttien pitoisuudet vaihtelevat biomassatyyppin mukaan, ja siitä riippuen niitä voidaan soveltaa esimerkiksi paperin, kemikaalien, polymeerien ja polttoaineiden tuotannossa.<sup>2,4</sup>

Biomassan täyden potentiaalin hyödyntämiseksi sen komponentit tulee erottaa toisistaan.<sup>4,6</sup> Tämä on saavutettavissa esimerkiksi erilaisin kemiallisin menetelmin, kuten muun muassa kuidutuksen tai hydrolyysin avulla, jonka valinta tehdään lopulta lähtöaineen ja halutun lopputuloksen perusteella. Esimerkiksi siinä missä hydrolyysin tavoitteena on erottaa hemiselluloosa biomassasta, on kuidutuksena tavoitteena tuottaa selluloosapitoista materiaalia esimerkiksi paperintuotantoa tai biosynteesiä varten.

Selluloosan ja hemiselluloosan voimakkaiden ligniinin kanssa tapahtuvien vuorovaiikutusten vuoksi, esimerkiksi kuidutusta, entsymaattista hydrolyysiä tai fermentaatiota edeltävä biomassan esikäsittely voi olla suotavaa.<sup>2,5</sup> Esikäsittelyn avulla voidaan muun muassa osittain poistaa/liuottaa biomassan sisältämää ligniiniä ja hemiselluloosaa, vähentää selluloosan kiteisyyttä sekä kasvattaa biomassan huokoisuutta, reaktiivisuutta ja mahdollisten sivutuotteiden muodostumista. Kemiallisen kuidutusprosessin aikana suuri osa huono-lämpöarvoisesta hemiselluloosasta kuitenkin liukenee ligniinin ohella keittoliuokseen, joka myöhemmin poltettaisiin, mistä johtuen esikäsittelyjen yhteydessä tapahtuva hemiselluloosan liukeneminen ja talteenotto on myös tärkeä vaihe. Tällöin polttamisen sijaan, esikäsittelyn yhteydessä muodostunutta ligniiniä ja hemiselluloosaa sisältää hydrolysaattia voidaan edelleen hyödyntää muun muassa erilaisten kemikaalien valmistukseen.<sup>2,7</sup> Yleisesti voidaankin todeta biojalostuksen kokonaistavoitteena olevan biomassan arvon maksimointi, ja vastavuoroisesti sen yhteydessä muodostuneen jättemäärän minimointi.<sup>2</sup>

Muun muassa erilaisista ympäristöongelmista ja talousnäkemyksistä johtuen, kiinnostus rikkiä käyttävien menetelmien (esim. sulfaatti) korvaamiseksi rikkivapailla menetelmillä on kasvanut.<sup>8,9</sup> Tämän lisäksi rikkivapaat menetelmät ovat tärkeitä erilaisten rikittömien biopohjaisten sivutuotteiden talteenotossa ja materiaalien tuotannossa.<sup>10,11</sup>

Tämän tutkielman tarkoitus oli tarkastella laajamittaisesti erilaisia puun ja muun biomassan rikkivapaita jalostusmenetelmiä. Kirjallisuuskatsauksessa perehdyttiin aluksi erilaisiin kemiallisiin esikäsittelymenetelmiin ja myöhemmin erilaisiin kemiallisiin kuidutusmenetelmiin. Kokeellisessa osuudessa analysoitiin alkalisen (vetyperoksidi) esikäsittelyn hydrolysaatteja sekä soodakeiton jälkeisiä mustalipeänäytteitä ja määritettiin niiden kemiallista koostumusta.

## 2 Puun rakenne ja kemiallinen koostumus

Puut ovat monivuotisia siemenkasveja, jotka voidaan jakaa kahteen ryhmään – havupuihin ja lehtipuihin.<sup>12</sup> Ne ovat levinneet laajasti maapallon ympäri, ja niistä tunnetaan noin 1 000 havupuulajia ja noin 30 000–35 000 lehtipuulajia. Puiden päärakenteeseen kuuluvat juuri, kanto, varsi, latva, oksat, kaarna sekä lehdet tai neulaset. Puun poikkeileikkausrakenne pitää sisällään – sisältä ulospäin tarkasteltaessa – ytimen, sydänpuun, pintapuun, nilan, sisäkuoren ja ulkokuoren.

Puut ovat kemiallisilta, fysikaalisilta ja anatomisilta ominaisuuksiltaan anisotrooppisia.<sup>12</sup> Ne koostuvat erilaisista puusoluista, jotka antavat puulle ominaisen rakenteen ja ominaisuudet. Puusolut voidaan yleisesti jakaa pitkiin ja kapeisiin prosenkyymisoluihin (suippusolu) sekä lyhyihin ja suorakulmaisiiin parenkyymisoluihin (tylppysolu). Solun tyypistä riippuen ne voivat olla joko horisontaalisesti tai vertikaalisesti orientoituneita ja toimia joko puun mekaanisena tukena, osallistua puun vedenkuljetukseen tai ottaa osaa metaboliaan.

Puusolut, kuidut, ovat kemiallisesti heterogeenisiä ja muodostuvat pääasiassa selluloosan, hemiselluloosan ja ligniinin muodostamasta polymeerimatriisista.<sup>12</sup> Edellä mainitun lisäksi ne sisältävät pieniä määriä uuteaineita, vesiliukoisia orgaanisia yhdisteitä, epäorgaanisia yhdisteitä sekä myös erilaisia tyypipitoisia yhdisteitä, kuten proteiineja. Solujen jakautuminen ja niiden kemiallinen koostumus vaihtelee puulajien ja puun eri rakenneosien välillä sekä myös puun rakenneosissa.

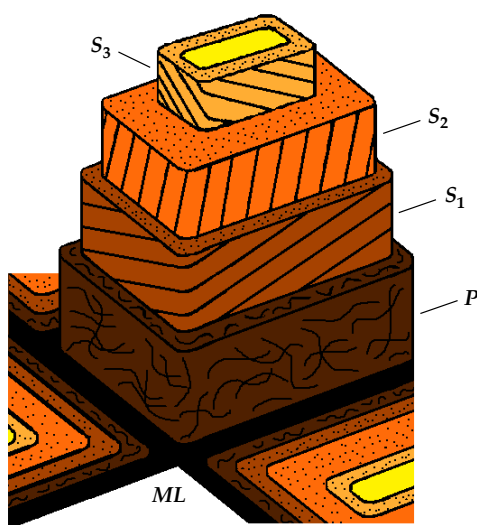
Havupuut koostuvat pääosin pitkistä (1,4–6 mm) ja kapeista (20–50 µm) vertikaalisesti orientoituneista kuitumaisista prosenkyymisoluihin, trakeideista (90–95 %) sekä suorakulmaisista ja lyhyistä (0,01–0,16 mm) horisontaalisesti orientoituneista parenkyymisoluihin, sädesoluista (5–10 %).<sup>12</sup>

Siinä missä havupuut koostuvat enimmäkseen kuitumaisista trakeideista, lehtipuut koostuvat puolestaan monipuolisemmin eri solutyypeistä.<sup>12</sup> Noin 55 % lehtipuusta koostuu erilaisista lyhyistä kuitumaisista soluista (0,4–1,6 mm; vertikaalisia); 30 % kuolleista, lyhyistä (0,2–0,6 mm) ja leveydeltään vaihtelevista (10–300 µm), ontoista

ja reikäisistä, vettä ja ravinteita juuresta ylöspäin johtavista putkilosoluista (vertikaalisia; "vessel elements") ja loput erilaisista lyhyistä ( $< 0,1$  mm) ja kapeista ( $< 30$   $\mu\text{m}$ ) parenkyymisoluihin (vertikaalisia tai horisontaalisia).

Puusolu ovat rakenteeltaan kerroksittainen.<sup>12</sup> Puusolun kerrokset voidaan jakaa ohueen primääriseen ( $P$ ) ja paksuun sekundääriseen ( $S$ ) solukerrokseen. Soluseinän pienenimpiä rakenneosia – selluloosaosia – ovat ns. alkeisfibrillit (leveys noin  $3,5$   $\mu\text{m}$ ). Alkeisfibrillit järjestäytyvät mikrofibrilleiksi (leveys  $5$ – $30$   $\mu\text{m}$ ), jotka puolestaan yhdistyvät muodostaen fibrillejä ja lamelleita. Sekundäärinen soluseinä voidaan edelleen jakaa ulkokerrokseen ( $S_1$ ), keskikerrokseen ( $S_2$ ) ja sisäkerrokseen ( $S_3$ ), jotka eroavat toisistaan mikrofibrillien orientaatioltaan sekä kemialliselta koostumukseltaan. Puusolut sitoutuvat toisiinsa välilamellin ( $ML$ ; "Middle Lamella") avulla. Välilamellia on vaikea erottaa kahden solun kummastakaan primääriseinästä, joten niiden yhdistelmästä käytetään myös nimeä "yhdistetty välilamelli" ( $CML$ ; "Compound Middle Lamella").

Mikrofibrillit sisältävät kiteisiä alueita ja ovat suuntautuneet eri tavalla kuidun eri kerroksissa, mikä vaikuttaa merkittävästi kuitujen fysikaalisiin ominaisuuksiin.<sup>12</sup> Ne kiertyvät spiraalimaisesti ("helix") oman akselinsa ympäri, joko vasen- ( $S$ -helix) tai oikeakätisesti ( $Z$ -helix). Uloimmassa ( $S_1$ ) kerroksessa mikrofibrillit ovat suuntautuneet sekä oikea- että vasenkätisesti.  $S_2$  kerroksessa mikrofibrillit ovat jyrkästi oikeakätisesti suuntautuneita.  $S_2$  kerros kontrolloi solun paksuutta ja vaikuttaa suuresti solun fysikaalisiin ominaisuuksiin.  $S_3$  kerroksessa mikrofibrillit ovat suuntautuneet hieman kaltevasti. Joissain tapauksissa  $S_3$  kerrosta kutsutaan kyhmykerrokseksi ( $W$ ; "Warty Layer"). Kuvassa 1 on esitetty tyypillinen puusolun rakenne ja taulukossa 1 tyypillisten puukuitujen soluseinämien keskimääräiset paksuudet ja solukerroksien mikrofibrillien kulmat.



Kuva 1. Esimerkki puusolun rakenteesta. (muok.)<sup>13</sup>

Taulukko 1. Soluseinämiä paksuudet ja mikrofibrillien kulmat tyypillisissä puukuiduissa (muok.)<sup>12</sup>

Kerros <sup>a</sup>	Paksuus (µm)	Kulma	Lamellit
<i>P</i>	0,05–0,1	-	-
<i>S</i> <sub>1</sub>	0,1–0,3	50–70	3–6
<i>S</i> <sub>2</sub>	1–8	5–30	30–150
<i>S</i> <sub>3</sub>	< 0,1	60–90	< 6
<i>ML</i>	0,2–1,0	-	-

<sup>a</sup> *P* on primääriseinä, *S*<sub>1</sub> on sekundääriseinän ulkokerros, *S*<sub>2</sub> keskikerros ja *S*<sub>3</sub> sisäkerros ja *ML* on välilamelli.

## 2.1 Puun kemiallinen koostumus

Puut ja muut biomassat muodostuvat pääosin kolmesta pääkomponentista – selluloosasta, hemiselluloosasta ja ligniinistä – sekä lisäksi pienin määrin muista aineista, kuten esimerkiksi tärkkelyksestä, pektiinistä, erilaisista proteiineista, erilaisista uuteaineista ja epäorgaanisista aineista.<sup>12–14</sup> Puun kuiva-aine koostuu keskimäärin 65–80 % hiilihydraateista – selluloosasta (40–45 %) ja hemiselluloosasta (25–35 %) – noin 20–30 % ligniinistä ja noin 5 % erilaisista uuteaineista. Edellä mainitut pitoisuudet vaihtelevat niin lehti- ja havupuiden, kuten myös puu- ja ei-puuperäisten biomassojen välillä. Taulukossa 2 on vertailtu havu- ja lehtipuiden sekä ei-puuperäisen biomassan tyypillisiä kemiallisia koostumuksia.

Taulukko 2. Kuidutukseen käytettävien havu- ja lehtipuiden, sekä ei-puuperäisten raaka-aineiden tyypilliset kemialliset koostumukset (%-kuiva-aineesta) (muok.)<sup>12</sup>

Aine	Havupuut	Lehtipuut	Ei-puuperäiset raaka-aineet
Selluloosa	40–45	40–45	30–45
Hemiselluloosat	25–30	30–35	20–30
Ligniini	25–30	20–25	10–25
Muut	< 5	< 5	
Uuteaineet	2–5	2–5	5–15
Proteiinit	< 0,5	< 0,5	5–10
Epäorgaaniset	0,1–1	0,1–1	0,5–10

Selluloosa, hemiselluloosa ja ligniini eivät ole jakautuneet tasaisesti puusoluihin.<sup>12,15</sup> Niiden suhteelliseen osuuteen vaikuttavat muun muassa puun ikä, laji, morfologinen alue. Puiden kasvaessa solujen ja niiden morfologisten alueiden kemialliset koostumukset muuttuvat. Esimerkiksi nuoren puun välilamelli koostuu enimmäkseen pektiiniaineista, mutta puun kasvaessa se muuttuu ligniinipitoisemmaksi. Välilamellialueen

ligniipitoisuuden on havaittu olevan pienempi lehtipuilla kuin havupuilla. Selluloosa, hemiselluloosa ja ligniini ovat jakautuneet eri tavalla myös eri soluissa (taulukko 3). Lisäksi on viitteitä siitä, että ksylaanipitoisuus on suurempi havu- ja lehtipuiden sädeparenkyymisoluuissa kuin trakeideissa ja kuiduissa. Pääkomponenttien suhteellisia osuuksia ja jakautumista havupuun trakeidin soluseinässä on esitetty taulukoissa 4 ja 5. Taulukosta 4 nähdään esimerkiksi ligniinin suhteellinen osuuden olevan suuri yhdistetyssä välilamellisissa ( $ML + P$ ). Kerroksen ohuuden vuoksi kuitenkin vain pieni osa kokonaisligniinin määrästä sijaitsee tässä kerroksessa.

Taulukko 3. Männyn sädesolujen ja trakeidien kemiallinen koostumus (muok.)<sup>15</sup>

Aine	Sädesolut (%)	Trakeidit (%)
Ligniini	40	28
Selluloosa	35	42
Galaktoglukomannaani	9	20
1,3-Glukaani	2	-
Galaktaani	"Hiven"	"Hiven"
Glukuronoarabinoksylaani	11	8
Pektiini	2	1
Muut hiilihydraatit	1	1

Taulukko 4. Havupuun trakeidien pääkomponenttien suhteelliset massaosuudet soluseinässä (%-kuiva-aineesta) (muok.)<sup>12</sup>

Aine	Morfologinen alue	
	( $ML + P$ ) <sup>a</sup>	( $S_1 + S_2 + S_3$ ) <sup>b</sup>
Ligniini	65	25
Hiilihydraatit	35	75
Selluloosa	12	45
Ksylaani	5	10
Glukomannaani	3	20
Muut <sup>c</sup>	15	< 1

<sup>a</sup> ( $ML + P$ ) tarkoittaa yhdistettyä välilamellia;  $ML$  on välilamelli ja  $P$  on primääriseinä.

<sup>b</sup> ( $S_1 + S_2 + S_3$ ) tarkoittaa yhdisteen sekundääriseinää;  $S_1$  on sekundääriseinän ulkokerros,  $S_2$  keskikerros ja  $S_3$  sisäkerros.

<sup>c</sup> Pääasiassa pektiinejä.

Taulukko 5. Havupuun trakeidien pääkomponenttien jakautuminen soluseinässä (%– kokonaismäärästä) (muok.)<sup>12</sup>

Aine	Morfologinen alue	
	( <i>ML + P</i> ) <sup>a</sup>	( <i>S</i> <sub>1</sub> + <i>S</i> <sub>2</sub> + <i>S</i> <sub>3</sub> ) <sup>b</sup>
Ligniini	21	79
Hiilihydraatit	5	95
Selluloosa	3	97
Ksylaani	5	95
Glukomannaani	2	98
Muut <sup>c</sup>	75	25

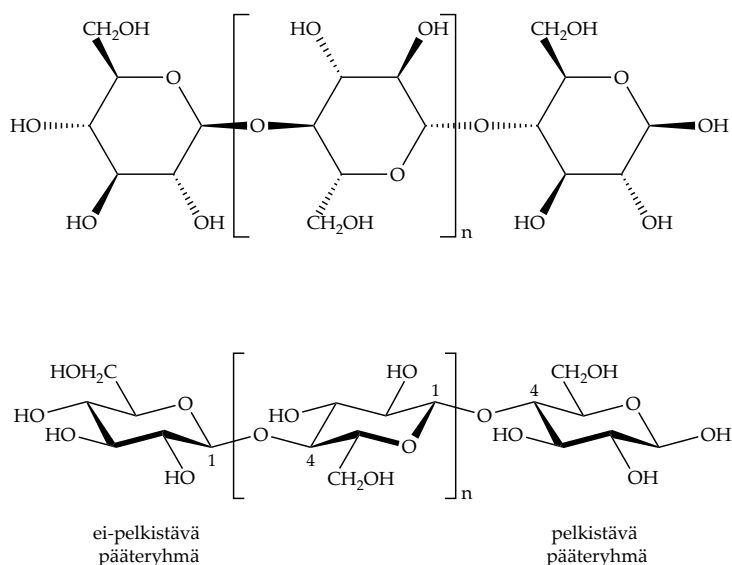
<sup>a</sup> (*ML + P*) tarkoittaa yhdistettyä välilamellia; *ML* on välilamelli ja *P* on primääriseinä.

<sup>b</sup> (*S*<sub>1</sub> + *S*<sub>2</sub> + *S*<sub>3</sub>) tarkoittaa yhdisteen sekundääriseinää; *S*<sub>1</sub> on sekundääriseinän ulkokerros, *S*<sub>2</sub> keski-kerros ja *S*<sub>3</sub> sisäkerros.

<sup>c</sup> Pääasiassa pektiinejä.

### 2.1.1 Selluloosa

Selluloosa on maailman runsain ja tärkein biopolymeeri.<sup>12</sup> Sitä syntyy ja tuhoutuu vuosittain noin 10<sup>11</sup> tonnia. Rakenteeltaan selluloosa (kuva 2) on polydispergoitunut lineaarinen homopolysakkaridi, joka koostuu <sup>4</sup>C<sub>1</sub>-konformaation omaavista β-D-glukopyranoosiyksiköistä (β-D-Glcp; D-glukoosi), jotka ovat sitoutuneet toisiinsa (1 → 4)-glykosidisidoksilla.<sup>12,16</sup> <sup>4</sup>C<sub>1</sub>-konformaatioissa kaikki β-D-glukopyranoosiketjun substituentit (C<sub>1</sub>-OR, C<sub>2</sub>-OH, C<sub>3</sub>-OH, C<sub>4</sub>-OR ja C<sub>5</sub>-CH<sub>2</sub>OH) ovat orientoituneet ekvatoriaalisesti, minimoiden niiden väliset vuorovaikutukset ja tehden ketjusta erittäin stabiilin. β-D-glukopyranoosiketjun C<sub>1</sub>:n (C<sub>1</sub>-OH; "anomeerinen hydroksyyliiryhmä")



Kuva 2. Selluloosa. (muok.)<sup>12</sup>



hemiasetaalinen rakenne antaa selluloosalle pelkistäviä ominaisuuksia, kun taas ketjun toisessa päässä olevalla  $C_4-OH$  ("alkoholihydroksyyli-ryhmä") ei. Näin ollen selluloosalla on sekä pelkistävä ja ei-pelkistävä pääteryhmä.

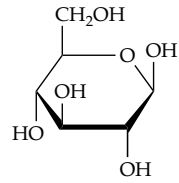
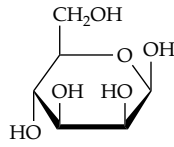
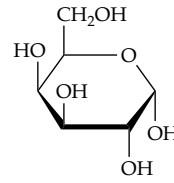
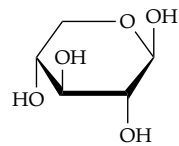
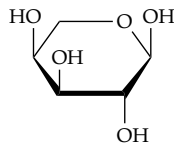
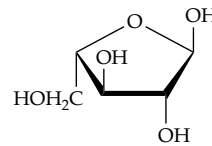
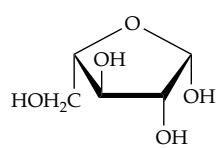
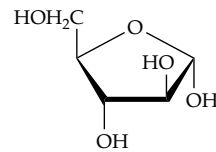
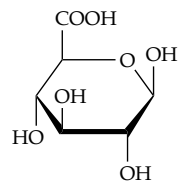
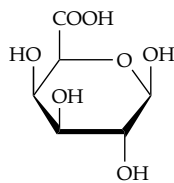
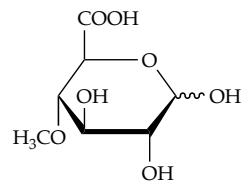
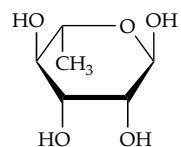
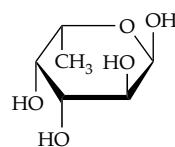
Selluloosan polymeeraatioaste (DP; "Degree of Polymerization"), moolimassa ja pituus vaihtelee raaka-aineen mukaan. Puun natiivin selluloosan DP on suurusluokaltaan noin 10 000, moolimassa noin 1,6 milj. g/mol ja pituus noin 5,2  $\mu m$ , kun taas esimerkiksi puuvillan selluloosan DP on noin 15 000, moolimassa noin 2,4 milj. g/mol ja pituus noin 7,7  $\mu m$ . Prosessoinnin, kuten esikäsitteilyn tai kuidutuksen, aikana selluloosan DP voi kuitenkin laskea reilusti, jopa 500–2 000:een.<sup>12,16,17</sup>

Selluloosalla on vahva taipumus molekyylin sisäisten sekä välisten vetysidosten muodostamiseen.<sup>12,16</sup> Sen johdosta selluloosamolekyylit aggregoituvat mikrofibrilleiksi, jotka muodostavat joko järjestäytyneitä, kiteisiä alueita tai vähemmän järjestäytyneitä, amorfisia alueita. Mikrofiibrillit kulkevat useiden kiteisten alueiden läpi ja aggregoituvat edelleen muodostaen soluseinän selluloosaa, jonka kiteisyysaste on noin 60–75 %. Korkean kiteisyyden vuoksi selluloosa liukenee vain harvoihin liuottimiin ja on kemiallisissa käsittelyissä melko inertti.

### 2.1.2 Hemiselluloosat

Hemiselluloosat ovat haaroittuneita, erilaisista monomeeriluokista – heksooseista (D-glukoosi, D-mannoosi ja D-galaktoosi), pentooseista (D-ksyloosi, L-arabinoosi ja D-arabinoosi), deoksiheksooseista (L-ramnoosi ja L-fukoosi) ja heksuronihapoista (4-O-metyyli-D-glukuronihappo, D-galakturonihappo ja D-glukuronihappo) – koostuvia amorfisia heteropolysakkarideja.<sup>12,14,16,18–20</sup> Edellä mainitut monomeerit ovat pääasiassa kuusijäsenisiä,  $\alpha$ - tai  $\beta$ -muotoisia, pyranoosirakenteita (kuva 3), jotka yhteen liittyessään muodostavat hemiselluloosan rungon. Amorfisuutensa ja alhaisen polymeeraatioasteensa (DP 50–300) vuoksi hemiselluloosan terminen ja kemiallinen stabiilisuus on selluloosaa heikompi. Tämän lisäksi hemiselluloosat ovat yleisesti selluloosaa alkaliuokoisempia, ja jotkin hemiselluloosat voivat olla joko kokonaan tai osin vesiliukoisia.

Hemiselluloosien kokonaismäärä ja eri rakenneyksiköiden suhteelliset osuudet sekä kemiallinen koostumus vaihtelevat erilaisten raaka-aineiden välillä.<sup>12,14,16,18–20</sup> Esimerkiksi havupuut sisältävät pääosin galaktoglukomannaania (15–20 %) ja arabinoglukuronoksyylaania (5–10 %), kun taas lehtipuut sisältävät enimmäkseen glukuronoksyylaania (20–30 %) ja glukomannaania (< 5 %). Hemiselluloosien rakenneyksiköiden osuuksia eri havu- ja lehtipuissa on esitetty taulukossa 6.

**Heksoosit** $\beta$ -D-Glcp $\beta$ -D-Manp $\alpha$ -D-Galp**Pentoosit** $\beta$ -D-Xylp $\alpha$ -L-Arap $\alpha$ -L-Araf $\beta$ -L-Araf $\alpha$ -D-Araf**Heksuronihapot** $\beta$ -D-GlcpU $\beta$ -D-GalpU4-O-Me- $\alpha,\beta$ -D-GlcpU**Deoksiheksoosit** $\alpha$ -L-Rhap $\alpha$ -L-FucpKuva 3. Hemiselluloosien monosakkaridisyksiköitä. (muok.)<sup>12</sup>

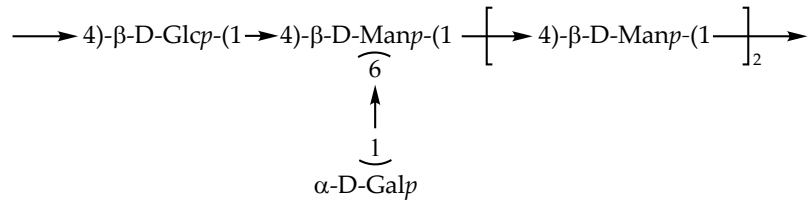
Taulukko 6. Havu- ja lehtipuiden hemiselluloosien rakenneyksiköiden osuuksia (pois lukien glukoosi) (muok.)<sup>20</sup>

Laji	Rakenneyksikkö						
	Man (%)	Ksyl (%)	Gal (%)	Ara (%)	Ram (%)	Uronihappo (%)	Asetyloitu (%)
<b>Havupuut</b>							
Palsamipihta ( <i>Abies balsamea</i> )	10	5,2	1,0	1,1	-	4,8	1,4
Euroopanlehtikuusi ( <i>Larix decidua</i> )	11,5	5,1	6,1	2,0	-	2,2 <sup>a</sup>	-
Metsäkuusi ( <i>Picea abies</i> )	13,6	5,6	2,8	1,2	0,3	1,8 <sup>a</sup>	-
Mustakuusi ( <i>Picea mariana</i> )	9,4	6,0	2,0	1,5	-	5,1	1,3
Strobusmänty ( <i>Pinus strobus</i> )	8,1	7,0	3,8	1,7	-	5,2	1,2
Metsämänty ( <i>Pinus sylvestris</i> )	12,4	7,6	1,9	1,5	-	5,0	1,6
Kanadanhemlokki ( <i>Tsuga canadensis</i> )	10,6	3,3	1,8	1,0	-	4,7	1,4
<b>Lehtipuut</b>							
Punavaahtera ( <i>Acer rubrum</i> )	3,3	18,1	1,0	1,0	-	4,9	3,6
Rauduskoivu ( <i>Betula verrucosa</i> )	3,2	24,9	0,7	0,4	0,6	3,6 <sup>a</sup>	-
Euroopanpyökki ( <i>Fagus sylvatica</i> )	0,9	19,0	1,4	0,7	0,5	4,8 <sup>a</sup>	-
Lehtosaarni ( <i>Fraxinus excelsior</i> )	3,8	18,3	0,9	0,6	0,5	6,0	-
Amerikanhaapa ( <i>Populus tremuloides</i> )	3,5	21,1	1,1	0,9	-	3,7	3,9
Valkojalava ( <i>Ulmus americana</i> )	3,4	15,1	0,9	0,4	-	4,7	3,0

<sup>a</sup> 4-O-metyyliglukuronihappo.

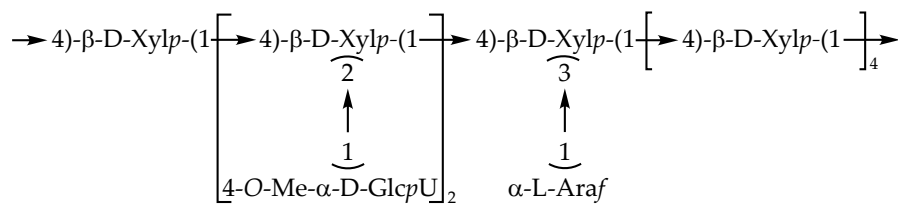
Havupuun galaktoglukomannaanin (kuva 4) lineaarinen runko on muodostunut (1→4)-liittyneistä β-D-glukopyranoosi- ja β-D-mannopyranoosiyksiköistä (β-D-Manp).<sup>12,16,20</sup> Rungon C<sub>2</sub>-OH:n ja C<sub>3</sub>-OH:n ryhmät ovat osittain asetyloituneita ja substituoituneita (1→6)-liittyneillä α-D-galaktopyranoosiyksiköillä (α-D-Galp). Galaktoosipitoisuutensa perusteella galaktoglukomannaanit voidaan jakaa kahteen eri fraktioon: galaktoosiköyhään (2/3 kokonaisglukomannaanista) ja galaktoosirikkaaseen (1/3 kokonaisglukomannaanista). Galaktoosiköyhässä fraktiossa galaktoosi:glukoosi:mannoosi-suhde on

0,1–0,2:1:3–4. Galaktoosirikkaassa fraktiossa vastaava suhde on puolestaan 1:1:3. Kummassakin fraktiossa asetyloituneiden ryhmien määrä on noin 6 %, mikä vastaa suurin piirtein yhtä asetyyliryhmää 3–4 heksoosiyksikköä kohden.



Kuva 4. Havupuun galaktoglukomannaani. (muok.)<sup>12</sup>

Arabinoglukuronoksyylaani (kuva 5) muodostuu pääosin (1→4)-liittyneistä β-D-ksylopyranoosiyksiköiden (β-D-Xylp) lineaarisesta rungosta.<sup>12,16,20</sup> Runko on kuitenkin osittain haaroittunut, koostuen osin myös (1→2)-liittyneistä 4-O-metyyli-α-D-glukuronihappo- (4-O-Me-α-D-GlcpU) ja (1→3)-liittyneistä α-L-arabinofuranoosisivuryhmistä (α-L-Araf) (1–2 sivuryhmää / molekyyli). Arabinoglukuronoksyylaanin tyypillinen arabinoosi:glukuronihappo:ksyloosi-suhde on 1:2:8.



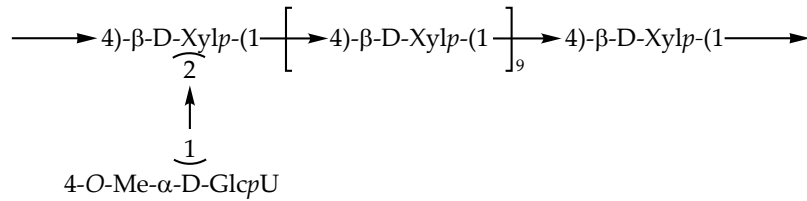
Kuva 5. Havupuun arabinoglukuronoksyylaani. (muok.)<sup>12</sup>

Lehtipuun glukomannaanin (kuva 6) rakenne on samankaltainen kuin havupuun galaktoglukomannaanin, paitsi se ei ole asetyloitunut eikä substituoitunut.<sup>12,16,20</sup> Tämän lisäksi sillä on suurempi glukoosi:mannoosi-suhde (1:1–2).



Kuva 6. Lehtipuun glukomannaani. (muok.)<sup>12</sup>

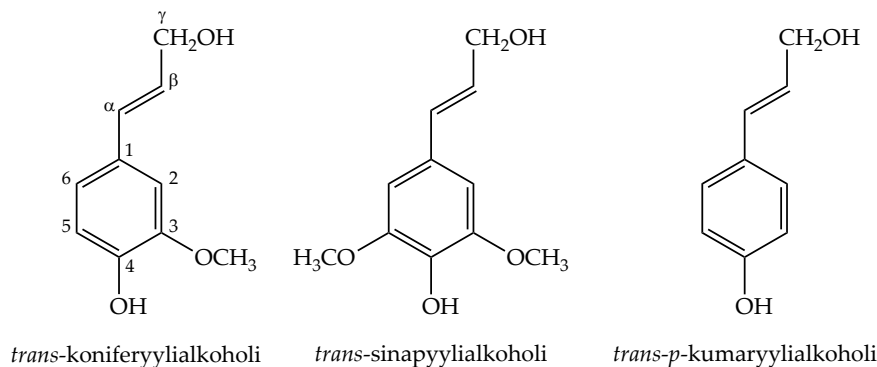
Lehtipuun glukuronoksyylaani (kuva 7) omaa samanlaisen rungon kuin havupuun arabinoglukuronoksyylaani, mutta sillä on merkittävästi vähemmän –ksyylaaniketjussa epätaasaisesti jakautuvia –uronihapposubstituentteja (2–3 /ksyylaanimolekyyli), eikä se sisällä arabinoosia.<sup>12,16,20</sup> Glukuronoksyylaanirungon ryhmät ovat osittain asetyloituneita C<sub>2</sub>–OH:ssa ja C<sub>3</sub>–OH:ssa, asetyyliryhmien pitoisuuden vaihdelta 8–17 % kokonaisyksilystä, vastaten noin 3,5–7,0 asetyyliryhmää kymmentä ksyloosiyksikköä kohden. Tämän lisäksi lehtipuun ksyylaani sisältää pieniä määriä L-ramnoosia (α-L-Rhap) ja galakturonihappoa (α-D-GalpU).



Kuva 7. Lehtipuun glukuronoksyylaani. (muok.)<sup>12</sup>

### 2.1.3 Ligniini

Ligniini on puusolujen kolmas ja maailman toiseksi runsain biopolymeeri.<sup>20</sup> Sen määrän maapallolla arvellaan olevan noin 300 gigatonnia.<sup>21</sup> Ligniini on erilaisista fenyylipropaniyyksiköistä, prekursoreista (*p*-hydroksisinnamyylialkoholit), koostuva amorfinen polymeeri.<sup>12,16,22,23</sup> Kolme yleisintä ligniinin prekursoria (kuva 8) ovat *trans*-koniferyylialkoholi (3-metoksi-4-hydroksisinnamyylialkoholi), *trans-p*-kumaryylialkoholi (4-hydroksisinnamyylialkoholi) ja *trans*-sinapyylialkoholi (3,5-dimetoksi-4-hydroksisinnamyylialkoholi). Puun hiilihydraateista poiketen, ligniini on rakenteeltaan hyvin epäsäännöllinen, mikä johtuu fenyylipropaniyyksiköiden epäsystemaattisesta sitoutumisesta toisiinsa. Ligniiniä voidaan pitää termoplastisena ja suurimoolimassaisena aineena, joka toimii puusolujen sidosaineena ja vahvistaa soluseinää.

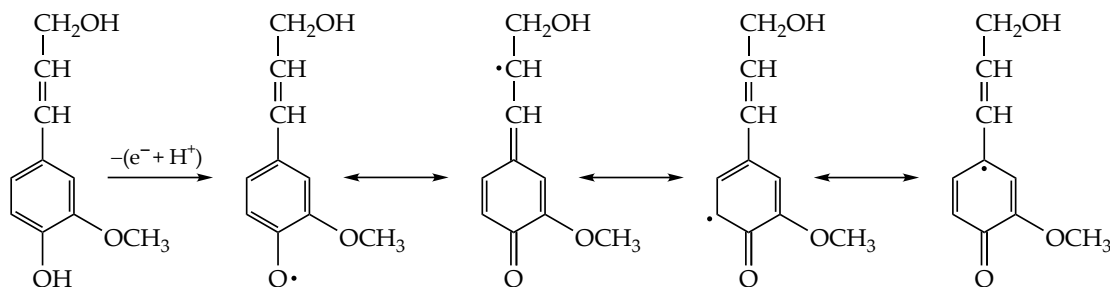


Kuva 8. Ligniinin prekursorit. (muok.)<sup>12</sup>

Ligniinin prekursorien pitoisuudet ja niiden suhteelliset osuudet vaihtelevat kasvilajeittain.<sup>12,16,18,20,22,23</sup> Ligniinit voidaankin yleisesti jakaa havupuun-, lehtipuun- ja ruoholigniiniin. Havupuuligniineitä kutsutaan usein guajasyyli-ligniineiksi (G-ligniini). Niistä pääosa (noin 90–95 %) koostuu *trans*-koniferyylialkoholin johdannaisista, guajasyyliyksiköistä (G; 4-hydroksi-3-metoksifenyylipropani), ja loput enimmäkseen *trans-p*-kumaryylialkoholin johdannaisista, *p*-hydroksifenyylisyksiköistä (H; 4-hydroksifenyylialkoholi). Lehtipuuligniinin muodostavien prekursorien, *trans*-koniferyylialkoholin ja *trans*-sinapyylialkoholin suhteelliset osuudet vaihtelevat, mutta yleensä noin 50 % lehtipuuligniinistä on peräisin *trans*-koniferyylialkoholin ja noin 50 % *trans*-sinapyylialkoholin johdannaisista, syringyyli-yksiköistä (S; 3,5-dimetoksi-4-hydroksifenyylialkoholi). Lehtipuuligniini-

nejä kutsutaan yleisesti guajasyyli–syringyyli-ligniineiksi (GS-ligniini). Ruoholigniinit luokitellaan myös guajasyyli–syringyyli-ligniineiksi, mutta lehtipuuligniineistä poiketen, niiden rakenteet sisältävät lisäksi *trans-p*-kumaryylialkoholin johdannaisia sekä joidenkin aromaattisten happojen, kuten *p*-kumariini- ja ferulahapon, jäänteitä (GSH-ligniini). ”Ei-puuperäisessä ligniinissä” noin 40 % on peräisin *trans*-koniferyylialkoholista ja noin 40 % *trans*-sinapyylialkoholista, lopun ollessa pääosin *trans-p*-kumaryylialkoholin johdannaisia. Edellä mainittujen G-, S- ja H-yksiköiden suhteelliset osuudet vaikuttavat muun muassa ligniinin kemialliseen reaktiivisuuteen.

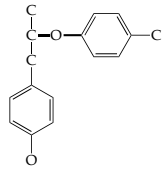
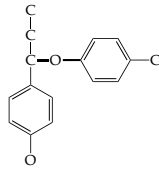
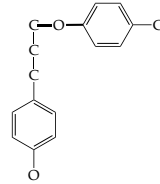
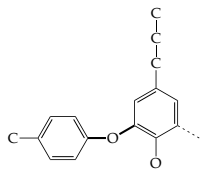
Ligniini voidaan yleisesti määritellä kolmen edellä mainitun prekursorin muodostamaksi polyfenoliseksi materiaaliksi, jota syntyy prekursorien entsyymikatalysoidun, elektroninsiirrosta alkunsa saavan, dehydrogenatiivisen polymeraation seurauksena.<sup>12,22–24</sup> Kyseinen biosynteesiprosessi sisältää useita  $\alpha,\beta$ -tyydyttymättömistä  $C_6C_3$ -prekursoreista muodostuvien (dehydrogenaatio) resonanssistabiilien fenoksiradikaalien hapettavia yhteenliittymis-/kytkentäreaktioita, mikä johtaa lopulta kolmiulotteisten makromolekyylien muodostumiseen. Kytkentäreaktioissa fenoksiradikaalit liittyvät toisiinsa satunnaisesti ja muodostavat edellä mainitun epäsäännöllisen, amorfisen rakenteen. Elektronimikroskoopilla tehdyt havainnot osoittavat ligniinipartikkelien olevan pääosin pallomaisia ja 10–100 nm kokoisia. Kuvassa 9 on havainnollistettu prosessin yhteydessä tapahtuvaa dehydrogenaatiota ja fenoksiradikaalien muodostumista, koniferyylialkoholia esimerkkinä käyttäen.



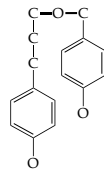
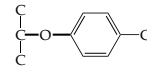
Kuva 9. Koniferyylialkoholin dehydrogenaatio ja siinä muodostuneet mesomeeriset radikaalit. (muok.)<sup>24</sup>

Ligniinin prekursorit voivat liittyä toisiinsa joko eetteri- (C–O–C), hiili–hiili- (C–C) tai esterisidoksin.<sup>12,16,22</sup> Noin kaksi kolmasosa prekursorien välisistä sidoksista on eetterisidoksia, joista yleisin sekä havu- että lehtipuissa on  $\beta$ -O-4. Erilaisten sidostyyppien esiintyminen vaihtelee ligniinin morfologisen sijainnin mukaan. Kuvassa 10 on esitetty edellä mainittujen sidostyyppien rakenteita ja taulukossa 7 niiden suhteellisia osuuksia.

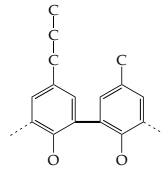
Ligniinit sisältävät erilaisia funktionaalisia ryhmiä, joiden pitoisuudet vaihtelevat sekä puulajien välillä että soluseinän sisällä.<sup>12</sup> Ligniinin sisältämiä funktionaalisia ryhmiä ovat fenolihydroksyyli-, alifaattiset hydroksyyli-, metoksyyli- ja karbonyyliryhmät.

**Eetterisidokset** $\beta$ -O-4 $\alpha$ -O-4 $\gamma$ -O-4

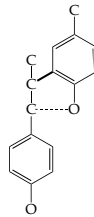
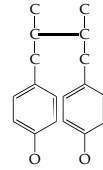
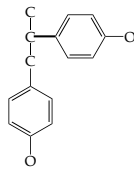
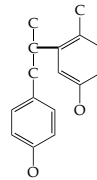
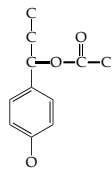
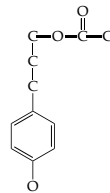
5-O-4

 $\gamma$ -O- $\alpha$ 

glyseroli 2-aryyleetteri

**Hiili-hiilisidokset**

5-5

 $\beta$ -5 $\beta$ - $\beta$  $\beta$ -1 $\beta$ -6**Esterisidokset** $\alpha$ -esteri $\gamma$ -esteriKuva 10. Erilaisia ligniiniyksiköiden välisiä sidoksia. (muok.)<sup>12</sup>

Taulukko 7. Havu- ja lehtipuuligniinin prekursorien sidostyypit ja niiden suhteelliset osuudet (muok.)<sup>12</sup>

Sidostyyppi	Osuus (%)
<b>Eetterisidokset</b>	
$\beta$ -O-4	40–60
$\alpha$ -O-4	5–10
$\gamma$ -O-4	< 5
5-O-4	5–10
$\gamma$ -O- $\alpha$	< 5
Glyseroli 2-aryylieetteri	< 5
<b>Hiili–hiilisidokset</b>	
5-5	5–20
$\beta$ -5	5–10
$\beta$ - $\beta$	< 5
$\beta$ -1	< 5
$\beta$ -6	< 5
<b>Esterisidokset</b>	
$\alpha$ -esteri	< 5
$\gamma$ -esteri	< 5

Taulukosta 8 nähdään havu- ja lehtipuuligniinin sisältävän vain suhteellisen vähän fenolihydroksyyliiryhmiä. Tämä johtuu siitä, että suuri osa fenolihydroksyyliiryhmistä muodostaa sidoksia viereisiin fenyylipropaniiksykoihin. Joissakin ligniineissä alkoholihydroksyyliiryhmät voivat olla esteröityjä esimerkiksi *p*-hydroksibentsoehapolla tai *p*-kumariinihapolla. Sun *et al.*<sup>25</sup> havaitsivat tutkimuksessaan suurimman osan (67,0–83,5 %) *p*-kumariinihaposta olevan esteröityneenä ligniinin sivuketjuun. Tämän lisäksi he havaitsivat ferulahapon olevan sitoutunut ligniinin sivuketjuun sekä eetteri- (51,6–68,3 %) että esterisidoksin (31,7–48,4 %), viitaten ferulahapon – mahdollisesti – muodostamiin, molekyylien sisäisiin sekä välisiin, esteri–eetteri-siltoihin ligniini-fragmenttien välillä.

Taulukko 8. Natiivin ligniinin funktionaaliset ryhmät havu- ja lehtipuissa (100:aa C<sub>6</sub>C<sub>3</sub>-yksikköä kohden) (muok.)<sup>12</sup>

Funktionaalinen ryhmä	Havupuut	Lehtipuut
Fenolinen hydroksyyli	20–30	10–20
Alifaattiset hydroksyyli	115–120	110–115
Metoksyli	90–95	140–160
Karbonyyli	20	15



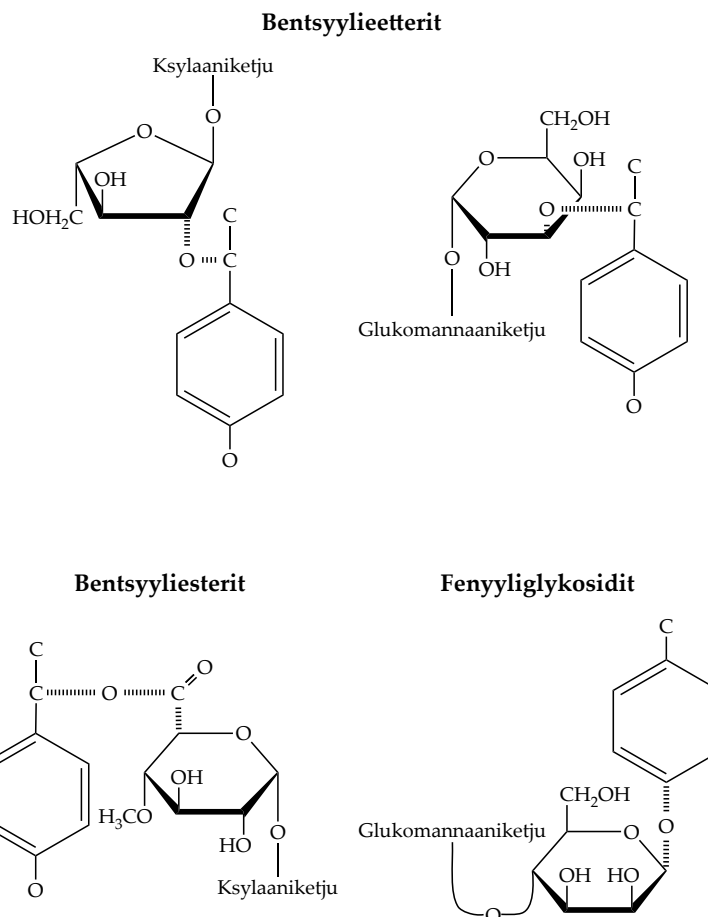
Ligniinin eristys puusta funktionaalisia ryhmiä muuttamatta on mahdotonta, mistä johtuen puun ligniinin todellista moolimassaa ei tiedetä.<sup>12</sup> Erilaisilla menetelmillä lasketut havupuun MWL ("Milled Wood Lignin") lukukeskimääräiset moolimassat ( $\bar{M}_n$ ) kuitenkin viittaavat ligniinin moolimassan olevan 15 000–20 000 g/mol ja polymeroitumisasteen 75–100, lehtipuiden vastaavien arvojen ollessa hieman pienemmät. Moolimassa vaikuttaa funktionaalisten ryhmien lisäksi suuresti ligniinin ominaisuuksiin, ja edelleen sen sovelluksiin.<sup>4</sup> Esimerkiksi metoksyyliryhmät vaikuttavat ligniinin lämpökapasiteettiin ( $C_p$ ) sekä lasitransitiolämpötilaan ( $T_g$ ). Metoksyyliryhmien määrän ollessa vähäinen, ligniinin  $C_p$  pienenee ja  $T_g$  kasvaa.

Ligniini ja hiilihydraatit vuorovaikuttavat läheisesti ja monimutkaisesti toistensa kanssa muodostaen ligniini–hiilihydraattikomplekseja (LCC; "Lignin–Carbohydrate Complex")<sup>4,12,26</sup> Niiden välistä vuorovaikutusta – niiden luonnetta ja ominaisuuksia – ei kuitenkaan vielä täysin ymmärretä, mutta yleisellä tasolla niiden voidaan sanoa liittyneen toisiinsa niin kemiallisesti kuin fysikaalisestikin. Ligniini on tyypillisesti sitoutunut hemiselluloosaan, muodostaen ligniini–hemiselluloosakomplekseja (LHC; "Lignin–Hemicellulose Complex"), mutta myös ligniinin ja selluloosan välisiä sidoksia on havaittu tutkimuksissa.<sup>27,28</sup> LCC:lla on suuri merkitys puun rakenteeseen, koska kaikki havupuun ligniiniryhmät, sekä 47–66 % lehtipuun ligniinifragmenteista, on sitoutuneena hiilihydraatteihin.<sup>4</sup>

LCC:t muodostuvat kahden pääprosessin seurauksena.<sup>26</sup> Ensimmäinen pääprosessi perustuu soluseinän fenoliyhdisteiden oksidatiiviseen yhteenliittymiseen. Esimerkiksi monolignoneiden polymeeraatiota, feruloitujen hiilihydraattien läsnäollessa, on kuvailtu tehokkaaksi hiilihydraattien liittymismenetelmäksi ligniiniverkoston. Toisessa pääprosessissa nukleofiiliset ryhmät liittyvät ligniinin oksidatiivisessa polymeeraatiossa muodostuneeseen tilapäiseen kinonimetidi-välituotteeseen.

LCC:t voivat muodostua muun muassa vetysidoksilla, van Der Waals -vuorovaikutuksilla sekä kovalenttisilla sidoksilla.<sup>12,26,29,30</sup> Kovalenttisten sidosten kolme päätyyppiä ovat: bentsyylietteri-, bentyyliesteri- ja fenyyliglykosididokset (kuva 11). Sidosten tyyppi vaikuttaa muun muassa sidoksen biologisiin, fysikaalisiin ja kemiallisiin ominaisuuksiin, kuten sidoksen alkali- ja happoresistenssiin. Esimerkiksi bentsyyliesterit ovat alkalisissa olosuhteissa labiileja, kun taas bentsyylietterit ja fenyyliglykosidit ovat stabiileja.<sup>29</sup> LCC:n kemialliseen stabiilisuuteen vaikuttaa sidoksen tyyppin lisäksi ligniinin kemiallinen rakenne sekä kompleksiin osallistuvat sakkaridiryhmät.<sup>12</sup>

Monet hemiselluloosat voivat osallistua LCC:ien muodostumiseen.<sup>12</sup> Näistä tyypillisimpiä ovat hemiselluloosan sivuryhmät: L-arabinoosi, D-galaktoosi sekä 4-O-metyyli- $\alpha$ -D-glukuronihappo, sekä hemiselluloosaketjujen pääteryhmät: D-ksyloosi ja D-mannoosi. Edellä mainitut ryhmät yhdistyvät ligniiniin todennäköisimmin fenyylipropaa-



Kuva 11. Ligniini–hiilihydraattikompleksien kovalenttisten sidosten päätyypit. (muok.)<sup>12</sup>

niyksiköiden  $\alpha$ -hiilen ( $C_\alpha$ ) kautta. Siltana toimivan 4-*O*-metyyli- $\alpha$ -*D*-glukuronihapon kautta muodostuva esterisidos ksylaaniin pilkkoutuu helposti alkalikäsittelyssä, kun taas yleisemmät,  $C_{\alpha:n}$  ja *L*-arabinoosin tai *D*-galaktoosin  $C_{3:n}$  kautta muodostuvat eeterisidokset kestävät alkali- ja happokäsittelyjä paremmin. Fenyylipropaaniyksikön ja hemiselluloosaketjun pelkistävän pääteryhmän muodostama glykosidisidos pilkkoutuu helposti happokäsittelyn avulla.

#### 2.1.4 Uuteaineet

Selluloosan, hemiselluloosan ja ligniinin lisäksi puut sisältävät runsain määrin (tuhan- sia), pääasiassa matalamoolimassaisia ja heterogeeniseen luokkaan kuuluvia yhdisteitä – uuteaineita.<sup>12,16,20</sup> Puiden erilaisia uuteaineita on esitetty taulukossa 9. Kyseiset yhdisteet ovat joko lipofiilisiä tai hydrofiilisiä, ja voidaan uuttaa puusta joko poolisilla tai poolittomilla orgaanisilla liuottimilla, tai (kuumalla) vedellä.

Taulukko 9. Puun uuteaineiden luokittelua (muok.)<sup>12</sup>

<b>Alifaattiset ja alisykliset yhdisteet</b>	<b>Fenoliset yhdisteet</b>	<b>Muut yhdisteet</b>
Terpeenit ja terpenoidit (sis. hartsihapot ja steroidit)	Yksinkertaiset fenolit Stilbeenit	Sokerit Syklitolit
Rasvahappojen esterit (rasvat ja vahat)	Lignaanit Isoflavonit	Tropolonit Aminohapot
Rasvahapot ja -alkoholit Alkaanit	Flavonoidit Kondensoituneet tanniinit Hydrolysoituvat tanniinit	Alkaloidit Kumariinit Kinonit

Uuteaineiden koostumus ja määrä (noin 2–5 % kuiva-aineesta) vaihtelee muun muassa puulajien sekä myös puun morfologisten alueiden välillä.<sup>12,20</sup> Uuteaineiden määrä ja niiden tyyppi vaikuttavat jossain määrin puun kemiallisiin, fysikaalisiin ja biologisiin ominaisuuksiin. Ne vaikuttavat muun muassa puun väriin, hajuun ja makuun, ja ne suojaavat puuta hyönteisiltä ja mikrobiologeilta hyökkäyksiltä. Tämän lisäksi puu voi hyödyntää joitain uuteaineita esimerkiksi solujen metabolian energialähteenä.

### 2.1.5 Epäorgaaniset aineet

Jotkin epäorgaaniset aineet, kuten kalium, magnesium ja kalsium, ovat välttämättömiä puun kasvulle.<sup>12,31</sup> Puussa olevan epäorgaanisen aineen (tuhkan) määrä on keskimäärin noin 0,1–1,0 % kuiva-aineesta, mutta jossain trooppisilla tai subtrooppisilla alueilla määrä voi nousta jopa 5 %:iin.<sup>20</sup> Epäorgaanisten aineiden kokonaismäärään vaikuttaa muun muassa puun elinympäristö, ja niiden pitoisuus vaihtelee puun morfologisten alueiden välillä.

Kalsium, kalium ja magnesium ovat puun päämineraaleja.<sup>16,32</sup> Ne esiintyvät pääasiassa oksalaatteina, karbonaatteina, silikaatteina, fosfaatteina tai glukuronaatteina. Kalsiumin osuus puun mineraaleista on 40–70 %, kaliumin 10–30 % ja magnesiumin 5–10 %.<sup>20</sup> Eri puulajien epäorgaanisten aineiden pitoisuuksia on esitetty taulukossa 10.

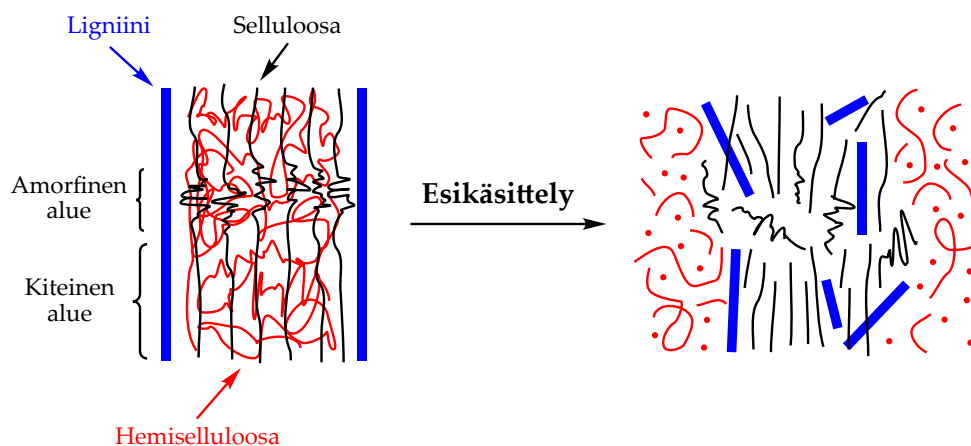
Taulukko 10. Eri puulajien epäorgaanisten aineiden koostumus (ppm–kuiva-aineesta) (muok.)<sup>20,32</sup>

Laji	Ca	K	Mg	Mn	Na	Cl	P	Al	Fe	Zn
<b>Havupuut</b>										
Palsamipihta ( <i>Abies balsamea</i> )	830	770	270	127	-	-	-	-	13	11
Metsäkuusi ( <i>Picea abies</i> )	1800	250	160	440	100	-	50	-	14	20
Punakuusi ( <i>Picea rubens</i> )	820	200	70	144	-	-	50	-	14	8
Douglaskuusi ( <i>Pseudotsuda menziesii</i> )	295	-	41	25	44	67	-	13	-	-
Mäntylajit ( <i>Pinus spp.</i> )	764	39	110	97	28	48	-	6	-	-
Strobusmänty ( <i>Pinus strobus</i> )	210	290	70	28	-	-	-	-	10	11
Jättituija ( <i>Thuja plicata</i> )	1013	229	76	1	10	12	-	2	-	-
Hemlokkilajit ( <i>Tsuga spp.</i> )	750	400	110	145	-	-	-	-	6	2
<b>Lehtipuut</b>										
Punavaahtera ( <i>Acer rubrum</i> )	820	690	120	72	29	-	30	2	11	29
Sokerivaahtera ( <i>Acer saccharum</i> )	1064	990	140	36	29	82	-	1	-	-
Paperikoivu ( <i>Betula papyrifera</i> )	740	270	180	34	-	-	150	23	10	28
Euroopanpyökki ( <i>Fagus sylvatica</i> )	1150	880	320	250	120	-	-	-	-	10
Poppelilajit ( <i>Populus spp.</i> )	1130	1230	270	29	-	-	100	-	12	17
Rinnevalkotammi ( <i>Quercus alba</i> )	674	780	11	2	3	8	8	6	-	-
Amerikanlehmus ( <i>Tilia americana</i> )	1125	543	117	1174	93	-	15	-	-	-

### 3 Rikkivapaat esikäsittelymenetelmät

Biomassan esikäsittelyllä on kallis, mutta merkittävä rooli modernissa metsätaloudessa sekä muissa lignoselluloosan biojalostuskonsepteissa.<sup>2,33,34</sup> Esikäsittelyn tarkoituksena on kemiallisesti ja/tai fyysisesti muuttaa tai poistaa biomassan rakennekomponentteja niin, että raaka-aine olisi paremmin käytettävissä tulevilla jatkofraktioinneilla ja konversioteknikoilla, kuten esimerkiksi kuidutuksessa. Tämän seurauksena esimerkiksi selluloosa on avoimempi hiilihydraattipolymeerejä sakkarideiksi konvertoiville entsyymeille, mikä näin ollen mahdollistaa selluloosan ja hemiselluloosan nopeamman entsyymattisen hydrolyysin ja korkeampien saantojen saavuttamisen. Korkean sakkaridi- ja ligniinisaannon mahdollistavat esikäsittelymenetelmät ovat usein toivottuja, tämän

riippuen kuitenkin tilanteesta ja halutusta lopputuotteesta.<sup>35</sup> Esikäsittelyn tavoitetta lignoselluloosapitoiseen biomassaan on havainnollistettu kuvassa 12.

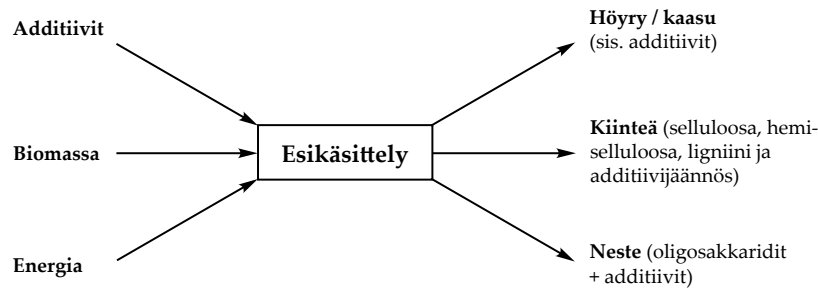


Kuva 12. Esikäsittelyn vaikutuksia lignoselluloosaiseen biomassaan. (muok.)<sup>34</sup>

Monista eri tekijöistä johtuen on mahdotonta määrittellä ”parasta” esikäsittelymenetelmää jokaiseen tilanteeseen, jokaiselle biomassalle.<sup>33,35</sup> Yleisesti ottaen hyvän esikäsittelyprosessin tulisi kuitenkin tehostaa vapaiden hiilihydraattien (mono-, oligo- ja polysakkaridit) muodostumista, jotka voidaan jatkossa hydrolysoida fermentoituviksi sakkarideiksi tai käyttää polymeereinä, samalla kuitenkin säilyttäen korkealaatuisen sellukuidun tuotannon.<sup>2</sup> Tehokkaan esikäsittelyn tulisi lisäksi välttää biomassapartikkelien pienentämisen tarve, säilyttää hiilihydraattifraktiot ja tuottaa mahdollisimman vähän (tai ei ollenkaan) hajoamistuotteita, jotka haittaavat/inhiboivat myöhempää hydrolyysiä tai fermentointia, ollen samalla ympäristöystävällinen ja mahdollisimman energia- ja kustannustehokas.<sup>2,3,33–35</sup> Tilanteesta riippuen, esikäsittelyn tavoitteena voi olla muun muassa:

- lignoselluloosan pinta-alan ja huokoisuuden kasvattaminen
- ligniinin rakenteen muokkaus
- ligniinin poisto
- hemiselluloosan (osittainen) depolymerisointi
- hemiselluloosan poisto
- selluloosan kiteisyyden vähentäminen/muokkaus.

Erilaisissa esikäsittelyissä lignoselluloosa muutetaan useiksi, selluloosaa, hemiselluloosaa ja ligniiniä, ja näiden hajoamistuotteita sisältäviksi fraktioiksi, joita voidaan edelleen jatkojalostaa mm. erilaisiksi kemikaaleiksi, biomateriaaleiksi tai biopoltoaineiksi.<sup>2,3,33–35</sup> Esikäsittelyprosessin yleiskaavio on esitetty kuvassa 13. Esikäsittely kasvattaa biomassan reaktiivisuutta, johtaen muun muassa kuidutuksen tehostumiseen ja mahdollisten sivuvirtojen, kuten ligniinin ja hydroksihappojen, talteenottoon.



Kuva 13. Esikäsittelyprosessin yleinen kaava. (muok.)<sup>34</sup>

Esikäsittelymenetelmän pH:lla on suuri merkitys prosessin käyttöön ja tuloksiin.<sup>35</sup> Esikäsittelymenetelmien pH:n valintaa, tavoitteita ja vaikutuksia lignoselluloosaan voidaan yleisesti kuvailla seuraavasti:

- Matala pH: tavoitteena hemiselluloosan hydrolyysi monosakkarideiksi, ilman inhibitoivien tai myrkyllisten yhdisteiden muodostumista, samalla säilyttäen selluloosapolymeerit ennallaan.
- (Lähes) neutraali pH: tavoitteena hemiselluloosan osittainen hydrolyysi, jonka aiheuttaa lignoselluloosan sisältämät orgaaniset hapot (autohydrolyysi). Mietojen olosuhteiden vuoksi, suuri osa hemiselluloosasta säilyy ennallaan oligo- tai polymeereinä. Eivät aiheuta merkittävää hemiselluloosan liukenemista biomassoissa, jotka sisältävät vain vähän orgaanisia happoja (esim. havupuut).
- Korkea pH: tavoitteena ligniinin liukeneminen (kuten kuidutuksessa), hemiselluloosafraction säilyessä osittain tai enimmäkseen ennallaan kiinteässä muodossa.

Esikäsittelymenetelmät voidaan luokitella tyypiltään joko fysikaaliseksi (mekaaninen), kemiallisiksi, fysikaalis-kemiallisiksi, biologisiksi, elektriseksi, tai näiden kombinaatioiksi.<sup>5</sup> Esimerkkejä erilaisista esikäsittelymenetelmistä on esitetty taulukossa 11. Esikäsittelymenetelmän valinta tehdään sen ja lähtöaineen yhteensopivuuden sekä tavoitteen perusteella.<sup>3,33</sup> Tässä tutkielmassa tarkastellaan pääasiassa puun erilaisia rikkivapaita kemiallisia ja fysikaalis-kemiallisia esikäsittelymenetelmiä.

Fysikaalisia esikäsittelymenetelmiä käytetään muun muassa lignoselluloosan koon pienentämiseen, pinta-alan ja huokoisuuden kasvattamiseen sekä selluloosan kiteisyyden ja DP:n pienentämiseen.<sup>5</sup> Kemialliset esikäsittelyt ovat lupaavia menetelmiä selluloosan biohajoavuuden parantamiseen, ligniinin tai hemiselluloosan poistamiseen sekä selluloosamateriaalin kiteisyyden ja DP:n alentamiseen. Kemiallisten esikäsittelyjen delignifikaatiota on tutkittu ja hyödynnetty paljon esimerkiksi sellu- ja paperiteollisuudessa. Kemiallisissa esikäsittelyissä voidaan hyödyntää lukuisia erilaisia kemikaaleja. Erilaisia hapettavia aineita, emäksiä, happoja ja suoloja voidaan käyttää biomassan ligniinin, hemiselluloosan sekä selluloosan hajottamiseen. Tämän lisäksi erilaisia orgaa-

Taulukko 11. Esimerkkejä erilaisista esikäsittelymenetelmistä (muok.)<sup>2,3,33–35</sup>

Luokka	Esikäsittelymenelmä
Fysikaalinen	Mekaaninen jauhatus
	Mikroaalto
	Ultraääni
	Elektroninen säteilytys
Kemiallinen	Pyrolyysi
	Happohydrolyysit
	Alkalihydrolyysit
	Kuumavesiuutto
	Hapettavat delignifioinnit
	Organosolv
	Ioninesteet
Syväeutekitiset liuottimet (DES)	
Fysikaalis-kemiallinen	Höyryräjäytys
	Ammoniakkiräjäytys (AFEX)
	CO <sub>2</sub> -räjäytys
	Elektrinen katalyyysi
Biologinen	Mekaaninen-alkali
	Entsyyttinen hydrolyysi

nia happoja voidaan käyttää katalyytteinä sellaisenaan tai epäorgaanisten happojen kanssa, sisäisten ligniini- ja hemiselluloosasideen rikkomiseen. Fysikaalis-kemialliset esikäsittelymenetelmät ovat tärkeitä prosesseja hemiselluloosan liuottamiseen sekä ligniinin rakenteen muokkaamiseen, minkä vuoksi selluloosan saavutettavuus paranee.

### 3.1 Hapoesikäsittely

Lignoselluloosan esikäsittely happoliuoksilla on tänä päivänä yksi eniten käytetyistä menetelmistä, johtuen sen tehokkuudesta ja halvasta hinnasta.<sup>36</sup> Hapokäsittelyä voidaan käyttää erilaisiin biomassoihin, hyödyntäen erilaisia epäorgaanisia happoja sekä erilaisia orgaanisia happoja. Yleisesti ottaen menetelmän toiminta perustuu ligniinin erottamiseen sekä selluloosan ja hemiselluloosan hydrolyysiin.<sup>3</sup> Eri aineiden erottaminen lignoselluloosasta hapoesikäsittelyä hyödyntäen pitää sisällään monimutkaisia fyysisiä muutoksia ja kemiallisia reaktioita, jotka liittyvät itse biomassan kompleksisuuteen.<sup>2</sup>

Hapoesikäsittelyn tavoitteena on biomassan jäykän lignoselluloosarakenteen hajottaminen.<sup>36</sup> Hapoesikäsittelyssä hapan aine toimii katalyyttinä, joka hyökkää hemisel-

luloosan, selluloosan ja ligniinin välisiin ja sisäisiin sidoksiin, hydrolysoiden hiilihydraatit (varsinkin hemiselluloosan). Happoesikäsittelyn tuloksena syntyy heksoosi- ja pentoosirikas nestefraktio, jota voidaan käyttää monien yhdisteiden valmistukseen.<sup>37</sup>

Ennen happoesikäsittelyn suorittamista pitää biomassapartikkelit jauhaa 1–2 mm kokoisiksi.<sup>36</sup> Jauhatuksen jälkeen biomassapartikkelit sekoitetaan happoliuokseen ja seosta ylläpidetään valituissa olosuhteissa tietyn ajan, biomassan laadusta ja halutusta lopputuotteesta riippuen. Prosessin lopuksi nestemäinen hydrolysaatti ja kiinteä fraktio erotetaan suodattamalla, ja tarvittaessa muodostunut hydrolysaatti neutraloidaan ja detoksifioidaan/puhdistetaan.<sup>2</sup>

Happoesikäsittelyn olennaisimmat parametrit ovat hapon tyyppi ja konsentraatio, lämpötila sekä reaktioaika.<sup>36</sup> Tämän lisäksi kiinteän aineen ja nesteen suhteella (kiinteäainekuorma) on suuri merkitys happoesikäsittelyssä. Erilaisia happoesikäsittelyjä, ja niiden olosuhteita, voidaan verrata keskenään ns. yhdistetyn ankaruustekijän (CSF; "Combined Severity Factor") avulla, missä olennaisimmat muuttujat ovat integroituna saman yhtälön (1) sisään:

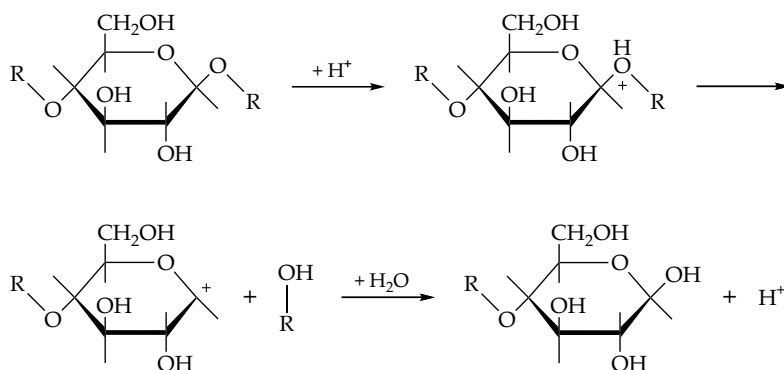
$$\text{CSF} = \log R_0 - \text{pH} = \log \left[ t \cdot e^{(T_H - T_R)/14,75} \right] - \text{pH}, \quad (1)$$

missä  $R_0$  on ankaruustekijä,  $t$  on reaktioaika (min),  $T_H$  on reaktiolämpötila (°C),  $T_R$  on referenssilämpötila (yleensä 100 °C) ja pH on liuoksen happamuus (hapon konsentraatiosta).<sup>36,38</sup> CSF tarkastelee ajan ja lämpötilan vaikutusta esikäsittelyyn tietyssä pH:ssa. Mitä suurempi CSF, sitä ankarammat olosuhteet.<sup>39</sup>

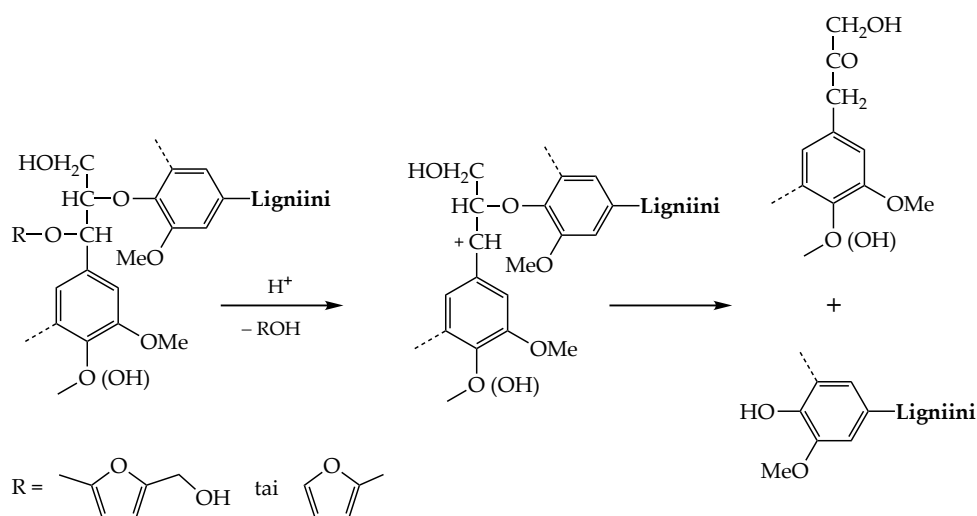
Erilaisten biomassojen happohydrolyysiä, erilaisia CSF-arvoja käyttämällä, on tarkasteltu monissa tutkimuksissa<sup>38–41</sup>. Kyseisissä tutkimuksissa on havaittu CSF-arvon kasvattamisen johtavan sakkariidimonomeerien tehostuneeseen vapautumiseen/liukenemiseen, varsinkin hemiselluloosafraktiosta. Tutkimusten perusteella hyvän sakkariidisaannon optimi CSF-arvo vaikuttaisi olevan 1,7–2,1, riippuen käytetystä haposta ja käsiteltävästä biomassasta. Vaikka CSF-arvon kasvattamisen todettiin tehostavan hemiselluloosan liukenemistä, tutkimuksissa havaittiin korkeiden, optimiarvojen ylittävien CSF-arvojen heikentävän hydrolysaatin sakkariidisaantoa, johtuen vapautuneiden sakkariidimonomeerien hajoamisesta mm. furfuraaliksi ja HMF:ksi.

Hiilihydraattien glykosidididosten happokatalyyttinen hydrolyysi (kuva 14) ja ligniinin  $\alpha$ - ja  $\beta$ -aryylieetterisidosten katkeaminen (kuva 15) ovat päähajoamisreaktioita lignoselluloosan happokäsittelyssä.<sup>2</sup> Edellä mainittuja päähajoamisreaktioita seuraa usein muita kemiallisia reaktioita, kuten dehydraatio-, hajoamis- sekä kondensaatioreaktioita. Glykosidididoksen happohydrolyysi alkaa glykosidisen hapen protonaatiolla, jota seuraa siitä muodostuneen konjugoituneen hapon hajoaminen sykklisek-





Kuva 14. Hiilihydraatin glykosidisidoksen protonikatalysoidun hydrolyysin mekani-  
nismi. (muok.)<sup>42</sup>



Kuva 15. Ligniinin fragmentoituminen happoesikäsitelyssä. (muok.)<sup>43</sup>

si karboniumioniksi. Nopean vedenlisäyksen jälkeen vapaa hiilihydraatti vapautuu. Vaihtoehtoisissa hydrolyysimekanismeissa renkaan sisältämä happiatomi protonoituu konjugoituneeksi hapoksi, mikä johtaa renkaan avautumiseen ja asyklisen karboniumionin muodostumiseen. Tämän jälkeen veden lisääminen protonoituneeseen hemia-  
setaaliin johtaa hydrolyysiin ja monosakkaridin vapautumiseen. Edellä mainittujen hydrolyyttisten reaktioiden lisäksi, hiilihydraatteja sisältävien materiaalien happokä-  
sittely tuottaa myös erilaisia hajoamistuotteita, kuten furfuraalia (pentooseista) sekä 5-hydroksimetyylifurfuraalia (heksooseista), jotka voi edelleen hajota muurahais- ja levuliinihapoiksi. Happamissa olosuhteissa heksoosit ovat pentooseja stabiilimpia.

Happoesikäsitely on monesti liitetty osaksi muita hydrolyysimenetelmiä, niissä tapah-  
tuvien reaktioiden nopeuttamisen vuoksi.<sup>2</sup> Niissä on yleensä tarkoituksena tuottaa fer-  
mentoitivista sakkarideista koostuva hydrolysaatti, joka voidaan jatkojalostaa erilaisik-  
si kemikaaleiksi, kuten bioetanoliksi. Happoesikäsitelyt voidaan jakaa konsentraation  
perusteella joko laimeahappo- tai väkevähappomenetelmään.<sup>2,36,44</sup> Laimeahappome-  
netelmä on yksi eniten käytetyistä lignoselluloosan esikäsitelyprosesseista mm. hyvän

hemiselluloosasta saatavan sakkaridisaannon vuoksi. Se on tehokas pilkkomaan hemiselluloosaa sakkarideiksi ja tuottamaan kiinteän selluloosirikkaan substraatin, joka on herkempi entsyymaattiselle hydrolyysille ja muulle jatkokäsittelylle. Tämän lisäksi, laimeahappomenetelmä on laitteistoystävällisempi, väkevähappomenetelmään verrattuna. Väkevähappomenetelmä on puolestaan tehokas hydrolysoimaan sekä selluloosaa että hemiselluloosaa, minkä vuoksi jatkohydrolyysille ei ole välttämättä tarvetta.

### 3.1.1 Laimeahappohydrolyysi

Laimeahappohydrolyysi on yksi merkittävimmistä ja yleisimmistä biomassan esikäsittelymenetelmistä.<sup>42</sup> Laimeahappohydrolyysi on tehokas hydrolysoimaan hemiselluloosafraktiota monomeeriseksi komponenteiksi, ja samalla muuttamaan jäljelle jääneen kiinteän aineksen rakennetta paremmin saavutettavaksi ja selluloosan konversiolle suotuisammaksi. Selektiivisyytensä vuoksi laimeahappoesikäsitteilyä voidaan hyödyntää lignoselluloobiomassan fraktioinnin kokonaisprosessin ensimmäisenä vaiheena, jota seuraa esimerkiksi alkaliesikäsitteily ligniinin erottamiseksi.<sup>36</sup> Menetelmä soveltuu hyvin varsinkin vähäligniinisille biomassoille.<sup>33</sup>

Biomassan laimeahappoesikäsitteily suoritetaan usein alhaisella (< 5 m/til-%) happokonsentraatiolla, kohtalaisessa lämpötilassa (100–240 °C) ja korkeassa paineessa (yli 10 atm), kestäen muutamista sekunneista tunteihin.<sup>3,36,42</sup> Laimeahappohydrolyysissä hapun väliaine tunkeutuu biomassan rakenteeseen, pääasiassa hemiselluloosafraktioon (selluloosaa helpommin hydrolysoitavissa) johtaen biomassan turpoamiseen (sisäisen pinta-alan kasvuun), ksyloanin ja ligniinin välisten rakennesidosten heikkenemiseen, hemiselluloosan hydrolyysiin ja selluloosarakenteen muuttumiseen. Hemiselluloosan (ja amorfisen selluloosan)<sup>37</sup> erottamisen seurauksena, kiinteän ja selluloosapitoisen jäännöksen huokoisuus sekä selluloosan kiteisyys<sup>37</sup> kasvaa ja ligniinin rakenne muuttuu.

Laimeahappoesikäsitteilyn tehokkuus ja optimiolosuhteet (lämpötila, aika jne.) riippuvat merkittävästi käytetystä haposta, kiinteäainekuormasta ja biomassan laadusta.<sup>36,42</sup> Käytetyistä olosuhteista ja biomassasta riippuen, laimeahappoesikäsitteilyn avulla voidaan saavuttaa noin 80–90 % saanto hemiselluloosasakkarideista (tai 95 % teoreettinen saanto kaikista hemiselluloosajohdannaisista), selluloosa- ja ligniini-fraktioiden säilyessä kiinteässä jäännösmateriaalissa.<sup>2,36,42</sup> Selluloosa- ja ligniini-pitoista jäännöstä voidaan edelleen jatkoprosessoida esimerkiksi kemiallisella kuidutuksella.

Laimeahappoesikäsitteilyssä muodostunut hydrolysaatti sisältää pääosin hemiselluloosasta pilkkoutuneita monosakkarideja – ksyloosia, arabinoosia ja glukoosia, sekä pieniä määriä muita sakkarideja, riippuen käytetystä biomassasta ja esikäsitteilyn olosuhteis-

ta.<sup>36</sup> Lisäksi pieniä määriä oligomeerejä voi myös esiintyä. Sakkaridien lisäksi hydrolysaatti voi sisältää jonkin verran muita aineita, kuten etikkahappoa (hemiselluloosan asetyyliryhmistä), furfuraalia ja hydroksimetyylifurfuraalia (pentoosien ja heksoosien hajoamisesta). Edellä mainittuja hajoamistuotteita muodostuu vähemmän laimeahappomenetelmässä kuin väkevähappomenetelmässä.<sup>44</sup>

Laimeahappohydrolyysiä käytetään usein biomassan primäärisenä esikästtelymenetelmänä.<sup>42</sup> Tämän lisäksi sitä voidaan käyttää yhdessä muiden esikästtelymenetelmien, kuten esimerkiksi ioninesteiden tai höyryräjäytyksen, kanssa. Hapon integraation muihin esikästtelysteknikoihin on havaittu parantavan merkittävästä sakkaridisaantosta, muiden etujen lisäksi. Kahden eri menetelmän kombinaatio mahdollistaa lisäksi runsaan selluloosasaannon kiinteästä jäännöksestä, sekä pienemmän entsyymimäärän käytön entsyymaattisessa hydrolyysissä. Laimeahappohydrolyysiä voidaan hyödyntää kaksivaiheisesti. Kaksivaiheisen menetelmän ensimmäisessä vaiheessa hemiselluloosa hydrolysoidaan pentoosien erottamiseksi hydrolysaattiin ja toisessa, olosuhteiltaan rajummassa vaiheessa parannetaan selluloosan entsyymaattista liukenemistä.

Erilaisia rikkivapaita epäorgaanisia happoja, kuten fosforihappoa ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ), typpihappoa ( $\text{HNO}_3$ ) ja suolahappoa ( $\text{HCl}$ ) voidaan onnistuneesti hyödyntää erilaisten lignoselluloosapohjaisten biomassojen laimeahappoesikästtelystä, tällä hetkellä eniten tutkitun ja käytetyn rikkihapon sijaan.<sup>2,3</sup> Epäorgaanisten happojen lisäksi erilaisia orgaanisia happoja kuten maleiini-, fumariini-, oksaali- ja propionihappoa voidaan soveltaa laimeahappoesikästtelystä.<sup>3,36</sup> Orgaanisia happoja on ehdotettu vaihtoehdoksi rikkihapolle, loppupään katalyyttisten reaktioiden yhteensopivuuden parantamiseksi.<sup>45</sup> Dikarboksyylit hapot aiheuttavat epäorgaanisia happoja vähemmän hajoamisreaktioita, johtuen niiden suuremmasta  $\text{p}K_a$ :sta ja liuoksen korkeammasta pH:sta. Vaikka tarkka syy ei ole täysin selvillä, aiempi kirjallisuus viittaa dikarboksyylihappojen hydrolysoivan  $\beta$ -(1,4)-sidokset rikkihappoa selektiivisemmin. Esimerkiksi oksaalihappo on miedoissa olosuhteissa tarpeeksi selektiivinen välttääkseen selluloosan ja glukoosin laajamittaiset hajoamiset.<sup>37</sup> Tämän vuoksi oksaalihappo soveltuu esikästtelystä, jonka tarkoituksena on vapauttaa hemiselluloosasakkarideja ilman hajoamistuotteiden muodostumista.

### 3.1.2 Väkevähappohydrolyysi

Väkevähappohydrolyysiä voidaan laimeahappohydrolyysin tavoin hyödyntää moniin erilaisiin biomassoihin.<sup>33</sup> Se on yksi lupaavimmista esikästtelymenetelmistä, johtuen muun muassa miedoista käsittelyolosuhteista (lämpötila ja paine), suuresta konversioasteesta ja korkeasta sakkaridisaannosta.<sup>46</sup> Laimeahappohydrolyysiin verrattuna, edellä mainittujen miedomprien olosuhteiden lisäksi, väkevähappohydrolyysissä on mah-

dollista saavuttaa suurempi sakkariidisaanto (> 90 % teoreettisesta maksimista) sekä glukoosista että ksyloosista. Edellä mainituista eduista huolimatta väkevähappomenetelmä on laimeahappomenetelmää haitallisempi/myrkyllisempi ja korrosiivisempi. Tämän vuoksi menetelmän käyttö vaatii korroosiota kestävästä laitteistosta käyttöä, mikä nostaa prosessin hintaa.<sup>36</sup> Suuren happokulutuksen vuoksi, hapon talteenotto ja kierätys on välttämätöntä kustannusten minimoimiseksi. Mikäli happoa ei oteta talteen, vaaditaan suuri määrä neutralointiaineita hydrolysaatin pH:n korjaamiseksi ennen jatkokäsittelyä. Valituista olosuhteista riippuen, väkevähappohydrolyysin voi johtaa sakkariidien merkittävään hajoamiseen ja hajoamistuotteiden (FF ja HMF) muodostumiseen, minkä vuoksi detoksifikaatiovaihe voi olla tarpeellinen.

Biomassan väkevähappoesikäsittely suoritetaan yleensä suurella happokonsentraatiolla (> 30 m/til-%), kohtalaisessa lämpötilassa (< 100 °C) ja ilmakehän paineessa.<sup>36</sup> Näissä olosuhteissa happo hyökkää lignoselluloosarakenteeseen sakkariideja sekä hemiselluloosa- että selluloosafraktiosta vapauttaen ja suuren sakkariidisaannon tarjoten. Vaikka rikkihappoa käytetään väkevähappohydrolyysissä eniten, myös muita rikkivapaita happoja, kuten esimerkiksi typpi-, suola-, fosfori- ja trifluorietikkahappoa, voidaan hyödyntää.

Väkevähappohydrolyysi suoritetaan usein kahdessa peräkkäisessä vaiheessa.<sup>36</sup> Ensimmäisessä "liukenemis" vaiheessa lignoselluloosan kiteinen rakenne hajoaa, ja toisessa "hydrolysointi" vaiheessa selluloosa- ja hemiselluloosafragmentit hydrolysoituu monosakkariideiksi. Väkevähappohydrolyysin sakkariidisaantoon vaikuttavat muun muassa happokonsentraatio, kiinteäainekuorma, lämpötila ja reaktioaika, sekä myös biomassan laatu.

## 3.2 Alkalinen esikäsittely

Alkalisia reagensseja käyttävät esikäsittelymenetelmät ovat nousseet merkittäviksi biomassojen käsittelyprosesseiksi, johtuen niiden tehokkuudesta sekä melko yksinkertaisesta prosessikaavasta.<sup>47</sup> Esimerkiksi ennen kuidutusta tapahtuvaa sellupuuhakkeen alkalista uuttoa voidaan pitää yhtenä lupaavimmista biojalostusprosesseista.<sup>2</sup> Sen avulla voidaan muun muassa lyhentää kuidutuksen keittoaika ja vähentää alkaliannostarvetta. Alkalisia esikäsittelyjä voidaan kuidutusta edeltävän esikäsittelyn ohella hyödyntää myös biomassan fraktiointiin ligniiniksi, hiilihydraateiksi ja muiksi komponentteiksi.<sup>47</sup> Biomassan alkaliset fraktioinnit puhtaisiin kemikaalikomponentteihin on lupaava vaihtoehtoinen strategia taloudellisesti kannattaviksi esikäsittelymenetelmiksi.<sup>48</sup> Niistä muodostuva ligniinifraktio voidaan muun muassa konvertoida arvokkaiksi tuotteiksi, ja hiilihydraattifraktio voidaan hyödyntää esimerkiksi nestemäisten polttoainei-

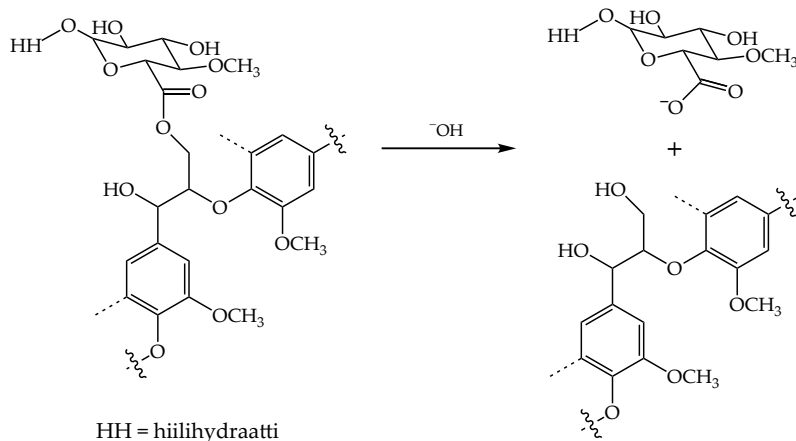
den valmistukseen. Alkalista esikäsitelyä voidaan hyödyntää joko yksinään tai (usein) muiden esikäsitelymenetelmien, kuten esimerkiksi happohydrolyysin, rinnalla.<sup>42</sup>

Esikäsitelyprosessissa biomassaa liotetaan ja sekoitetaan alkalisessa liuoksessa tietyn aikaa, valituissa olosuhteissa, jotka ovat yleensä muita esikäsitelymenetelmiä mie- dompia, aiheuttaen näin ollen esimerkiksi happohydrolyysiin verrattuna vähemmän hiilihydraattien hajoamista. Tekniikasta riippuen, alkaliset esikäsitelyt voidaan toteut- taa vaihtelevissa olosuhteissa, mutta usein ne suoritetaan matalassa lämpötilassa ja paineessa. Esikäsitelyn kesto vaihtelee muutamasta sekunnista joihinkin päiviin, al- haisen lämpötilan käytön vaatiessa pidemmän käsittelyajan kuin korkeamman lämpö- tilan. Tämän jälkeen käsitellyn biomassan neutralointivaihe on tarpeellinen ligniinin ja entsyymaattista hydrolyysiä inhibitoivien aineiden poistamiseksi.<sup>3,47-49</sup>

Lignoselluloosan alkalinen esikäsitely aiheuttaa biomassan kemiallisen koostumuk- sen ja sen kompleksisen rakenteen muokkaantumista. Sitä voidaankin kemiallisesti verrata sulfaattikuidutukseen (Kraft). Alkalisen esikäsitelyn vaikutukset pitävät si- sällään muun muassa LCC-sidosten katkeamisia, ligniinin poistoa ja sen rakenteen muokkaantumista, hemiselluloosan osittaista liukenemista, uroni- ja asetyyliesterei- den hydrolyysiä, biomassan (selluloosan) turpoamista, sisäisen pinta-alan kasvua sekä selluloosan kiteisyyden ja lignoselluloosakomponenttien DP:n pienenemistä.<sup>2,47,48,50</sup> Hemiselluloosan liukenemisella on positiivisia vaikutuksia selluloosan hajoavuuteen.<sup>51</sup>

Solvaatio ja saponifikaatio ovat alkalisen esikäsitelyn ensimmäisiä reaktioita, jotka joh- tavat biomassan turpoamiseen ja sen parempaan saavutettavuuteen.<sup>48</sup> ”Suuremmilla” alkalikonsentraatiolla voi tapahtua myös liukenemista, pääteryhmien pilkkoutumis- reaktioita (”Peeling”), alkalista hydrolyysiä sekä ligniinin ja liuenneiden hiilihydraat- tien hajoamisreaktioita. Pilkkoutumisreaktiot ovat etu myöhemmälle konversiolle, mut- ta sen johdosta syntyvien pienimolekyylisten yhdisteiden vuoksi, niiden hajoamisen ja mahdollisten hiilitappioiden riskit kasvavat.<sup>51</sup>

Alkalisella hydrolyysillä viitataan hemiselluloosan ksylaanin ja muiden lignoselluloo- san komponenttimolekyylien, kuten ligniinin, välisten esterisidos-siltojen saponifikaat-ioon/hajoamiseen (kuva 16). Alkalisissa olosuhteissa hemiselluloosan ja ligniinin sekä sen komponenttien väliset ligniinin alkyyli-aryyli-<sup>52</sup> ja esterisidokset hajoavat helposti. Korkeammassa lämpötiloissa myös hemiselluloosan ja muiden komponenttien väliset  $\alpha$ -eetterisidokset voivat hajota. Edellä mainittujen sidosten hajoaminen johtaa muun muassa biomassan huokoisuuden kasvuun, hemiselluloosan ja ligniinin liukenemiseen sekä ligniinin osittaiseen depolymeraatioon. Korkean pH:n ( $\sim 10$ ) vuoksi hemi- selluloosan O-asetyyli-ryhmien katkeamista ei voida välttää, joten suuri osa asetyyli- ryhmistä hydrolysoituu. Tämän lisäksi alkalinen hydrolyysi poistaa tehokkaasti myös hemiselluloosan uronihapposubstituutioita. Alkalisen hydrolyysin tehokkuus riippuu



Kuva 16. Ligniini–hiilihydraattikompleksien saponifikaatio alkalissa olosuhteissa. (muok.)<sup>43</sup>

muun muassa käytetystä yhdisteestä, biomassasta ja käsittelyolosuhteista. Vähäligniniset biomassat ovat alttiimpia alkaliselle hydrolyysille.<sup>48,53</sup>

Selluloosan ja hemiselluloosan osittainen hajoaminen on mahdollista alkalikäsittelyssä.<sup>48,51</sup> Tämä johtuu pääasiassa pilkkoutumisreaktioista (~100 °C) sekä hydrolyysistä (> 150 °C). Näiden lisäksi useita muitakin reaktioita voi tapahtua alkalikäsittelyn tapahtuessa kohotetuissa lämpötiloissa. Kyseiset reaktiot liittyvät ennallaan säilyneiden hiilihydraattien liukenemiseen, alkalistabiilien pääteryhmien muodostumiseen pilkkoutumisen yhteydessä, glykosididosten ja asetyyliryhmien hydrolyysiin sekä liuenneiden hiilihydraattien hajoamiseen.

Hemiselluloosat hydrolysoituvat ja pilkkoutuvat selluloosaa helpommin alkalisen esikäsittelyn yhteydessä.<sup>48</sup> Ksylaanit ja glukomannaanit voivat molemmat olla pilkkoutumisreaktioiden kohteena.<sup>51</sup> Hemiselluloosat hydrolysoituvat eri tahtiin, deasetyloituneiden ksylaaneiden ollessa glukomannaaneja stabiilimpia alkalisisissä olosuhteissa, oligomeerisen ksylaanin sisältämistä 4-*O*-metyyliglukuronihapposivuryhmistä johtuen.<sup>2,48</sup> Monet lehtipuut sisältävät havupuita enemmän ksylaania, mistä johtuen alkalisen esikäsittelyn on havaittu soveltuvan paremmin niiden uuttomenetelmäksi.<sup>2</sup>

Ksylaanin (havupuu) arabinoosisivuryhmän helpolla katkeamisella on stabiloiva vaikutus monia alkalisia reaktioita kohtaan, mikä johtuu sivuryhmän menetetyksen myötä muodostuvan alkalistabiilin pääteryhmän, kuten esimerkiksi glukaarihapon, seurauksena.<sup>48</sup> Alkalisessa esikäsittelyssä tapahtuvat hiilihydraattien pääteryhmien pilkkoutumisreaktiot jatkuvat niin sanottuun pysäytysreaktioon asti. Ilman pysäytysreaktiota muun muassa hemiselluloosakomponentit voisivat pilkkoutua täysin. Pysäytysreaktio saa alkunsa hajoavan välituotteen hydroksyylin eliminaatiolla ja kyseisen välituotteen konvertoinnilla alkalistabiiliksi (glukaarihappo) pääteryhmäksi.

Käsittelyn yhteydessä hemiselluloosamonomeerit voivat helposti hajota muiksi (haittuviksi) yhdisteiksi tai esimerkiksi furfuraaliksi.<sup>51</sup> Alkalisissa olosuhteissa hemiselluloosan hajoamisen seurauksena voi muodostua jonkin verran etikkahappoa (hemiselluloosan asetyyliryhmistä), pieniä määriä muita dikarboksyylihappoja ja tämän lisäksi muurahaishappoa voi muodostua ankarammissa olosuhteissa.<sup>48</sup>

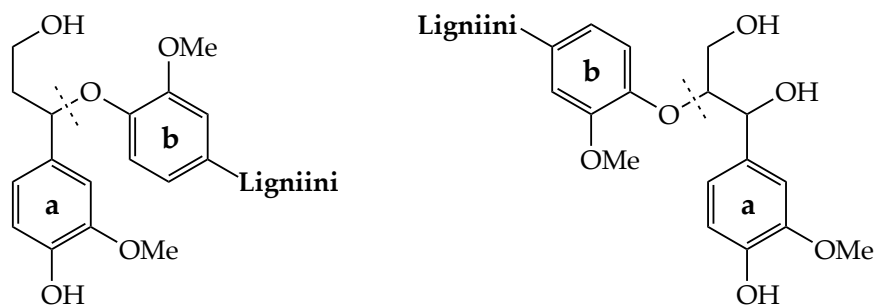
Alkalisilla esikäsitelyillä on suuri rooli ligniinin fraktioinnissa ja sen hyödyntämisessä, niiden toimien muun muassa biojalostuksen niin sanottuna ”alkupään” prosessina.<sup>54</sup> Alkaliesikäsitely avaa lignoselluloosan rakennetta, minkä vuoksi puhtaan ja suurimolekyylisen ligniinin erottaminen ja talteenotto on mahdollista.<sup>48</sup> Tämä mahdollistuu muun muassa hemiselluloosan liukenemisen ja ligniinin samanaikaisen – osittaisen – depolymeraation seurauksena. Haluttuun tarkoitukseen soveltuvalla alkalisella esikäsitelyllä voidaan muun muassa muokata ligniinin fysikaalisia ja kemiallisia ominaisuuksia, kuten hajottaa molekyylien välisiä sidoksia, alentaa ligniinin moolimassaa tai tehostaa sen liukoisuutta.<sup>54</sup> Tarvittaessa ligniinin natiivin  $\beta$ -O-4-rakenteen säilyttäminen on myös mahdollista, monituotteisten biojalostustehtaiden mukautuvuuden edistämiseksi.

Alkaliesikäsitelyn reaktiot ja vaikutukset ligniiniin ovat monimutkaisia, johtuen ligniinin heteropolymeerisuudesta. Heterogeenisena polymeerina ligniinin rakennekomponenttien, sekä erilaisten sidosten stabiilisuus ja käytös, alkalikäsitelyssä vaihtelee. Alkalisien delignifioinnin seurauksena pienimolekyylisiä tuotteita, kuten metanolia ja formaldehydiä, voi muodostua. Ligniinin reaktiot alkalisissa olosuhteissa voidaan yleisesti jakaa:

1. fragmentoitumiseen,
2. hajoamiseen ja liukenemiseen, ja
3. kondensoitumiseen,

joista ligniinin hajoaminen ja kondensoituminen kulkevat usein ”käsikädessä” alkalisissa olosuhteissa.<sup>48,54</sup>

Alkalisessa väliaineessa vapaan fenolisen hydroksyyliiryhmän sisältävän ligniinin rakenneyksikkö (kuva 17) muuttuu helposti fenoliseksi anioniksi, mikä tehostaa ligniinin induktiivista vaikutusta.<sup>54</sup> Tämän johdosta ligniinin  $C_{\alpha}$  aktivoituu katkaisten helposti  $\alpha$ -aryylieetterisidokset ( $C_{\alpha}$ -O-R) ja muodostaen kinonimetidiväli tuotteita. Ligniini-polymeerin fragmentoitumisen lisäksi edellä mainittu mekanismi muodostaa reaktiivisen aseman  $C_{\alpha}$ :een, mikä mahdollistaa jatkoreaktiot nukleofiilien kanssa. Ei-fenolisissa ligniinin rakenneyksiköissä (kuva 17)  $C_{\alpha}$ :n aktivointi on vaikeampaa, muidenkin yksiköiden välisten sidosten ollessa verrattain stabiileja. Ei-fenolisen rakenneyksikön muuttuminen fenoliseksi anioniksi on kuitenkin mahdollista, mikäli sen



Kuva 17. Ligniinin vapaa fenolinen rakenne (a) ja ei-fenolinen rakenne (b). (muok.)<sup>54</sup>

vieressä oleva rakenneyksikkö omaa vapaan fenolisen rakenteen. Alkalisen systeemin sisältäessä vain HO<sup>-</sup>-ioneita (vastuussa lignoselluloosan alkalisesta delignifikaatiosta)<sup>48</sup>, muodostuneet kinonimetidivälituotteet läpikäyvät β-hapen eliminaation, styreenirakenteellisia tuotteita muodostaen. Samanaikaisesti pieniä määriä formaldehydiä voi muodostua C<sub>γ</sub>-OH:sta, C<sub>β</sub>-C<sub>γ</sub> sidoksen katkeamisen seurauksena. Tämän lisäksi pieni osa välituotteista muodostaa epävakaita epoksidgeja (β-aryylieetterisidosten pilkkoutumisen ohella), jotka konvertoituvat β-ketonituotteiksi renkaan avautuessa. Liuoksen sisältäessä HO<sup>-</sup>-ioneita voimakkaampia nukleofiilejä reaktiot suosivat kinonimetidivälituotteiden C<sub>α</sub>-asemaa edesauttaen yksiköiden välisten C<sub>β</sub>-sidosten katkeamista. Ei-fenolisten anionien, joiden on mahdotonta muodostaa kinonimetidivälituotteita, β-aryylieetterisidosten on päätelty etenevän epoksidivälituotteita tuottamalla, mikäli C<sub>α</sub>:ssa on hydroksyyllisiä substituentteja.

Alkalinen esikäsittely aiheuttaa muutoksia selluloosan rakenteeseen, kuten esimerkiksi kiteisyyteen, sekä sen kemiallisiin ominaisuuksiin.<sup>51</sup> Esikäsittelyn seurauksena selluloosan rakenne muuttuu natiivia selluloosaa tiheämmäksi ja termodynaamisesti stabiilimmaksi. Alkaliset esikäsittelyt hyödyntävät pääosin ympäristöystävällisiä ja happamia reagensseja (rikkihappo ja sulfiitti ym.) vähemmän syövyttäviä kemikalleja, kuten ammoniakkia (NH<sub>3</sub>), natriumhydroksidia (NaOH), natriumkarbonaattia (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), kalsiumhydroksidia ("kalkki"; Ca(OH)<sub>2</sub>) ja kaliumhydroksidia (KOH).<sup>47,49</sup> Edellä mainitut alkaliset reagenssit ovat ligniinin suhteen selektiivisiä poistaen sen biomassasta tehokkaasti hiilihydraatteja pääosin hajottamatta, täten kasvattaen biomassan huokoisuutta ja pinta-alaa, ja näin ollen tehostaen esimerkiksi entsyymaattista hydrolyysiä. Erilaisten alkaliliuosten ominaisuudet, vaikutukset ja tehokkuus, muun muassa lignoselluloosakomponenttien liuotuksessa ja hajottamisessa, kuitenkin vaihtelevat.<sup>48</sup> Vahvalla alkalilla on esimerkiksi taipumus liuottaa hemiselluloosaa tehokkaammin. Erilaisten additiivien, kuten esimerkiksi O<sub>2</sub>:n, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:n ja AQ:n (antrakiniini), avulla on mahdollista tehostaa alkalisten esikäsittelyjen delignifikaatiota, stabiloida hiilihydraatteja ja näin ollen tehostaa muun muassa entsyymaattista sakkarifikaatiota sekä parantaa fermentoituvien sakkariidien saantoa.<sup>55</sup>



### 3.2.1 Natriumhydroksidi

Natriumhydroksidiesikäsitteilyllä on pitkä historia, varsinkin sellu- ja paperiteollisuudessa.<sup>47,48</sup> NaOH on yksi voimakkaimmista ja käytetyimmistä<sup>44</sup> emäskatalyyteistä ja tehokas fraktioimaan erilaisia biomassoja<sup>42</sup>, liuottaen hemiselluloosaa ja ligniiniä tietyissä olosuhteissa. NaOH:lla toteutettavat esikäsitteilyt ovat saaneet eniten huomiota alkalisten esikäsitteilyprosessien keskuudesta, johtuen niiden laajasta käytöstä alkalisen kuidutuksen yhteydessä.<sup>2</sup> NaOH-esikäsitteily on verrattavissa soodakuidutukseen, esikäsitteilyn tapahtuessa kuitenkin kuidutusta miedommassa olosuhteissa.<sup>54</sup> NaOH-esikäsitteilyssä muodostuneesta hydrolysaatista on lisäksi helppo ottaa talteen fenolisia yhdisteitä erilaisia jatkosovellutuksia varten.<sup>44</sup>

NaOH aiheuttaa muun muassa kuitujen turpoamista, selluloosan sisäisen pinta-alan kasvua ja vähentää puun hiilihydraattien kiteisyyttä sekä DP:ta, jotka yhdessä tehostavat ligniinin ja hiilihydraattien välisten sidosten katkeamista ja ligniinirakenteen samanaikaista hajoamista.<sup>2,48</sup> NaOH-käsitteilyssä tapahtuva prosessi on kuitenkin melko monimutkainen, sisältäen niin reaktiivisia kuin ei-reaktiivisia ilmiöitä, kuten liukenemista, hajoamista ja hiilihydraattien osittaista hydrolyysiä. Esikäsitteilyn tehokkuus riippuu suuresti käsiteltävästä biomassasta – sen ligniinityypeistä ja -pitoisuuksista. Sen on havaittu toimivan tehokkaammin vähemmän ligniiniä sisältäviin biomassoihin seuraavasti: ei-puuperäinen biomassa (runsaasti alkalilabiileja esterisidoksia)<sup>54</sup> > lehtipuut > havupuut. Tämän havaitsivat myös Wang *et al.*<sup>56</sup> tutkimuksessaan, jonka tarkoituksena oli tutkia NaOH-esikäsitteilyn vaikutuksia erilaisten biomassojen fysikaalis-kemiallisiin muutoksiin ja entsyymaattiseen hydrolyysiin. Esikäsitteilyprosessin tehokkuuden lisäksi tutkimuksessa havaittiin NaOH-esikäsitteilyn parantavan ei-puuperäisten biomassojen entsyymaattista hydrolyysiä puuperäisiä biomassoja paremmin.

NaOH:lla tapahtuva esikäsitteily voidaan toteuttaa erilaisissa olosuhteissa ja erilaisilla konsentraatioilla.<sup>48</sup> Alhaisella noin 0,5–4 % NaOH-konsentraatiolla esikäsitteily toteutetaan yleensä korkeassa lämpötilassa ja paineessa, eikä NaOH:n kierrättäminen ole yleensä mahdollista. Edellä mainituissa olosuhteissa esikäsitteilyn vaikutukset liittyvät pääasiassa ligniinin ja hemiselluloosan hajoamiseen ja liukenemiseen. Suurilla 6–20 % NaOH-konsentraatioilla voidaan hyödyntää matalampia lämpötiloja ja paineita. Matalissa lämpötiloissa ja paineissa ligniinin liukeneminen on kuitenkin vähäistä, eikä kyseisten olosuhteiden hyödyntäminen toimi tehokkaasti esimerkiksi havupuille. Tämän lisäksi vähintään 6–8 % NaOH-konsentraatiolla voi tapahtua myös selluloosan liukenemistä, lämpötilasta kuitenkin riippuen.

Erilaiset ominaisuudet omaavat lehtipuuligniinit on mahdollista fraktioida esikäsitteilyssä muodostuneesta hydrolysaatista sarjoittaisen asidifikaation avulla, missä korkeammilla pH-fraktiologiiniineillä on suurempi  $\beta$ -O-4-sisältö, suurempi S/G-ligniini-

suhde, suurempi moolimassa ja pienempi määrä fenolisia hydroksyyliiryhmiä, verrattuna pienempi pH-fraktioisiin ligniineihin.<sup>54</sup> Loppupään prosesseja silmälläpitäen, suuri  $\beta$ -O-4-sisältö on tärkein ominaisuus. NaOH-esikäsitteily vähentää ligniinin  $\beta$ -O-4-rakennetta esikäsitteilymenetelmistä eniten. NaOH-esikäsitteilyssä S-ligniinin  $\beta$ -aryylieetterit hajoavat G-ligniinin vastaavia tehokkaammin, johtaen S/G-ligniinisuhteen alenemiseen. G- ja H-ligniinejä voidaan hyödyntää S-ligniinejä paremmin biologisissa sovelluksissa.

### 3.2.2 Kalsiumhydroksidi

Biomassan esikäsitteily kalsiumhydroksidilla ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ), eli kalkilla, on myös usein käytetty alkalinen esikäsitteilymenetelmä, jonka delignifikaatiotehokkuus on kuitenkin NaOH-esikäsitteilyä huonompi.<sup>54</sup> Siitä huolimatta se on saanut viime aikoina osakseen huomiota, johtuen sen turvallisuudesta, talteenoton helppoudesta ja edullisuudesta.<sup>42</sup> Kalkkiesikäsitteily parantaa biomassan entsyymaattisen hydrolyysin nopeutta vähentämällä haitallista selluloosan adsorptioita ja rajoittamalla myrkyllisten inhibiittoreiden muodostumista. NaOH-esikäsitteilyn tavoin kalkkiesikäsitteily on tehokkaampi ei-puuperäiselle biomassalle.<sup>47</sup>

Kalkkiesikäsitteilyn reaktiot ovat samankaltaisia kuin NaOH-esikäsitteilyssä.<sup>55</sup> Kalkkiesikäsitteilyn toiminta perustuu biomassan amorfisten alueiden poistoon ja täten kiteisyyden kasvattamiseen.<sup>3,47</sup> Kalkkiesikäsitteily poistaa sekä biomassan ligniiniä että hemiselluloosan asetyyliiryhmiä, näin muokaten biomassan koostumusta<sup>57</sup> muun muassa vähentäen entsyymien steerisiä esteitä ja näin parantaen selluloosan sulavuutta. Kalkkiesikäsitteily voidaan yleisesti suorittaa kolmella eri tavalla:

1. lyhytaikaisesti korkeassa lämpötilassa ja paineessa (esim. 100–160 °C, < 6 h, ~200 psig), hapella tai ilman;
2. pitkäaikaisesti matalassa lämpötilassa ja paineessa (esim. 55–65 °C, < 8 vkoa, ~1 atm), hapella tai ilman; tai
3. yksinkertaisesti kiehuvaassa vedessä (~1 h) ilman happea tai ilmaa.<sup>57</sup>

Kalkkiesikäsitteilyssä biomassaa, kalkkia ja vettä sekoitetaan keskenään erilaisissa olosuhteissa, lämpötilan ollessa tyypillisesti 25–200 °C ja käsitteilyajan muutamasta tunnista useisiin päiviin tai jopa viikkohin.<sup>47,54,57,58</sup> Esikäsitteilyn lämpötila, paine ja käsitteilyaika ovat toisistaan riippuvaisia – esimerkiksi mitä suurempi lämpötila, sitä pienempi käsitteilyaika ja päinvastoin. Esikäsitteilyssä kalkin määrä on yleensä 0,05–0,15 g/g-biomassaa. Esikäsitteilyn olosuhteet määräytyvät pääosin ligniinin alkupitoisuuden perusteella. Kalkkiesikäsitteilyn miedot ja ei-oksidatiiviset olosuhteet (esim. 100 °C, 1 h; tai

55 °C, 4 vkoa) ovat tehokkaita vähäligniinisille (< ~18 %) ei-puuperäisille biomassoille, kun taas paljon ligniiniä (> ~23 %) sisältäville puuperäisille biomassoille ankarat ja hapettavat olosuhteet (esim. 150 °C, 6 h, 200 psig O<sub>2</sub>) ovat välttämättömät. Kohtalaiset esikäsitteilyolosuhteet (esim. 65 °C, 4 vkoa, 1 atm ilmaa) ovat tarpeellisia ligniiniä ~18–23 % sisältäville biomassoille. Ei-oksidatiivisissa olosuhteissa kalkkiesikäsitteilyllä on mahdollista poistaa noin kolmasosa biomassan alkuperäisestä ligniinistä. Oksidatiivisissa oloissa happea tai happea sisältäviä kaasuja käyttämällä ja paineen ollessa ~1 atm–300 psig, myös suuremmat ligniinipoistot ovat mahdollisia. Kalkin vesiliukoisuuden ollessa hyvin rajoittunutta varsinkin suurilla lämpötiloilla, esikäsitteily on usein pitkä ja matalalämpöinen, minkä lisäksi suuren vesimäärän tarve voi olla välttämätöntä.<sup>53,55</sup> Esikäsitteilyn jälkeen kalkki saadaan otettua talteen CO<sub>2</sub>:a käyttämällä.

Kalkkiesikäsitteilyssä tapahtuu jonkin verran hiilihydraattien hajoamisreaktioita, kohtalaisesta ligniiniselektiivisyydestä huolimatta.<sup>57</sup> Oksidatiivisissa oloissa hiilihydraatit voivat hajota muun muassa glukoisosakkariini- ja ksyloisosakkariinihappoiksi. Ankarissa oloissa voi muodostua myös glykoli- ja maitohappoa. Hiilihydraatit säilyvät paremmin lyhytaikaisissa käsitteilyissä, selluloosan ollessa hemiselluloosaa stabiilimpi. Jotkin kirjallisuuslähteet ehdottavat hiilihydraattien hajoamisessa muodostuneen CO<sub>2</sub>:n reagoivan Ca(OH)<sub>2</sub>:n kanssa, muodostaen näin ollen hiilihydraattien hajoamista suojaavaan kalsiumkarbonaatti (CaCO<sub>3</sub>) kerroksen.

Kalkkiesikäsitteilyssä ligniinin sivuryhmän karboksyylihiili sekä bentsooylin *p*-hydroksyylin esterisidos feruloituu, minkä johdosta kumaraatit altistuvat helposti hyökkäyksille ja S/G-ligniinisuhde kasvaa.<sup>54</sup> Tämän lisäksi divalentit kalsiumionit muodostavat komplekseja ligniinien ja hiilihydraattien kanssa. Muodostuneet kalsiumligniinikompleksit rajoittavat ligniinin poiston laajuutta, kun taas kalsiumioneiden sitoutuminen LCC:iin johtaa suuremman hiilihydraattimäärän säilymiseen, tehokkaampaan ligniinin uudelleenjärjestymiseen ja suurempaan helposti saavutettavan alueen paljastumiseen kuin NaOH-menetelmässä. Koska kalkilla on suuri taipumus reagoida ligniinin funktionaalisten ryhmien kanssa, sitä voidaan hyödyntää myös ligniinin muokkaamiseen ja sen laadun parantamiseen.

### 3.2.3 Natriumkarbonaatti

Natriumkarbonaatti (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) on soodakuidutuksen kemikaalien talteenoton päätuote.<sup>55</sup> Sen on halpa ja heikko alkali, jota voidaan käyttää biomassan esikäsitteilyreagenssina joko yksin tai muiden reagenssien ohella.<sup>55</sup> Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ei ole yhtä tehokas kuin esimerkiksi NaOH, mutta sen avulla voidaan aikaansaada lignoselluloosan pientä hajoamista, vaikutusten ollessa voimakkaampia ei-puuperäiselle biomassalle. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>:n avulla voidaan kuitenkin saada hiilihydraatteja enemmän talteen kuin NaOH:lla.

$\text{Na}_2\text{CO}_3$ -esikäsitteily voidaan suorittaa 70–180 °C:n lämpötiloissa, reaktioaikojen vaihdelta aina muutamaan tuntiin asti.<sup>55</sup> Esikäsitteilyolosuhteet valikoituvat muun muassa prosessin ja käsiteltävän biomassan perusteella. Korkeammassa lämpötiloissa tapahtuva esikäsitteily voi vähentää merkittävästi biomassan ligniini ja ksyloaanipitoisuutta, ja näin ollen myös selluloosan kiteisyyttä. Esikäsitteilyn yhteydessä ei muodostu haitallisia tai myrkyllisiä yhdisteitä, kuten furfuraalia.

### 3.2.4 Ammoniakki

Ammoniakkia ( $\text{NH}_3$ ) pidetään lignoselluloosapitoisen biomassan esikäsitteilyn lupaavana ja paljon tutkittuna katalyyttinä.<sup>43,47,50</sup> Ammoniakki turvottaa tehokkaasti lignoselluloosaista materiaalia ja on ligniinin suhteen selektiivinen, pilkkoen LCC:n esteisidoksia. Näin ollen ammoniakkiesikäsitteily johtaa muun muassa ligniinin modifikointiin ja erottamiseen, selluloosan ja hemiselluloosan modifikointiin, hemiselluloosan osittaiseen liukenemiseen korkean selluloosasisällön säilyttäen ja samalla avaten biomassan rakennetta entsymaattiselle hydrolyysille. Muihin alkaliin katalyytteihin verrattuna ammoniakkia voidaan helposti kierrättää haihduttamalla, jäljelle jäävän ammoniakkijäännöksen tarjoten potentiaalisen typpilähteen bioteknillisille prosesseille. Tämän lisäksi ammoniakki verrattain halpa, eikä se ole myrkyllinen tai korrosiivinen reagenssi.

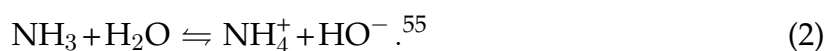
Ligniinin erottaminen ja hemiselluloosan liukeneminen ammoniakin vaikutuksesta aiheutuu biomassan monimutkaisten ligniini–hiilihydraattisidosten katkeamisen seurauksena – ligniinin fenolisten ja hemiselluloosien sivuryhmien välillä.<sup>50</sup> Ammoniakki kykenee hajottamaan ligniinin muun muassa ammonolyysin seurauksena sekä liuottamaan hemiselluloosaa korkeammassa lämpötiloissa, säilyttäen kuitenkin glukaanin lähes 100 %:sti. Esikäsitteilyjen vaikutukset selluloosan kiteisyyteen riippuvat sekä lämpötilasta että käsitteilyajasta, korkeampien lämpötilojen (130–140 °C) johtavan kiteisempään selluloosarakenteeseen kuin alhaisten lämpötilojen (25 °C).

Ammonolyysi on hydrolyysiin verrattavissa oleva reaktio, jossa  $\text{NH}_2^-$ -ionit vuorovaikeuttavat biomassan kanssa vesimolekyylien sijaan.<sup>47</sup> Ammonolyysissä, ammoniakin hajoamisessa yhteydessä muodostuneet  $\text{NH}_2^-$ - ja  $\text{H}^+$ -ionit indusoivat LCC:ien ja ligniinin kemiallisten sidosten selektiivistä hajoamista.

Ammoniakkia hyödyntävät esikäsitteilymenetelmät voidaan jakaa vedetöntä ammoniakkia (AA; "Anhydrous Ammonia") ja ammoniakin vesiliuosta ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) käyttäviin menetelmiin, joita ovat muun muassa: ammoniakkiliotus (SAA; "Soaking in Aqueous Ammonia"), ammoniakkikiertoperkolaatio (ARP; "Ammonia Recycle Percolation"), ammoniakkiräjäytys (AFEX; "Ammonia Fiber Explosion") ja ammoniakkiiuutto (EA;

”Extractive Ammonia”).<sup>54,59</sup> Edellä mainittujen esikäsitteilyjen olosuhteet, kuten ammoniakkikonsentraatio, nestesisältö, biomassan kosteuspitoisuus, lämpötila ja paine, sekä myös vaikutukset lignoselluloosaan, vaihtelevat menetelmän ja käsiteltävän biomassan mukaan.<sup>50,54</sup>

Ammoniakin vesiliuosta (NH<sub>4</sub>OH) käyttävät esikäsitteilymenetelmät ovat pääosin runsaasti vettä ja ammoniakkia käyttäviä nestefaasiprosesseja (SAA ja ARP), mutta myös vähemmän nesteitä käyttäviä menetelmiä (esim. LLA; ”Low-Liquid Ammonia”)<sup>60</sup> on kehitetty.<sup>47</sup> Tämän vuoksi erillinen pesuvaihe on välttämätön ylimääräisen ammoniakin poistamiseksi ja sen kierrättämiseksi.<sup>47,61</sup> NH<sub>4</sub>OH-menetelmissä ammoniakki deprotonoituu veden läsnäollessa reaktion (2) mukaisesti:



Ammoniakin deprotonoitumisessa muodostuneiden HO<sup>-</sup>-ioneiden läsnäollessa ligniinin ja hemiselluloosan väliset kemialliset sidokset (esimerkiksi ligniinin ja *p*-kumariinihapon, sekä hemiselluloosan ja feruliinihapon) voidaan hajottaa, mikä johtaa edelleen ligniinin selektiiviseen ja tehokkaaseen poistoon sekä hemiselluloosan osittaiseen hajoamiseen. Ammoniakin vesiliuos voi tunkeutua selluloosan rakenteeseen vetysidoksia (osittain) hajottaen, sen rakennetta turvottaen, ja sitä modifioiden. Tämän lisäksi NH<sub>4</sub>OH-esikäsitteilyn yhteydessä muodostuu vain vähän (tai ei ollenkaan) inhibiittoreita, kuten FF:a ja HFM:a.

Vedetöntä ammoniakkia (AA) käyttävät esikäsitteilymenetelmät ovat yleisesti kiinteäfaasisia/kuivia prosesseja (”Solid-State/Dry-to-Dry Process”), joissa ammoniakkikuorma on alle 4–6 g AA/g kuivaa biomassaa.<sup>54</sup> AA omaa erinomaisen kyvyn ligniinin hajottamiseen ja uudelleensijoittamiseen, täten tehostaen sen poistamista biomassasta. Kiinteäfaasisuuden/kuivaprosessisuuden vuoksi AA:a käyttävien esikäsitteilymenetelmien avulla ei ole mahdollista erottaa hajonnutta ligniiniä erilliseen hydrolysaattiin. Tästä huolimatta AA-esikäsitellyn biomassan mieto alkalinen uutto (NaOH:lla) mahdollistaa jopa 70 %:n ligniinisäannon (alkuperäisestä ligniinistä), samalla pienentäen merkittävästi ligniinin moolimassaa ja säilyttäen samanaikaisesti suurimman osan hiilihydraateista kiinteässä faasissa. AA-esikäsitteilyn yhteydessä muodostuu ammoniakkiselluloosakomplekseja, jotka muuttuvat ammoniakin haihtuessa helposti sulaviksi selluloosiksi.

**Ammoniakkikiertoperkolaatio** (ARP; ”Ammonia Recycle Percolation”) on vuonna 1995 kehitetty korkealämpötilainen, sekä runsaasti energiaa ja suurta nestemäärää käyttävä, fysikaalis-kemiallinen esikäsitteilymenetelmä.<sup>47,50</sup> ARP-esikäsitteily tapahtuu läpivirtauskolonni-tyyppisessä perkolaatioreaktorissa (”Flow-Through Column/Per-

colation Reactor”), jossa uudelleenkierrätettävä ammoakin vesiliuos suoratuu biomassan läpi, aiheuttaen muun muassa biomassan turpoamista, LCC-sidosten hajoamista, ligniinin depolymeraatiota ja erottamista sekä hemiselluloosan hydrolyysiä.<sup>33,50,62,63</sup> ARP-esikäsittely on tehokas menetelmä biomassan pääkomponenttien fraktioimiseen, minkä lisäksi sitä voidaan hyödyntää erilaisten biomassojen esikäsittelyyn, sen ollessa kuitenkin tehokkaampi ”vähäligniinisten” biomassojen käsittelyssä (ei-puuperäinen biomassa > lehtipuut > havupuut).<sup>43,50,62</sup>

Biomassan ARP-esikäsittely toteutetaan usein 2,5–15 m-% ammoniakkikonsentraatiolla, korkeassa lämpötilassa (140–210 °C) ja noin 2–2,8 MPa:n paineessa, käsittelyajan ollessa 5–90 minuuttia.<sup>43,47,50,64</sup> Käsittelyn jälkeen nestemäinen ja kiinteä fraktio erotetaan toisistaan, jonka jälkeen nestefraktion ammoniakki otetaan talteen haihduttamalla, erottaen sen samalla liuenneista ligniineistä ja sakkarideista.<sup>33</sup> Talteenotettu ammoniakki uudelleenkierrätetään reaktoriin, ja jäljelle jäänyt ligniini-sakkaridifraktio kiteytetään ja pestään.

ARP-esikäsittely johtaa tehokkaaseen delignifikaatioon, ja sen avulla on mahdollista erottaa jopa 80 % biomassan ligniinistä, jotka saadaan välittömästi poistettua edellä mainitusta reaktorista.<sup>47,50</sup> Välittömän reaktorista poiston johdosta ligniinin repolymeroituminen ja -saostuminen biomassan pinnalle saadaan minimoitua. Tehokkaan ligniinin poiston ohella hemiselluloosat voivat liueta esikäsittelyn yhteydessä merkittävästi (~50 %).<sup>50</sup> Liuenneet hemiselluloosat katsotaan biokonversion osalta menetyksi niiden vähäisen ja oligomeerimuotoisen saannon vuoksi, ja koska ne ovat kontaminoituneet vieraiden aineiden sekä ligniinin hajoamistuotteiden seurauksena.<sup>47</sup> Selluloosa säilyy ARP-käsittelyn yhteydessä lähes koskemattomana, ja näin ollen myös glukaanifraktio säilyy korkeana (> 92 %) kaikilla biomassatyypeillä.<sup>43,50</sup> Selluloosan DP ei pienene esikäsittelyn seurauksena merkittävästi, mutta amorfisten osien poistumisen seurauksena sen suhteellinen kiteisyysaste kasvaa, mikä puolestaan johtaa parantuneeseen entsymaattiseen sulavuuteen. Edellä mainittujen vaikutusten lisäksi ARP-käsittelyn seurauksena pilkkoutuneiden polysakkaridien hajoaminen on olematonta, minkä vuoksi inhibiittoreita muodostuu vain vähän.<sup>43</sup>

**Ammoniakkiliotus**-menetelmä (SAA; ”Soaking in Aqueous Ammonia”) on runsaasti nestettä (vettä ja kemikaaleja) käyttävä mieto-olosuhteinen eräprosessi, joka kehitettiin ARP-menetelmän korkean energiatarpeen (ammoniakkikierto), käsittelyolosuhteiden ja hemiselluloosatappioiden lieventämiseksi.<sup>47,60,61</sup> SAA-esikäsittelyssä biomassaa liotetaan suuressa ammoniakin vesiliuosmäärässä (yleensä), matalassa tai kohtalaisessa lämpötilassa, vaihtelevin, mutta yleensä pitkin käsittelyajoin.<sup>33,50,63</sup> SAA-esikäsittely johtaa tehokkaaseen delignifikaatioon hemiselluloosaan kohdistuvat vuorovaikutukset minimoiden, ja säilyttäen sen näin ollen kiinteässä materiaalissa selluloosan ohella.

Edellä mainittujen vaikutusten seurauksena biomassan pinta-ala ja huokoisuus kasvaa. SAA-esikäsitteily toteutetaan 15–30 %:lla ammoniakkiliuoksella, suurella (~6/1–12/1) neste/kiinteäaine-suhteella ja 25–80 °C:n lämpötilassa, käsittelyajan vaihdellen 4 tunnista useisiin päiviin.<sup>33,47,50,60,63</sup> Liotuksen jälkeen kiinteäaine suodatetaan, pestään ja analysoidaan.

SAA:sta voidaan hyödyntää erityyppisten biomassojen esikäsitteilyyn, mutta sen tehokkuus riippuu biomassan ligniinipitoisuudesta, sen ollessa tehokkaampi vähäligniisten biomassojen käsittelyssä.<sup>47,50</sup> Tämän lisäksi korkeamman ammoniakkipitoisuuden on havaittu johtavan biomassan tehokkaampaan delignifikaatioon. Edellä mainituista seikoista riippuen SAA-esikäsitteilyllä voidaan saavuttaa ~ 40 %:sta aina yli 70 %:n delignifikaatiotehokkuus sekä ~80 %:n hemiselluloosa- ja > 90 %:n selluloosaretentio.

Melko uusi ja ammoniakin vesiliuosta hyödyntävä **vähänesteinen ammoniakki**-menetelmä (LLA; "Low-Liquid Ammonia") kehitettiin ARP- ja SAA-esikäsitteilyjen runsaan veden ja kemikaalien käytön minimoimiseksi.<sup>47,60</sup> ARP- ja SAA-menetelmiin verrattuna LLA-menetelmä vaatii vähemmän nestettä ja pienemmän ammoniakkikuorman. LLA-esikäsitteily toteutetaan usein matalalla lämpötilalla (25–30 °C), pitkällä käsittelyajalla (muutamasta päivästä useisiin viikkoihin) sekä minimaalisella neste- ja ammoniakkimäärällä (0,2–5,0/1 m-%:n neste/kiinteäaine-suhteella).<sup>47,50,60</sup> Li ja Kim<sup>60</sup> saavuttivat 55 %:n ligniinin poiston tutkiessaan LLA-esikäsitteilyn vaikutuksia maissin olkeen. Edellisen lisäksi esikäsitteilyt korkeammilla lämpötiloilla ovat myös mahdollisia prosessista riippuen. Tutkimuksissaan Kim *et al.*<sup>65</sup> käsitelivät maissinolkea niin sanotulla LLARP-menetelmällä (Low-Liquid ARP). Tutkimuksessa he onnistuivat vähentämään sekä ammoniakkimäärää, käsittelyaikaa että esikäsitteilyyn vaadittavaa energiamäärää, ja samanaikaisesti saavuttamaan 59–70 %:n delignifikaation sekä 48–57 %:n ksytaaniretention, lämpötilan ollessa 110–170 °C.

**Vähäkosteisessa vedettömässä ammoniakki** -menetelmässä (LMAA; "Low-Moisture Anhydrous Ammonia") käytetään nimensä mukaisesti vedetöntä ammoniakkia, perinteisissä menetelmissä (SAA, ARP,...) esiintyvien ongelmien välttämiseksi.<sup>47,61</sup> LMAA-menetelmällä on mahdollista vähentää merkittävästi esikäsitteilyn vesi- ja kemikaalimäärää, sekä siihen vaadittavaa energiamäärää. Tämän lisäksi esikäsitteilyn jälkeinen pesuvaihe voidaan välttää johtuen ammoniakin vähäisestä kosteuspitoisuudesta, ja minkä seurauksena esikäsitteilyssä ei koeta massatappioita. LMAA-käsittely on prosessi, joka voidaan jakaa kolmeen vaiheeseen:

1. ammonisointiin
2. esikäsitteilyyn (40–150 °C; 72–96 h)
3. ylimääräisen ammoniakin haihdutukseen/talteenottoon.

**Ammoniakkiräjätys** (AFEX; "Ammonia Fiber/Freeze Explosion") on fysikaalis-kemiallinen esikäsittelymenetelmä, joka aiheuttaa muutoksia biomassan sekä ultra- että makrorakenteeseen.<sup>66</sup> AFEX:ssa biomassa altistetaan vedettömälle tai konsentroidulle<sup>50</sup> ammoniakille korkeassa lämpötilassa ja paineessa tietyn aikaa, minkä jälkeen paine vapautetaan nopeasti.<sup>5</sup> Ammoniakin haihtumisen lisäksi paineenvapautus saa aikaan lämpötilan nopean muutoksen, biomassan turpoamisen ja sen rakenteen vahingoittumisen sekä selluloosan pinta-alan kasvun.<sup>3,62</sup> AFEX-esikäsittely aiheuttaa muun muassa ligniinin modifiointia ja erottamista, hemiselluloosan osittaista depolymeraatiota ja sen asetyyliryhmien poistoa, LCC- ja ligniinin C–O–C-sidosten katkeamista, selluloosan kiteisyyden vähenemistä sekä biomassan kosteuspitoisuuden kasvua.<sup>33,66,67</sup> AFEX on pääosin "kuivafaasiprosessi", minkä vuoksi esimerkiksi ligniiniä tai hemiselluloosaa liukene/poistuu merkittävästi.<sup>50</sup> Tämän lisäksi AFEX-käsittelyn yhteydessä ei tapahdu merkittävästi hiilihydraattien hajoamista eikä inhibiittoreiden muodostumista.<sup>47,67</sup> Muiden ammoniakkia käyttävien esikäsittelymenetelmien tavoin, AFEX on tehokkaampi vähäligniinisille biomassoille.<sup>43</sup>

AFEX on monimutkainen kemiallinen menetelmä, joka pitää sisällään runsaasti erilaisia reaktioita.<sup>66</sup> Kemiallisten ja fysikaalisten vaikutusten kombinaatio johtaa hemiselluloosan osittaiseen liukenemiseen sekä soluseinän kompleksisen rakenteen rikkoutumiseen.<sup>43</sup> Esikäsittely alentaa selluloosan kiteisyyttä, mutta ei vaikuta merkittävästi selluloosan DP:een. Vähäkosteisten esikäsittelyjen on havaittu johtavan vähempikiteisten-selluloosien muodostumiseen, korkeakosteuspitoisiin menetelmiin verrattuna. Tämä saattaa johtua korkeakosteuspitoisissa esikäsittelyissä muodostuvasta ammoniumhydroksidista, joka tehostaa ligniinin ja hemiselluloosan liukenemistä, mikä taas johtaa selluloosan kiteisyyden suhteelliseen kasvuun.

AFEX-prosessin tärkeimmät parametrit ovat muun muassa ammoniakkipitoisuus, vesikuorma/biomassan kosteuspitoisuus, paine ja käsittelyaika. AFEX-esikäsittely suoritetaan korkeassa lämpötilassa (40–190 °C) ja paineessa (1–5,2 MPa), käsittelyajan vaihdellen minuuteista jopa päiviin, ja 1/1–2/1 (m-%) ammoniakki/kiinteäaine-suhteella. Optimiolosuhteet riippuvat kuitenkin esikäsiteltävästä lignoselluloosaisesta biomassasta.<sup>3,43,50,62,67</sup>

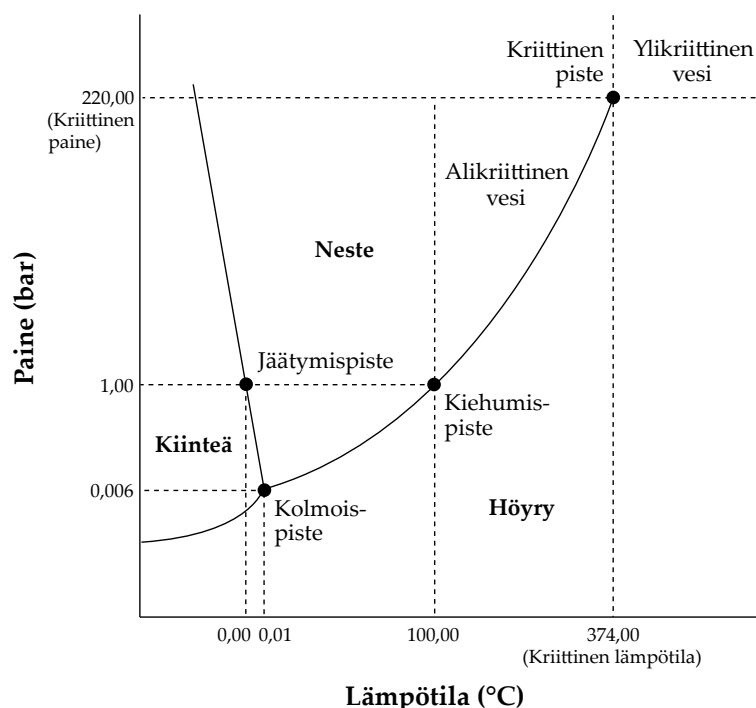
AFEX-esikäsittelyssä ammoniakki penetroituu soluseinien läpi lumeniin ja välilameliiin.<sup>50</sup> Veden läsnäollessa tapahtuu sekä ammonolyttisiä että hydrolyttisiä, esterisidosten (hemiselluloosa asetaatit, asetyloidut hemiselluloosat *p*-kumaraatit, ferulaatit, ym.) katkeamisreaktioita, mitkä johtavat niitä vastaavien amidien ja happojen muodostumiseen.<sup>43,50</sup> Ligniini–hemiselluloosaidosten katkeaminen johtaa muun muassa ligniinin ja hemiselluloosaoligomeerien liukenemiseen ja niiden uudelleensijoittumiseen soluseinällä. Esikäsittelyn lopussa tapahtuvan paineen vapautuksen seurauksena



ammoniakkivesi ja seluseinään uuttuneet aineet kulkeutuvat konvektiivisesti välilamelin läpi kohti lumenia ja solun kulmia. Ammoniakin laajenevan purkautumisen seurauksena välilamelliin ja ulompaan sekundääriseinään muodostuu suuria huokosia. Huokoisuuden kasvattaminen ilman merkittäviä ligniinin ja hemiselluloosan poistoja voi säilyttää/pitkittää esikäsitelyn vaikutuksia ehkäisemällä selluloosamikrofibrillien luhistumista ja aggregaatiota. Käsiteltäessä korkeakosteuspitoisia biomassoja, vesi ja siihen liuenneet aineet voivat karata systeemistä laajenemisen/räjähdyksen yhteydessä.<sup>66</sup>

### 3.3 Hydroterminen esikäsitely

Vesi on teollisuudessa uniikki ja yksi tärkeimmistä luonnossa runsaasti esiintyvistä liuottimista.<sup>2,64</sup> Suhteellisen korkean kiehumispisteen, suuren polariteetin ja vetysidoksien rakenteen lisäksi, vesi on ympäristöystävällinen, vaaraton/haitaton ja termodynaamisesti stabiili. Veden faasit, kemialliset ominaisuudet sekä vetysidoksinen hilarakenne muuttuvat vallitsevien olosuhteiden (lämpötilan ja paineen) perusteella, vesimolekyylien muuttuvasta liikkeestä johtuen. Lämpötilan ja paineen vaikutuksia veteen on havainnollistettu kuvassa 18.



Kuva 18. Veden faasidiagrammi. (muok.)<sup>68</sup>

Alikriittisen veden (100–374 °C; < 22 MPa) permittiivisyys on samankaltainen orgaanisten liuottien kanssa, mikä tekee polaarittomista orgaanisista yhdisteistä vesiliukoisempia.<sup>2,64,68</sup> Tämän lisäksi lisääntyneet diffusiiviset piirteet, alentunut viskositeetti, po-

laarisuus, suhteellinen permiivisyys sekä pintajännitys, yhdessä parantuneiden liuotinominaisuuksien kanssa, mahdollistavat tehokkaammat massansiirtoreaktiot kiinteästä materiaalista "normaaliolosuhteissa" tapahtuviin uuttoihin verrattuna.

Hydrotermiset prosessit ovat eräitä lupaavimpia lignoselluloosapitoisen biomassan fraktiointitekniikoita.<sup>69</sup> Niissä käytetään joko vettä tai höyryä, tai kumpaakin, yhdessä korkean lämpötilan ja paineen kanssa, kemiallisen katalyytin (happo, emäs...) kanssa tai ilman, ligniinin ja hemiselluloosan uuttamiseksi biomassasta.<sup>43,44,64,70</sup> Esikäsittelyolosuhteiden perusteella hydrotermiset esikäsittelymenetelmät voidaan yleisesti jakaa höyryräjäytykseen ("Steam Explosion") ja erilaisissa olosuhteissa tapahtuviin kuumavesiuuttoihin. Yleisesti ottaen hydrotermiset esikäsittelyt suoritetaan korkeassa lämpötilassa, jossa vesimolekyylit muuttuvat  $\text{H}_3\text{O}^+$ - ja  $\text{HO}^-$ -ioneiksi, näin alentaen veden  $\text{p}K_w$ :ta.<sup>71</sup> Näin muodostuneessa nesteympäristössä lignoselluloosan kemialliset sidokset osittain katkeavat, mikä johtaa muun muassa hemiselluloosan hajoamiseen ja liukenemiseen, selluloosan turpoamiseen ja osittaiseen hydrolyysiin sekä ligniinin sulamiseen ja uudelleen sijoitukseen solun pinnalle, samanaikaisesti kuitenkin säilyttäen lignoselluloosan strooman rakenteen. Hydrotermisten esikäsittelyjen aiheuttamat morfologiset muutokset tehostavat muun muassa loppupäänprosesseja.

Hydrotermisissä prosesseissa veden ja biomassan väliset vuorovaikutukset ovat autohydrolyysireaktioita, jossa hydronium-ionit toimivat hydrolyysin katalyytteinä.<sup>2,44,69</sup> Autohydrolyysin mekanismia voidaan verrata laimeahappohydrolyysiin. Reaktioiden ensimmäisessä vaiheessa veden ionisaatiossa muodostuneet hydronium-ionit johtavat hemiselluloosan depolymeraatioon, glykosididosten selektiivisen hydrolyysin ja asetyyliryhmien, sekä mahdollisesti uronihappojen, pilkkoutumisen/katkeamisen seurauksena. Seuraavissa reaktiovaiheissa etikkahapon (asetyyliryhmien pilkkoutumisesta syntyneen) autoionisaatiossa muodostuvat hydronium-ionit toimivat myös katalyytteina (veden autoionisaatiosta muodostuneiden lisäksi), tehostaen reaktion kinetiikkaa. Orgaanisista hapoista muodostuvien hydronium-ionien määrä on veden autoionisaation määrää suurempi, joten sen vaikutukset ligniini-hemiselluloosasidosten sekä hiilihydraatiketjun glykosididosten hydrolyysiin ovat merkittävämmät. Autohydrolyysin toteuttaminen erilaisissa olosuhteissa voi johtaa joko mono-, oligo- tai polysakkaridien muodostumiseen sekä ligniinin liukenemiseen.

Hydrotermisten prosessien vaikutukset ligniiniin (sekä selluloosaan) ovat vähäisiä, mutta kuitenkin riippuvaisia biomassasta sekä operointiolosuhteista.<sup>69</sup> Hydrotermisessä käsittelyssä ligniini läpikäy sekä hajoamis- että repolymeraatioreaktioita, syringyyliyksiköiden ollessa alttiimpia hydrotermiselle hajoamiselle. Ligniinin liukeneminen ja sen talteenotto on tehokkaampaa ankarammissa oloissa. Hydrotermisessä prosesseissa tapahtuvat ligniinin repolymeraatioreaktiot voidaan jakaa kahteen vaiheeseen.

Ensimmäisessä vaiheessa matalamoolimassaiset ja reaktiiviset ligniinifragmentit liukenevat, näin johtaen liukoisten ligniinien määrän kasvuun ja talteenotettavan ligniinin moolimassan näennäiseen pienenemiseen. Toisessa vaiheessa ligniinin hydrolyysistä sekä sakkariidien hajoamisesta syntyvät tuotteet voivat läpikäydä hajoamis- tai/ja kondensaatioreaktoita ja muodostaa liukenemattomia "pseudo-ligniinejä", näin ollen kasvattaen näennäisesti Klason-ligniinin määrää kiinteässä jännöksessä. Ankarammissa oloissa ligniini joko stabiloituu tai sen moolimassa kasvaa, mikä viittaa kondensaatio-reaktioiden edeltävän hydrolyysiä. Hemiselluloosavapaassa kiinteässä aineessa olevan suuren ligniinimäärän lisäksi, hydrotermisten prosessien avulla on mahdollista saada korkealaatuista (rikkivapaata)<sup>35</sup> ligniiniä jatkosovelluksia ja -prosesseja varten.

### 3.3.1 Kuumavesiuutto

Nestemäistä vettä hyödyntävistä hydrotermisistä esikäsittelymenetelmistä käytetään useita erilaisia nimiä. Näitä ovat muun muassa kuumavesiuutto (HWE; "Hot-Water Extraction"), neste-kuumavesi (LHW; "Liquid Hot-Water"), paineistettu-kuumavesi ("Hot-Compressed Water"/PHWE ("Pressurized Hot-Water Extraction")), alikriittinen vesiuutto, autohydrolyysi, hydrotermolyysi, vesifraktiointi, solvolyyysi sekä aqua-solv.<sup>2,34,35,71,72</sup> Vaikka edellä mainitut nimet viittaavat samaan lähestymistapaan, joskus tiettyä termiä käytetään tietynlaisten olosuhteiden yhteydessä. Esimerkiksi mietojen olosuhteiden yhteydessä käytetään usein nimitystä "HWE", kun taas "LHW":ta käytetään usein olosuhteiden ollessa ankarammat. Vaihtelevan, mutta yleensä korkean, lämpötilan lisäksi kuumavesiuutoissa käytetään kohotettua/korkeaa painetta veden nestefaasisuuden ylläpitämiseksi. Kuumavesiuuton tarkoituksena on uuttaa tehokkaasti lignoselluloosaisessa biomassassa olevia sakkarideja, happoja tai muita kemikaaleja, rakenteellisia muutoksia aiheuttamatta. Kuumavesiuutto on varteenotettava esikäsittelymenetelmä esimerkiksi puun kuidutuksen yhteydessä.<sup>73,74</sup> Puhtaalla vedellä (ilman katalyyttejä) toteutetut kuumavesiuutot ovat autokatalyyttisiä prosesseja, joiden voimakkuutta voidaan mitata ankaruustekijän ( $R_0$ ) avulla (reaktio (1); s. 22).<sup>43,73</sup>

Alikriittisestä/paineistetusta kuumavesiuutosta (PHWE), josta käytetään myös nimeä autohydrolyysi, on tullut suosittu "vihreä" esikäsittelymenetelmä erilaisten yhdisteiden uuttamiseksi erilaisista biomassoista. PHWE voidaan toteutetaan 100–374 °C:n (kriittinen lämpötila) välisissä lämpötiloissa, mutta usein alikriittisellä vesiuutolla tarkoitetaan veden kriittistä pistettä lähellä olevia olosuhteita. PHWE:lla on mahdollista uuttaa ja ottaa talteen sekä poolisia että poolittomia biomassakomponentteja, mikä tekee siitä hyvän vaihtoehdoisen menetelmän lignoselluloosan fraktioimiseksi. Mietojen olosuhteiden vuoksi alikriittisellä vedellä voidaan hajottaa hemiselluloosaa ja ligniiniä oligomeereiksi, monomeereiksi, fenoleiksi tai erilaisiksi välituotteiksi, aiheuttamatta

merkittäviä muutoksia selluloosan rakenteeseen. Eri parametrit, kuten lämpötila, paine, käsittelyaika, analyytin ominaisuudet sekä kiinteäaine–neste-suhde, vaikuttavat PHWE:n tehokkuuteen ja käsittelyn vaikutuksiin. Esimerkiksi hemiselluloosa hajoaa usein 150–200 °C:n lämpötilassa, biomassasta riippuen.<sup>2,64,68</sup>

LHW ("Liquid Hot-Water") on vanha, kuumalla ja paineistetulla vedellä toteutettava lignoselluloosan autokatalyyttinen, ja mieto-olosuhteinen alikriittinen vesiuuttomene- telmä.<sup>34,43,64,67,69</sup> LHW-esikäsitelyssä 130–240 °C-asteinen vesi toimii sekä liuottime- na että reaktiöväliaineena vuorovaikuttaen biomassan kanssa tietyn aikaa (< 15 min). Tällöin kuuma ja korkeapaineinen vesi kykenee penetroitumaan biomassaan, hydratoi- maan selluloosan, ja liuottamaan 40–60 % lähtöbiomassasta, poistaen siitä kaiken he- miselluloosan, osan ligniinistä (35–60 %) ja 4–22 % selluloosasta. LHW-menetelmässä hemiselluloosasaanto on korkea eivätkä sakkaridit hajoa käsittelyn yhteydessä merkit- tävästi.<sup>44</sup> Liukoisten ligniinifragmenttien uudelleenkonzensoitumisen vuoksi täydelli- nen delignifikaatio ei kuitenkaan ole LHW-menetelmän avulla mahdollista.<sup>5</sup>

### 3.3.2 Höyryräjäytys

Höyryräjäytystä pidetään tänä päivänä yhtenä parhaimpana ja kustannustehokkaim- pana lignoselluloosabiomassan esikäsitelymenetelmänä, mistä johtuen sitä hyödynne- tään laajalti.<sup>3,75</sup> Höyryräjäytys on fysikaalis-kemiallinen menetelmä, jonka yhteydessä biomassaa altistetaan saturoituneelle korkeapaineiselle vesihöyrylle (katalyyttin kanssa tai ilman) sekä äkilliselle paineen vapauttamiselle, mikä johtaa lignoselluloosan raken- teen kemialliseen ja mekaaniseen hajoamiseen / pehmenemiseen, ligniinin hydrolyysiin ja depolymerisointiin, hemiselluloosan hydrolyysiin sekä selluloosafibrillien hajoami- seen ja selluloosan rakenteen muokkaantumiseen, ja näin ollen biomassan kemiallisen ja biologisen reaktiivisuuden tehostumiseen.<sup>43,68,72,76,77</sup> Ilman katalyyttiä tapahtuvan höyryräjäytyksen kemialliset vaikutukset perustuvat autohydrolyysiin.

Höyryräjäytys suoritetaan tyypillisesti pienikokoisille biomassapartikkeleille (esim. 8–12 mm) korkeassa vesihöyryn lämpötilassa (160–290 °C) ja paineessa (5–50 atm), käsitte- lyn kestäen muutamista sekunneista minuutteihin. Korkean paineen vaikutuksesta ve- sihöyry kondensoituu "vesittäen" käsiteltävän materiaalin. Tätä seuraa paineen nopea vapauttaminen, minkä johdosta kondensoitunut kosteus haihtuu, aiheuttaen samalla muutoksia lignoselluloosarakenteeseen. Useimmat katalysoimattomat höyrykäsitelyt johtavat ligniinin vähäiseen ja hemiselluloosan merkittävään liukenemiseen (oligosak- karidit) sekä 45–65 % sakkaridisaantoihin.<sup>44,78,79</sup>

Höyryräjäytyksen olennaisimmat parametrit ovat käsittelyaika, lämpötila, biomassan koko sekä kosteuspitoisuus.<sup>68,78</sup> Erilaiset käsittelyolosuhteiden vaikutuksia ja tehok-

kuutta voidaan tarkastella muun muassa  $R_0$ :n avulla. Kohtalaiset olosuhteet ( $R_0 = 3,6-3,9$ ) kasvattavat hydrolyysin alkunopeutta, näin tarjoten perustan käsittelyaikojen lyhentämiselle, sekä rajoittavat selluloosan termistä hajoamista. Ankarammissa käsittelyolosuhteissa ( $R_0 > 4,24$ ) biomassan hemiselluloosasisältöä saadaan vähennettyä merkittävästi ksyloosin hajoamisen ja orgaanisten happojen muodostumisen seurauksena, happoon liukenemattoman ligniinin pitoisuutta samanaikaisesti kasvattaen. Ankarat olosuhteet lisäävät myös selluloosan hajoamista. Edellä mainittujen parametrien lisäksi katalysoimattoman höyryräjäytyksen tehokkuus riippuu myös biomassasta – sen on havaittu toimivan tehokkaammin lehtipuulle kuin havupuulle, johtuen havupuun hemiselluloosan alhaisesta asetyyliryhmäpitoisuudesta.<sup>5,64,77</sup>

Höyryräjäytyksen yhteydessä tapahtuu kahdentyyppisiä reaktioita.<sup>79</sup> Aluksi tapahtuu nopeaa ligniinin polymeeraatiota ja hemiselluloosan hydrolyysiä, mutta lämpötilan noustessa ligniinin kondensaatio- ja repolymeeraatioreaktioiden määrä lisääntyy, täten kasvattaen happoon liukemattoman ligniinin osuutta. Autohydrolyysin tehokkuus lisääntyy hemiselluloosan irrotessa soluseinämatriisista ja etikkahapon muodostuessa, mikä tehostaa myös muita sakkaridireaktioita, kuten ksyloosin hajoamista FF:ksi sekä selluloosamolekyylien hajoamista joissain määrin HMF:ksi. Ligniini irtautuminen solumatriisista johtuu pääosin  $\beta$ -O-4-sidosten katkeamisesta.

### 3.3.3 Katalysoitu hydroterminen esikäsittely

Hydrotermisten prosessien tehokkuutta voidaan parantaa erilaisten katalyyttien, kuten esimerkiksi hiilidioksidin ( $\text{CO}_2$ ) avulla. Tunkeutuessaan biomassaan korkeassa paineessa ja veden läsnäollessa,  $\text{CO}_2$  muodostaa hiilihappoa, joka tehostaa hydrotermisten esikäsittelymenetelmien hemiselluloosan ja ligniinin hydrolyysiprosesseja. Esimerkiksi höyryräjäytyksen yhteydessä  $\text{CO}_2$ :n lisääminen (0,3–3,0 % (m-%)) pienentää käsittelyaikaa ja -lämpötilaa, parantaa hydrolyysinopeutta, vähentää inhibitoivien yhdisteiden muodostumista, mahdollistaa hemiselluloosan täydellisen poiston sekä tehostaa ligniinin depolymeeraatiota.  $\text{CO}_2$ - $\text{H}_2\text{O}$ -seosta voidaan käyttää reaktioväliaineena paineen ollessa yli 20 MPa ja lämpötilan yli 160 °C.<sup>5,69,76,78,80,81</sup>

## 3.4 Oksidatiiviset esikäsittelyt

Oksidatiivinen delignifikaatio on yleisesti käytetty metodi sellumassan valkaisuissa.<sup>53</sup> Viime vuosikymmenten aikana erilaisia oksidatiivisia aineita, kuten happea, peroksideja ja otsonia, hyödyntäviä esikäsittelymenetelmiä on kuitenkin myös kehitetty.<sup>82</sup> Kemiallista oksidaatiota pidetään yhtenä tehokkaimpana ja parhaiten soveltuvana kas-

vimateriaalin esikäsittelyprosessina.<sup>83</sup> Oksidatiivisten reagenssien avulla lähes kaikki lignoselluloosan sisältämästä ligniinistä on mahdollista poistaa, ja samanaikaisesti säilyttää suurin osa selluloosasta ja hemiselluloosasta.<sup>53</sup> Korkean hinnan vuoksi oksidatiivista delignifikaatiota käytetään kuitenkin usein muiden, etenkin alkalisten, esikäsittelymenetelmien apuna.

Oksidatiivisessa esikäsittelyssä reagenssista (oksidantista) vapautuu suuri määrä vapaa radikaaleja, jotka aiheuttavat lignoselluloosakomponenttien hapettumista.<sup>53,74</sup> Hapettuminen johtaa muun muassa ligniinisidosten katkeamiseen, hemiselluloosaan hajoamiseen sakkarideiksi ja orgaanisiksi hapoiksi sekä myös selluloosan osittaiseen hajoamiseen. Esikäsittelyn yhteydessä voi tapahtua lukusia erilaisia reaktioita, kuten esimerkiksi elektrofiilistä substituutiota, sivuketjujen uudelleenjärjestäytymistä ja aromaattisten renkaiden eetterisidosten oksidatiivista hajoamista, käytetystä oksidantista sekä esikäsiteltävästä biomassasta riippuen.<sup>74,84</sup>

### 3.4.1 Otsonolyysi

Otsonolyysiä pidetään yhtenä lupaavimpana kemiallisena esikäsittelymenetelmänä.<sup>85</sup> Otsoni on ympäristöystävällinen ja voimakas hapettaja, joka on erittäin reaktiivinen kaksoissidoksia ja elektronitiheitä funktionaalisia ryhmiä sisältäviä yhdisteitä, kuten esimerkiksi ligniiniä, kohtaan.<sup>86,87</sup> Otsonolyysissä otsoni hyökkää selektiivisemmin ligniiniin (sen aromaattiseen renkaaseen) kuin selluloosaan ja hemiselluloosaan, johtaen pääosin delignifikaatioon.<sup>58,85,88,89</sup> Käsittely aiheuttaa kuitenkin jossain määrin myös hemiselluloosan modifiointia, vaikuttamatta kuitenkaan merkittävästi selluloosaan, mikä näin ollen mahdollistaa korkean sakkaridisaannon ilman inhibiittoreiden muodostumista.

Otsonolyysin olennaisimmat parametrit ovat muun muassa käsiteltävän biomassan tyyppi, partikkelikoko, kosteuspitoisuus sekä otsonikonsentraatio.<sup>67,85</sup> Biomassan kosteuspitoisuus on yksi tärkeimmistä parametreista, koska se vaikuttaa muun muassa hiilihydraattien välisiin etäisyyksiin ja biomassan turpoamiseen (reaktiivisten ryhmien paljastumiseen), ja näin ollen myös käsittelyn tehokkuuteen.<sup>87</sup> Noin 25–35 %:n kosteuspitoisuuden, 2–6 %:n otsonikonsentraation ja pienen partikkelikoon (~1 mm) on havaittu tehostavan käsittelyä.<sup>58,85,86</sup>

Otsonia lisätään biomassan ja veden seokseen usein huoneenlämmössä ja normaalissa paineessa.<sup>58,89</sup> Veden läsnäollessa otsonimolekyylit hajoavat hydroksyyli-radikaaleiksi (HO•) varsinkin alkalisissa oloissa.<sup>87,88</sup> HO•:t ovat myös voimakkaita hapettajia ja näin ollen tehostavat biomassan hapetusta otsonin lisäksi. Tästä johtuen pH:lla on suuri merkitys otsonolyysissä tapahtuviin reaktioihin.

### 3.4.2 Märkähapetus

Märkähapetus ("Wet Oxidation") on oksidatiivinen menetelmä, jossa happea, ilmaa tai joskus vetyperoksidia, käytetään biomassan esikäsittelyn katalyyttinä veden läsnäollessa.<sup>3,67,77,78,89</sup> Märkähapetus on tehokas menetelmä selluloosafraktion erottamiseksi ligniinistä ja hemiselluloosasta. Märkähapetus-esikäsittely avaa selluloosan kiteistä rakennetta hemiselluloosaa liuottamalla sekä ligniiniä hajottamalla hiilidioksidiksi, vedeksi, karboksyylihapoiksi ja fenoleiksi. Menetelmää on hyödynnetty useiden eri biomassojen esikäsittelyyn.<sup>76</sup>

Märkähapetuksen tärkeimmät parametrit ovat lämpötila, käsittelyaika sekä hapen/katalyytin määrä/paine.<sup>67</sup> Märkähapetus suoritetaan usein korkeassa lämpötilassa (125–300 °C) ja paineessa (0,5–20 MPa).<sup>87</sup> Tavoitelämpötilassa katalyytti lisätään systeemiin, minkä jälkeen biomassaa käsitellään noin 5–120 minuutin ajan.<sup>78</sup> Suurempien katalyytimäärien käyttö nopeuttaa reaktioiden nopeutta, mutta nostaa myös käsittelyn hintaa.<sup>87</sup> Märkähapetus on eksotermisen, ja reaktioiden käynnistyttyä itseään-ylläpitävä menetelmä, jonka yhteydessä tapahtuu kahden tyyppisiä reaktioita: matalissa lämpötiloissa pääreaktiot ovat hydrolyyttisiä ja happoja muodostavia (autohydrolyysi<sup>44</sup>), ja korkeammassa lämpötiloissa hapettavia.<sup>67,76</sup> Käsittely vaikuttaa kaikkiin kolmeen lignoselluloosakomponenttiin – hemiselluloosat pilkkoutuvat sakkariidimonomeereiksi, ligniini pilkkoutuu ja hapettuu, ja selluloosa hajoaa osittain. Käsiteltävästä biomassasta ja olosuhteista riippuen, märkähapetuksen avulla on mahdollista poistaa noin 50–70 % ligniinistä.

Märkähapetus-esikäsittely alkaa neutraaleista pH-olosuhteista, mutta autohydrolyysin seurauksena muodostuvien orgaanisten happojen vuoksi pH laskee 3–4,5 tienoille.<sup>78</sup> Happamat olosuhteet tehostavat hemiselluloosan liukenemistä ja hajoamistuotteiden muodostumista, sekä heikentävät ligniinin liukenemistä. Edellä mainittuja vaikutuksia, kuten inhibiittoireiden muodostumista, voidaan estää/hillitä pitämällä käsittelyn pH neutraalina tai alkalisenä, esim. natriumkarbonaatin avulla.<sup>89</sup> Tämän lisäksi märkähapetuksen ja alkalisen esikäsittelyn yhdistämisellä voidaan parantaa entsyymaattisen hydrolyysin jälkeistä sakkariidisaantoa.<sup>76</sup>

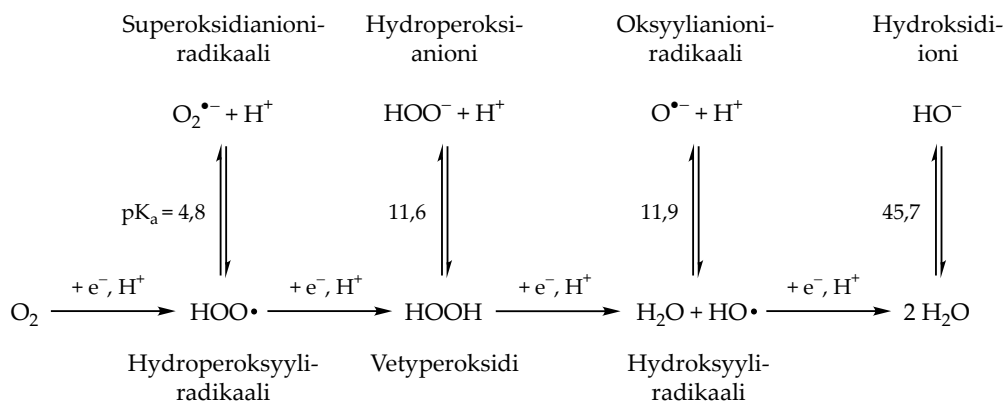
### 3.4.3 Happi / Happi-alkali

Hapettavan reagenssin lisääminen alkaliseen esikäsittelyyn voi merkittävästi parantaa esikäsittelyn vaikutuksia, muun muassa delignifikaatiota tehostamalla.<sup>44,55</sup> Happidelignifikaatiossa happi (O<sub>2</sub>) kasvattaa reaktion nopeutta muodostamalla vapaita radikaaleja korkeassa lämpötilassa ja paineessa.<sup>74</sup> Tehostuneen delignifikaation lisäksi hapen lisääminen alkaliseen esikäsittelyyn lisää kemikaalien penetroitumista sekä kineet-

tistä reaktionopeutta jo suhteellisen miedoissa olosuhteissa.<sup>55</sup> Hyödyistään huolimatta O<sub>2</sub>-alkaliesikäsitteilyn kustannukset ovat perinteisiä alkaliesikäsitteilymenetelmiä suuremmat. O<sub>2</sub>:n avulla tapahtuva biomassan delignifikaatio on kolmivaiheinen prosessi, jossa happi:

1. liukenee esikäsitteilyliuokseen
2. kulkeutuu neste–substraatti-rajapintaan (esim. kuitu)
3. diffusoituu kuidun soluseinään ja reagoi lignoselluloosakomponenttien, kuten ligniinin, kanssa.<sup>55</sup>

Happidelignifikaatio pitää sisällään erilaisia nukleofiilisiä ja elektrofiilisiä additio- ja siirtymäreaktioita. Yleisen näkemyksen mukaan delignifikaatio alkaa hydroperoksidivälituotteiden muodostumisella, jotka ovat avainasemassa ligniinin ja hiilihydraattien hapettumisessa. Reaktiiviset hydroperoksidivälituotteet syntyvät fenolaatti-ionista, joka on muodostunut hapen ja alkalin reagoidessa ligniinin fenolihydroksyyli-ryhmien kanssa. Tämän jälkeen hydroperoksidivälituote fragmentoituu pääosin vesiliukoisiksi ligniinifragmenteiksi. O<sub>2</sub>:n reduktiossa (kuva 19) muodostuvat radikaalit ja ionit ovat merkittävässä osassa delignifikaatioprosessissa. Esimerkiksi reaktiivinen HO•-radikaali reagoi lignoselluloosa pääkomponenttien kanssa ensisijaisesti hyökkäämällä elektronirikkaisiin aromaatti- ja olefiiniosiin. Tämän lisäksi HO• reagoi ligniinin ja hiilihydraattien alifaattisten sivuryhmien kanssa.<sup>55,74</sup>



Kuva 19. Hapen reduktioprosessi. (muok.)<sup>55</sup>

O<sub>2</sub>-alkaliesikäsitteilyssä tapahtuvat radikaalireaktiot (varsinkin HO•:n) eivät ole luonteeltaan selektiivisiä.<sup>55</sup> Tämän vuoksi esikäsitteilyn yhteydessä tapahtuu myös jonkin verran hiilihydraattien hajoamista tehostuneen delignifikaation lisäksi. Hiilihydraattien hajoamista voidaan kuitenkin rajoittaa muun muassa kelatoivien reagenssien, kuten esimerkiksi EDTA:n, DTPA:n tai erilaisten magnesiumioniyhdisteiden, avulla. Niiden avulla voidaan kontrolloida HO•-konsentraatiota poistamalla esikäsitteilyliuoksessa olevia metalli-ioneja, kuten esimerkiksi siirtymämetalli-ioneja (Fe<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup> ym.), jotka



edistävät reduktiossa muodostuneen  $\text{H}_2\text{O}_2$ :n hajoamista  $\text{HO}^\bullet$ :ksi. Tämän lisäksi happi-delignifikaatioprosessi tulisi pysäyttää kun noin puolet ligniinistä on saatu poistetuksi merkittävien hiilihydraattihajoamisten välttämiseksi.

### 3.4.4 Vetyperoksidi / Alkali-Peroksidi

Alkalista peroksidia (AP; "Alkaline Peroxide") on usein käytetty delignifikaatioon puun kuidutuksen ja paperin valmistuksen yhteydessä, kuten myös sellumassan valkaisuissa.<sup>90,91</sup> Edellä mainitun lisäksi AP:n käyttö on tehokasta biomassan esikäsitelyssä.<sup>67</sup> Peroksideilla tapahtuva oksidatiivinen esikäsitely on yleinen menetelmä lignoselluloosan biokonversion tehostamiseksi esimerkiksi bioetanoliksi.<sup>88</sup> Vetyperoksidi ja peretikkahappo ovat eniten käytettyjä oksidantteja, mutta myös esimerkiksi dimetyyli-dioksiraania voidaan hyödyntää esikäsitelyssä.<sup>83,88</sup>

Vetyperoksidi ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) on yksinkertaisin ja usein käytetty peroksidi, jonka suosio kasvaa jatkuvasti.<sup>83,88</sup> Se on voimakas hapettaja, jota voidaan käyttää biomassan esikäsitelyyn muun muassa etanolin ja biokaasun valmistuksen yhteydessä.  $\text{H}_2\text{O}_2$  vaatii toimiakseen alkaliset olosuhteet, jolloin hapettavia radikaaleja, kuten esimerkiksi hydroksyyli-radikaaleja, muodostuu  $\text{H}_2\text{O}_2$ :n hydrolyysin seurauksena, ja jotka edesauttavat ligniinin hajoamista sekä matalamoolimassaisten tuotteiden muodostumista.<sup>83,84</sup>

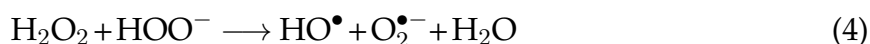
Biomassan alkali-vetyperoksidesikäsitely (AHP; "Alkaline Hydrogen Peroxide") perustuu ligniinin ja hiilihydraattien välisten sidosten katkeamiseen sekä ligniinin depolymeraatioon,  $\text{H}_2\text{O}_2$ :n ja aromaattisten sekä alifaattisten fragmenttien välisten reaktioiden seurauksena.<sup>83</sup> Menetelmän tehokkuus riippuu muun muassa pH:sta, lämpötilasta,  $\text{H}_2\text{O}_2$ -konsentraatiosta, reaktioajasta ja käsiteltävästä biomassasta. AHP-esikäsitely voidaan toteuttaa kohtalaisessa lämpötilassa ja paineessa, ja sen on havaittu johtavan korkeisiin glukoosisaantoihin. AHP-esikäsitelyssä lignoselluloosaista biomassaa liotetaan  $\text{H}_2\text{O}_2$  sisältämässä (NaOH:n avulla) pH-säädellyssä vedessä tietyn ajan.<sup>67</sup>  $\text{H}_2\text{O}_2$  hajoaa käsittelyn yhteydessä hapeksi ja vedeksi, joten se ei jätä reagenssijäämiä esikäsitelyyn biomassaan, sen ollessa näin ympäristöystävällinen reagenssi.<sup>91</sup> Mietojen käsittelyolosuhteiden ja hapottomuuden vuoksi esikäsitely aiheuttaa vain vähäistä inhibitoivien yhdisteiden muodostumista.

AHP-esikäsitelyjen vaikutukset ovat riippuvaisia  $\text{H}_2\text{O}_2$  hajoamisesta ja sen yhteydessä muodostuvista välituotteista, jotka aikaansaavat erilaisia oksidatiivisia reaktioita biomassakomponenttien kanssa.<sup>82</sup> Kuten jo aiemmin on todettu,  $\text{H}_2\text{O}_2$  vaatii toimiakseen alkaliset olosuhteet. Tämän osoitti vuonna 1984 Gould<sup>92</sup> tutkimuksessaan, jonka perusteella  $\text{H}_2\text{O}_2$  hajoaa nopeammin alkalisissa kuin neutraaleissa tai happamissa olosuhteissa.<sup>83,88</sup>

Biomassan oksidaatiomekanismi perustuu hydroperoksidi-ioneiden toimintaan.<sup>55,83</sup> Alkalisissa oloissa  $\text{H}_2\text{O}_2$  hajoaa reaktion (3) mukaisesti muodostaen  $\text{HOO}^-$ -anioneita, jotka ovat ligniinin hajottamisen pääaineita  $\text{H}_2\text{O}_2$ -delignifikaatiossa.



Reaktion (3) voimakkuus riippuu suuresti pH:sta, suurimpien hydroperoksidi-ionimäärien muodostuessa pH:n ollessa 11,5–11,6 ja lämpötilan alle 50–70 °C. Muodostuneet  $\text{HOO}^-$ -anionit voivat fragmentoida ligniinin reagoimalla sen fenyylipropanoli- tai kinonirakenteiden sekä myös kaksoissidosten (etyleeniryhmät) ja sivuryhmien karbonyyliin kanssa, poistamalla sen kromoforiset ryhmät ja näin parantaen esikäsittelyn delignifikaatiota. Alkalisissa olosuhteissa  $\text{H}_2\text{O}_2$  voi hajota myös  $\text{O}_2^{\bullet-}$  ja  $\text{HO}^\bullet$  radikaaleiksi reaktion (4) mukaisesti, joista edellä mainittujen radikaalien pitoisuus kasvaa pH:n noustessa.



AHP-delignifikaatiossa  $\text{H}_2\text{O}_2$  reagoi ligniinin kanssa katkaisten sen  $\alpha$ -O-4- ja  $\beta$ -O-4-sidokset, näin muodostaen muita yhdisteitä – liukoisia fragmentteja –, jotka irtautuvat lignoselluloosaisesta biomassasta fenoliryhmien hapettua aldehydeiksi ja karbonyyliyhdisteiksi.<sup>74,83</sup>  $\text{H}_2\text{O}_2$ :n hajoamisen yhteydessä muodostuvien radikaalien vuoksi (varsinkin  $\text{HO}^\bullet$ ) AHP-esikäsittely ei ole selektiivinen prosessi, vaan myös hemiselluloosan liukenemista ja selluloosahäviötä tapahtuu delignifikaation lisäksi.<sup>83,88</sup> Tästä johtuen ligniinin ja hemiselluloosan hajoamisen/liukenemisen säätely AHP-esikäsittelyssä vaatii liuoksen pH:n optimointia.<sup>83,88,92</sup> pH:n säätelyn avulla voidaan vaikuttaa liuoksen hapettavaan potentiaaliin  $\text{H}_2\text{O}_2$ :n stabiilisuuden perusteella. Lignoselluloosaisen biomassan hajoamisen otollisimmat olosuhteet ovat pH:n ollessa noin 11,5. Tälläin  $\text{H}_2\text{O}_2$ :n stabiilisuus on heikoimmillaan, sen hajoaminen nopeaa ja delignifikaatio on tehokkaimmillaan. Suuremmat pH:t puolestaan tehostavat hemiselluloosan liukenemista delignifikaation sijaan. Merkittävää delignifikaatiota tai entsyymaattiselle toiminnalle herkistymistä ei olla havaittu pH:n ollessa alle 10 tai yli 12,5.

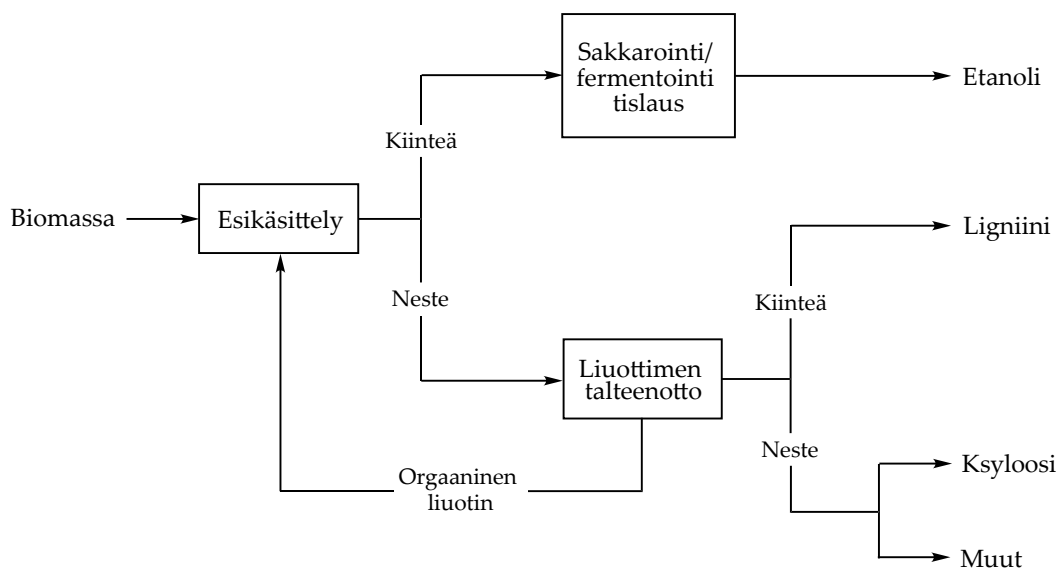
Siinä missä  $\text{H}_2\text{O}_2$ :n toiminta AHP-esikäsittelyssä perustuu biomassan hapettamiseen, käytetyt alkalit, kuten NaOH, vähentävät tai poistavat ligniiniä sekä asetyylejä tai uro-nihappoja solvaatio- ja saponifikaatioprosessien seurauksena, alkalisen hydrolyysin ta-voin.<sup>83</sup> AHP-esikäsittelyssä jäljelle jääneen selluloosafraktion entsyymaattinen sulavuus tehostuu ligniinin ja hemiselluloosan hajoamisen/liukenemisen seurauksena.

### 3.5 Organosolv

Orgaaniset liuottimet ovat merkittävämmässä roolissa muun muassa vedyn kuljetuksessa, diffuusion rajoittamisessa, reaktion suorituksen parantamisessa (aktivaatioenergian alentaminen ja katalyyttisen aktiivisuuden kasvattaminen) ja tuoteselektiivisyydessä, vesiväliaineeseen verrattuna.<sup>93</sup> Liuottimen ominaisuudet, kuten viskositeetti ja molekyylikoko, ovat olennaisia liuottimen ja substraatin välisille reaktioille. Liuottimen penetroituminen biomassan huokosiin ja sen aiheuttamat fysikaaliset sekä substraatin arkkitehtuurin muutokset, ovat olennaisia asioita lignoselluloosan hajoamisessa. Muita tärkeitä tekijöitä ovat muun muassa vetysidokset ja polaarisuus. Liukenemis- ja solvatomisten parametrien avulla voidaan kuvata ja korreloida liuottimen tehokkuutta/suorituskykyä.<sup>93</sup> Liuottimen kohesiivisesta energiatiheydestä johdettu *Hildebrandin liukoisuus* -parametri ( $\delta$ ) on yksi eniten sovellettuista liuottimen tehokkuuden määrittämisen parametreista, jonka perusteella liuottimen ja substraatin  $\delta$ :en samankaltaisuus johtanee hyvään liukenemiseen. Monimutkaisemmille ja polaarille molekyyleille hyödynnetään *Hansenin* parametreja, jotka jakavat Hildebrandin liukoisuus -arvon kolmeen osaan: dispersiovoima-, vetysidos- ja polaarisuuskomponentteihin. Muiden kuin liukoisuuden arvioissa käytetään puolestaan *Kamen-Taft* -empiiristä polaarisuusparametria ( $\gamma$ ).

Organosolv on orgaanisia liuottimia hyödyntävä prosessi, joka kehitettiin alunperin paperinvalmistuksen vaihtoehtoiseksi kuidutusmenetelmäksi.<sup>33,35,94</sup> Paperinvalmistuksen lisäksi organosolv-menetelmää voidaan hyödyntää myös biomassan esikäsittelyssä ja fraktioinnissa. Organosolv-esikäsittely kykenee liuottamaan suurimman osan biomassan ligniinistä ja hemiselluloosasta, säilyttäen samalla puhtaan ja reaktiivisen selluloosan kiinteässä materiaalissa.<sup>67,77,95</sup> Organosolv-esikäsittelyn yhteydessä liuennut ligniini on korkealaatuista, rikkivapaata ja moolimassaltaan tasaista (700–1550 g/mol),<sup>96</sup> ja sitä voidaan käyttää erilaisten korkealaatuisten tuotteiden/sovellusten valmistukseen.<sup>95</sup> Perinteisiin esikäsittelyihin verrattuna organosolv osoittaa tehokkaampaa hemiselluloosan fraktiointia, mistä johtuen sitä voidaan edelleen jatkojalostaa muiksi arvokkaiksi kemikaaleiksi ja bioetanoliksi.

Organosolv-esikäsittelyprosessissa (kuva 20) ligniinin ja hemiselluloosan sisäiset sidokset hajoavat, näin erottaen lignoselluloosaisen biomassan kolmeksi makromolekyylifraktioksi: selluloosaksi, hemiselluloosaksi ja ligniiniksi.<sup>95</sup> Käsittelyn yhteydessä tapahtuu kaksi erotusvaihetta. Ensiksi biomassaa käsitellään orgaanisella liuottimella korkeassa lämpötilassa ja paineessa tietyn aikaa, jolloin suurin osa ligniinistä ja hemiselluloosasta hajoaa pienimolekyylisiksi fragmenteiksi ja liukenee liuottimeen, näin erottaen hydrolyysille alttiin selluloosan. Toinen erotusvaihe tapahtuu laimentamalla, kuivaamalla ja saostamalla ligniinirikkaat nesteet liuottimen taltteenottamiseksi ja



Kuva 20. Organosolv-esikäsitelyprosessin esimerkkikaavio. (muok.)<sup>95</sup>

uudelleenkierättämiseksi, jolloin ksyloosi ja puhdas ligniini erottuvat potentiaalista jatkojalostusta varten.

Organosolv-esikäsitely suoritetaan orgaanisella tai vesipitoisella orgaanisella liuottimella, katalyytin kanssa tai ilman, noin 25–250 °C:n lämpötilassa, käsittelyn kestäessä puolesta tunnista muutama tuntiin.<sup>33,95,97</sup> Käsittelyolosuhteet ja sen vaikutukset riippuvat niin käsiteltävästä biomassasta, käytetystä liuottimestakin sekä mahdollisesta katalyytistä. 120–200 °C:n lämpötila on yleisesti ottaen vaatimus biomassan tehokkaaseen fraktiointiin, kun taas tätä korkeammat lämpötilat aiheuttavat hemiselluloosan hydrolyysin ja delignifikaation lisäksi myös selluloosan depolymerisoitumista/hajoamista.

Organosolv-esikäsitelyssä voidaan hyödyntää muun muassa erilaisia alkoholeja (esim. etanoli, metanoli, butanoli, etyleeniglykoli ja glyseroli), orgaanisia happoja (esim. muuraishappo, etikkahappo) ja asetonia.<sup>95,97</sup> Edellisen lisäksi myös muita liuottimia, kuten esimerkiksi  $\gamma$ -valerolaktoonia, metyyli-isobutyryliketonia ja tetrahydrofuraania, on tutkittu viimeaikoina.<sup>35</sup> Usein käytettyjä katalyyttejä ovat muun muassa erilaiset mineraalihapot (esim. HCl ja H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>), orgaaniset hapot (esim. oksaalihappo ja asetyylilisyylihappo) sekä alkalit (NaOH, KOH, kalkki ja amiinit).<sup>97</sup> Edellä mainittujen katalyyttien hyödyntäminen nopeuttaa ja tehostaa muun muassa organosolv-esikäsitelyyn delignifikaatiota ja hemiselluloosan hajoamista sekä mahdollistaa matalampien käsittelylämpötilojen käytön. Tiettyjen biomassojen, kuten esimerkiksi havupuiden ja tiheiden lehtipuiden tapauksessa, katalyytin käyttö voi olla välttämätöntä ankarampien käsittelyolosuhteiden lisäksi.<sup>33</sup> Katalyytit tehostavat prosessin tehokkuutta, mutta niiden käytöstä voi aiheutua myös negatiivisia sivuvaikutuksia, kuten korroosiota ja selluloosan asetyloitumista, minkä lisäksi niiden käyttö nostaa esikäsitelyyn kustannuksia.<sup>95</sup>

Suurin osa organosolv-esikäsitteilyistä on delignifikaatioprosesseja.<sup>93,95</sup> Delignifikaatioprosessi etenee ligniinien eetterisidosten katkeamisen kautta, mikä johtaa matalamoolimassaisten ligniinifragmenttien sekä fenolien muodostumiseen ja lopulta ligniinin liukenemiseen. Tämän lisäksi organosolv-esikäsitteilyn yhteydessä tapahtuu ligniinin fragmentoitumista ja kondensaatiota. Orgaanisen liuottimen ominaisuudet, suhteellinen osuus ja reaktion pH, vaikuttavat merkittävästi edellä mainittuihin ligniini-vaikutuksiin. Ilman katalyyttiä organosolv-esikäsitteilyprosessi alkaa veden autoionisaatiolla, jonka seurauksena muodostuneet hydroniumionit, yhdessä hemiselluloosasta vapautuneen etikkahapon kanssa, toimivat ligniinin  $\alpha$ - ja  $\beta$ -aryylieetterisidosten hydrolyyttistä katkeamista tehostavina katalyytteinä,  $\alpha$ -aryylieetterisidosten katkeamisen ollen yleisempi. Tämän lisäksi tapahtuu jonkin verran  $\gamma$ -eetterisidosten katkeamista, mutta sen merkitys ligniinin fragmentoitumiseen on vähäinen. Happokatalyytin läsnäollessa esikäsitteilyn reaktiomekanismi on samankaltainen, mutta se tapahtuu nopeammin ja laajemmin. Lisätyn happokatalyytin konsentraatio vaikuttaa  $\alpha$ - ja  $\beta$ -aryylieetterisidosten katkeamisen suhteeseen, suuremman konsentraation kasvattaen  $\beta$ -aryylieetterisidosten katkeamisen todennäköisyyttä. Delignifikaation lisäksi amorfisen hemiselluloosa ja pieni osa (amorfisesta) selluloosasta hydrolysoituu esikäsitteilyn yhteydessä, näin ollen pienentäen selluloosaan DP:ta ja parantaen sen saavutettavuutta.

### 3.5.1 Alkoholit

Alkoholit ovat eniten käytettyjä liuottimia biomassan esikäsitteilyssä.<sup>95</sup> Ne ovat suhteellisen edullisia, helppoja ottaa talteen ja liuottavat tehokkaasti ligniiniä.<sup>95,97</sup> Alkoholipohjaisessa organosolv-esikäsitteilyssä muodostuu muun muassa puhdasta ja matala-DP:sta selluloosaa, joka on altis entsyymaattiselle hydrolyysille ja fermentoinnille; runsaasti fenolisia ja aromaattisia renkaita sisältävää korkealaatuista ligniiniä; hydrolysoituvia hemiselluloosafragmentteja (sakkarideja) sekä myös hajoamistuotteita, kuten FF:a, HMF:a ja etikkahappoa.<sup>95</sup>

Alkoholipohjaiset organosolv-esikäsitteilyt suoritetaan usein 180–195 °C:n lämpötilassa, 35–70 m-% alkoholikonsentraatiolla ja 10–25 m-% neste/kiinteäaine-kuormalla, käsitteilyn kestäen 30–90 minuuttia ja pH:n ollessa 2,0–3,8.<sup>95</sup> Miedommassa käsitteilyolosuhteissa käytetään usein katalyyttiä, mutta yli 185 °C:ssa käsitteily voidaan suorittaa myös ilman, johtuen hemiselluloosan hydrolyysistä muodostuvista asetyyliryhmistä, jotka happamoittavat liuoksen. Käsitteilyn yhteydessä hemiselluloosa- ja ligniinipolymeerit pilkkoutuvat pienemmiksi fragmenteiksi, jotka sitten liukenevat kuumaan nesteeseen. Samanaikaisesti etikkahappoa, furfuraalia, heksooseja ja pentooseja sekä lipofiilisiä uuteaineita muodostuu nesteeseen. Käsitteilyn jälkeen selluloosaa sisältävä kiinteä jäännös, ja ligniini- ja hemiselluloosarikas nestefraktio, erotetaan toisistaan suo-

dattamalla. Kiinteä aine pestään lämpimällä liuottimella ja vedellä jatkokäsittelyä varten. Nestefraktio haihdutetaan ja kondensoidaan liuottimen talteenottamiseksi, jonka jälkeen konsentroidu ”musta lipeä” käsitellään happamalla vedellä ligniinin saostamiseksi, minkä seurauksena muodostunut neste suodatetaan ja tislataan jäljelle olevien yhdisteiden erottamiseksi.

**Etanoli** eniten käytetyin matala-kiehumispisteinen alkoholiliuotin.<sup>95,97</sup> Se on edullinen, myrkytön, vesiliukoinen, helposti talteenotettava ja tehokas liuottamaan ligniiniä. Etanolipohjainen organosolv-esikäsitely muokkaa merkittävästi soluseinän rakennetta, liuottamalla tehokkaasti hemiselluloosaa ja ligniiniä.<sup>96</sup> Etanoliesikäsitely tuottaa arvokasta etanoliliukoista ligniiniä, joka soveltuu useisiin teollisiin sovelluksiin (verrattuna vesiliukoiseen ligniiniin).

Delignifikaatio on etanoliesikäsitelyn päävaikutus.<sup>97</sup> Käsitelyn yhteydessä ligniini läpikäy yleensä depolymeraatiota muodostaen matalamoolimassaisia sekä runsaasti OH-ryhmiä sisältäviä ja S/G-suhteeltaan suuria olevia ligniinifragmentteja, jotka uudelleensijoittuvat soluseinään ja kuitujen pinnalle. Biomassan etanolikäsitely vaatii yleensä suhteellisen korkean lämpötilan (> 190 °C) ja pitkän käsittelyajan (> 60 min).<sup>95,95</sup> Happokatalyyttien käyttö etanolikäsitelyn yhteydessä on suotavaa niiden vaikuttaessa merkittävästi etanolipohjaiseen esikäsitelyyn, vaikkakin autokatalyyttimenetelmiä on myös hyödynnetty. Erilaisten epäorgaanisten suolojen käytön on puolestaan havaittu tehostavan selluloosan sulavuutta, vähentävän hajoamistuotteiden muodostumista sekä vähentävät laitteiston korroosiota.<sup>93</sup>

Etanolikäsitelyssä tapahtuvat reaktiot voidaan yleisesti jakaa seuraavasti:

- hemiselluloosan ja selluloosan glykosididosten hydrolyysi
- ligniinin sisäisten sidosten ja ligniini–hemiselluloosasidosten hydrolyysi, ja ligniinifragmenttien muodostuminen
- pentoosien ja heksoosien happokatalysoitu hajoaminen FF:ksi ja HMF:ksi
- ligniinifragmenttien ja reaktiivisten aldehydien välinen kondensoituminen
- sivuketjujen funktionaalisten ryhmien modifointi.<sup>97</sup>

Happaman etanoliesikäsitelyn voimakkuuden arviointi ja käsittelyolosuhteiden optimointi voidaan toteuttaa CSF:n avulla.<sup>97</sup> Etanoliesikäsitelyn CSF on yleensä 1,0–2,5, jolloin selluloosisaanto on suuri, mutta optimimaalinen CSF vaihtelee käsiteltävän biomassan mukaan. Edellä mainittujen olosuhteiden lisäksi etanolikonsentraatiolla on suuri merkitys käsittelyn tehokkuuteen ja ligniinin liukenemiseen – 75 %:n etanolikonsentraation on havaittu liuottavan ligniiniä parhaiten. Alhaisissa etanolikonsentraatioissa ligniinin  $\alpha$ - ja  $\beta$ -eetterisidosten katkeaminen tuottaa liukoiksi muuttuvia

pienimolekyylisiä fragmentteja, kun taas korkeammat konsentraatiot tehostavat ligniinin liukoisuutta ilman fragmentointia.<sup>93</sup>  $\beta$ -eetterisidosten katkeaminen on ligniinin depolymeraation merkittävin vaihe useilla biomassoilla. Etanolikäsittelyn yhteydessä havaitaan myös ligniinin kondensoitumista.

Delignifikaation lisäksi etanolikäsittely vaikuttaa jossain määrin myös selluloosaan ja hemiselluloosaan.<sup>93</sup> Vaikutukset selluloosaan ja hemiselluloosaan eivät ole kuitenkaan yksiselitteisiä, vaan riippuvat käsiteltävästä biomassasta. Ligniinin poiston ja amorfisten alueiden hydrolyysin seurauksena selluloosan kiteisyys kasvaa joidenkin biomassojen kohdalla, kun taas toisilla biomassoilla kiteisyys säilyy ennallaan. Hiilihydraattien, kuten ksylaanin, massatasapaino on yleensä huono, johtuen muun muassa käsittelyn yhteydessä muodostuvista hajoamistuotteista sekä etyylikylosideista.

Etanolin lisäksi organosolv-esikäsitelyssä voidaan käyttää myös **metanolia** korkealaatuisen selluloosakuidun saamiseksi.<sup>95</sup> Metanolipohjainen esikäsitely suoritetaan usein 170–200 °C:n lämpötiloissa, katalyytin kanssa tai ilman. Ilman katalyyttiä toteutettava esikäsitely vaatii usein korkeammat käsittelylämpötilat liuottimen "itsehappamoitumiseksi", joka on seurausta  $\alpha$ -aryylietteri- ja aryyl- $\beta$ -eetterisidosten katkeamisesta. Metanoliesikäsitelyyn mekanismi on samankaltainen etanolikäsittelyn kanssa.<sup>93</sup>

**Glyseroli** on biomassan esikäsitelyssä usein käytetty korkea-kiehumispisteinen alkoholi.<sup>95</sup> Se on myrkytön ja viskoosi orgaaninen liuotin, joka on biodieselin tuotannon sivutuote.<sup>93</sup> Glyserolilla on kauaskantoinen historia puun ligniinin eristämisen ja kuidutuksessa, mutta viimeaikoina sitä on myös käytetty organosolv-esikäsitelyssä.

Glyserolilla tapahtuvat esikäsitelyt voidaan suorittaa normaalissa ilmanpaineessa ja vaihtelevissa lämpötiloissa (~130–220 °C).<sup>93,97</sup> Korkeat lämpötilat ovat käsittelyn kannalta kuitenkin suotuisampia. Esikäsitelyyn vaikutuksia ovat muun muassa delignifikaatio, partikkelikoon pieneneminen ja selluloosaan saavutettavuuden paraneminen. Esikäsitelyyn toimintamekanismi on samankaltainen muiden organosolv-prosessien kanssa, sen perustuen ligniinien sekä ligniinin ja hiilihydraattien välisten aryylieetterisidosten katkeamiseen.

Glyserolia voidaan käyttää joko yksinään, alkali- tai (usein) happokatalyytin kanssa.<sup>93</sup> Happokatalysoituun glyseroliesikäsitelyyn verrattuna alkalikatalysoitu esikäsitely vaatii korkeammat käsittelylämpötilat ja/tai pidemmät käsittelyajat, ja/tai suuremmat katalyyttikonsentraatiot. Tämän lisäksi happokatalysoituun etanoliesikäsitelyyn verrattuna, glyseroliesikäsitely johtaa pienempään delignifikaatioon. Erilaiset happokatalyytit vaikuttavat eri tavoin esikäsitelyyn vaikutuksiin ja tuloksiin. Esimerkiksi HCl:lla voidaan saavuttaa korkeammat sakkariidisaannot kuin rikki- tai fosforihapolla.

HCl kuitenkin aiheuttaa klorinoitujen glyserolituotteiden muodostumista, mistä johtuen muiden happokatalyyttien hyödyntäminen on suotuisampaa.

### 3.5.2 Orgaaniset hapot

Etikka- ja muurahaishappo ovat parhaiten tutkittuja organosolv-esikäsitelyssä hyödynnettäviä orgaanisia liuottimia.<sup>93,95</sup> Ne ovat nousseet pinnalle, koska ne omaavat ligniinin kanssa samankaltaiset  $\delta$ -arvot ( $(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ ) – ligniini  $\sim 11$  ( $22,5 \text{ MPa}^{1/2}$ ), etikkahappo  $12,1$  ( $24,9 \text{ MPa}^{1/2}$ ) ja muurahaishappo  $10,1$  ( $22,5 \text{ MPa}^{1/2}$ ), mistä johtuen ligniinin liukeneminen on tehokasta. Etikka- ja muurahaishapon suhteellisen matalien kiehumispisteiden (etikkahappo  $118 \text{ }^\circ\text{C}$ ; muurahaishappo  $100,8 \text{ }^\circ\text{C}$ ) vuoksi, niillä tapahtuva esikäsitely voidaan suorittaa melko miedoissa olosuhteissa.<sup>93,97</sup> Ligniini liukenenee edellä mainittuihin liuottimiin alkoholia tehokkaammin, mutta ne eivät ole saaneet osakseen vastaavaa huomiota niiden korrosiivisuudesta johtuen.<sup>97</sup>

Orgaanisilla hapoilla toteutettavat esikäsitelyt suoritetaan usein  $80\text{--}110 \text{ }^\circ\text{C}$ :n lämpötilassa,  $60\text{--}98 \text{ } \%$ :n happokonsentraatiolla, käsittelyn kestäen  $0,5\text{--}2$  tuntia, sekä  $0\text{--}1 \text{ } \%$  mineraalihappokatalyytin (esim. HCl) kanssa tai ilman.<sup>93,97</sup> Esikäsitelyn vaikutukset ovat samankaltaiset alkoliesikäsitelyn kanssa.<sup>95</sup> Vaikutuksiin kuuluvat muun muassa ligniinin  $\beta\text{-O-4}$ -sidosten katkeaminen, ligniinin kondensoituminen, LCC:ien ja natiivien esterirakenteiden hydrolyysi sekä hydroksyyliyhmiin esteröityminen. Edellä mainitun hydrolyysin seurauksena biomassa hajoaa pienemmiksi ja paremmin liukoisemmiksi molekyyleiksi.<sup>97</sup> Esikäsitelyn yhteydessä tapahtuu kuitenkin jonkin verran hiilihydraattien asetyloitumista (etikkahappo) ja formyloitumista (muurahaishappo), mikä johtaa hiilihydraattien hajoamiseen, liuottimen käytön lisääntymiseen sekä heikentyneeseen saavutettavuuteen.<sup>93,95</sup> Tästä johtuen esikäsitelyolosuhteita pitää tarkkaavaisesti kontrolloida delignifikaation maksimoimiseksi ja edellä mainittujen negatiivisten vaikutusten minimoimiseksi.<sup>97</sup>

Mineraalihapon sijaan katalyyttinä voidaan vaihtoehtoisesti käyttää myös vetyperoksidia.<sup>93</sup> Vetyperoksidin läsnäollessa etikka- ja muurahaishappo reagoivat sen kanssa muodostaen niitä vastaavia peroksyylihappoja, jotka ovat voimakkaita hapettajia ja delignifointiyhdisteitä. Peroksyylihapot tuottavat esikäsitelyn yhteydessä  $\text{HO}^+$ -ioneja, jotka mahdollistavat suurimoolimassaisen ligniinin erottamisen.



### 3.6 Ioninesteet

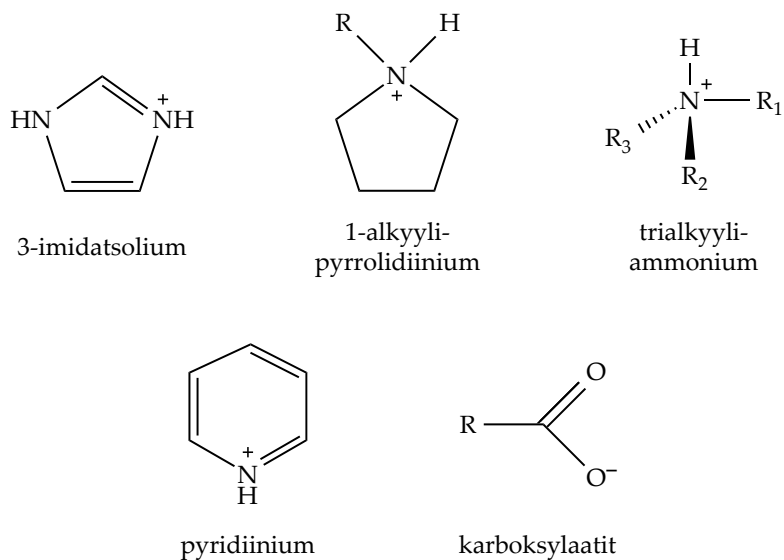
Ioninestepohjaiset esikäsitellyt ovat saaneet osakseen paljon huomiota viime aikoina.<sup>77</sup> Ioninesteet (IL ; "Ionic Liquids") ovat pääosin isoista orgaanisista katioineista ja pienistä (orgaanisista/epäorgaanisista) anioneista koostuvia suoloja, joiden sulamispiste on alle 100 °C.<sup>18,58</sup> Kationien ja/tai anionien koon kasvaessa niiden efektiivinen varaus laskee, mistä johtuen IL:t ovat usein nestemäisiä huoneenlämmössä.<sup>18,98</sup> Tämän tyyppisistä IL:stä käytetään usein myös nimitystä *huoneenlämpöiset ioninesteet* (RTIL; "Room Temperature Ionic Liquids").<sup>99,100</sup> Tehokkaan selluloosan ja ligniinin liuotuskyvyn lisäksi IL:itä pidetään suhteellisen "vihreinä liuottimina", johtuen muun muassa niiden pienestä höyrynpaineesta, palamattomuudesta, laajasta elektrokemiallisesta ikkunasta, laajasta termisestä stabiiliudesta, korkeasta johtavuudesta sekä kierrättämisen helppoudesta. Erilaisia kationeita ja anioneita käyttämällä ja niiden kemiallista rakennetta, kuten alkyyliketjun pituutta, muuttamalla voidaan muodostuvan IL:n luonnetta ja ominaisuuksia räädälöidä tietyille biomassalle tai käyttötarkoitukseen sopivaksi.<sup>98,101,102</sup> On arvioitu, että yli  $10^{18}$  erilaista IL:tä on mahdollista suunnitella/kehittää.<sup>99</sup>

Ioninesteet voidaan edelleen jakaa kahteen alaluokkaan – proottisiin (PIL) ja aproottisiin ioninesteisiin (AIL), jotka eroavat toisistaan pääosin kationiensa suhteen.<sup>18</sup> Niissä yleisesti käytettyjä kationeita ja anioneita on esitetty kuvassa 21. Erilaisten kationien lisäksi edellä mainittujen ioninestetyyppien valmistus/synteesi eroavat toisistaan. Amiin tai fosfiinin kvaternisointi halogeenialkaanien kanssa halogenidisuolan muodostamiseksi on yleisin AIL-synteesi. Tätä seuraa anionin metateesireaktio metallisuolan lisäämisen seurauksena, jolloin anionihalidi vaihtuu anionisuoloksi. PIL:t puolestaan valmistetaan yksinkertaisella (eksotermisellä) Brønstedin hapon ja Brønstedin emäksen välisellä protonin siirrolla.

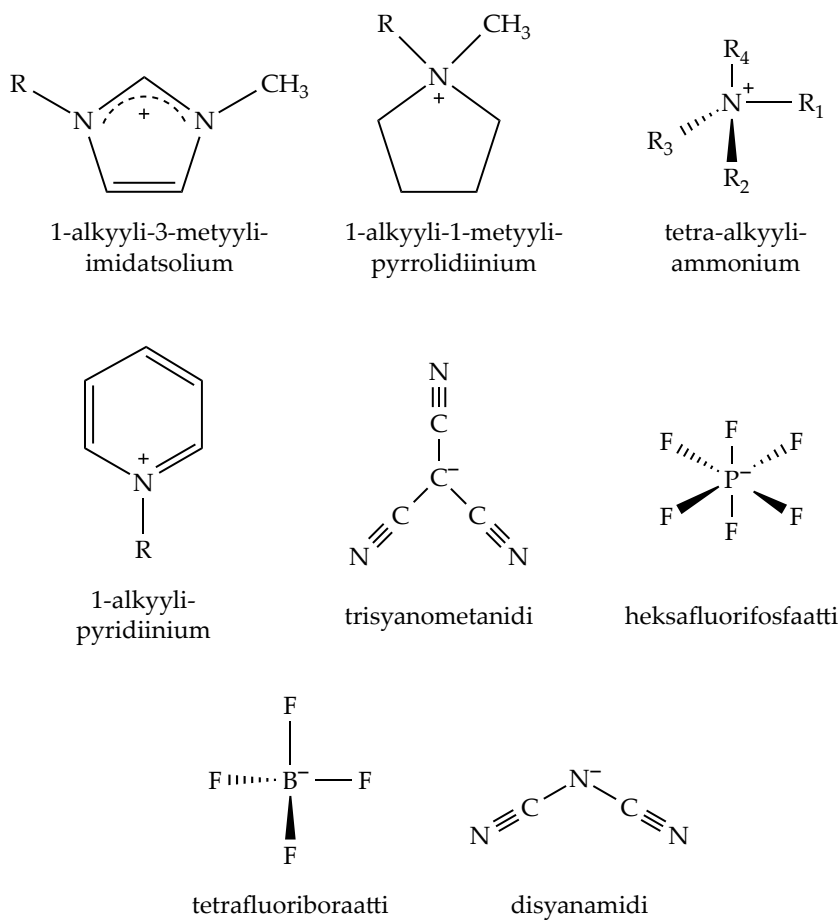
IL-esikäsitelyssä pienikokoisen biomassan (0,1–0,5 mm) ja liuottimen seosta inkuboidaan noin 80–160 °C:n lämpötilassa, joskus veden tai hapon läsnäollessa, kymmenestä minuutista aina 24 tuntiin.<sup>58</sup> Inkuboinnin päättyessä seokseen lisätään saostajaa ("Anti-Solvent") selluloosafraktion saostamiseksi, ja kiinteä sakka ja supernatantti erotetaan toisistaan sentrifugoimalla tai suodattamalla. Selluloosarikas fraktio pestään, kuivataan ja sakkaroidaan. Saostaja erotetaan ioninesteestä liuottimen uudelleenkäyttöä varten.

Ioninesteiden ja lignoselluloosan väliset vuorovaikutukset pitävät sisällään ionisia,  $\pi - \pi$ - ja vetysidosvuorovaikutuksia.<sup>100</sup> Biomassan liukenemisen yhteydessä kationit ja anionit toimivat eri tavoin.<sup>58</sup> Rakenteestaan riippuen niiden elektrostaattiset voimat joko antavat tai vastaanottavat vetysidoksen, ja/tai lokalisoivat varaukset biomassamatriisiin kemiallisiin sidoksiin.<sup>98</sup> Tällä on suuri merkitys, sillä IL:n kyky toimia vetysidoksen vastaanottajana määrittää muun muassa selluloosan liukenemisen tason. Selluloosan liukenemistä ja esikäsitelyyn voimakkuutta, voidaan arvioida Kamlet-Taft

a)



b)



Kuva 21. Proottisiin (a) ja aproottisiin (b) ioninesteisiin yleisesti käytettyjä anioneja ja kationeja. (muok.)<sup>18</sup>

$\beta$ -parametrin avulla, joka kuvaa joko vetysidoksen vastaanottokykyä tai sen emäksisyyttä.<sup>18,58</sup> Edellä mainitun parametrin arvon ollessa  $>\sim 8$  tapahtuu selluloosan liukenemistä, kun taas korkeammilla arvoilla tapahtuu enemmän ligniinin liukenemistä ja päinvastoin.

Pääasiassa anionien toimesta aiheutuva ”kilpailu” vetysidoksista antaa IL:lle mahdollisuuden häiritä lignoselluloosan kolmiulotteista rakennetta.<sup>100</sup> Käsittelyn yhteydessä anionit hyökkäävät selluloosan vetysidosrakenteeseen ja hajottavat sen, selluloosan ja anionien välille muodostuvien vetysidosten seurauksena.<sup>58</sup> Tämän seurauksena selluloosan ja ligniinin väliset vetysidokset uudelleenjärjestyvät, osa hemiselluloosasta poistuu ja biomassassa delignifioituu. Edellä mainitut vaikutukset johtavat puolestaan selluloosan soluseinän turpoamiseen ja sen kiteisyyden alenemiseen, sekä lopulta selluloosan liukenemiseen.

Selluloosan liukeneminen riippuu siis pääosin IL:n muodostavasta anionista, mutta myös kationi voi vuorovaikuttaa selluloosan kanssa, esimerkiksi hydroksyyliiryhmien kautta.<sup>100,101</sup> Kirjallisuudessa esitetyt kationin vaikutukset/merkitykset selluloosan liukenemiseen ovat kuitenkin hieman ristiriitaisia, mutta on ehdotettu, että selluloosan liukenemistä voitaisiin tehostaa esim. kationin kokoa tai sen alkyyliketjun pitutta pienentämällä tai mahdollisesti kationin sisältämien funktionaalisten ryhmien (esim. hydroksyyliiryhmä) avulla.<sup>18,99,102</sup>

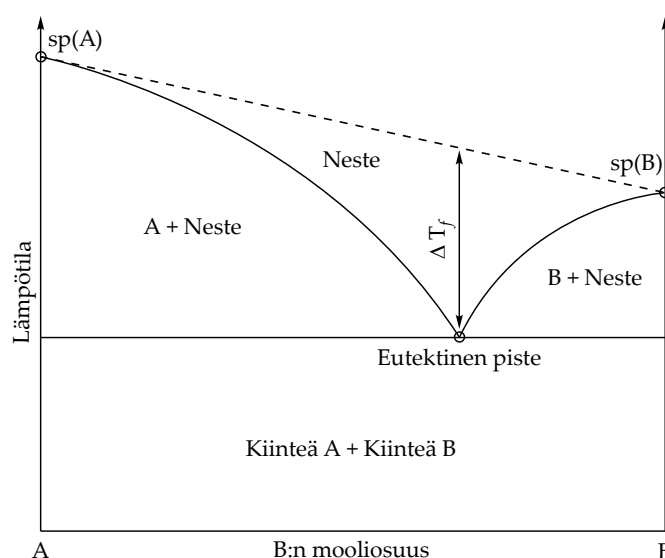
Ligniinin on arveltu liukenevan vain polaarisiin ioninesteisiin.<sup>18</sup> Tehtyjen tutkimusten perusteella ligniin on liukenematon heikko-koordinaatioisiin anioneihin, mutta anionin koordinaation kasvaessa liukoisuus tehostuu aina kriittiseen pisteeseen asti. Tämän lisäksi anionit, joiden vetysidoksen muodostamiskapasiteetti on suuri, liuottavat ligniiniä kohtalaisesti. Aromaattisten kationien, kuten esimerkiksi imidatsoliumien, on havaittu liuottavan ligniiniä tehokkaasti. Kationit vuorovaikuttavat ligniinin aromaattisen renkaan kanssa ( $\pi - \pi$ ), mikä voi myös vaikuttaa ligniinin liukenemiseen.<sup>100</sup> Tämän lisäksi kationien ja anionien p-konjugaation kasvattamisen on havaittu tehostavan ligniinin (sekä koko lignoselluloosan) liukenemistä.<sup>18</sup>

### 3.7 Syväeutektiset liuottimet

Syväeutektiset liuottimet (DES; ”Deep Eutectic Solvent”) ovat varsin uusi ja ioninesteisiin rinnastettavissa oleva liuotinluokka.<sup>103,104</sup> Samankaltaisista ominaisuuksistaan huolimatta DES:t ja IL:t ovat kuitenkin erilaisia liuotintyyppejä. Perinteisesti DES:ia on käytetty galvanoinnissa, mutta sen hyväksikäyttö biomassan käsittelyssä, kuten esimerkiksi delignifikaatiossa ja sakkariidien talteenotossa, on lisääntynyt.<sup>105</sup> Useimmat DES:t kykenevät tehokkaasti ja selektiivisesti liuottamaan ligniiniä ilman merkittävää sel-

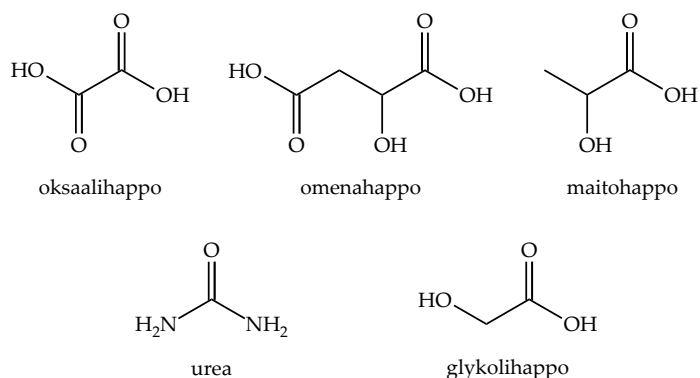
luloosan liukenemista.<sup>18,106</sup> Hemiselluloosan (mahdollinen) liukeneminen/hydrolyysi on myös riippuvainen käytetystä liuottimesta, toisten liuottaen sitä tehokkaasti ja toisten vain vähän tai ei ollenkaan.<sup>35,105,107,108</sup> DES-esikäsitteily tehostaa biomassan entsyymaattista sulavuutta aiheuttamalla muutoksia biomassan solun morfologiaan ja makrorakenteeseen, fysikokemiallisiin ominaisuuksiin, kuten selluloosan DP:een, kiteisyyteen ja saavutettavuuteen, sekä myös substratin hydrofobisuuteen.<sup>108</sup> DES:t omaavat tiettyjä etuja ioninesteisiin (ja muihin liuottimiin) verrattuna.<sup>18,105,108–110</sup> Niitä ovat muun muassa valmistamisen helppous, edullisuus, reagoimattomuus veden kanssa, hiilihyaattien ja furaanijohdannaisien vakauttaminen vetysidosvuorovaikutuksilla, polyolien viskositeetin alentaminen sekä yhteensopivuus joidenkin entsyymien kanssa. Edellisten etujen lisäksi monet DES:t ovat biohajoavia, myrkyttömiä ja uudelleenkierrettäviä.

DES:t koostuvat yleensä kahdesta (tai kolmesta) kiinteästä komponentista – vetysidoksen luovuttajasta (HBD; "Hydrogen Bond Donor") ja vetysidoksen vastaanottajasta (HBA; "Hydrogen Bond Acceptor") (Lewisin tai Brønstedin haposta ja emäksestä), jotka vuorovaikuttavat toistensa kanssa vetysidosten välityksellä.<sup>103,110</sup> Vetysidosten kautta tapahtuva vuorovaikutus delokalisoii komponenttien välistä sähköistä varausta muodostaen eutektisen seoksen (kuva 22), jonka sulamispiste on matalampi kuin yhdenkään erillisen komponentin. DES:ien sulamispiste on yleisesti alle 150 °C, mutta niistä useimmat ovat nestemäisiä huoneenlämmön ja 70 °C:een välillä. Koska DES:t eivät koostu täysin ionisista komponenteista ja ne voidaan mahdollisesti valmistaa täysin ionittomista komponenteista, niitä ei luokitella ioninesteiksi. Erilaisia DES:en valmistuksessa käytettyjä HBA:ia ja HBD:ia on esitetty kuvassa 23.

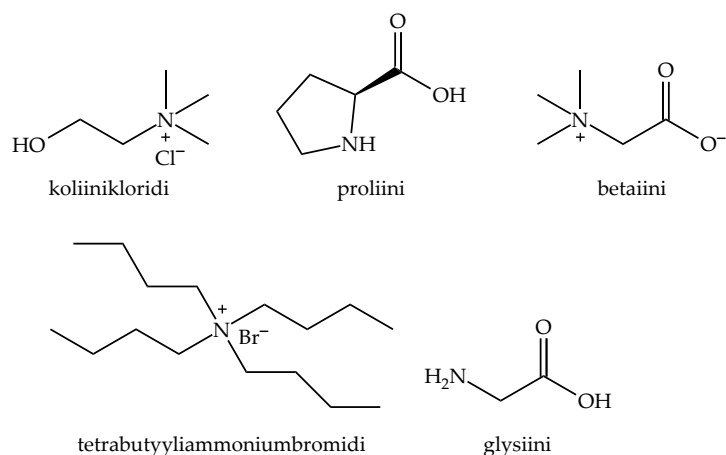


Kuva 22. Kahden kiinteän komponentin muodostaman eutektisen seoksen faasi-diagrammi. (muok.)<sup>103</sup>

### Vetysidoksen luovuttajia



### Vetysidoksen vastaanottajia



Kuva 23. Esimerkkejä DES:ien muodostukseen käytetyistä vetysidoksen luovuttajista ja vastaanottajista. (muok.)<sup>18</sup>

DES:ia voidaan yleisesti kuvata seuraavasti:



missä  $\text{Kat}^+$  voi periaatteessa olla mikä tahansa ammonium- tai fosfoniumkationi (rikkivapaat),  $\text{X}^-$  on Lewisin emäs (yleensä anionihalidi), Y on Brønstedin tai Lewisin happo, ja  $z$  kuvaa anionin kanssa vuorovaikuttavien molekyylien määrää.<sup>103</sup> DES:t voidaan edelleen jakaa neljään eri luokkaan kompleksoivien yhdisteiden perusteella (taulukko 12).

Erilaisia luonnollisia komponentteja, kuten orgaanisia happoja, sokereita, polyalkoholeja, amiineja ja aminohappoja, voidaan hyödyntää DES:n yksinkertaisessa valmistuksessa.<sup>18,101</sup> Yleisimmässä valmistusmenetelmässä valittuja komponentteja sekoitetaan joko huoneenlämmössä tai noin 100 °C lämpötilassa, riippuen valmistettavan liuotimen koostumuksesta. Koska valmistuksessa ei käytetä liuottimia, erillistä puhdistusvaihetta ei tarvita. Edellisen lisäksi DES:ia voidaan valmistaa tyhjiöhaihduksen,

Taulukko 12. Syväeutektisten liuottimien luokittelua (muok.)<sup>103</sup>

Luokka	Kaava	Selite
I	$\text{Kat}^+\text{X}^-z\text{MCl}_x$	M = Zn, Sn, Fe, Al, Ga tai In
II	$\text{Kat}^+\text{X}^-z\text{MCl}_x \cdot y\text{H}_2\text{O}$	M = Cr, Co, Cu, Ni tai Fe
III	$\text{Kat}^+\text{X}^-z\text{RZ}$	Z = $\text{CONH}_2$ , $\text{COOH}$ tai $\text{OH}$
IV	$\text{MCl}_x + \text{RZ} = \text{MCl}_{x-1}^+ \cdot \text{RZ} + \text{MCl}_{x+1}^-$	M = Al tai Zn; Z = $\text{CONH}_2$ tai $\text{OH}$

jauhatus- sekä pakastuskuivatusmenetelmien avulla. Haihdutusmenetelmässä komponentit liuotetaan veteen, minkä jälkeen suurin osa vedestä haihdutetaan tyhjiössä 50 °C:n lämpötilassa, ja jäljelle jäänyt seos siirretään eksikaattoriin jäljelle jääneen veden poistamiseksi. Jauhatusmenetelmässä kiinteitä komponentteja hiotaan morttelissa typpi-atmosfäärissä, kirkkaan homogeeninen liuos muodostamiseksi. Pakastuskuivatusmenetelmässä sekä vetysidoksen vastaanottaja että luovuttaja liuotetaan veteen (noin 5 m-%), jonka jälkeen muodostuneet liuokset sekoitetaan toisiinsa, jäädytetään ja pakastekuivataan. Erilaisia komponentteja yhdistämällä ja erilaisia moolisuhteita käyttämällä pystytään vaikuttamaan DES:ien ominaisuuksiin. Näin ollen DES:a voidaan valmistaa tiettyyn käyttötarkoitukseen soveltuvaksi. Tärkeimpiä makroskooppisia ominaisuuksia ovat muun muassa sulamispiste, lämpöstabiilisuus, höyrynpaine, tiheys, viskositeetti, myrkyllisyys, ympäristövaikutukset ja hinta.

## 4 Biomassan kemiallinen kuidutus

Kuidutuksella tarkoitetaan prosessia, jossa puu tai muu lignoselluloosaisen biomassaa muutetaan kuitupitoiseksi massaksi, selluksi, biomassan kuitujen väliset sidokset hajottamalla.<sup>111,112</sup> Kuidutus voidaan toteuttaa joko mekaanisesti, kemiallisesti, tai näiden yhdistelmänä (semikemiallisesti). Myös erilaiset kuidutusprosessityypit voidaan luokitella vastaavasti. Eri tavoin tuotetuilla selluilla on erilaisia ominaisuuksia, joiden perusteella niitä voidaan hyödyntää erilaisten tuotteiden valmistukseen.<sup>6,111</sup> Pääosa sellumassasta tuotetaan kemiallisilla kuidutusmenetelmillä, niiden kattaessa noin 70 % maailmanlaajuisesta tuotannosta.<sup>113,114</sup>

Kemiallisen kuidutus voidaan jakaa kolmeen kategoriaan: alkalisiin (esim. sulfaatti (Kraft) ja sooda), happamiin (sulfiitti) ja liuottimia hyödyntäviin kuidutusprosesseihin (organosolv).<sup>112,115</sup> Kemiallisessa kuidutuksessa lignoselluloosaraaka-aineet konvertoidaan selluloosarikkaiksi ja vähän jännösligniiniä sisältäviksi päätuotteiksi.<sup>116</sup> Kemiallisen kuidutuksen yhteydessä ligniini hajoaa ja liukenee kemikaalien, ja niistä aiheutuvien kemiallisten reaktioiden, sekä korkean lämpötilan (130–170 °C) ja paineen vaikutuksesta.<sup>111,113</sup> Ligniinin runsaan liukenemisen vuoksi (~90 %) kuidut voidaan

erottaa ilman mekaanista jatkokuidutusta. Liki puolet lähtömateriaalista poistuu kemiallisen kuidutuksen seurauksena, sellumassasaannon vaihdellen yleensä noin 45–60 %:iin kuidutusmenetelmästä ja biomassasta riippuen. Täydellinen delignifikaatio on kemiallisen kuidutuksen yhteydessä mahdotonta, mistä johtuen keitto tulee pysäyttää riittävän ligniinin poiston jälkeen hiilihydraattien liiallisen hajoamisen ehkäisemiseksi. Jäljelle jäänyt ligniini (jäänösligniini) voidaan poistattaa kuidutuksen jälkeisessä hapetus- ja/tai valkaisu-prosessissa.<sup>117,118</sup> Hemiselluloosapitoisuus vaikuttaa selluloosan ohella lopulliseen sellumassasaantoon, mistä johtuen myös sen säilyttäminen kuidutuksen yhteydessä on usein toivottua.<sup>116</sup>

Kuidutuksen delignifikaatioaste mitataan määrittämällä sellumassan kappaluku.<sup>119</sup> Kappaluku arvioi sellumassan jäänösligniinin pitoisuutta: mitä pienempi kappaluku, sitä vähemmän ligniiniä ja päinvastoin. Kokonaissaanto määritetään puolestaan vertaamalla muodostuneen sellumassan määrää kuidutetun lähtöaineen määrään. Tämän lisäksi sellumassan viskositeetin avulla voidaan monitoroida hiilihydraattien hajoamisastetta, sen (mahdollisesti) liittyen niiden polymeeraatioasteeseen – mitä pienempi viskositeetti, sitä suurempi määrä hiilihydraatteja on hajonnut (pienemmiksi polysakkaridiketjuiksi).

Kemiallisella kuidutuksella tuotetut sellumassat voidaan niiden ominaisuuksien ja laadun perusteella jakaa kahteen luokkaan – paperitason selluun ja liukoselluun.<sup>113,120</sup> Paperitason sellu voi olla valkaistua tai valkaisuematonta, ja se karakterisoidaan sen jäänösligniinin, saannon, kirkkauden sekä lujuusominaisuuksien mukaan. Liukosellun selluloosapitoisuus on suuri (> 95 %),<sup>2</sup> se sisältää vain vähän muita hiilihydraatteja, sen uuteaine- ja tuhkapitoisuus on pieni, ja se on erittäin reaktiivinen derivatisoivia kemikaaleja kohtaan. Edellä mainittujen ominaisuuksien perusteella sellua käytetään erilaisten tuotteiden, kuten esimerkiksi paperin, kartongin tai selluloosan johdannaisien, valmistukseen. Esikäsittelyn toteuttaminen ennen delignifikaatiota on yleistä liukosellun valmistuksen yhteydessä.<sup>2</sup>

Rikkiä käyttävät sulfaatti- ja sulfiittiprosessit ovat eniten käytetyjä kemiallisia keittotekniikoita, sulfaattimenetelmän kattaessa noin 90 % ja sulfiittimenetelmän noin 5 % globaalista sellutuotannosta.<sup>115,121</sup> Suosiostaan huolimatta nämä menetelmät aiheuttavat muun muassa erilaisia ympäristöongelmia, kuten ilmansaasteita/päästöjä ja hajuhaittoja niissä käytettävän ja vapautuvan rikin vuoksi, jonka lisäksi ne aiheuttavat suuria kustannuksia.<sup>8,122–124</sup> Edellä mainitut seikat, sekä viimeaikaiset ympäristö- ja talousnäkökulmat ovat kasvattaneet kiinnostusta uusille, ympäristöä vähemmän kuormittaville lähestymistavoille, kuten rikkivapaille kuidutusmenetelmille, jotka omaavat erilaisia ympäristöetuja, esimerkiksi edellä mainittuun sulfaattimenetelmään verrattuna.<sup>125,126</sup> Ympäristönäkökulman lisäksi rikkivapaa kuidutus on tärkeä erilaisten rikit-

tömien biopohjaisten sivutuotteiden talteenotossa, materiaalien valmistuksessa sekä erilaisissa sovellutuksissa.<sup>10,11,127–129</sup> Edellisen lisäksi kemikaalien talteenotto ja kiertäminen on tärkeää ympäristön ja talouden kannalta.<sup>130</sup>

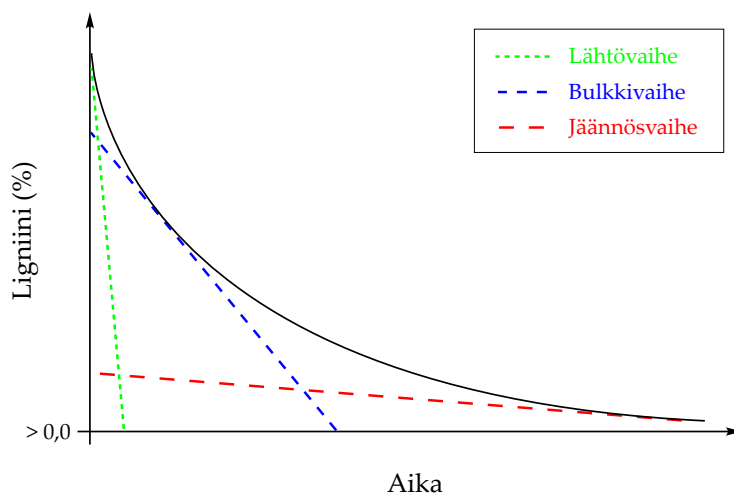
#### 4.1 Rikkivapaa alkalinen kuidutus

Alkalisissa kuidutusprosesseissa hyödynnetään alkalisten reagenssien vesiliuoksia ligniinin liuottamiseksi ja kuitujen erottamiseksi toisistaan.<sup>131</sup> Alkalisen delignifikaation yhteydessä liki puolet lähtöaineen massasta hajoaa ja liukenee keittoliuokseen.<sup>132</sup> Prosessin yhteydessä tapahtuvat ligniini- ja hiilihydraattireaktiot ovat kuitenkin melko monimutkaisia eivätkä vielä täysin ymmärrettyjä.<sup>12</sup> Alkalisen kuidutuksen huonon selektiivisyyden vuoksi myös hiilihydraatteja liukenee ja hajoaa prosessin yhteydessä, muodostaen erilaisia hajoamistuotteita, kuten esimerkiksi alifaattisia karboksyylihappoja ("haihtuvat hapot", kuten muurahais- ja etikkahappo; "ei-haihtuvat hapot", kuten hydroksimono- ja hydroksidikarboksyylihapot).<sup>116</sup> Edellä mainittuja happoja löytyy myös keittoliuoksesta ligniinin hajoamistuotteiden ohella, niiden pitoisuuden ja koostumuksen riippuessa sekä raaka-aineesta että kuidutusolosuhteista.<sup>132</sup>

Alkalinen delignifikaatio voidaan jakaa kolmeen eri vaiheeseen: lähtö-, bulkki- ja jäännösvaiheeseen, jotka eroavat toisistaan niin nopeudeltaan ja reaktioiltaan, kuin selektiivisyydeltäänkin (havainnollistettu kuvassa 24).<sup>111,117,119,133</sup> Esimerkiksi puun alkalisin kuidutuksen lähtövaiheessa selektiivisyys on heikkoa, mutta liukeneminen on nopeaa. Tässä vaiheessa liuenutta ligniiniä kutsutaan myös "uuttoligniiniksi". Tätä seuraa kaikkeista selektiivisin bulkkivaihe, jonka aikana suurin osa puun sisältämästä ligniinistä hajoaa ja liukenee, hiilihydraattien liukenemisen ollessa verrattain vähäistä. Viimeisessä (jäännös)vaiheessa ligniinin liukeneminen on hidasta, ja selektiivisyys huonoa. Ligniinin karboksyyliyhäpitoisuuden on havaittu kasvavan alkalisin kuidutuksen aikana.<sup>134</sup>

Erilaisten esikäsittelymenetelmien alkalisten tai happamien olosuhteiden aiheuttamat muutokset puun (ja muun biomassan) kemialliseen koostumukseen ja fyysisiin ominaisuuksiin vaikuttavat sen käyttöön kuidutuksen aikana.<sup>2,135,136</sup> Esikäsittelyjen johdosta puun huokoinen rakenne aukeaa (hemiselluloosan poiston seurauksena), mikä puolestaan johtaa muun muassa keittokemikaalien tehokkaampaan penetroitumiseen ja lyhyempään kyllästysaikaan. Kuidutuksen (ja happidelignifikaation) delignifikaatioteho kasvaa esikäsittelyn intesiteetin funktiona, johtuen edellä mainittujen vaikutusten lisäksi muun muassa ligniinin glykosididosten katkeamisesta ja depolymeeraatiosta, LCC:ien hajoamisesta ja hemiselluloosan hajoamistuotteiden poistamisesta. Hydrotermisten esikäsittelymenetelmien, kuten kuumavesiuuton (autohydrolyysi) ja





Kuva 24. Alkalisen delignifikaation eri vaiheet puuraaka-aineelle. (muok.)<sup>119</sup>

höyryräjäytyksen, on havaittu muun muassa helpottavan alkalisen kuidutuksen keittoprosessia, parantavan kuidutuksen (ja hapetusvaiheen) delignifikaatiotehokkuutta, alentavan sellumassan kappalukua ja tuottavan kirkasta ja puhdasta/selluloosarikasta sellumassaa sekä tämän lisäksi vähentävän käytettävien kemikaalien/vaadittavan alkaliannoksen määrää.<sup>7,137–142</sup> Lehdon *et al.*<sup>10</sup> tutkimuksen mukaan alkalisen kuidutuksen yhteydessä liukeneva ligniini on esikäsitellyn (kuumavesiuutto) seurauksena moolimassaltaan suurempaa. Edellisen lisäksi alkalisen esikäsitellyn on havaittu johtavan tehokkaampaan keittotehokkuuteen, hyvälaatuisen ja matalakappaluksisen sellumassaan sekä tehostuneeseen delignifikaatioon alkalisen kuidutuksen yhteydessä.<sup>128,143,144</sup> Edellä mainittujen esikäsitelyjen on myös havaittu vaikuttavan merkittävästi ligniinin ja selluloosan hajoamisen yhteydessä syntyvien tuotteiden muodostumiseen alkalisen kuidutuksen yhteydessä.<sup>2,132,145–149</sup> Esimerkiksi alifaattisten hydroksihappojen määrän on havaittu olevan suurempi esikäsitelyjen raaka-aineiden keittoliuoksissa, johtuen mahdollisesti asetyyliryhmien osittaisesta poistumisesta esikäsitelyn aikana. Lehto *et al.*<sup>116</sup> havaitsivat  $\text{NaBH}_4$ :lla katalysoidun alkalisen esikäsitelyn suojaavan hemiselluloosaa osittain alkalisen soodakuidutusprosessin aikana sekä tehostavan prosessin delignifikaatiota, näin ollen kasvattaen sellumassasaantoa ja alentaen kappalukua. Edellisen lisäksi  $\text{H}_2\text{O}_2$ -katalysoidulla alkaliesikäsitelyllä on, tarpeeksi suurella pitoisuudella (~5 %), mahdollista miedontaa soodakuidutuksen keitto-olosuhteita (H-tekijä) tavoitekappaluksen saavuttamiseksi.<sup>116</sup> Positiivisten vaikutusten lisäksi, jotkin esikäsitelyt voivat kuitenkin vaikuttaa myös negatiivisesti kuidutuksen lopputulokseen, muun muassa heikentyneen sellusaannon ja kuitujen huonontuneiden lujusominaisuuksien myötä.<sup>143</sup>

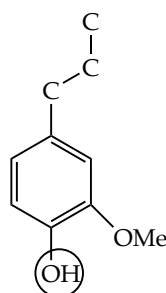
#### 4.1.1 Soodakuidutus

Soodaprosessi on ensimmäinen ja eräs yksinkertaisimmista alkalisista kuidutusmenetelmistä.<sup>115,150</sup> Soodakuidutus on rikkivapaa menetelmä, jossa hyödynnetään kaustista soodaa (NaOH) ligniinin erottamiseksi selluloosasta.<sup>131,150,151</sup> Prosessissa tapahtuva delignifikaatio on seurausta ligniini ja hemiselluloosan välisten esterisidosten saponifikaatiosta sekä ligniinin  $\alpha$ - ja  $\beta$ -eetterisidosten katkeamisesta.<sup>115</sup> Delignifikaation lisäksi prosessin yhteydessä tapahtuu erilaisia hiilihydraattireaktioita (esim. pilkkoutuminen, hydrolyysi, liukeneminen ja hemiselluloosan deasetylaatio), joihin vaikuttaa pääasiassa prosessin alkalisuus ( $\text{HO}^-$ -ionit), NaOH:n ollessa ainoa keittokemikaali.<sup>116,152</sup> Vaikka sulfaattimenetelmä on pääosin korvannut perinteisen soodaprosessin puun kuidutuksessa, soodakuidutusta hyödynnetään paljon (noin 5 % sellumassan tuotannosta) muille vähäligniinisemmille biomassoille.<sup>112,153–155</sup> Tästä huolimatta soodaprosessia voidaan hyödyntää myös lehti- ja havupuiden kuidutukseen, kuidutusta edeltävän esikäsitteilyn (esim. autohydrolyysi) avulla.<sup>139</sup> Muutamista heikoista piirteistä, kuten suuresta alkaliannoksesta, korkeasta lämpötilasta, matalasta saannosta ja pitkistä keittoajoista, huolimatta, soodakuidutuksen merkityksen/suosion osana biojalostusta odotetaan kasvavan, muun muassa prosessin rikittömyydestä ja siitä muodostuvista ympäristöeduista, keittokemikaalien yksinkertaisesta talteenotosta sekä prosessin yhteydessä muodostuvien tuotteiden jatkojalostusmahdollisuuksista johtuen.<sup>112,115,123,154–156</sup>

Soodaprosessissa lignoselluloosaista biomassaa kuidutetaan paineistetussa reaktorissa noin 10–20 m-% NaOH:lla (alkaliannos), 140–200 °C:n lämpötilassa ja 5/1 neste/kiinteäaine-suhteella, keittoajan vaihdelta joistakin minuuteista muutamiin tunteihin.<sup>150,155,157–162</sup> Prosessin olosuhteet ja lopputulokset (esim. sellumassan laatu) riippuvat muun muassa kuidutettavasta biomassasta. Edellä mainituista parametreista NaOH-konsentraatio, keittoaika ja -lämpötila vaikuttavat merkittävästi sellumassan saantoon sekä kappalukuun.<sup>151,157,163</sup> Alkalikonsentraation, joka on pääparametri ligniinin ja hiilihydraattien liukenemisessä, määrän kasvun on havaittu alentavan sellumassan saantoa, kappaluvun ja hyllyn määrän lisäksi. Suuret alkalikonsentraatiot voivat muun muassa aiheuttaa muutoksia hemiselluloosan retentiassa (tietyllä kappaluvulla) ja sen koostumuksessa.<sup>162</sup> Keittoliuoksen alkaliannos kuluu muun muassa prosessin yhteydessä tapahtuvien ligniiniireaktioiden sekä niissä muodostuneiden hajoamistuotteiden neutraloinnin (~20 %), orgaanisten happojen neutraloinnin (70–75 %) sekä myös hartsireaktioiden seurauksena.<sup>114,162</sup> Kuten alkalikonsentraation tapauksessa, keittoajan pidentyessä ja keittolämpötilan noustessa sellumassasaannon ja kappaluvun on havaittu alenevan.<sup>151,157</sup> Soodaprosessin keittoaika ja -lämpötila kytkeytyvät läheisesti toisiinsa, korkeampien lämpötilojen mahdollistaen lyhyempien keittoaikojen käyttämisen.<sup>161</sup> Merkitys 160:n ja 180 °C:n välillä on kuitenkin vähäinen, ja sitä korkeammat lämpötilat johtavat tyypillisesti sellumassan saannon ja sen laadun heikkenemiseen.

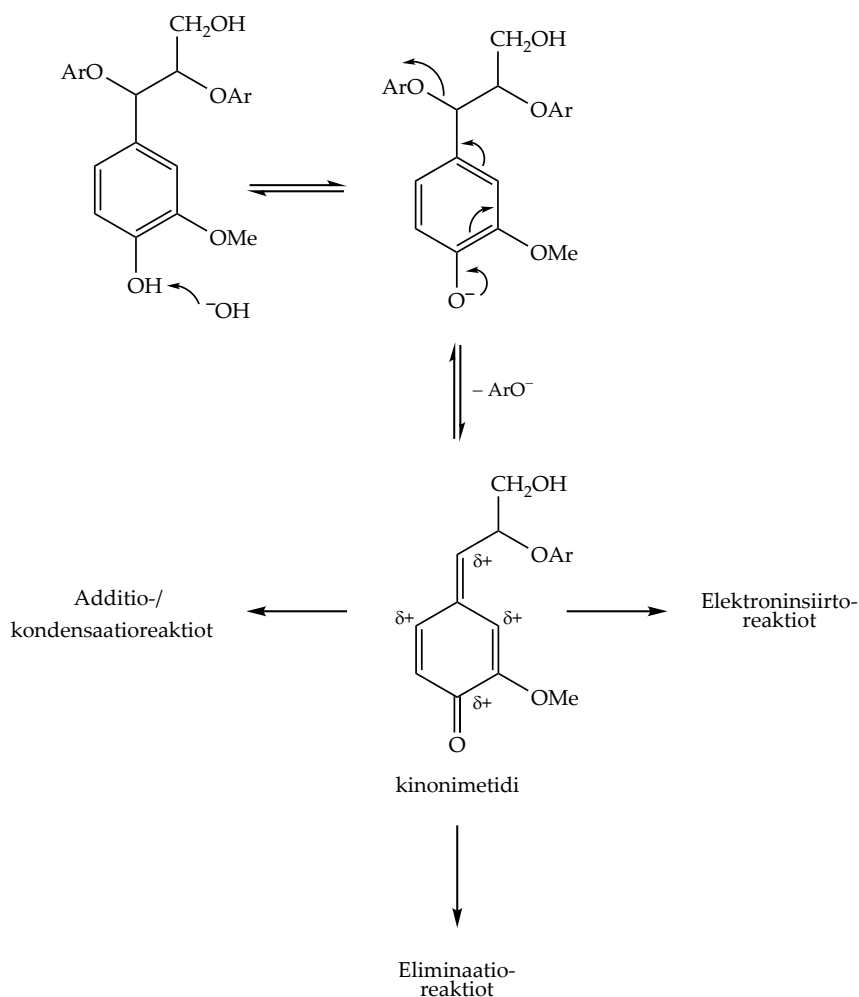
Alkalisessa soodakuidutuksessa polymeerisen ligniinin fragmentoituminen ja hydrofiilisten ryhmien läsnäolo ovat sen liukenemisen edellytyksiä.<sup>117</sup> Soodakuidutuksen yhteydessä ligniinin väliset sidokset katkeavat ja muodostuneet fragmentit liukenevat alkaliseen keittoliuokseen.<sup>111</sup> Ligniinin erilaisten osien reaktiivisuudet keittokemikaaleja sekä kuidutuksen olosuhteita kohtaan riippuvat kuitenkin paljon niiden kemiallisesta rakenteesta, eritoten niiden fenoliyksiköiden "eetterisyydestä".

Fenolisten ryhmien ionisaatio,  $\alpha$ -aryylieetterisidosten ja runsaimpien  $\beta$ -O-4-sidosten katkeaminen ja vapaiden fenoliryhmien vapautuminen ovat fenolisten ligniini-osien (kuva 25) hajoamisen ja liukenemisen perusta soodakuidutuksen alkalisissa oloissa.<sup>111</sup> Alkalisten olosuhteiden johdosta ligniinin fenolinen bentsyylialkoholirakenne muodostaa tasapainon sitä vastaavaan kinonimetidin kanssa.<sup>117</sup>  $\beta$ -aryylieetterirakenteesta – sen fenolisen jäännöksen ionisaation ja  $\alpha$ -positiossa olevan aryyli-substituentin eliminaation tai alkali-indusoidun syklisen  $\alpha$ -eetterisidosten katkeamisen seurauksena – muodostuva *para*-kinonimetidi on "avain" välituote ligniinin erilaisille jatkoreaktioille (kuva 26).<sup>111</sup> Jatkoreaktiot voidaan jakaa transformaatiotyyppin perusteella additio-/kondensaatio-, eliminaatio- ja elektronisiirtoreaktioihin, jotka lopulta määräytyvät kinonimetidin elektronitiheyden perusteella.



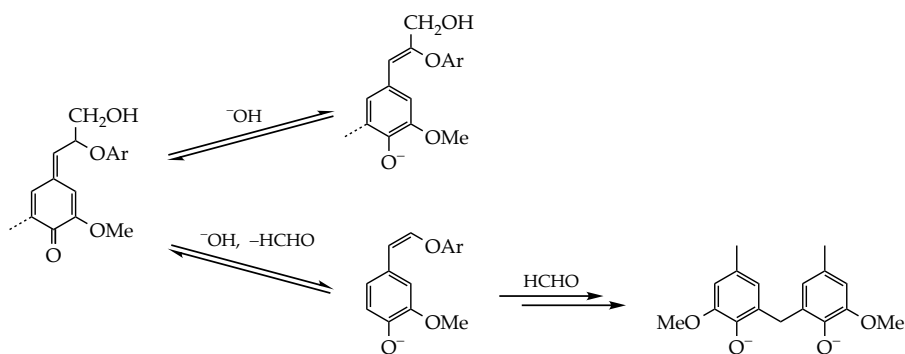
Kuva 25. Fenolinen ligniiniyksikkö. (muok.)<sup>111</sup>

Hydroksyyli-ionien lisäksi myös muut keittoliuoksessa esiintyvät nukleofiilit voivat kilpailla reaktioistaan kinonimetidin kanssa.<sup>111</sup> Tämä kilpailu voi lopulta johtaa kondensaatioreaktioihin ligniinin fragmentoitumisen sijaan. Kondensaatiolla tarkoitetaan yleisesti stabiilien ja vaikeasti hajotettavien hiili–hiilisidosten muodostumista ligniiniyksiköiden, tai ligniinin ja muiden nukleofiilien (esim. hiilihydraatit), välille.<sup>111,117</sup> Kondensoitumisen on muun muassa arveltu etenevän hiilikeskuksisten fenoksidianionimesomeerien ja kinonimetidin välisten additioreaktoiden kautta.<sup>111</sup> Eliminaatioreaktiot ovat kuitenkin vallitsevia reaktioita soodakuidutuksen yhteydessä. Ilman voimakasta nukleofiilia – ts. pelkän  $\text{HO}^-$ :n läsnäollessa – kinonimetidin  $\gamma$ -hydroksimetyyliryhmä voi eliminoida formaldehydinä ja muodostaa stabiileita enolieetterirakenteita, ja näin ollen heikentää soodaprosessin selektiivisyyttä. Eliminoituneet (ja reaktiiviset) formaldehydit voivat edelleen kondensoitua stabiileiksi diaryylimetaanirakenteiksi edellä mainittujen fenoksidianionimesomeerien kanssa. Formaldehydin eliminoituminen, se-

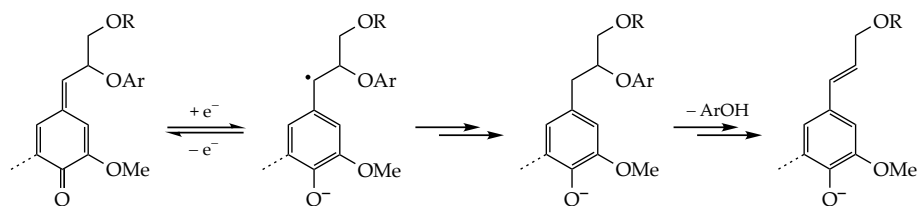


Kuva 26. Kinonimetidin muodostuminen ja mahdolliset jatkoreaktiotyyppit. (muok.)<sup>111</sup>

kä enolieettereiden ja diaryylimetaanirakenteiden muodostuminen, on esitetty kuvas-  
sa (kuva 27). Tämän lisäksi kinonimetidi voi myös pelkistyä (elektroninsiirto) konife-  
ryylirakenteiksi (kuva 28) erilaisten keittoliuoksessa olevien pelkistävien yhdisteiden  
vuoksi, jotka ovat voineet muodostua esim. hiilihydraateista.

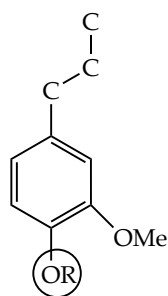


Kuva 27. Enolieettereiden muodostuminen sekä formaldehydin eliminaatio ja sen  
jatkokondensaatio diaryylimetaanirakenteeksi. (muok.)<sup>111</sup>



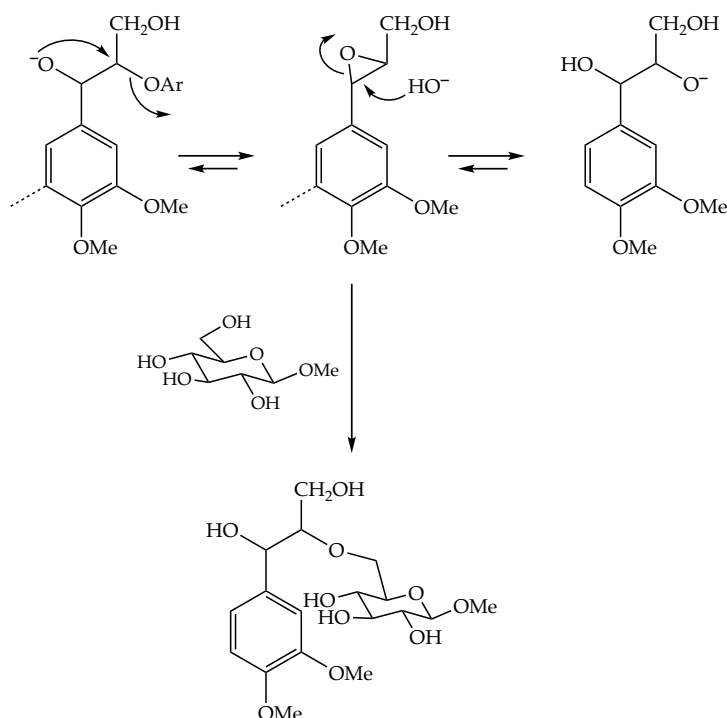
Kuva 28. Kinonimetidin pelkistyminen, ja koniferyylirakenteen muodostuminen. (muok.)<sup>111</sup>

Fenolisten ryhmien lisäksi ligniinien ei-fenoliset (kuva 29)  $\beta$ -O-4-rakenteet voidaan myös katkoa soodakuidutuksen yhteydessä.<sup>111,117</sup> Ne ovat kuitenkin fenolisia ryhmiä vaikeampia katkaista ja vaativat näin ollen rajummat käsittelyolosuhteet (alkalisuus, lämpötila). Katkeamismekanismi on riippuvainen ainoastaan  $\alpha$ -hydroksyyliiryhmän (tai  $\gamma$ -hydroksyyliiryhmän) läsnäolosta, joka voi ionisoitua alkalisissa oloissa,  $\text{HO}^-$ :n vaikutuksesta. Nukleofiilinen hyökkäys johtaa  $\beta$ -eetterisidoksen katkeamiseen ja epoksidin (oksiraanirakenteen) muodostumiseen yhdessä uuden fenolisen ligniinin pääte-ryhmän muodostumisen kanssa. Ligniinin fragmentoituminen etenee jossain määrin tällä "naapuriryhmäavusteisella" mekanismilla muodostuneiden oksiraanivälituotteiden kautta. Muodostunut epoksidi voi edelleen reagoida keittoliuoksessa esiintyvien nukleofiilien kanssa.  $\text{HO}^-$ :n lisäksi esimerkiksi hiilihydraattiosien hydroksyyliiryhmät voivat hyökätä epoksidin  $\text{C}_\alpha$ :een oksiraanirenkaan avaten ja muodostaen jossain määrin stabiileja ligniini-hiilihydraatti-eetterisidoksia. Edellä mainittua mekanismia on havainnollistettu kuvassa 30. Reaktioissa muodostuneet alkaliresistantit sidokset ovat yksi syy ligniinin epätäydelliselle poistolle soodakuidutuksen yhteydessä.



Kuva 29. Ei-fenolinen ligniiniyksikkö. (muok.)<sup>111</sup>

Soodakuidutuksen delignifikaationopeus riippuu merkittävästi keittoliuoksen alkalikonsentraatiosta, suurempien alkalipitoisuuksien johtaen nopeampaan delignifikaatioon, varsinkin "bulkkivaiheessa".<sup>119</sup> Keittoliuoksen  $\text{HO}^-$ -konsentraatiolla ei ole kuitenkaan havaittu olevan vaikutusta fenolisten  $\alpha$ - ja  $\beta$ -aryylieetterirakenteiden katkeamiseen.<sup>117</sup> Ei-fenolisten  $\beta$ -O-4 rakenteiden kohdalla tilanne on kuitenkin päinvastainen. Edellä mainittujen rakenne-/sidostyyppien katkeamisnopeus poikkeaa suuresti toisistaan kuidutuksen aikana, ei-fenolisten  $\beta$ -O-4 -rakenteiden katketen fenolisia sidoksia



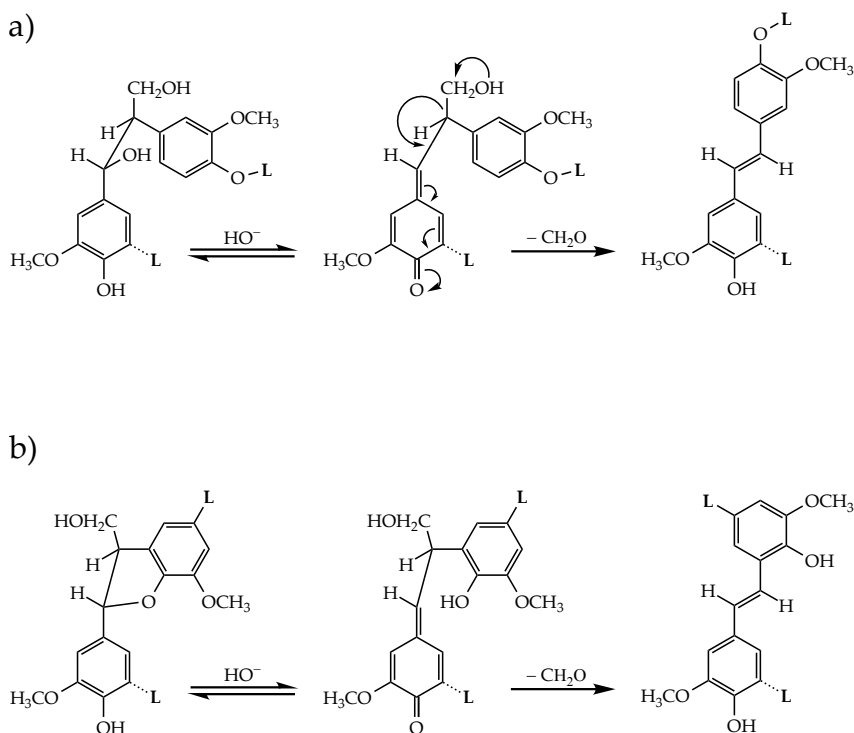
Kuva 30. Epoksidin muodostuminen ja oksiraanin avautuminen hydroksyyli-ionin tai hiilihydraatin hydroksyyliiryhmän vaikutuksesta, ja stabiilin LCC:n muodostuminen. (muok.)<sup>111</sup>

hitaammin etenkin myöhemmässä keittovaiheessa, johtuen muun muassa alkalipitoisuuden vähenemisestä. Tästä johtuen ei-fenolisten  $\beta$ -O-4-rakenteet (ja niiden reaktiot) määrittävät paljolti ligniinin fragmentoitumisen (ja liukenemisen) tehokkuuden.

Edellisen lisäksi ligniini voi sisältää myös rakenteita, kuten esimerkiksi  $\beta$ -5 ja  $\beta$ -1, joissa fenyylipropaaniyksiköt ovat liittyneet toisiinsa hiili–hiilidoksin.<sup>117</sup> Näiden rakenteiden fenyylipropaaniyksiköiden väliset hiili–hiilidokset ovat täysin stabiileja kuidutuksen alkalisissa olosuhteissa. Tästä huolimatta niiden fenoliset variantit voivat muodostaa kinonimetidirakenteita, jotka voivat eliminaatioreaktion (protoni tai formaldehydi) kautta muodostaa edelleen stilbeenirakenteita (kuva 31).

Ligniini-reaktioiden lisäksi soodakuidutuksen aikana tapahtuu erilaisia alkalikatalysoituja hiilihydraattireaktioita sekä yleisiä ilmiöitä, jotka ovat vastuussa hiilihydraattien menetyksestä sekä niiden ketjujen lyhenemisestä.<sup>114</sup> Selluloosan kiteisestä rakenteesta ja suuresta DP:sta johtuen, suurimmat menetykset aiheutuvat hemiselluloosasta. Soodakuidutuksen aikaisista hiilihydraattireaktioista tärkeimpiä ovat muun muassa:

- hiilihydraattiketjujen liukeneminen
- hemiselluloosaketjujen deasetylaatio
- hiilihydraattiketjujen pääteryhmien (primäärinen) pilkkoutuminen (“Primary Peeling”)

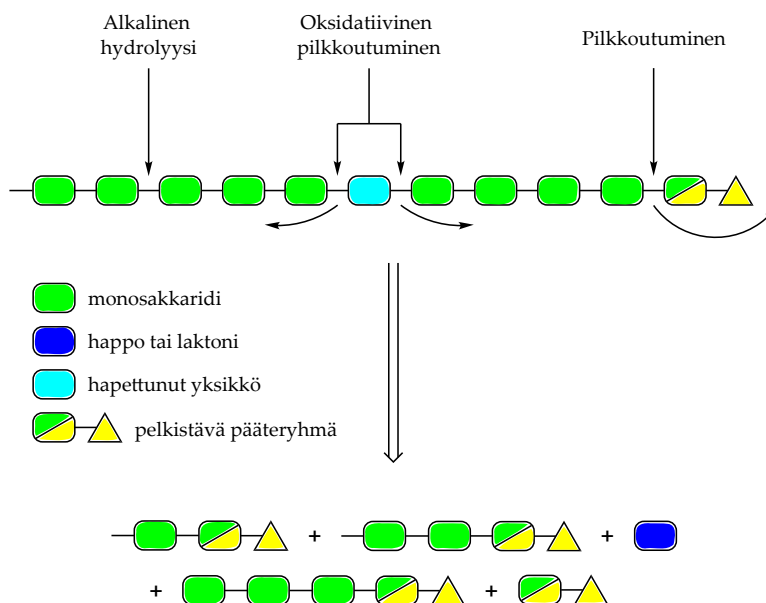


Kuva 31. Stilbeenien muodostuminen ligniinin  $\beta$ -1 (a) ja  $\beta$ -5 (b) rakenteista. L = ligniini. (muok.)<sup>117</sup>

- alkalistabiilin pääteryhmän muodostuminen (pysäytysreaktio)
- hiilihydraattiketjujen glykosididosten alkalinen hydrolyysi, ja uusien alkalilabiilien pääteryhmien muodostuminen
- muodostuneiden alkalilabiilien pääteryhmien (sekundäärinen) pilkkoutuminen ("Secondary Peeling")
- ksylaanin mahdollinen reabsorptio kuituhin.

Hiilihydraattien hajoamisreaktiot (kuva 32) voidaan jakaa kolmeen prosessiin: pääteryhmien pilkkoutumiseen, satunnaiseen oksidatiiviseen pilkkoutumiseen ("Oxidative Peeling") sekä korkeassa lämpötilassa tapahtuvaan alkaliseen hydrolyysiin.<sup>111</sup> Edellä mainitut prosessit voivat tapahtua samanaikaisesti, niiden nopeuden/laajuuden/suhteen määräytyessä hiilihydraatin kemiallisen rakenteen (esim. monomeerityyppi) ja vallitsevien olojen (esim. hydroksyylikonsentraatio, lämpötila) perusteella. Suurin osa hajoamisesta, ja näin ollen myös monosakkaridien hajoamistuotteina syntyvien happojen muodostumisesta, tapahtuu kuidutuksen lämmitysvaiheessa ( $\rightarrow \sim 170\text{ }^\circ\text{C}$ ), yhden pilkkoutuneen monosakkaridiyksikön muodostaen 1,5 ekvivalenttia happoa.<sup>114</sup>

Hiilihydraatin hemiasetaalinen (pelkistävä) pääteryhmä on pilkkoutumisreaktioiden edellytys.<sup>114</sup> Pilkkoutumisreaktiot alkavat välittömästi raaka-aineen koskettaessa alkalista keittoliuosta, ja etenevät nopeasti jo  $\sim 100\text{ }^\circ\text{C}$ :n lämpötilassa.<sup>117</sup> Pilkkoutumisreaktiot poistattavat hiilihydraatin terminaalisia sakkaridiyksiköitä, yksi kerrallaan, ja

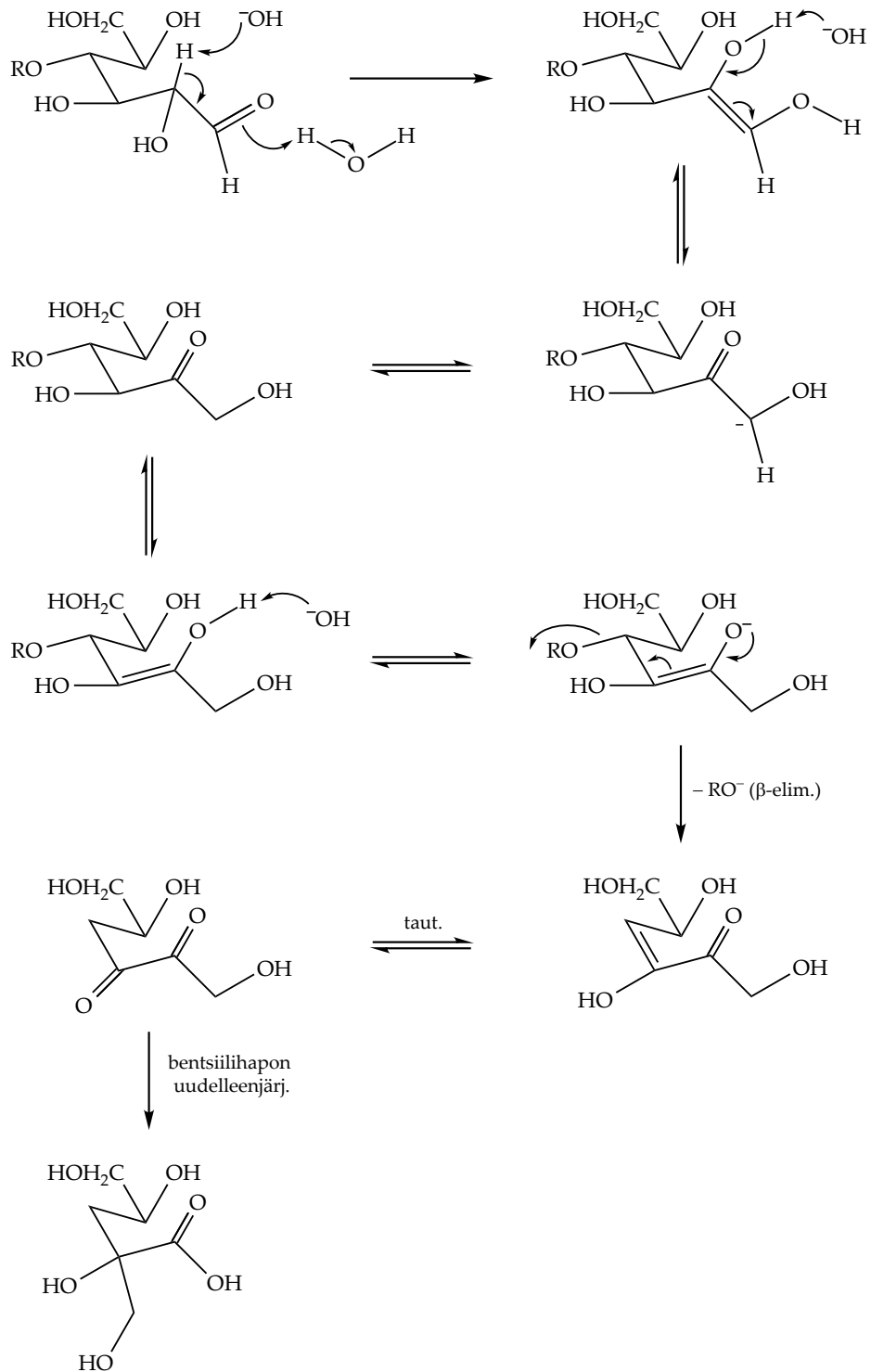


Kuva 32. Hiilihydraattien hajoaminen alkalisissa olosuhteissa. (muok.)<sup>111</sup>

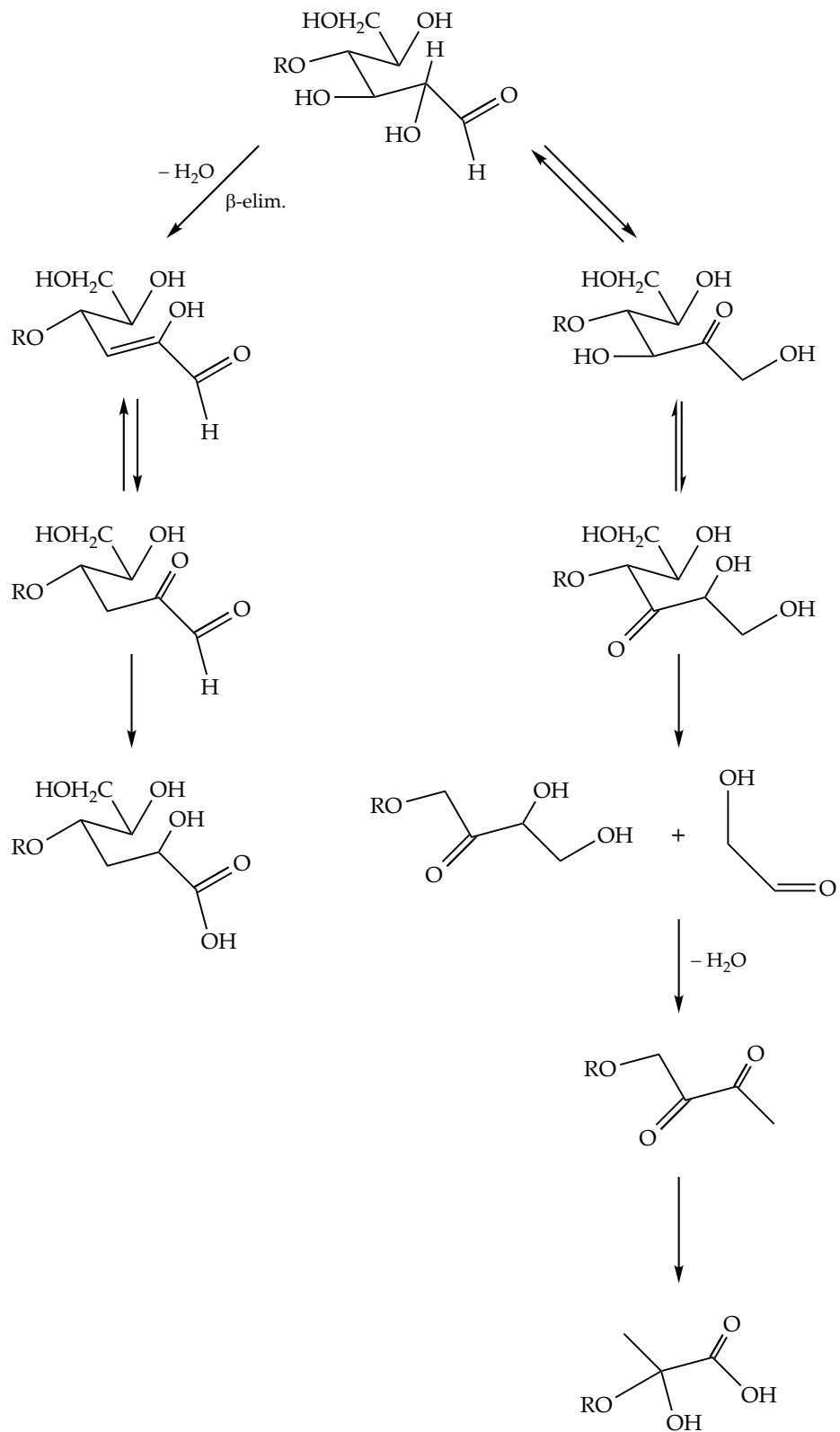
muodostavat uusia pelkistäviä pääteryhmiä aina stabiilin pääteryhmän muodostavaan pysäytysreaktioon saakka.<sup>111,161</sup> Pilkkoutusreaktioiden alussa pelkistävät pääteryhmät isomeroituvat 2-ketoväli tuotteiksi (reaktionopeus korreloi  $\text{HO}^-$ -konsentraation kanssa),<sup>111</sup> jota seuraa  $\beta$ -alkoksin eliminaatio.<sup>114</sup> Tämä johtaa liukenevan monosakkaridisyksikön ja uuden pelkistävän pääteryhmän omaavan lyhyempiketjuisen polysakkaridin muodostumiseen. Muodostunut monosakkaridisyksikkö tautomerisoituu dikarbonyyliyhdisteeksi (2,3-diuloosirakenne), josta muodostuu joko glukoisosakkariinihappoa (glukomannaani tai selluloosa) tai ksyloisosakkariinihappoa (ksylaani) bentsiilihapon uudelleenjärjestäytymisen ("Benzilic Acid Rearrangement") seurauksena. Kuvassa 33 on esitetty esimerkki selluloosaketjun pilkkoutumisesta. Edellä mainitun mekanismin lisäksi pilkkoutuminen voi tapahtua muita reittejä pitkin, jotka johtavat maitohapon, 2-hydroksibutaanin, 3,4-dideoksimpentoinin, ja 3-deoksimpentoinin muodostumiseen.

Kuidutuksen olosuhteista riippuen noin 50–100 selluloosan glukoosiyksikköä pilkkoutuu ennen pysäytysreaktiota.<sup>111,114,117</sup> Ilman pysäytysreaktiota molekyylin totaalinen hajoaminen olisi mahdollista pilkkoutumisreaktioiden seurauksena.<sup>114</sup> Pysäytysreaktio (kuva 34) alkaa yleensä pelkistävän pääteryhmän  $\beta$ -hydroksin eliminaatiolla ilman sitä edeltävää isomerasaatiövaihetta, muodostaen polysakkaridiketjuun kiinnittyneen dikarbonyyliväli tuotteen (1,2-diuloosirakenne). Muodostunut dikarbonyyliväli tuote voi muuttua muun muassa alkalistabiileiksi, ja jatkopilkkoutumista ehkäiseviksi, metasakkarinihappo- tai 2-hydroksi-2-metyyli-3-alkoksi propaanin happopääteryhmiksi, tai glukoisosakkariinihapoksi sekä joiksikin aldonihapoiksi, bentsyylihapon uudelleenjärjestäytymisen seurauksena.<sup>111,114,117</sup>



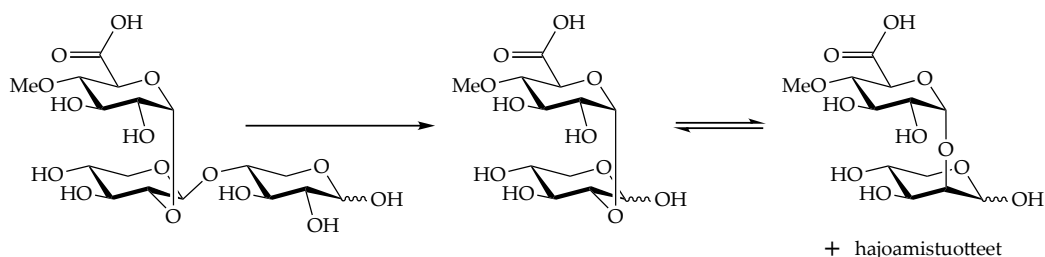


Kuva 33. Pilkkoumisreaktioiden mekanismi. R = selluloosaketju. (muok.)<sup>111</sup>



Kuva 34. Pysäytysreaktio. R = selluloosaketju. (muok.)<sup>111</sup>

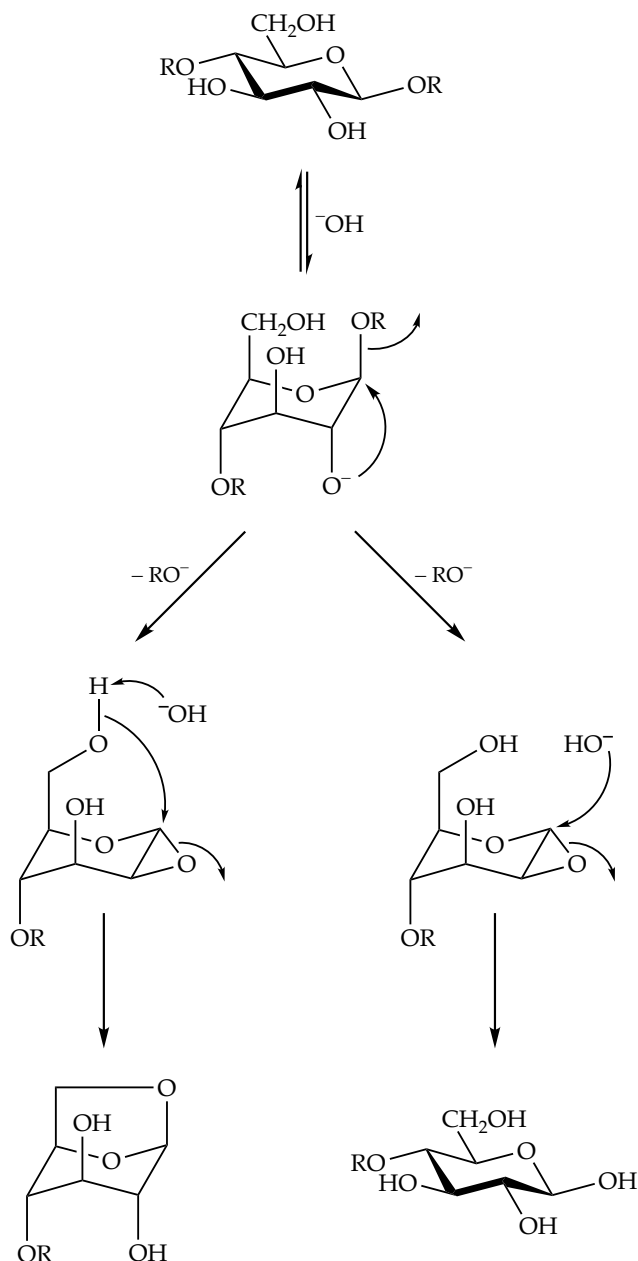
Hemiselluloosat pilkkoutuvat selluloosaa helpommin. Reaktioiden nopeudet riippuvat kuitenkin hemiselluloosatyyppistä, muun muassa ksyylaaneiden ollessa glukamaananeja stabiilimpia, johtuen esimerkiksi (havupuuksyylaanin) arabinoosisivuryhmien stabiloivasta vaikutuksesta. Tämän lisäksi sekä havu- että lehtipuiden ksyylaanin 4-*O*-metyyliglukuronihapporyhmillä ( $C_2$ -positiossa tai pääteryhmäjäännöksessä) on pilkkoutumista stabiloiva vaikutus alkalisissa oloissa (kuva 35),  $C_2$ :n ramnoosisubstituentin ja galakturonihappopääteryhmän lisäksi.<sup>111,114</sup>



Kuva 35. 4-*O*-metyyliglukuronihapposivuketjujen pilkkoutumista stabiloiva vaikutus, ja pilkkoutumisreaktioiden pysäyttäminen. (muok.)<sup>111</sup>

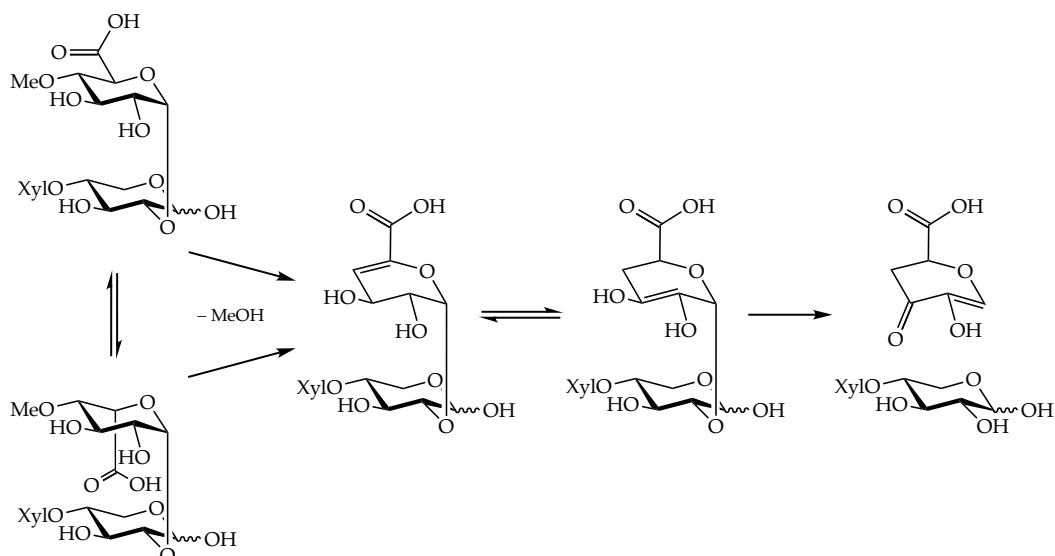
Selluloosaketjun (mahdollisesti) sisältämät keto- ja aldehydiryhmät aiheuttavat usein glykosididosten katkeamisen  $\beta$ -alkoksin eliminaatiolla (oksidatiivinen pilkkoutuminen) alkalisissa olosuhteissa.<sup>111</sup> Tästä johtuen selluloosaketjun  $C_2$ ,  $C_3$  ja  $C_6$  position hapettuneet ryhmät ovat oksidatiivisen pilkkoutumisen ns. "Hot Spotteja".  $C_2$ :n ketoryhmiä,  $C_6$ :n aldehydiä ja anomeerisellä hiiltä pidetään ns. "aktiivisina karbonyyleinä", jotka muodostavat uusia pelkistäviä pääteryhmiä, ja jotka voivat läpikäydä lisää hajoamisreaktioita.  $C_3$ :n ketoryhmä on puolestaan "inaktiivinen karbonyyli", jonka  $\beta$ -eliminaatio muodostaa lopulta ei-pelkistävän pääteryhmän ja stabiilin hapon.

Pilkkoutumisreaktioiden lisäksi hiilihydraattien/selluloosan alkalinen hydrolyysi (depolymeraatio) tulee merkittäväksi lämpötilan noustessa yli  $140\text{ }^\circ\text{C}$ :n.<sup>111,114</sup> Alkalinen hydrolyysi on saantomenetyksen merkittävin tekijä alkalisessa soodakuidutuksessa. Tässä suhteellisen hitaassa reaktiossa, hiilihydraatin/selluloosan glykosididokset katkeavat satunnaisesti muodostaen uusia pelkistäviä pääteryhmiä, jotka voivat altistua uusille hajoamisreaktioille (sekundäärinen pilkkoutuminen). Alkalinen hydrolyysi (kuva 36) saa alkunsa  $C_2$ :n hydroksyyli ryhmästä, joka kykenee ionisoituneena hyökkäämään nukleofiilisesti  $C_1$ -atomiin ja irrottamaan siinä kiinni olevan glukosyyksikön, näin katkaisten selluloosaketjun ja muodostaen uuden oksiraanivälituotteen sekä uuden, sekundääriseen pilkkoutumiseen alttiin, selluloosaketjun pelkistävän pääteryhmän.<sup>111,117</sup> Muodostuneen oksiraanivälituotteen rakenne voi avautua joko  $\text{HO}^-$ -ionin tai ionisoidun  $C_6$ :n aiheuttaman sisäisen reaktion seurauksena, muodostaen näin anhydraattia (levoglukosaani). Alkalinen hydrolyysin ollessa melko heterogeeninen prosessi, hydrolyysi tapahtuu pääosin selluloosan amorfisilla alueilla.



Kuva 36. Alkalisen hydrolyysin mekanismi. R = selluloosaketju. (muok.)<sup>111</sup>

Edellä mainittujen happojen lisäksi myös muurhais-, etikka- ja dikarboksylihappoja muodostuu selluloosan ja hemiselluloosien hajoamisen seurauksena.<sup>114,161</sup> Siinä missä muurhaishappoa vapautuu pilkkoutumisreaktiossa, etikkahappoa muodostuu sekä lehtipuiden ksylaanin että havupuiden mannaanin asetyyliryhmien katkeamisen seurauksena soodakuidutuksen alkuvaiheessa. Kuidutuksen aikana liuenneet deasetyloituneet ksylaaniketjut uudelleensaostuvat osittain kuitujen pinnalle. Suuri osa korkean uronihappopitoisuuden omaavista ksylaaneista menetetään niiden liulessa tai hydrolysoituessa korkeissa lämpötiloissa. Havu- ja lehtipuiden ksylaanin C<sub>2</sub>-positiossa olevat sekä  $\alpha$ -glukosididoksin liittyneet 4-O-metyyliglukuroniryhmät voivat muodostaa heksenuronihapporyhmiä (HexA), metoksyyliryhmän eliminaation (metanoli) seurauksena (kuva 37).<sup>117</sup> HexA-ryhmät ovat melko stabiileja alkalisissa keitto- sekä



Kuva 37. HexA:n muodostuminen ja hajoaminen alkalisissa oloissa. (muok.)<sup>111</sup>

tietyissä jatkokäsittelyolosuhteissa (esim. alkalinen happi-/ peroksidivalkaisu), mistä johtuen kuidutuksen jälkeinen sellumassa voi sisältää huomattavan määrän kyseisiä ryhmiä, ja voivat näin ollen vaikuttaa sen kappalukuun.<sup>114,117</sup> Kuidutuksen olosuhteet vaikuttavat HexA-ryhmien muodostumiseen, niiden määrän lisääntyessä alkalipitoisuuden ja lämpötilan kasvaessa.<sup>111</sup> Lopulta HexA kuitenkin hajoaa sen sivuketjun katkeamisen seurauksena.

Suurin osa uuteaineista on alkaliliukoisia.<sup>111</sup> Hyvä liukoisuus mahdollistaa uuteainerikkaiden puulajien prosessoinnin. Suuri uuteainepitoisuus voi kuitenkin johtaa sellumassasaannon heikkenemiseen. Uuteaineet reagoivat nopeasti alkalin kanssa (esim. rasvahappojen ja hartsien saponifikaatio), näin ollen vähentäen keittoliuoksen vapaiden  $\text{HO}^-$ -ioneiden määrää, ja lisäten kemikaalikulutusta. Uuteaineiden liukeneminen tärkeää, sillä ne voivat muun muassa heikentää soodakuidutuksen delignifikaatiota peittäen ligniiniä hartsimateriaalilla tai heikentäen keittoliuoksen penetroitumista kuidutettavaan materiaaliin, muiden ongelmien lisäksi.

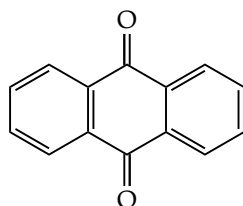
#### 4.1.2 Soodakuidutus AQ-additiiveilla

Soodakuidutuksen aikana tapahtuu merkittävästi hiilihydraattien liukenemistä ja hajoamista.<sup>150</sup> Nämä johtuvat pääosin prosessin aikana tapahtuvista pilkkoutumisreaktioista ja aiheuttavat merkittäviä sellumassan saantotappiota.<sup>111</sup> Tätä voidaan kuitenkin ehkäistä, joko:

- pääteryhmien pelkistämällä primäärisiksi alkoholiryhmiksi
- pääteryhmien hapetuksella aldonihapporyhmiksi

– pääteryhmien blokkauksella, aldehydin kanssa reagoivilla aineilla.

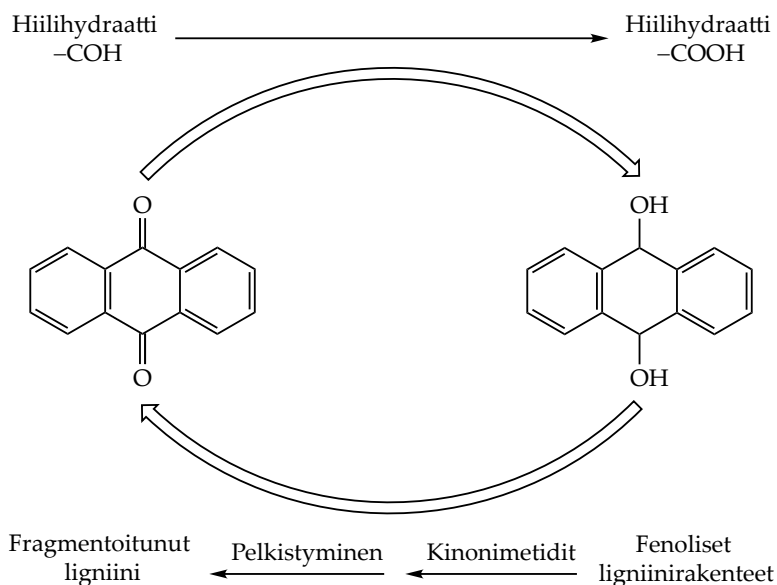
Edellä mainituista vaihtoehtoista pääteryhmien hapetus alkali-stabiileiksi aldonihapporyhmiksi on ekonomisesti varteenotettava stabilointimenetelmä hiilihydraattien pilkkoutumista vastaan, joka voidaan toteuttaa muun muassa antrakinonin (AQ) avulla. AQ (kuva 38) toimii soodakuiduksen katalyyttinä jo pieninä (< 0,1 %) määrinä sellumassasaantoa kasvattaen sekä prosessin delignifikaationopeutta ja selektiivisyyttä tehostaen.<sup>117,161,164</sup> AQ:n käytön on havaittu myös vähentävän hyllyn määrää, sekä mahdollistavan miedommat keitto-olosuhteet muun muassa vähentämällä kuidutukseen vaadittavaa alkaliannostusta.<sup>152,155,157,159</sup> Korkean alkalikonsentraation ylläpitämisen on kuitenkin havaittu, varsinkin delignifikaation viimeisessä vaiheessa, tehostavan delignifikaatiota ja vähentävän hajonneiden ligniinifragmenttien saostumista kuitujen pinnalle, ja näin ollen tuottavan matalakappaluista sellumassaa.<sup>165</sup> Tämän lisäksi sooda–AQ-prosessilla tuotettujen sellumassojen on havaittu olevan helpommin jalostettavissa.<sup>158</sup>



Kuva 38. Antrakinoni.

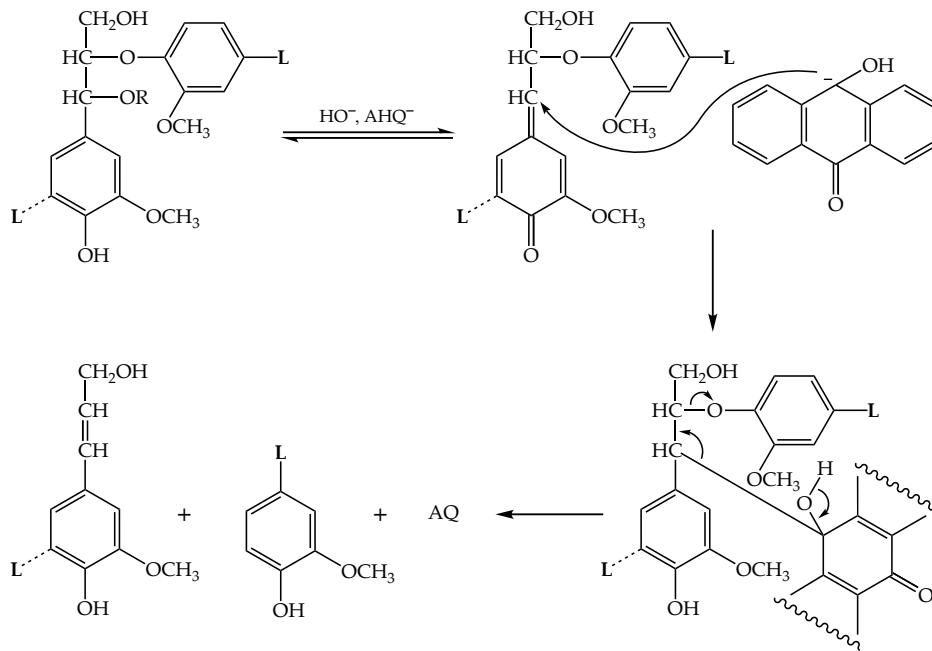
Sooda–AQ-kuidutusta hyödynnetään yleensä erilaisille ei-puuperäisille kasveille sekä myös lehtipuulle, niiden reagoidessa sooda–AQ-kuidutukseen havupuita paremmin erilaisista ligniinikoostumuksista/-rakenteistaan johtuen.<sup>10,165</sup> Tavallisen soodakuidutuksen tavoin lehtipuun esikäsittely ennen sooda–AQ-kuidutusta on suotavaa.<sup>10</sup> Sooda–AQ-menetelmällä tuotetut lehtipuusellumassat ovat verrattavissa sulfaattiprosessilla tuotettuun saannon, lujuusominaisuuksien sekä valkaisuveden suhteen.<sup>165</sup> Tämän lisäksi sooda–AQ-menetelmän on havaittu tuottavan enemmän matalamoolimassaisia yhdisteitä tavalliseen soodakuidutukseen verrattuna. Vaikka sooda–AQ on rikkivapaa kuidutusmenetelmä, pieniä määriä rikkiä voi siitä huolimatta ilmaantua systeemiin raaka-aineiden mukana.<sup>166,167</sup> Nämä rikkimäärät voidaan kuitenkin absorboida esimerkiksi Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:a sisältävään sorbenttiin, ja jatkokäsittellä muodostunut tuote rikin poistamiseksi.

AQ:n vaikutukset hiilihydraatteihin ja ligniiniin perustuvat sen hapetus–pelkistysreaktiomekanismiin ("redox"). Redox-mekanismiin (kuva 39) semikatalyyttisen luonteen vuoksi vain pieni AQ-määrä on tarpeellinen sooda–AQ-kuidutuksen yhteydessä. Reaktiot saavat alkunsa hiilihydraattiketjujen pelkistävien (aldehydi) pääteryhmien no-

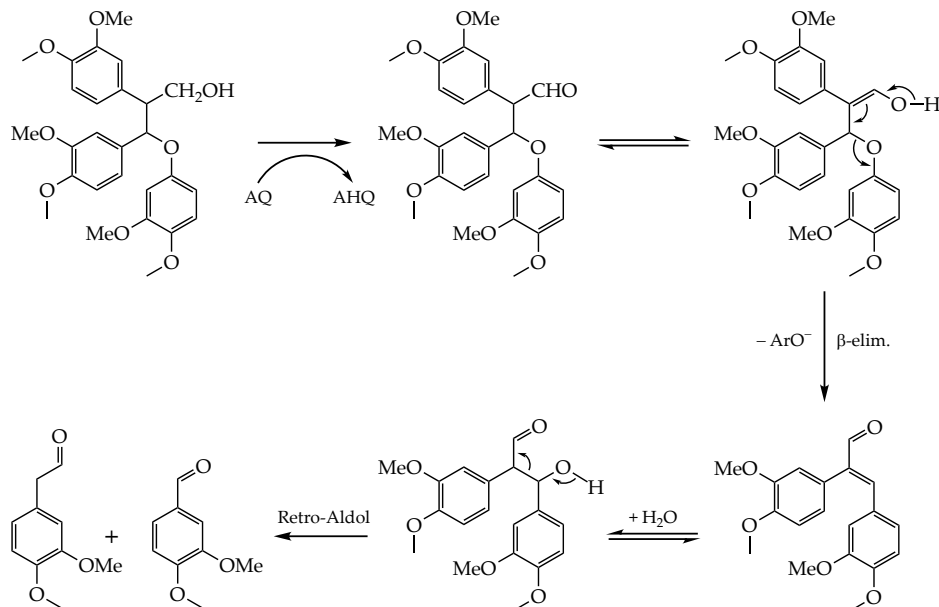


Kuva 39. Sooda–AQ-prosessin redox-mekanismi. (muok.)<sup>111,150</sup>

pealla hapettumisella alkali-stabiileiksi aldonihapoiksi, AQ:n pelkistyessä samanaikaisesti alkaliliukoiseksi antrahydrokinoniksi (AHQ). Alkalisissa oloissa AHQ ionisoituu  $\text{AHQ}^-$ -ioniksi, joka muodostaa varauksensiirtokomplekseja ligniinin kinonimetidiväliuotteen kanssa, näin mahdollistaen elektroninsiirron systeemien välillä. Elektronit voivat siirtyä joko yksittäin tai adduktimekanismilla (kinonimetidin ja AHQ:n välinen sidos), joista molemmat johtavat ligniinin fenolisten  $\beta$ -aryylieetterisidosten katkeamiseen (kuva 40) ja sen fragmentoitumiseen, sekä AQ:n samanaikaiseen regeneroitumiseen, joka voi edelleen reagoida hiilihydraattien kanssa (elektroninsiirto). Ligniinin reaktiot eivät ole kuitenkaan rajoittuneet vain edellä mainittuun (pelkistävään) fenolisten  $\beta$ -aryylieetterisidoksen katkeamiseen, vaan prosessi vaikuttaa (hajottavasti) myös ligniinin ei-fenolisiin  $\alpha$ -aryylieetterirakenteisiin sekä sivuketjujen  $C_\alpha$  ja  $C_\beta$  välisiin kovalenttisiin sidoksiin. Tämän lisäksi myös  $\gamma$ - $\text{CH}_2\text{OH}$ -pääteryhmien hapettumista niitä vastaaviksi  $\gamma$ - $\text{CHO}$ -pääteryhmiksi on ehdotettu tapahtuvan AQ:n toimesta.  $\gamma$ -karbonyylien esiintymisen myötä edellä mainitut sivuketjut sekä fenolisissa että ei-fenolisissa ligniineissä altistuvat emäs-indusoituun fragmentoitumiseen, kuten esimerkiksi käännteisiin aldolireaktioihin ja  $\beta$ -eliminaatioihin, niiden hydroksyyli- ja aryylieetteriryhmien esiintyessä oikeissa positioissa ( $C_\beta$ -yksiköiden väliset sidostyypit eivät kuitenkaan vaikuta  $C_\alpha$  ja  $C_\beta$  välisten sidosten katkeamiseen käännteisen aldolireaktion seurauksena). Sivuketjujen  $C_\alpha$  ja  $C_\beta$  välisten hiili–hiilisisidosten katkeaminen tehostaa (melko) alkali-stabiilien ei-fenolisten  $\alpha$ -aryylieetterisidosten katkeamista (kuva 41) ja uusien fenolisten osien muodostumista, näin helpottaen ligniinin hajoamista.<sup>111,117,131,150,165</sup>



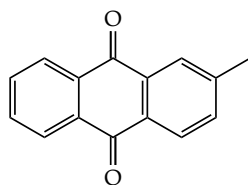
Kuva 40. Fenolisen  $\beta$ -O-4-sidoksen katkeaminen sooda-AQ-prosessissa. L = ligniini. (muok.)<sup>117</sup>



Kuva 41. Ei-fenolisen  $\alpha$ -O-4-sidoksen katkeaminen sooda-AQ-prosessissa. (muok.)<sup>111</sup>

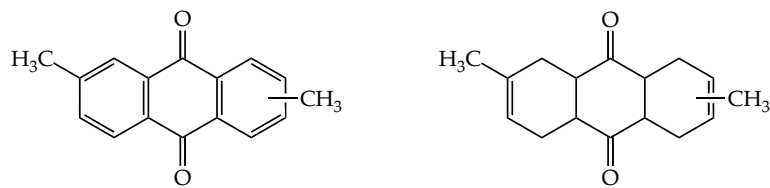


Tehostaan huolimatta, AQ:n mahdollisista karsinogeenisista vaikutuksista johtuen, sen käyttöä on suositeltu vähentämään tai jopa täysin lopettamaan. Tämä on ollut yksi tekijä korvaavien katalyyttien systemaattisessa etsimisessä ja tutkimisessa.<sup>126, 164, 168</sup> Yksi perinteisesti käytettyä AQ:a turvallisemmaksi ja tulevaisuudessa potentiaalisesti halvemmaksi korvausvaihtoehdoksi on osoittautunut 2-metyylantrakinoni (2-MAQ; kuva 42).<sup>168, 169</sup> Francis *et al.*<sup>167</sup> toteuttamassa tutkimuksessa 2-MAQ:n havaittiin olevan perinteistä AQ:a tehokkaampi katalyytti sokerivaahteran soodakuidutuksen yhteydessä jo pieninä määrinä (0,075 %), johtaen muun muassa nopeampaan ja tehokkaampaan delignifikaatioon. Tämän lisäksi sen havaittiin tuottavan samalla tehollisella alkalianoksella ("Effective Alkali") kappalukuvultaan sulfaattimenetelmään verrattavissa olevaa, mutta myös sannoltaan suurempaa, sekä lujuusominaisuuksiltaan voimakkaampaa sellumassaa. Myös Biswas *et al.*<sup>169</sup> suorittaman tutkimuksen tulokset olivat samansuuntaisia (sulfaattisellumassaan verrattuna).



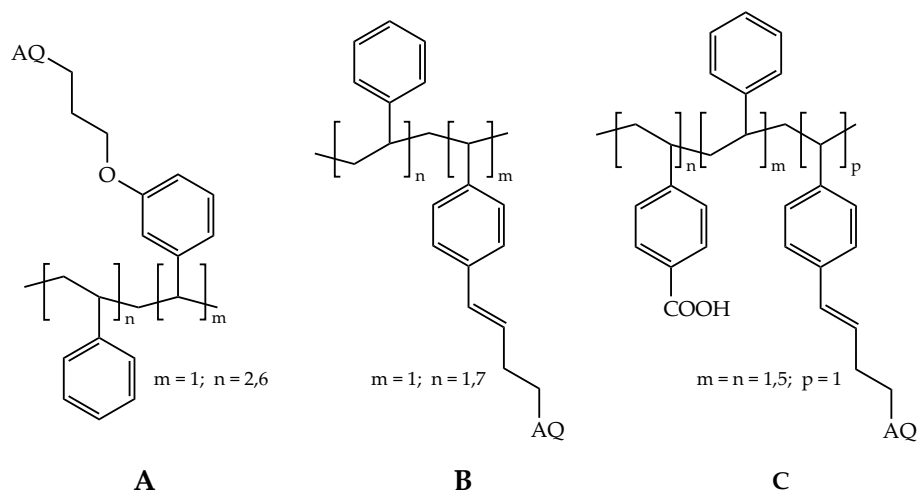
Kuva 42. 2-metyylantrakinoni (2-MAQ).

Myös 2,6/7-dimetyylantrakinonia (DiMAQ) sekä oktahydro-2,6/7-dimetyylantrakinonia (ODiMAQ) on hyödynnetty soodakuidutuksessa AQ:n sijaan.<sup>170</sup> Edellä mainittujen yhdisteiden rakenteet on esitetty kuvassa 43. Molempien (mahdollisesti) edullisten yhdisteiden on havaittu olevan AQ:a tuplaten tehokkaampia katalyyttejä, niiden tehostaen delignifikaatiota ja tuottavan helposti valkaistavia sellumassoja, jotka ovat lujuusominaisuuksiltaan samankaltaisia AQ:lla tuotettujen sellumassojen kanssa. Tutkimuksissa<sup>171, 172</sup> ODiMAQ:lla katalysoidun soodakuidutuksen on myös havaittu vähentävän vaadittavaa keittoaikaa tavoitekappaluvun saavuttamiseksi ja johtavan yleisesti AQ:lla katalysoitua prosessia suurempiin sellusaantoihin ja alempiin kappalukuihin. Samojen tutkimusten perusteella lyhytaikainen sooda-ODiMAQ-kuidutus (tavoitekappaluku ~70) johtaa sulfaattikuidutusta suurempaan saantoon, kun taas pidempiaikaisessa kuidutuksessa (tavoitekappaluku ~30) saanto on sulfaattimenetelmään verrattuna pienempi.



Kuva 43. Esimerkit DiMAQ:n (vas.) ja ODiMAQ:n (oik.) rakenteista. (muok.)<sup>170</sup>

Edellä mainittujen yhdisteiden lisäksi, Cazeils *et al.*<sup>164</sup> toimesta on tutkittu kolmen syntetisoidun styreeni–AQ-kopolymeerikatalyytin (AQ–polystyreeni) vaikutuksia soodakuidutukseen ja saatuja tuloksia verrattu perinteisesti käytettyyn AQ:iin. Tutkimuksessa käytetyt AQ-kopolymeerit ovat esitetty kuvassa 44. AQ-kopolymeerit oli suunniteltu mahdollisesti kierrätettäviksi katalyyteiksi alkalisessa kuidutuksessa, niistä kahden ollessa hydrofobisia (A ja B) ja yhden hydrofiilinen (C). Tutkimuksessa kopolymeerien vesiliukoisuuden havaittiin vaikuttavan merkittävästi delignifikaatioon, ja hydrofiilisen karboksyyliiryhmän omaavan AQ-kopolymeerin olevan tehokkaampi valituissa olosuhteissa saavuttaessaan 57 %:n tehokkuuden AQ:n verrattuna, hydrofobisten kopolymeerien saavuttaessa puolestaan 23–28 %:n tehokkuuden. Hydrofobisten kopolymeerien havaittiin kuitenkin olevan stabiilimpia alkalisessa kuidutuksessa yhteydessä, säilyttäen katalyyttisen tehokkuuden kokonaan ja ollen näin potentiaalinen uudelleenkierrätettävä katalyytti.



Kuva 44. Tutkimuksessa käytetyt styreeni–AQ-kopolymeerit. (muok.)<sup>164</sup>

#### 4.1.3 Sooda–O<sub>2</sub> -kuidutus (Happi-alkalidelignifikaatio)

Happi-alkalidelignifikaatiota on perinteisesti hyödynnetty sellumassan jäännösligniin poistamiseen ennen valkaisu vaihetta.<sup>173</sup> Soodakuidutuksessa usein käytetyn AQ-katalyytin korvaaminen O<sub>2</sub>:lla tarjoaa myös potentiaalisen rikkivapaan kuidutusmen-

telmän, jonka toiminta perustuu alkalien ja hapen synergiseen toimintaan.<sup>126,131</sup> Alkalisissa oloissa happi on orgaanisten yhdisteiden voimakas hapettaja, siitä muodostuvista reaktiivisista happivälituotteista, kuten hydroperoksyli- ja hydroksiradikaaleista sekä hydroksi-ioneista, johtuen.<sup>173</sup> O<sub>2</sub>:n lisäämisen soodakuidutukseen nopeuttaa ja tehostaa prosessin delignifikaatiota muun muassa hapettavien reaktioiden seurauksena, niiden sisältäessä muun muassa erilaisia radikaaliketjureaktioita, joita tapahtuu hiilihydraateista, ligniinistä sekä uuteaineista muodostuneiden orgaanisten aineiden ja happijohdannaisyhdisteiden välillä.<sup>134,173</sup>

Sooda-O<sub>2</sub>-prosessi voidaan suorittaa joko yksi- tai kaksivaiheisena, joista jälkimmäinen pitää sisällään keittoa edeltävän käsittelyn, kuten esimerkiksi alkaliliotuksen.<sup>174</sup> Sooda-O<sub>2</sub>-menetelmä sopii paremmin ei-puuperäisten raaka-aineiden kuiduttamiseen, liuenneen hapen penetroituessa niiden matalatiheiseen ja avoimeen rakenteeseen puuta helpommin.<sup>174,175</sup> Esikäsittelyn avulla raaka-aineen rakennetta voidaan kuitenkin muokata ligniinin poistamisen helpottamiseksi, minkä seurauksena menetelmää voidaan hyödyntää tehokkaammin ja selektiivisemmin myös puun kuiduttamiseen.<sup>10,131,146,173,174</sup> Tämän lisäksi esikäsittely vähentää raaka-aineiden alkalista hydrolyysiä kuidutuksen aikana, tehostaa kuidutusprosessin delignifikaatiota sekä vähentää hyllyn ja hajoamistuotteiden muodostumisen määrää. Lehtipuut vaikuttaisivat soveltuvan sooda-O<sub>2</sub>-kuidutukseen havupuita paremmin.

Sooda-O<sub>2</sub>-kuidutuksen on havaittu omaavan tiettyjä etuja sooda- ja sooda-AQ-kuidutukseen nähden.<sup>175</sup> Esimerkiksi (vehnän oljen) sooda-AQ-kuidutukseen verrattuna, sooda-O<sub>2</sub>-prosessin on havaittu mahdollistavan miedommat delignifikaatio-olosuhteet sekä ligniinin tehokkaamman hajottamisen samalla delignifikaatioasteella.<sup>176</sup> Tämän lisäksi ei-puuperäisen biomassan sooda-O<sub>2</sub>-kuidutuksen yhteydessä, muun muassa keittokemikaalien talteenoton ja kierrätyksen kannalta ongelmallinen piidioksidi säilyy paremmin sellumassan kuidussa, perinteisiin alkalikuidutusmenetelmiin verrattuna.<sup>98,130,175,177</sup>

Sooda-O<sub>2</sub>-kuidutuksen happi-alkalidelignifikaatio ei ole selektiivinen prosessi, vaan ligniinin lisäksi se vaikuttaa myös hiilihydraatteihin.<sup>150</sup> Prosessin yhteydessä merkittävä määrä hiilihydraatteja hajoaa vesiliukoisiksi hajoamistuotteiksi, kuten hydroksi-hapoiksi, haihtuviksi hapoksi ja metanoliksi, muun muassa pilkkoutumisreaktioiden ja alkalisen hydrolyysin seurauksena.<sup>173</sup> Tämän lisäksi jotkin hapesta muodostuneet ei-selektiiviset hapettavat yhdisteet, eritoten hydroksyyli- ja hydroksyyli-radikaalit, aiheuttavat merkittävää vahinkoa hiilihydraateille.<sup>114</sup> Hiilihydraattien hajoamista voidaan kuitenkin ehkäistä, muun muassa liukenevaa magnesiumionia (Mg<sup>2+</sup>) sisältävien yhdisteiden, kuten esimerkiksi MgCO<sub>3</sub>:n, avulla.<sup>174,175,178,179</sup> Magnesiumia sisältävät yhdisteet rajoittavat hydroksyyli- ja hydroksyyli-radikaalien muodostumista katalysoivien siirtymämetallien (esim. Fe

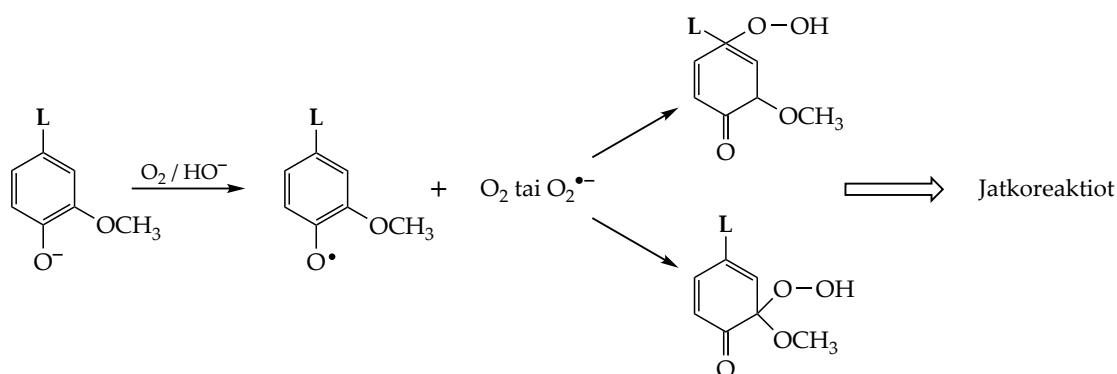
ja Mn) toimintaa ja reagoivat hiilihydraattien karboksyyliyhymien kanssa muodostaen hajoamiselta suojattuja hiilihydraattikomplekseja, näin parantaen prosessin selektiivisyyttä. Magnesiumyhdisteiden lisäksi siirtymämetallit voidaan poistaa happopesun avulla, jolloin  $H^+$  ylimäärä protonoi karboksyylihapot ja vapauttaa metalli-ionit.<sup>180</sup> Happopesun on ehdotettu parantavan selektiivisyyttä Mg-yhdisteen lisäystä enemmän, minkä lisäksi selektiivisyyden on havaittu paranevan edellä näiden toimien kombinaatiolla.<sup>179</sup> Myös AQ:n lisäämisen sooda- $O_2$ -kuidutukseen on havaittu parantavan prosessin delignifikaatiota ja selektiivisyyttä.<sup>174</sup>

Muita sooda- $O_2$ -kuidutukseen ja sen tuloksiin vaikuttavia tekijöitä ovat muun muassa keittolämpötila, keittoaika, alkaliannos, neste/kiinteäaine-suhde sekä happiannos/-paine. Edellä mainituista tekijöistä lämpötila, aika ja alkaliansos vaikuttava merkittävästi toisiinsa. Tästä johtuen yksittäisen parametrin optimiarvo ja sen vaikutukset kuidutukseen riippuu myös muista edellä mainituista tekijöistä, kuidutusta mahdollisesti edeltävien käsittelyjen aiheuttamien (positiivisten) vaikutusten lisäksi.<sup>146,173-175</sup> Sooda- $O_2$ -keitto voidaan suorittaa vaihtelevissa ( $\sim 90-170^\circ C$ ) lämpötiloissa. Tutkimuksissa<sup>174,175</sup> korkeampien keittolämpötilojen on havaittu tehostavan kuidutuksen delignifikaatiota, alentavan kappalukua ja parantavan prosessin selektiivisyyttä. Korkeiden lämpötilojen on edellisen lisäksi myös havaittu vähentävän sekä seulotun sellumassan että muodostuvan hylyn määrää, ja tämän lisäksi lisäävän prosessin alkalikulutusta. Lämpötilalla on havaittu olevan myös suuri vaikutus sellumassan kirkkauteen. Edellä mainittujen tutkimusten perusteella myös alkalikonsentraatiolla on havaittu olevan suuri merkitys sooda- $O_2$ -kuidutuksen lopputulokseen. Alkalikonsentraation kasvattamisen – tiettyyn pisteeseen asti – on havaittu parantavan prosessin selektiivisyyttä ja alentavan sellumassan kappalukua, samanaikaisesti vähentäen seulotun saannon ja hylyn määrää. Liian suurien alkaliannosten on kuitenkin arvioitu heikentävän prosessin selektiivisyyttä, muun muassa sellumassan heikentyneen saannon ja alentuneen viskositeetin perusteella. Tutkimuksissa<sup>146,173-175</sup> keittoajan sopivan pidentämisen on havaittu muun muassa tehostavan delignifikaatiota, vähentävän sellumassan kappalukua ja hylyn määrää sekä alentavan viskositeettia, minkä on puolestaan arvioitu johtuvan selluloosan DP:n pienenemisestä. Kaksivaiheisessa prosessissa liian pitkällä keittoajalla on kuitenkin havaittu olevan myös negatiivisia vaikutuksia muun muassa kappalukuun, johtuen liuenneen ligniinin mahdollisesta saostumisesta.<sup>174</sup> Edellä mainittujen seikkojen lisäksi sopivalla happiannoksella voidaan vaikuttaa prosessin delignifikaatioon, sekä parantaa sellumassasaantoa ja kirkkautta.<sup>175</sup> Suuret happimäärät tehostavat delignifikaatiota entisestään, mutta johtavat myös selluloosan tehostuneeseen hajoamiseen. Tarpeeksi suuri neste/kiinteäaine-suhde on sooda- $O_2$ -prosessin kannalta välttämätön biomassan riittävän kemikaalikyllästyksen, ja hyväsaantoisen ja -laatuisen sellumassan tuottamiseksi. Tutkimusten<sup>174,175</sup> perusteella liian pienen tai

suuren suhteen (sama alkaliannos) vaikutus on kuidutuksen lopputuloksen kannalta negatiivinen; liian suuri suhde johtaa muun muassa suurempaan kappalukuun, selektiivisyyden heikentymiseen ja saannon pienentymiseen, kun taas liian pieni suhde tehostaa selluloosan hajoamista voimakkaamman alkalisuuden vuoksi.

Prosessi aikana tapahtuvat reaktiot ovat monimutkaisia eivätkä täysin ymmärrettyjä.<sup>114</sup> Yleisesti ottaen sooda-O<sub>2</sub>-kuidutuksen happi-alkalidelignifikaatio alkaa hydroperoksidien muodostumisella, jotka ovat avainväli tuotteita prosessin tärkeimmille reaktioille – fenolisen ligniinin hydroksyyli-pääteryhmien ja selluloosaketjun hapettumiselle.<sup>181,182</sup> Siinä missä ligniinin fenolisten pääteryhmien hapettuminen kasvattaa prosessin delignifikaatiota, selluloosaketjujen hapettuminen ja hajoaminen vähentää muodostuvan sellumassan viskositeettia ja lopulta kuitujen lujuutta.

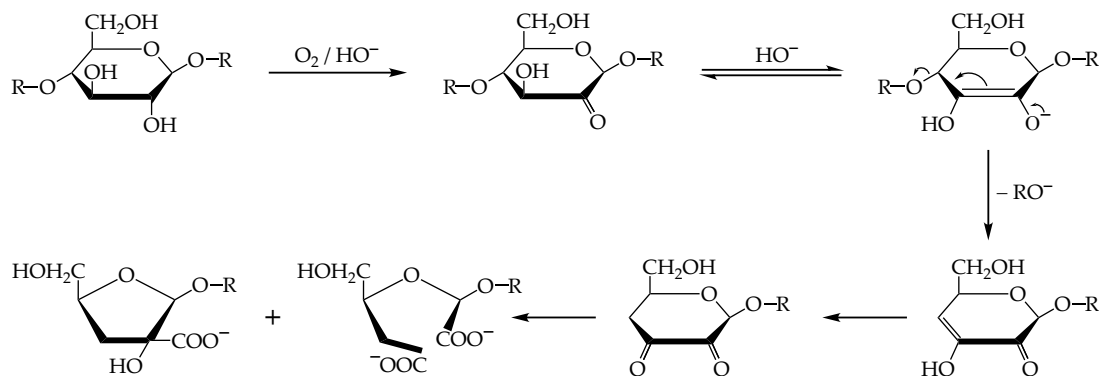
Sooda-O<sub>2</sub>-kuidutuksessa tapahtuvat ligniini-reaktiot (kuva 45) saavat alkunsa fenoksi-radikaalin ja superoksidiradikaalianionin (O<sub>2</sub><sup>•-</sup>) muodostumisella, alkalisissa olosuhteissa ionisoituneen hydroksyyli-ryhmän (fenolaattianionin) ja hapen välisen elektronisiirron seurauksena. Muodostuneen fenoksi-radikaalin erilaiset resonanssirakenteet voivat reagoida edelleen joko happimolekyylin tai superoksidiradikaalianionin kanssa ja muodostaa epästabiileita hydroperoksidirakenteita. Hydroperoksidirakenteet läpikäyvät erilaisia jatkoreaktioita, joista tärkeimpiä ovat muun muassa aromaattisen renkaan oksidatiivinen katkeaminen sekä happamien ryhmien muodostuminen, niiden kasvattaessa ligniinin hydrofiilisyyttä. Tämän lisäksi tapahtuu sivuketjujen hapettumista sekä demetoksylaatioreaktioita. Ligniinin molekyylikoon pienentyminen on myös jossain määrin olennaista sen soluseinästä (ulos) diffusoitumisen kannalta. Reaktioitista riippuen prosessin yhteydessä muodostuu erilaisia happotuotteita, kuten esimerkiksi karboksyylihappoja.<sup>114,181</sup>



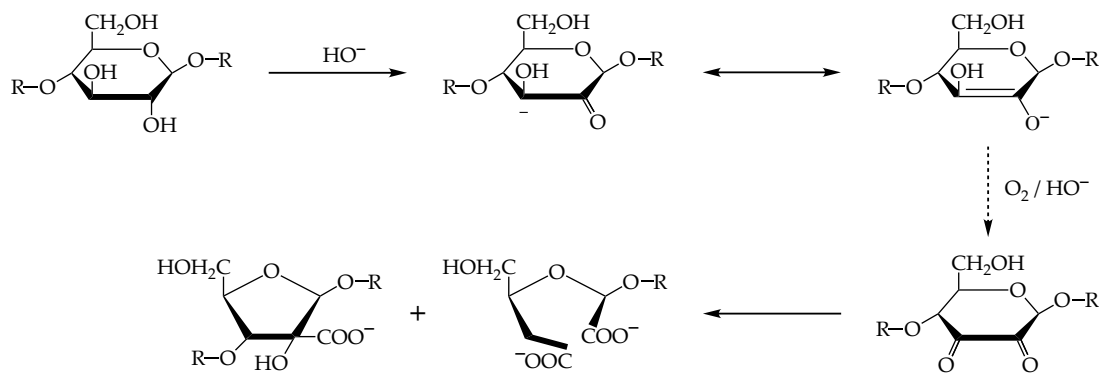
Kuva 45. Ligniini-reaktioiden alkuvaihe sooda-O<sub>2</sub>-kuidutuksessa. L = ligniini. (muok.)<sup>181</sup>

Kuten jo aiemmin on todettu, sooda-O<sub>2</sub>-prosessi vaikuttaa myös hiilihydraatteihin. Hiilihydraatteja hajottavat reaktiot voidaan jakaa kahteen kategoriaan: pilkkoutumisreaktioihin ja satunnaisesti hiilihydraattiketjun glykosididoksia katkaiseviin reaktioihin. Näistä reaktioista jälkimmäinen on sooda-O<sub>2</sub>-kuidutuksen yhteydessä merkittävämpi, sen aiheutuessa reaktiivisten happiradikaalien (joiden muodostumista aiemmin mainitut siirtymämetallit katalysoivat) hyökätessä hiilihydraattiketjuun. Hapen tai happiradikaalien – pääosin HO• indusoiman – hyökkäyksen seurauksena, hiilihydraattiketjun hydroksyyli-ryhmä (yksi tai useampi) hapettuu muodostaen karbonyyli-ryhmän vastaavaan positioon. Alkalisten olosuhteiden vaikutuksesta C<sub>4</sub>:n alkalilabiili glykosididoksia katkeaa β-alkoksi-eliminaatioreaktion seurauksena, näin muodostaen kaksi lyhyempää hiilihydraattiketjua. Karbonyyli-ryhmän muodostuminen ei kuitenkaan välttämättä johda hiilihydraattiketjun katkeamiseen, koska hapen hyökätessä sen ionisoituneeseen ketomuotoon, se muodostaa 2,3-diketorakenteen, joka voi edelleen muuttua joko furanoosihapporyhmiksi tai kaksi karboksyylihapporyhmää sisältäväksi avoinketjurakenteeksi, ketjun katkeamatta. Edellä mainittu oksidatiivinen depolymeeraatio ei kuitenkaan ole suoraan vastuussa prosessissa tapahtuvista hiilihydraattitappioista, vaan se luo katkeamisen yhteydessä muodostuville (lyhyemmille) hiilihydraattiketjuille uusia, alkali-katalysoiduille pilkkoutumisreaktioille alttiita, pelkistäviä pääteryhmiä. Vaikka reaktiot tapahtuvat alkalisisessä väliaineessa, hapettavien olojen vuoksi pilkkoutumisreaktiot eivät ole prosessin kannalta merkittäviä, vaan hiilihydraattien pelkistävät pääteryhmät hapettuvat nopeasti alkalistabiileiksi aldonihapoiksi, näin ehkäisten/rajoittaen niiden pilkkoutumista.<sup>114,181</sup> Edellä mainittuja sooda-O<sub>2</sub>-prosessin yhteydessä tapahtuvia hiilihydraattireaktiota on esitetty kuvassa 46.

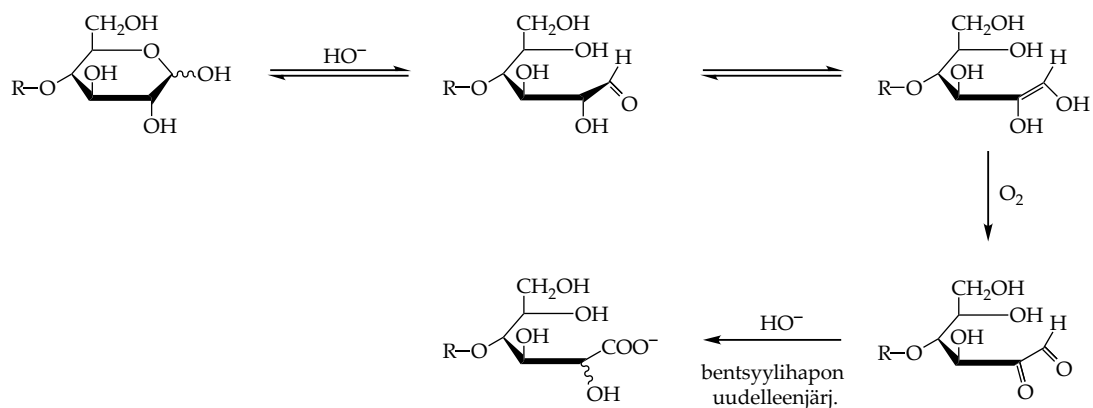
a)



b)



c)



Kuva 46. Sooda- $O_2$ -kuidutuksessa tapahtuvia hiilihydraattireaktioita: hiilihyraattiketjujen glykosidisidosten katkeaminen (a)<sup>114</sup>, ketolirakenteiden hapettuminen ja furanoosihapporyhmien muodostuminen (b)<sup>114</sup>, ja pelkistävien pääteryhmien hapettuminen ja alkalistabiilien aldonihappojen muodostuminen (c)<sup>181</sup>. (muok.)

#### 4.1.4 Muita alkalisia kuidutusmenetelmiä

NaOH on lähes yksinomaan käytetty emäs alkalisisessa kuidutuksessa.<sup>183</sup> Ei-puuperäisen raaka-aineen perinteisissä kuidutusprosesseissa (sooda, sooda-AQ ja sulfaatti) muodostuvan piidioksidin vuoksi, myös vaihtoehtoisia reagensseja ja kuidutusmenetelmiä on kuitenkin tutkittu.<sup>184</sup> Näistä yksi osa-alue on kaliumhydroksidin (KOH) käyttöön pohjautuvat ympäristöystävälliset ja pienen mittakaavan kuidutusprosessit.<sup>184–186</sup>

KOH on vahva alkali, joka ionisoituu kuidutuksen aikana täydellisesti.<sup>187</sup> Tämän seurauksena muodostuneet  $\text{HO}^-$ -ionit vaikuttavat sekä prosessin delignifikaatioon että hiilihydraattireaktioihin.<sup>132,187</sup> Menetelmän alkalinen delignifikaatiomekanismi sekä alkaliset hiilihydraattireaktiot ovat vastaavia soodakuidutuksen kanssa, ja ne on esitetty kappaleessa 4.1.1.

Ei-puuperäisten biomassojen KOH-kuidutusta käsittelevien tutkimusten<sup>130,186,188</sup> tulokset ovat vaikuttaneet lupaavilta, ja KOH-prosessin onkin havaittu olevan potentiaalinen vaihtoehto joidenkin ei-puuperäisten raaka-aineiden kuidutukseen. Tulokset ovat kutakuinkin verrattavissa soodakuidutukseen, saantojen ollessa jopa jonkin verran parempia samoilla kappaluilla. Menetelmän on havaittu toimivan tehokkaammin vähäligniinisten biomassojen kuidutuksessa. Tämän lisäksi kaliumrikasta keittoliuosta voidaan hyödyntää muun muassa maatalouden lannoitteena, piidioksidin ja arvokkaiden orgaanisten aineiden erottamisen jälkeen.<sup>184</sup> Kuidutuksen yhteydessä liuennut piidioksidi on mahdollista saostaa käytetyn keittoliuoksen pH:n neutraloinnilla.<sup>185</sup>

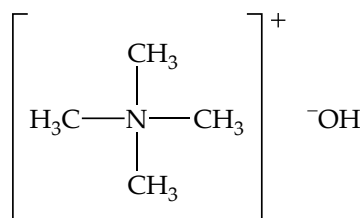
Ammoniumhydroksidia ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) on myös tutkittu potentiaalisena ja ympäristöystävällisenä kuidutusreagenssina.<sup>189</sup>  $\text{NH}_4\text{OH}$ , joka on heikko ja vain osittain ionisoituva alkali, ei kuitenkaan yksinään kykene ekonomisesti ja käytännöllisesti kannattavaan kuidutukseen, vaatiensa varten suuria kemikaalimääriä ja pitkiä keittoaikoja.<sup>187,189</sup> Tästä johtuen, yksinään hyödyntämisen sijaan,  $\text{NH}_4\text{OH}$  voidaankin käyttää yhdessä myös muiden prosessia tehostavien reagenssien, kuten edellä mainitun KOH:n, kanssa.<sup>184</sup>

Vahvasti alkalisen KOH:n lisäämisen  $\text{NH}_4\text{OH}$ -pohjaiseen kuidutukseen on havaittu muun muassa tehostavan delignifikaatioprosessia, johtaen nopeaan ja tehokkaaseen ligniinin poistoon varsinkin ei-puuperäisillä raaka-aineilla. KOH:n läsnäolo vähentää  $\text{NH}_4\text{OH}$ :n ionisaatiota sekä vaadittavan ammoniakkin määrää ja keittoajan pituutta, jo pieninä määrinä. Liian suurien määrien on havaittu lisäävän hiilihydraatteja hajottavia reaktioita ja näin ollen vähentävän sellumassasaantoa. Hiilihydraattien hajoamista voidaan ehkäistä, ja delignifikaatiota tehostaa entisestään, AQ-katalyytin avulla. AQ:n toimintamekanismi esitetty kappaleessa 4.1.2.  $\text{NH}_4\text{OH}$ -KOH- ja  $\text{NH}_4\text{OH}$ -KOH-AQ-prosessien ei tulisi kuitenkaan kestää yli 45–60 minuuttia liiallisten hiilihydraattitappio-



den välttämiseksi.<sup>187,189,190</sup> Prosessissa käytetty ammoniakki voidaan kerätä helposti talteen, ja supernatantti hyödyntää prosessissa uudelleen mustalipeän sisältämien yhdisteiden koagulaation/saostuksen jälkeen.<sup>191</sup>

Edellisten menetelmien lisäksi kuidutus voidaan toteuttaa Tanczos ja Schmidin<sup>183</sup> kehittämän "Quatam"-prosessin avulla. Quatam-prosessi on melko uusi ja rikitön, tetrametyyliammoniumhydroksidia (kuva 47) hyödyntävä alkalinen kuidutusprosessi, joka on osoittanut lupaavaksi sekä lehti- että havupuiden kuidutuskemikaaliksi. TMAH:n vesiliuos on tehokas poistamaan ligniiniä, selluloosaa liuottamatta, ja näin ollen tuottaa korkealaatuista liukosellua, jonka viskositeetti ja kirkkausominaisuudet ovat hyvät. TMAH kuiduttaa raaka-ainetta hyvin sellaisenaan, mutta lisäksi sen hajoamistuotteiden – trimetyyliamiinin ja metanolin – uskotaan myös vaikuttavan prosessiin jonkin verran korkeammassa (~170 °C) lämpötiloissa.



Kuva 47. Tetrametyyliammoniumhydroksidi (TMAH).

Muiden alkalisten metallihydroksidien tavoin, TMAH on voimakas emäs.<sup>183</sup> Näin ollen sen toiminta perustuu pääosin HO<sup>-</sup>-ioneiden toimintaan. Emäksen kuidutusvaikutukset eivät kuitenkaan perustu ainoastaan HO<sup>-</sup>-ioneiden konsentraatioon, vaan myös kationin tyyppiin, mistä johtuen niiden vaikutukset (systemiin ja biomassaan) eroavat toisistaan.

TMAH:n lisäksi myös muita kvaternäärisiä ammoniumhydroksideja voidaan hyödyntää biomassan kuidutuksessa.<sup>183</sup> Tutkimusten perusteella niiden kuidutustehokkuudet ovat kuitenkin TMAH:a heikommat. Molekyylin massan kasvun (suurempi kationi) on havaittu tehostavan raaka-aineen turpoamista ja selluloosan liukenemistä, ja edelleen sellusaannon heikkenemistä, sekä johtavan sellumassan huonompaan kappalukuun ja kirkkauteen.

## 4.2 Organosolv

Organosolv on ympäristöystävällinen ja rikkivapaa kemiallinen kuidutusmenetelmä, jossa orgaanista liuotinta, tai orgaanisen liuottimen ja veden seosta, käytetään biomassan sisältämän ligniinin (ja hemiselluloosan) liuottamiseksi.<sup>115,192</sup> Yksinkertaisessa pro-

sessissa muodostuvan selluloosarikkaan sellumassan lisäksi prosessin yhteydessä syntyy myös ligniiniä ja hemiselluloosaa (ja sen hajoamistuotteita) sisältävää keittoliuosta, josta ne voidaan ottaa talteen jatkojalostusta varten.<sup>94,193–195</sup> Keittoliuoksesta saostamalla eristetty organosolv-ligniini on puhdasta (rikitöntä), moolimassaltaan pientä ja tasalaatuista. Ympäristöystävällisyyden, rikittömyyden sekä sivutuotteiden laadun ja jatkojalostusmahdollisuuksien lisäksi organosolv-kuidutuksen etuja ovat muun muassa:

- tehokas ja kokonaisvaltainen hyödyntäminen kaikenlaisille biomassoille
- tuotettujen sellumassojen ominaisuudet ovat verrattavissa sulfaattiselluun, saannon ollessa korkeampi ja kappaluvun matalampi
- sellumassa on sulfaattisellua kirkkaampi ja helpommin valkaistavavissa
- perinteisiä menetelmiä pienempi veden-, energian- ja kemikaalien käyttö
- käytettyjen kemikaalien helppo talteenotto
- valkaisueffluenttien nopea hajoaminen ja helppo detoksifikointi
- pieni- ja keskitasoisten prosessien taloudellisuus.<sup>196–199</sup>

Organosolv-prosessien aikaansaaman delignifikaation uskotaan johtuvan pääosin ligniinin  $\alpha$ -aryylieetteri- ja LCC-sidosten hydrolyysistä, sekä  $\alpha$ -aryyli- ja aryyliglyseroli- $\beta$ -aryylieetterisidosten katkeamisesta seurautuvasta ligniinin liukenemisestä.<sup>199,200</sup> Tämän lisäksi  $\beta$ -aryylieetterisidosten hajoaminen eri prosesseissa ja olosuhteissa on myös todennäköistä.<sup>201</sup> Raaka-aineen ligniinipitoisuus ja sen koostumus vaikuttavat merkittävästi delignifikaatioprosessiin, lehtipuiden delignifioituen havupuita nopeammin ja selektiivisemmin, johtuen muun muassa lehtipuiden pienemmästä ligniinipitoisuudesta sekä suhteellisesti suuremmasta (helposti hydrolysoituvien)  $\alpha$ -eetterisidosten määrästä. Raaka-aineen ja sen koostumuksen lisäksi muita delignifikaatioon vaikuttavia tekijöitä ovat muun muassa kuidutuksen lämpötila (130–200 °C), aika, systeemin pH, liuoksen fysikaaliset ominaisuudet (ligniinin liukeneminen) ja liuoksen kemialliset ominaisuudet (ligniinireaktiot/kondensaation ehkäisy).<sup>6,193,201</sup> Tämän lisäksi raaka-aineiden hydrotermisen esikäsitteilyn on havaittu olevan organosolv-kuidutuksen kannalta hyödyllinen, muun muassa kuidutukseen vaadittavaa kemikaali- ja energiamäärää vähentäen, sekä delignifikaatioprosessia tehostaen ja (selluloosarikasta) sellusaantoa kasvattaen.<sup>202–204</sup> Delignifikaation lisäksi hiilihydraatit hajoavat ja liukenevat vaihtelevasti prosessin yhteydessä, käytetystä liuottimesta ja vallitsevista olosuhteista riippuen.<sup>124</sup>

Organosolv-kuidutuksessa voidaan hyödyntää laajasti erilaisia orgaanisia liuottimia (taulukko 13). Liuottimet voidaan edelleen jakaa matala- ja korkeakiehumispisteisiin liuottimiin, joista molemmat omaavat tiettyjä etuja toisiinsa verrattuna.<sup>199</sup> Siinä missä

Taulukko 13. Organosolv-kuidutuksen mahdollisia liuottimia (muok.)<sup>113,124,131,199,200</sup>

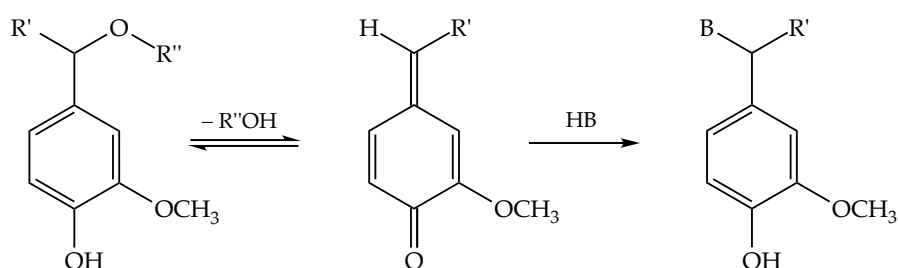
Luokka	Liuotin
Alkoholit	Metanoli, Etanoli, Propanoli, Isopropanoli, Butanoli, Isobutanoli, Glyseroli, Glykolit, Bentsyylialkoholi
Orgaaniset hapot	Muurahaishappo, Etikkahappo, Propionihappo, Tioetikkahappo, Tioglykolihappo, Kloorietikkahappo
Fenoliyhdisteet	Fenoli, Kresolit
Esterit	Etyyliasettaatti
Eetterit	Dioksaani, Dietyylieetteri
Amiinit	Etyleenidiamiini, Metyyliamiini, Etanoliamiini, Heksametyleenidiamiini, Amiinioksidit
Ketonit	Asetoni, Metyylietyyliketoni

matalakiehumispisteisten liuottimien (esim. metanoli, etanoli, asetoni, etyyliasettaatti jne.) talteenotto on helppoa, korkeakiehumispisteiset liuottimet (esim. glykolit) mahdollistavat puolestaan matalapaineisen kuidutuksen.

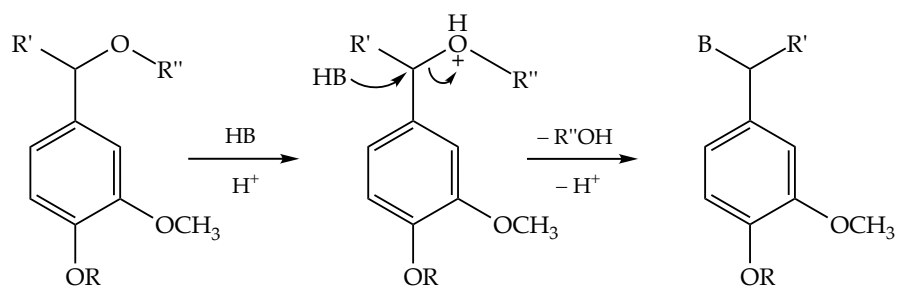
Organosolv-kuidutus voidaan toteuttaa joko puhtaalla liuottimella tai sen vesiliuoksella, katalyytin kanssa tai ilman.<sup>199</sup> Mahdollisia katalyyttejä ja additiiveja ovat muun muassa erilaiset mineraalihapot (esim. HCl, HBr), orgaaniset hapot (esim. muurahaishappo, oksaalihappo, sitruunahappo), alkalit (esim. NaOH, NH<sub>3</sub>, NH<sub>4</sub>OH), suolat (esim. NaCl, KCl, MgCl<sub>2</sub>, CaCl<sub>2</sub>, Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), sekä H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ja AQ.<sup>124,199,205,206</sup> Katalyyttien avulla prosessin delignifikaatiota ja selektiivisyyttä on mahdollista tehostaa, ja raaka-aineesta sekä käytetystä liuottimesta riippuen niiden käyttäminen voi olla myös vaatimus hyvän ja/tai selektiivisen delignifikaation saavuttamiseksi.<sup>94,124,205</sup> Toisaalta happamien (ja joidenkin alkalisten) katalyyttien käyttö, ja siitä seurautuva olosuhteiden (pH:n) muutos, voi johtaa hiilihydraattien hajoamisen tehostumiseen muun muassa hydrolyysin seurauksena, sellumassasaantoa näin ollen heikentäen.<sup>94,124</sup>

Edellä mainitut vaikutukset ja tehokkuudet vaihtelevat erilaisten katalyyttiluokkien sekä myös niihin kuuluvien katalyyttien välillä, mistä johtuen oikeanlaisen katalyytin valinta on tärkeää selektiivisen delignifikaation ja kuitujen vapauttamisen kannalta, varsinkin havupuiden osalta.<sup>206</sup> Esimerkiksi orgaanisten happojen on havaittu olevan mineraalihappoja tehokkaampia katalyyttejä havupuiden käsittelyn yhteydessä.<sup>200</sup> Myös alkalikatalysoitujen prosessien on havaittu tuottavan hyviä tuloksia havupuun käsittelyssä, siinä missä katalysoimattoman prosessin on havaittu olevan tehoton.<sup>200,206</sup>

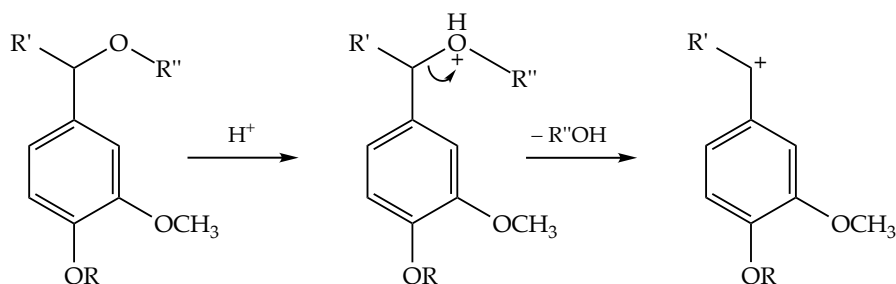
Monet organosolv-prosessit hyödyntävät joko happamia tai neutraaleita liuottimia, happokatalyytin kanssa tai ilman.<sup>201</sup> Neutraaleissa ja katalysoimattomissa prosesseissa, veden aiheuttaman delignifikaation lisäksi, keittoliuos happamoituu raaka-aineesta vapautuneen etikkahapon seurauksena (autohydrolyysi/autokatalyyysi), joka toimii prosessissa delignifikaation katalyyttinä. Näin ollen ligniini läpikäy näissä olosuhteissa sekä neutraaleita että myös happokatalysoituja solvolyyysireaktioita.  $\alpha$ -eetterisidosten solvolyyttisen katkeamisen (kuva 48) uskotaan olevan neutraalien ja happamien organosolv-prosessien pääreaktio, niiden katketen  $\beta$ -aryylieetterisidoksia helpommin eritoten reaktioiden tapahtuessa vapaan fenolisen ryhmän (parapositio) omaavan ligniinin rakenneyksikön kanssa. Tässä tapauksessa solvolyyttinen katkeaminen voi tapahtua kinonimetidivälituotteen muodostumisen kautta, kun muutoin se tapahtuisi nukleofilisen substituution ja sitä seuraavan bentsyylieetterisidoksen hydrolyysin seurauksena (kuva 49). Happamien olosuhteiden/happokatalyytin avulla edellä mainittua bentsyylieetterisidosten hydrolyysiä voidaan tehostaa. Tämän lisäksi happamissa olosuhteissa eetterisidokset voivat myös hajota suoraan resonanssistabiilin bentsyylikarbokationin muodostumisen seurauksena (kuva 50), joka voi edelleen läpikäydä epätoivottuja kondensaatioreaktioita muiden yksiköiden kanssa.



Kuva 48. Fenolisen  $\alpha$ -eetterisidosten solvolyyttinen katkeaminen. B = OH, OCH<sub>3</sub> tms. (muok.)<sup>201</sup>



Kuva 49.  $\alpha$ -eetterisidosten solvolyyttinen katkeaminen nukleofilisen substituution seurauksena. R = H tai CH<sub>3</sub>; B = OH, OCH<sub>3</sub> tms. (muok.)<sup>201</sup>

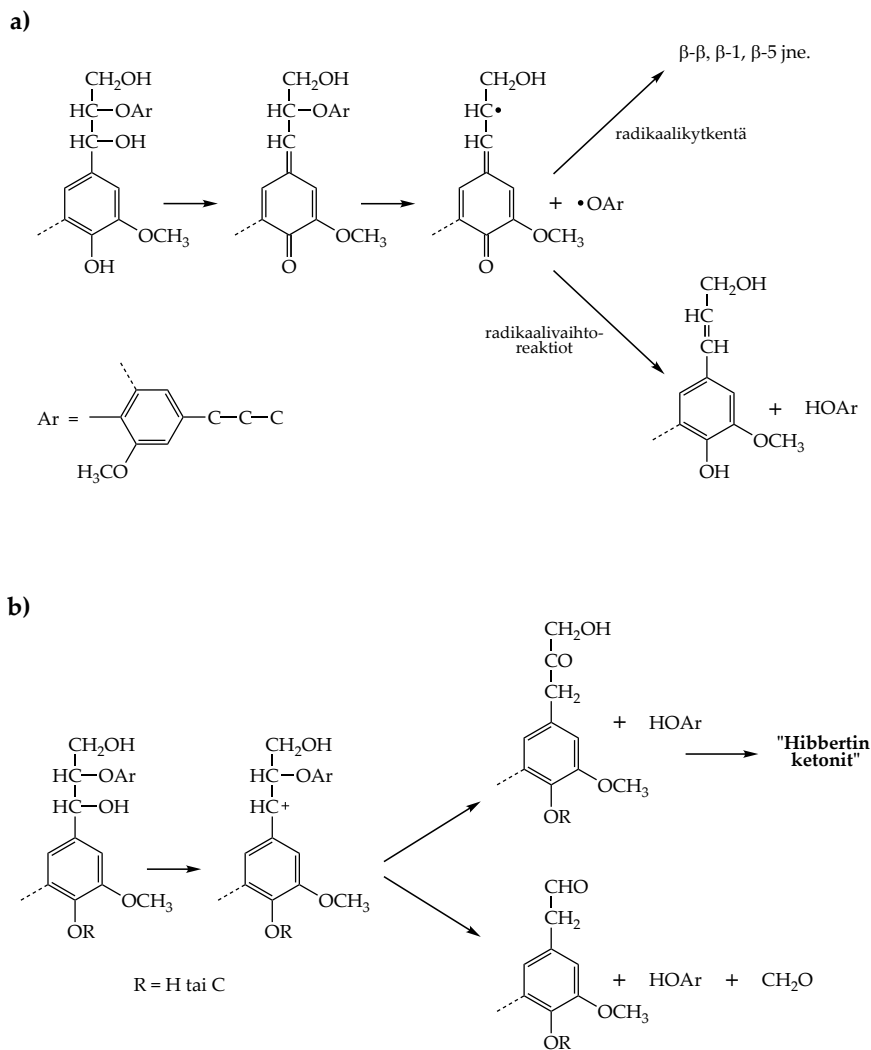


Kuva 50. Bentsyylikarbokationin muodostuminen happamissa olosuhteissa. R = H tai CH<sub>3</sub>. (muok.)<sup>201</sup>

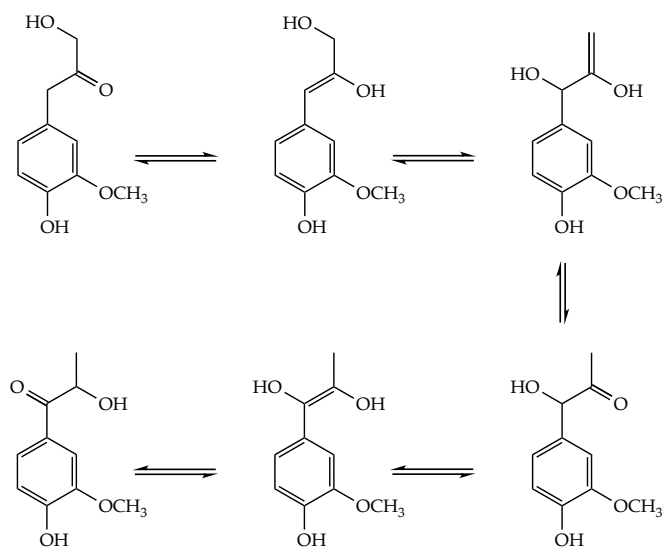
Käytetystä liuottimesta riippuen, neutraaleissa ja happamissa organosolv-prosesseissa tapahtuu myös jossain määrin β-aryylieetterisidosten katkeamista. Olosuhteista riippuen tämä voi tapahtua homolyyttisellä joko "vapaa-radikaali"-mekanismilla tai asidolyttisten reaktioiden seurauksena (kuva 51). Siinä missä homolyyttinen mekanismi on yleisempi neutraaleissa ja heikosti happamissa olosuhteissa, happamuuden lisääminen suosii asidolyttisiä reaktioita kasvattaen samalla β-eetterisidosten katkeamisen todennäköisyyttä. Molempia reaktiota voi kuitenkin tapahtua samanaikaisesti.

Homolyttiset reaktiot saavat alkunsa kinonimetidiväliuotteen muodostumisella, jota seuraa β-aryylieetterisidoksen homolyttisen katkeaminen. Tämän seurauksena muodostuneet radikaalit voivat edelleen osallistua joko ligniinin kondensaatioon johtaviin radikaalikytkentäreaktioihin tai ligniiniä hajottaviin radikaalivaihtoreaktioihin. Asidolyttiset reaktiot etenevät puolestaan bentsyyllisen karbokationin muodostumisesta ja sitä seuraavien jatkoreaktioiden kautta. Jatkoreaktioissa bentsyyllinen karbokationi voi edelleen hajota erilaiksi "Hibbertin ketoneiksi" (kuva 52), tai C<sub>γ</sub>:n katkeamisen seurauksena erilaisiksi homovanilliinin johdannaisiksi ja formaldehydiksi. β-aryylieetterien katkeamisen on oletettavasti merkityksellisempää lehtipuiden kuin havupuiden kuituksessa.<sup>201,207,208</sup>

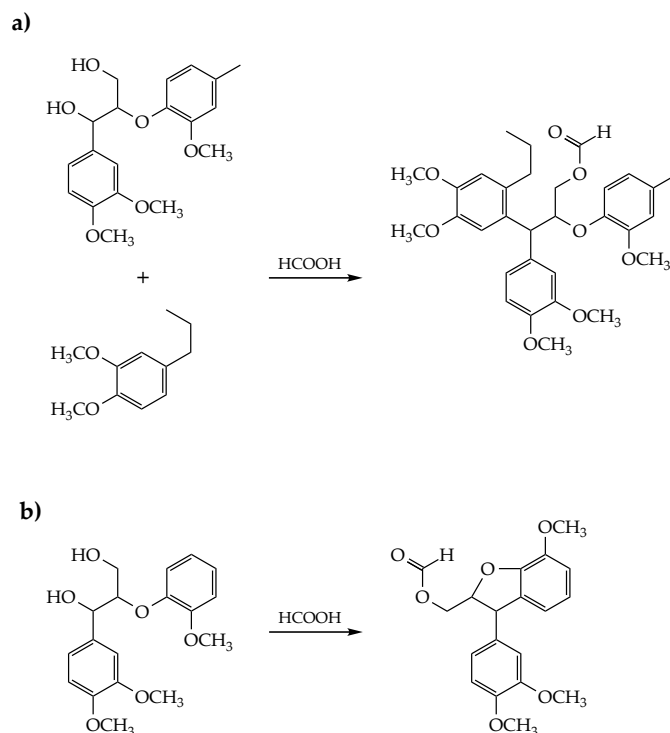
Edellä mainittujen reaktioiden lisäksi tapahtuu myös kilpailevia karbokationin nukleoofiilisiä additioreaktioita, jotka voivat johtaa β-aryylityyppisten kondensaatiotuotteiden muodostumiseen. Molekyylien välisten kondensaatioreaktioiden lisäksi voi tapahtua myös molekyylin sisäistä kondensaatiota (kuva 53). Mahdollisten kondensaatioreaktioiden todennäköisyys kasvaa systeemin pH:n laskiessa, samanaikaisesti muodostuvien bentsyylikarbokationien määrän kasvusta tai bentsyylihapen protonoitumisesta johtuen. Vaikka sisäinen kondensaatio ehkäisee β-eetterisidosten katkeamista, se suojaa myös reaktiivisen bentsyylin osallistumista molekyylien välisiin kondensaatioreaktioihin.<sup>201,207,208</sup>



Kuva 51.  $\beta$ -aryylieetterisidoksen katkeaminen neutraaleissa (a) ja happamissa olo-  
suhteissa (b). (muok.)<sup>208</sup>

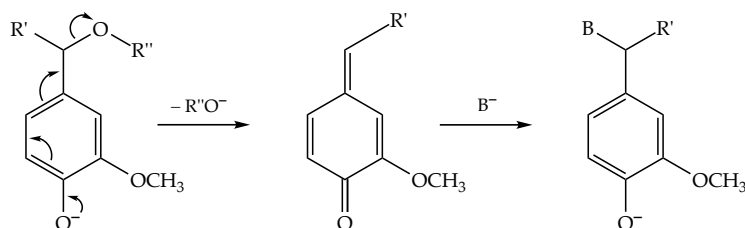


Kuva 52. Hibbertin ketonit. (muok.)<sup>201</sup>



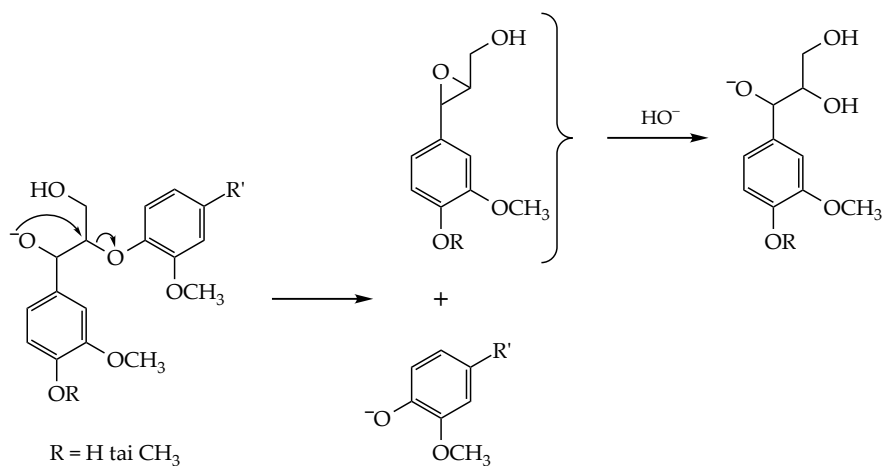
Kuva 53. Esimerkki molekyylien välisestä (a) ja molekyylin sisäisestä (b) kondensaatioreaktiosta muurahaishapossa. (muok.)<sup>201</sup>

Happamista prosesseista poiketen, alkaliset organosolv-prosessit säilyvät varteenotettavina, vaikkakin mahdollisesti vähemmän tehokkaina, kuidutusprosesseina, mikäli vedettömät komponentit jätetään pois.<sup>201</sup> Alkaliset organosolv-prosessit muistuttavat suuresti perinteisiä alkalisia prosesseja. Alkalisissa oloissa ligniinin vapaan fenolisen hydroksyyli ryhmän ionisaatio helpottaa sen konversiota kinonimetidiksi, sopivan poistuvan ryhmän sijaitessa sivuketjun  $\alpha$ -positiossa. Tämä johtaa  $\alpha$ -eetterisidosten katkeamiseen ja ligniinimakromolekyylin fragmentoitumiseen, mikäli  $\alpha$ -substituentti on viereisen ligniiniyksikön (joka ei myöskään ole yhdistynyt  $\beta$ -position kautta) aroksiryhmä. Esimerkki kinonimetidin muodostumisesta ja  $\alpha$ -eetterisidoksen katkeamisesta on esitetty kuvassa 54.  $\alpha$ -eetterisidosten katkeaminen edellä mainitulla tavalla ei ole mahdollista ligniiniyksiköille, joiden fenoliset hydroksyyli ryhmät ovat eetteröityjä.



Kuva 54. Kinonimetidin muodostuminen, ja sitä seuraava ligniinin  $\alpha$ -eetterisidoksen katkeaminen alkalisisissa olosuhteissa. (muok.)<sup>201</sup>

Ligniinin  $\beta$ -eetterisidokset voidaan puolestaan katkaista alkalisissa oloissa niiden sisältämien fenolisten hydroksyyliiryhmien "vapaudesta" riippumatta.<sup>201</sup>  $\beta$ -eetterisidosten katkeamisen reaktiomekanismi on esitetty kuvassa 55. Eetteröityjen ligniiniyksiköiden tapauksessa ionisoitunut hydroksyyliiryhmä toimii sen vieressä sijaitsevan aroksisubstituentin syrjäyttävänä nukleofiilinä, muodostaen tämän seurauksena oksiraanirenkaan. Oksiraanirengas reagoi edelleen avautuen ja glykoliryhmän muodostaen. Vapaan fenolisen hydroksyyliiryhmän sisältämän ligniiniyksikön ollessa kyseessä, alussa tapahtuvaa  $\alpha$ -eetterin katkeamista voi seurata hydroksidi-ionin nukleofiilinen additio  $\alpha$ -positioon muodostuneeseen kinonimetidiin, sekä viereisen  $\beta$ -eetterisubstituentin syrjäyttäminen.  $\beta$ -eetterisidosten katkeamista todennäköisyyttä voidaan parantaa nukleofiilisen additiivin (esim. AQ) avulla.



Kuva 55. Ligniinin  $\beta$ -eetterisidoksen katkeaminen alkalisissa olosuhteissa. (muok.)<sup>201</sup>

Hydroksidi-ionien, ja mahdollisten additiivien lisäksi, alkalisessa väliaineessa esiintyy myös muita kinonimetidistä kilpailevia nukleofiilejä.<sup>201</sup> Fenolaattianionit käyttäytyvät liuoksessa karbanionien tavoin, niiden delokalisoituneesta negatiivisesta varauksesta ja suuresta elektronitiheydestä johtuen. Niiden irreversiibeli vuorovaikutus kinonimetidin kanssa muodostaa hiili–hiilidisidoksia fenolaattianionirenkaan ja toisen yksikön  $\alpha$ -position välille, näin kasvattaen haitallisesti ligniinimolekyylin kokoa.

#### 4.2.1 Alkoholipohjainen organosolv-kuidutus

Alkoholit ovat eniten käytettyjä orgaanisia liuottimia organosolv-kuidutuksessa.<sup>200</sup> Korkeassa lämpötilassa ja paineessa niiden delignifikaatiotehokkuuden on havaittu olevan suuri, ja niitä on käytetty muun muassa lignoselluloosan fraktioimiseen sekä tutkimiseen.<sup>124</sup> Delignifikaation lisäksi alkoholit vaikuttavat eri tavoin myös hiilihyd-



raatteihin. Alkoholeista primääristen alkoholien on havaittu olevan delignifikaation suhteen kaikkeista selektiivisimpiä.<sup>199</sup>

Primäärisistä alkoholeista **etanolin** on havaittu tuottavan (tähän mennessä) parhaimmat tulokset tehokkaan delignifikaation, suotuisten käsittelyolosuhteiden ja helpon talteenoton johdosta.<sup>124,200</sup> Etanoli penetroituu helposti puun rakenteeseen aikaansaaden tasaisen/yhdenmukaisen delignifikaation, sen käytön soveltuessa paremmin lehtikuin havupuille. Vesipitoista etanolia voidaan hyödyntää sellaisenaan molempien puutyypin kuidutuksessa, mutta havupuiden käsittelyssä katalyytin, kuten esimerkiksi HCl:n, käyttäminen on suotavaa.<sup>124,206,209</sup> Etanoli vähentää keittoliuoksen pintajännitystä, parantaen näin ollen muiden kuidutuskemikaalien, kuten esimerkiksi alkalien, diffuusiota.<sup>124</sup> Etanolin johdosta tapahtuva delignifikaatio (etanolyysi) pitää sisällään muun muassa depolymeraatioreaktioita, kuten ligniini–ligniinisidosten tai/ja LCC-sidosten katkeamista keittoliuoksen sisältämien vety- tai hydroksyyli-ionien toimiessa katalyytteinä, sekä samanaikaisia, etanoliin liukenemattomia polymeerejä muodostavia, polymeeraatioreaktioita. Vaikka etanolin on havaittu aiheuttavan myös hiilihydraattien hydrolyysiä, sen on kuitenkin arveltu suojaavan selluloosaa prosessin aikana.

Erilaisia etanolia hyödyntäviä organosolv-prosesseja on kehitetty vuosien varrella. Näitä ovat muun muassa katalysoimattomat ja autokatalyyysiin perustuvat Kleinert (etanoli–vesi)<sup>124,210</sup> ja Alcell (etanoli–vesi),<sup>113,124,211,212</sup> sekä alkalikatalysoidut IDE (etanoli–Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>–AQ),<sup>131,184</sup> Punec (etanoli–sooda–AQ),<sup>131</sup> etanoli–alkali (etanoli–sooda)<sup>113</sup> ja etanoli–vesi–natriumbikarbonaatti -prosessit.<sup>193,210</sup>

50–70 %:sta etanolia, korkeaa lämpötilaa (190 °C) ja painetta (28 bar), sekä etikkahapon vapautumisesta aiheutuvia happamia olosuhteita hyödyntävä autokatalyyttinen Alcell-prosessi on yksi pisimmälle kehitetyistä organosolv-menetelmistä.<sup>124,154</sup> Menetelmän delignifikaatiotehokkuus kasvaa etanolikonsentraation kasvaessa aina 70 %:iin asti.<sup>124</sup> Menetelmän avulla voidaan tuottaa laadultaan tyydyttävää ja ominaisuuksiltaan sulfaattisellua vastaavaa lehtipuusellumassaa, jonka kappaluku on kuitenkin hie-man suurempi, mutta jonka tehokkaampi jatkodelignifikaatio on mahdollista. Alcell-prosessilla saadut ligniinit ovat muun muassa matalamoolimassaisia ja puhtaita, joiden lasitransitiolämpötila on matala ja hajoamislämpötila verrattain suuri, ja jonka sellumassan jäännösligniini muistuttaa natiivia ligniiniä – sen moolimassa on suurta ja se sisältää suhteessa vähemmän aromaattisia hydroksyyli-ryhmiä ja enemmän alifaattisia ryhmiä.

Alkalisen katalyytin käyttäminen, esimerkiksi edellä mainituissa menetelmissä, kasvattaa etanolin delignifikaatio tehokkuutta ja parantaa menetelmän selektiivisyyttä.<sup>124</sup> Alkalinen etanoli-keitto voidaan suorittaa esimerkiksi 100–200 °C:n lämpötilassa, keittoliuoksen sisältäessä 10–25 m-% NaOH:a ja 10–60 til-% etanolia, neste/kiinteäaine-

suhteen ollessa 5–10/1. Tämän lisäksi AQ:n lisääminen alkali–etanolipohjaiseen käsittelyyn tehostaa ja nopeuttaa menetelmän delignifikaatiota entisestään kappalukua alentaen ja sellumassasaantoa parantaen. Alkalikatalysoitujen menetelmien avulla eristetyt ligniinit ovat moolimassaltaan pienempiä kuin katalysoimattomilla menetelmillä eristettyjen.<sup>94</sup> Prosessi voidaan suorittaa joko yksi- tai useampivaiheisesti (IDE, Pune).<sup>124,131,143</sup>

**Metanoli** on laajasti käytetty kemikaali lignoselluloosan kuidutuksessa.<sup>124</sup> Matalan kiehumispisteen vuoksi sen talteenotto on helppoa, minkä lisäksi se on halpa muihin orgaanisiin liuottimiin verrattuna.<sup>212</sup> Metanolia muodostuu myös kuidutuksen yhteydessä *O*-metyyliryhmien demetylaation seurauksena, näin ollen alentaen prosessin kustannuksia entisestään. Se parantaa keittoliuoksen penetroitumista lignoselluloosamateriaaliin ja tehostaa näin ollen delignifikaatioprosessia.<sup>124</sup> Metanoli ehkäisee myös ligniinin kondensoitumista prosessin aikana, mikä johtaa muodostuneen sellumassan matalampaan kappalukuun, minkä lisäksi sen on havaittu suojaavan hiilihydraatteja (hemiselluloosaa) hajoamiselta, näin ollen parantaen prosessin selektiivisyyttä.<sup>124,200</sup>

Metanolia hyödyntäviä organosolv-menetelmiä ovat muun muassa alkalikatalysoitu Organocell-prosessi (metanoli–sooda(–AQ)),<sup>124,154,210</sup> alkalimetalleita tai neutraaleita maa-alkalimetalleita (NAEM) hyödyntävät prosessit (metanoli–vesi–(maa)alkalimetal-lisuola)<sup>205,206</sup> sekä autokatalyyttinen metanoli–vesi-prosessi.<sup>211,212</sup>

Organocell on yksi- tai kaksivaiheinen prosessi, joka on saanut osakseen paljon huomiota.<sup>124,154</sup> Kaksivaiheisen kuidutusprosessin sekä NaOH- ja AQ-katalyytin ansiosta, myös havupuun delignifiointi menetelmän avulla on mahdollista. Prosessi alkaa kuidutettavan raaka-aineen kyllästämällä metanolilla (50 %:n liuos) 20–40 minuutin ajan, lämpötilan ollessa noin 150 °C. Kyllästytettyä raaka-ainetta kuidututetaan 50 %:n metanolikeittoliuoksessa ~190 °C:n lämpötilassa ja 28–32 bar:n paineessa noin 20 minuutin ajan, neste/kiinteäaine-suhteen ollessa esimerkiksi 3,5/1. Yksivaiheisessa prosessissa edellä esitetty vaihe jätetään välistä. Toisessa vaiheessa metanolikonsentraatio laske-taan 30–35 %:iin ja NaOH (alkaliannos 18–22 m-% /kuiva raaka-aine) sekä AQ lisätään keittoliuokseen, jonka jälkeen käsiteltävää ainetta kuidututetaan noin 170 °C:n läm-pötilassa 40–60 minuuttia, esimerkiksi 4/1 neste/kiinteäaine-suhteella. Kuidutuksen jälkeen sellumassa pestään korkeahkossa lämpötilassa runsaalla vesimäärällä, ja keitto-liuoksen ligniini ja metanoli otetaan talteen. Prosessissa eristettyjen ligniinien rakenteet ovat muuttuneet enemmän muihin prosesseihin, kuten esimerkiksi Alcell, verrattuna. Tämän lisäksi ligniinien moolimassat eroavat kuidutusvaiheittain – ensimmäisessä vai-heessa eristettyjen ligniinien ollen matalamoolimassaisempia kuin toisessa vaiheessa eristettyjen. Yksivaiheisen prosessin on havaittu tuottavan lujempia sellumassoja.

Autokatalysoitu metanoli–vesi-kuidutus on jäänyt muita menetelmiä vähemmälle huomiolle.<sup>212</sup> Prosessi voidaan suorittaa 30–70 m-%:lla metanolilla, 170–200 °C:n lämpötilassa ja 7/1 neste/kiinteäaine-suhteella, käsittelyn kestäen 40–120 minuuttia.<sup>211,212</sup> Prosessin avulla on mahdollista saada matalakappaluksisia ja hyväsaantoisia sellumassoja. Erilaisten alkali- ja maa-alkalimetallien, kuten myös muiden mono-, di- ja trivalenttisten kationien ja niiden suolojen, lisäys metanoli-vesi-systeemiin voi tehostaa prosessin tehokkuutta.<sup>205,205</sup> Maa-alkalimetallikatalyyttisiä metanoli–vesi-prosesseja kutsutaan myös yleisesti NAEM-prosesseiksi. Tutkimuksen<sup>205</sup> perusteella divalenttiset metallionit (varsinkin Mg<sup>2+</sup>) ovat tehokkaita katalyyttejä, monovalenttisten kationien ollessa liian heikkoja ja trivalenttisten kationien puolestaan liian aggressiivisia, niiden aiheuttaessa muun muassa hiilihydraattien hydrolyysiä ja kuitujen vahingoittumista. Edellä mainittujen kationien lisäksi anionilla on havaittu olevan suuri merkitys prosessin tehokkuutteen.<sup>206</sup>

Metanoli ja etanoli ovat eniten käytettyjä alkoholejan organosolv-prosesseissa, mutta myös **muita alkoholeja** voidaan hyödyntää kuidutuksen kemikaaleina.<sup>124</sup> Metanolin ja etanolin lisäksi muita vaihtoehtoja ovat esimerkiksi primääriset alkoholit, kuten propanoli ja butanoli, sekundäärinen alkoholi isopropanoli sekä erilaiset polyhydriiset alkoholit, kuten glykolit (etyleeniglykoli, propyleeniglykoli) ja glyseroli.<sup>124,193,199,200,213,214</sup> Niiden avulla on mahdollista saavuttaa hyvälaatuisia ja saantoisia sellumassoja, mutta ne ovat kuitenkin saaneet osakseen vain vähän huomiota, johtuen muun muassa niiden korkeasta hinnasta.

#### 4.2.2 Orgaaniset hapot organosolv-kuidutuksessa

Orgaanisten happojen on havaittu olevan alkoholeja tehokkaampia biomassan delignifikaatiossa ja selektiivisessä fraktioinnissa.<sup>195</sup> Orgaanisten happojen suuri vetyionien määrä tehostaa raaka-aineen (happokatalysoitua) delignifikaatiota,  $\alpha$ - ja  $\beta$ -aryylieettereiden katkeamisen seurauksena.<sup>154,195,204</sup> Orgaanisista hapoista muurahais- ja etikahappo ovat eniten tutkittuja ja käytettyjä liuottimia organosolv-prosesseissa, joiden etuina on muun muassa niiden muodostuminen happaman lignoselluloosan kuidutusprosessin yhteydessä.<sup>124,131</sup> Toisaalta täytyy myös huomioida niiden olevan voimakkaasti syövyttäviä ja mahdollisesti laitteiston korroosiota aiheuttavia kemikaaleja.

**Muurahaishappo** on halpa, sen talteenotto on helppoa, ja sillä tapahtuva kuidutus voidaan toteuttaa matalassa lämpötilassa ja paineessa.<sup>197,200</sup> Muurahaishapolla toteutettava kuidutus on vanha ja yksi lupaavimmista organosolv-prosesseista. Muurahaishapon avulla raaka-aineen polymeerit hajoavat hydrolyysin seurauksena pienemmiksi ja liukoisemmiksi fragmenteiksi.<sup>124</sup> Muurahaishappo on hyvä liuottamaan ligniiniä,

ja sitä hyödyntävien prosessien avulla erilaiset raaka-aineet voidaan tehokkaasti fraktoida sekä selluloosarikkaaseen sellumassaan että sakkarideja ja ligniiniä sisältävään nestefraktioon.<sup>124,197,200</sup> Muurahaishapon selektiivisyyden on havaittu riippuvan sekä lämpötilasta että käsittelyajasta, niiden vaikuttaessa merkittävästi toisiinsa.<sup>124</sup> Esimerkiksi noin 80 °C:n lämpötilassa delignifikaation selektiivisyyden on havaittu heikkenevän ajan funktiona, kun taas noin 110 °C:ssa selektiivisyyden on havaittu paranevan käsittelyajan pitkittyessä.

Muurahaishappoa voidaan käyttää kuidutuksessa joko sellaisenaan tai katalyytin kanssa.<sup>154,197</sup> Erilaisia muurahaishappoa käyttäviä menetelmiä ovat muun muassa katalysoimaton menetelmä,<sup>197</sup> Formosolv (muurahaishappo–HCl),<sup>215</sup> Formacell (muurahaishappo–etikkahappo–vesi)<sup>131,200</sup> ja vetyperoksidikatalysoidut prosessit,<sup>124,154,200</sup> kuten Milox. Edellisten lisäksi myös erilaisia muita orgaanisia liuottimia, kuten alkoholeja ja asetonia, voidaan käyttää muurahaishapon katalyyttinä, niiden tehostaen delignifikaatiota.<sup>124</sup> Veden läsnäolon on havaittu parantavan sellumassasaantoa ja sen laatua, sen tehostaen sekä ligniinin että myös hemiselluloosan poistoa.<sup>199,200</sup> Muurahaishappoa käyttävät prosessit toteutetaan tyypillisesti suurikonsentraatioisella muurahaishapolla ja matalissa (esim. ~90–130 °C) lämpötiloissa, mutta myös korkeampia lämpötiloja (esim. 160–180 °C) käyttäviä menetelmiä on kehitetty (mm.. Formacell).<sup>124,131,197,200,215</sup>

Muurahaishappo ja vetyperoksidi muodostavat reagoidessaan permuurahaishappoa, jota hyödynnetään muun muassa Milox-prosessissa.<sup>124</sup> Sen on havaittu tehostavan ligniinin liukenemistä hapettamisen ja hydrofiilisemmäksi muuttamisen seurauksena, vaikuttamatta kuitenkaan selluloosaan tai muihin hiilihydraatteihin. Milox on kolme delignifikointivaihetta sisältävä prosessi, joka on erityisen tehokas muun muassa koi-vun kuiduttamiseen.<sup>200</sup> Ensimmäisessä vaiheessa raaka-ainetta käsitellään edellä mainitulla permuurahaishapolla 80 °C:n lämpötilassa; toisessa vaiheessa muurahaishapolla 100 °C:ssa; ja viimeisessä vaiheessa sellumassa valkaistaan vetyperoksidin avulla. Milox-prosessin avulla on mahdollista saada kirkasta, matalakappaluista ja ”koh-tuusaantoista” sellumassaa.<sup>124,197</sup>

Monien muiden orgaanisten kemikaalien tavoin, **etikkahappoa** on alunperin käytetty ligniinin eristämiseksi puuraaka-aineesta.<sup>124</sup> Etikkahapon konsentraation kasvaessa keittoliuoksen absorboituminen käsiteltävään raaka-aineeseen paranee. Etikkahapon aiheuttama raaka-aineen turvottaminen on kuitenkin merkittävästi heikompaa kuin puhtaalla vedellä, eikä sen ole havaittu muuttavan merkittävästi sen tiheyttä tai kompres-siolujuutta. Delignifikaation on havaittu etenevän etikkahapon avulla hitaammin kuin muurahaishapolla.<sup>154</sup> Esikäsitelymenetelmistä höyryräjäytyksen on havaittu tehostavan etikkahappo-prosessin delignifikaatiota.<sup>204</sup> Etikkahapon vesiliuoksen on havaittu olevan tehon puun kuidutuksessa matalissa (~107 °C) lämpötiloissa, mistä johtuen

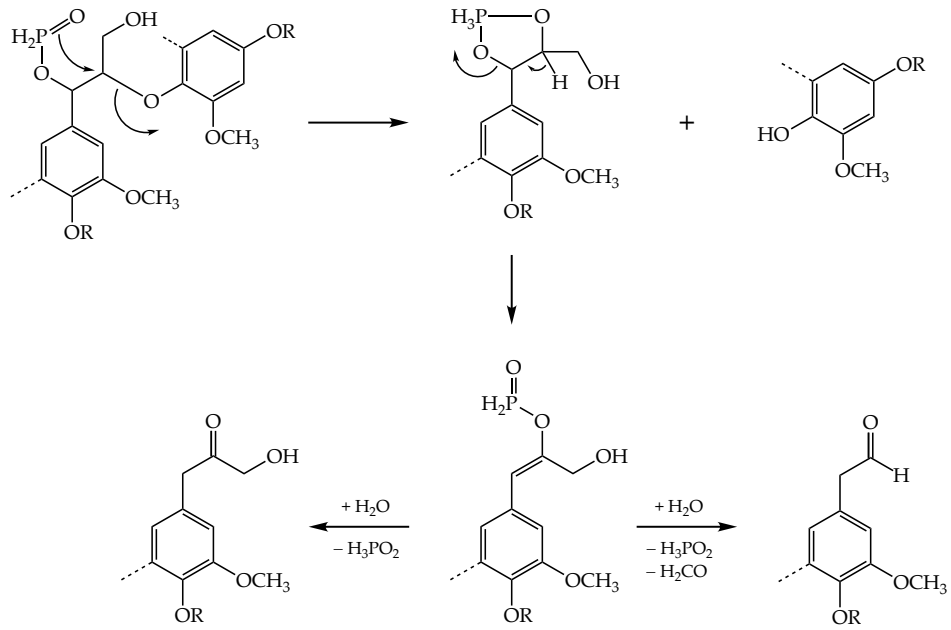
etikkahapolla toteutettava kuidutus pitää suorittaa joko katalyytin läsnäollessa tai korkeassa lämpötilassa.<sup>124,154,184</sup>

Erilaisia etikkahappoa hyödyntäviä organosolv-prosesseja ovat muun muassa katalysoimaton Acetocell,<sup>124,154</sup> Acetosolv (etikkahappo-HCl),<sup>124,199,200,215</sup> Lignofibre (etikkahappo-H<sub>3</sub>PO<sub>2</sub>),<sup>207</sup> sekä myös edellisessä kappaleessa käsitelty Formacell.<sup>124,154</sup> Näiden lisäksi muun muassa peretikkahapon (vetyperoksidi-etikkahappo) avulla raaka-aine voidaan delignifioida nopeasti ja tehokkaasti matalassa lämpötilassa (60–80 °C).<sup>124</sup>

Acetocell on katalysoimaton, korkealämpötilainen prosessi (170–190 °C), jota voidaan käyttää sekä lehti- että havupuiden kuidutukseen, ja joka kehitettiin muun muassa laitteen korroosio-ongelmien selvittämiseksi. Menetelmässä käytettävän etikkahapon konsentraatio on 80–90 m-%.<sup>124,200</sup>

Acetosolv on HCl-katalysoitu etikkahappo-prosessi.<sup>124</sup> HCl-katalyytti parantaa prosessin selektiivisyyttä (sen konsentraatiosta riippumatta) mahdollistaen puun kuidutuksen matalassa lämpötilassa ja paineessa.<sup>124,200</sup> Kuidutusprosessi toteutetaan > 90 %:lla etikkahapolla, 90–130 °C:n lämpötilassa, pienellä HCl-määrällä ja ilmakehän paineessa, kuidutuksen kestäen joitakin tunteja.<sup>124,131,154,215</sup> Tämän jälkeen systeemiin voidaan lisätä pieni määrä vetyperoksidia, joka muodostaa etikkahapon kanssa peretikkahappoa, jäännösligniinin poistamiseksi. Myös useampivaiheisia prosesseja voidaan toteuttaa.<sup>124</sup>

Lignofibre on VTT:n kehittämä kuidutus-prosessi, jossa käytetään 80 %:sta etikkahappoa yhdessä fosfiinihapon (H<sub>3</sub>PO<sub>2</sub>) kanssa (3,5 %), lämpötilan ollessa 150 °C ja 5/1 neste/kiinteäaine-suhteella, käsittelyn kestäessä 30–120 minuuttia.<sup>207</sup> Lignofibre-prosessilla lignoselluloosa voidaan fraktioida, näin tuottaen selluloosarikkaan sellumassan sekä ligniini, hemiselluloosa ja sen hajoamistuotteita sisältävän nestefraktion. Prosessin yhteydessä suurimman osan β-O-4-sidoksista on havaittu katkeavan ja muodostavan uusia fenolisia hydroksyyliiryhmiä. Fosfiinihapon on havaittu tehostavan delignifikaatiota (esterifikaation seurauksena) mineraalihappoja enemmän etikkahappokuidutuksen yhteydessä, delignifikaation jatkuessa sen avulla koko prosessin ajan. Tämän lisäksi fosfiinihapon arvellaan suojaavan ligniiniä kondensaatioreaktioilta karbokationien puuttumisen seurauksena, ja mistä johtuen erityisesti havupuun arvellaan hyötyvän prosessista. Delignifikaatioprosessin on arveltu johtuvan pääosin asidolyysistä, jonka ehdotettu mekanismi on esitetty kuvassa 56.



Kuva 56. Lignofibre-prosessissa tapahtuvan asidolyysin mahdollinen mekanismi.  
(muok.)<sup>207</sup>

## 5 Kokeellinen osuus

Tämän pro gradun kokeellisessa osassa analysoitiin vaahteran alkali-vetyperoksidi (AHP)esikäsittelyn yhteydessä muodostuvia hydrolysaatteja sekä esikäsiteltyjen hakkeiden soodakeitossa muodostuvia mustalipeitä. Työn tarkoituksena oli tarkastella erilaisten esikäsittelyolosuhteiden ja vetyperoksidilisäysten vaikutuksia edellä mainittujen analyyttien kemialliseen koostumukseen. Hydrolysaatti- ja mustalipeänäytteistä analysoitiin niiden ligniinipitoisuudet, liuenneiden ligniinien moolimassajakauma (josta laskettiin ligniinin painokeskimääräinen moolimassa ja polydispersiteetti), sekä haihtuvien ja hydroksihappojen pitoisuudet ja koostumukset.

### 5.1 Näytteet

Analysoitavat näytteet koostuivat erilaisissa esikäsittelyolosuhteissa muodostuneista vaahteran AHP-esikäsittelyn hydrolysaateista (24 kpl), esikäsiteltyjen hakkeiden soodakeiton mustalipeänäytteistä (24 kpl), sekä näiden erilaisista referenssinäytteistä (13 kpl: 6 hydrolysaattia ja 7 mustalipeää). Näytteet oli valmistettu ja toimitettu analysoitavaksi Joni Lehdon (VTT) toimesta.

#### Esikäsittelyt ja hydrolysaattinäytteet

Esikäsittelyjen yhteydessä 25 g vaahterahaketta oli käsitelty 5 L/kg neste/puu-suhteella, kahdessa eri lämpötilassa (50 °C ja 80 °C) ja kahdessa eri käsittelyajassa (60 min ja 120 min), 15 minuutin lämmitysajan lisäksi. Esikäsittelyjen alkaliannokset (NaOH) olivat 4 %-, 6 %- tai 8 %-puun kuivamassasta, ja H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-lisäys joko 2,5 % (AHP-2,5 %) tai 5 % (AHP-5,0 %). Vertailun vuoksi tehdyt referenssiesikäsittelyt oli toteutettu vaihtelevissa ja valikoiduissa (edellä mainituissa) olosuhteissa, mutta ilman H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> lisäystä. Esikäsittelyjen jälkeen hydrolysaatti oli erotettu käsitellyistä hakkeista nailonsuodatinpussin avulla. Erotettu hydrolysaatti oli säilötty muovipulloihin ja pakastettu jatkoanalyysijä (tämä työ) varten, ja esikäsiteltyt puuhakkeet siirretty seuraavaan käsittelyvaiheeseen – soodakuidutukseen.

#### Soodakuidutus ja mustalipeänäytteet

Soodakeitot tapahtuivat 5 L/kg neste/puu-suhteella (vrt. puun alkup. määrä), 20 %:n alkaliannoksella (NaOH) ja 170 °C:n lämpötilassa, keittoajan ollessa 100 minuuttia (+ 15 minuutin lämmitysaika). Referenssikeitot oli toteutettu vastaavissa olosuhteissa sekä esikäsittelemättömälle että referenssiesikäsittelyn yhteydessä erotetuille hakkeille.

## 5.2 Analyttiset määritykset

### 5.2.1 Reagenssit

Taulukko 14. Käytetyt reagenssit

Reagenssi	Puhtaus	Valmistaja	Muuta huom.
Albumiini <sup>a</sup>	-	Sigma-Aldrich	~66 000 g/mol; 1 mg / ml (0,1 M NaOH)
Amberlite IRC-50, 16–50 mesh, NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -muoto	-	-	-
Aproitiini <sup>a</sup>	-	Sigma-Aldrich	~6 500 g/mol; 1 mg / ml (0,1 M NaOH)
Asetoni	≥ 99,5 %	VWR Chemicals	-
Bentsylibromidi	> 98 %	Fluka Chemika	-
Blue Dextran <sup>a</sup>	-	Sigma-Aldrich	~2 000 000 g/mol; 2 mg / ml (0,1 M NaOH)
BSTFA 99 % + TMCS 1 %	-	TCI	-
DDAV <sup>b</sup>	-	-	~149 g/mol; 2–3 mg / 10 ml (0,1 M NaOH)
Dowex 50x8, 50–100 mesh, H <sup>+</sup> -muoto	-	-	-
Hiilihappoanhydraasi <sup>a</sup>	-	Sigma-Aldrich	~29 000 g/mol; 1 mg / ml (0,1 M NaOH)
Krotonihappo	> 99 %	Fluka Chemika	-
D-Ksylitoli	99 %	Fluka Chemika	-
NaOH	> 98,5 %	VWR Chemicals	-
Pyridiini	> 99,7 %	VWR Chemicals	-
Rutiini <sup>b</sup>	-	-	~610 g/mol 3–5 mg / 10 ml (0,1 M NaOH)
Super Dex 75	-	-	-
Sytokromi c <sup>a</sup>	-	Sigma-Aldrich	~12 400 g/mol; 1 mg / ml (0,1 M NaOH)
Tanniinihappo <sup>b</sup>	-	-	~1 700 g/mol; 5–8 mg / 10 ml (0,1 M NaOH)
TBAH x 30 H <sub>2</sub> O	> 98 %	Fluka Chemika	-
Vanilliini <sup>b</sup>	-	-	~152 g/mol; 2–3 mg / 10 ml (0,1 M NaOH)

<sup>a</sup> Proteiinistandardi – ligniinin MMD:n määrittäminen.

<sup>b</sup> Ligniinityylinen monomeeri-/oligomeerimalliyhdiste – ligniinin MMD:n määrittäminen.

### 5.2.2 Ligniinipitoisuus

Esikäsittelyn ja soodakeiton yhteydessä liuennut ligniini määritettiin Varian Cary 100 Conc UV/Vis -spektrofotometrillä. Mittausten aallonpituudeksi valittiin 280 nm näytteen alkalisuudesta johtuen. Analysoitava näyte laimennettiin tarvittaessa 0,1 M NaOH:lla, kunnes mittauksen absorbanssilukema (*A*) oli välillä 0,3–0,8. Ligniinin pitoisuus (*c*, g/L) määritettiin alla esitetyn kaavan (6) avulla:



$$c = \frac{A}{a \cdot b}, \quad (6)$$

missä  $a$  on absorptiviteetti ( $21,7 \text{ g} \cdot \text{cm}$ )<sup>216</sup> ja  $b$  on kyvetin paksuus (cm).

### 5.2.3 Ligniinin moolimassajakauma

Liuenneen ligniinin moolimassajakauma (MMD; "Molar Mass Distribution") määritettiin geelipermeaatiokromatografialla (GPC; "Gel Permeation Chromatography"), käyttäen Watersin korkean erotuskyvyn nestekromatografia -systeemiä (HPLC; "High Performance Liquid Chromatography"), joka oli varustettu Superdex 75 geelillä täytetyllä kolonnilla (460 mm x 10 mm I.D.) ligniinimolekyylien erottamiseksi.<sup>217</sup> Ennen mitausta näyte laimennettiin tarvittaessa eluentilla (0,1 M NaOH:lla) aiemmin määritetyn ligniinipitoisuuden perusteella niin, että sen ligniiniväkevyydeksi saatiin maksimissaan 2–3 g/L, jonka jälkeen se suodatettiin nailonruiskusuodattimen (0,45 µm) avulla. Huoneenlämpöisen eluentin virtausnopeus oli 0,3 mL/min. Detektointi tapahtui Water 996 fotodiodirividetektorin (PDA; "Photodiode Array Detector") avulla 240–400 nm aallonpituusalueella, josta 280 nm aallonpituutta käytettiin moolimassojen määrittämiseen. GPC-systeemin kalibrointi suoritettiin proteiinistandardien ja ligniinityylisten monomeeri-/oligomeerimalliyhdisteiden avulla. Kalibroinnissa käytetyt reagenssit ja laimennokset on nähtävissä taulukossa 14 (s. 102). Moolimassajakaumasta laskettiin liuenneiden ligniinimolekyylien paino- ja lukukeskimääräinen moolimassa sekä polydispersiteetti.

### 5.2.4 Haihtuvat hapot

Haihtuvien happojen (muurahais- ja etikkahappo) kvantitatiivinen määrittäminen suoritettiin Agilent Technologies inc. 6850 series GC-laitteistolla. Laitteisto oli varustettu Agilent HP-5 kolonnilla (19091J-413E; 30 m x 0,32 mm i. x 0,25 µm) ja liekki-ionisaatiodetektorilla (GC-FID; "Flame-Ionization Detector"). FID:n lämpötilana käytettiin 280 °C. Injektorin lämpötilan oli 280 °C, ja näytteet syötettiin laitteistoon *splitless*-injektioina (1 µL). Näytteiden ajot suoritettiin valmiiksi määritetyn metodin mukaisesti, jossa kolonnin/uunin lämmitys toteutui seuraavasti: 60 °C (pito 3 min) → 3 °C/min → 150 °C → 15 °C/min → 230 °C (pito 15 min).

Haihtuvien happojen määrittämiseksi ne vapautettiin ensiksi suoloistaan ioninvaihdon avulla, jonka jälkeen ne esteröitiin. Ioninvaihdossa 1,0 mL (1/10-laimennettua) näytettä eluoiitiin sisäisen standardin kanssa (0,5 mL, 1,0 mg/L krotonihappoliuos) ka-

tioninvaihtohartsia (n. 5 cm kerros; Dowex 50 x 8, 50–100 mesh, H<sup>+</sup>-muoto) sisältävän ioninvaihtopylvään läpi kolviin. Näyte ja sisäinen standardi eluoiitiin pylvään/hartsin läpi ultrapuhtaalla (UHQ) vedellä, kunnes eluentti saavutti noin 30–40 mL:n kokonaistilavuuden. Eluointi-/tiputusnopeus oli noin 2 mL/min (n. 1 tippa/4 s).

Ioninvaihdon jälkeen liuos titrattiin mahdollisimman pian – mutta hitaasti – 0,02 M tetra-n-butyylimmoniumhydroksidin vesiliuoksella (TBAH x 30 H<sub>2</sub>O; 1,6 g/100 ml) pH-arvoon ~8, jonka jälkeen se haihdutettiin pyöröhaihduttimella kuiviin 35–40 °C-asteisessa vesihauteessa. Haihdutettuun näytteeseen lisättiin pieni määrä asetonia, joka haihdutettiin kuiviin, näytteen vedettömyyden takaamiseksi. Kuivat näytteet pakastettiin ja säilöttiin odottamaan niiden esteröintiä.

Säilötty näyte sulatettiin ja yllä esitetty asetonikäsittely mahdollisen kosteuden poistamiseksi toistettiin. Titrauksen seurauksena muodostuneet haihtuvien happojen TBA-suolat esteröitiin bentsyymibromidi-asetoniseoksella (1:20; sis. 0,42 mmol/mL bentsyylibromidia), jota lisättiin näytteeseen vähintään kaksi kertaa TBAH:n molaarista kulutusta vastaava määrä. Näytteeseen lisättiin vielä 0,75 mL asetonia ja sitä ravisteltiin vähintään 2 tunnin ajan. Ravistelun jälkeen (mahdollisesti) muodostunut sakka suodatettiin pois ja näyte siirrettiin GC-vialliin 1/10 asetonilla laimennettuna, jonka jälkeen se analysoitiin GC:lla aiemmin esitetyllä metodilla.

Näytteen sisältämien haihtuvien happojen pitoisuudet laskettiin kaavalla (7):

$$\text{Happo (mg/L)} = \frac{\text{Resp. kerroin} \cdot [\text{Sis. std. määrä } (\mu\text{m}) \cdot \text{Hapon pinta-ala}]}{[\text{Sis. std. pinta-ala} \cdot \text{Näytteen määrä (mL)}]} \quad (7)$$

Yllä esitetyn kaavan responssikertoimena<sup>218</sup> käytettiin muurahaishapolle 0,73 ja etikahapolle 0,88.

### 5.2.5 Hydroksihapot

Hydroksihappojen (hydroksimono- ja dikarboksyylihapot) kvantitatiivinen määrittäminen suoritettiin Agilent Technologies inc. 6850 series GC-systeemillä, joka oli varustettu Agilent HP-5 kolonnilla (19091J-413E; 30 m x 0,32 mm i. x 0,25 μm) ja liekki-ionisaatiotektoriilla. FID:a operoitiin 300 °C:ssa ja injektorin lämpötila oli 290 °C. Näyteajot suoritettiin valmiin metodin avulla, jossa uunia/kolonnia lämmitettiin seuraavasti: 60 °C (pito 5 min) → 2 °C/min → 200 °C → 70 °C/min → 290 °C (pito 15 min).

Hydroksihappojen määrittämiseksi, niiden natriumsuolat muutettiin aluksi ioninvaihdolla ammoniummuotoon, jonka jälkeen ne silyloitiin. Ioninvaihdossa 1,0 mL (1/10-

laimennettua) näytettä eluoiitiin sisäisen standardin kanssa (1 mL; 0,1 mg/L ksyli-tolin vesiliuos (UHQ)) kationinvaihtohartsia (n. 5 cm kerros; Amberlite IRC-50, 16–50 mesh, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-muoto) sisältävän ionivaihtopylvään läpi kolviin. Näyte ja sisäinen standardi eluoiitiin pylvään/hartsin läpi ultrapuhtaalla vedellä, kunnes eluentin kokonaistilavuus oli noin 30–40 mL. Eluointi-/tiputusnopeus pyrittiin ylläpitämään noin 2 mL/min. Muodostunut näyteliuos haihdutettiin kuiviin pyöröhaihduttimella 35–40 °C-asteisessa vesihauteessa. Vedettömyyden varmistamiseksi kuivaan näytteeseen lisättiin hieman asetonia, joka haihdutettiin edelleen kuivaksi. Tämän jälkeen näytteet säilöttiin pakastimeen odottamaan seuraavaa vaihetta.

Näyte sulatettiin ja sille toistettiin yllä esitetty asetonikäsittely, siihen mahdollisesti muodostuneen kosteuden eliminoimiseksi. Haihdutettuun ja kuivaan näytteeseen lisättiin 1 mL KOH-rakeilla kuivattua pyridiiniä ja 0,5 mL silylointireagenssia, joka sisälsi *N,O*-bis(trimetyylisilyyli)trifluoroasetamidi 99 % + trimetyylikloorisilaani 1 % (BSTFA 99 % + TMCS 1 %). Tämän jälkeen seosta ravisteltiin huoneenlämmössä vähintään 30 minuuttia. Silyloitu näyte siirrettiin GC-näytevialliin ja analysoitiin aiemmin esitetyn metodin mukaisesti.

Hydroksihappojen kvalitatiivinen määrittäminen (identifiointi) toteutettiin Agilent 5973 N GC/MS-laitteistolla, joka oli varustettu massaselektiivisellä detektorilla (GC-MSD) ja HP-5:ttä vastaavalla kolonnilla. Näyteajot suoritettiin valmiiksi määritetyllä metodilla. Kaksi kvantitatiivista määrittämistä varten silyloitua näytettä (yksi hydrolysaatti ja yksi mustalipeänäyte) valittiin analysoitavaksi. Valitut näytteet laimennettiin pyridiinillä ajoa varten. Hydroksihapot tunnistettiin niiden trimetyylisilyyli-johdannaisten (TMS) perusteella, laitteiston tietokantoja apuna käyttäen.

GC-FID:n ja GC-MSD:n kromatogrammeja verrattiin keskenään piikkien tunnistamiseksi. Tunnistuksen jälkeen näytteiden sisältämien hydroksihappojen pitoisuudet laskettiin kaavan (8) avulla:

$$\text{Happo (mg/L)} = \frac{\text{Resp. kerroin}^{219} \cdot [\text{Sis. std. määrä } (\mu\text{m}) \cdot \text{Hapon pinta-ala}]}{[\text{Sis. std. pinta-ala} \cdot \text{Näytteen määrä (mL)}]} \quad (8)$$

Hydroksihappojen pitoisuuksien laskemiseen käytetyt responssikertoimet on esitetty liitteessä I (s. 165). Tunnistamattomien hydroksihappojen pinta-ala määritettiin vähentämällä tunnistettujen happojen pinta-ala kokonaispinta-alasta.

## 5.3 Tulokset ja tarkastelu

### 5.3.1 Esikäsittelyjen hydrolysaatit

#### 5.3.1.1 Ligniinipitoisuus

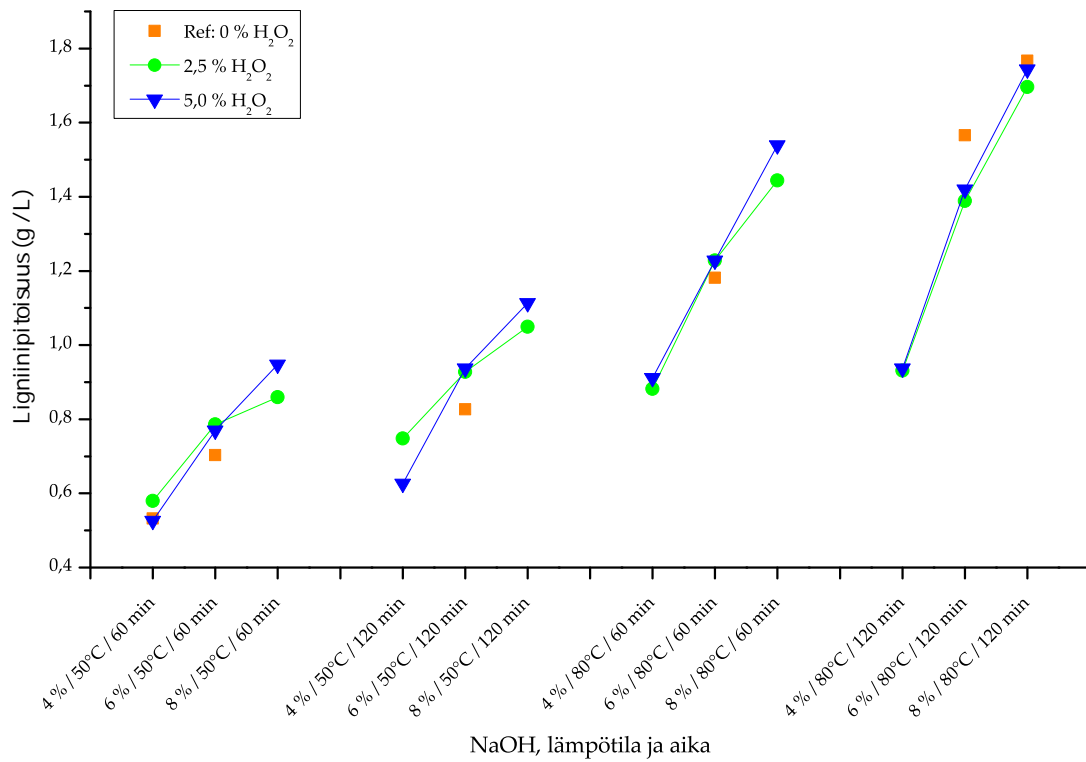
AHP-esikäsittelyjen hydrolysaattien ligniinipitoisuudet on esitetty taulukossa 15, jonka lisäksi erilaisten esikäsittelyolosuhteiden ja -parametrien vaikutuksia ligniinin liukeneamiseen on havainnollistettu kuvassa 57. Tulosten perusteella eniten ligniiniä liukeni 8 %/80 °C/120 min/0 % (NaOH/lämpötila/käsittelyaika/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) esikäsittelyssä ja vähiten puolestaan 4 %/50 °C/60 min/5,0 % esikäsittelyssä.

Taulukko 15. Esikäsittelyn hydrolysaattien ligniinipitoisuudet (g/L)

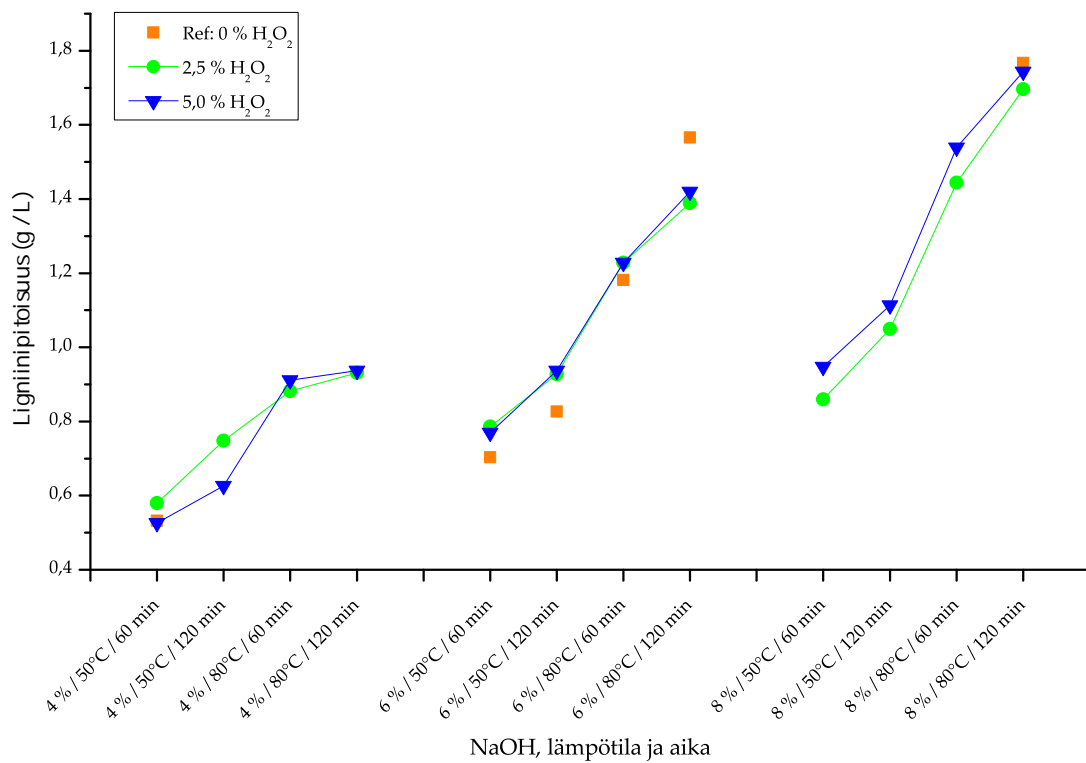
Lämpötila (°C)	50						80					
	60			120			60			120		
Aika (min)												
Alkaliannos (%)	4	6	8	4	6	8	4	6	8	4	6	8
Ref	0,53	0,70	- <sup>a</sup>	-	0,83	-	-	1,18	-	-	1,57	1,77
2,5 % H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0,58	0,79	0,86	0,75	0,93	1,05	0,88	1,23	1,44	0,93	1,39	1,70
5,0 % H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0,53	0,77	0,95	0,63	0,94	1,11	0,91	1,23	1,54	0,94	1,42	1,74

<sup>a</sup> Ei määritetty.

Yleisesti ottaen alkaliannoksen ja lämpötilan kasvattaminen sekä käsittelyajan pidentäminen näyttäisi kasvattavan AHP-esikäsittelyn jälkeisen hydrolysaatin ligniinipitoisuutta. Näin ollen ligniinin liukenemisen voidaan olettaa tehostuvan esikäsittelyolosuhteiden muuttuessa ns. ”ankarammiksi”. Alkaliannoksella (kuva 57a) ja lämpötilalla (kuva 57b) vaikuttaisi olevan keskimääräistä suurempi merkitys AHP-esikäsittelyn jälkeisen hydrolysaatin ligniinipitoisuuteen. Esikäsittelyn lämpötilan nostaminen 50 °C:sta 80 °C:seen kasvattaa selvästi hydrolysaatin ligniinipitoisuutta, muiden esikäsittelyparametrien pysyessä vakioina. AHP-esikäsittelyn alkaliannoksen nostaminen 4 %:sta 6 %:iin näyttäisi tehostavan ligniinin liukenemistä suhteellisesti enemmän kuin sen kasvattaminen 6 %:sta 8 %:iin. Tämän lisäksi alkaliannoksen nostaminen 80 °C:n lämpötilassa näyttäisi kasvattavan hydrolysaatin ligniinipitoisuutta keskimäärin enemmän kuin 50 °C:n lämpötilassa, mikä voisi viitata lämpötilan ja alkaliannoksen (ja H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:n) jonkinlaiseen synergiseen vaikutukseen/toimintaan ligniinin liuotuksessa, korostuen varsinkin AHP-2,5 %-esikäsittelyn yhteydessä. Esikäsittelyajan (kuva 57b) merkitys ligniinin liukenemisen tehokkuuteen AHP-esikäsittelyssä vaikuttaisi olevan vähäisempää kuin alkaliannoksen ja lämpötilan kohdalla. Hydrolysaattien ligniinipitoisuus kasvaa melko samankaltaisesti käsittelyajan kaksinkertaistuessa kummassakin lämpötilassa 6 % ja 8 % alkaliannoksilla, kun taas 4 %:n alkaliannoksella vaikutukset näyttäivät



(a) Alkaliannoksen vaikutus.



(b) Lämpötilan ja käsittelyajan vaikutus.

Kuva 57. Esikäsitteilyolosuhteiden vaikutuksia hydrolysaatin ligniiniipitoisuuteen.

hieman maltillisemmilta.  $\text{H}_2\text{O}_2$ :n lisääminen esikäsittelyn yhteyteen vaikuttaisi keskimäärin tehostavan ligniinin liukenemistä muissa kuin  $80\text{ °C}/120\text{ min}$  esikäsittelyissä, referenssinäytteisiin verrattuna. Tämän lisäksi  $\text{H}_2\text{O}_2$ :n läsnäolo vaikuttaisi hillitsevän ligniinin liukenemisestä AHP-esikäsittelyn pitkittyessä  $80\text{ °C}$ :n lämpötilassa, tilanteen ollessa päinvastainen  $50\text{ °C}$ :ssa.

$\text{H}_2\text{O}_2$ -määrän vaikutukset hydrolysaatin ligniinipitoisuuteen (ja ligniinin liukenemiseen) vaikuttaisivat riippuvan muista esikäsittelyparametreista – alkaliannoksesta, lämpötilasta ja ajasta sekä niiden (mahdollisista) synergisistä vaikutuksista.  $\text{H}_2\text{O}_2$ :n määrän kasvattaminen 2,5 %:sta 5,0 %:iin näyttää kasvattavan hydrolysaattien ligniinipitoisuutta 8 %:n alkaliannoksella kummassakin lämpötilassa ja käsittelyajassa, kun taas  $50\text{ °C}$ :n lämpötilassa tämän vaikutus näyttäisi olevan päinvastainen 4 %:n alkaliannoksella ja lähes mitätön 6 %:n alkaliannoksella. Lämpötilan ollessa  $80\text{ °C}$ :ta,  $\text{H}_2\text{O}_2$ -määrän vaikutukset ligniinin liukenemiseen tasoittuvat. Tällöin 4 %:n alkaliannoksella ligniinipitoisuus on hieman suurempi 5 %:n  $\text{H}_2\text{O}_2$  määrällä 60 minuutin, ja kutakuinkin samat 120 minuutin, käsittelyn seurauksena, 2,5 %:n  $\text{H}_2\text{O}_2$ -määrään verrattuna. Tämän lisäksi 6 %:n alkaliannoksella 5 %:n  $\text{H}_2\text{O}_2$ -määrä vaikuttaa tehostavan liukenemistä pidemmässä käsittelyssä. Näin ollen ligniinin liukeneminen vaikuttaisi olevan tehokkaampaa 5 %:n kuin 2,5 %:n  $\text{H}_2\text{O}_2$ -määrällä AHP-esikäsittelyn olosuhteiden ollessa ankarammat, ja päinvastoin.

### 5.3.1.2 Ligniinin painokeskimääräinen moolimassa ja polydispersiteetti

Liuenneiden ligniinimolekyylien moolimassajakaumasta lasketut painokeskimääräiset moolimassat ( $\bar{M}_w$ ) on esitetty taulukossa 16. Taulukossa esitettyjen tulosten lisäksi erilaisten esikäsittelyolosuhteiden vaikutuksia ligniinien  $\bar{M}_w$ :aan on havainnollistettu kuvassa 58. Tulosten perusteella AHP-esikäsittelyolosuhteiden eri parametrit (alkaliannos, lämpötila, aika ja  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) sekä niiden synergiset vaikutukset näyttävät vaikuttavan vaihtelevasti (ja jokseenkin epäsäännöllisesti) liuenneiden ligniinien  $\bar{M}_w$ :aan.

Taulukon sekä kuvien avulla voidaan huomata ligniinin  $\bar{M}_w$ -arvojen alenevan alkaliannoksen noustessa, sekä päinvastoin kasvavan lämpötilan noustessa ja käsittelyn pitkittyessä, mikäli  $\text{H}_2\text{O}_2$ :a ei ole läsnä esikäsittelyssä. AHP-esikäsittelyissä alkalien vaikutukset riippuvat kuitenkin suuresti myös lämpötilasta ja käsittelyajasta, vetyperoksidimäärän lisäksi. Esimerkiksi  $50\text{ °C}$ :n lämpötilassa AHP-2,5 %-esikäsittelyt vaikuttaisivat kasvattavan liuenneen ligniinin  $\bar{M}_w$ :aa alkaliannoksen noustessa 4 %:sta 6 %:iin, kun taas sen nostaminen 8 %:iin,  $80\text{ °C}/60\text{ min}$  esikäsittelyissä johtaa päinvastaiseen vaikutukseen. Esikäsittelyissä, jotka toteutetaan  $80\text{ °C}$ :n lämpötilassa ja kestävät 120 minuuttia, alkaliannoksen kasvattaminen taas laskee liuenneen ligniinin  $\bar{M}_w$ :aa. AHP-5,0 %-esikäsittelyissä alkaliannoksen nostaminen vaikuttaisi puolestaan alentavan  $\bar{M}_w$ :aa

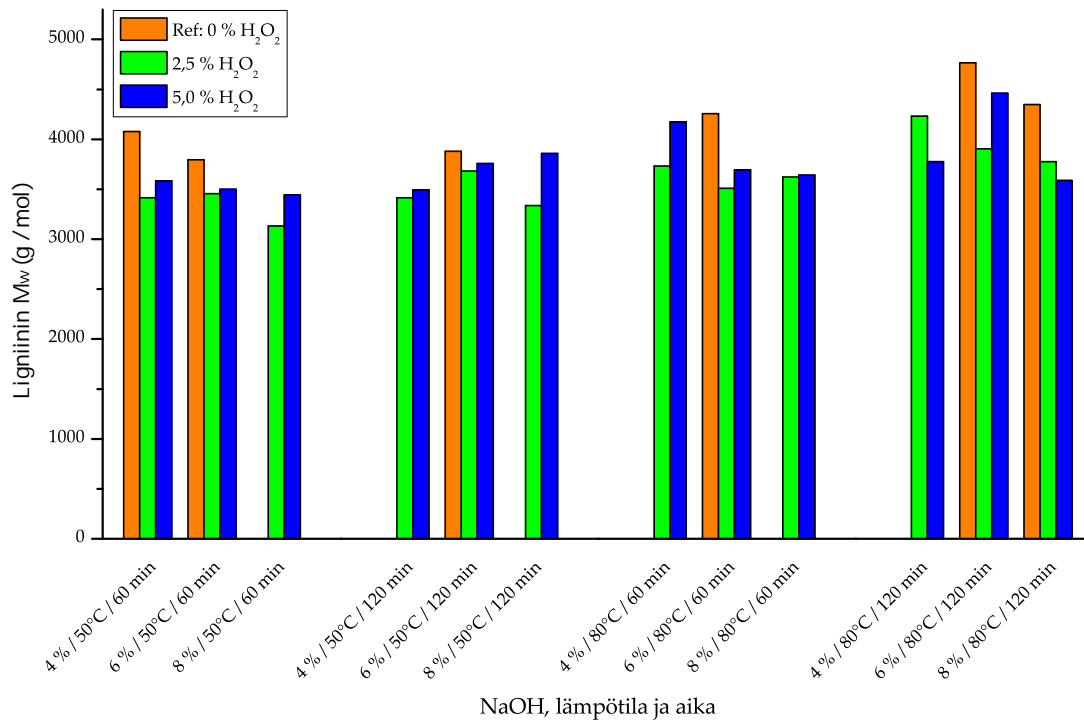
Taulukko 16. Hydrolysaatteihin liuenneiden ligniinien painokeskimääräiset moolimassat (g/mol)

Lämpötila (°C)	50						80					
	60			120			60			120		
Aika (min)												
Alkaliannos (%)	4	6	8	4	6	8	4	6	8	4	6	8
Ref	4080	3800	- <sup>a</sup>	-	3880	-	-	4260	-	-	4770	4350
2,5 % H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	3410	3460	3130	3420	3680	3340	3730	3510	3620	4230	3900	3780
5,0 % H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	3590	3500	3440	3490	3760	3860	4170	3700	3640	3780	4460	3590

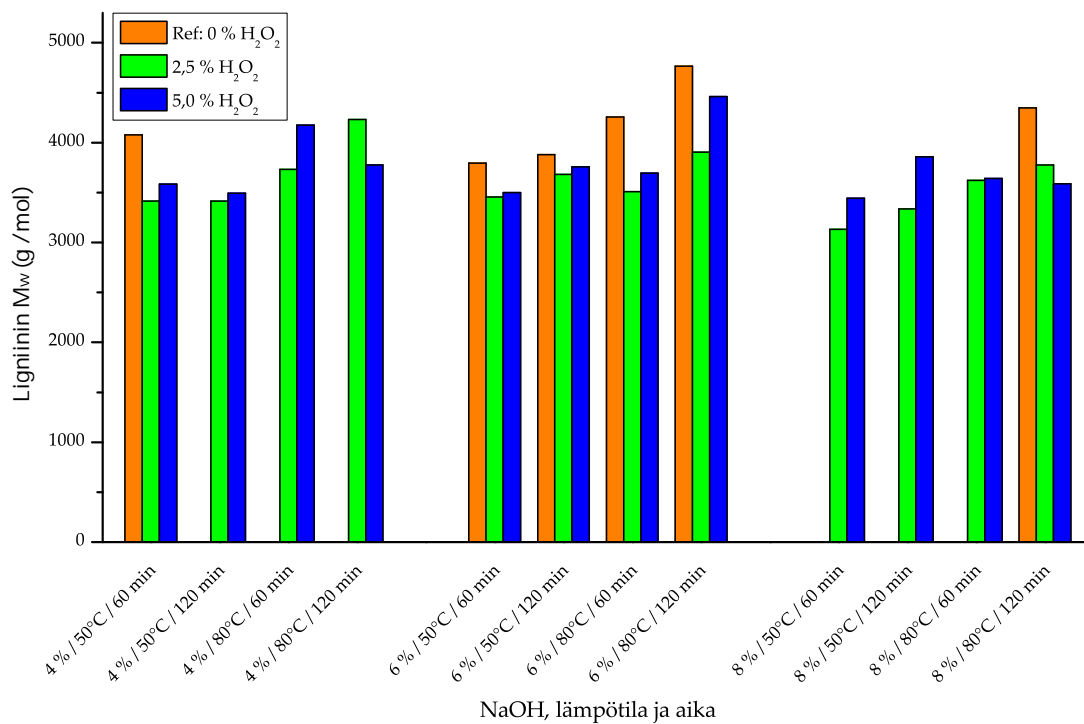
<sup>a</sup> Ei määritetty.

60 minuuttisissa esikäsitelyissä, tilanteen ollessa päinvastainen 50 °C/120 min esikäsitelyissä. Tämän lisäksi 80 °C/120 min esikäsitelyissä (AHP-5,0 %) alkaliannoksen nostaminen 4 %:sta 6 %:iin taas kasvattaa  $\bar{M}_w$ :aa ja nostaminen 8 %:iin puolestaan laskee. 8 %:n alkaliannoksella toteutetut esikäsitelyt vaikuttaisivat yleisesti johtavan keskimäärin pienempien ligniinimolekyylien liukenemiseen. Näin ollen suuremman alkaliannoksen käyttäminen vaikuttaisi tehostavan joko pienempimolekyylisen ligniinin liukenemistä tai liuenneen ligniinin fragmentoitumista pienempimolekyylisiksi osiksi. Todettakoon kuitenkin, että erilaisten esikäsitelyolosuhteiden vaikutukset ligniinin  $\bar{M}_w$ :aan ovat suhteellisen pieniä.

Esikäsitelyn alkaliannoksen tavoin, lämpötilan ja/tai käsittelyajan vaikutukset ligniinin  $\bar{M}_w$ :aan riippuvat suuresti H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:sta ja sen määrästä. Ilman H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:a ligniinin  $\bar{M}_w$  vaikuttaa kasvavan sekä lämpötilan että myös käsittelyajan mukaan. AHP-2,5 %-esikäsitelyissä vaikutukset ovat kutakuinkin samanlaisia 4 %:n ja 8 %:n alkaliannoksilla, kun taas 6 %:n annoksella  $\bar{M}_w$  näyttäisi kasvavan ainoastaan käsittelyajan pitkeytyessä. 4 %:n alkaliannoksella AHP-5,0 %-esikäsitelyn lämpötilan nostaminen 50 °C:sta 80 °C:seen näyttäisi kasvattavan merkittävästi liuenneen ligniinin  $\bar{M}_w$ :aa, sen kuitenkin pienentyen selvästi käsittelyajan pidentyessä 120 minuuttiseksi. 6 %:n alkaliannoksella seuraukset ovat päinvastaiset,  $\bar{M}_w$ :n kasvaessa merkittävästi 80 °C-asteisen AHP-5,0 %-esikäsitelyn ajan pitkeytyessä. 8 %:n alkaliannoksella 50 °C:n lämpötilassa esikäsitelyn pitkeytyminen vaikuttaisi puolestaan kasvattavan  $\bar{M}_w$ :aa, joka kuitenkin laskee lämpötilan noustessa 80 °C:seen ja pysyy (kutakuinkin) ennallaan käsittelyajan kaksinkertaistuuessa. Tulosten perusteella voidaan jossain määrin olettaa lämpötilan sekä myös käsittelyajan kasvattamisen suosivan suurimolekyylisen ligniinin liukenemistä,  $\bar{M}_w$ :n ollessa keskimäärin suurimmillaan 80 °C-asteisissa esikäsitelyissä, niin H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:n kanssa kuin ilmankin.



(a) Alkaliannoksen vaikutus.



(b) Lämpötilan ja käsittelyajan vaikutus.

Kuva 58. Esikäsittelyolosuhteiden vaikutukset hydrolysaatteihin liuennuden ligniinin painokeskimääräisiin moolimassoihin ( $\bar{M}_w$ ).



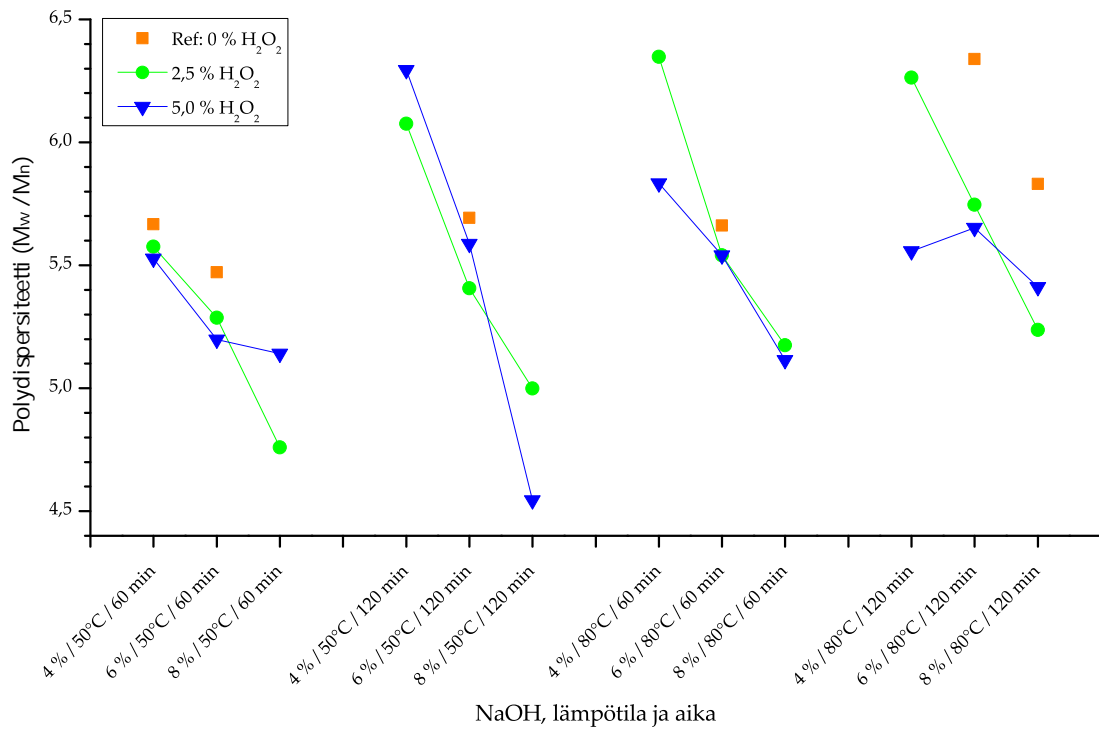
AHP-esikäsitteilyhydrolysaatteihin liuenneiden ligniinien  $\overline{M}_w$ :n voidaan havaita tai olettaa (referenssien trendin mukaisesti) olevan referenssejä pienempiä. Samoin kuin alkaliannoksen tapauksessa, tämä voi mahdollisesti johtua joko pienempimolekyylisen ligniinin liukenemisen tehostumisesta tai liuenneen ligniinin fragmentoitumisesta pienempimolekyylisiin osiin  $H_2O_2$ -lisäyksen seurauksena. Poikkeuksena on kuitenkin yksi AHP-5,0 %-esikäsitteilyn hydrolysaatti (8 %/50 °C/120 min), jonka  $\overline{M}_w$  olisi mahdollisesti/todennäköisesti suurempi kuin se olisi ilman  $H_2O_2$ -lisäystä. Kahta esikäsitteilyolosuhdetta lukuunottamatta (4 %/80 °C/120 min ja 8 %/80 °C/120 min) AHP-5,0 %-esikäsitteilyn hydrolysaattiin liuenneen ligniinin  $\overline{M}_w$  on suurempi kuin vastaavassa AHP2,5 %-esikäsitteilyssä.

Moolimassajakaumista lasketut ligniinien polydispersiteetit ( $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ ) on esitetty taulukossa 17 ja esikäsitteilyolosuhteiden vaikutuksia kuvassa 59.  $H_2O_2$ :n kanssa tai ilman, alkaliannoksen (kuva 59a) nostaminen vaikuttaisi lähes poikkeuksetta alentavan polydispersiteettiä ja johtavan kooltaan tasalaatuisempaan ligniiniin mahdollisesti joko pienempimolekyylisen ligniinin liukenemisen tehostumisen tai ligniinin hajoamisen seurauksena. 4 %:n alkaliannoksisia AHP-5,0-esikäsitteilyjä lukuunottamatta, vaikutus on keskimäärin päinvastainen lämpötilan ja ajan kasvaessa (kuva 59b), vahvistaen aiemmin esitettyä näkemystä lämpötilan ja käsittelyajan kasvattamisen aiheuttamasta suurimolekyylisen ligniinin liukenemistä tehostavasta vaikutuksesta. Yleisesti AHP-esikäsitteilyn hydrolysaatteihin liuenneet ligniinit ovat kooltaan tasaisempia (referensseihin verrattuna), varsinkin alkaliannoksen, lämpötilan ja käsittelyajan kasvaessa,  $H_2O_2$ -määrän vaikutuksen riippuen ja vaihdellen, suuntaan tai toiseen, muista esikäsitteilyparametreista.

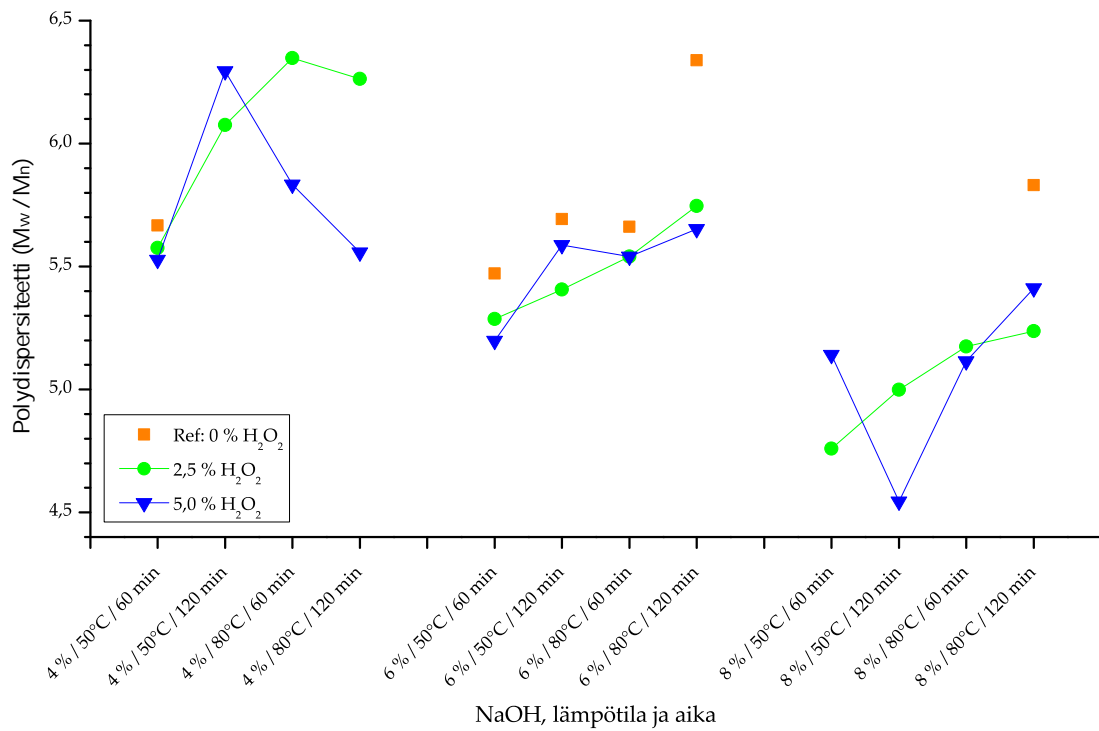
Taulukko 17. Liuenneiden ligniinien polydispersiteetit ( $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ )

Lämpötila (°C)	50						80					
	60			120			60			120		
Aika (min)												
Alkaliannos (%)	4	6	8	4	6	8	4	6	8	4	6	8
Ref	5,67	5,47	- <sup>a</sup>	-	5,69	-	-	5,66	-	-	6,34	5,83
2,5 % $H_2O_2$	5,58	5,29	4,76	6,08	5,41	5,00	6,35	5,54	5,17	6,26	5,75	5,24
5,0 % $H_2O_2$	5,53	5,20	5,14	6,29	5,59	4,55	5,83	5,54	5,12	5,56	5,65	5,41

<sup>a</sup> Ei määritetty.



(a) Alkaliannoksen vaikutus.



(b) Lämpötilan ja käsittelyajan vaikutus.

Kuva 59. Esikäsittelyolosuhteiden vaikutuksia hydrolysaatteihin liuenneiden ligniinien polydispersiteetteihin ( $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ ).

### 5.3.1.3 Haihtuvat hapot

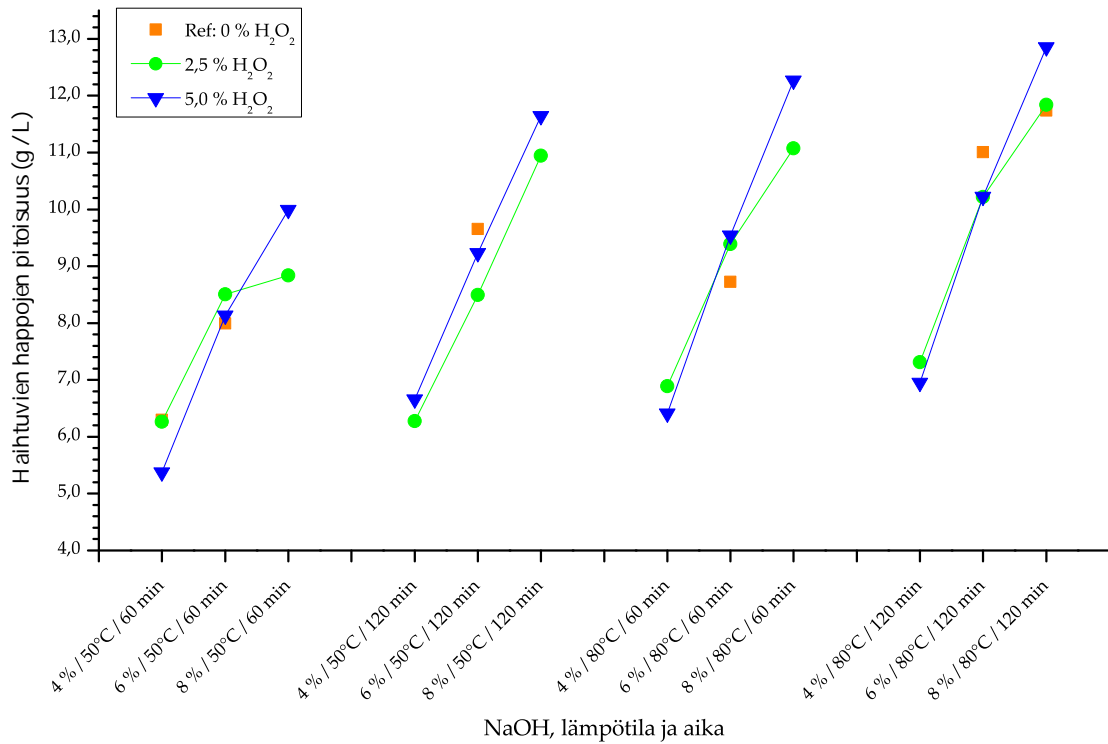
Esikäsitteilyjen yhteydessä hydrolysaatteihin muodostuneiden haihtuvien happojen pitoisuudet on esitetty taulukossa 18. Muodostuneet haihtuvat hapot koostuvat pääosin etikkahaposta, muurahaishapon määrän jääden verrattain vähäiseksi (johtuen todennäköisesti suhteellisen miedoista esikäsitteilyolosuhteista). Tulosten perusteella voidaan myös yleisesti havaita haihtuvien happojen muodostumisen (pääosin) tehostuvan alkaliannoksen, lämpötilan ja/tai käsitteilyajan kasvaessa, eli olosuhteiden muuttuessa ns. ”ankarammiksi”. Esikäsitteilyolosuhteiden vaikutuksia happojen muodostumiseen on myös havainnollistettu kuvissa 60–62.

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:n lisääminen esikäsitteilyyn näyttäisi vaikuttavan eri tavoin muurahaishapon muodostumiseen, ja näin ollen myös haihtuvien happojen kokonaismäärään (kuva 60). Siinä missä H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:n käyttäminen näyttää tehostavan merkittävästi muurahaishapon muodostumista kaikissa käsitteilyolosuhteissa (kuvat 61a ja 61b), useimmissa käsitteilyolosuhteissa H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:n hyödyntäminen johtaa päinvastaiseen vaikutukseen etikkahapon osalta. AHP-käsitteilyssä alkalimäärän nostaminen, varsinkin 4 %:sta 6 %:een, näyttää tehostavan etikkahapon muodostumista selvästi referenssejä enemmän (kuva 62a). Lämpötilan nostamisen vaikutukset ovat puolestaan hillitympiä eivätkä yhtä

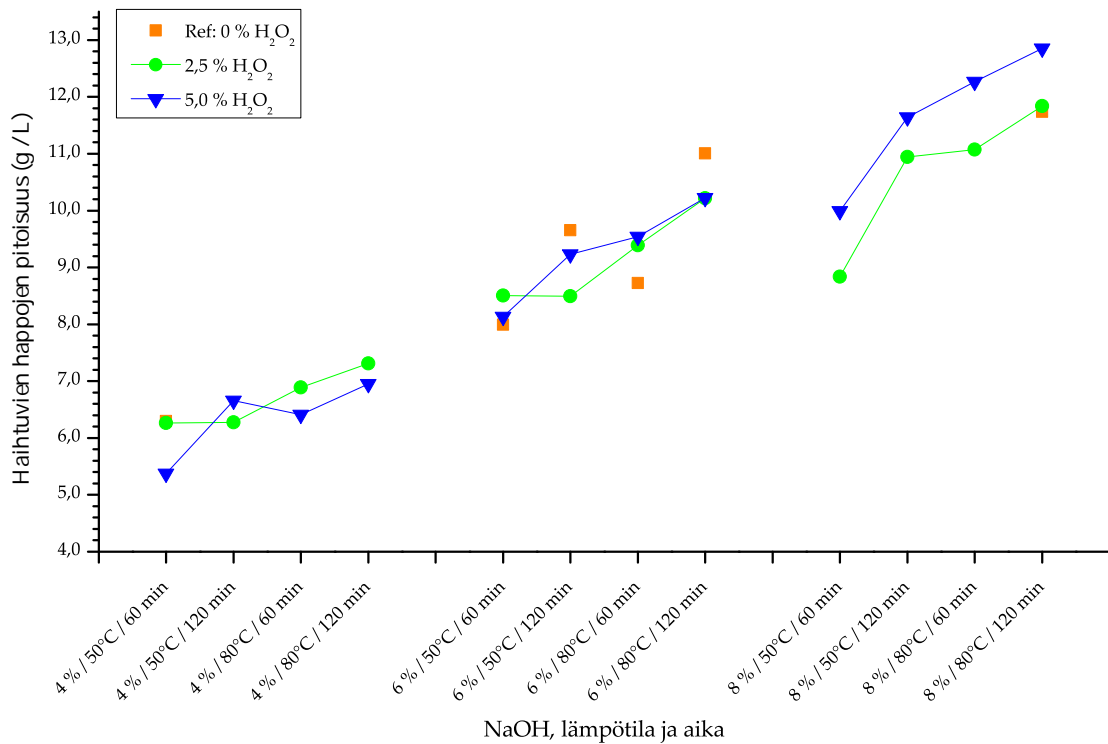
Taulukko 18. Esikäsitteilyissä muodostuneiden haihtuvien happojen pitoisuudet (g/L)

Lämpötila (°C)	50						80					
	60			120			60			120		
Aika (min)	4	6	8	4	6	8	4	6	8	4	6	8
Alkaliannos (%)	4	6	8	4	6	8	4	6	8	4	6	8
<b>Muurahaishappo</b>												
Ref	0,14	0,22	- <sup>a</sup>	-	0,18	-	-	0,39	-	-	0,59	0,75
2,5 % H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0,71	0,83	0,87	0,72	0,80	1,00	0,76	0,93	1,05	0,79	0,98	1,20
5,0 % H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0,70	0,95	1,12	0,78	1,04	1,28	0,80	0,98	1,28	0,80	1,10	1,36
<b>Etikkahappo</b>												
Ref	6,16	7,77	-	-	9,47	-	-	8,33	-	-	10,41	10,99
2,5 % H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	5,56	7,67	7,97	5,56	7,70	9,94	6,13	8,46	10,02	6,52	9,24	10,64
5,0 % H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	4,67	7,18	8,87	5,88	8,19	10,36	5,62	8,56	10,99	6,15	9,12	11,49
<b>Yhteensä</b>												
Ref	6,30	7,99	-	-	9,65	-	-	8,72	-	-	11,01	11,74
2,5 % H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	6,26	8,50	8,83	6,27	8,49	10,94	6,89	9,39	11,07	7,31	10,22	11,84
5,0 % H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	5,37	8,13	9,99	6,66	9,23	11,64	6,41	9,54	12,27	6,95	10,22	12,85

<sup>a</sup> Ei määritetty.

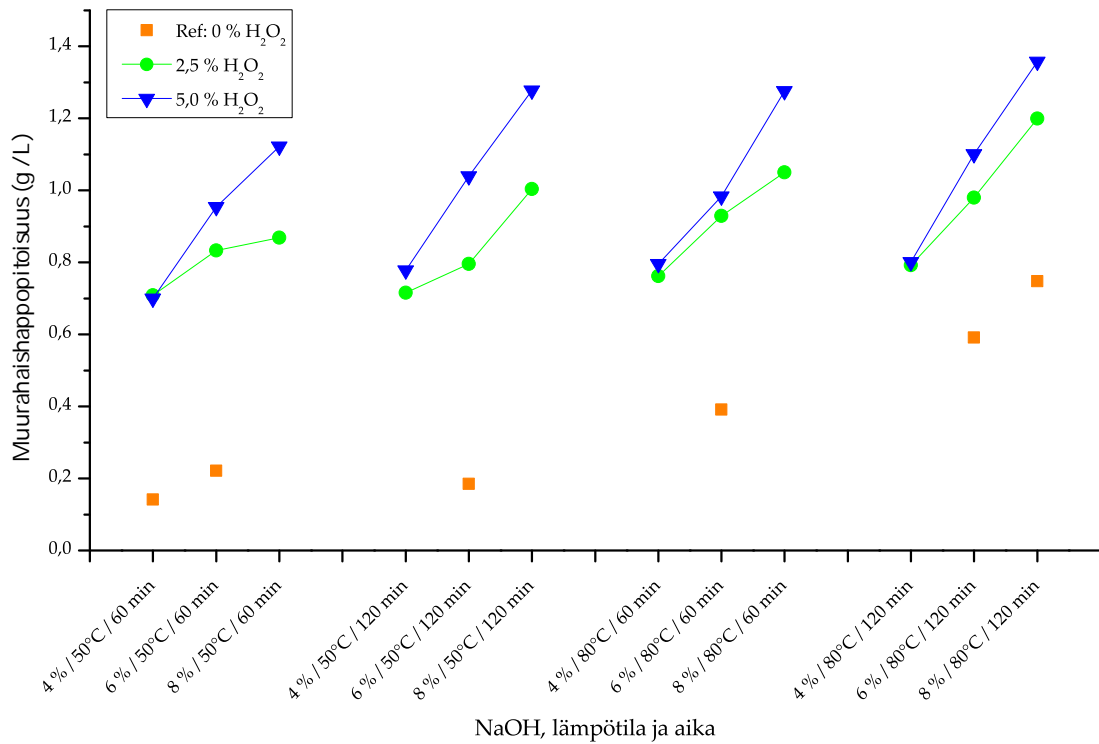


(a) Alkaliannoksen vaikutus.

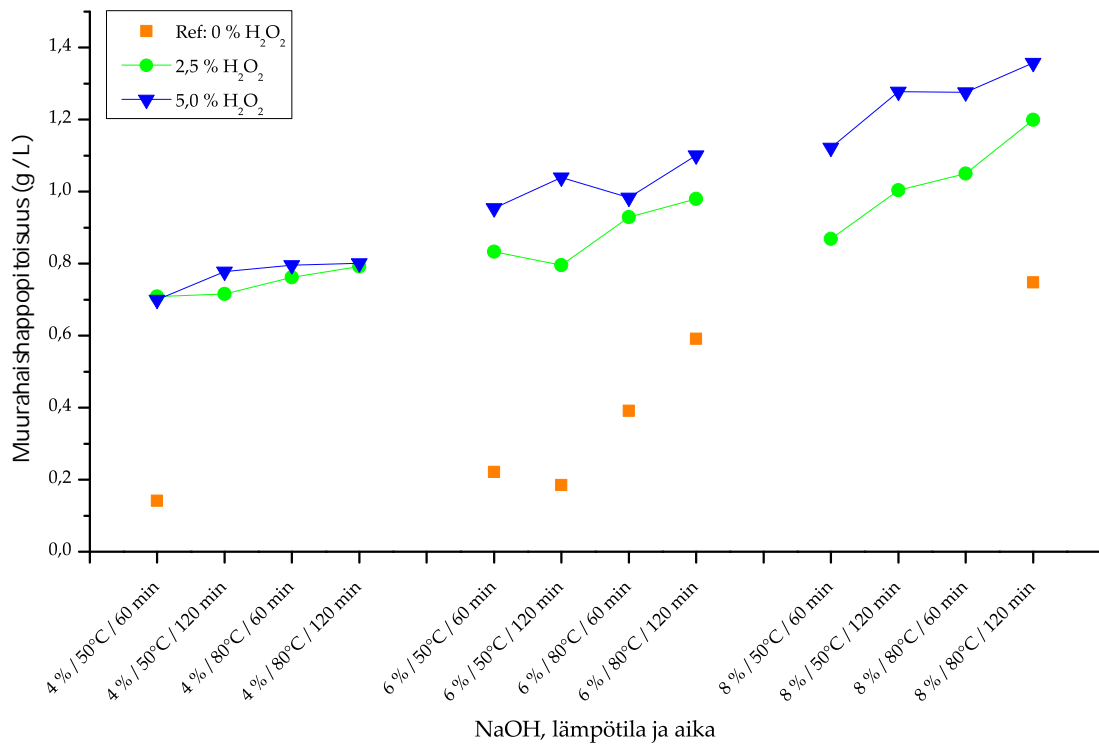


(b) Lämpötilan ja käsittelyajan vaikutus.

Kuva 60. Esikäsittelyolosuhteiden vaikutuksia haihtuvien happojen pitoisuuteen hydrolysaatissa.

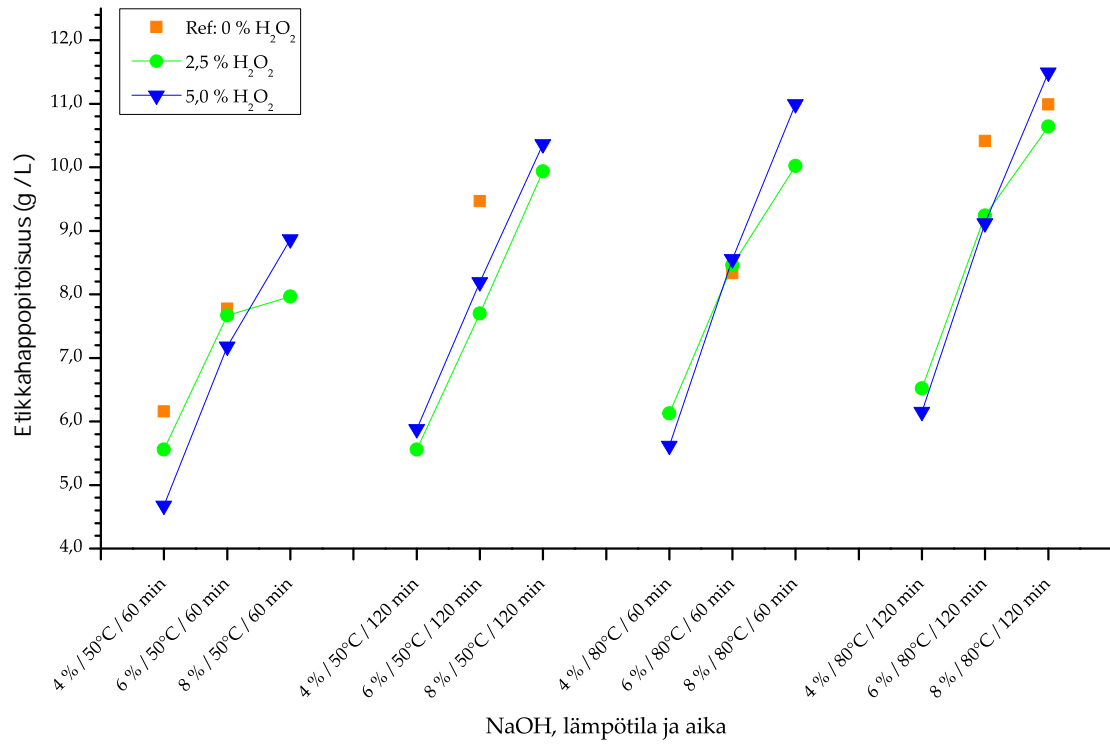


(a) Alkaliannoksen vaikutus.

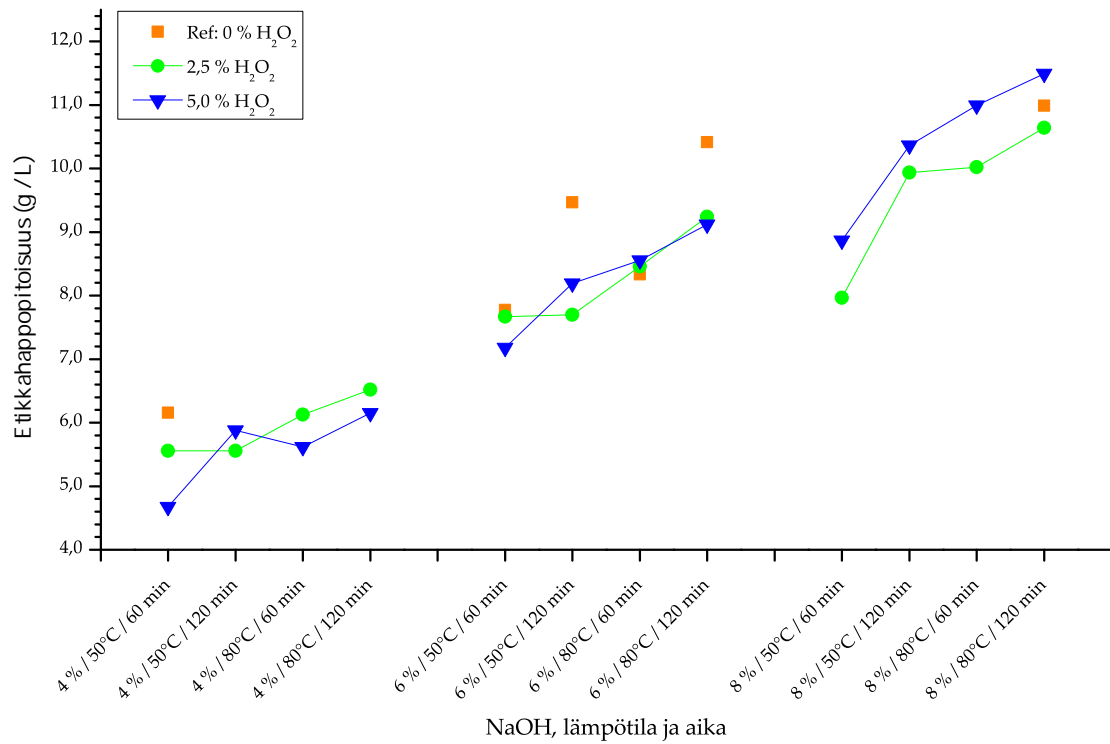


(b) Lämpötilan ja käsittelyajan vaikutus.

Kuva 61. Hydrolysaatin muurahaishappopitoisuus erilaisissa esikäsittelyolosuhteissa.



(a) Alkaliannoksen vaikutus.



(b) Lämpötilan ja käsittelyajan vaikutus.

Kuva 62. Hydrolysaatin etikkahappopitoisuus erilaisissa esikäsittelyolosuhteissa.

merkittävää eroa vaikutuksissa AHP- ja referenssihydrolysaattien välillä ole nähtävissä (kuva 62b). Käsittelyajan vaikutukset (kuva 62b) näyttäisivät jäävän suhteellisen vähäiseksi AHP-esikäsitelyissä, lukuunottamatta esikäsitelyä 8 %:n alkaliannoksella 50 °C:n lämpötilassa, jolloin pidempi käsittelyaika tehostaa selvästi etikkahapon muodostumista. Tilanne on kuitenkin toisin referenssikäsittelyissä, joissa käsittelyajan pidentäminen näyttäisi tehostavan etikkahapon muodostumista, eritoten 50 °C:n lämpötilassa. Etikkahappoa vaikuttaisi muodostuvan H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:a sisältävissä käsittelyissä referenssejä enemmän ainoastaan 6 %/50 °C/60 min esikäsitelyssä kummallakin H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-määrällä, sekä 8 %/80 °C/120 min AHP-5,0 %-esikäsitelyssä (sekä trendin perusteella todennäköisesti myös 8 %:ssa alkalikäsitelyssä lämpötilan ja käsittelyajan ollessa 80 °C:ta ja 60 minuuttia).

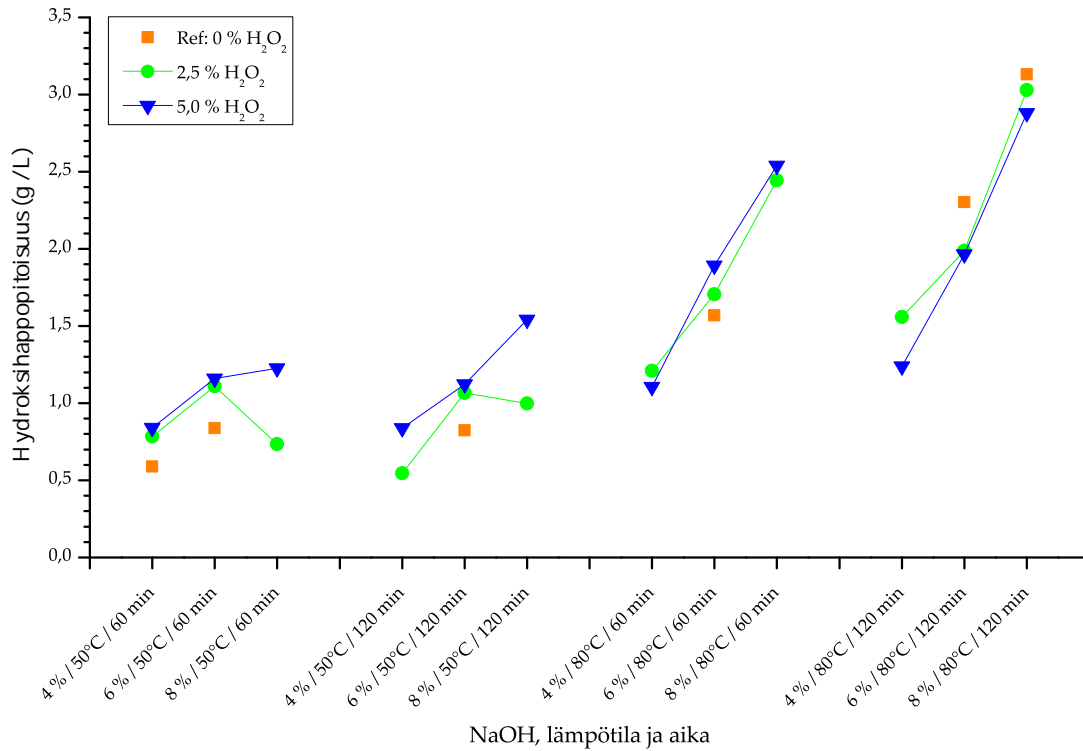
AHP-esikäsitelyissä H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-määrän vaikutus korostuu muurahaishapon muodostuksessa alkalimäärän noustessa. Siinä missä erot ovat varsin olemattomat 4 %:n alkaliannoksella, ne selkeytyvät alkalimäärän kasvaessa, jolloin muurahaishappoa muodostuu AHP-5,0-esikäsitelyjen seurauksena AHP-2,5-esikäsitelyjä enemmän. Lämpötilan ja käsittelyajan vaikutukset eri H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-määrillä jäävät varsin mitättömiksi.

Lämpötilan ja käsittelyajan vaikutusten jääden verrattain vähäiseksi eri H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-määrien välillä, alkaliannoksen nostaminen vaikuttaisi suosivan etikkahapon muodostumista H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-määrän ollessa suurempi. Tulosten perusteella etikkahappoa muodostuu AHP-2,5 %-esikäsitelyissä vähemmän kuin AHP-5,0 %-esikäsitelyissä, kun käsittely toteutetaan 4 %:n alkaliannoksella, tilanteen tasoittuessa alkaliannoksen noustessa 6 %:iin ja muuttuessa päinvastaiseksi alkaliannoksen noustessa 8 %:iin.

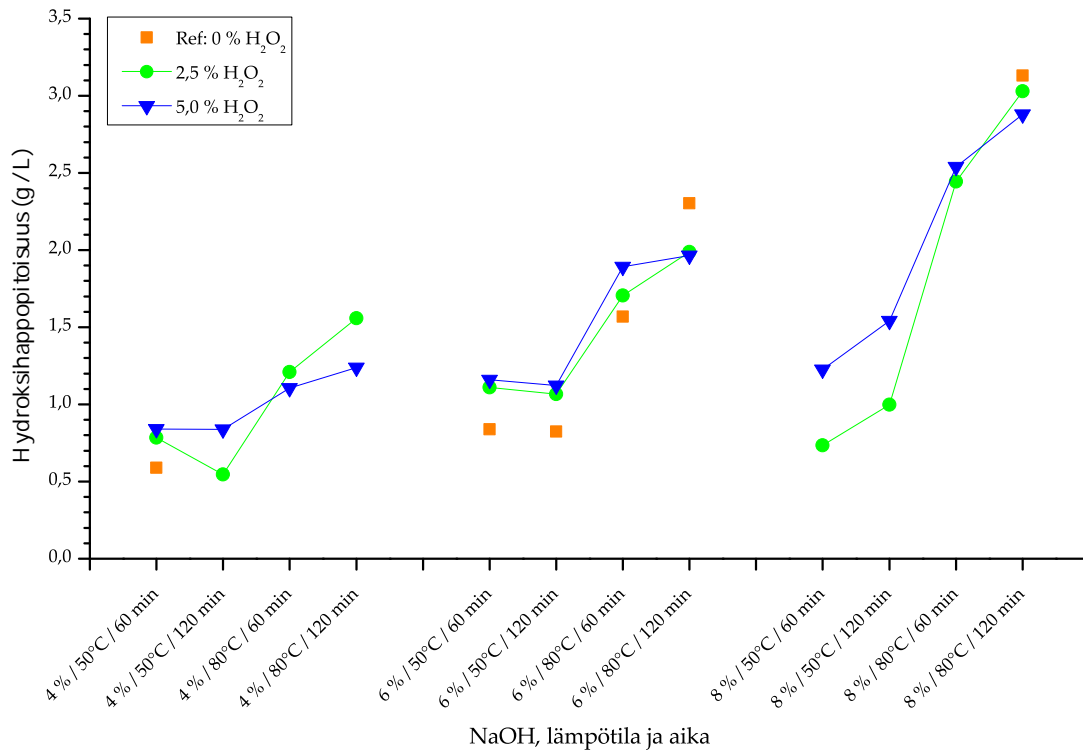
#### 5.3.1.4 Hydroksihapot

Hydroksihappojen tunnistamiseen käytetyt GC/MS-kromatogrammit ovat esitetty liitteessä II (s. 166). Niiden avulla määritetyt hydrolysaattien hydroksihapot, ja niiden pitoisuudet, ovat esillä liitteessä III (s. 168). Esikäsitelyolosuhteiden vaikutuksia hydroksihappojen muodostumiseen on havainnollistettu kuvissa 63–65. Saatujen tuloksien perusteella, vähiten hydroksihappoja muodostuu 4 %/50 °C/120 min/2,5 %- ja eniten 8 %/80 °C/120 min/0 %-esikäsitelyssä. Haihtuviin happoihin verrattuna hydroksihappoja muodostuu esikäsitelyn yhteydessä selvästi vähemmän.

Muodostuneet hydroksihapot ovat pääosin monokarboksyylihappoja, dikarboksyylihappojen osuuden jäädessä verrattain vähäiseksi. Hydroksihappojen, niin hydroksimono- kuin dikarboksyylihappojenkin, muodostuminen noudattaa pääosin samaa kaavaa kuin haihtuvien happojen kohdalla – alkaliannoksen (kuvat 63a, 64a ja 65a), lämpötilan ja/tai käsittelyajan (kuvat 63b, 64b ja 65b) kasvaessa happoja muodostuu enemmän. Esikäsitelyn alkaliannos ja lämpötila näyttäisivät tulosten perusteella vai-



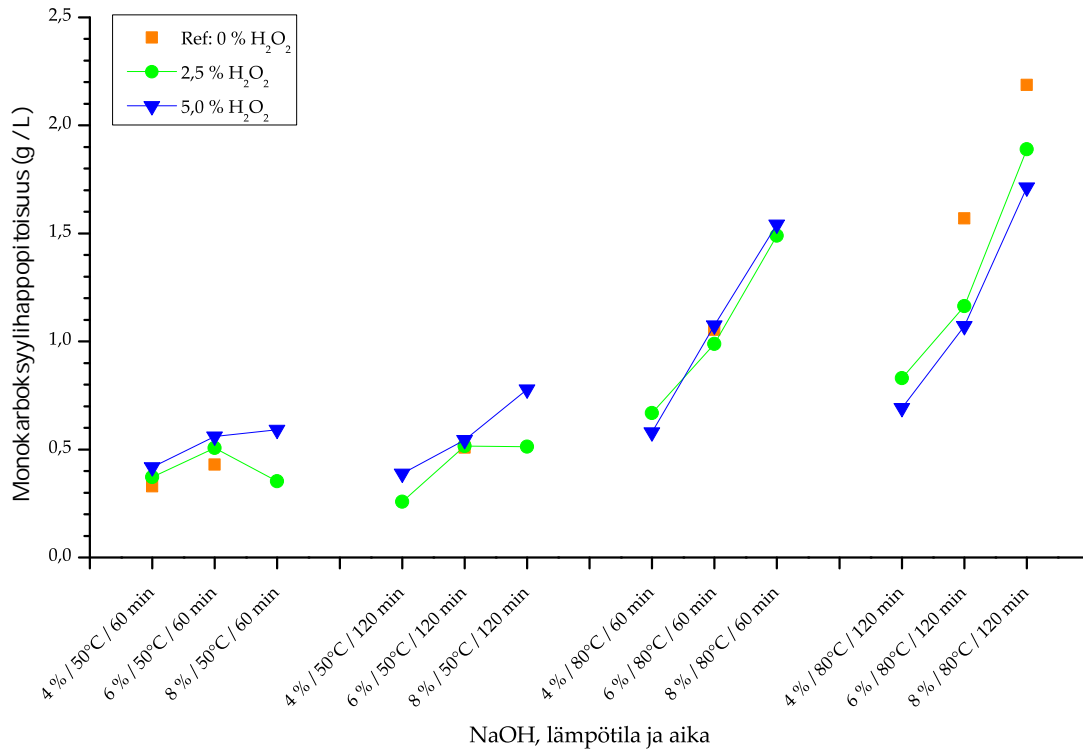
(a) Alkaliannoksen vaikutus.



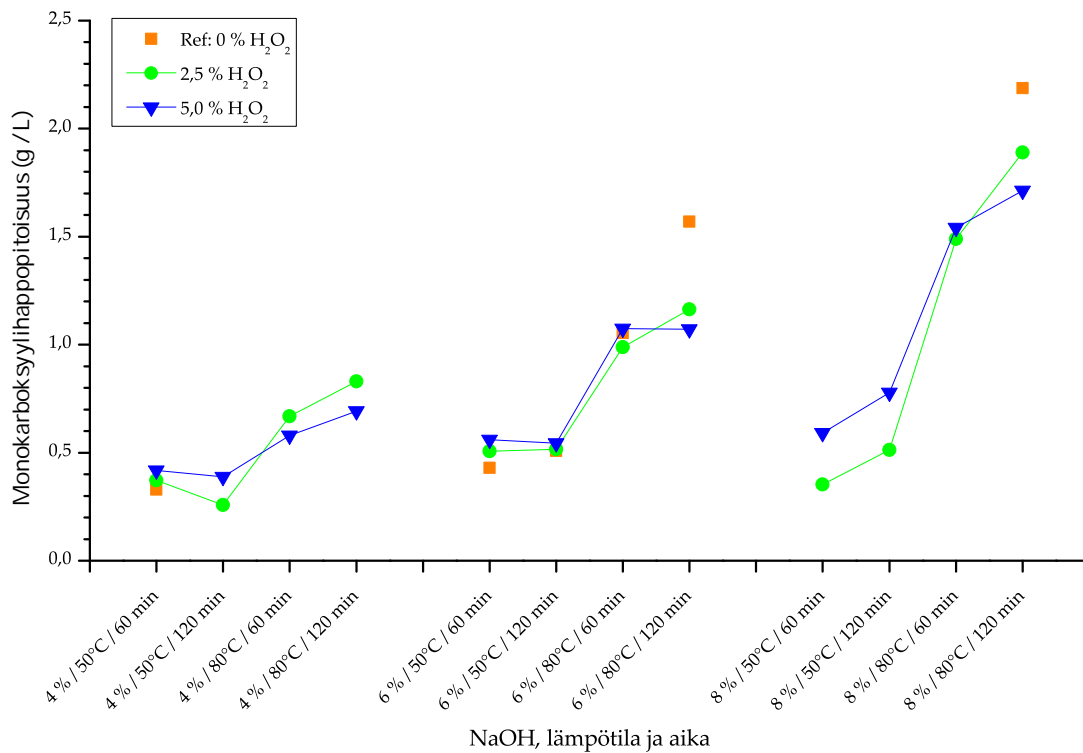
(b) Lämpötilan ja käsittelyajan vaikutus.

Kuva 63. Hydrolysaatin hydroksihappopitoisuus erilaisissa esikäsittelyolosuhteissa.



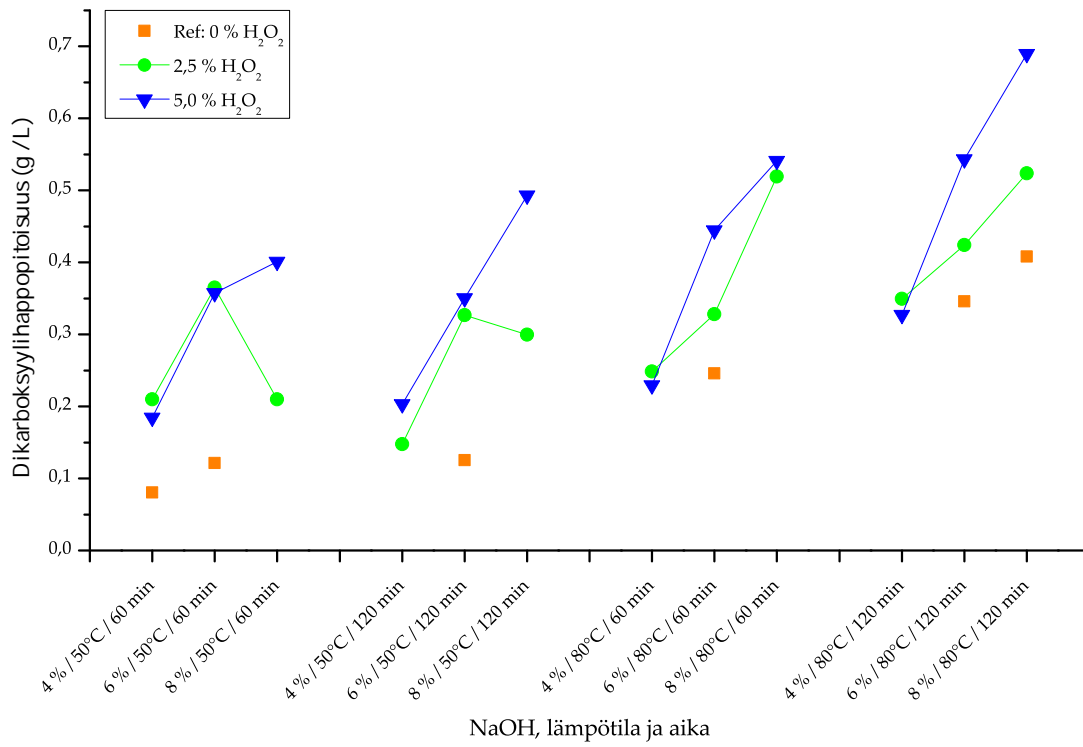


(a) Alkaliannoksen vaikutus.

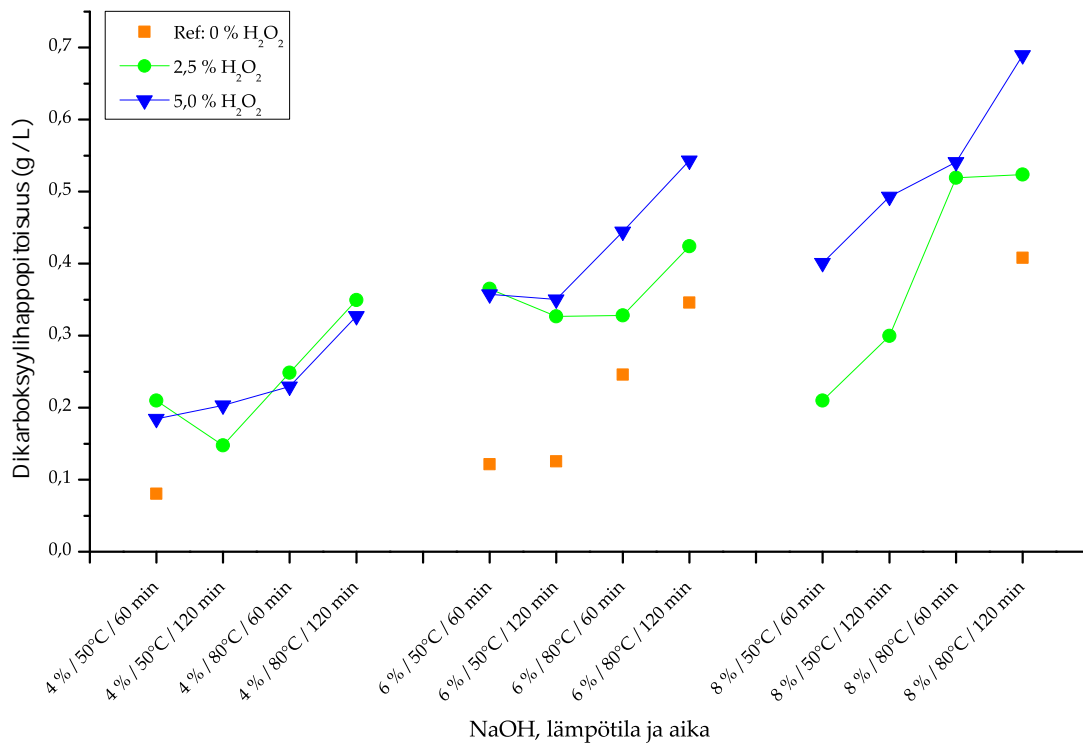


(b) Lämpötilan ja käsittelyajan vaikutus.

Kuva 64. Esikäsittelyolosuhteiden vaikutuksia hydrolysaatin hydroksimonokarbonsyylihappopitoisuuteen.



(a) Alkaliannoksen vaikutus.



(b) Lämpötilan ja käsittelyajan vaikutus.

Kuva 65. Esikäsittelyolosuhteiden vaikutuksia hydrolysaatin hydroksidikarboksyylihappopitoisuuteen.

kuttavan eniten hydroksihappojen muodostumiseen, käsittelyajan vaikutuksen jäädessä verrattain vähäiseksi tai jopa olemattomaksi. Edellä mainitut parametrit, varsinkin alkaliannos ja lämpötila, näyttäisivät vaikuttavan synergisesti hydroksihappojen muodostumiseen – alkaliannoksen nostaminen tehostaa hydroksihappojen muodostumista enemmän lämpötilan ollessa korkeampi (80 °C), ja päinvastoin. Edellisen lisäksi käsittelyajan merkitys hydroksihappojen määrän kasvuun on merkittävämpää alkaliannoksen ollessa suurempi (8 %). Pienehkön poikkeuksen edellä mainittuun trendiin, varsinkin dikarboksyylihappojen tapauksessa, muodostavat AHP-2,5 %-esikäsittelyssä alkaliannoksen nostaminen 6 %:sta 8 %:iin 50 °C:n lämpötilassa, joista 120 minuuttia kestäneeseen käsittelyyn kannattaa kuitenkin suhtautua pienellä varauksella, ajohetkellä GC-laitteistossa olleista epäpuhtauksista ja sen kromatogrammiin aiheuttavista seuruksista johtuen.

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:n lisääminen esikäsittelyyn vaikuttaa eri tavoin hydroksimono- ja dikarboksyylihappojen muodostumiseen. Referensseihin verrattuna AHP-esikäsittely vaikuttaisi hillitsevän monokarboksyylihappojen muodostumista lämpötilan ollessa korkeampi ja käsittelyajan pidempi (80 °C/120 min), kun taas muissa olosuhteissa tapahtuvan AHP-esikäsittelyn vaikutukset monokarboksyylihappojen muodostumiseen ovat melko olemattomat tai jopa päinvastaiset (50 °C/60 min). Dikarboksyylihappojen kohdalla tilanne on kuitenkin päinvastainen, ja H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> näyttääkin tehostavan niiden muodostumista moninkertaisesti varsinkin 50 °C-asteisissa AHP-käsittelyissä, edellä mainitun vaikutuksen kuitenkin jossain määrin heikentyessä lämpötilan noustessa 80 °C:seen. Tämän lisäksi tarkasteltaessa kaikkia AHP-esikäsittelyssä muodostuvia hydroksihappoja, niin mono- ja dikarboksyylihappoja kuin tunnistamattomiakin, ja vertaamalla niiden pitoisuutta referensseihin, huomataan hydroksihappoja muodostuvan kokonaisuudessaan referenssejä enemmän kaikissa muissa paitsi 80 °C/120 min esikäsittelyissä.

Esikäsittelyissä muodostuneet monokarboksyylihapot näyttäisivät koostuvan (keskimäärin) enimmäkseen glykolihaposta, β-glukoisosakkariinihaposta, glyseriinihaposta sekä 3-hydroksipropaanihaposta, joiden lisäksi myös joidenkin muiden, kuten esimerkiksi ksyloisosakkariini- ja 3-deoksi-treo-pentoni-hapon, pitoisuudet ja niiden suhteelliset osuudet kasvavat lämpötilan noustessa ja käsittelyajan pitkeytyessä. Dikarboksyylihapot koostuvat puolestaan enimmäkseen oksaali- ja omenahaposta sekä myös vähäisemmissä määrin meripihka- ja tartronihaposta, jonka lisäksi korkeammassa lämpötilassa esiintyy jossain määrin myös glukoisosakkariino- ja 2-hydroksiglutaarihappoa. Tuloksien perusteella H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ja sen määrä vaikuttaa erilaisin tavoin monien hydroksihappojen muodostumiseen, ja näin ollen myös näiden suhteelliseen jakaumaan. Esimerkiksi glykoli-, 3-hydroksipropaani-, glyseriini- ja 2-deoksitetronihappojen suhteelliset osuudet näyttäisivät kasvavan H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-määrän lisääntyessä, kun taas muun muassa β-glukoisosakkariini-, 3,4-dideoksipentoni- ja maitohapon kohdalla H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-määrän

nostaminen 5 %:iin johtaa suhteellisen osuuden pienenemiseen. Hydroksihappojen suhteellisia osuuksia on esitetty tarkemmin liittäessä III (s. 169).

### 5.3.2 Soodakeiton mustalipeät

#### 5.3.2.1 Ligniipitoisuus

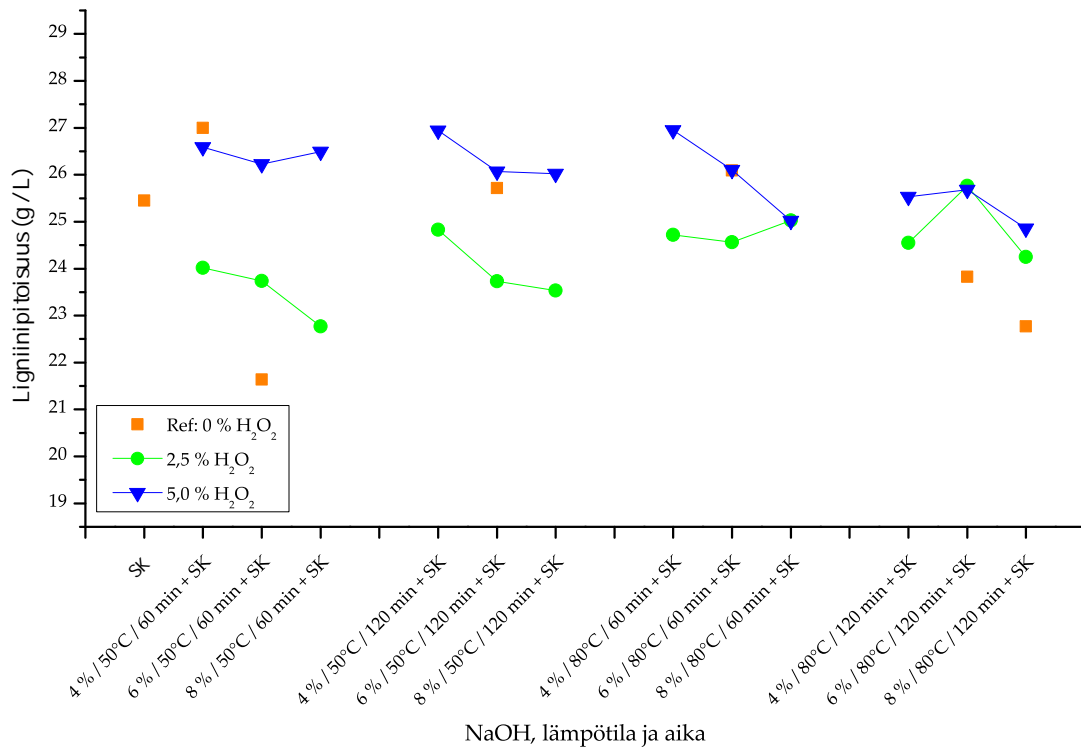
Analysoitujen mustalipeänäytteiden ligniipitoisuudet on esitetty taulukossa 19, jonka lisäksi soodakeittoa edeltävien esikäsitteilyjen ja niiden olosuhteiden vaikutuksia mustalipeiden ligniipitoisuuksiin on havainnollistettu kuvassa 66. Tulosten perusteella esikäsitteilyillä vaikuttaisi yleisesti ottaen olevan suuri merkitys soodakeiton jälkeisen mustalipeän ligniipitoisuuteen ja näin ollen todennäköisesti myös soodakeiton yhteydessä liukenevan ligniinin määrään. Esikäsitteilyjen merkitys, suuntaan tai toiseen, riippuu niin läsnäolevasta H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:sta kuin muistakin esikäsitteilyparametreista. Mustalipeän ligniipitoisuus vaikuttaisi olevan pienin ja suurin 6 %/50 °C/60 min/0 %- ja 4 %/50 °C/60 min/0 %-esikäsitteilyjen seurauksena, vastaavassa järjestyksessä.

Esikäsitteilyssä käytettävän alkaliannoksen nostaminen vaikuttaisi keskimäärin vähentävän mustalipeän ligniipitoisuutta, mutta joissakin tapauksissa (joillakin parametrien arvoilla) ei ole kuitenkaan havaittavissa merkittäviä muutoksia tai ne ovat jokseen-

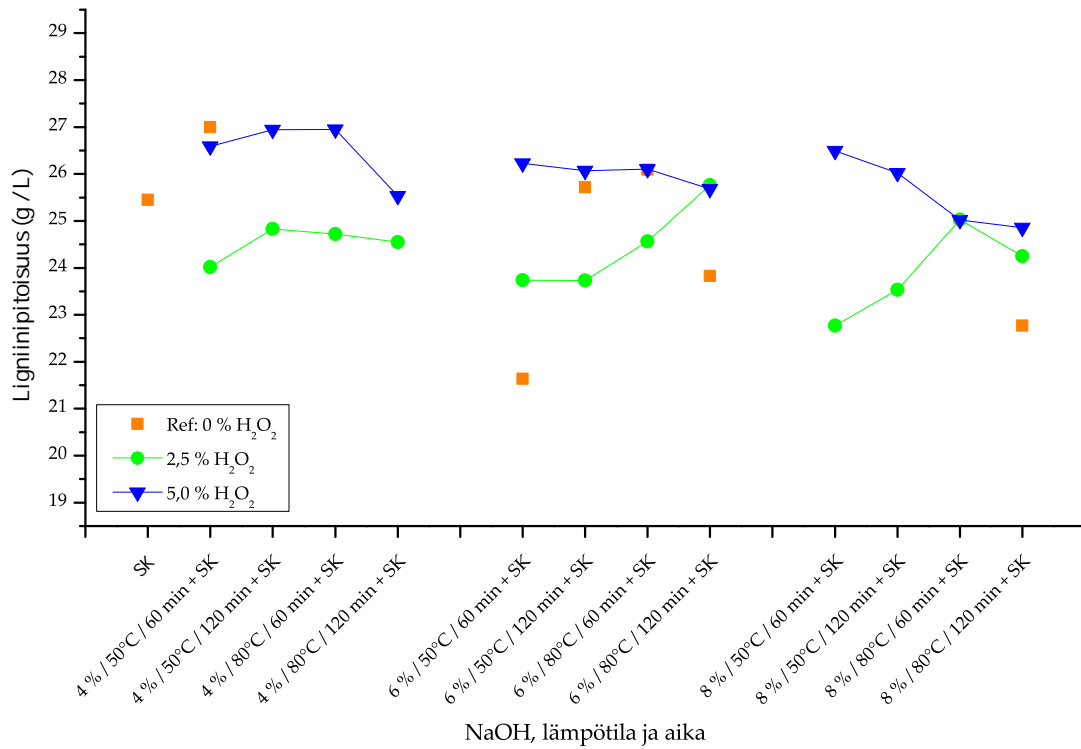
Taulukko 19. Soodakeiton jälkeisten mustalipeiden ligniipitoisuudet (g/L)

Lämpötila (°C)	50						
	60			120			
Aika (min)	60			120			
Alkaliannos (%)	4	6	8	4	6	8	
Soodakeitto	20 % NaOH/170 °C/100 min						
Ref	25,45	27,00	21,64	- <sup>a</sup>	-	25,71	-
2,5 % H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	-	24,01	23,74	22,77	24,83	23,73	23,53
5,0 % H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	-	26,59	26,22	26,49	26,94	26,07	26,02
Lämpötila (°C)	80						
	60			120			
Aika (min)	60			120			
Alkaliannos (%)	4	6	8	4	6	8	
Soodakeitto	20 % NaOH/170 °C/100 min						
Ref	25,45	-	26,09	-	-	23,83	22,77
2,5 % H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	-	24,72	24,56	25,03	24,55	25,76	24,25
5,0 % H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	-	26,95	26,11	25,02	25,53	25,68	24,86

<sup>a</sup> Ei määritetty.



(a) Alkaliannoksen vaikutus.



(b) Lämpötilan ja käsittelyajan vaikutus.

Kuva 66. Ligniinipitoisuudet soodakeiton jälkeen.

kin päinvastaisia (kuva 66a). Lämpötilan ja käsittelyajan kasvattaminen AHP-5,0 %-esikäsitelyissä näyttäisi keskimäärin laskevan mustalipeän ligniinipitoisuutta, vaikutuksen ollessa kutakuinkin päinvastainen AHP-2,5 %-esikäsitelyissä (kuva 66b).

Tulosten perusteella  $H_2O_2$ :lla näyttäisi olevan suuri merkitys mustalipeän ligniinipitoisuuteen. Esikäsitelyihin soodakeittoreferensseihin verrattuna AHP-esikäsitelyn vaikutukset mustalipeän ligniinipitoisuuteen vaihtelevat niin esikäsitelyolosuhteiden kuin  $H_2O_2$ -määränkin muuttuessa. Esimerkiksi siinä missä AHP-esikäsitelyjen mustalipeän ligniinipitoisuus näyttäisi olevan referenssiä pienempi 4 %/50 °C/60 min esikäsitelyn seurauksena, tilanne on päinvastainen alkaliannoksen ollessa 6 %, ja tämän lisäksi myös 6 %:n ja 8 %:n alkaliannoksella toteutetuilla 80 °C/120 min esikäsitelyillä. AHP-5,0 %-esikäsitelyjen seurauksena mustalipeän ligniinipitoisuudet vaikuttaisivat olevan keskimäärin sekä referenssi- että AHP-2,5 %-esikäsitelyjä suurempia, esikäsittelemättömän soodakeiton mustalipeäreferenssin lisäksi. AHP-2,5 %-esikäsitelyjen seurauksena soodakeiton mustalipeän ligniinipitoisuus on taas lähes poikkeuksetta esikäsittelemätöntä referenssiä pienempi. Esikäsitelyihin referensseihin verrattuna tilanne monimutkaistuu riippuen tällöin paljolti esikäsitelyn muista olosuhteista. Esimerkiksi AHP-2,5 %-esikäsitelyjen seurauksena mustalipeän ligniinipitoisuus on referenssejä pienempi 50 °C/120 min ja 80 °C/60 min käsittelyissä 6 %:n alkaliannoksella, kun taas tilanne on päinvastainen 80 °C/120 min käsittelyissä 6 %:n ja 8 %:n alkaliannoksella. AHP-5,0 %-esikäsitelyjen seurauksena mustalipeän ligniinipitoisuus on yleisesti vastaavia AHP-2,5 %-esikäsitelyjä suurempia, niiden välisten erojen kuitenkin kaventuessa käsittelyolosuhteiden muuttuessa ”ankarammiksi”.

Erot mustalipeiden ligniinipitoisuuksissa vaihtelevat merkittävästi erilaisten esikäsitelyjen jälkeisten mustalipeiden, kuin myös esikäsittelemättömän soodakeiton mustalipeänkin, välillä. Täysin varmaa syytä tähän ei voida tehtyjen kokeiden perusteella sanoa, mutta voidaan arvella erojen aiheutuvan esimerkiksi esikäsitelyjen aikaansaamista muutoksista ligniinin liukenemisen tehokkuuteen, ligniinin poistumisesta esikäsitelyvaiheessa tai/ja ligniinin hajoamisesta käsittelyjen yhteisvaikutusten seurauksena.

### 5.3.2.2 Ligniinin painokeskimääräinen moolimassa ja polydispersiteetti

Soodakeiton jälkeisten mustalipeänäytteiden ligniinien  $\bar{M}_w$ :t on esitetty taulukossa 20 ja soodakeittoa edeltävien esikäsitelyjen vaikutuksia kuvassa 67. Tuloksista nähdään selvästi soodakeittoa edeltävien esikäsitelyjen vaikutus, niiden laskiessa mustalipeän ligniinin  $\bar{M}_w$ :aa merkittävästi. Soodakeiton jälkeisten mustalipeiden ligniinit ovat keskimäärin suurikokoisimpia 4 %/50 °C/60 min/0 % esikäsitelyn seurauksena ja pienimpiä puolestaan 8 %/50 °C/60 min/2,5 % esikäsitelyn jälkeen, esikäsittelemätöntä

Taulukko 20. Ligniiniin painokeskimääräiset moolimassat soodakeiton jälkeisissä mustalipeissä (g/mol)

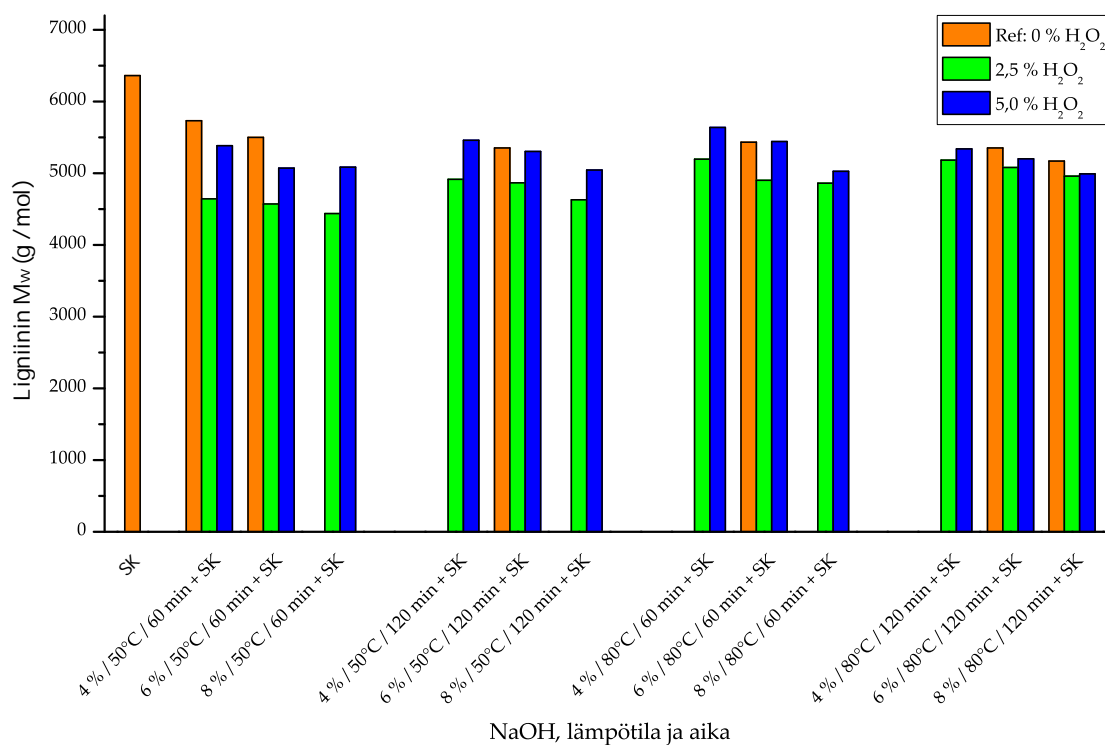
Lämpötila (°C)	50						
Aika (min)	60			120			
Alkaliannos (%)	4	6	8	4	6	8	
Soodakeitto	20 % NaOH/170 °C/100 min						
Ref	6360	5730	5500	- <sup>a</sup>	-	5350	-
2,5 % H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	-	4640	4570	4440	4910	4870	4630
5,0 % H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	-	5380	5070	5080	5460	5300	5050
Lämpötila (°C)	80						
Aika (min)	60			120			
Alkaliannos (%)	4	6	8	4	6	8	
Soodakeitto	20 % NaOH/170 °C/100 min						
Ref	6360	-	5430	-	-	5350	5170
2,5 % H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	-	5200	4900	4860	5180	5080	4960
5,0 % H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	-	5640	5440	5030	5340	5200	4990

<sup>a</sup> Ei määritetty.

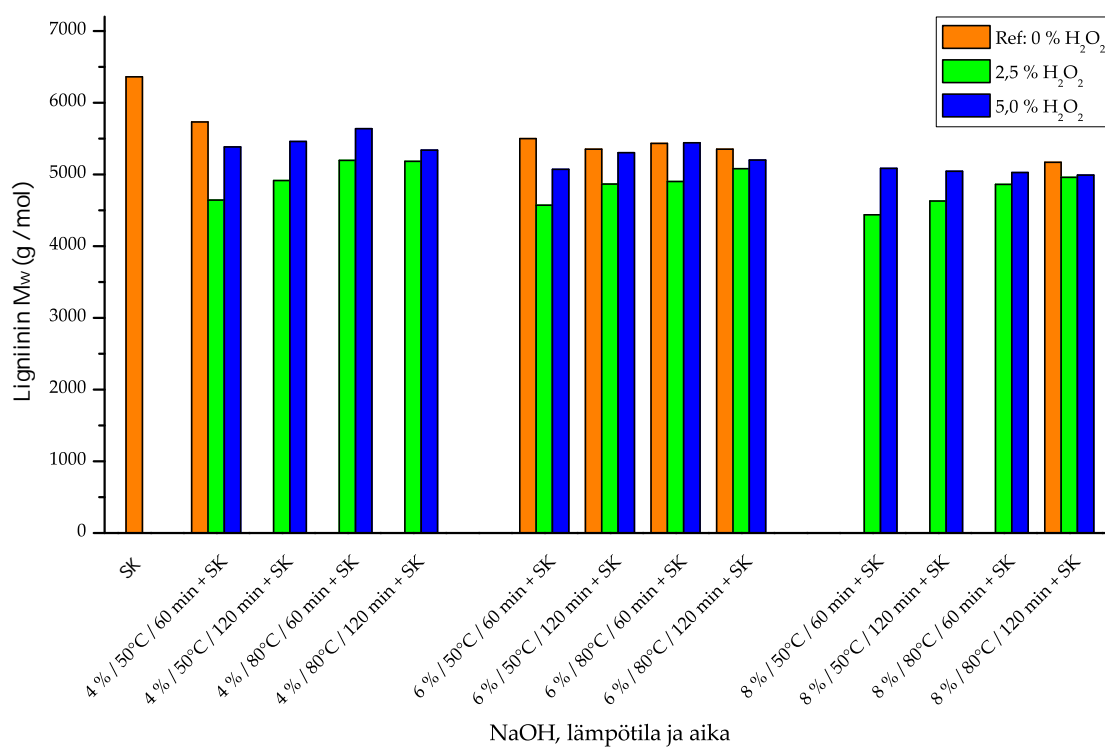
referenssiä lukuunottamatta. Esikäsitteilyjen hydrolysaatteihin verrattuna soodakeiton jälkeisten mustalipeiden  $\overline{M}_w$ -arvot ovat lähes poikkeuksetta suuremmat.

Mustalipeän ligniiniin  $\overline{M}_w$  vaikuttaisi laskevan soodakeittoa edeltävän esikäsitteilyn alkaliannoksen lisääntyessä (kuva 67a), niin AHP- kuin referenssiesikäsitteilyissäkin. Lämpötilan ja käsitteilyajan vaikutukset näyttäisivät puolestaan riippuvan pääosin esikäsitteilyssä läsnäolevasta H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:sta ja sen määrästä, mutta kuitenkin myös joissain määrin alkaliannoksesta (kuva 67b).

Soodakeittoa edeltävien AHP-2,5 %-esikäsitteilyjen seurauksena mustalipeän ligniiniin  $\overline{M}_w$  näyttäisi kasvavan melko tasaisesti esikäsitteilyissä käytetyn lämpötilan noustessa ja/tai käsitteilyajan pidentyessä alkaliannoksesta riippumatta, kun taas AHP-5,0 %-esikäsitteilyissä lämpötilan ja/tai käsitteilyajan aikaansaamat vaikutukset näyttäisivät riippuvan jokseenkin myös alkaliannoksesta. Esimerkiksi 4 %:n ja 6 %:n alkalinnoksilla toteutettujen AHP-5,0 %-esikäsitteilyjen seurauksena, mustalipeän ligniiniin  $\overline{M}_w$ :t vaikuttaisivat kasvavan melko tasaisesti esikäsitteilyajan pidentyessä 50 °C:n lämpötilassa, ja kasvavan edelleen lämpötilan noustessa 80 °C:seen, jonka jälkeen  $\overline{M}_w$ -arvot kuitenkin laskevat käsitteilyajan pidentyessä. 8 %:n alkaliannoksella tilanne on kuitenkin päinvastainen, jolloin  $\overline{M}_w$ -arvot näyttäisivät laskevan sekä lämpötilan noustessa



(a) Alkaliannoksen vaikutus.



(b) Lämpötilan ja käsittelyajan vaikutus.

Kuva 67. Erilaisten esikäsittelyolosuhteiden vaikutuksia soodakeiton jälkeisten ligniiniinien  $\overline{M}_w$ :aan.



että käsittelyajan pidentyessä. Esikäsittelyn lämpötilan vaikutus soodakeiton jälkeisen mustalipeän ligniinien  $\overline{M}_w$ -arvoihin näyttäisi olevan käsittelyaikaa merkittävämpi AHP-esikäsittelyjen yhteydessä. Ilman  $H_2O_2$ :a esikäsittelyn lämpötilan ja käsittelyajan vaikutukset soodakeiton jälkeisten ligniinien  $\overline{M}_w$ :aan vaikuttavat olevan AHP-esikäsittelyihin verrattuna vähäisemmät,  $\overline{M}_w$ :n laskiessa jonkin verran pääasiassa käsittelyajan kasvaessa, mutta kuitenkin myös hieman lämpötilan noustessa.

$H_2O_2$ :n lisäämisellä soodakeittoa edeltävään esikäsittelyyn vaikuttaisi olevan suuri merkitys mustalipeän ligniinien  $\overline{M}_w$ :aan. Referensseihin verrattuna AHP-esikäsittelyt näyttäisivät pääosin laskevan mustalipeän  $\overline{M}_w$ :aa esikäsittelyolosuhteista ja  $H_2O_2$ -määrästä riippuen. AHP- ja referenssiesikäsittelyjen väliset erot ovat keskimäärin merkittävämpiä esikäsittelyjen tapahtuessa "miedommissa" olosuhteissa. AHP-2,5 %-esikäsittelyjen seurauksena soodakeiton mustalipeiden ligniinien  $\overline{M}_w$ :t ovat (melko) selkeästi pienemmät kuin AHP-5,0 %-esikäsittelyjen jälkeen vastaavissa olosuhteissa. Käsittelyolosuhteiden muuttuessa "ankarammiksi" nämä erot kuitenkin tasoittuvat, ja muuttuvat mahdollisesti jopa päinvastaiseksi (8 %/80 °C/60 min).

Taulukossa 21 on esitetty soodakeiton jälkeisten ligniinien polydispersiteettejä. Tämän lisäksi erilaisten esikäsittelyjen vaikutuksia polydispersiteetteihin on havainnollistettu kuvan 68 avulla. Tuloksien perusteella voidaan havaita esikäsittelyn alkaliannoksen määrän vaikuttavan melko suoraviivaisesti polydispersiteettiin AHP-2,5 %-esikäsittelyissä, joissa polydispersiteetit pääosin laskevat alkaliannoksen lisääntyessä. AHP-5,0 %-esikäsittelyissä alkalimäärän vaikutukset polydispersiteetteihin näyttäisivät kuitenkin olevan riippuvaisempia myös lämpötilasta ja käsittelyajasta. Esikäsittelyjen hydrolysaatteihin verrattuna soodakeiton jälkeisten mustalipeiden ligniinien polydispersiteettiarvot ovat suurempia.

Soodakeittoa edeltävään esikäsittelyyn lisätyn  $H_2O_2$ :n vaikutukset mustalipeän ligniinien polydispersiteettiin näyttävät riippuvan sekä sen määrästä että käsittelyolosuhteista. Ilman  $H_2O_2$ :a polydispersiteetti vaikuttaisi laskevan alkaliannoksen noustessa 4 %:sta 6 %:iin, ja puolestaan kasvavan alkaliannoksen noustessa 6 %:sta 8 %:iin (kuva 68a). Siinä missä AHP-2,5 %-esikäsittelyissä alkaliannoksen nostaminen alentaa mustalipeän ligniinien polydispersiteettiä lähes poikkeuksetta, AHP-5,0 %-esikäsittelyistä seurautuvat vaikutukset näyttäisivät olevan monimutkaisempia. AHP-5,0 %-esikäsittelyjen aikaansaama polydispersiteettitrendi näyttäisi noudattavan alkalimäärän suhteen melko satunnaista kaavaa; polydispersiteetin pysyen keskimäärin melko tasaisena 80 °C/120 min, laskiessa 80 °C/60 min, kasvaen puolestaan 50 °C/120 min ja taas kutakuinkin laskiessa 50 °C/60 min esikäsittelyissä. Soodakeittoa edeltäviä referenssi- ja 8 %:n alkaliannoksella toteutettuja AHP-5,0 %-esikäsittelyjä lukuunottamatta, mustalipeiden ligniinien polydispersiteetit näyttäisivät pääosin laskevan lämpötilan ja kä-

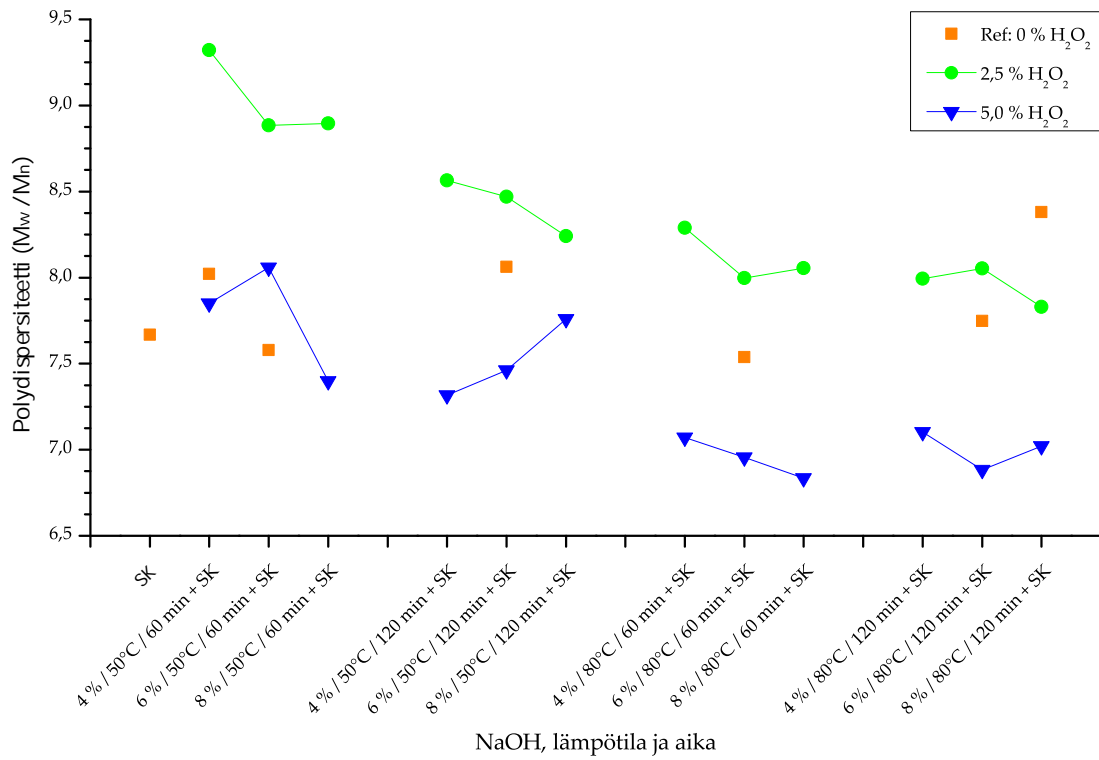
Taulukko 21. Ligniiniinien polydispersiteetit soodakeiton jälkeisissä mustalipeissä ( $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ )

Lämpötila (°C)	–	50					
Aika (min)	–	60			120		
Alkaliannos (%)	–	4	6	8	4	6	8
Soodakeitto		20 % NaOH/170 °C/100 min					
Ref	7,67	8,02	7,58	- <sup>a</sup>	-	8,06	-
2,5 % H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	-	9,32	8,88	8,90	8,57	8,47	8,24
5,0 % H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	-	7,85	8,06	7,40	7,32	7,46	7,76
Lämpötila (°C)	–	80					
Aika (min)	–	60			120		
Alkaliannos (%)	–	4	6	8	4	6	8
Soodakeitto		20 % NaOH/170 °C/100 min					
Ref	7,67	-	7,54	-	-	7,75	8,38
2,5 % H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	-	8,29	8,00	8,06	7,99	8,05	7,83
5,0 % H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	-	7,07	6,96	6,83	7,10	6,88	7,02

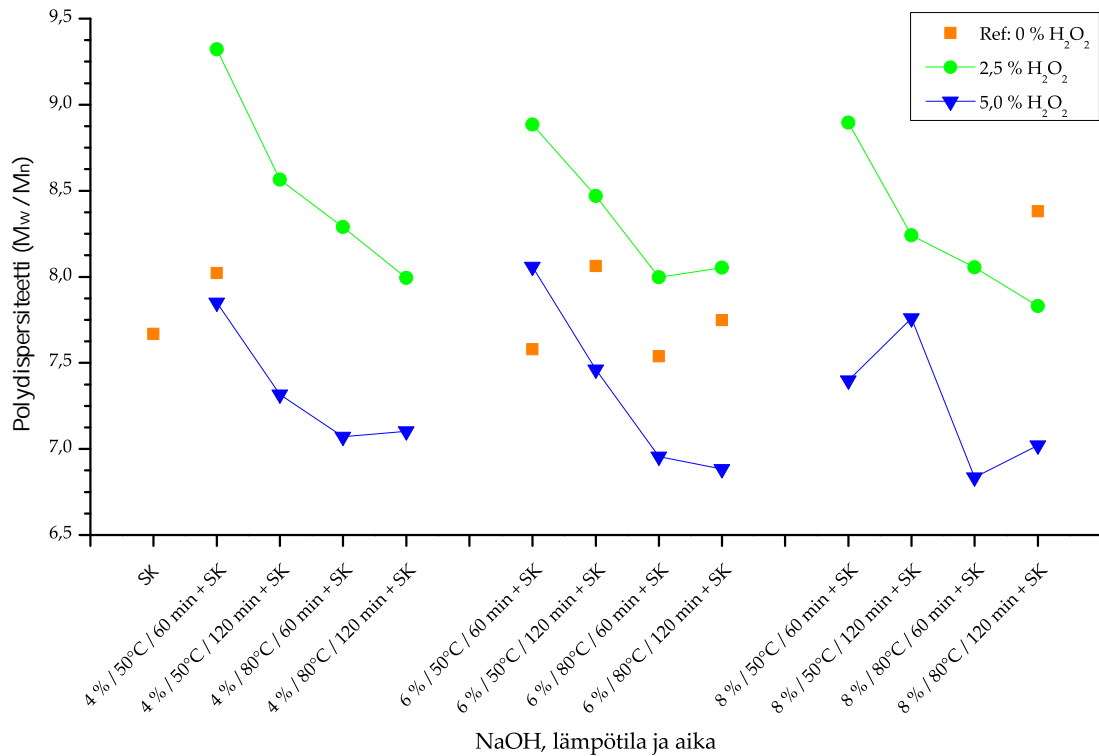
<sup>a</sup> Ei määritetty.

sittelyajan ja/tai käsittelyajan kasvaessa AHP-esikäsitelyissä, eli ts. olosuhteiden muuttuessa ”ankarammiksi” (kuva 68b). Edellä eriteltyjen esikäsitelyjen seurauksena polydispersiteetit puolestaan kasvavat käsittelyajan pidentyessä ja pienenevät lämpötilan noustessa.

Yleisesti ottaen soodakeittoa edeltävät referenssi- ja AHP-2,5 %–esikäsitelyt vaikuttaisivat pääosin johtavan mustalipeän ligniinin suurempiin, ja AHP-5,0 %–esikäsitelyt päinvastoin pienempiin, polydispersiteettiarvoihin kuin ilman esikäsitelyä. AHP-2,5 %–esikäsitelyjen jälkeisten soodakeiton mustalipeiden ligniiniinien polydispersiteetit vaikuttavat olevan myös sekä referenssejä että myös vastaavia AHP-5,0 %–esikäsitelyjä suurempia. AHP-5,0 %–esikäsitelyjen jälkeiset seuraukset ovat kuitenkin pääosin/keskimäärin päinvastaiset. Näin ollen voitaneen todeta soodakeittoa edeltävien AHP-5,0 %–esikäsitelyjen johtavan tasakokoisemman ligniiniin muodostumiseen mustalipeässä.



(a) Alkaliannoksen vaikutus.



(b) Lämpötilan ja käsittelyajan vaikutus.

Kuva 68. Soodakeittoa edeltävien esikäsittelyolosuhteiden vaikutuksia ligniinien polydispersiteetteihin.

### 5.3.2.3 Haihtuvat hapot

Haihtuvien happojen pitoisuudet soodakeiton jälkeisissä mustalipeissä on esitetty taulukossa 22. Kuten taulukosta voidaan havaita, on erilaisilla soodakeittoa edeltävillä esikäsitteilyillä, niin AHP- kuin referenssikäsittelyilläkin, suuri merkitys muodostuneen mustalipeän haihtuvien happojen pitoisuuksiin. Tuloksien perusteella esikäsitteilyjen alkaliannoksen kasvattaminen, lämpötilan nostaminen ja/tai esikäsitteilyajan pidentäminen vähentää soodakeitossa muodostuneiden happojen kokonaismäärää, johtuen mahdollisesti esikäsitteilyyn yhteydessä liuenneista, haihtuvia happoja muodostavista, hiilihydraateista (hemiselluloosista). Esikäsittelemätöntä soodakeittoa edeltävää lukuunottamatta haihtuvia happoja näyttäisi muodostuvan kokonaismääräisesti eniten soodakeittoa edeltävän 4 %/50 °C/60 min/5,0 %:n esikäsitteily seurauksena ja vähiten taas 8 %/80 °C/120 min/0 %:n esikäsitteily, tilanteen ollessa vastaava etikkahappopitoisuuden kohdalla. Muurahaishappoa näyttäisi taas muodostuvan eniten 6 %/50 °C/120 min/2,5 % esikäsitteily ja vähiten 4 %/50 °C/60 min/0 % esikäsitteily jälkeen. Soodakeittoa edeltävät (AHP)-esikäsitteilyt vaikuttavat kuitenkin jokseenkin eri tavoin etikka- ja muurahaishapon muodostumiseen. Keittoa edeltävien esikäsitteilyjen vaikutusta haihtuvien happojen muodostumiseen on havainnollistettu kuvissa 69–71.

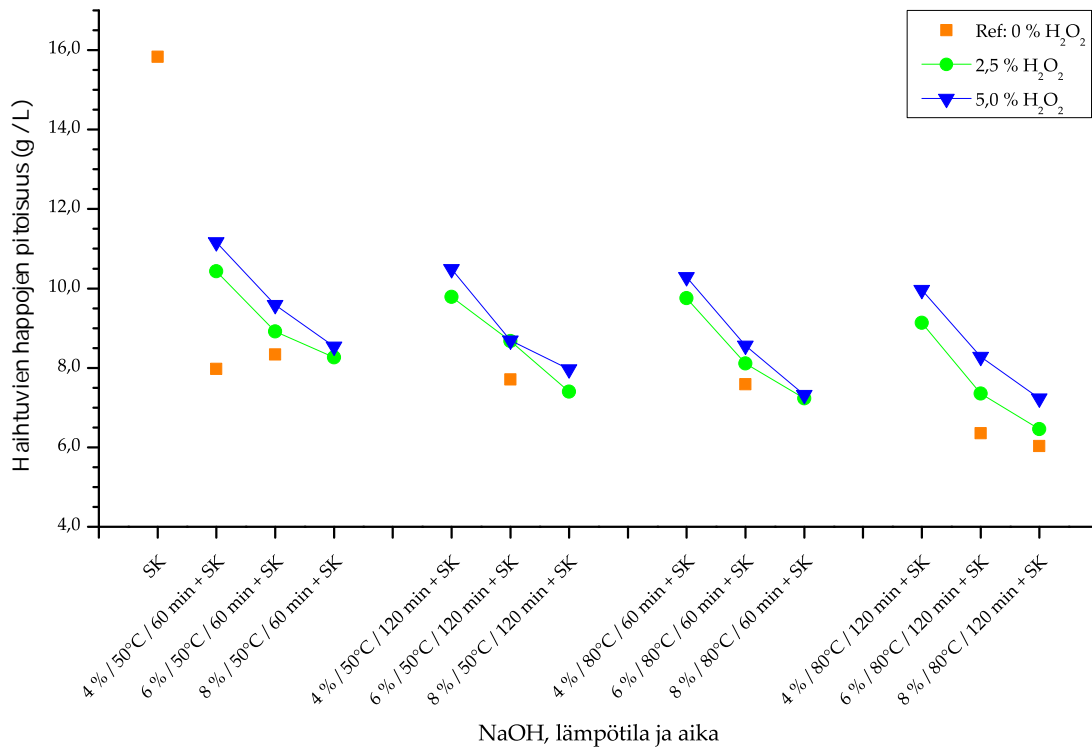
Soodakeittoa edeltävien AHP-esikäsitteilyjen vaikutukset mustalipeän etikkahappopitoisuuteen noudattavat samankaltaista kaavaa kuin kokonaismääränkin (kuva 69) tapauksessa – mitä ”ankarammat” esikäsitteilyolosuhteet sitä vähemmän happoa mustalipeässä. Esikäsitteily alkaliannoksen nostaminen (kuva 70a) vaikuttaisi vähentävän soodakeittoa jälkeisen mustalipeän etikkahappopitoisuutta suhteessa enemmän kuin lämpötilan kasvattamisen tai käsittelyajan pidentämisen (kuva 70b) varsinkin AHP-esikäsitteilyjen kohdalla. AHP-2,5 %- ja AHP-5,0 %-esikäsitteilyjen välillä edellä mainitut vaikutukset ovat trendiltään ja suhteeltaan samankaltaiset, kun taas referenssiesikäsitteilyjen kohdalla alkaliannoksen vaikutukset ovat hillitympiä ja käsittelyajan vaikutukset taas – ehkä – hieman voimakkaampia 80 °C:n lämpötilassa. Referenssiesikäsitteilyihin verrattuna H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:n läsnäolo soodakeittoa edeltävissä esikäsitteilyissä näyttäisi tehostavan etikkahapon muodostumista, mikä näyttäisi korostuvan varsinkin 4 %:n alkaliannoksella toteutetuilla AHP-esikäsitteilyillä. Tämän lisäksi H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-määrälläkin vaikuttaisi olevan merkitystä, mustalipeän etikkahappopitoisuuden ollessa keskimäärin suurempi AHP-5,0 %- kuin AHP-2,5 %-esikäsitteilyjen seurauksena. Tulosten perusteella etikkahappopitoisuuserot AHP-esikäsitteilyjen välillä ovat hieman suuremmat alkaliannoksen ollessa pienempi (4 %), tai lämpötilan ollessa korkeampi ja käsittelyajan pidempi (80 °C/120 min).

Soodakeittoa edeltävien esikäsitteilyjen alkaliannoksen vaikutukset mustalipeän muurahaishappopitoisuuteen vaikuttaisivat olevan keskimäärin melko vähäiset (kuva 71a), varsinkin edellä mainittuun etikkahappovaikutukseen verrattuna. Muurahaishappo-

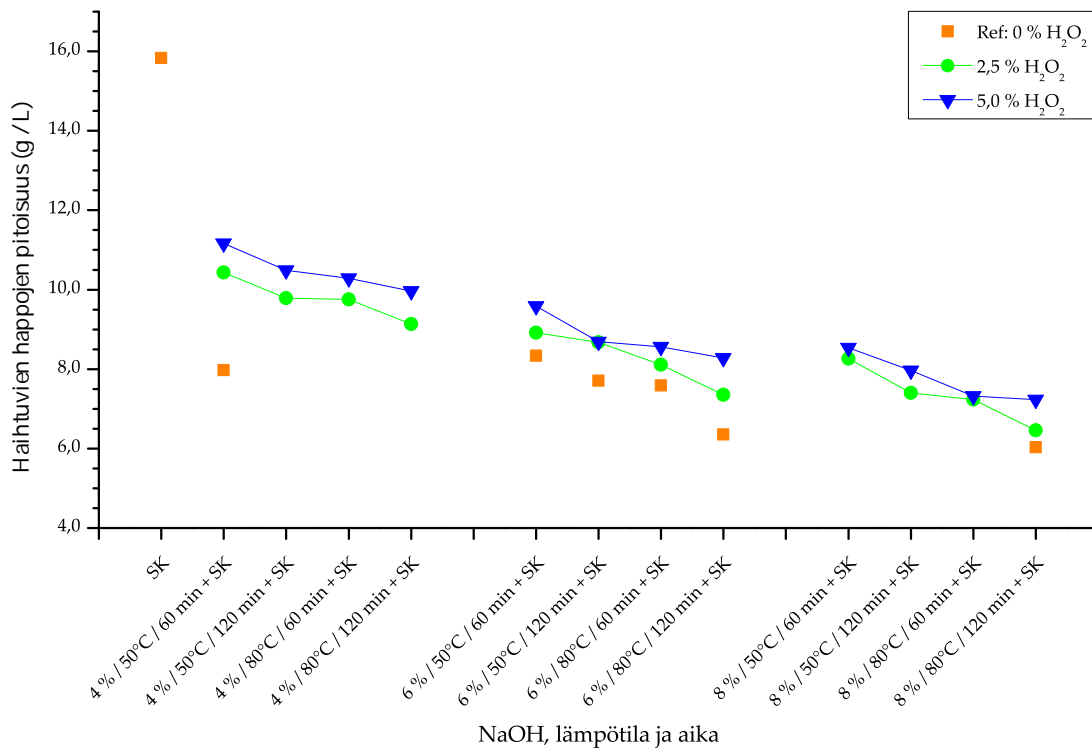
Taulukko 22. Haihtuvien happojen pitoisuudet soodakeiton jälkeisissä mustalipeissä (g/L)

Lämpötila (°C)	50						
Aika (min)	60			120			
Alkaliannos (%)	4	6	8	4	6	8	
Soodakeitto	20 % NaOH/170 °C/100 min						
<b>Muurahaishappo</b>							
Ref	4,85	3,58	4,26	- <sup>a</sup>	-	4,23	-
2,5 % H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	-	4,44	4,41	4,48	4,36	4,63	4,49
5,0 % H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	-	4,49	4,49	4,50	4,41	4,34	4,44
<b>Etikkahappo</b>							
Ref	10,98	4,39	4,07	-	-	3,47	-
2,5 % H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	-	5,99	4,50	3,78	5,43	4,04	2,91
5,0 % H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	-	6,67	5,10	4,04	6,08	4,35	3,53
<b>Yhteensä</b>							
Ref	15,83	7,98	8,34	-	-	7,71	-
2,5 % H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	-	10,43	8,91	8,26	9,79	8,67	7,40
5,0 % H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	-	11,16	9,58	8,54	10,49	8,69	7,97
Lämpötila (°C)	80						
Aika (min)	60			120			
Alkaliannos (%)	4	6	8	4	6	8	
Soodakeitto	20 % NaOH/170 °C/100 min						
<b>Muurahaishappo</b>							
Ref	4,85	-	4,08	-	-	3,88	3,93
2,5 % H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	-	4,53	4,38	4,40	4,17	4,19	4,13
5,0 % H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	-	4,40	4,30	4,29	4,25	4,28	4,33
<b>Etikkahappo</b>							
Ref	10,98	-	3,51	-	-	2,47	2,10
2,5 % H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	-	5,23	3,73	2,83	4,96	3,17	2,33
5,0 % H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	-	5,89	4,26	3,03	5,71	4,00	2,90
<b>Yhteensä</b>							
Ref	15,83	-	7,59	-	-	6,35	6,03
2,5 % H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	-	9,75	8,11	7,24	9,13	7,36	6,46
5,0 % H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	-	10,29	8,56	7,32	9,96	8,28	7,23

<sup>a</sup> Ei määritetty.

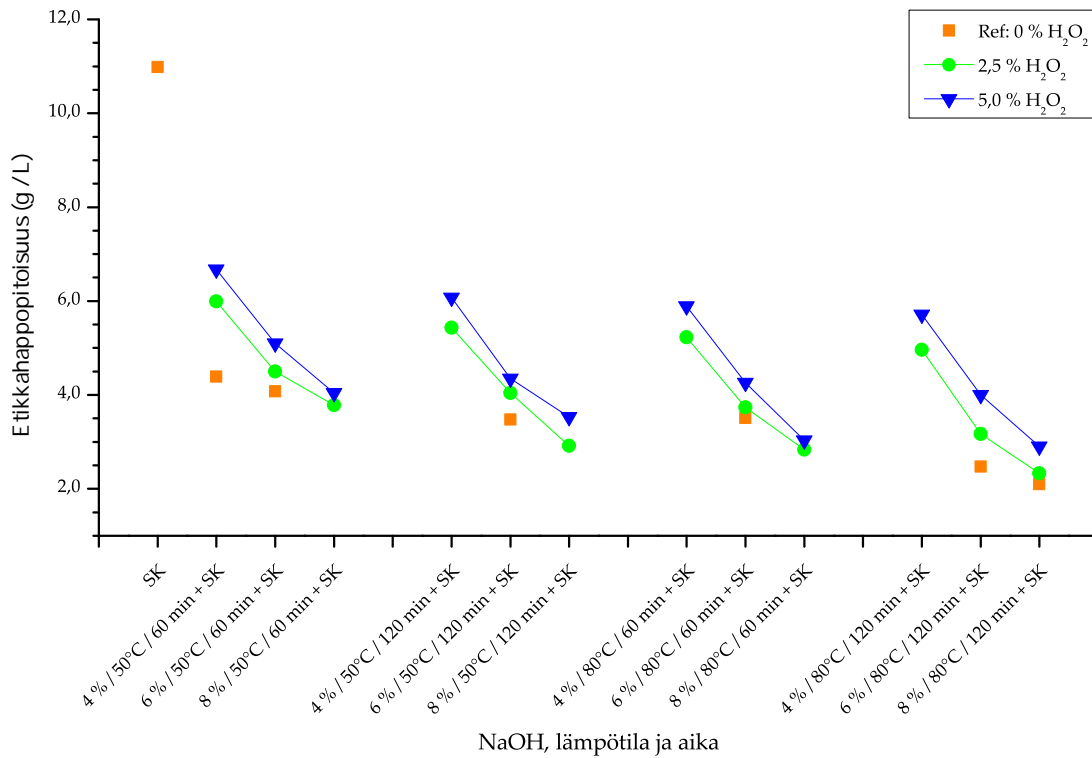


(a) Alkaliannoksen vaikutus.

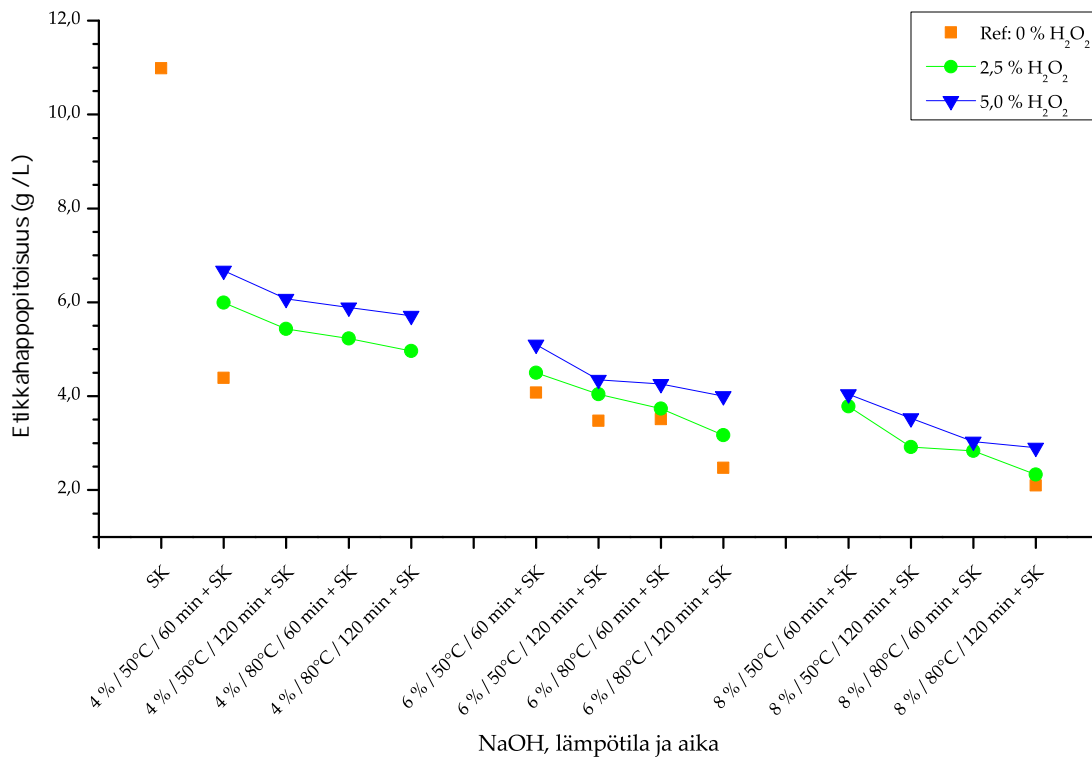


(b) Lämpötilan ja käsittelyajan vaikutus.

Kuva 69. Esikäsittelyjen vaikutuksia soodakeitossa muodostuviin haihtuviin happoihin.

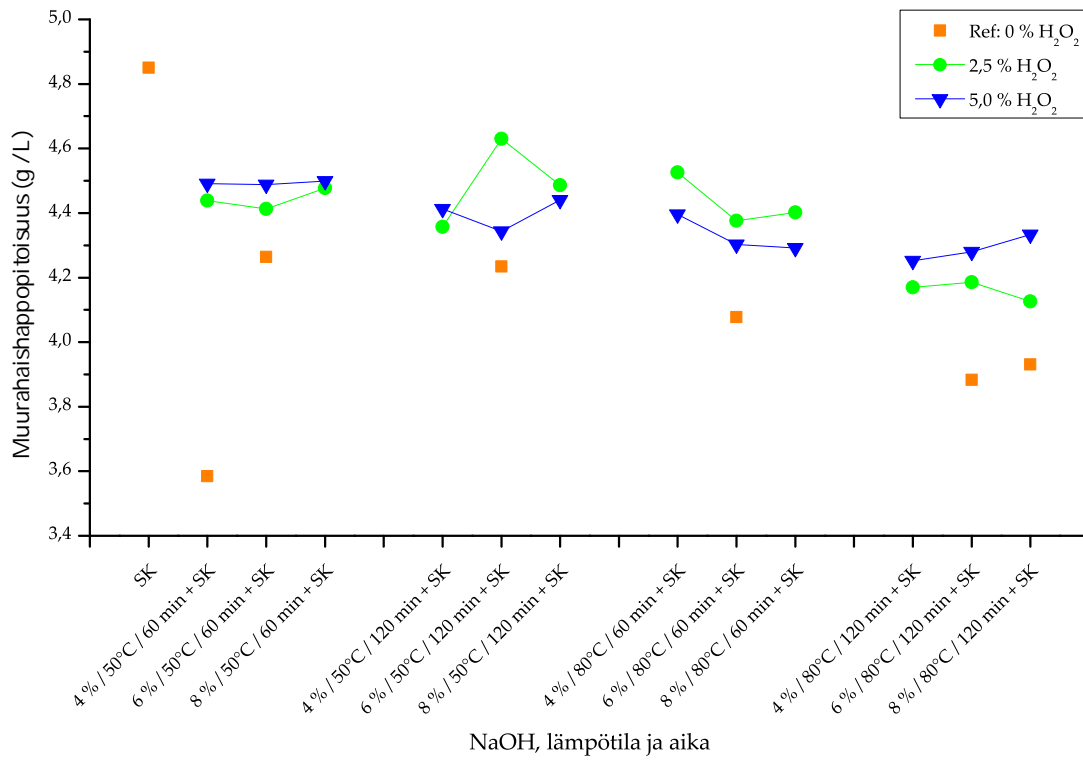


(a) Alkaliannoksen vaikutus.

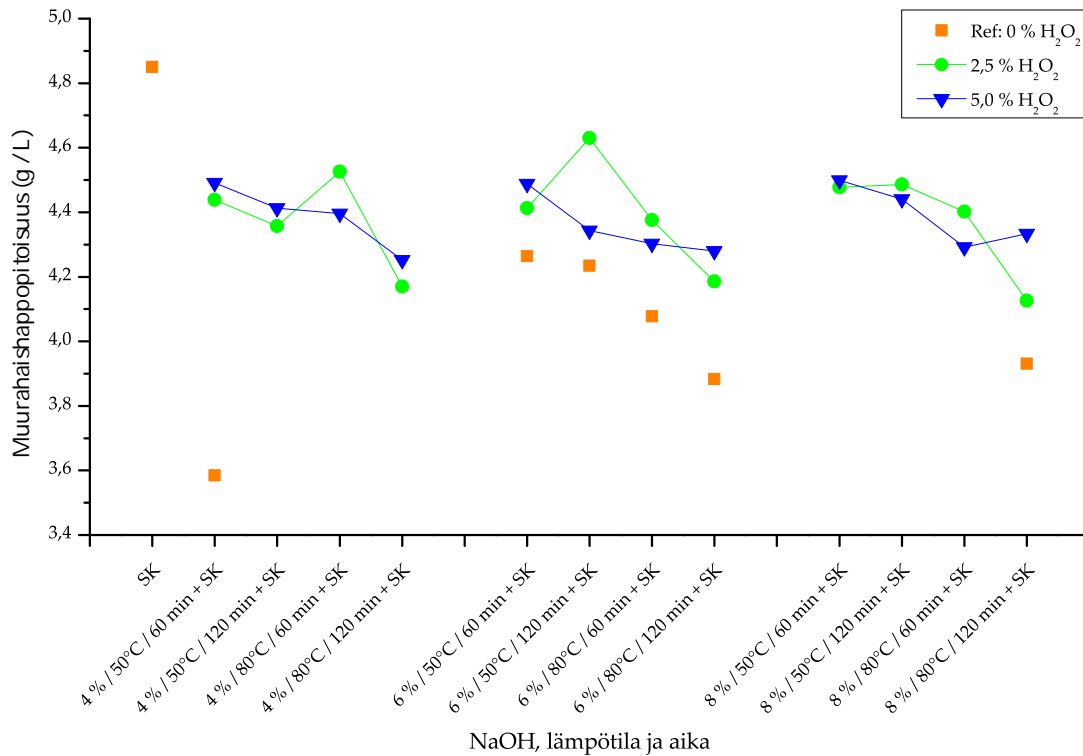


(b) Lämpötilan ja käsittelyajan vaikutus.

Kuva 70. Esikäsittelyolosuhteiden vaikutukset soodakeitossa muodostuviin etikkahappoihin.



(a) Alkaliannoksen vaikutus.



(b) Lämpötilan ja käsittelyajan vaikutus.

Kuva 71. Esikäsittelyolosuhteiden vaikutukset soodakeitossa muodostuviin muurahaishappoihin.



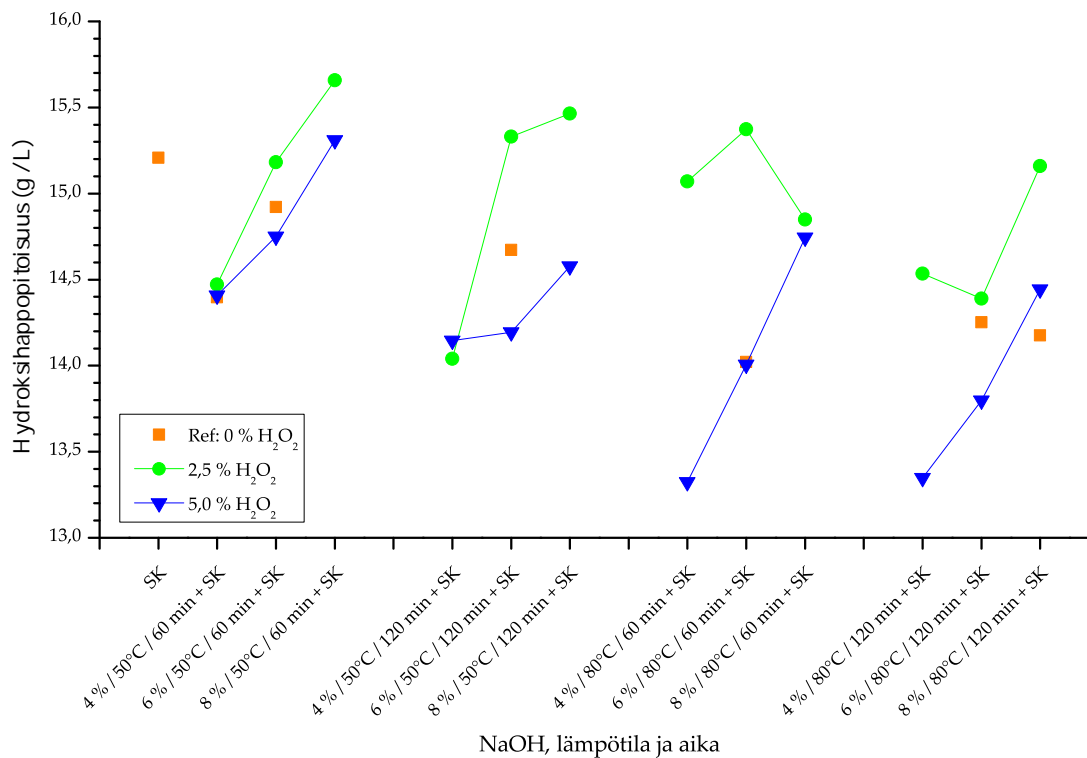
pitoisuus näyttäisikin olevan alkaliannosta riippuvaisempi soodakeittoa edeltävän esikäsittelyn lämpötilasta ja/tai käsittelyajasta (kuva 71b), joiden kasvattaminen vaikuttaisi keskimäärin vähentävän muurahaishapon pitoisuutta mustalipeässä. Vastaavissa olosuhteissa toteutettuihin referenssiesikäsittelyihin verrattuna muurahaishappoa muodostuu soodakeiton yhteydessä enemmän AHP-esikäsittelyjen seurauksena. Erot eri H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-määrän sisältämien AHP-esikäsittelyjen jälkeisten mustalipeiden muurahaishappopitoisuuksien välillä näyttävät syntyvän, ja vaihtelevan suuntaan tai toiseen, pääosin lämpötilan ja käsittelyajan mukaan. Siinä missä muurahaishappopitoisuus vaikuttaisi olevan suurempi 50 °C/60 min ja 80 °C/120 min AHP-5,0 %-esikäsittelyjen seurauksena, tilanne on pääosin päinvastainen 50 °C/120 min ja 80 °C/60 min AHP-2,5 %-esikäsittelyjen jälkeen. Muutamien AHP-2,5 %-esikäsittelyjen (4 %/80 °C/60min ja 6 %/50 °C/120min) jälkeiset muurahaishappopitoisuudet ovat kuitenkin silmiinpistäviä ja varsin poikkeavia, mutta ne ovat – kenties – selitettävissä mahdollisilla mittaus- tai näytteenkäsittelyvirheillä.

Erilaiset soodakeittoa edeltävät esikäsittelyt vaikuttavat (eri tavoin) mustalipeän etikka- ja muurahaishappopitoisuuksiin, ja näin ollen myös haihtuvien happojen kokonaispitoisuuteen. Kuten jo aiemmin todettiin, mustalipeiden haihtuvien happojen kokonaismäärän noudattaa samankaltaista trendiä kuin etikkahappojenkin kohdalla, niin alkaliannoksen (kuva 69a), lämpötilan ja käsittely ajan (kuva 69b) kuin H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-määränkin suhteen.

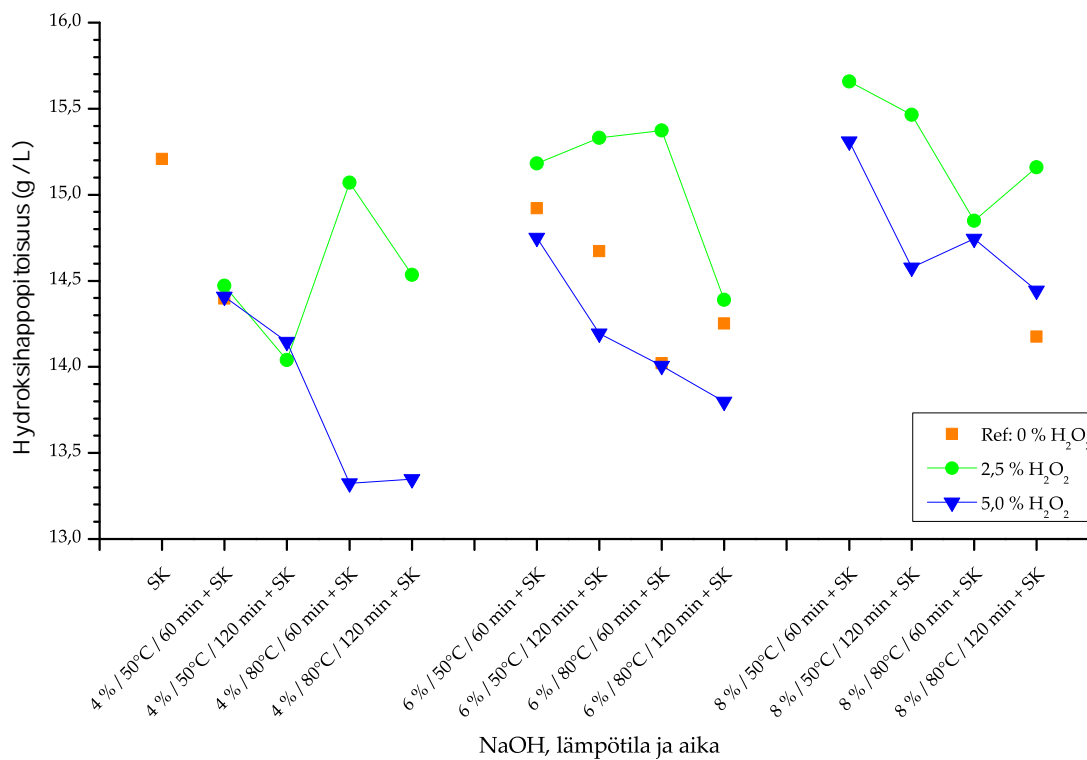
#### 5.3.2.4 Hydroksihapot

Soodakeiton mustalipeiden hydroksihappojen pitoisuudet on esitetty liittessä IV (s. 170). Niiden tunnistamiseen hyödynnettiin samoja GC/MS-kromatogrammeja kuin esikäsittelyjen hydrolysaattien määrittämisessä (liite II, s. 166). Hydroksihappoja muodostuu soodakeiton yhteydessä haihtuvia happoja enemmän sitä edeltävästä esikäsittelystä riippumatta. Esikäsittelyllä vaikuttaa yleisesti olevan merkitystä myös hydroksihappojen, niin hydroksimono- kuin hydroksidikarboksyylihappojen muodostumiseen (kuvat 72–74), niiden määrän ollessa useimmissa tapauksissa pienempi esikäsittelemättömään soodakeittoreferenssiin verrattuna. Soodakeitossa muodostuneet hydroksihapot ovat pääosin monokarboksyylihappoja.

Soodakeittoa edeltävässä esikäsittelyssä käytetyn alkalimäärän nostaminen näyttäisi keskimäärin kasvattavan soodakeitossa muodostuneiden hydroksihappojen kokonaismäärää (kuva 72a). Tilanne on kuitenkin päinvastainen 80 °C/60 min ja 80 °C/120 min AHP-2,5 %-esikäsittelyjen seurauksena. Lämpötilan ja/tai käsittelyajan kasvattaminen näyttäisi puolestaan keskimäärin vähentävän mustalipeän kokonaishydroksihappopitoisuutta niin referenssi- kuin AHP-5,0 %-esikäsittelyissäkin. Poikkeuksena ovat

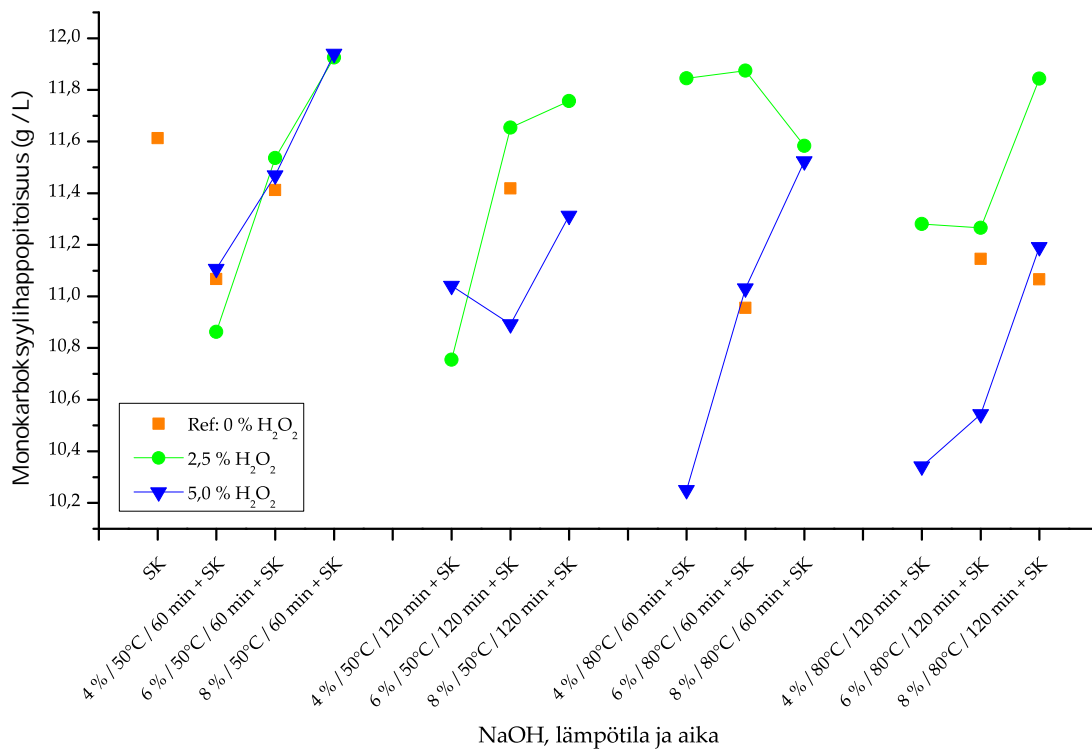


(a) Alkaliannoksen vaikutus.

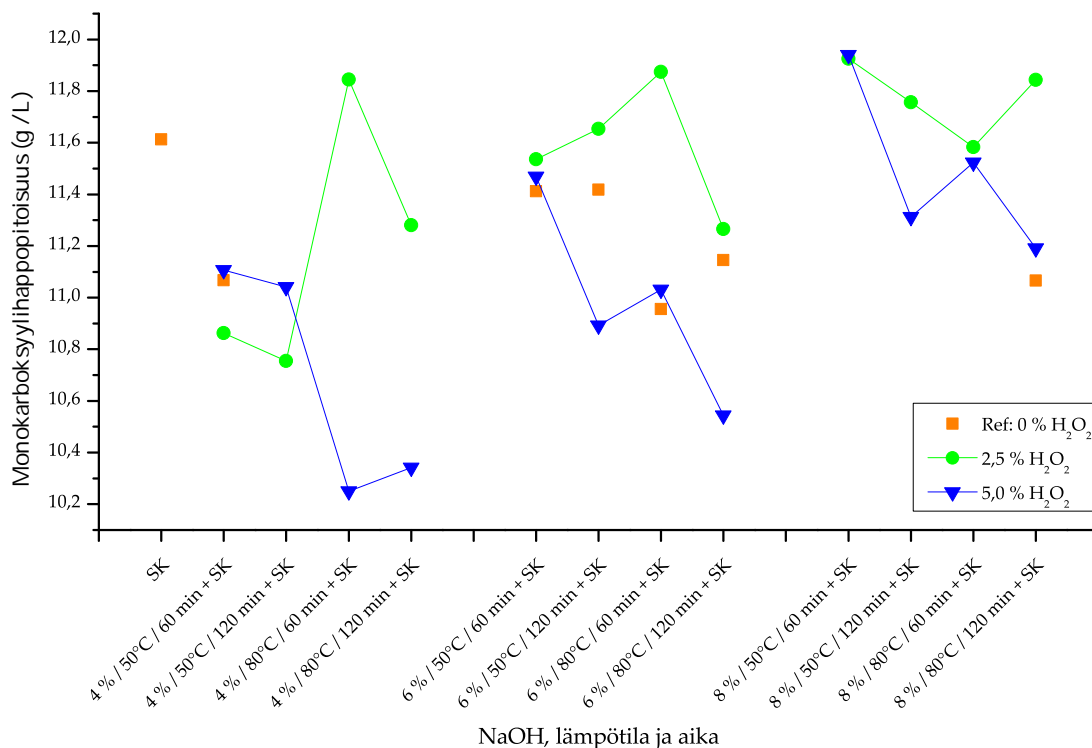


(b) Lämpötilan ja käsittelyajan vaikutus.

Kuva 72. Esikäsitteilyjen vaikutuksia soodakeitossa muodostuviin hydroksihappoihin.

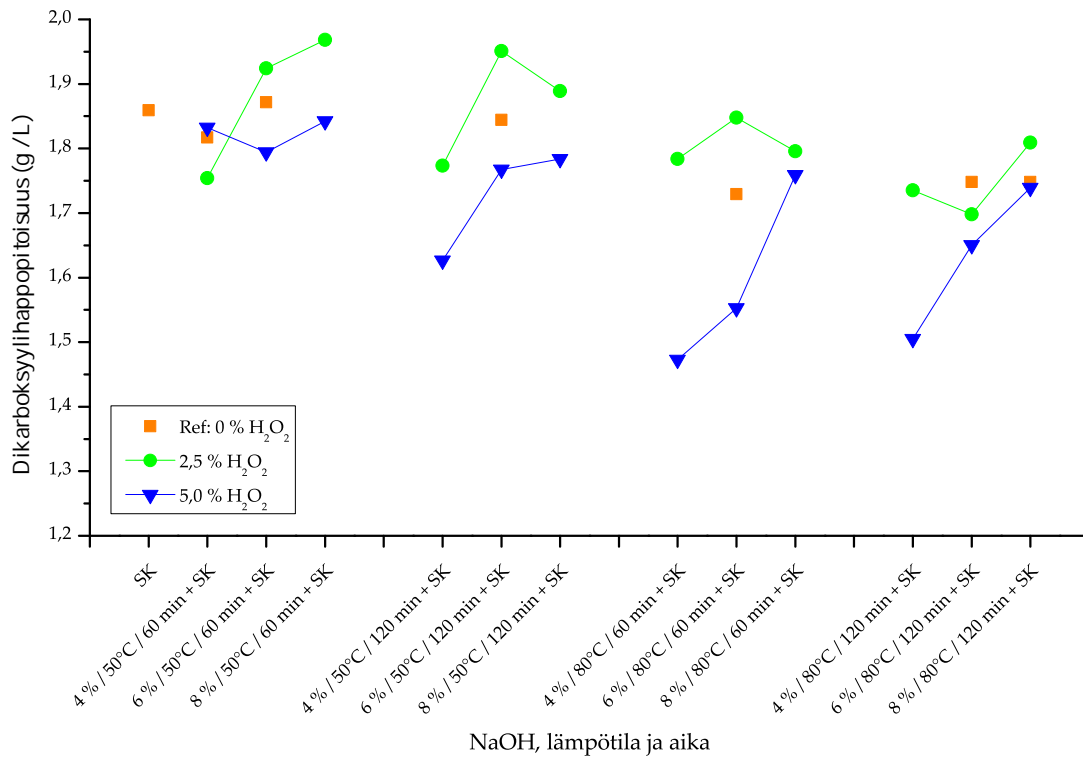


(a) Alkaliannoksen vaikutus.

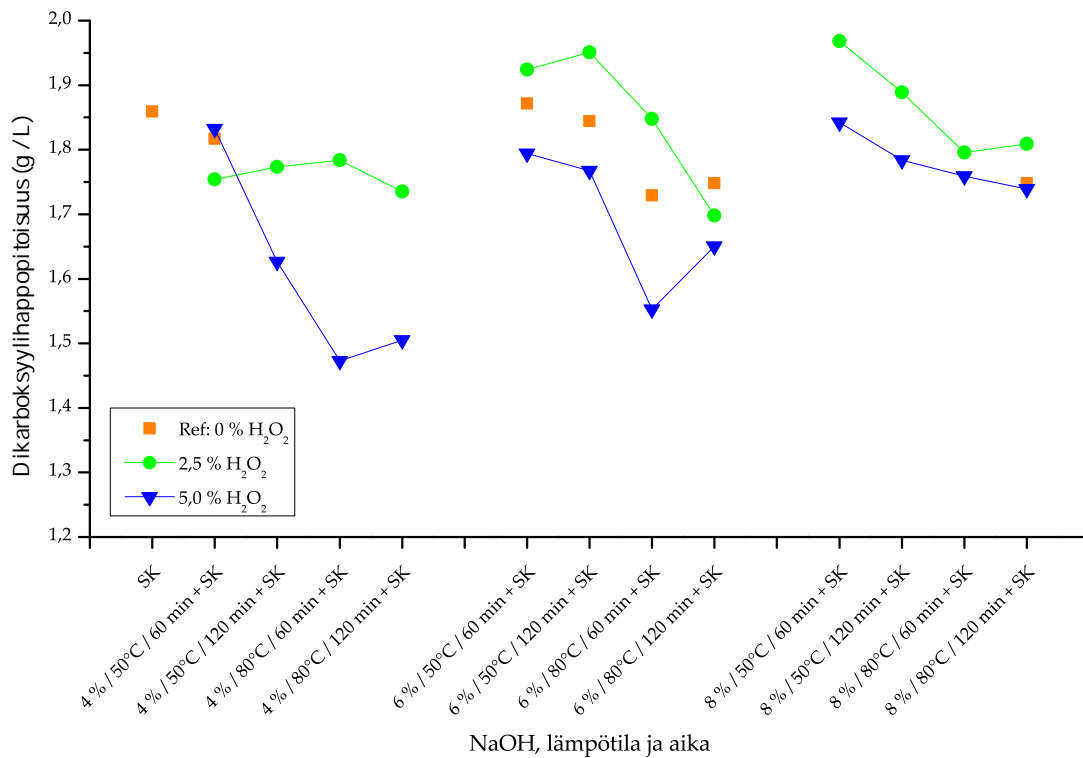


(b) Lämpötilan ja käsittelyajan vaikutus.

Kuva 73. Hydroksimonokarbonsyylihappojen muodostuminen soodakeitossa erilaisten erikäsittelyolosuhteiden seurauksena.



(a) Alkaliannoksen vaikutus.



(b) Lämpötilan ja käsittelyajan vaikutus.

Kuva 74. Hydroksidikarboksyylihappojen muodostuminen soodakeitossa erilais-  
ten erikäsittelyolosuhteiden seurauksena.

kuitenkin 6 %/80 °C referenssikäsittely pidentyvällä käsittelyajalla sekä AHP-5,0 %-esikäsittely 8 %:n alkaliannoksella lämpötilan noustessa 80 °C:seen, jolloin edellä esitetut vaikutukset ovat päinvastaiset. Tilanne kuitenkin monimutkaistuu AHP-2,5 %-esikäsittelyjen kohdalla (72b), joissa lämpötilan ja/ tai ajan vaikutus näyttäisi riippuvan merkittävästi myös esikäsittelyn alkaliannoksesta. Esimerkiksi 4 %:n alkaliannoksella lämpötilan kasvattaminen näyttäisi lisäävään hydroksihappojen muodostumista ja käsittelyajan pidentäminen taas vähentävän. 6 %:n alkaliannoksella happoja vaikuttaisi puolestaan muodostuvan enemmän 50 °C:n lämpötilassa, kun taas 80 °C:ssa niiden määrä on vähäisempi, varsinkin käsittelyajan kaksinkertaistuessaa 120 minuuttiin. 6 %:n alkaliannokseen verrattuna tilanne on jokseenkin päinvastainen 8 %:n alkaliannoksella.

Edellä esitetyt havainnot pätevät pääpiirteissään myös mustalipeän monokarboksyylihappopitoisuuteen (kuva 73). Soodakeittoa edeltävien esikäsittelyjen alkaliannoksen vaikutukset monokarboksyylihappoihin (73a) noudattavat pääpiirteissään samaa kaavaa kuin kokonaismääränkin kohdalla. Poikkeuksena on kuitenkin 50 °C/120 min AHP-5,0 %-esikäsittely, jossa alkaliannoksen nostaminen 4 %:sta 6 %:iin vaikuttaisi vähentävät niiden määrää. Tämän lisäksi soodakeittoa edeltävien esikäsittelyjen lämpötilan ja/ tai käsittelyajan, kuten myös H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:n ja sen määrän, vaikutukset monokarboksyylihappojen muodostumiseen (kuva 73b) ovat hyvin pitkälti verrattavissa edellä esitettyihin havaintoihin kokonaismäärän suhteen. Merkittävimpinä poikkeuksina ovat kuitenkin 6 %:n alkaliannoksella toteutetut AHP-esikäsittelyt, joissa lämpötilan nosto näyttäisi kasvattavan mustalipeän monokarboksyylihappopitoisuutta niiden vähenemisen sijaan.

Esikäsittelyissä käytetyn alkaliannoksen nostaminen vaikuttaisi keskimäärin kasvattavan mustalipeän dikarboksyylihappopitoisuutta, tai sen aiheuttamat päinvastaiset vaikutukset (esimerkiksi alkaliannoksen nostaminen 6 %:sta 8 %:iin 80 °C/60 min AHP-2,5 %-esikäsittelyssä) ovat melko pieniä (kuva 74a). Soodakeittoa edeltävän esikäsittelyn lämpötilan ja/ tai käsittelyajan kasvattaminen näyttäisi pääpiirteissään vähentävän mustalipeän dikarboksyylihappojen määrää, tai joissakin tapauksissa pitoisuuden kasvu on suhteellisen olematonta (kuva 74b). Poikkeuksena on kuitenkin AHP-5,0 %-esikäsittely 6 %:n alkaliannoksella 80 °C:n lämpötilassa, jolloin määrä kasvaa verrattain selvästi käsittelyajan pidentyessä.

Soodakeittoa edeltäviin, vastaavissa olosuhteissa toteutettuihin, referenssiesikäsittelyihin verrattuna AHP-esikäsittelyjen seurauksena mustalipeän hydroksihappopitoisuudet, niin monokarboksyyli-, dikarboksyyli- kuin kokonaishappopitoisuudetkin, näyttäisivät olevan keskimäärin pienempiä muissa kuin 4 %:n alkaliannoksella toteutetuissa esikäsittelyissä (pl. 80 °C:n AHP-2,5 %-esik.) ja päinvastoin suurempia 8 %:n

alkaliannoksella. 6 %:n alkaliannoksella toteutettujen AHP-2,5 %-esikäsittelyjen seurauksena muodostuu puolestaan enemmän, ja AHP-5,0 %-esikäsittelyjen seurauksena vähemmän, hydroksihappoja kuin referenssiesikäsittelyjen jälkeen. Tämän lisäksi AHP-2,5 %-esikäsittelyjen seurauksena mustalipeän hydroksihappopitoisuudet ovat lähes poikkeukset suurempia kuin AHP-5,0 %-esikäsittelyjen jälkeen.

Kuten liitteessä IV esitetystä taulukosta voidaan nähdä, soodakeiton jälkeisten mustalipeiden hydroksimonokarboksylihapot koostuvat yleisesti pääosin maitohaposta, 2-hydroksibutaanihakosta ja glukoisosakkariinihakosta ( $\beta$ - >  $\alpha$ -muoto) sekä hieman vähemmissä määrin glykoli-, ksyloisosakkariini- ja 3,4-dideoksipentonihakosta. Hydroksidikarboksylihapot koostuvat enimmäkseen oksaali-, meripihka- ja 2-hydroksiglutaarihakosta, mutta myös melko suurissa määrin metyyliimeripihka-, omena- ja glukoisosakkariinihakosta. Soodakeiton, ja sitä edeltävien esikäsittelyjen, vaikutuksia hydroksihappojen suhteelliseen jakaumaan on esitetty liitteessä IV sijaitsevassa taulukossa (s. 171). Taulukosta nähdään, ettei soodakeittoa edeltävän esikäsittelyn vaikutukset toisiinsa, eikä myöskään esikäsittelemättömään mustalipeänäytteeseen, verrattuna ole yleisesti ottaen kovin suuria, vaan erot hydroksihappojen pitoisuuksissa ovat suuruusluokaltaan muutamia %-yksiköitä suuntaan tai toiseen.

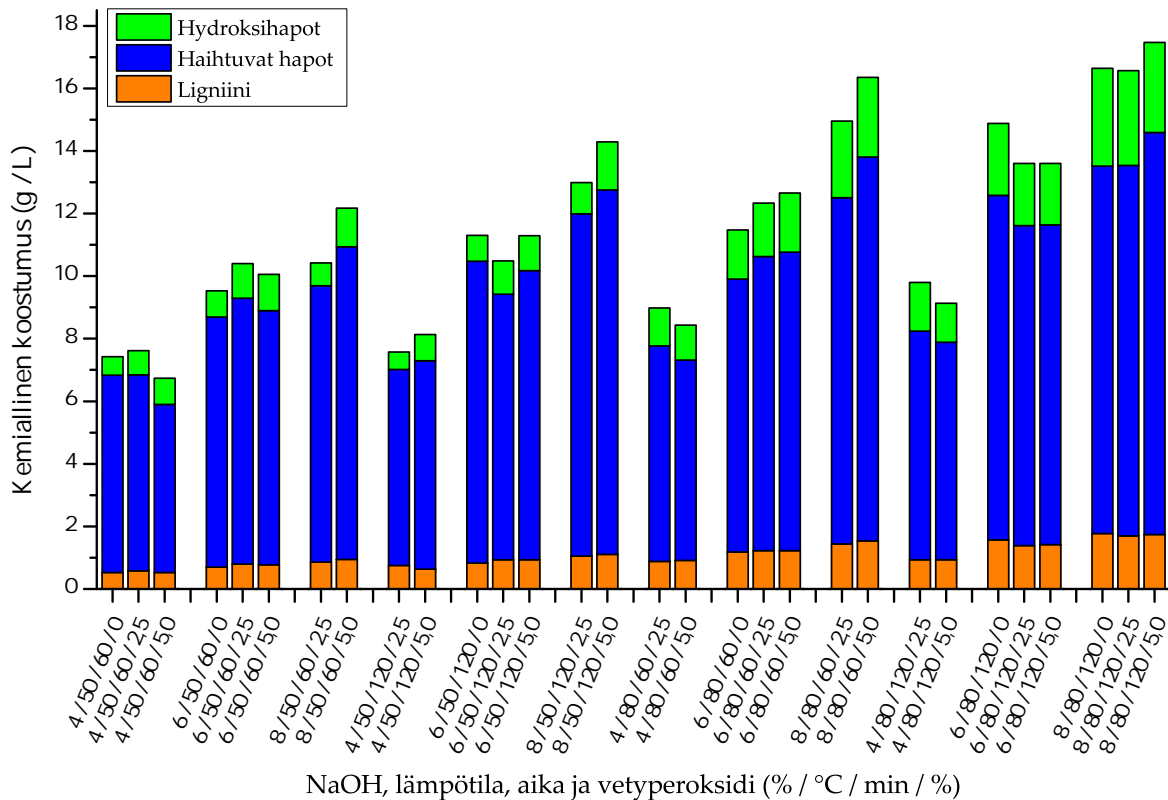
Edellä mainitusta taulukosta voidaan myös nähdä esikäsitteilyyn lisätyn  $H_2O_2$ :n ja sen määrän vaikutuksia yksittäisten hydroksihappojen jakaumaan. Siinä missä esimerkiksi ksyloisakkariinihapon suhteellinen osuus lähes poikkeuksetta pienenee  $H_2O_2$ -määrän lisääntyessä, trendi on päinvastainen 3,4-dideoksipentonihapon kohdalla. Toisaalta taas esimerkiksi  $\beta$ -glukoisosakkariinihapon kohdalla suhteellinen osuus vaikuttaa vähenevän soodakeittoa edeltävän AHP-2,5 %-esikäsittelyn seurauksena ja päinvastoin kasvavan AHP-2,5 %-esikäsittelyn toimesta. Tämän lisäksi voidaan myös huomata joidenkin hydroksihappojen kohdalla,  $H_2O_2$ :n lisäyksen ja sen määrän, vaikutusten riippuvan enemmän tai vähemmän – varsinkin – soodakeittoa edeltävän esikäsitteilyn lämpötilasta ja/tai käsittelyajasta. Esimerkiksi siinä missä glykolihapon suhteellinen määrä näyttäisi joidenkin ”miedomprien” esikäsitteilyjen johdosta vähenevän vetyperoksidilisäyksen vaikutuksesta, tilanne kääntyy päinvastaiseksi ”ankarammissa” olosuhteissa. Lisäksi 2-hydroksiglutaarihapon suhteellinen osuus vaikuttaa ”miedomprien” esikäsitteilyjen vuoksi ensin vähenevän vetyperoksidin lisäyksen johdosta ja kasvavan kun sen määrää lisätään, kun taas olosuhteiden muuttuessa ”ankarammiksi” sen suhteellinen osuus pienenee vetyperoksidimäärän lisääntymisen myötä. Tämän lisäksi oksaalihapon suhteellisten osuuksien vaihtelu näyttäisi riippuvan suuresti esikäsitteilyjen olosuhteista.

## 6 Yhteenveto

Muun muassa erilaisten ympäristöongelmien sekä lopputuotteisiin liittyvien haittojen vuoksi, monet rikkiä hyödyntävät (perinteiset) biomassan jalostusmenetelmät halutaan korvata rikittömällä esikäsitteily- ja kuidutusmenetelmillä. Menetelmien rikittömyys mahdollistaa muun muassa niiden yhteydessä talteen saatujen aineiden, kuten ligniinin, puhtaamman ja ympäristöystävällisemmän jatkojalostuksen ja hyödyntämisen.<sup>8-11</sup>

Biomassan jalostuksen yhteydessä erilaiset menetelmät vaikuttavat biomassoihin eri tavoin eivätkä jotkin menetelmät sovellu esimerkiksi kovin korkealigniinipitoisille biomassoille. Tästä syystä menetelmän (tai menetelmien) valinta tulee tehdä niin käsiteltävän raaka-aineen kuin halutun lopputuloksenkin perusteella, ja samassa yhteydessä tulee huomioida myös mahdolliset negatiivisetkin vaikutukset, kuten epäselektiivisyys ligniinin suhteen sekä hiilihydraattien mahdollinen hajoaminen käsitteilyprosessin yhteydessä. Erilaisilla esikäsitteilyillä on merkittävä rooli kokonaisvaltaisessa biomassan jalostuksessa muun muassa edellä esitettyjen negatiivisten vaikutusten vuoksi. Esikäsitteilyn avulla puun ja muun biomassan rakennetta voidaankin muokata paremmin jatkokäsittelyyn soveltuvaksi ja/tai ottaa siitä talteen arvokkaita ainesosia, kuten esimerkiksi hemiselluloosaa, joka muutoin menisi ”hukkaan” liuetessaan keittoliuokseen kuidutuksen yhteydessä, ja joita voidaan hyödyntää muun muassa erilaisten kemikaalien ja biomateriaalien valmistamiseksi. Näin ollen esikäsitteilyn avulla biomassan arvo saadaan maksimoitua ja jätteiden muodostus minimoitua. Kuidutuksen tarkoituksena on puolestaan delignifioida biomassaa mahdollisimman tehokkaasti ja tuottaa näin ollen mahdollisimman kuitupitoinen, ja/tai muilta ominaisuuksiltaan halutunlainen, sellumassa, jota voidaan edelleen käyttää muun muassa paperin valmistuksessa tai erilaisissa biosynteeseissä.<sup>2-7,34,35,37,43,111,113,120,201</sup>

Kokeellisessa osiossa saatujen tulosten perusteella esikäsitteilyn hydrolysaattien kemialliseen koostumukseen voidaan yleisesti vaikuttaa esikäsitteilyn olosuhteita muokkaamalla (kuva 75). Alkaliannosta, lämpötilaa ja käsittelyaikaa kasvattamalla voidaan lähes poikkeuksetta kasvattaa hydrolysaatin ligniinipitoisuutta ja happojen määrää – tehostaa niin ligniinin liukenemistä kuin happojenkin muodostumista – AHP-esikäsitteilyjen yhteydessä. Edellisestä poiketen hydrolysaatteihin liuenneiden ligniinien  $\bar{M}_w$ :t näyttäisivät pääosin pienenevän alkalimäärän lisääntyessä, kun taas lämpötilan noustessa ja käsittelyajan pidentyessä tilanne on päinvastainen. Näin ollen voidaan olettaa suuremman alkalimäärän tehostavan pienempimolekyylisen ligniinin liukenemistä ja korkeamman lämpötilan sekä pidemmän käsittelyajan puolestaan suurempimolekyylisen ligniinin liukenemistä. Tilanne on samansuuntainen liuenneen ligniinin polydisperseitetin kohdalla, jossa alkalimäärän kasvu pienentää, ja lämpötilan nouse ja/tai kä-



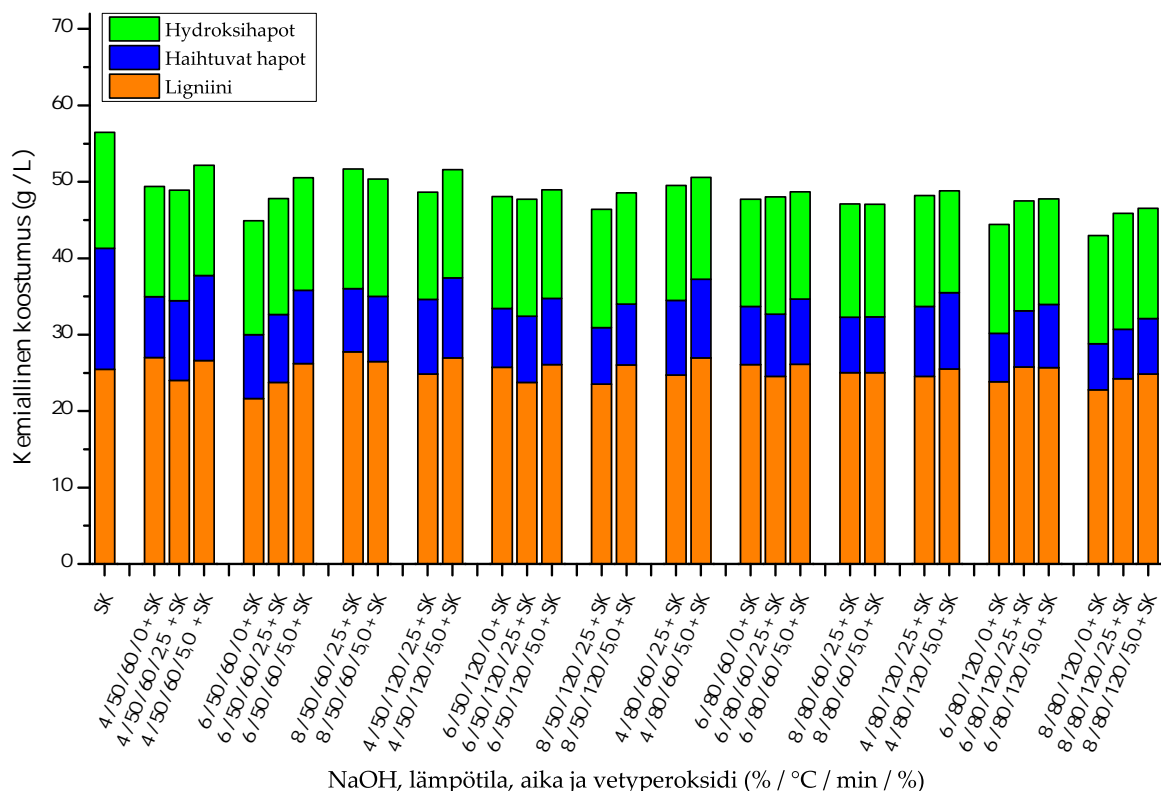
Kuva 75. Esikäsitteilyjen hydrolysaattien kemialliset koostumukset.

sittelyajan pidentyminen puolestaan kasvattaa, polydispersiteettiarvoa. Tämän vuoksi voidaan olettaa alkalimäärän kasvun johtavan tasakokoisemman ligniinin liukenemiseen. Referensseihin verrattuna  $H_2O_2$ :n ja sen määrän vaikutukset ligniinin liukenemiseen ja happojen muodostukseen näyttävät riippuvan merkittävästi edellä mainituista esikäsitteilyparametreista, mistä johtuen sen vaikutuksia ei voida kuvailla yleisellä tasolla.  $H_2O_2$ :n lisääminen esikäsitteilyyn näyttäisi kuitenkin johtavan pienempimolekyylisen ja tasalaatuisemman ligniinin liukenemiseen sekä merkittävästi suuremman muurahaishappomäärän muodostumiseen. Yleisesti erot AHP-2,5 %- ja AHP-5,0 %-esikäsitteilyjen hydrolysaattien välillä ovat pääosin kuitenkin melko pieniä ja voivat vaihdella olosuhteista riippuen suuntaan tai toiseen.

Tuloksista huomataan hydrolysaattinäytteiden koostuvan pääosin hapoista, liuenneen ligniinin absoluuttisten pitoisuuksien jäädessä melko vähäisiksi. Tämä voi kuitenkin osittain selittyä käytetyllä laitteistolla, koska Beckman DU 640 UV/Vis-laitteistolla saadut tulokset olivat selvästi suuremmat (jopa yli kaksinkertaiset) Varian Cary 100 Conc UV/Vis-laitteistolla saatuihin arvoihin verrattuna. Koska Beckman DU 640 UV/Vis-laitteisto kuitenkin hajosi ennen kuin kaikkien näytteiden ligniinipitoisuudet oli ehditty määrittää, jokainen näyte analysoitiin Varian Cary 100 Conc UV/Vis-laitteistolla tuloksien vertailukelpoisuuden vuoksi. (Toisaalta taas erot saattavat johtua myös mahdollisesta laimennosvirheestä Beckman UV/Vis:llä analysoiduilla näytteillä.)

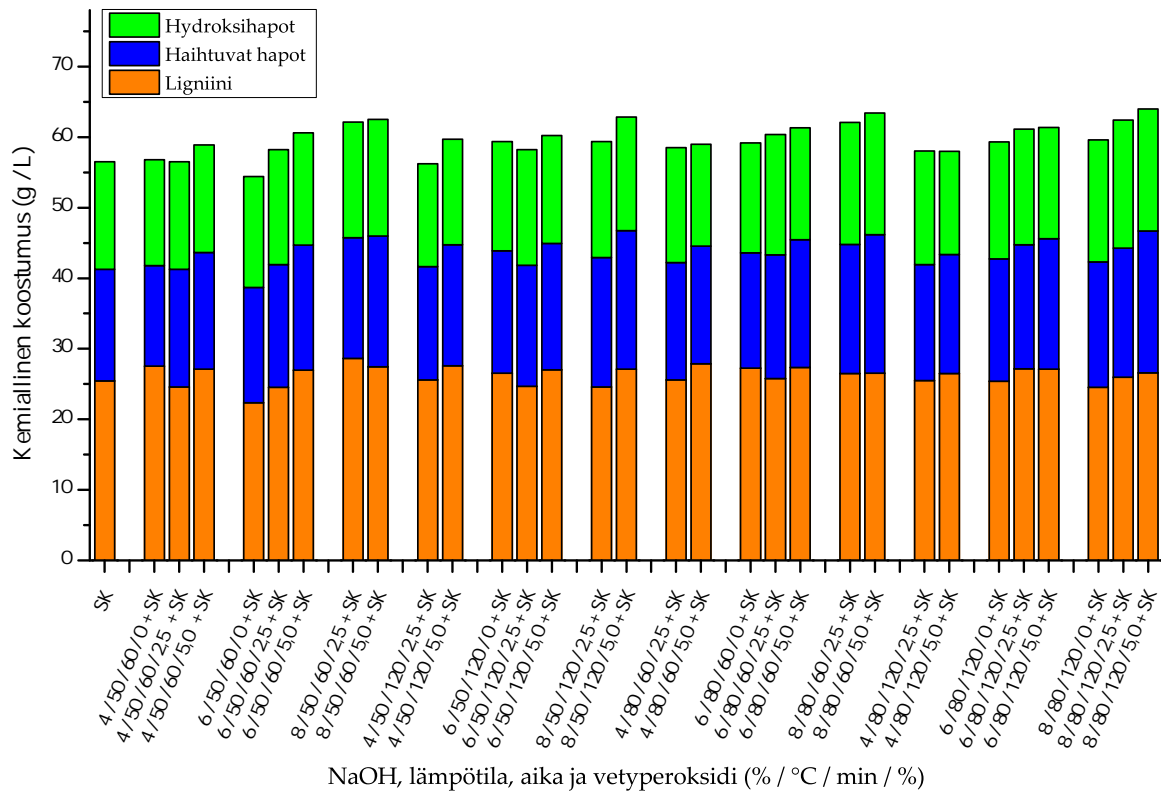


Tulosten perusteella mustalipeän kemiallinen koostumus vaikuttaisi olevan selvästi riippuvainen soodakeittoa edeltävästä esikäsittelystä ja sen olosuhteista sekä myös  $\text{H}_2\text{O}_2$ :sta ja sen määrästä (kuva 76). Yleisesti ottaen esikäsittely näyttäisi vaikuttavan merkittävästi varsinkin haihtuvien happojen pitoisuuteen sekä liuenneen ligniinin moolimassoihin, näiden arvojen ollessa selvästi pienemmät eri esikäsittelyjen seurauksena, esikäsittelemättömään soodakeiton mustalipeänäytteeseen verrattuna. Referenssiesikäsitteilyihin verrattuna mustalipeässä olevien haihtuvien happojen pitoisuus on suurempi AHP-esikäsitteilyssä käytettyjen ”ankarampien” olosuhteiden johdosta, varsinkin 2,5 %:n  $\text{H}_2\text{O}_2$ -määrällä. Ligniinin  $\bar{M}_w$  on puolestaan pienempi esikäsitteilyssä läsnäolevan  $\text{H}_2\text{O}_2$ :n seurauksena, tämän korostuen varsinkin AHP-2,5 %-esikäsitteilyjen kohdalla. Mustalipeän ligniinipitoisuudet ovat lähes poikkeuksetta suurempia AHP-5,0 %- kuin AHP-2,5 %-esikäsitteilyjen seurauksena, AHP-esikäsitteilyjen ja referenssien välisten erojen (suuntaan tai toiseen) riippuen yleisesti esikäsitteilyolosuhteista. AHP-esikäsitteilyjen väliset erot/vaikutukset mustalipeän hydroksihappopitoisuuksiin ovat pääosin päinvastaiset edellä mainittuihin ligniinipitoisuuksiin nähden.



Kuva 76. Soodakeiton jälkeisten mustalipeiden kemialliset koostumukset.

Soodakeiton ja sitä edeltävien esikäsitteilyjen yhteisvaikutusten havainnollistamiseksi, ja käsittelykokonaisuuksien kokonaisvaltaisemman kuvan saamiseksi, määritetyt ligniini- ja happopitoisuudet on yhdistetty ja esitetty kuvassa 77.



Kuva 77. Hydrolysaattien ja mustalipeiden yhteiskoostumukset.

Lähitulevaisuutta silmällä pitäen, kiinnostus rikkivapaita esikäsittely- sekä kuidutusmenetelmiä kohtaan tulee hyvin suurella todennäköisyydellä lisääntymään entisestään. Tämän seurauksena uusia menetelmiä tullaan varmasti kehittämään, ja jo olemassa olevia menetelmiä optimoimaan kokonaisvaltaisemmiksi ja kustannustehokkaammiksi. Tämän tutkielman kokeellista osuutta ajatellen, olisi mielenkiintoista nähdä miten esimerkiksi soodakeittoa edeltävän AHP-esikäsittelyn lämpötilan nosto, käsittelyajan muuttaminen ja/tai vetyperoksidimäärän kasvattaminen vaikuttaisi sekä hydrolysaattien että soodakeiton jälkeisten mustalipeiden kemialliseen koostumukseen.

## Lähteet

1. Lehto, J. ja Alén, R., Alkaline pre-treatment of softwood chips prior to delignification, *J. Wood Chem. Technol.*, **2015**, 35(2), ss. 146–155.
2. Lehto, J. ja Alén, R., Chemical pretreatments of wood chips prior to alkaline pulping: A review of pretreatment alternatives, chemical aspects of the resulting liquors, and pulping outcomes, *BioResources*, **2015**, 10(4), ss. 8604–8656.
3. Chen, H.; Liu, J.; Chang, X.; Chen, D.; Xue, Y.; Liu, P.; Lin, H. ja Han, S., A review on the pretreatment of lignocellulose for high-value chemicals, *Fuel Process. Technol.*, **2017**, 160, ss. 196–206.
4. Tarasov, D.; Leitch, M. ja Fatehi, P., Lignin–carbohydrate complexes: properties, applications, analyses, and methods of extraction: a review, *Biotechnol. Biofuels*, **2018**, 11(1), ss. 1–28.
5. Behera, S.; Arora, R.; Nandhagopal, N. ja Kumar, S., Importance of chemical pretreatment for bioconversion of lignocellulosic biomass, *Renewable Sustainable Energy Rev.*, **2014**, 36, ss. 91–106.
6. Lobato-Peralta, D. R.; Duque-Brito, E.; Vidales, H. I. V.; Longoria, A.; Sebastian, P.; Cuentas-Gallegos, A. K.; Arancibia-Bulnes, C. A. ja Okoye, P. U., A review on trends in lignin extraction and valorization of lignocellulosic biomass for energy applications, *J. Cleaner Prod.*, **2021**, s. 126 123.
7. Zhang, Z.; Chi, C.; Yu, J.; Liu, X. ja Ge, W., An investigation into eucalyptus hemicellulose pre-extraction and its influence on alkaline pulping, *Proc. 2nd Int. Papermaking and Environment Conf.*, Books A, 2008, ss. 307–310.
8. Cho, N.-S. ja Matsumoto, Y., Effect of urea addition on soda pulping of oak wood, *Proc. Korea Tech. Assoc. Pulp Pap. Ind. Conf.*, Korea Technical Association of the Pulp and Paper Industry, 2006, ss. 285–290.
9. Gong, C.; Goundalkar, M. J.; Bujanovic, B. M. ja Amidon, T. E., Evaluation of different sulfur-free delignification methods for hot-water extracted hardwood, *J. Wood Chem. Technol.*, **2012**, 32(2), ss. 93–104.
10. Lehto, J.; Pakkanen, H. ja Alén, R., Molecular mass distribution of sulfur-free lignin from alkaline pulping preceded by hot-water-extraction, *Appita: Technology, Innovation, Manufacturing, Environment*, **2015**, 68(2), ss. 149–158.

11. Liu, Y.; Chang, M.; Wang, Q.; Wang, Y.; Liu, J.; Cao, C.; Zheng, W.; Bao, Y. ja Rocchi, I., Use of sulfur-free lignin as a novel soil additive: A multi-scale experimental investigation, *Engineering Geology*, **2020**, 269, s. 105–551.
12. Alén, R., Structure and chemical composition of wood, Kirjassa: Stenius, P. (toim.), *Forest Products Chemistry*, Papermaking Science and Technology, osa 3, Fapet Oy, Helsinki, Suomi, 2000, ss. 11–57.
13. Hänninen, T.; Kontturi, E. ja Vuorinen, T., Distribution of lignin and its coniferyl alcohol and coniferyl aldehyde groups in *Picea abies* and *Pinus sylvestris* as observed by Raman imaging, *Phytochem.*, **2011**, 72(14-15), ss. 1889–1895.
14. Miller, R. B., Structure of wood, *Wood handbook: wood as an engineering material.*, Gen. Tech. Rep., U. S., For. Prod. Lab., Madison, Wis.: USDA Forest Service, Forest Products Laboratory, **1999**, FPL-GTR-113, ss. 2.1–2.4.
15. Saka, S., Chemical composition and distribution, Kirjassa: Hon, D. ja Nobuo, S. (toim.), *Wood and cellulosic chemistry*, 2 painos, CRC Press Boca Raton, 2000, ss. 51–81.
16. Sjöström, E. ja Westermarck, U., Chemical composition of wood and pulps: basic constituents and their distribution, Kirjassa: Sjöström, E. ja Alén, R. (toim.), *Analytical methods in wood chemistry, pulping, and papermaking*, Springer Series in Wood Science, Springer, Berlin, Heidelberg., 1999, ss. 1–19.
17. Karimi, K. ja Taherzadeh, M. J., A critical review on analysis in pretreatment of lignocelluloses: Degree of polymerization, adsorption/desorption, and accessibility, *Bioresour. Technol.*, **2016**, 203, ss. 348–356.
18. van Osch, D. J.; Kollau, L. J.; van den Bruinhorst, A.; Asikainen, S.; Rocha, M. A. ja Kroon, M. C., Ionic liquids and deep eutectic solvents for lignocellulosic biomass fractionation, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2017**, 19(4), ss. 2636–2665.
19. Saha, B. C., Hemicellulose bioconversion, *J. Ind. Microbiol. Biotechnol.*, **2003**, 30(5), ss. 279–291.
20. Koch, G., Raw material for pulp, Kirjassa: Sixta, H. (toim.), *Handbook of pulp*, osa 1, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2006, ss. 21–68.
21. Lian, H.; Hong, S.; Carranza, A.; Mota-Morales, J. D. ja Pojman, J., Processing of lignin in urea–zinc chloride deep-eutectic solvent and its use as a filler in a phenol-formaldehyde resin, *RSC Adv.*, **2015**, 5(36), ss. 28 778–28 785.

22. Lin, S. Y. ja Dence, C. W., Introduction, Kirjassa: Lin, S. Y. ja Dence, C. W. (toim.), *Methods in lignin chemistry*, Springer Series in Wood Science, Springer, Berlin, Heidelberg, 1992, ss. 3–19.
23. Structure and characteristics of lignin, Kirjassa: Huang, J.; Fu, S. ja Gan, L. (toim.), *Lignin Chemistry and Applications*, Elsevier, 2019, ss. 25–50.
24. Chakar, F. S. ja Ragauskas, A. J., Review of current and future softwood kraft lignin process chemistry, *Ind. Crops Prod.*, **2004**, 20(2), ss. 131–141.
25. Sun, R.; Sun, X.; Wang, S.; Zhu, W. ja Wang, X., Ester and ether linkages between hydroxycinnamic acids and lignins from wheat, rice, rye, and barley straws, maize stems, and fast-growing poplar wood, *Ind. Crops Prod.*, **2002**, 15(3), ss. 179–188.
26. Barakat, A.; Winter, H.; Rondeau-Mouro, C.; Saake, B.; Chabbert, B. ja Cathala, B., Studies of xylan interactions and cross-linking to synthetic lignins formed by bulk and end-wise polymerization: a model study of lignin carbohydrate complex formation, *Planta*, **2007**, 226(1), ss. 267–281.
27. Eriksson, Ö.; Goring, D. ja Lindgren, B., Structural studies on the chemical bonds between lignins and carbohydrates in spruce wood, *Wood Sci. Technol.*, **1980**, 14(4), ss. 267–279.
28. Jin, Z.; Katsumata, K. S.; Lam, T. B. T. ja Iiyama, K., Covalent linkages between cellulose and lignin in cell walls of coniferous and nonconiferous woods, *Biopolymers: Original Research on Biomolecules*, **2006**, 83(2), ss. 103–110.
29. Lawoko, M.; Henriksson, G. ja Gellerstedt, G., Structural differences between the lignin-carbohydrate complexes present in wood and in chemical pulps, *Biomacromolecules*, **2005**, 6(6), ss. 3467–3473.
30. Youssefian, S. ja Rahbar, N., Molecular origin of strength and stiffness in bamboo fibrils, *Sci. Rep.*, **2015**, 5(1), ss. 1–13.
31. Eom, I.-Y.; Kim, J.-Y.; Kim, T.-S.; Lee, S.-M.; Choi, D.; Choi, I.-G. ja Choi, J.-W., Effect of essential inorganic metals on primary thermal degradation of lignocellulosic biomass, *Bioresour. Technol.*, **2012**, 104, ss. 687–694.
32. Fengel, D. ja Wegener, G., *Wood: chemistry, ultrastructure, reactions*, Walter de Gruyter, 2011.
33. Harmsen, P. F.; Huijgen, W.; Bermudez, L. ja Bakker, R., *Literature review of physical and chemical pretreatment processes for lignocellulosic biomass.*, No. 1184, Wageningen UR-Food & Biobased Research, 2010.

34. Mosier, N.; Wyman, C.; Dale, B.; Elander, R.; Lee, Y.; Holtzapple, M. ja Ladisch, M., Features of promising technologies for pretreatment of lignocellulosic biomass, *Bioresour. Technol.*, **2005**, *96*(6), ss. 673–686.
35. Galbe, M. ja Wallberg, O., Pretreatment for biorefineries: A review of common methods for efficient utilisation of lignocellulosic materials, *Biotechnol. Biofuels*, **2019**, *12*(1), ss. 1–26.
36. Mussatto, S. I., Biomass pretreatment with acids, Kirjassa: Mussatto, S. I. (toim.), *Biomass Fractionation Technologies for a Lignocellulosic Feedstock Based Biorefinery*, Elsevier, 2016, ss. 169–185.
37. Santos, J.; Antunes, F.; Cunha, M.; Milessi, T.; Dussán, K.; Silva, D. ja da Silva, S., Biomass pretreatment with oxalic acid for value-added products, Kirjassa: Mussatto, S. I. (toim.), *Biomass Fractionation Technologies for a Lignocellulosic Feedstock Based Biorefinery*, Elsevier, 2016, ss. 187–208.
38. Lee, J.-W. ja Jeffries, T. W., Efficiencies of acid catalysts in the hydrolysis of lignocellulosic biomass over a range of combined severity factors, *Bioresour. Technol.*, **2011**, *102*(10), ss. 5884–5890.
39. Gonzales, R. R.; Sivagurunathan, P. ja Kim, S.-H., Effect of severity on dilute acid pretreatment of lignocellulosic biomass and the following hydrogen fermentation, *Int. J. Hydrogen Energy*, **2016**, *41*(46), ss. 21 678–21 684.
40. Hsu, T.-C.; Guo, G.-L.; Chen, W.-H. ja Hwang, W.-S., Effect of dilute acid pretreatment of rice straw on structural properties and enzymatic hydrolysis, *Bioresour. Technol.*, **2010**, *101*(13), ss. 4907–4913.
41. Guo, G.-L.; Chen, W.-H.; Chen, W.-H.; Men, L.-C. ja Hwang, W.-S., Characterization of dilute acid pretreatment of silvergrass for ethanol production, *Bioresour. Technol.*, **2008**, *99*(14), ss. 6046–6053.
42. Loow, Y.-L.; Wu, T. Y.; Jahim, J. M.; Mohammad, A. W. ja Teoh, W. H., Typical conversion of lignocellulosic biomass into reducing sugars using dilute acid hydrolysis and alkaline pretreatment, *Cellulose*, **2016**, *23*(3), ss. 1491–1520.
43. Hu, F. ja Ragauskas, A., Pretreatment and lignocellulosic chemistry, *Bioenergy Res.*, **2012**, *5*(4), ss. 1043–1066.
44. Carvalheiro, F.; Duarte, L. C. ja Gírio, F. M., Hemicellulose biorefineries: a review on biomass pretreatments, *J. Sci. Ind. Res.*, **2008**, ss. 849–864.

45. Qing, Q.; Huang, M.; He, Y.; Wang, L. ja Zhang, Y., Dilute oxalic acid pretreatment for high total sugar recovery in pretreatment and subsequent enzymatic hydrolysis, *Appl. Biochem. Biotechnol.*, **2015**, 177(7), ss. 1493–1507.
46. Wijaya, Y. P.; Putra, R. D. D.; Widayaya, V. T.; Ha, J.-M.; Suh, D. J. ja Kim, C. S., Comparative study on two-step concentrated acid hydrolysis for the extraction of sugars from lignocellulosic biomass, *Bioresour. Technol.*, **2014**, 164, ss. 221–231.
47. Kim, J. S.; Lee, Y. ja Kim, T. H., A review on alkaline pretreatment technology for bioconversion of lignocellulosic biomass, *Bioresour. Technol.*, **2016**, 199, ss. 42–48.
48. Xu, J.-K. ja Sun, R.-C., Recent advances in alkaline pretreatment of lignocellulosic biomass, Kirjassa: Mussatto, S. I. (toim.), *Biomass Fractionation Technologies for a Lignocellulosic Feedstock Based Biorefinery*, Elsevier, 2016, ss. 431–459.
49. Menon, V. ja Rao, M., Trends in bioconversion of lignocellulose: biofuels, platform chemicals & biorefinery concept, *Prog. Energy Combust. Sci.*, **2012**, 38(4), ss. 522–550.
50. Merretig-Bruns, U. ja Sayder, B., Pretreatment with ammonia, Kirjassa: Mussatto, S. I. (toim.), *Biomass Fractionation Technologies for a Lignocellulosic Feedstock Based Biorefinery*, Elsevier, 2016, ss. 461–481.
51. Hendriks, A. ja Zeeman, G., Pretreatments to enhance the digestibility of lignocellulosic biomass, *Bioresour. Technol.*, **2009**, 100(1), ss. 10–18.
52. Park, Y. C. ja Kim, J. S., Comparison of various alkaline pretreatment methods of lignocellulosic biomass, *Energy*, **2012**, 47(1), ss. 31–35.
53. Sun, S.; Sun, S.; Cao, X. ja Sun, R., The role of pretreatment in improving the enzymatic hydrolysis of lignocellulosic materials, *Bioresour. Technol.*, **2016**, 199, ss. 49–58.
54. Xu, L.; Zhang, S.-J.; Zhong, C.; Li, B.-Z. ja Yuan, Y.-J., Alkali-based pretreatment-facilitated lignin valorization: A review, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2020**, 59(39), ss. 16 923–16 938.
55. Xu, H.; Li, B. ja Mu, X., Review of alkali-based pretreatment to enhance enzymatic saccharification for lignocellulosic biomass conversion, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2016**, 55(32), ss. 8691–8705.
56. Wang, W.; Wang, X.; Zhang, Y.; Yu, Q.; Tan, X.; Zhuang, X. ja Yuan, Z., Effect of sodium hydroxide pretreatment on physicochemical changes and enzymatic hydrolysis of herbaceous and woody lignocelluloses, *Ind. Crops Prod.*, **2020**, 145, s. 112 145.

57. Sierra, R.; Granda, C. B. ja Holtzapple, M. T., Lime pretreatment, Kirjassa: Mielenz, J. R. (toim.), *Biofuels: Methods and Protocols*, Methods in Molecular Biology, Springer, 2009, ss. 115–124.
58. Bensah, E. C. ja Mensah, M., Chemical pretreatment methods for the production of cellulosic ethanol: technologies and innovations, *Int. J. Chem. Eng.*, **2013**, 2013.
59. Zhao, C.; Shao, Q. ja Chundawat, S. P., Recent advances on ammonia-based pretreatments of lignocellulosic biomass, *Bioresour. Technol.*, **2020**, 298, s. 122 446.
60. Li, X. ja Kim, T. H., Low-liquid pretreatment of corn stover with aqueous ammonia, *Bioresour. Technol.*, **2011**, 102(7), ss. 4779–4786.
61. Yoo, C. G.; Nghiem, N. P.; Hicks, K. B. ja Kim, T. H., Pretreatment of corn stover using low-moisture anhydrous ammonia (LMAA) process, *Bioresour. Technol.*, **2011**, 102(21), ss. 10 028–10 034.
62. Agbor, V. B.; Cicek, N.; Sparling, R.; Berlin, A. ja Levin, D. B., Biomass pretreatment: fundamentals toward application, *Biotechnol. Adv.*, **2011**, 29(6), ss. 675–685.
63. Wyman, C. E.; Dale, B. E.; Elander, R. T.; Holtzapple, M.; Ladisch, M. R. ja Lee, Y., Coordinated development of leading biomass pretreatment technologies, *Bioresour. Technol.*, **2005**, 96(18), ss. 1959–1966.
64. Rabemanolontsoa, H. ja Saka, S., Various pretreatments of lignocellulosics, *Bioresour. Technol.*, **2016**, 199, ss. 83–91.
65. Kim, T. H.; Lee, Y. Y.; Sunwoo, C. ja Kim, J. S., Pretreatment of corn stover by low-liquid ammonia recycle percolation process, *Appl. Biochem. Biotechnol.*, **2006**, 133(1), ss. 41–57.
66. Balan, V.; Bals, B.; Chundawat, S. P.; Marshall, D. ja Dale, B. E., Lignocellulosic biomass pretreatment using afex, Kirjassa: Mielenz, J. R. (toim.), *Biofuels: Methods and Protocols*, Methods in Molecular Biology, Springer, 2009, ss. 61–77.
67. Taherzadeh, M. J. ja Karimi, K., Pretreatment of lignocellulosic wastes to improve ethanol and biogas production: a review, *Int. J. Mol. Sci.*, **2008**, 9(9), ss. 1621–1651.
68. Sarker, T. R.; Pattnaik, F.; Nanda, S.; Dalai, A. K.; Meda, V. ja Naik, S., Hydrothermal pretreatment technologies for lignocellulosic biomass: A review of steam explosion and subcritical water hydrolysis, *Chemosphere*, **2021**, s. 131 372.
69. Carvalheiro, F.; Duarte, L.; Gírio, F. ja Moniz, P., Hydrothermal/liquid hot water pretreatment (autohydrolysis): A multipurpose process for biomass upgrading,



- Kirjassa: Mussatto, S. I. (toim.), *Biomass Fractionation Technologies for a Lignocellulosic Feedstock Based Biorefinery*, Elsevier, 2016, ss. 315–347.
70. Chen, J.; Yuan, Z.; Zanuso, E. ja Trajano, H. L., Response of biomass species to hydrothermal pretreatment, Kirjassa: Ruiz, H. A.; Thomsen, M. H. ja Trajano, H. L. (toim.), *Hydrothermal processing in biorefineries*, Springer, 2017, ss. 95–140.
71. Sun, Q.; Chen, W.-J.; Pang, B.; Sun, Z.; Lam, S. S.; Sonne, C. ja Yuan, T.-Q., Ultra-structural change in lignocellulosic biomass during hydrothermal pretreatment, *Bioresour. Technol.*, **2021**, s. 125 807.
72. Ghimire, N.; Bakke, R. ja Bergland, W. H., Liquefaction of lignocellulosic biomass for methane production: A review, *Bioresour. Technol.*, **2021**, s. 125 068.
73. Lu, H.; Hu, R.; Ward, A.; Amidon, T. E.; Liang, B. ja Liu, S., Hot-water extraction and its effect on soda pulping of aspen woodchips, *Biomass Bioenergy*, **2012**, 39, ss. 5–13.
74. Kumar, B.; Bhardwaj, N.; Agrawal, K.; Chaturvedi, V. ja Verma, P., Current perspective on pretreatment technologies using lignocellulosic biomass: An emerging biorefinery concept, *Fuel Process. Technol.*, **2020**, 199, s. 106 244.
75. Chiaramonti, D.; Prussi, M.; Ferrero, S.; Oriani, L.; Ottonello, P.; Torre, P. ja Cherchi, F., Review of pretreatment processes for lignocellulosic ethanol production, and development of an innovative method, *Biomass Bioenergy*, **2012**, 46, ss. 25–35.
76. Brodeur, G.; Yau, E.; Badal, K.; Collier, J.; Ramachandran, K. ja Ramakrishnan, S., Chemical and physicochemical pretreatment of lignocellulosic biomass: a review, *Enzyme Res.*, **2011**, 2011.
77. Mood, S. H.; Golfeshan, A. H.; Tabatabaei, M.; Jouzani, G. S.; Najafi, G. H.; Gholami, M. ja Ardjmand, M., Lignocellulosic biomass to bioethanol, a comprehensive review with a focus on pretreatment, *Renewable Sustainable Energy Rev.*, **2013**, 27, ss. 77–93.
78. Bhutto, A. W.; Qureshi, K.; Harijan, K.; Abro, R.; Abbas, T.; Bazmi, A. A.; Karim, S. ja Yu, G., Insight into progress in pre-treatment of lignocellulosic biomass, *Energy*, **2017**, 122, ss. 724–745.
79. Lourenco, A.; Gominho, J.; Curt, M. D.; Revilla, E.; Villar, J. C. ja Pereira, H., Steam explosion as a pretreatment of cynara cardunculus prior to delignification, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2017**, 56(1), ss. 424–433.

80. Cybulska, I.; Brudecki, G. ja Lei, H., Hydrothermal pretreatment of lignocellulosic biomass, Kirjassa: Gu, T. (toim.), *Green biomass pretreatment for biofuels production*, Springer, 2013, ss. 87–106.
81. Carneiro, T.; Timko, M.; Prado, J. ja Berni, M., Biomass pretreatment with carbon dioxide, Kirjassa: Mussatto, S. I. (toim.), *Biomass Fractionation Technologies for a Lignocellulosic Feedstock Based Biorefinery*, Elsevier, 2016, ss. 385–407.
82. Ho, M. C.; Ong, V. Z. ja Wu, T. Y., Potential use of alkaline hydrogen peroxide in lignocellulosic biomass pretreatment and valorization—a review, *Renewable Sustainable Energy Rev.*, **2019**, *112*, ss. 75–86.
83. Michalska, K. ja Ledakowicz, S., Alkaline peroxide pretreatment for an effective biomass degradation, Kirjassa: Mussatto, S. I. (toim.), *Biomass Fractionation Technologies for a Lignocellulosic Feedstock Based Biorefinery*, Elsevier, 2016, ss. 483–498.
84. Kumar, A. K. ja Sharma, S., Recent updates on different methods of pretreatment of lignocellulosic feedstocks: a review, *Bioresources and Bioprocessing*, **2017**, *4*(1), ss. 1–19.
85. Li, C.; Wang, L.; Chen, Z.; Li, Y.; Wang, R.; Luo, X.; Cai, G.; Li, Y.; Yu, Q. ja Lu, J., Ozonolysis pretreatment of maize stover: The interactive effect of sample particle size and moisture on ozonolysis process, *Bioresour. Technol.*, **2015**, *183*, ss. 240–247.
86. Panneerselvam, A.; Sharma-Shivappa, R. R.; Kolar, P.; Ranney, T. ja Peretti, S., Potential of ozonolysis as a pretreatment for energy grasses, *Bioresour. Technol.*, **2013**, *148*, ss. 242–248.
87. Den, W.; Sharma, V. K.; Lee, M.; Nadadur, G. ja Varma, R. S., Lignocellulosic biomass transformations via greener oxidative pretreatment processes: access to energy and value-added chemicals, *Front. Chem.*, **2018**, *6*, s. 141.
88. Zheng, Y.; Zhao, J.; Xu, F. ja Li, Y., Pretreatment of lignocellulosic biomass for enhanced biogas production, *Prog. Energy Combust. Sci.*, **2014**, *42*, ss. 35–53.
89. Alvira, P.; Tomás-Pejó, E.; Ballesteros, M. ja Negro, M. J., Pretreatment technologies for an efficient bioethanol production process based on enzymatic hydrolysis: a review, *Bioresour. Technol.*, **2010**, *101*(13), ss. 4851–4861.
90. Seo, P.-N.; Han, S.-Y.; Park, C.-W.; Lee, S.-Y.; Kim, N.-H. ja Lee, S.-H., Effect of alkaline peroxide treatment on the chemical compositions and characteristics of lignocellulosic nanofibrils, *BioResources*, **2019**, *14*(1), ss. 193–206.

91. Rabelo, S. C.; Andrade, R. R.; Maciel Filho, R. ja Costa, A. C., Alkaline hydrogen peroxide pretreatment, enzymatic hydrolysis and fermentation of sugarcane bagasse to ethanol, *Fuel*, **2014**, *136*, ss. 349–357.
92. Gould, J. M., Alkaline peroxide delignification of agricultural residues to enhance enzymatic saccharification, *Biotechnol. Bioeng.*, **1984**, *26*(1), ss. 46–52.
93. Zhang, Z.; Harrison, M. D.; Rackemann, D. W.; Doherty, W. O. ja O'Hara, I. M., Organosolv pretreatment of plant biomass for enhanced enzymatic saccharification, *Green Chem.*, **2016**, *18*(2), ss. 360–381.
94. Nitsos, C.; Rova, U. ja Christakopoulos, P., Organosolv fractionation of softwood biomass for biofuel and biorefinery applications, *Energies*, **2018**, *11*(1), s. 50.
95. Zhang, K.; Pei, Z. ja Wang, D., Organic solvent pretreatment of lignocellulosic biomass for biofuels and biochemicals: a review, *Bioresour. Technol.*, **2016**, *199*, ss. 21–33.
96. Mesa, L.; Albornas, Y.; Morales, M.; Corsano, G. ja González, E., Integration of organosolv process for biomass pretreatment in a biorefinery, Kirjassa: Mussatto, S. I. (toim.), *Biomass fractionation technologies for a lignocellulosic feedstock based biorefinery*, Elsevier, 2016, ss. 229–254.
97. Zhao, X.; Li, S.; Wu, R. ja Liu, D., Organosolv fractionating pre-treatment of lignocellulosic biomass for efficient enzymatic saccharification: chemistry, kinetics, and substrate structures, *Biofuels, Bioprod. Biorefin.*, **2017**, *11*(3), ss. 567–590.
98. Zhang, Q.; Hu, J. ja Lee, D.-J., Pretreatment of biomass using ionic liquids: research updates, *Renewable Energy*, **2017**, *111*, ss. 77–84.
99. Muhammad, N.; Man, Z.; Mutalib, M. A.; Bustam, M. A.; Wilfred, C. D.; Khan, A. S.; Ullah, Z.; Gonfa, G. ja Nasrullah, A., Dissolution and separation of wood biopolymers using ionic liquids, *ChemBioEng Rev.*, **2015**, *2*(4), ss. 257–278.
100. Mora-Pale, M.; Meli, L.; Doherty, T. V.; Linhardt, R. J. ja Dordick, J. S., Room temperature ionic liquids as emerging solvents for the pretreatment of lignocellulosic biomass, *Biotechnol. Bioeng.*, **2011**, *108*(6), ss. 1229–1245.
101. Dai, Y.; Van Spronsen, J.; Witkamp, G.-J.; Verpoorte, R. ja Choi, Y. H., Ionic liquids and deep eutectic solvents in natural products research: mixtures of solids as extraction solvents, *J. Nat. Prod.*, **2013**, *76*(11), ss. 2162–2173.
102. Nagoor Gunny, A. A. ja Arbain, D., Ionic liquids: green solvent for pretreatment of lignocellulosic biomass, *Adv. Mater. Res.*, **2013**, *701*, ss. 399–402.

103. Smith, E. L.; Abbott, A. P. ja Ryder, K. S., Deep eutectic solvents (DESs) and their applications, *Chem. Rev.*, **2014**, *114*(21), ss. 11 060–11 082.
104. Abbott, A. P.; Boothby, D.; Capper, G.; Davies, D. L. ja Rasheed, R. K., Deep eutectic solvents formed between choline chloride and carboxylic acids: versatile alternatives to ionic liquids, *Journal of the American Chemical Society*, **2004**, *126*(29), ss. 9142–9147.
105. Loow, Y.-L.; Wu, T. Y.; Yang, G. H.; Ang, L. Y.; New, E. K.; Siow, L. F.; Jahim, J. M.; Mohammad, A. W. ja Teoh, W. H., Deep eutectic solvent and inorganic salt pretreatment of lignocellulosic biomass for improving xylose recovery, *Bioresour. Technol.*, **2018**, *249*, ss. 818–825.
106. Francisco, M.; van den Bruinhorst, A. ja Kroon, M. C., New natural and renewable low transition temperature mixtures (LTTMs): screening as solvents for lignocellulosic biomass processing, *Green Chem.*, **2012**, *14*(8), ss. 2153–2157.
107. Kumar, A. K.; Parikh, B. S. ja Pravakar, M., Natural deep eutectic solvent mediated pretreatment of rice straw: bioanalytical characterization of lignin extract and enzymatic hydrolysis of pretreated biomass residue, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, **2016**, *23*(10), ss. 9265–9275.
108. Lin, W.; Xing, S.; Jin, Y.; Lu, X.; Huang, C. ja Yong, Q., Insight into understanding the performance of deep eutectic solvent pretreatment on improving enzymatic digestibility of bamboo residues, *Bioresour. Technol.*, **2020**, *306*, s. 123 163.
109. Vigier, K. D. O.; Chatel, G. ja Jérôme, F., Contribution of deep eutectic solvents for biomass processing: opportunities, challenges, and limitations, *ChemCatChem*, **2015**, *7*(8), ss. 1250–1260.
110. Zhang, Q.; Vigier, K. D. O.; Royer, S. ja Jerome, F., Deep eutectic solvents: syntheses, properties and applications, *Chem. Soc. Rev.*, **2012**, *41*(21), ss. 7108–7146.
111. Sixta, H.; Potthast, A. ja Krotschek, A. W., Chemical pulping processes, Kirjassa: Sixta, H. (toim.), *Handbook of pulp*, osa 1, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. kGAA, Weinheim, 2006, ss. 109–510.
112. Sharma, N.; Godiyal, R.; Thapliyal, B. *et al.*, A review on pulping, bleaching and papermaking processes, *Journal of Graphic Era University*, **2020**, ss. 95–112.
113. Gavrilescu, D., Pulping fundamentals and processing, Kirjassa: Popa, V. I. (toim.), *Pulp Production and Processing: High-Tech Applications*, Smithers Rapra, 2013, ss. 35–70.

114. Alén, R., Basic chemistry of wood delignification, Kirjassa: Stenius, P. (toim.), *Forest Products Chemistry*, Papermaking Science and Technology, osa 3, Fapet Oy, Helsinki, Finland, 2000, ss. 58–104.
115. Iravani, S. ja Varma, R. S., Greener synthesis of lignin nanoparticles and their applications, *Green Chem.*, **2020**, 22(3), ss. 612–636.
116. Lehto, J.; van Heiningen, A.; Patil, R.; Louhelainen, J. ja Alén, R., Effect of sodium borohydride and hydrogen peroxide pretreatments on soda pulping of sugar maple (*Acer saccharum*), *J. Wood Chem. Technol.*, **2021**, ss. 1–9.
117. Gellerstedt, G., Chemistry of chemical pulping, Kirjassa: Ek, M.; Gellerstedt, G. ja Henriksson, G. (toim.), *Pulp and paper chemistry and technology*, osa 2, De Gruyter, 2009, ss. 91–120.
118. Germgård, U., Bleaching of pulp, Kirjassa: Ek, M.; Gellerstedt, G. ja Henriksson, G. (toim.), *Pulp and paper chemistry and technology*, osa 2, De Gruyter, 2009, ss. 239–276.
119. Brännvall, E., Pulping technology, Kirjassa: Ek, M.; Gellerstedt, G. ja Henriksson, G. (toim.), *Pulp and paper chemistry and technology*, osa 2, De Gruyter, 2009, ss. 121–149.
120. Sixta, H., Pulp properties and applications, Kirjassa: Sixta, H. (toim.), *Handbook of Pulp*, osa 2, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. kGAA, Weinheim, 2006, ss. 1009–1068.
121. Schild, G.; Sixta, H. ja Testova, L., Multifunctional alkaline pulping. delignification and hemicellulose extraction, *Cellul. Chem. Technol.*, **2010**, 44(1), s. 35.
122. Lim, W.-L.; Gunny, A. A. N.; Kasim, F. H.; AlNashef, I. M. ja Arbain, D., Alkaline deep eutectic solvent: a novel green solvent for lignocellulose pulping, *Cellulose*, **2019**, 26(6), ss. 4085–4098.
123. de Almeida, D. P. ja Gomide, J. L., Anthraquinone and surfactant effect on soda pulping, *O Papel*, **2013**, 74, ss. 53–56.
124. Muurinen, E., *Organosolv pulping: A review and distillation study related to peroxyacid pulping*, väitöskirja, Oulun yliopisto, Prosessitekniikan laitos, Oulu, Suomi, 2000.
125. Shatalov, A. A. ja Pereira, H., High-grade sulfur-free cellulose fibers by pre-hydrolysis and ethanol-alkali delignification of giant reed (*arundo donax* l.) stems, *Ind. Crops Prod.*, **2013**, 43, ss. 623–630.
126. Chen, C.; Alén, R.; Lehto, J. ja Pakkanen, H., Combustion properties of birch (*Betula pendula*) black liquors from sulfur-free pulping, *J. Wood Chem. Technol.*, **2016**, 36(6), ss. 401–411.

127. Nadif, A.; Hunkeler, D. ja Käuper, P., Sulfur-free lignins from alkaline pulping tested in mortar for use as mortar additives, *Bioresour. Technol.*, **2002**, 84(1), ss. 49–55.
128. Schild, G. ja Sixta, H., Sulfur-free dissolving pulps and their application for viscose and lyocell, *Cellulose*, **2011**, 18(4), ss. 1113–1128.
129. Rocha, G.; Andrade, L.; Martin, C.; Araujo, G.; Mouchrek Filho, V. ja Curvelo, A., Simultaneous obtaining of oxidized lignin and cellulosic pulp from steam-exploded sugarcane bagasse, *Ind. Crops Prod.*, **2020**, 147, s. 112 227.
130. Jahan, M. S.; Haris, F.; Rahman, M. M.; Samaddar, P. R. ja Sutradhar, S., Potassium hydroxide pulping of rice straw in biorefinery initiatives, *Bioresour. Technol.*, **2016**, 219, ss. 445–450.
131. Liu, Z.; Wang, H. ja Hui, L., Pulping and papermaking of non-wood fibers, Kirjassa: Kazi, S. N. (toim.), *Pulp and Paper Processing*, IntechOpen, 2018, ss. 3–32.
132. Pakkanen, H. ja Alén, R., Alkali consumption of aliphatic carboxylic acids during alkaline pulping of wood and nonwood feedstocks, *Holzforschung*, **2013**, 67(6), ss. 643–650.
133. Epelde, I. G.; Lindgren, C. ja Lindström, M. E., Kinetics of wheat straw delignification in soda and kraft pulping, *J. Wood Chem. Technol.*, **1998**, 18(1), ss. 69–82.
134. Prinsen, P.; Rencoret, J.; Gutiérrez, A.; Liitiä, T.; Tamminen, T.; Colodette, J. L.; Berbis, M. Á.; Jiménez-Barbero, J.; Martínez, Á. T. ja del Río, J. C., Modification of the lignin structure during alkaline delignification of eucalyptus wood by kraft, soda-AQ, and soda-O2 cooking, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2013**, 52(45), ss. 15 702–15 712.
135. Testova, L., *Isolation of birch xylan as a part of pulping-based biorefinery*, Aalto University publication series DOCTORAL DISSERTATIONS; 208/2014, väitöskirja, Aalto-yliopisto, Kemian tekniikan korkeakoulu, Puunjalostustekniikan laitos, Helsinki, 2014.
136. dos Santos Muguet, M. C.; Ruuttunen, K.; Jääskeläinen, A.-S.; Colodette, J. L. ja Vuorinen, T., Defibrillation mechanisms of autohydrolyzed eucalyptus wood chips, *Cellulose*, **2013**, 20(5), ss. 2647–2654.
137. Monot, C. ja Chirat, C., Development of a sulfur-free delignification process for softwood biorefineries, *Proc. 58th Int. Conv. Soc. Wood Sci. Technol.*, Grand Teton National Park, Jackson, Wyoming, USA, 7.–12.6.2015.

138. Monot, C.; Evangelista, B. ja Chirat, C., Relationship between lignin-carbohydrate complexes (LCC) from chips and pulps and their delignification and bleaching ability, *Int. Pulp Bleaching Conf.*, Grenoble, Ranska, 29.–31.10.2014.
139. Roubaud, A.; Chirat, C.; Huet, M.; Monot, C. ja Lachenal, D., Development of a new pulp production process and black liquor gasification, *Présenté à 14ème Congrès de la Société Française de Génie des Procédés*, **2013**.
140. Chi, C.; Liu, M.; Jameel, H.; Zhang, S. ja Zhang, Z., Hydrothermal pretreatment of hardwood chips prior to alkaline pulping and D0 (Ep) D1 bleaching, *BioResources*, **2014**, 9(4), ss. 6193–6204.
141. Borrega, M.; Tolonen, L. K.; Bardot, F.; Testova, L. ja Sixta, H., Potential of hot water extraction of birch wood to produce high-purity dissolving pulp after alkaline pulping, *Bioresour. Technol.*, **2013**, 135, ss. 665–671.
142. Lu, H.; Lin, X.; He, B. ja Zhao, L., Enhanced separation of cellulose from bamboo with a combined process of steam explosion pretreatment and alkaline-oxidative cooking, *Nord. Pulp Pap. Res. J.*, **2020**, 35(3), ss. 386–399.
143. Jahan, M. S.; Shamsuzzaman, M.; Rahman, M. M.; Moeiz, S. I. ja Ni, Y., Effect of pre-extraction on soda-anthraquinone (AQ) pulping of rice straw, *Ind. Crops Prod.*, **2012**, 37(1), ss. 164–169.
144. Latibari, A. J.; Mohebalian, A.; Tajdini, A. ja Pourmosua, S., The effect of chip size and alkaline pre-hydrolysis conditions on following soda pulping of hornbeam wood, *Drvna industrija: Znanstveni časopis za pitanja drvene tehnologije*, **2019**, 70(4), ss. 329–336.
145. Lehto, J. ja Alén, R., Organic materials in black liquors of soda-AQ pulping of hot-water-extracted birch (*Betula pendula*) sawdust, *Holzforschung*, **2015**, 69(3), ss. 257–264.
146. Lehto, J. ja Alén, R., Organic material dissolved during oxygen-alkali pulping of hot-water-extracted spruce sawdust, *BioResources*, **2016**, 11.
147. Alén, R.; Niemelä, K. ja Sjöström, E., Modification of alkaline pulping to facilitate the isolation of aliphatic acids part 1. sodium hydroxide pretreatment of pine wood, *J. Wood Chem. Technol.*, **1984**, 4(4), ss. 405–419.
148. Alén, R.; Niemelä, K. ja Sjöström, E., Modification of alkaline pulping to facilitate the isolation of aliphatic acids part 2. sodium hydroxide pretreatment of birch wood, *J. Wood Chem. Technol.*, **1985**, 5(3), ss. 335–345.

149. Ullah, S.; Pakkanen, H.; Lehto, J. ja Alén, R., Hot-water extraction of *Miscanthus × giganteus* prior to soda-AQ pulping: a biorefining perspective, *Biofuels*, **2020**, *11*(8), ss. 937–943.
150. Doherty, B. ja Rainey, T., Bagasse fractionation by the soda process, *Proc. Aust. Soc. Sugar Cane Technol.*, **2006**, ss. 545–554.
151. Mamaye, M.; Kiflie, Z.; Feleke, S. ja Yimam, A., Evaluation of soda delignification and single-stage hydrogen peroxide bleaching for the ethiopian sugarcane bagasse for paper production, *Sugar Tech*, **2020**, ss. 1–12.
152. Pakkanen, H., *Characterization of Organic Material Dissolved during Alkaline Pulping of Wood and Non-wood Feedstocks*, väitöskirja, Jyväskylän yliopisto, matemaattis-luonnontieteellinen tiedekunta, kemian laitos, Jyväskylä, 2012.
153. Kumar, H., *Novel concepts on the recovery of by-products from alkaline pulping*, väitöskirja, Jyväskylän yliopisto, matemaattis-luonnontieteellinen tiedekunta, kemian laitos, Jyväskylä, 2016.
154. Azadi, P.; Inderwildi, O. R.; Farnood, R. ja King, D. A., Liquid fuels, hydrogen and chemicals from lignin: A critical review, *Renewable Sustainable Energy Rev.*, **2013**, *21*, ss. 506–523.
155. Mousavi, S. M. M.; Hosseini, S. Z.; Resalati, H.; Mahdavi, S. ja Garmaroody, E. R., Papermaking potential of rapeseed straw, a new agricultural-based fiber source, *J. Cleaner Prod.*, **2013**, *52*, ss. 420–424.
156. Rutten, C.; Ramírez, A. ja Posada Duque, J., Hydrotreating and hydrothermal treatment of alkaline lignin as technological valorization options for future biorefinery concepts: a review, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **2017**, *92*(2), ss. 257–270.
157. Shakhes, J.; Zeinaly, F.; Marandi, M. A. ja Saghafi, T., The effects of processing variables on the soda and soda-AQ pulping of kenaf bast fiber, *BioResources*, **2011**, *6*(4), ss. 4626–4639.
158. Akgül, M. ja Tozluoglu, A., A comparison of soda and soda-AQ pulps from cotton stalks, *Afr. J. Biotechnol.*, **2009**, *8*(22).
159. Potůček, F.; Gurung, B. ja Hájková, K., Soda pulping of rapeseed straw, *Cellul. Chem. Technol.*, **2014**, *48*(7-8), ss. 683–691.
160. Bhardwaj, N. K.; Kaur, D.; Chaudhry, S.; Sharma, M. ja Arya, S., Approaches for converting sugarcane trash, a promising agro residue, into pulp and paper using soda pulping and elemental chlorine-free bleaching, *J. Cleaner Prod.*, **2019**, *217*, ss. 225–233.



161. Fengel, D. ja Wegener, G., *Wood: chemistry, ultrastructure, reactions*, Walter de Gruyter, 1989.
162. Rullifank, K.; Roefinal, M.; Kostanti, M.; Sartika, L. ja Evelyn, Pulp and paper industry: An overview on pulping technologies, factors, and challenges, *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.*, **2020**, 845(1), s. 012 005.
163. Wanrosli, W.; Zainuddin, Z.; Law, K. ja Asro, R., Pulp from oil palm fronds by chemical processes, *Ind. Crops Prod.*, **2007**, 25(1), ss. 89–94.
164. Cazeils, E.; Megiatto, J. D.; Gardrat, C.; Pichavant, F.; Grelier, S. ja Castellan, A., Anthraquinone polymer catalysts for alkaline delignification of lignocellulosic matter. part 2. action in soda pulping conditions on softwood and phenolic  $\beta$ -O-4 lignin models, *Holzforschung*, **2012**, 66(6), ss. 691–697.
165. Venica, A. D.; Chen, C.-L. ja Gratzl, J. S., Soda–AQ delignification of poplar wood. part 1: Reaction mechanism and pulp properties, *Holzforschung*, **2008**, 62, ss. 627–636.
166. Olm, L.; Håkansson, L. ja Jönsson, T., Recent developments in soda-AQ cooking, *Presentation to ZELLCHEMING Annu. Gen. Meet.*, Sci. Technol., ipw 12/2001, Das Papier, 2001.
167. Francis, R.; Shin, S.-J.; Omori, S.; Amidon, T. ja Blain, T., Soda pulping of hardwoods catalyzed by anthraquinone and methyl substituted anthraquinones, *J. Wood Chem. Technol.*, **2006**, 26(2), ss. 141–152.
168. Francis, R. C.; Schnelle, S. T.; Nicholson, D. J.; Agblevor, F. A. ja Kiemle, D. J., 2-Methyl-1, 4, 4a, 9a-tetrahydroanthracene-9, 10-dione (Me-THAD) as a catalyst in alkaline chemical pulping, *J. Wood Chem. Technol.*, **2021**, ss. 1–12.
169. Biswas, D.; Misbahuddin, M.; Roy, U.; Francis, R. ja Bose, S., Effect of additives on fiber yield improvement for kraft pulping of kadam (*Anthocephalus chinensis*), *Bioresour. Technol.*, **2011**, 102(2), ss. 1284–1288.
170. Dimmel, D. R.; Savidakis, M. C.; Althen, E.; Courchene, C. E. ja Bozell, J. J., New quinone-based pulping catalysts, **1998**.
171. Springer, E. L. ja Ahmed, A., Delignification of high kappa number soda-ODiMAQ pulps with a polyoxometalate, *TAPPI 2001 Pulping Conf.*, Seattle, Washington, 4.–7.11.2001, TAPPI Press, Atlanta, Georgia, USA, 2001.
172. Springer, E. L.; Atalla, R. H. ja Reiner, R. S., Potential sulfur-free pulping methods, *2002 TAPPI Fall Tech. Conf. Trade Fair*, San Diego, CA., 8.–11.9.2002, TAPPI Press, Atlanta, Georgia, USA, 2002.

173. Lehto, J. ja Alen, R., Organic material dissolved during oxygen-alkali pulping of hot water-extracted birch sawdust, *TAPPI J.*, **2015**, 14(4), ss. 237–244.
174. Nagieb, Z. A. ja El-Sayed, E. S., Two-stage alkali-oxygen (AO) pulping of bagasse, *IPPTA*, **2003**, 15(2), ss. 31–38.
175. Yue, F.; Chen, K.-L. ja Lu, F., Low temperature soda-oxygen pulping of bagasse, *Molecules*, **2016**, 21(1), s. 85.
176. Zhang, L.; Chen, K. ja Peng, L., Comparative research about wheat straw lignin from the black liquor after soda-oxygen and soda-AQ pulping: structural changes and pyrolysis behavior, *Energy & Fuels*, **2017**, 31(10), ss. 10 916–10 923.
177. Xu, H.; Chen, K.; Zhang, L. ja Wu, Y., Synchronous silicon removal and viscosity reduction in the soda-oxygen pulping of wheat straw, *Cellulose*, **2021**, 28(14), ss. 9081–9089.
178. Trivedi, M. ja Murthy, T., Delignification of bagasse pulps using oxygen and alkali, *IPPTA*, **1982**, 19(2), ss. 15–18.
179. Bouchard, J.; Wang, J. ja Berry, R., MgSO<sub>4</sub> vs. Mg(OH)<sub>2</sub> as a cellulose protector in oxygen delignification, *Holzforschung*, **2011**, 65(3), ss. 295–301.
180. Devenyns, J.; Chauveheid, E. ja Mårtens, H., Uronic acids and metals control, *Int. Symp. Wood Pulping Chem.*, osa 9, Montreal, Kanada, 6/1997, ss. M5–1.
181. Gellerstedt, G., Chemistry of bleaching of chemical pulp, Kirjassa: Ek, M.; Gellerstedt, G. ja Henriksson, G. (toim.), *Pulp and paper chemistry and technology*, osa 2, De Gruyter, 2009, ss. 201–238.
182. Sixta, H.; Süß, H.-U.; Potthast, A.; Schwanninger, M. ja Krottschek, A. W., Pulp bleaching, Kirjassa: Sixta, H. (toim.), *Handbook of pulp*, osa 2, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. kGaA, Weinheim, 2006, ss. 628–932.
183. Tanczos, I. ja Schmidt, H., Quatam process—new sulfur-free delignification, *J. Wood Chem. Technol.*, **2002**, 22(4), ss. 219–233.
184. Jahan, M. S.; Rahman, M. M. ja Ni, Y., Alternative initiatives for non-wood chemical pulping and integration with the biorefinery concept: A review, *Biofuels, Bioprod. Biorefin.*, **2021**, 15(1), ss. 100–118.
185. Jahan, M. ja He, Z., Potassium hydroxide based biorefinery concepts for non-wood bioresources, *J. Bioresour. Bioprod*, **2018**, 3(1), ss. 1–2.
186. Sutradhar, S.; Sarkar, M.; Nayeem, J.; Jahan, M. S. ja Tian, C., Potassium hydroxide pulping of four non-woods, *Bangladesh J. Sci. Ind. Res.*, **2018**, 53(1), ss. 1–6.

187. Huang, G.; Shi, J. X. ja Langrish, T. A., NH<sub>4</sub>OH–KOH pulping mechanisms and kinetics of rice straw, *Bioresour. Technol.*, **2007**, 98(6), ss. 1218–1223.
188. Rodríguez, A.; Moral, A.; Serrano, L.; Labidi, J. ja Jiménez, L., Rice straw pulp obtained by using various methods, *Bioresour. Technol.*, **2008**, 99(8), ss. 2881–2886.
189. Huang, G.; Zhang, C. ja Zhongsheng, C., Pulping of wheat straw with caustic potash-ammonia aqueous solutions and its kinetics, *Chin. J. Chem. Eng.*, **2006**, 14(6), ss. 729–733.
190. Huang, G.-L.; Shi, J. X. ja Langrish, T. A., Environmentally friendly bagasse pulping with NH<sub>4</sub>OH–KOH–AQ, *J. Cleaner Prod.*, **2008**, 16(12), ss. 1287–1293.
191. Huang, G.; Shi, J. X. ja Langrish, T. A., A new pulping process for wheat straw to reduce problems with the discharge of black liquor, *Bioresour. Technol.*, **2007**, 98(15), ss. 2829–2835.
192. Ruiz, H. A.; Ruzene, D. S.; Silva, D. P.; da Silva, F. F. M.; Vicente, A. A. ja Teixeira, J. A., Development and characterization of an environmentally friendly process sequence (autohydrolysis and organosolv) for wheat straw delignification, *Appl. Biochem. Biotechnol.*, **2011**, 164(5), ss. 629–641.
193. Saberikhah, E.; Mohammadi Rovshandeh, J. ja Rezayati-Charani, P., Organosolv pulping of wheat straw by glycerol, *Cellul. Chem. Technol.*, **2011**, 45(1), s. 67.
194. Lora, J. H. ja Glasser, W. G., Recent industrial applications of lignin: a sustainable alternative to nonrenewable materials, *J. Polym. Environ.*, **2002**, 10(1), ss. 39–48.
195. Xu, F.; Sun, J.-X.; Sun, R.; Fowler, P. ja Baird, M. S., Comparative study of organosolv lignins from wheat straw, *Ind. Crops Prod.*, **2006**, 23(2), ss. 180–193.
196. Jiménez, L.; Rodríguez, A.; Serrano, L. ja Moral, A., Organosolv ethanamine pulping of olive wood: Influence of the process variables on the strength properties, *Biochem. Eng. J.*, **2008**, 39(2), ss. 230–235.
197. Li, M.-F.; Sun, S.-N.; Xu, F. ja Sun, R.-C., Formic acid based organosolv pulping of bamboo (*phyllostachys acuta*): Comparative characterization of the dissolved lignins with milled wood lignin, *Chem. Eng. J.*, **2012**, 179, ss. 80–89.
198. Rodríguez, A.; Serrano, L.; Moral, A. ja Jiménez, L., Pulping of rice straw with high-boiling point organosolv solvents, *Biochem. Eng. J.*, **2008**, 42(3), ss. 243–247.
199. Rodríguez, A.; Espinosa, E.; Domínguez-Robles, J.; Sánchez, R.; Bascón, I. ja Rosal, A., Different solvents for organosolv pulping, Kirjassa: Kazi, S. N. (toim.), *Pulp and Paper Processing*, IntechOpen, 2018, ss. 33–54.

200. Rodríguez, A. ja Jiménez, L., Pulping with organic solvents other than alcohols; acetone. amines. pulp. paper., *Afinidad*, **2008**, 65(535).
201. McDonough, T. J., The chemistry of organosolv delignification, *IPST Technical Paper Series*, No. 455, Institute of Paper Science and Technology, Atlanta, Georgia, 1992.
202. Alfaro, A.; Rivera, A.; Pérez, A.; Yáñez, R.; García, J. ja López, F., Integral valorization of two legumes by autohydrolysis and organosolv delignification, *Bioresour. Technol.*, **2009**, 100(1), ss. 440–445.
203. Romaní, A.; Garrote, G.; López, F. ja Parajó, J. C., Eucalyptus globulus wood fractionation by autohydrolysis and organosolv delignification, *Bioresour. Technol.*, **2011**, 102(10), ss. 5896–5904.
204. Marques, F. P.; Soares, A. K. L.; Lomonaco, D.; e Silva, L. M. A.; Santaella, S. T.; de Freitas Rosa, M. ja Leitao, R. C., Steam explosion pretreatment improves acetic acid organosolv delignification of oil palm mesocarp fibers and sugarcane bagasse, *Int. J. Biol. Macromol.*, **2021**, 175, ss. 304–312.
205. Yawalata, D. ja Paszner, L., Cationic effect in high concentration alcohol organosolv pulping: The next generation biorefinery, *Holzforschung*, **2004**, 58(1), ss. 7–13.
206. Yawalata, D. ja Paszner, L., Anionic effect in high concentration alcohol organosolv pulping, *Holzforschung*, **2004**, 58(1), ss. 1–6.
207. Kangas, H.; Liitiä, T.; Rovio, S.; Ohra-Aho, T.; Heikkinen, H.; Tamminen, T. ja Poppius-Levlin, K., Characterization of dissolved lignins from acetic acid Ligno-fibre (LGF) organosolv pulping and discussion of its delignification mechanisms, *Holzforschung*, **2015**, 69(3), ss. 247–256.
208. Li, S.; Lundquist, K. ja Westermarck, U., Cleavage of arylglycerol  $\beta$ -aryl ethers under neutral and acid conditions, *Nord. Pulp Pap. Res. J.*, **2000**, 15(4), ss. 292–299.
209. Sahin, H. T., Base-catalyzed organosolv pulping of jute, *J. Chem. Technol. Biotechnol.: International Research in Process, Environmental & Clean Technology*, **2003**, 78(12), ss. 1267–1273.
210. Jiménez, L.; De la Torre, M.; Bonilla, J. ja Ferrer, J., Organosolv pulping of wheat straw by use of acetone-water mixtures, *Process Biochem.*, **1998**, 33(4), ss. 401–408.
211. Oliet, M.; Garcia, J.; Rodriguez, F. ja Gilarranz, M., Solvent effects in autocatalyzed alcohol–water pulping: comparative study between ethanol and methanol as delignifying agents, *Chem. Eng. J.*, **2002**, 87(2), ss. 157–162.

212. Gilarranz, M.; Oliet, M.; Rodríguez, F. ja Tijero, J., Methanol-based pulping of eucalyptus globulus, *Can. J. Chem. Eng.*, **1999**, 77(3), ss. 515–521.
213. Uraki, Y. ja Sano, Y., Polyhydric alcohol pulping at atmospheric pressure: an effective method for organosolv pulping of softwoods, *Holzforschung*, **1999**, 53, ss. 411–415.
214. Alaejos, J.; López, F.; Eugenio, M. ja Tapias, R., Soda–anthraquinone, kraft and organosolv pulping of holm oak trimmings, *Bioresour. Technol.*, **2006**, 97(16), ss. 2110–2116.
215. Erdocia, X.; Prado, R.; Corcuera, M. Á. ja Labidi, J., Effect of different organosolv treatments on the structure and properties of olive tree pruning lignin, *J. Ind. Eng. Chem*, **2014**, 20(3), ss. 1103–1108.
216. Louhelainen, J., Suullinen tiedonanto, 18.06.2021.
217. Pakkanen, H. ja Alén, R., Molecular mass distribution of lignin from the alkaline pulping of hardwood, softwood, and wheat straw, *J. Wood Chem. Technol.*, **2012**, 32(4), ss. 279–293.
218. Louhelainen, J., Suullinen tiedonanto, 18.06.2021.
219. Soveltavan labroryhmä, Hydroksimono- ja dikarboksyylihappojen määrittäminen mustalipeästä, Työohje, Jyväskylän yliopisto, Kemian laitos, Soveltavan kemian osasto, 30.03.2016.

## **Liitteet**

Liite I: Hydroksihappojen responsikertoimet.

Liite II: Hydroksihappojen MS/GC-kromatogrammit.

Liite III: Hydrolysaattien hydroksihapot – pitoisuudet ja suhteelliset osuudet.

Liite IV: Mustalipeiden hydroksihapot – pitoisuudet ja suhteelliset osuudet.

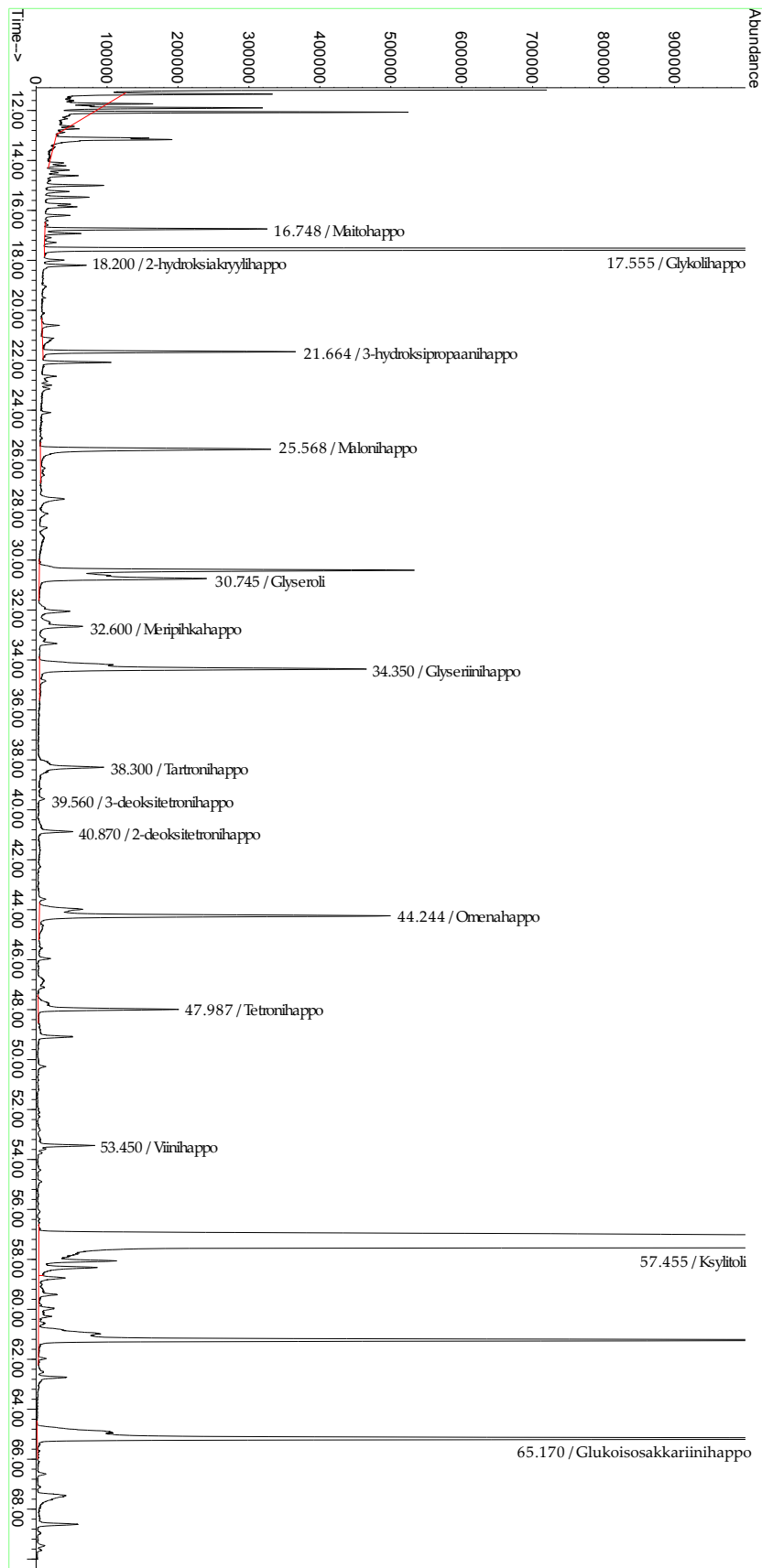
**Liite I: Hydroksihappojen responssikertoimet.**

## Hydroksihappojen responssikertoimet

Happo	Responssikerroin
Maitohappo	1,44
Glykoli happo	1,35
2-hydroksibutaani happo	1,76
Oksaali happo	1,87
3-hydroksipropaani happo	1,41
2-hydroksipenteeni happo	1,50
4-hydroksibutaani happo	1,80
Glyseroli	1,03
Meripihkahappo	1,80
Metyylimeri pihkahappo	1,75
Glyseriini happo	1,25
Tartroni happo	1,52
3-deoksitetroni happo	1,27
2-deoksitetroni happo	1,27
Omenahappo	1,54
3,4-dideoksipentoni happo	1,31
Tetroni happo	1,00
2-hydroksiglutaari happo	1,55
Ksyloisosakkariini happo	1,30
3-deoksi-erytro-pentoni happo	1,22
3-deoksi-treo-pentoni happo	1,72
2-keto-l-glukoni happo	1,00
$\beta$ -glukoisosakkariini happo	1,17
$\alpha$ -glukoisosakkariini happo	1,17
Glukoisosakkariini happo	1,32
Muut tunnistetut	1,10
Tunnistamattomat	1,10

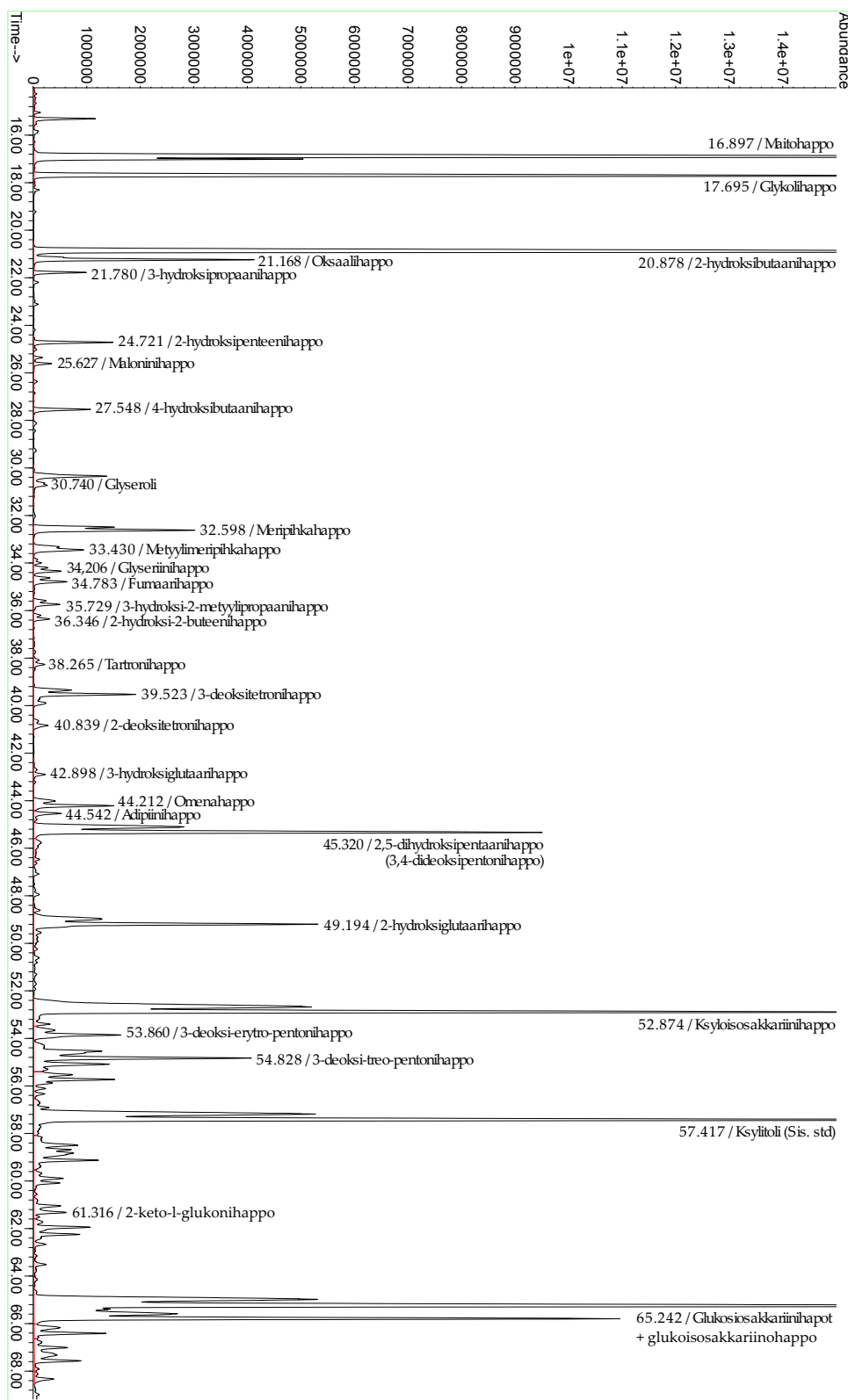
## Liite II: Hydroksihappojen MS/GC-kromatogrammit.

(1/2)



Esikäsittelyn hydrolysaatin GC/MS-kromatogrammi.





Mustalipeän GC/MS-kromatogrammi.

## Liite III: Hydrolysaattien hydroksihapot.

(1/2)

Esikäsitellyissä muodostuneiden hydroksihappojen pitoisuudet (g/L)

Lämpötila (°C)	80																														
	60						120																								
	4	2,5	5,0	Ref	2,5	5,0	4	2,5	5,0	Ref	2,5	5,0																			
Aika (min)																															
Alkaliannos (%)																															
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (%)																															
<b>Monokarboksyylihapot</b>																															
Maito	0,33	0,37	0,42	0,43	0,51	0,56	0,59	0,35	0,51	0,52	0,54	0,51	0,78	0,67	0,58	1,05	0,99	1,07	1,49	1,54	0,83	0,69	1,57	1,16	1,07	2,19	1,89	1,71			
Glykoli	0,07	0,13	0,17	0,10	0,21	0,27	0,15	0,30	0,08	0,16	0,10	0,17	0,23	0,20	0,36	0,23	0,22	0,15	0,29	0,40	0,37	0,49	0,27	0,25	0,34	0,38	0,20	0,45	0,54		
2-hydroksibutaani	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
3-hydroksipropaani	0,01	0,02	0,03	0,02	0,04	0,06	0,03	0,07	0,01	0,03	0,02	0,05	0,05	0,10	0,05	0,03	0,03	0,08	0,10	0,10	0,13	0,06	0,06	0,04	0,08	0,09	0,04	0,11	0,14		
2-hydrokspenteni	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
4-hydroksibutaani	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
Glyserini	0,06	0,05	0,05	0,08	0,07	0,07	0,05	0,08	0,03	0,04	0,09	0,07	0,06	0,06	0,09	0,06	0,06	0,07	0,09	0,10	0,11	0,07	0,06	0,06	0,08	0,09	0,05	0,11	0,11		
3-hydroksi-2-metyylipropani	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
2-hydroksi-2-buteeni	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
3-deoksitetroni	+	-	-	0,01	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
2-deoksitetroni	+	+	+	+	0,02	0,02	0,03	+	+	0,01	0,02	0,02	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,03	0,07	0,09	0,08	0,13	0,05	0,04	0,04	0,09	0,09	0,05	0,12	0,16	
3,4-dideoksapentoni	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
Ksyoisosakkarini	+	-	+	0,02	0,01	-	0,02	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
3-deoksi-erythro-pentoni	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
3-deoksi-trico-pentoni	0,02	-	-	0,03	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
2-keto-4-glukoni	0,04	0,07	0,06	0,03	0,04	0,03	0,01	0,01	0,05	0,05	0,04	0,06	0,04	0,03	0,03	0,03	0,07	0,06	0,01	0,04	0,08	0,05	0,04	0,11	0,08	0,01	0,06	0,08	0,06		
β-glukoisosakkarini	0,10	0,09	0,09	0,11	0,10	0,09	0,06	0,08	0,07	0,08	0,14	0,11	0,09	0,09	0,10	0,11	0,11	0,23	0,16	0,13	0,23	0,22	0,15	0,12	0,34	0,18	0,15	0,47	0,27	0,21	
α-glukoisosakkarini	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
<b>Dikarboksyylihapot</b>																															
Oksaali	0,08	0,21	0,18	0,12	0,36	0,36	0,21	0,40	0,15	0,20	0,13	0,33	0,35	0,30	0,49	0,25	0,23	0,25	0,33	0,44	0,52	0,54	0,35	0,33	0,35	0,42	0,54	0,41	0,52	0,69	
Maloni	+	0,06	0,04	+	0,15	0,12	0,07	0,17	0,05	0,05	0,02	0,11	0,14	0,14	0,23	0,04	0,03	0,02	0,08	0,17	0,18	0,18	0,12	0,11	0,03	0,12	0,22	0,03	0,15	0,31	
Mieripihka	+	0,01	0,02	+	0,02	0,02	0,01	0,02	+	0,02	-	0,02	0,02	+	0,03	0,01	0,01	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
Metyylimieripihka	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
Fumaari	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
Tarttroni	0,02	0,03	0,02	0,03	0,05	0,05	0,03	0,05	0,02	0,02	0,02	0,05	0,04	0,04	0,05	0,04	0,04	0,02	0,04	0,05	0,07	0,07	0,04	0,04	0,02	0,05	0,06	0,02	0,06	0,07	
3-hydroksiglutaari	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
Omena	0,05	0,08	0,07	0,05	0,10	0,12	0,07	0,11	0,06	0,08	0,07	0,11	0,11	0,08	0,12	0,11	0,11	0,08	0,12	0,15	0,14	0,18	0,13	0,04	0,10	0,15	0,17	0,12	0,15	0,19	
Adiipiini	+	+	-	0,03	0,01	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
2-hydroksiglutaari	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
Vinihappo	+	0,01	0,01	+	0,02	0,02	0,01	0,02	+	+	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	+	+	0,01	0,02	0,02	0,02	0,02	0,01	0,02	+	0,01	0,02	+	0,02	0,02	
Glukoososakkarini	0,41	0,58	0,60	0,55	0,87	0,92	0,56	0,99	0,41	0,59	0,63	0,84	0,89	0,81	1,27	0,92	0,81	1,30	1,32	1,52	2,01	2,08	1,18	1,02	1,91	1,59	1,62	2,59	2,41	2,40	
<b>Mono- ja dikarb. yht.</b>	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,03	0,04	0,03	0,04	0,05	0,05	0,04	0,04	0,05	0,04	0,04	0,04	0,03	0,04	0,06	0,05	0,06	0,07	0,04	0,03	0,05	0,06	0,03	0,06	0,07
<b>Muut tunnistetut</b>	0,01	0,02	0,03	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,03	0,03	0,03	0,01	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,03	0,03	0,01	0,02	0,02	0,02	0,02	0,03	0,03
Glyseroli	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,01	0,02	0,01	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,03	0,03
Tetronihappo	0,45	0,62	0,65	0,59	0,91	0,96	0,59	1,03	0,44	0,63	0,68	0,89	0,94	0,86	1,32	0,96	0,85	1,33	1,35	1,58	2,06	2,14	1,25	1,06	1,95	1,64	1,67	2,63	2,47	2,47	
<b>Tunnistamattomat</b>	0,14	0,16	0,19	0,24	0,20	0,20	0,14	0,19	0,11	0,21	0,15	0,18	0,18	0,14	0,22	0,25	0,24	0,35	0,31	0,38	0,40	0,31	0,17	0,36	0,34	0,29	0,50	0,56	0,41		
<b>Hydroksihapot yht.</b>	0,59	0,78	0,84	0,84	1,11	1,16	0,73	1,23	0,55	0,84	0,82	1,07	1,12	1,00	1,54	1,21	1,11	1,57	1,71	1,89	2,44	2,54	1,56	1,24	2,30	1,99	1,96	3,13	3,03	2,88	

a 0 % H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

b Pitoisuus alle 0,01 g/L (Huomioidtu kokonaisuudessa).



Soodakeitossa muodostuneiden hydroksihappojen pitoisuudet (g/L)

Lämpötila (°C)	80																																	
	60				80				120																									
	Ref <sup>a</sup>	2,5	5,0	Ref	2,5	5,0	Ref	2,5	5,0	Ref	2,5	5,0																						
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-																					
Aika (min)	20 % NaOH / 170 °C / 100 min																																	
Alkaliannos (%)	20 % NaOH / 170 °C / 100 min																																	
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (%)	20 % NaOH / 170 °C / 100 min																																	
Soodakeitto	20 % NaOH / 170 °C / 100 min																																	
<b>Monokarboxyylit</b>	11,61	11,07	10,86	11,11	11,54	11,47	11,93	11,94	10,75	11,04	11,65	10,89	11,76	11,31	11,85	10,25	10,96	11,87	11,03	11,58	11,52	11,28	10,34	11,14	11,26	10,54	11,07	11,84	11,19					
Maito	2,31	2,15	2,06	2,16	2,21	2,19	2,27	2,30	2,08	2,08	2,10	2,32	2,14	2,21	2,18	2,24	1,99	2,08	2,29	2,11	2,25	2,21	2,20	1,97	2,06	2,23	2,05	2,08	2,31	2,11				
Glykoli	1,30	1,13	1,07	1,09	1,14	1,15	1,16	1,10	1,11	1,11	1,07	1,18	1,07	1,09	1,06	1,15	1,05	1,08	1,14	1,06	1,08	1,09	1,10	1,06	1,03	1,09	1,05	1,01	1,09	1,08				
2-hydroksibutaani	2,49	2,53	2,48	2,51	2,62	2,56	2,67	2,70	2,45	2,45	2,53	2,77	2,47	2,68	2,52	2,66	2,30	2,49	2,73	2,48	2,65	2,56	2,61	2,32	2,54	2,63	2,39	2,54	2,75	2,48				
+ <sup>b</sup>	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+			
3-hydroksiopropani	0,08	0,09	0,09	0,08	0,10	0,09	0,11	0,10	0,09	0,08	0,09	0,10	0,09	0,11	0,09	0,10	0,08	0,09	0,11	0,09	0,10	0,10	0,09	0,08	0,09	0,10	0,09	0,10	0,11	0,10	0,10			
2-hydroksipentani	0,10	0,09	0,09	0,10	0,09	0,10	0,10	0,10	0,09	0,09	0,10	0,10	0,09	0,10	0,09	0,15	0,09	0,10	0,12	0,09	0,11	0,09	0,10	0,08	0,09	0,10	0,09	0,10	0,09	0,12	0,09	0,09		
4-hydroksibutaani	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+		
Glyserini	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+		
3-hydroksi-2-metyylipropaani	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+		
2-hydroksi-2-buteeni	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	
3-deoksi-tetroni	0,23	0,19	0,18	0,19	0,18	0,17	0,18	0,17	0,17	0,18	0,19	0,17	0,17	0,16	0,16	0,20	0,17	0,19	0,18	0,17	0,17	0,16	0,18	0,17	0,18	0,16	0,16	0,16	0,17	0,17	0,17	0,17		
2-deoksiteironi	0,92	0,83	0,81	0,87	0,84	0,91	0,87	0,91	0,79	0,88	0,86	0,83	0,83	0,83	0,85	0,89	0,82	0,80	0,89	0,84	0,82	0,86	0,86	0,83	0,83	0,82	0,79	0,78	0,84	0,84	0,84			
3,4-dieoksiteironi	1,21	1,32	1,28	1,26	1,38	1,38	1,34	1,45	1,40	1,24	1,20	1,47	1,32	1,23	1,39	1,16	1,38	1,41	1,38	1,41	1,28	1,45	1,38	1,28	1,15	1,48	1,32	1,20	1,47	1,47	1,37			
Ksyylioksokarrini	0,13	0,11	0,11	0,12	0,11	0,12	0,11	0,12	0,10	0,13	0,13	0,10	0,12	0,11	0,12	0,13	0,12	0,13	0,13	0,12	0,12	0,12	0,13	0,12	0,13	0,12	0,13	0,12	0,13	0,12	0,12	0,12		
3-deoksi-erytro-pentoni	0,36	0,31	0,33	0,29	0,30	0,33	0,29	0,32	0,28	0,32	0,29	0,32	0,28	0,32	0,27	0,33	0,27	0,31	0,32	0,28	0,30	0,31	0,29	0,31	0,29	0,29	0,30	0,28	0,30	0,31	0,31	0,31		
2-keto-l-glukoni	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	
β-glukosokarrini	1,74	1,55	1,54	1,72	1,60	1,58	1,77	1,71	1,86	1,47	1,69	1,75	1,54	1,61	1,69	1,76	1,46	1,61	1,71	1,67	1,70	1,74	1,62	1,50	1,63	1,58	1,51	1,60	1,69	1,65	1,65			
α-glukosokarrini	0,54	0,57	0,60	0,50	0,60	0,65	0,62	0,71	0,66	0,61	0,61	0,63	0,64	0,59	0,73	0,64	0,55	0,50	0,63	0,63	0,63	0,67	0,60	0,57	0,60	0,62	0,56	0,61	0,65	0,64	0,64			
<b>Dikarboxyylit</b>	1,86	1,82	1,75	1,83	1,87	1,92	1,79	1,97	1,84	1,77	1,63	1,84	1,95	1,77	1,89	1,78	1,47	1,73	1,85	1,55	1,80	1,76	1,74	1,51	1,75	1,70	1,65	1,81	1,74	1,74	1,74			
Oksaali	0,30	0,23	0,24	0,28	0,24	0,32	0,20	0,33	0,22	0,30	0,17	0,20	0,35	0,23	0,26	0,19	0,22	0,16	0,21	0,22	0,17	0,20	0,22	0,24	0,18	0,21	0,20	0,23	0,20	0,23	0,23	0,23		
Malonihappo	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	
Meripihka	0,35	0,36	0,35	0,36	0,37	0,37	0,38	0,39	0,35	0,35	0,38	0,37	0,38	0,37	0,38	0,39	0,32	0,36	0,40	0,34	0,40	0,38	0,36	0,32	0,37	0,38	0,35	0,38	0,39	0,38	0,38	0,38		
Metyylimmeripihka	0,12	0,11	0,13	0,13	0,12	0,14	0,14	0,15	0,13	0,13	0,14	0,14	0,14	0,15	0,15	0,14	0,12	0,12	0,15	0,13	0,15	0,15	0,13	0,12	0,12	0,14	0,12	0,13	0,15	0,14	0,14	0,14		
Fumaari	0,06	0,06	0,06	0,06	0,07	0,06	0,07	0,07	0,06	0,05	0,06	0,06	0,06	0,07	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,05	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,05	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	
Tartroni	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	
3-hydroksigitaari	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	
Glyseroli	0,17	0,16	0,16	0,17	0,16	0,17	0,18	0,17	0,17	0,15	0,15	0,16	0,16	0,16	0,16	0,14	0,14	0,14	0,16	0,16	0,13	0,15	0,15	0,13	0,14	0,14	0,15	0,14	0,13	0,15	0,15	0,15	0,15	
Adipini	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
2-hydroksigitaari	0,60	0,63	0,55	0,57	0,64	0,59	0,59	0,60	0,55	0,53	0,63	0,57	0,56	0,59	0,58	0,61	0,51	0,62	0,63	0,52	0,62	0,59	0,57	0,50	0,63	0,56	0,54	0,63	0,62	0,57	0,57	0,57		
Viinihappo	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Glukosokarrini	0,16	0,17	0,16	0,15	0,18	0,15	0,14	0,14	0,14	0,15	0,17	0,14	0,15	0,16	0,14	0,14	0,10	0,14	0,13	0,12	0,13	0,13	0,14	0,11	0,14	0,12	0,14	0,12	0,14	0,12	0,12	0,12	0,12	
<b>Mono- ja dikarb. yht.</b>	13,47	12,88	12,62	12,94	13,28	13,46	13,26	13,89	13,78	12,53	12,67	13,26	12,66	13,65	13,10	13,63	11,72	12,69	13,72	12,58	13,38	13,28	13,02	11,85	12,89	12,96	12,19	12,81	13,65	12,93	12,93	12,93		
Muut tunnistetut	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	
Glyseroli	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	
Tetronihappo	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Tunnistatut yht.	13,51	12,92	12,65	12,97	13,33	13,50	13,29	13,93	13,81	12,57	12,70	13,29	13,64	13,13	13,68	13,13	11,76	12,71	13,76	12,61	13,41	13,31	13,05	11,88	12,92	12,98	12,22	12,84	13,68	12,96	12,96	12,96		
Tunnistamattomat	1,69	1,48	1,82	1,44	1,59	1,68	1,46	1,73	1,50	1,47	1,45	1,38	1,69	1,50	1,79	1,45	1,40	1,57	1,31	1,62	1,40	1,44	1,43	1,48	1,47	1,33	1,41	1,58	1,34	1,48	1,48	1,48		
<b>Hydroksihapot yht.</b>	15,21	14,40	14,47	14,41	14,92	15,18	14,75	15,66	15,31	14,04	14,15	14,67	15,33	14,19	15,46	14,58	13,32	14,02	15,37	14,01	14,85	14,74	14,54	13,35	14,25	14,39	13,80	14,18	15,16	14,44	14,44	14,44		

<sup>a</sup> 0 % H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

<sup>b</sup> Pitoisuus alle 0,05 g/L (Huomioitu kokonaismäärässä).

Soodakeitossa muodostuneiden hydroksihappojen suhteelliset osuudet  
(% – hydroksihappojen kokonaismäärästä)

Lämpötila (°C)	50												80																		
	60						120						60						120												
	4	5,0	6	8	2,5	5,0	4	5,0	6	8	2,5	5,0	4	5,0	6	8	2,5	5,0	4	5,0	6	8	2,5	5,0							
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-						
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-						
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-						
Ref <sup>a</sup>	Ref	5,0	Ref	2,5	5,0	6	8	2,5	5,0	4 <td>5,0</td> <td>6</td> <td>8</td> <td>2,5</td> <td>5,0</td> <td>4 <td>5,0</td> <td>6</td> <td>8</td> <td>2,5</td> <td>5,0</td> <td>4 <td>5,0</td> <td>6</td> <td>8</td> </td></td>	5,0	6	8	2,5	5,0	4 <td>5,0</td> <td>6</td> <td>8</td> <td>2,5</td> <td>5,0</td> <td>4 <td>5,0</td> <td>6</td> <td>8</td> </td>	5,0	6	8	2,5	5,0	4 <td>5,0</td> <td>6</td> <td>8</td>	5,0	6	8						
Soodakeitto																															
76,4	76,9	75,1	77,1	76,5	76,0	77,8	76,2	78,0	76,6	78,1	77,8	76,0	76,7	76,0	77,6	78,6	76,9	78,1	77,2	78,8	78,0	78,2	77,6	77,5	78,2	78,3	76,4	78,1	77,5		
15,2	14,9	14,2	15,0	15,1	14,6	14,8	14,5	15,0	14,8	14,7	14,3	15,2	15,1	14,3	15,0	14,9	14,9	14,8	14,9	15,1	15,0	14,8	15,1	14,8	14,4	15,5	14,9	14,7	15,3	14,6	
8,5	7,9	7,4	7,6	7,6	7,4	7,2	7,4	7,2	7,9	7,4	7,3	7,7	7,5	7,1	7,3	7,6	7,9	7,7	7,4	7,6	7,3	7,4	7,5	7,9	7,2	7,5	7,6	7,1	7,2	7,4	
16,3	17,6	17,1	17,4	17,6	17,5	17,3	17,1	17,6	17,4	17,3	17,3	18,1	17,4	17,3	17,3	17,6	17,2	17,8	17,8	17,7	17,8	17,4	18,0	17,4	17,8	18,3	17,3	17,9	18,1	17,2	
+ <sup>b</sup>	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+		
0,6	0,6	0,6	0,6	0,7	0,7	0,6	0,7	0,7	0,6	0,6	0,6	0,7	0,6	0,7	0,6	0,6	0,6	0,6	0,7	0,6	0,7	0,6	0,6	0,7	0,6	0,7	0,6	0,7	0,7		
0,6	0,6	0,6	0,7	0,6	0,7	0,6	0,7	0,6	0,6	0,6	0,7	0,7	0,7	0,6	0,7	0,6	0,6	0,6	0,7	0,6	0,7	0,6	0,6	0,7	0,6	0,7	0,6	0,7	0,8	0,6	
+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	
+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	
1,5	1,3	1,2	1,3	1,2	1,1	1,2	1,1	1,1	1,2	1,3	1,3	1,1	1,2	1,0	1,1	1,3	1,3	1,4	1,2	1,2	1,1	1,1	1,2	1,3	1,3	1,1	1,2	1,2	1,1	1,1	
+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	
6,1	5,8	5,6	6,0	5,5	5,5	6,2	5,6	6,0	5,7	6,2	5,9	5,4	5,8	5,4	5,9	5,9	6,1	5,7	5,8	6,0	5,5	5,9	6,2	5,8	5,7	5,7	5,7	5,5	5,8	5,8	
8,0	9,2	8,9	8,7	9,3	9,1	9,1	9,2	9,1	8,9	9,2	10,0	8,6	8,7	9,5	9,0	9,2	8,7	9,8	9,2	9,2	9,8	9,3	8,8	8,6	10,4	9,2	8,7	10,4	9,7	9,5	
0,8	0,8	0,7	0,9	0,7	0,7	0,8	0,7	0,8	0,7	0,9	0,7	0,9	0,7	0,9	0,7	0,8	0,9	0,9	0,8	0,9	0,8	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	0,8	0,9	0,9	0,8	0,8
2,3	2,1	2,3	2,0	2,0	2,2	1,9	2,1	1,8	2,3	2,1	2,0	2,1	2,0	2,1	1,9	2,2	2,0	2,2	2,1	2,0	2,0	2,1	2,1	2,1	2,1	2,0	2,2	2,0	2,0	2,1	
+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	
11,4	10,8	10,7	11,9	10,7	10,4	12,0	10,9	12,2	10,5	12,0	11,9	10,0	11,3	10,9	12,2	11,6	11,0	11,5	11,1	12,0	11,4	11,8	11,2	11,3	11,4	11,0	10,9	11,3	11,2	11,4	
3,6	3,9	4,1	3,5	4,0	4,3	4,2	4,6	4,3	4,3	4,3	4,3	4,2	4,2	4,7	4,4	4,4	4,1	3,6	4,1	4,5	4,3	4,5	4,1	4,2	4,2	4,3	4,1	4,3	4,3	4,4	
12,2	12,6	12,1	12,7	12,5	12,7	12,2	12,6	12,0	12,6	11,5	12,6	12,7	12,5	12,2	12,2	11,8	11,1	12,3	12,0	11,1	12,1	11,9	11,9	11,3	12,3	11,8	12,0	12,3	11,9	12,0	
2,0	1,6	1,6	1,9	1,6	2,1	1,4	2,1	1,4	2,1	1,2	1,4	2,3	1,6	1,7	1,3	1,5	1,2	1,5	1,5	1,2	1,3	1,5	1,7	1,4	1,4	1,4	1,7	1,4	1,5	1,6	
+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	
2,3	+	2,4	2,5	2,5	2,4	2,5	2,4	2,5	2,5	2,5	2,6	2,5	2,6	2,5	2,6	2,6	2,4	2,6	2,6	2,4	2,7	2,6	2,5	2,4	2,6	2,6	2,6	2,7	2,6	2,6	
0,8	0,8	0,9	0,9	0,8	0,9	1,0	1,0	1,0	1,0	0,9	0,9	1,0	1,0	1,0	1,0	0,9	0,9	0,8	1,0	0,9	1,0	1,0	0,9	0,9	0,9	1,0	0,9	0,9	1,0	1,0	
+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	
+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	
+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	
1,1	1,1	1,1	1,2	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,0	1,0	1,1	1,1	1,0	1,1	1,1	1,1	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	0,9	1,0	1,0	
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
3,9	4,3	3,8	3,9	4,3	3,9	4,0	3,8	3,9	3,9	3,8	4,3	3,7	3,9	3,8	4,0	+	3,8	4,4	4,1	3,7	4,2	4,0	3,9	3,7	4,4	3,9	3,9	4,5	4,1	4,0	
+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
1,1	1,2	1,1	1,1	1,2	1,0	0,9	0,9	0,9	1,0	1,0	1,2	0,9	1,0	1,0	1,0	0,9	0,7	1,0	0,9	0,8	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	1,0	0,8	0,9	1,0	0,8	0,8
88,6	89,5	87,2	89,8	89,0	88,7	89,9	88,7	89,0	89,2	89,6	90,4	88,7	89,2	88,2	89,8	90,4	88,0	90,5	89,3	89,9	90,1	90,1	89,5	88,8	90,5	90,1	88,4	90,4	90,1	89,5	
+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	
+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	
+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
88,9	89,7	87,4	90,0	89,4	88,9	90,1	89,0	90,2	89,5	89,7	90,6	89,0	88,4	90,0	88,4	90,7	88,3	90,7	89,5	90,0	90,3	90,3	89,8	89,0	90,7	88,6	90,6	90,2	89,8		
11,1	10,3	12,6	10,0	10,6	11,1	9,9	11,0	9,8	10,5	10,3	9,4	11,0	10,6	11,6	10,0	9,3	11,7	9,3	10,5	10,0	9,7	9,7	10,2	11,0	9,3	9,8	11,4	9,4	9,8	10,2	

<sup>a</sup> 0 % H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

<sup>b</sup> Suhteellinen osuus alle 0,5 % (Huomioitu kokonaismäärässä).