

Tyypillisten biomassamateriaalien kemiallinen koostumus

Pro gradu -tutkielma

Markus Vanninen

Jyväskylän yliopisto

Kemian laitos

Soveltavan kemian osasto

12.5.2009

Tiivistelmä

Työssä selvitettiin tyypillisten suomalaisten biomassojen kemiallinen koostumus. Suomen biomassavarat ovat pääosin lignoselluloosamateriaaleja, jotka sisältävät pääkomponentteinaan selluloosaa, hemisellulooseja ja ligniiniä. Tarkastelun kohteeksi valittiin puu, kuori, metsätähde, ruokohelpi, olki sekä hitaasti uusiutuva luonnonvara turve. Jokaisen biomassan oma erityinen kemiallinen koostumus ratkaisee sen, mihin käyttötarkoitukseen sitä tulisi käyttää.

Lignoselluloosamateriaaleista voidaan erilaisilla prosesseilla (mm. hydrolyysi, kaasutus tai pyrolyysi) valmistaa lukuisia kemikaaleja, polttoainetta, energiaa ja sähköä. Työssä käytiin läpi biomassojen hydrolyysiprosesseja ja esitettiin muutaman lupaavan teollisesti biomassoista tuotettavan kemikaalin valmistus. Kyseisiä kemikaaleja ovat furfuraali, 5-hydroksimetyylifurfuraali (HMF) ja levuliinihappo.

Esipuhe

Tämä pro gradu -tutkielma on tehty Kemiran Oyj:n toimeksiannosta Jyväskylän yliopiston kemian laitoksella soveltavan kemian osastolla 1.2.2009–12.5.2009 välisenä aikana. Tutkielman ohjaajana toimi professori Raimo Alén, jota haluan erityisesti kiittää asiantuntevista neuvoista ja kannustuksesta. Haluan lisäksi kiittää soveltavan kemian henkilökuntaa hyvästä työilmapiiristä ja rakasta avovaimoani Roosaa sekä vanhempiani tuesta tutkielmani aikana.

Jyväskylässä 12.5.2009

Markus Vanninen

Sisällysluettelo

Tiivistelmä	i
Esipuhe	ii
Sisällysluettelo	iii
1 Johdanto	1
2 Yleistä biomassoista	2
3 Biomassamateriaalien kemiallinen koostumus	5
3.1 PUU	5
3.1.1 Suurimolekyyliset rakenteelliset ainesosat.....	8
3.1.2 Pienimolekyyliset aineet.....	14
3.1.3 Kuori.....	16
3.1.4 Metsätähde.....	17
3.2 TURVE.....	18
3.3 PELTOBIOMASSAT.....	23
4 Biomassojen hydrolyysiprosessit	26
4.1 HEMISELLULOOSIEN HYDROLYYSI	27
4.2 HAPPOHYDROLYYSI.....	27
4.3 ENTSYMAATTINEN HYDROLYYSI.....	28
5 Hydrolysaattipohjaiset tuotteet	29
5.1 LEVULIINIHAPPO	29
5.2 FURFURAALI JA 5-HYDROKSIMETYYLIFURFURAALI	30
5.3 MUUT YLEISET TUOTTEET	35
6 Lopputarkastelu ja yhteenveto	37
7 Kirjallisuusluettelo	40

1 Johdanto

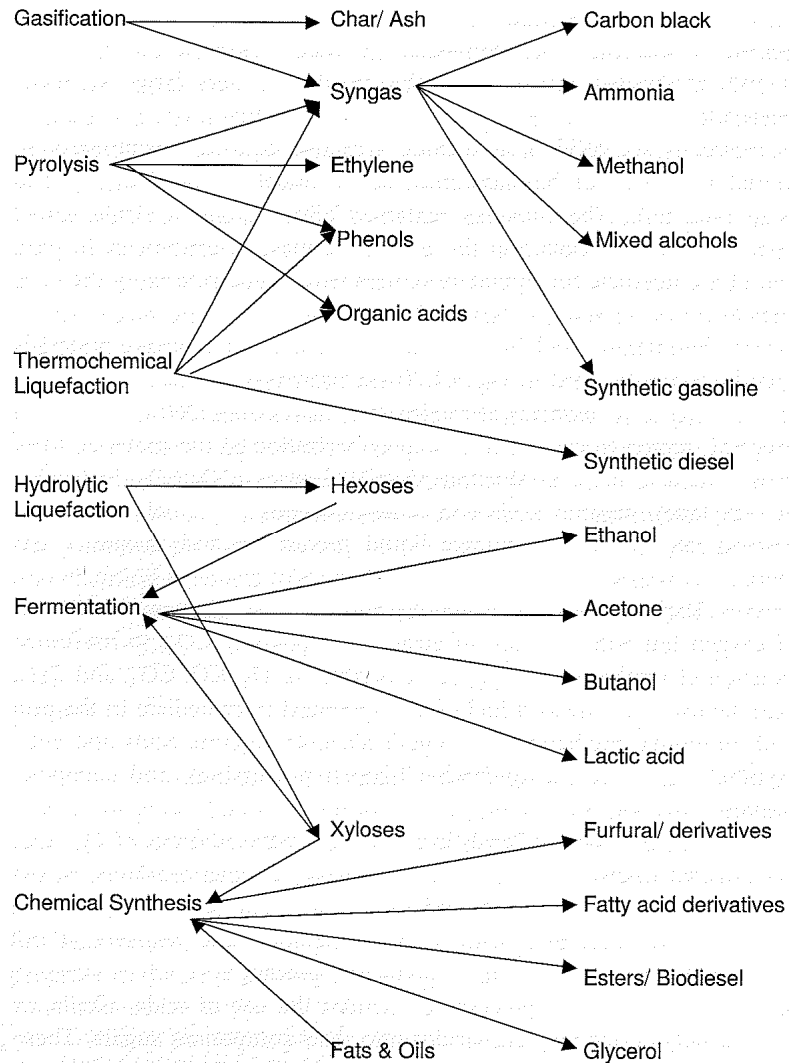
Maailman tämänhetkinen energian ja kemikaalien tuotanto perustuvat suurimmaksi osaksi uusiutumattomiin luonnonvaroihin. Myös biomassoja on jo kauan osattu hyödyntää energian, polttoaineiden ja kemikaalien tuotantoon, mutta hyödyntäminen on ollut taloudellisesti kannattamatonta öljyn alhaisen hinnan ja saatavuuden vuoksi. Teknologian kehittyminen, öljyn hinnan nousu ja väistämätön valtavan biopotentialin käyttöönotto ovat olleet biomassateollisuuden eteenpäin vievät voimat ilmaston parantamisen, työllisyyden ja maaseudun tukemisen ohella. Useat maat ovat asettaneet tavoitteita biotuotteiden kasvattamiselle; tärkeimmiksi kehitysalueiksi on nostettu biomassasta tuotetun energian lisääminen fossiilisten polttoaineiden rinnalla, etanolin valmistus ja hyödyntäminen polttoaineena sekä lukuisat biomassasta tuotetut kemikaalit.

Biomassamateriaalien kemiallisen koostumuksen tunteminen on ensiarvoisen tärkeää, jotta niiden hyödyntäminen taloudellisesti olisi mahdollista. Ensisijaisesti tuotteiden valmistamisessa tulisi hyödyntää mahdollisimman tehokkaasti luonnonsynteeseissä muodostuneita valmiita rakenteita. On täysin mahdollista tuottaa elintarvikkeena käytettävästä jakeesta arvokkaita kemikaaleja, mutta elintarvikejakeen hyödyntäminen ei ole eettisesti mielekäästä, sillä ihmisiä kuolee maailmalla päivittäin nälkään. Biojalostamot ovat nousseet keskeiseksi globaaliksi puheenaiheeksi, sillä niissä on mahdollista hyödyntää jopa yli 90 % biomassan komponenteista arvokkaiksi tuotteiksi. Biomassojen monimutkainen rakenne käsitellään biojalostamoissa tuotevirroiksi, jotka jalostetaan edelleen polttoaineeksi, energiaksi ja kemikaaleiksi. Biomassavarat ovat pääosin lignoselluloosaa, joka sisältää

pääkomponentteinaan selluloosaa, hemisellulooseja ja ligniiniä. Suomessa mahdollisia teollisessa tuotannossa hyödynnettäviä lignoselluloosamateriaaleja ovat ensisijaisesti puu, turve, kuori, metsätähde, olki, ruokohelpi ja tietyt jätteet.

2 Yleistä biomassoista

Biomassaksi kutsutaan uusiutuvia eloperäisiä hiilipitoisia aineita, joihin yhteyttäminen on sitonut auringon energiaa. Biomassaa ovat mm. puu, puujäte, tärkkelystä sisältävät viljakasvit, levät ja vesikasvit, oljet, ruoho, eläinten lanta ja monet kotitalousjätteet sekä teollisuuden jäteliemet. Turve on puolestaan luokiteltu hitaasti uusiutuvaksi luonnonvaraksi. Biomassan prosessointivaihtoehtoja ovat tällä hetkellä esimerkiksi hiilihydraatteja helposti hyödynnettäviksi sokereiksi pilkkova happohydrolyysin sekä termokemialliset pilkkomismekanismit, kaasutus, pyrolyysi ja nesteytys. Prosesseista saadaan uusia biohajoavia materiaaleja, kemikaaleja, polttonesteitä ja energiaa, kuten sähköä ja lämpöä. Teollisesti biomassasta valmistettuja orgaanisia tuotteita on esitetty kuvassa 1.



Kuva 1. Biomassasta teollisesti valmistettavia orgaanisia kemikaaleja /1/.

Biosynteesi tuottaa vuosittain $1,7-2,0 \cdot 10^{11}$ tonnia biomassaa, josta hyödynnetään $6 \cdot 10^9$ tonnia /1/. Hyödynnetystä määrästä vain 3–3,5 % käytetään muuhun kuin elintarviketuotantoon. Vuosittain syntyvästä biomassasta suuri osa (75 %) on hiilihydraatteja, kuten selluloosaa, hemisellulooseja, tärkkelystä ja sakkaroosia. Ligniiniä on biomassan kuiva-aineessa keskimäärin 20 % ja muita luonnonaineita, kuten vahoja ja proteiineja sekä lukemattomia muita luontaisia ainejakeita, on vain 5 %.

Valtaosa maailman energian ja kemikaalien tuotannosta perustuu uusiutumattomien luonnonvarojen käyttöön. Koska Suomessa ei niitä juuri ole saatavilla, uusiutuvien luonnonvarojen käyttö on erityisen mielenkiinnon kohteena /2/. Noin 50 % maapallon biomassasta on lignoselluloosaa /3/. Lignoselluloosan pääkomponentit ovat selluloosa, hemiselluloosat ja ligniini. Suomessa mahdollisesti hyödynnettäviä lignoselluloosan lähteitä ovat puut, metsätähde, turve, oljet, ruokohelpi sekä tietyt yhdyskunta- ja teollisuusjätteet. Tällä hetkellä lignoselluloosamateriaalit käytetään pääosin energian tuotantoon (poikkeuksena puunjalostus). Taulukossa 1 on esitetty kirjallisuudesta /4–6/ poimittuja biopolttoaineiden polttoaineominaisuuksia.

Taulukko 1. Biopolttoaineiden ominaisuuksia /4–6/

Polttoaine	Teholl. lämpöarvo MJ/kg ka.	Kuiva- aine %	Tuhka %	C %	H %	N %	O %	S %
Ruokohelpi	17,3	85	4–8	45	6,1	1,4	38–42	0,1
Viljan olki	17,4	65–85	4–7	46	5,9	0,5	40	0,08
Puu	18,5–19,5	40–70	0,4– 0,6	48–50	6–6,5	0,5–2,3	38–42	0,05
Turve	19,5–21,5	45–70	2–10	52–56	5,0–6,5	1–2	20–30	0,05– 0,2
Metsätähde	19,3	50–60	1,33	51,3	6,1	0,4	40,85	0,02
Kuori	18,5–19,5	35–60	0,1–3	51–66	6,0–8,5	0,3–0,8	24–40	0,05

3 Biomassamateriaalien kemiallinen koostumus

3.1 Puu

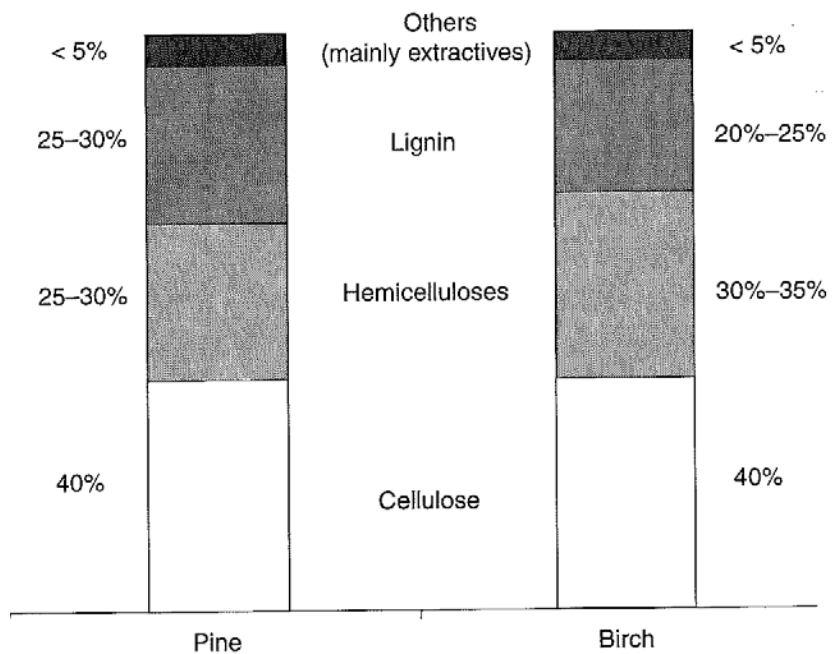
Suomen tärkeimmät puulajit ovat havupuista mänty (*Pinus sylvestris*) ja kuusi (*Picea abies*) sekä lehtipuista raudus- (*Betula pendula*) ja hieskoivu (*Betula pubescens*). Metsissämme on yhteensä 2200 miljoonaa m³ kuorellista runkokuuta, jonka tilavuudesta puolet on mäntyä, 30 % kuusta ja viidesosa lehtipuita /7, 8/. Latvuksia ja oksia on 650 miljoonaa m³ ja kantoja sekä juurakoita 450 miljoonaa m³. Puu koostuu rungon, juuriston ja oksien puuaineksesta sekä kuoresta ja lehdistä/neulasista. Metsäbiomassan vuotuisen kasvun on Suomessa arvioitu olevan 141 miljoonaa m³.

Puun kuiva-aine koostuu suuri- ja pienimolekyylisestä aineesta /9/. Puun pääkomponentteja ovat makromolekyyliset rakenteelliset aineet eli selluloosa, hemiselluloosat ja ligniini. Pienimolekyyliseen ainekseen kuuluvat uuteaineet sekä epäorgaaniset aineet. Yleisesti runkopuun kuiva-aine sisältää 40 % selluloosaa, 25–35 % hemisellulooseja, 20–30 % ligniiniä, uuteaineita alle 5 % ja epäorgaanisia aineita alle 0,5 %. Koostumukseen vaikuttavat puulaji, ikä, kasvuolosuhteet ja puun osa. Kevät- ja kesäpuun sekä normaali- ja reaktiopuun koostumuksissa voidaan myös havaita eroavaisuuksia. Kuori sekä lehdet ja neulasat sisältävät lähes samat aineryhmät kuin puuaines, mutta niissä kyseisten ainesosien pitoisuudet ovat erilaisia (taulukko 2).

Taulukko 2. Puun eri osissa esiintyvät aineryhmät (% kuiva-aineesta) /10/

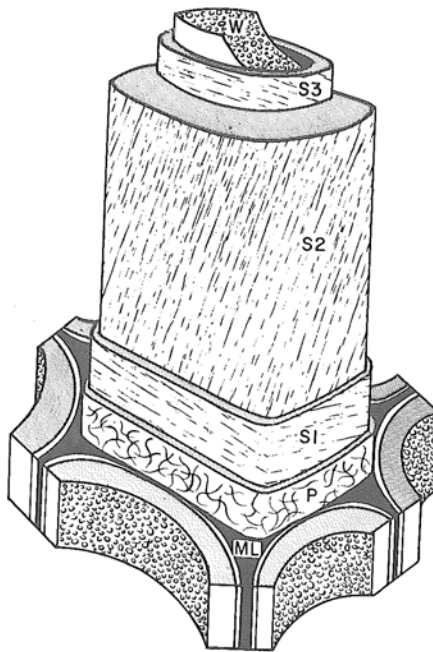
Aineryhmä	Puu	Kuori	Lehdet ja neulaset
Selluloosa	40	20–30	20–30
Hemiselluloosat	25–35	10–15	10–25
Ligniini	20–30	10–25	15–35
Uuteaineet	3–4	5–20	6–45
Muu orgaaninen aines	1	5–20	Ei määr.
Epäorgaaninen aines	<0,5	2–5	2–5

Puiden kosteustaso vaihtelee, mutta keskimäärin niissä on kosteutta 40–50 % /9/. Havu- ja lehtipuilla on lähes saman verran selluloosaa (40–45 %), mutta havupuut sisältävät lehtipuita vähemmän hemisellulooseja ja enemmän ligniiniä (kuva 2). Hemiselluloosien ja ligniinin rakenteet ovat erilaisia havu- ja lehtipuiden välillä, mutta selluloosan koostumus on samanlainen kaikilla puulajeilla. Uuteaineiden rakenteet ja määrät vaihtelevat myös puulajien mukaan.

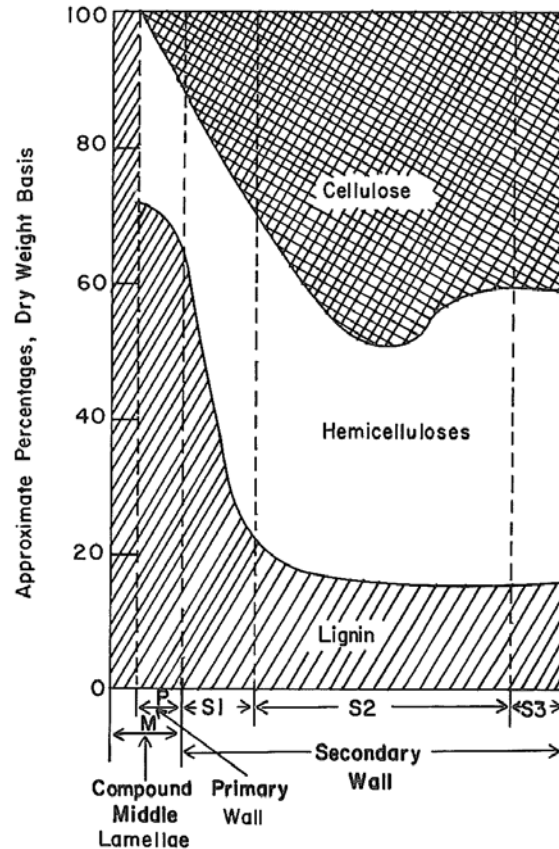


Kuva 2. Männyn (*Pinus sylvestris*) ja koivun (*Betula pendula*) kuiva-aineiden kemialliset koostumukset /9/.

Puukuidun soluseinä koostuu useista kerroksista (kuva 3), jotka eroavat rakenteensa ja kemiallisen koostumuksensa suhteen toisistaan (kuva 4). Kerrokset ovat: välilamelli (M tai ML), primaariseinä (P), sekundaariseinän ulko-, keski- ja sisäkerros (S₁, S₂ ja S₃) sekä kyhmykerros (W) /11/.



Kuva 3. Kaaviokuva puukuidun soluseinän rakenteesta /11/.



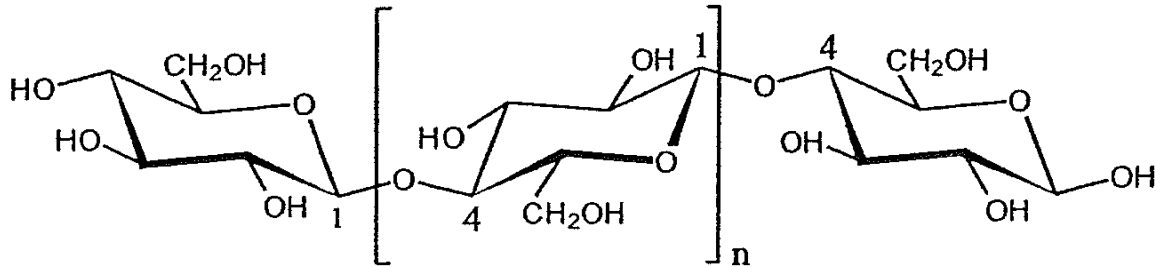
Kuva 4. Kemialliset ainesosat ja niiden jakautuminen soluseinässä /12/.

3.1.1 Suurimolekyyliset rakenteelliset ainesosat

Selluloosa

Selluloosamolekyyli on lineaarinen homopolysakkaridi, joka koostuu toisiinsa (1→4)-glykosidisin sidoksin sitoutuneista β -D-glukopyranoosiyksiköistä (kuva 5) /9–14/. Se muodostaa sekä molekyyllinsisäisiä vetysidoksia että vetysidoksia viereisten molekyylien kanssa. Muodostuvat molekyylikimput sisältävät sekä järjestäytyneitä kiteisiä alueita että järjestäytymättömiä amorfisia alueita. Selluloosamolekyylin polymeraatioaste (DP) puussa on 7000–10000 ja siinä tavataan sekä pelkistävä että ei-pelkistävä pääteryhmä. Vahvat hapot,

vahvat emäkset, väkevät suolaliuokset ja monet kompleksinmuodostajat voivat pilkkoa tai turvottaa selluloosaa.



Kuva 5. Selluloosan rakenne /9/.

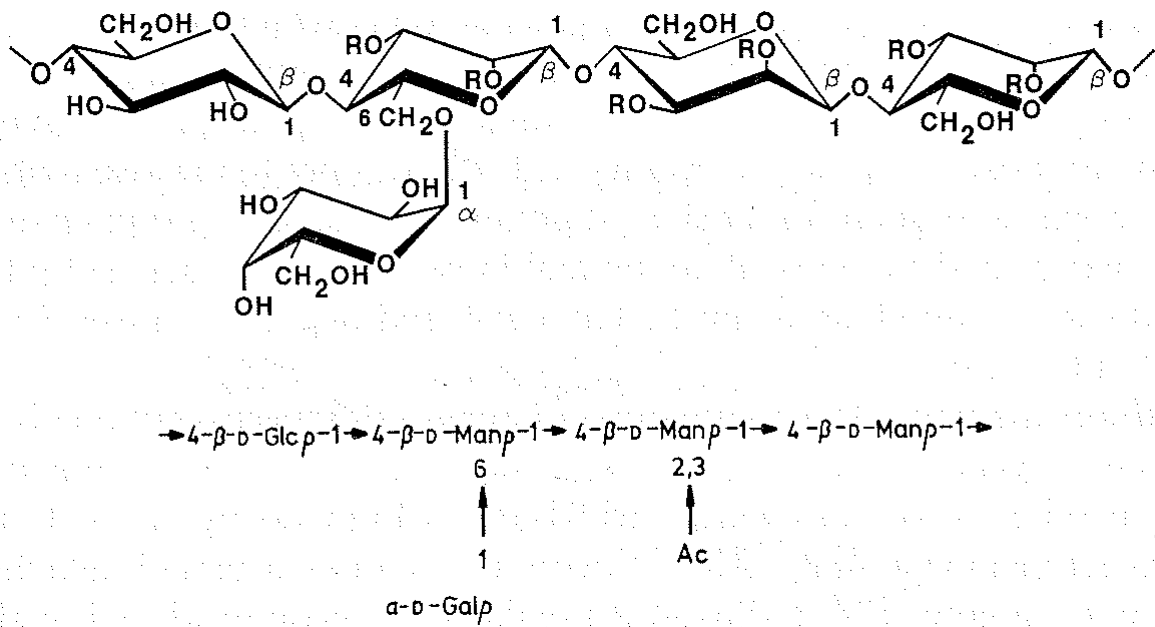
Hemiselluloosat

Hemiselluloosat ovat heteropolysakkarideja, jotka koostuvat pentooseista (ksyloosi ja arabinoosi), heksooseista (glukoosi, mannoosi ja galaktoosi), heksuronihapoista (glukuronihappo ja galakturonihappo) sekä deoksiheksooseista (ramnoosi ja fukoosi) /9–11, 13/. Hemiselluloosien polymeraatioaste on vain 100–200 ja niiden rakenteet ovat haaroittuneita. Kyseisestä ketjurakenteesta johtuen hemiselluloosat ovat amorfisia ja ne liukenevat emäkseen tai veteen sekä hydrolysoituvat hapoilla selluloosaa helpommin.

Havupuun hemiselluloosat

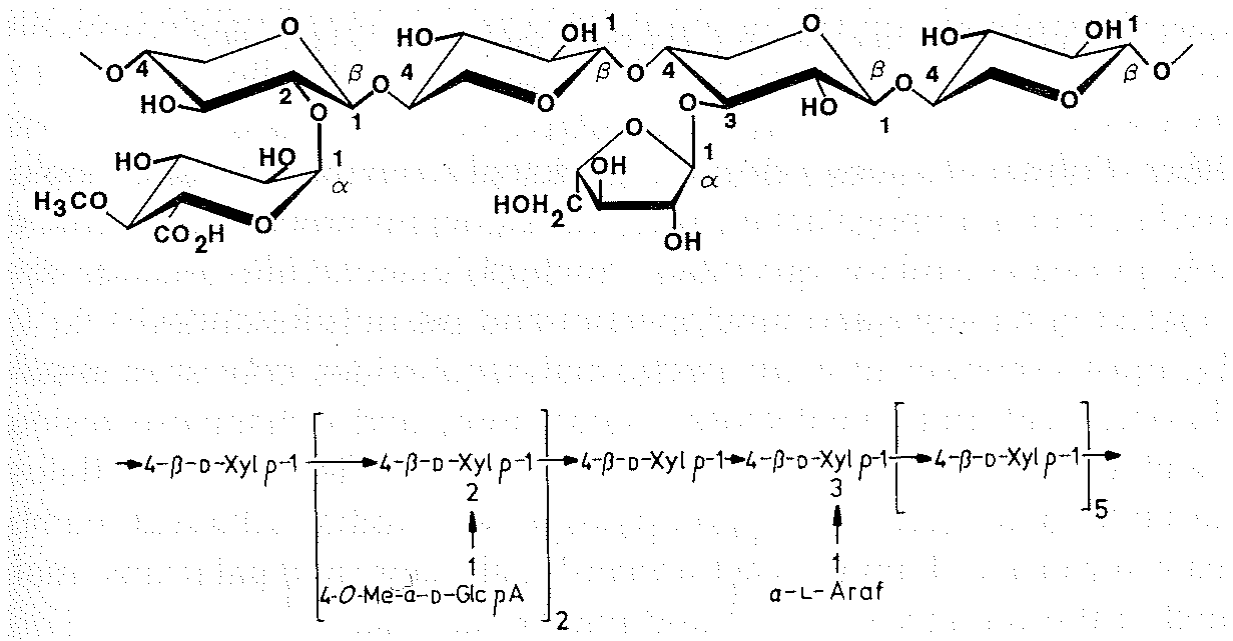
Havupuun hemiselluloosat ovat ensisijaisesti galaktoglukomannaaneja (glukomannaani) (15–20 % puun kuiva-aineesta) ja arabinoglukuronoksylaaneja (ksylaani) (5–10 % puun kuiva-aineesta) /9/. Galaktoglukomannaanin (kuva 6) pääketjun muodostavat glykosidisellä (1→4) sidoksella toisiinsa kiinnittyneet β -D-glukopyranoosi- ja β -D-mannopyranoosiyksiköt,

joihin on (1→6)-glykosidisellä sidoksella kiinnittyneenä α -D-galaktopyranoosiyksiköitä. Pääketjun heksoosiyksiköiden C2- ja C3-hiilien vapaista hydroksyyliyhdistelmästä joka kolmas/neljäs on osittain asetyloitunut. Galaktoglukomannaani voidaan jakaa galaktoosia paljon tai vähän sisältäviin jakeisiin. Vähän sisältävässä jakeessa on galaktoosia, glukosia ja mannoosia suhteissa 0,1–0,2:1:3–4 ja paljon sisältävässä jakeessa vastaavasti suhteissa 1:1:3.



Kuva 6. Galaktoglukomannaanin osarakenne [11].

Arabinoglukuronoksylaanin (kuva 7) pääketju koostuu (1→4)-glykosidisellä sidoksella sitoutuneista β -D-ksylopyranoosiyksiköistä. Pääketjuun on sitoutuneina (1→2)-glykosidisellä sidoksella 4-O-metyyli- α -D-glukuronihappoyksiköitä ja (1→3)-glykosidisellä sidoksella α -L-arabinofuranoosiyksiköitä. Tyypilliset arabinoosi:glukuronihappo:ksyloosi-suhteet ovat 1:2:8.

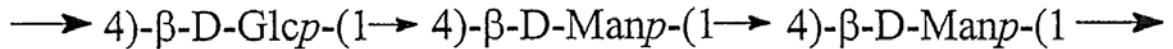


Kuva 7. Arabinoglukuronoksyalaanin osarakenne /11/.

Lehtikuusella esiintyy sydänpuussa huomattavasti (10–20 %) vesiliukoista arabinogalaktaania, jonka pitoisuus muissa puulajeissa on vähäinen (alle 1 %) /9/.

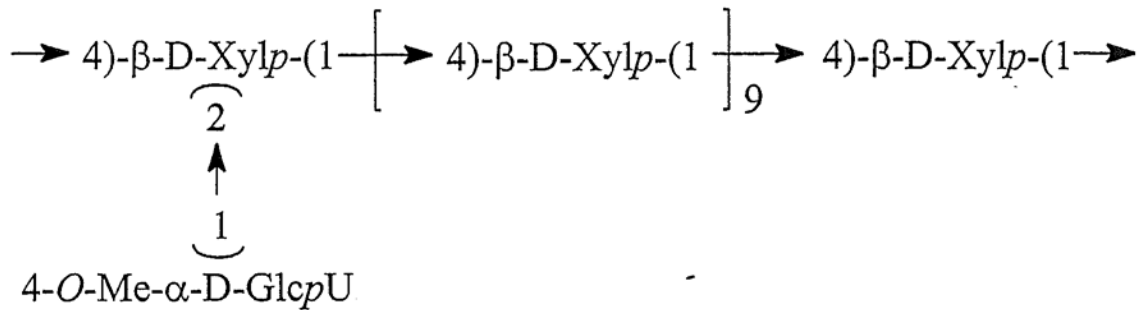
Lehtipuun hemiselluloosat

Lehtipuun hemiselluloosat ovat enimmäkseen glukomannaaneja (kuva 8) (2–5 % puun kuiva-aineesta) ja glukuronoksyalaaneja (kuva 9) (ksylaani) (20–30 % puun kuiva-aineesta) /9/. Glukomannaani koostuu toisiinsa glykosidisellä (1→4) sidoksella kiinnittyneistä β-D-glukopyranoosi- ja β-D-mannopyranoosiyksiköistä, joiden glukoosi:mannoosi-suhteet ovat 1:1–2. Pääketju ei ole lehtipuilla substituotunut, eikä se ole asetyloitunut.



Kuva 8. Lehtipuun glukomannaanin osarakenne /9/.

Glukuronoksyalaani on pääketjultaan samanlainen kuin havupuussa, mutta se sisältää vähemmän substituoituneita uronihappoja /9/. Osa pääketjun ksyloosiyksiköiden C2- ja C3-hiilien vapaista hydroksyyliyhdistä on asetyloitunut.



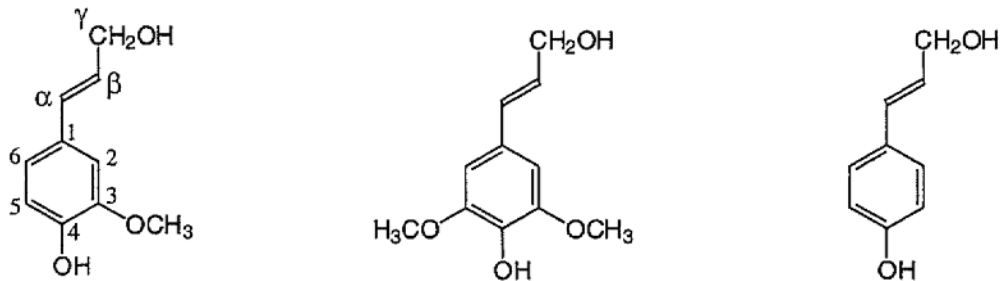
Kuva 9. Lehtipuun glukuronoksyalaanin osarakenne /9/.

Muut polysakkaridit

Puu sisältää edellä käsiteltyjen polysakkaridien lisäksi muita polysakkarideja, kuten tiettyjä glukaaneja, galaktaaneja ja pektiinejä /9–11/. Ne voivat olla merkittäviä eläville puille, mutta niiden pienistä määristä johtuen ne eivät kuitenkaan sovellu raaka-aineeksi teolliseen tuotantoon.

Ligniini

Ligniini on amorfinen yhdiste, jonka rakennuskomponentteina/prekursoreina toimivat fenyylipropaaniyksiköt (C_6C_3 -yksiköt) /9–11/. Muusta suurimolekyylisestä aineksesta poiketen ligniinin rakennekomponentit eivät ole systemaattisesti sitoutuneina toisiinsa. Ligniini sitoo puun kuidut toisiinsa ja lisää puun mekaanista lujuutta. Biosynteettisesti ligniinityypit syntyvät prekursoreista, joita ovat *trans*-koniferyylialkoholi, *trans*-sinapyylialkoholi ja *trans-p*-kumaryylialkoholi (kuva 10). Havupuissa esiintyvän guajasyyliligniinin prekursoreina ovat *trans*-koniferyylialkoholi (yli 90 %) ja *trans-p*-kumaryylialkoholi (alle 10 %). Syringyylliligniinin prekursorina on *trans*-sinapyylialkoholi. Lehtipuun ligniini sisältää yhtä paljon guajasyyli- ja syringyylyityypin ligniiniä.



trans-Coniferyl alcohol *trans*-Sinapyl alcohol *trans-p*-Coumaryl alcohol

Kuva 10. Ligniinin rakennuskomponentit/prekursorit /9/.

Monimutkaiset ligniinirakenteet muodostuvat prekursoreistaan radikaalireaktioiden seurauksena. Ligniinissä on monia funktionaalisia ryhmiä, kuten metoksyyli-, fenoli-, keto-, aldehydiryhmiä ja alifaattisia hydroksyyli-ryhmiä. Fenyylipropaaniyksiköt ovat liittyneinä toisiinsa eetteri- (noin 2/3 sidoksista) ja hiili-hiilisisidoksilla. Yleisin sidostyyppi

fenyylipropaaniyksiköiden välillä on aryylieetteri (β -O-4)-sidos. Ligniini on kovalenttisesti sitoutunut hemisellulooseihin (esteri-, eetteri- tai glykosidinen sidos) ja sen polymeeraatioaste on havupuilla 75–100 ja lehtipuilla hieman matalampi.

3.1.2 Pienimolekyyliset aineet

Uuteaineet

Uuteaineella tarkoitetaan orgaanisilla liuottimilla (esim. asetoni, heksaani, dikloorimetaani, dietyylieetteri, metanoli, tolueeni, etanoli ja tetrahydrofuraani) tai vedellä puusta uuttautuvia, ensisijaisesti pienimolekyylisiä polaarisia yhdisteitä /9–11/. Uuteaineiden koostumukset ja määrät eroavat huomattavasti eri puulajeilla ja puun eri osissa. Uuteaineet koostuvat suuresta määrästä yksittäisiä yhdisteitä, jotka voidaan jakaa lipofiilisiin ja hydrofiilisiin yhdisteisiin. Lipofiilisiä yhdisteitä kutsutaan pihkaksi (poikkeuksena fenoliset yhdisteet) ja ne voidaan jaotella patologiseen ja fysiologiseen pihkaan. Havupuissa esiintyy molempia pihkatyyppejä, mutta lehtipuussa esiintyy ainoastaan fysiologista pihkaa. Patologinen pihka koostuu pääasiassa monoterpeeneistä sekä hartsihapoista ja fysiologinen pihka puolestaan rasvahappoestereistä (rasvat ja vahat) sekä steroleista.

Uuteaineita ovat mm. alkaanit, rasva-alkoholit, rasvahapot, rasvahappoesterit, terpeenit ja terpenoidit sekä fenoliset yhdisteet /9–11/. Uuteaineet toimivat energiavarastoina ja suojaavat puuta mikrobiologisilta vaurioilta ja hyönteisiltä. Taulukossa 3 on puussa esiintyvät uuteaineet jaoteltu rakenteensa mukaan.

Taulukko 3. Puiden orgaaniset uuteaineet /9/

Alifaattiset yhdisteet	Terpeenit ja terpenoidit (myös hartsihapot ja steroidit) Rasvahappojen esterit (rasvat ja vahat) Rasvahapot ja -alkoholit Alkaanit
Fenoliset yhdisteet	Yksinkertaiset fenolit Stilbeenit Lignaanit Flavonoidit Isoflavonoidit Kondensoituneet tanniinit Hydrolysoituvat tanniinit
Muut yhdisteet	Sokerit Syklitolit Tropolonit Aminohapot Alkaloidit Kumariinit Kinonit

Epäorgaaniset aineet

Epäorgaanisia aineita esiintyy puissa hyvin vähän, mutta trooppisilla ja subtrooppisilla alueilla epäorgaanista ainetta voi olla puun kuiva-aineesta jopa 5 % /9, 11/. Osa epäorgaanisista aineista on puun kasvun kannalta tärkeitä. Lehdissä/neulasissa, kuoressa, juurissa ja kannoissa esiintyy huomattavasti enemmän epäorgaanista ainetta kuin puuaineksessa, jossa sen osuus on alle 0,5 % kuiva-aineesta. Taulukossa 4 on esitetty epäorgaanisten aineiden pitoisuudet kuivassa runkopuussa.

Taulukko 4. Epäorgaanisten aineiden pitoisuustasot havu- ja lehtipuussa /9/

Pitoisuus (ppm)	Alkuaine
400–1000	K, Ca
100–400	Mg, P
10–100	F, Na, Si, S, Mn, Fe, Zn, Ba
1–10	B, Al, Ti, Cu, Ge, Se, Rb, Sr, Y, Nb, Ru, Pd, Cd, Te, Pt
0,1–1	Cr, Ni, Br, Rh, Ag, Sn, Cs, Ta, Os
<0,1	Li, Sc, V, Co, Ga, As, Zr, Mo, In, Sb, I, Hf, W, Re, Ir, Au, Hg, Pb, Bi

3.1.3 Kuori

Kuorta on kokopuun kuiva-aineesta 10–15 % /10, 11, 13, 15/. Kuori voidaan jakaa kahteen osaan eli sisäkuoreen (nila) ja ulkokuoreen (kaarna). Kuori on rakenteeltaan ja koostumukseltaan puuainesta heterogeenisempää. Kuori koostuu samoista aineista kuin puuaines, mutta pitoisuudet ovat erilaisia (taulukko 2, s. 6). Kemiallinen koostumus riippuu merkittävästi kasvuolosuhteista, puulajista ja puun iästä.

Tyypillisesti kuori sisältää huomattavasti puuta enemmän pektiiniä, fenolisia yhdisteitä ja suberiinia (taulukko 5) /10, 11, 13, 15/. Myös uuteaineiden ja epäorgaanisten aineiden määrät ovat kuoressa puuainesta suurempia, kun puolestaan polysakkaridien ja ligniinin määrät ovat kuoressa puuainesta vähäisempiä.

Taulukko 5. Kuoren ”muu orgaaninen aines” (% kuiva-aineesta) /15/

Aineryhmä	Pitoisuus
Suberiini	2–8
Polyfenolit	2–7
Pektiiniaines ja tärkkelys	1–5

Kuoren hiilihydraatteja ovat selluloosa, hemiselluloosat, pektiiniaines (polygalakturonihappo, hapan galaktaani ja arabinaani) ja muut hiilihydraatit (tärkkelys) /10, 15, 16/. Fenolisia yhdisteitä ovat ligniini, oligoflavonoidit, polyflavonoidit, hydrolysoituvat tanniinit, monomeeriset polyfenolit ja niiden glykosidit. Kuori sisältää edellä mainittujen lisäksi vielä vahoja, haihtuvia yhdisteitä sekä pieniä määriä lukuisia muita uuteaineita. Suberiini on polyesteri, joka koostuu alifaattisista happo- ja alkoholikomponenteista. Sitä esiintyy merkittävästi korkkitammen korkkisoluissa ja koivun tuohessa. Suberiinin lisäksi koivun ulkokuoressa on huomattavan paljon betulinolia, joka aiheuttaa kuoren valkoisen värin.

Kuoressa oleva selluloosa on puuselluloosaa amorfisempaa, ja sen polymeeraatioaste on pienempi kuin puulla /11, 15/. Hemiselluloosien ja ligniinien koostumukset ovat samankaltaiset eri puulajeilla kuoren ja puuaineksen välillä. Ligniinin yksityiskohtaisen rakenteen tutkiminen on vaikeaa kuoressa esiintyvien polyfenolien takia. Joidenkin tutkimuksien mukaan ulkokuoren ligniinin rakenne poikkeaa puuaineksen ligniinin rakenteesta, kun taas sisäkuoren ligniinin rakenne on samankaltainen kuin puuaineksella.

3.1.4 Metsätähde

Metsätähde sisältää kaiken puustosta peräisin olevan biomassan, joka jää ainespuun korjuussa ja metsänhoitotöiden yhteydessä käyttämättömänä metsään /4, 7, 13/. Metsistämme hakataan nykyisin noin 60 miljoonaa m³ puuta vuodessa koostuen lähes yksinomaan runkokuusta. Metsätähteitä jää metsiin peräti yli 40 % kaadettavan puun biomassasta, mikäli kantoja ja

oksia ei kerätä alueelta. Puustoa jää siis valtava määrä metsään ilman hyötykäyttöä. Hyödynnettäviä tähteitä ovat lyhytkasvuiset puut, latvat, oksat, juuret ja kannot.

Kemialliselta koostumukseltaan metsätähde on lignoselluloosamateriaali, kuten runkopuukin /13/. Oksat ovat osittain reaktiipuuta, joten havupuiden oksat ovat esiintyvän lylypuun johdosta ligniinin, galaktaanin ja ksylaanin osalta pitoisuuksiltaan runkopuuta korkeammat. Selluloosan ja glukomannaanin pitoisuudet ovat vastaavasti matalammat havupuiden oksissa. Lehtipuiden reaktiopuu eli vetopuu aiheuttaa lehtipuiden oksiin runkopuuta suuremman selluloosapitoisuuden ja pienemmät ligniini- sekä ksylaanipitoisuudet. Kanto- ja juuripuu poikkeaa vain hieman runkopuun kemiallisesta koostumuksesta. Neulasten ja lehtien erikoisuutena ovat erittäin korkeat uuteainepitoisuudet ja pienempi selluloosan määrä. Metsätähde yleisesti sisältää runkopuuta enemmän uuteaineita ja epäorgaanisia aineita.

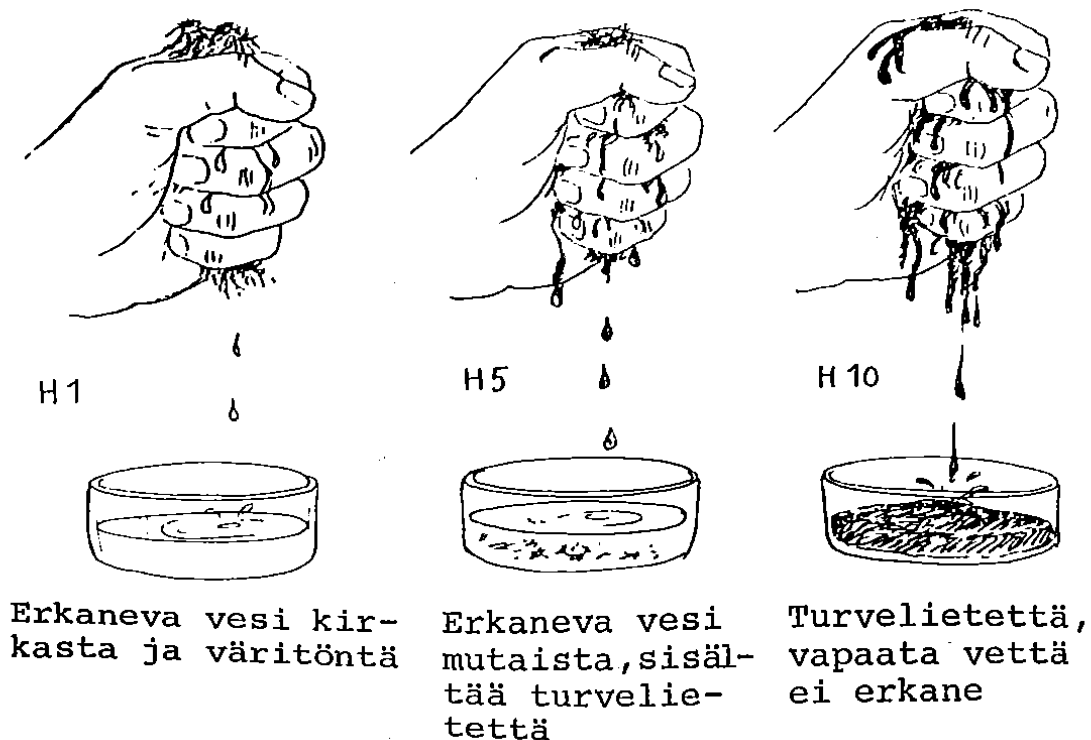
Uudistettujen metsänkäsittelyohjeiden mukaisesti avohakkuualoille on jätettävä monimuotoisuuspuuta, kuten 30 % hakkuutähteistä ja osa kannoista /7/.

3.2 Turve

Suomessa on 5,1 miljoonaa hehtaaria suota, joka sisältää 69,3 miljardia m³ turvetta /17/. Suomen turvelajeista 54 % on rahkasammalturvetta ja 45 % saraturvetta. Turveteollisuuteen soveltuvaa turvetta on 29,6 miljardia m³, joka hyödynnetään pääosin energian tuotantoon.

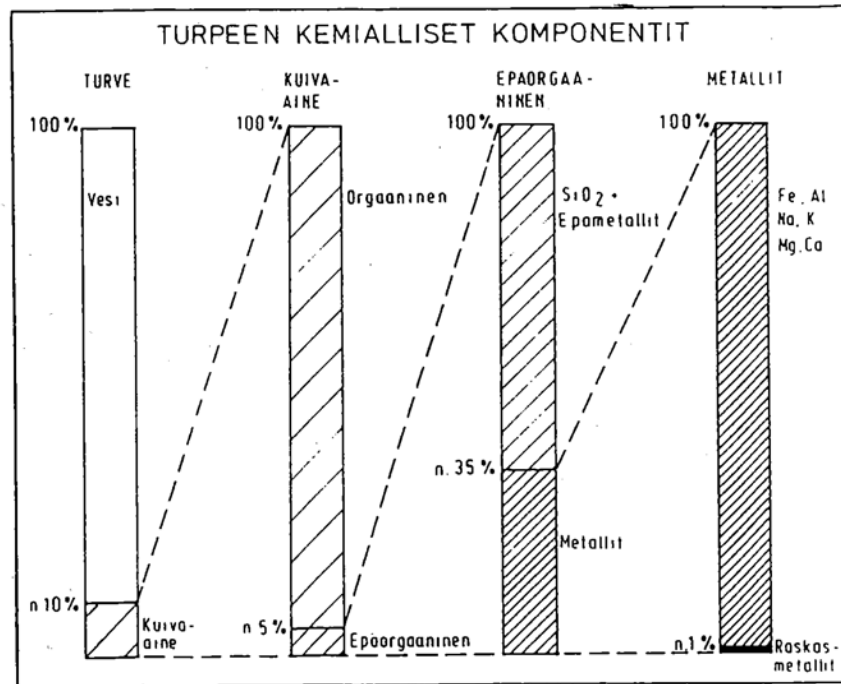
Turve on suokasvien hitaan maatumisen eli epätäydellisen hajoamisen seurauksena syntynyt eloperäinen maalaji. /4, 18/. Pääturvetekijät ovat rahkasammal (*Sphagnum*), sara (*Carex*), ruskosammal (*Bryales*) ja puuaines (*Lignidi*). Pääturvetekijöiden lisäksi tavataan monien muiden kasvien jäänteitä, mm. tupasvillaa, kortetta, varpuja ja suoleväkköä. Turpeen kemiallisiin ominaisuuksiin vaikuttaa turvetta muodostavien kasvien koostumus, maatumisaste, kivennäismaan ja kallioperän laatu, veden ja tuulen mukana kulkeutuneet aineet sekä se, onko suo luonnontilainen, viljelty tai muussa käytössä.

Turpeen maatumisaste eli huminosideetti (H) voidaan ilmoittaa kymmenasteikolla seuraavien määritelmien mukaan: H_1 on maatumatonta turvetta ja H_{10} on täysin maatunutta turvetta (kuva 11) /19/. Maatumisaste määritetään kenttäolosuhteissa von Postin ”nyrkkisäännöllä” puristamalla turvetta ja tarkkailemalla veden määrää, väriä sekä kasviaineksen koostumusta.



Kuva 11. Turpeen maatuneisuuden määrittäminen von Postin maatumisasteina /19/.

Maatumisella ymmärretään niitä kemiallis-fysikaalisia ilmiöitä, joiden vaikutuksesta kasvin rakenne hajoaa humusaineeksi /19/. Maatuminen on pääasiassa pieneliöstön aikaansaama kasviaineksen hajaantumista. Tuore turve sisältää normaalisti 80–90 % vettä (kuva 12). Kasviaines on muodostunut ensisijaisesti selluloosasta, hemisellulooseista ja ligniinistä.



Kuva 12. Luonnontilaisen turvesuon keskimääräiset kemialliset komponentit /18/.

Kasviaineksen muuttuessa turpeeksi selluloosa ja hemiselluloosat hajautuvat suurelta osin vedeksi ja hiilidioksidiksi. Ligniini puolestaan hajautuu hitaasti, joten turpeen maatuessa selluloosa- ja hemiselluloosapitoisuudet alenevat, kun taas ligniinipitoisuus kasvaa (taulukko 6). Ligniinistä muodostuu maatuessaan humushappoja.

Taulukko 6. Maatumisasteen vaikutus turpeen orgaanisen aineksen keskimääräiseen koostumukseen /18/

Ainesosa	Vähän maatonut H₁₋₂ % kuiva-aineesta.	Keskimaatonut H₅₋₆ % kuiva-aineesta.	Maatonut H₉₋₁₀ % kuiva-aineesta.
Selluloosa	15–20	5–15	–
Hemiselluloosat	15–30	10–25	0–2
Ligniini ja sen kaltaiset aineet	5–40	5–30	5–20
Humusaineet	0–5	20–30	50–60
Bitumi (vahat ja hartsit)	1–10	5–15	5–20
Typpipitoiset aineet	3–14	5–20	5–25

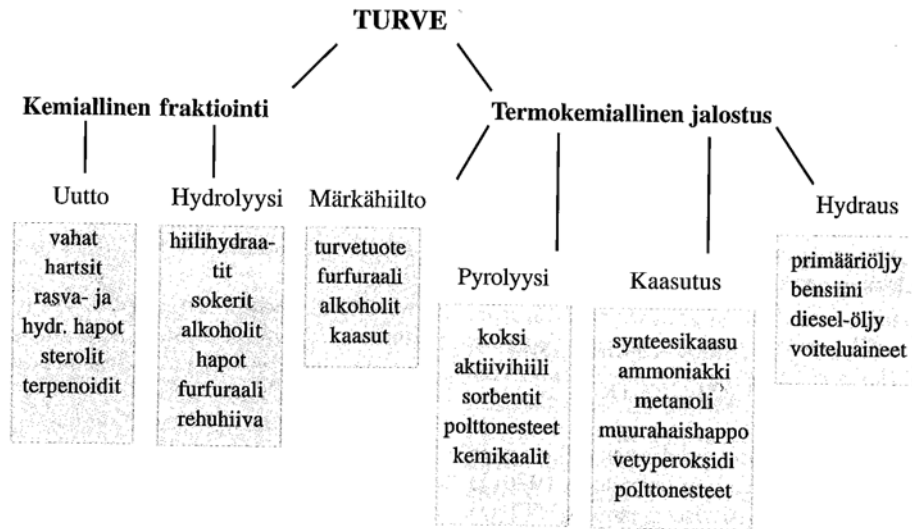
Kirjallisuudessa turpeen hiilihydraatit jaotellaan yleisesti 1) vesiliukoisiin tai helposti hydrolysoitaviin ja 2) vaikeasti hydrolysoitaviin hiilihydraatteihin /2, 4, 18, 20, 21/. Ensimmäiseen ryhmään kuuluvat hemiselluloosat sekä tietyt glykosidit ja pektiinit. Toiseen ryhmään luokitellaan ainoastaan selluloosa. Turpeen selluloosa on glukoosipolymeeri, joka ei puuselluloosan kaltaisesti liukene veteen, eikä laimeisiin happoihin, mutta on hydrolysoitavissa vahvoilla hapoilla. Turpeen hemiselluloosat ovat monimutkaisia polymeerejä, jotka sisältävät useita erilaisia sokerimonomeerejä. Yleisimpiä monosakkarideja ovat ksyloosi, arabinoosi, glukoosi, galaktoosi, mannoosi ja ramnoosi (taulukko 7). Hemiselluloosat eivät liukene veteen, mutta liukenevat laimeisiin alkaliliuoksiin ja ovat helposti hydrolysoitavissa laimeilla hapoilla. Humusaineet (jaetaan humushappoihin, fulvohappoihin ja humiineihin) ovat kemialliselta perusrakenteiltaan verrattavissa ligniiniin, jonka katsotaan olevan yhtenä osana humuksen muodostumisessa. Humusaineista humiini ei liukene laimeisiin happoihin (eikä emäksiin), humushapot liukenevat emäksiin ja fulvohapot sekä happoihin että emäksiin. Bitumeilla (turpeen uuteaineet) tarkoitetaan turpeesta orgaanisilla liuottimilla eristettävää ainesosaa. Bitumi on tavallisesti jaettu kahteen

pääaineryhmään, vahoihin ja hartseihin. Turpeen vahamaiset ainesosat vastaavat kirjallisuudessa vahoiksi määriteltyjen aineiden koostumusta ts. korkeampien rasvahappojen ja alkoholien estereitä. Hartsi-nimitys johtuu lähinnä tämän ainesosan ulkonaisesti hartsia muistuttavasta olomuodosta. Turpeen uuteaineiden suurimmat yhdisteryhmät ovat rasvahapot ja hydroksihapot. Steroliryhmä sisältää pääosin betasitosterolia, jota on yli puolet sterolien kokonaismäärästä. Sterolien määrissä on suuria vaihteluita (0,2–7,0 mg/g kuivaa turvetta) jopa samalta suoalueelta otetuissa näytteissä. Uutteissa esiintyy myös pitkäketjuisia alkoholeja ja pieninä pitoisuuksina dikarbonihappoja sekä pitkäketjuisia alkaaneja. Turpeen tyypestä valtaosa on proteiinien aminohapoissa.

Taulukko 7. Sara- ja puuturpeen helposti hydrolysoitavien hiilihydraattien monosakkaridien pitoisuudet (% turpeen kuiva-aineesta) /21/

Monosakkaridi	Saraturve	Puuturve
Ksyloosi	3,5	1,2
Arabinoosi	3,1	1,7
Glukoosi	2,0	1,7
Galaktoosi	1,2	0,9
Mannoosi	1,3	0,6
Ramnoosi (+ riboosi)	0,9	0,5

Turvetta hyödynnetään pääasiassa energian tuottamiseen, mutta sen kemialliset komponentit sopivat myös kemialliseen jalostukseen (kuva 13) /2, 20/.



Kuva 13. Turpeen kemiallisen jalostuksen mahdollisuuksia /20/.

3.3 Peltobiomassat

Kasvikunnasta peräisin olevien tuotteiden kemialliseen koostumukseen vaikuttavat kasvin ikä, viljelyolosuhteet ja kasvin osa /4/. Jokaisen kasvin oma erityinen kemiallinen koostumus ratkaisee, mihin käyttötarkoitukseen kasvia tulisi käyttää. Yleisesti viljakasveilla ja ruohoilla selluloosa- ja ligniinipitoisuudet ovat pienempiä kuin puilla, kun vastaavasti hemisellulooseja (lähinnä pentosaaneja) on enemmän /22/. Epäorgaanisten sekä uuteaineiden osuudet ovat ruohopohjaisilla kuiduilla suurempia kuin puilla. Taulukossa 8 on esitetty puukuidun ja ruohokuidun kemialliset koostumukset.

Taulukko 8. Puukuidun ja ruohokuidun kemialliset koostumukset (% kuiva-aineesta) /9/

Ainesosa	Puukuitu	Ruohokuitu
Selluloosa	40–45	30–45
Hemiselluloosat	25–35	20–35
Ligniini	20–30	10–25
Uuteaineet	2–5	5–15
Proteiinit	< 0,5	5–10
Epäorgaaniset aineet	0,1–1	0,5–10

Olki

Olkea saadaan viljelyn sivutuotteena. Oljen kosteus on puintivaiheessa tavallisesti 30–60 % ja sateen jäljiltä 76–82 % /5/. Hyvissä olosuhteissa olki kuivuu parissa päivässä kosteuspitoisuuteen noin 25 %:in. Olki kuuluu mahdollisiin teollisesti hyödynnettäviin lignoselluloosamateriaaleihin, jotka koostuvat pääosin selluloosasta, hemisellulooseista ja ligniinistä (taulukko 9). Taulukossa esitettyjen komponenttien lisäksi olki sisältää proteiinia sekä hieman tärkkelystä. Oljen hemiselluloosat koostuvat arabinoglukuronoksytaanista arabinoosin, glukuronihapon ja ksyloosin suhteellisten osuuksien ollessa 1,6:1:16,6 /22/. Hemiselluloosien polymeraatioaste on pienempi kuin puuhemisellulooseilla. Vehnän oljen tuhkapitoisuus on 6–7 %, muilla viljoilla yleensä 4–5 %.

Taulukko 9. Ruokohelven ja oljen kemiallinen koostumus (% kuiva-aineesta) /23/

Ainesosa	Ruokohelpi	Olki (vehnä)
Selluloosa	34	37
Hemiselluloosat	22	23–30
Ligniini	14	20
Tuhka	7	5–9
Silikaatti	2	1,5–2

Ruokohelpi (*Phalaris arundinacea* L.)

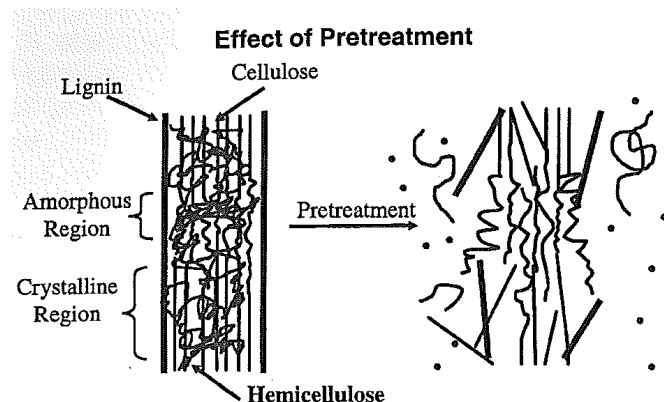
Ruokohelpi, joka tunnetaan myös nimellä ruokohelve tai ruokoheinä, tuottaa runsaasti peltobiomassaa ja kasvaa Suomessa luonnonvaraisena aina Lappiin saakka /4/. Ruokohelpi muodostaa luonnossa tiheitä, pitkäikäisiä, 1,5–2 metrin korkuisia, kasvustoja. Kasvusto säilyy tiheämpänä, jos se korjataan vuosittain keväällä, eikä syksyllä /24/. Sadon laatuominaisuudet keväällä korjattaessa ovat myös energia- ja kuitukäytön kannalta paremmat, sillä korren osuus on tällöin suurimmillaan. Ruokohelpi sisältää myrkyllisiä alkaloideja, joten sen käyttöä rehuksi on rajoitettu, mutta kasvi sopii sellun raaka-aineeksi sekä polttoon. Ruokohelpi sisältää korjuu-aikaan 10–15 % vettä, joten se on huomattavasti kuivempaa kuin puu tai turve.

Selluloosan, hemiselluloosien ja ligniinin (taulukko 9, s. 24) lisäksi ruokohelpi sisältää proteiinia ja rasvoja /23/. Lehtien suhteellinen osuus pienenee kasvukauden aikana, jolloin kasvin ligniini-, selluloosa- ja hemiselluloosapitoisuudet lisääntyvät. Lehtien proteiini-, pii- ja tuhkapitoisuus on korkea. Kasvupaikka vaikuttaa merkittävästi silikaattipitoisuuteen ja kevätkorjatun ruokohelven silikaattipitoisuus on korkeampi kuin syyskorjatun ruokohelven.

Ruokohelven selluloosa koostuu glukopyranoosiyksiköistä ja hemiselluloosat koostuvat arabinoglukuronoksytaanista arabinoosin, glukuronihapon ja ksyloosin suhteellisten osuuksien ollessa 2,2:1:13,1 /22/.

4 Biomassojen hydrolyysiprosessit

Hiilihydraatit voidaan pilkkoa kemiallisesti tai entsyymaattisesti monosakkarideiksi /12, 22, 25, 26/. Pilkkoutumiseen vaikuttavat esimerkiksi happamat olosuhteet, lämpötila, paine, aika, hydrolysoiva raaka-aine ja sen väkevyys. Lignoselluloosamateriaalit täytyy kuitenkin esikäsitellä, jotta ligniini ja hiilihydraatit saataisiin erotettua toisistaan sekä selluloosan kiteinen rakenne muuttumaan amorfiseksi (kuva 14). Esikäsitely parantaa hydrolyysiprosessin onnistumista mahdollistamalla paremman saannon lyhyemmällä reaktioajolla ja puhtaamman lopputuotteen. Fraktioimalla raaka-ainemateriaali pääkomponenteikseen komponentit voidaan hyödyntää erilaisissa sovelluksissa, kuten jalostamalla kemikaaleiksi tai polttoaineiksi. Esikäsitely voi olla joko termistä, kemiallista tai biologista, esimerkkeinä mekaaninen hajotus, kuumennus, höyryräjäytys ja happo-, alkali- sekä ammoniakkiesikäsitelyt.



Kuva 14. Esikäsitelyn vaikutus /26/.

4.1 Hemiselluloosien hydrolyysi

Esikäsitteilyn tavoitteena on yksi tai useampi seuraavassa mainituista päämääristä /27/. Ligniinirakenteen hajottaminen, selluloosan kiteisyyden poistaminen ja polymeroitumisasteen pienentäminen sekä hemiselluloosien osittainen tai kokonainen hydrolyysi.

Hemiselluloosafraktiota voidaan käyttää kemikaalien tuottamiseen /25, 28/. Hemiselluloosat voidaan hydrolysoida joko osittain tai kokonaan erilaisilla esikäsitteilymenetelmillä. Materiaalin käsittelyä kuumalla vedellä (monia sovelluksia) kutsutaan autohydrolyysiksi. Autohydrolyysi on esimerkki hemiselluloosien osittaisesta hydrolyysistä ja siinä raaka-aineista syntyvät heikot hapot (muurahais-, etikka- ja glukuronihappo) katalysoivat hemiselluloosien hydrolyysiä, mutta eivät heikkoina happoina hydrolysoi selluloosaa /25, 27, 29/. Autohydrolyysi voidaan muuttaa hemiselluloosien täydelliseksi hydrolysointiprosessiksi lisäämällä prosessiin katalyyttiksi mineraalihappoja tai rikkidioksidia /3, 25, 28/. Perinteisesti hemiselluloosien hydrolyysiä on käytetty valmistettaessa liukoselluloosaa.

4.2 Happohydrolyysi

Happohydrolyysissä selluloosan polymeeraatioastetta pienennetään molekyyliketjuja pilkkomalla, vesimolekyylien elektrofiilisten vetyatomien reaktioilla glykosidisten sidoksien happiatomien kanssa /1, 12, 25/. Reaktio on erittäin hidas, joten katalyyttinä käytetään happoja. Eniten happohydrolyysissä käytetty happokatalyytti on rikkihappo.

Hydrolyysi voidaan suorittaa joko väkevällä tai laimealla hapolla, joista laimean hapon hydrolyysi vaatii kuitenkin korkeamman lämpötilan /1, 3, 25, 30/. Väkevällä hapolla saadaan korkeampi saanto, sillä laimean hapon hydrolyysin korkea lämpötila nopeuttaa monosakkaridien hajoamista furfuraaliksi ja 5-hydroksimetyylifurfuraaliksi (HMF), joka voi edelleen pilkkoutua levuliini- ja muurahaishapoiksi. Monosakkaridien pilkkoutuminen huonontaa saantoa ja pilkkoutumistuotteet hidastavat hydrolyysiä sekä mahdollista fermentaatiota esimerkiksi etanolin valmistuksessa. Väkevällä hapolla suoritettavan hydrolyysin huonoja puolia ovat suurempi hapon tarve ja korroosio-ongelmat. Rikkihapon lisäksi happo voi olla esimerkiksi vetykloridi, typpihappo, fosforihappo ja vetyfluoridi, joista kaikkia voidaan käyttää sekä väkevänä että laimeana.

4.3 Entsymaattinen hydrolyysi

Entsymaattisessa hydrolyysissä selluloosa hydrolysoituu sellulaasientsyymien avulla glukoosiksi /3, 12, 25/. Entsyymien tuotantoon käytetään erilaisia sieniä, kuten *Tricoderma*-, *Penicillium*- ja *Aspergillus*-suvun sieniä. Ilman esikäsitelyä entsymaattinen hydrolyysi on erittäin hidas ja myös sen saanto on huono, sillä ligniini, hemiselluloosat ja selluloosan kiteinen osarakenne suojaavat selluloosaa entsyymien vaikutukselta ja siten hajoamiselta.

Tehokkaaseen hydrolyysiin päästään monien entsyymien kohdalla noin 50 °C:n lämpötilassa pH:n ollessa 4–5 /3/. Olosuhteisiin vaikuttaa olennaisesti raaka-aine, reaktioaika ja käytetyt entsyymit. Jos hydrolyysissä saatu glukoosijae halutaan fermentoida etanoliksi, fermentointi ja hydrolyysi voidaan suorittaa joko erillisissä reaktoreissa SHF (separate hydrolysis and

fermentation) tai samassa reaktorissa SSF (simultaneous saccharification and fermentation). Fermentoinnin optimilämpötila on hydrolyysiä alhaisempi, joten SSF-prosessissa täytyy tehdä kompromisseja prosessiolosuhteiden valinnassa. SSF-prosessissa glukoosi fermentoidaan välittömästi etanoliksi, kun puolestaan erillisissä reaktoreissa tapahtuvassa SHF-prosessissa selluloosasta pilkotut glukoosit haittaavat hydrolyysientsyymien tehokkuutta. Glukoosin inhiboivaa vaikutusta voidaan pienentää käyttämällä matalia kuiva-ainepitoisuuksia.

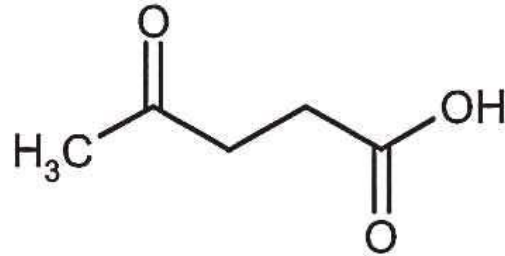
Entsymaattisella hydrolyysillä päästään korkeisiin saantoihin, mutta kemikaalikustannukset ovat korkeat ja menetelmä on happohydrolyysiin verrattuna hidas.

5 Hydrolysaattipohjaiset tuotteet

5.1 Levuliinihappo

Levuliinihappo (kuva 15) on viisihiilinen kemikaali, joka sisältää ketoni- ja karboksyyliiryhmät /1, 31–33/. Se on lyhytketjuinen rasvahappo ja toimii välituotteena monen kemikaalin synteesissä. Levuliinihappoa saadaan kuumentamalla heksooseja sisältävää materiaalia lisäämällä katalyytiksi laimeaa mineraalihappoa. Heksoosit muuttuvat prosessissa ensin yhdisteeksi HMF, joka hydrolysoituu edelleen levuliinihapoksi. Valitettavasti sekä glukoosi että HMF polymeroituvat osittain reaktion aikana liukenemattomiksi humusaineiksi. Kiinteät happokatalyytit ovat antaneet lupaavia tuloksia HMF:n hydrolyysissä levuliinihapoksi.

Levuliinihappoa valmistettaessa muodostuu muurahaishappoa sivutuotteena, joka puhdistetaan tislamalla.



Kuva 15. Levuliinihapon rakenne /32/.

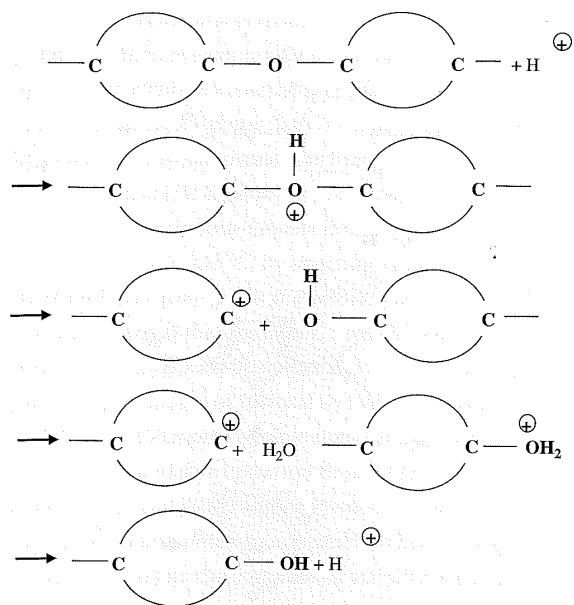
5.2 Furfuraali ja 5-hydroksimetyylifurfuraali

Furfuraali

Biomassamateriaalien hemiselluloosien pentosaanit, kuten ksylaani, voidaan muuttaa happohydrolyysillä pentooseiksi, jotka voidaan edelleen muuntaa furfuraaliksi /1, 28, 33, 34/. Furfuraali on aromaattinen aldehydi, jota voidaan esimerkiksi käyttää selektiivisenä liuottimena tai loisten torjuntaan. Furfuraalia tuotetaan vuodessa 250000 tonnia, josta suurin osa käytetään johdannaisten tuotantoon, joista tärkein on furfuryylialkoholi. Kyseistä yhdistettä valmistetaan hydraamalla furfuraalia ja siitä tehdään monenlaisia hartseja.

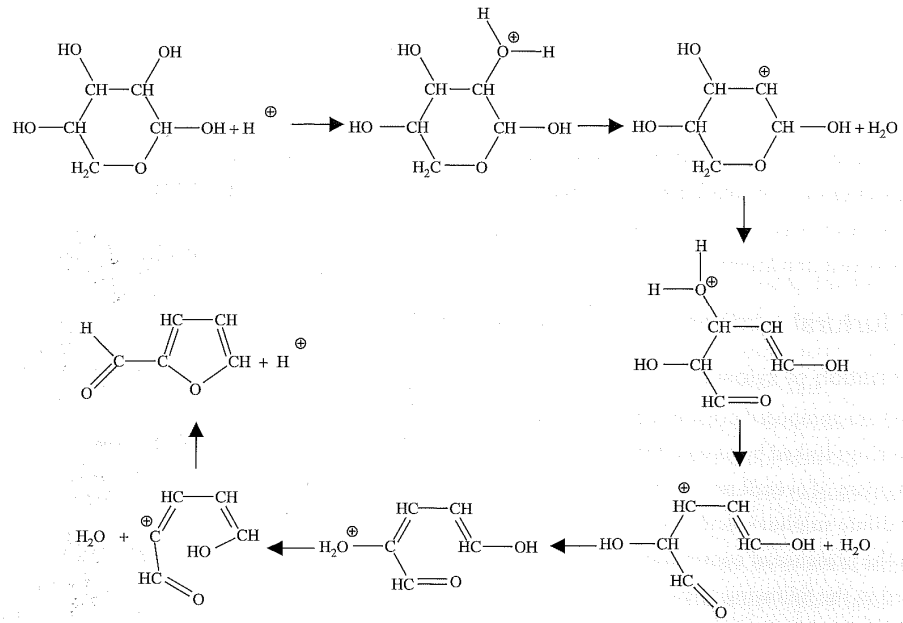
Yleisesti on tutkittu /28/ väkevillä epäorgaanisilla hapoilla tapahtuvaa hydrolyysiä joko sellaisenaan tai yhdessä näitä happoja heikommilla hapoilla suoritettavan esikäsittelyn yhteydessä. Näitä paremmaksi vaihtoehdoksi on havaittu laimennettujen mineraalihappojen

hydrolyysi. Hydrolyysi tapahtuu samalla tavalla happohydrolyysissä tai käyttämällä happokatalysoitua autohydrolyysiä pentosaanien hydrolysoimiseksi (kuva 16).



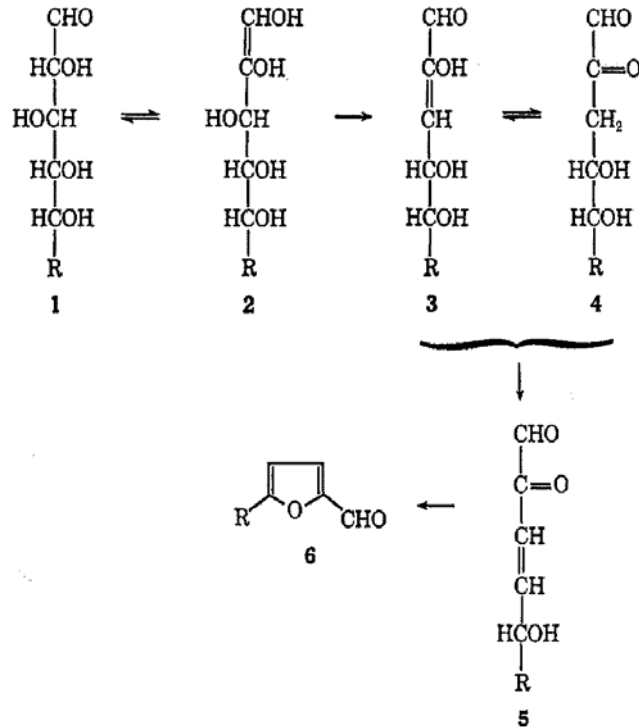
Kuva 16. Pentosaanien hydrolyysimekanismi pentooseiksi /28/.

Hydrolyysiä pitempikestoinen vaihe on dehydraatio (kolmen vesimolekyylin irtoaminen), jossa pentoosit muuttuvat furfuraaliksi /28, 34/. Muodostumiselle on esitetty useita eri mekanismeja, joista kuvan 17 mukaisessa reaktiossa tapahtuu kaksi veden 1,2-eliminaatiota ja yksi 1,4-eliminaatio. Ensin tapahtuvassa 1,2-eliminaatiossa vesimolekyylin irrotessa vierekkäisten hiiliatomien välille syntyy kaksoissidos ja rengas katkeaa. Viimeisenä tapahtuvassa 1,4-eliminaatiossa muodostuu avaruudellisen järjestäytymisen seurauksena rengasrakenne.



Kuva 17. Pentoosien dehydrautuminen furfuraaliksi /28/.

Toinen mahdollinen mekanismi on Feather *et al.* /35/ esittämä reitti furfuraalin muodostumiselle pentooseista ja toisaalta HMF:n muodostumiselle heksooseista (kuva 18). Uusimmat mallit selittävät kuitenkin furfuraalin syntyvän ainoastaan ksylopyranoosista /34/. Ksyloosin avoketjumuodosta syntyisi muita reaktiotuotteita, eikä ksylofuranooisi reagoisi lainkaan.



Kuva 18. Furfuraalin muodostuminen pentooseista ja HMF:n muodostuminen heksooseista (pentooseille R = H ja heksooseille R = CH₂OH).

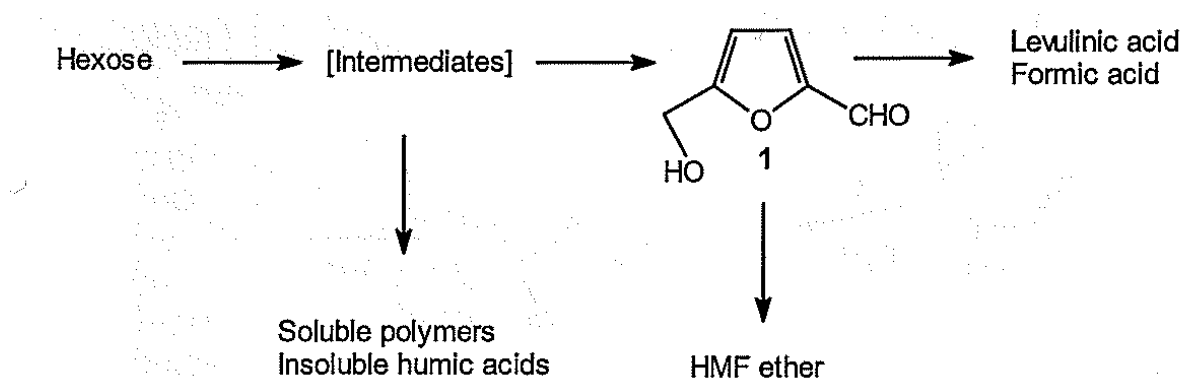
Perinteisesti furfuraalia on valmistettu teollisessa mittakaavassa syöttämällä reaktoriin tarvittava määrä epäorgaanista happoa ja pitämällä reaktio-olosuhteita yllä syöttämällä prosessiin höyryä [28, 34]. Reaktiossa erottuvasta furfuraalihöyryseoksesta rikastetaan furfuraalia monin erilaisin keinoin, kuten kondensoimalla, tislaamalla, dekantoimalla ja dehydratoimalla tai suodattamalla, strippaamalla ja dekantoimalla. Kahdessa reaktorissa suoritettava furfuraalin valmistus on uusi vaihtoehto pyrittäessä lisäämään furfuraalin saantoa ja toisaalta poistamaan korroosio- sekä haponkierrätysongelmia. Ensimmäisessä reaktorissa erotetaan pentoosit happohydrolyysillä ja toisessa vaiheessa ne muutetaan furfuraaliksi käyttämällä kiinteitä happokatalyyttejä. Keskeistä saannon parantamisessa on furfuraalin erottaminen reaktioliuoksesta ja katalyytistä mahdollisimman nopeasti. Kirjallisuudessa

mainittuja tapoja ovat neste-nesteutto, höyrystäminen erotuskalvon läpi (pervaporaatio), ylikriittinen hiilidioksiduutto ja furfuraalin höyrystäminen.

Sivutuotteena furfuraalin valmistuksessa syntyy karboksyylihappoja, kuten muurahaishappoa ja etikkahappoa /34/. Furfuraalin valmistuksen kannattavuutta voivat parantaa valmistuksessa sivutuotteena syntyvät arvokkaat kemikaalit diasetyyli ja 2,3-pentadioni.

5-Hydroksimetyylifurfuraali (HMF)

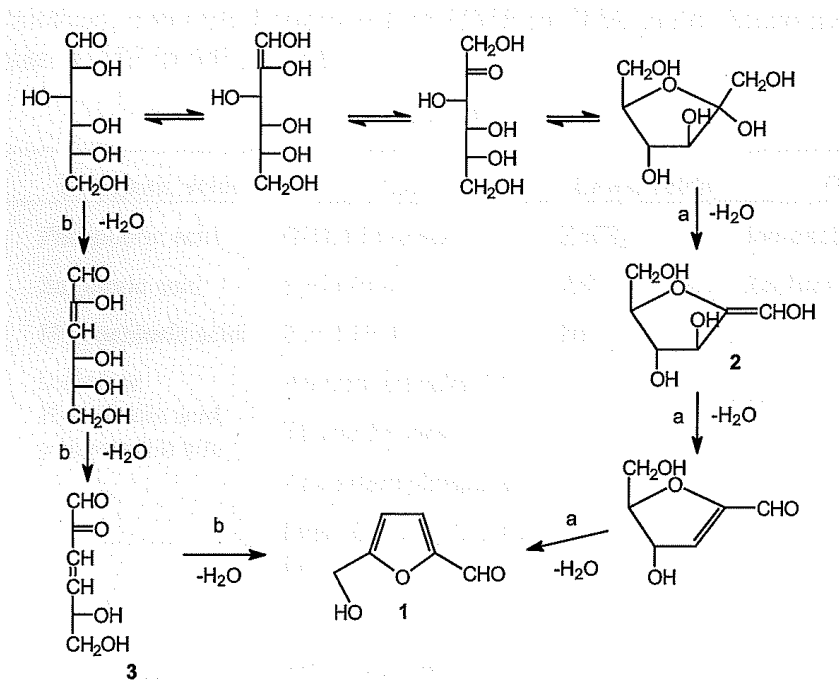
Lignoselluloosamateriaalien heksaaneista happokatalyyttisesti muodostuva furaanijohdannainen HMF on alkoholi, aldehydi ja dieeni, mistä johtuen siitä voidaan valmistaa useita erilaisia johdannaisia /36/. Kuvassa 19 on esitetty HMF-valmistuksen merkittävimmät sivureaktiot, jotka vaikuttavat tuotteen saantoon valmistusprosessissa.



Kuva 19. HMF:n ja sivutuotteiden muodostuminen heksooseista /36/.

Kirjallisuudessa on esitetty kaksi mahdollista reittiä heksoosien dehidrautumisessa HMF:ksi (kuva 20) /36/. Se ei ole valmistusolosuhteissaan kemiallisesti kovin pysyvä yhdiste ja sen

teollinen valmistaminen on edennyt ainoastaan pilot-asteelle. Saannon parantamiseksi on kuitenkin kehitelty erilaisia tapoja estää vesifaasissa tapahtuvia haitallisia sivureaktioita mm. keräämällä HMF talteen sopivilla liuottimilla /37/.



Kuva 20. Heksoosien mahdolliset reitit HMF:ksi /36/.

5.3 Muut yleiset tuotteet

Etanoli

Etanoli tulee olemaan biojalostamoiden yksi keskeisimpiä, ellei keskeisin tuote /1, 3, 30/. Etanolin valmistusprosessi lignoselluloosista käsittää karkeasti neljä vaihetta: Esikäsitteily, hydrolyysi, fermentointi ja puhdistus. Esikäsitteilyn ansiosta hapot ja entsyymit pääsevät

entistä paremmin reagoimaan raaka-aineen kanssa hydrolyysivaiheessa. Hydrolyysi voidaan suorittaa joko väkevällä tai laimealla hapolla tai entsyymaattisesti. Edistyneimmissä entsyymaattisen hydrolyysin prosesseissa hydrolyysi ja käymisreaktio suoritetaan samassa reaktorissa (SSF). Käymisreaktiossa katalyyttinä hapettomissa olosuhteissa toimivat bakteerit, hiivat tai sienet. Puhdistus voidaan suorittaa tislamalla. Heksoosit ovat pentooseja helpommin fermentoitavissa etanoliksi.

Karboksyylihapot

Mielenkiintoisia sivutuotteita lignoselluloosien prosesseissa ovat karboksyylihapot, erityisesti etikka- ja muurahaishappo /1, 34/. Karboksyylihappoja muodostuu hemisellulooseihin kiinnittyneistä asetyyli-, formyyl- ja muista vastaavista hydrolyysin aikana vapautuvista ryhmistä. Asetyyliryhmät lohkeavat jo miedoissa käsittelyissä etikkahapoksi. Toisaalta pentosaaneista happohydrolyysillä syntyvä furfuraali voi happamissa oloissa ja korkeissa lämpötiloissa hajota edelleen muurahaishapoksi. Heksooseista happokatalyyttisesti muodostuva HMF hajoaa sen sijaan herkästi edelleen levuliinihapoksi ja muurahaishapoksi. Karboksyylihapot saadaan talteen esimerkiksi uuttamalla, jäädyttämällä tai atseotrooppisella tislauksella.

6 Lopputarkastelu ja yhteenveto

Suomessa ei ole suuria määriä uusiutumattomia luonnonvaroja, joten mielenkiinto kohdistuu uusiutuviin luonnonvaroihin. Suomen luonnonvarat ovat pääosin lignoselluloosaa, joiden jalostusmahdollisuuksia ei ole vielä täysin hyödynnetty (taulukko 10) /8/.

Taulukko 10. Suomen biomassavarat kuivamassoina ja käytön lisäysmahdollisuudet kestävästä kehitystä noudattaen /8/

Biomassa	Varat (Mt)	Vuotuinen kasvu (Mt/a)	Käyttö (Mt/a)	Lisäpotentiaali (Mt/a)
Raakapuun kuorineen	900	39	27	4
Latvukset ja oksat	200	8	1	3–5
Kannot ja juurakot	200	9	0,2	1
Viljan oljet	–	2,4	0,5	1
Turve	2700	7	4	2–3

Pääkomponentteinaan lignoselluloosamateriaalit sisältävät selluloosaa, hemisellulooseja ja ligniiniä. Kyseiset rakenteelliset komponentit ovat kaikissa pääpiirteittäin samanlaisia, mutta niiden pitoisuudet voivat vaihdella merkittävästi jopa saman raaka-aineen eri osien välillä. Kemiallisen koostumuksen tunteminen on taloudellisen jalostamisen kannalta ensiarvoisen tärkeää. Hyvänä esimerkkinä, hydrolyysiin soveltuva vähän maatunut ja hiilihydraatteja sisältävä turve poikkeaa koostumukseltaan täysin korkean maatumisasteen uute- ja humusainerikkaasta turpeesta. Turpeen hiilihydraattikoostumus riippuu maatumisasteesta ja suokasvien koostumuksesta, joten sen tarkka koostumus vaihtelee suoalueittain.

Monissa prosesseissa keskitytään jalostamaan biomassan hiilihydraatteja tuottaen samalla ligniinistä energiaa. Prosessiin syötettävän lignoselluloosamateriaalin valinnassa tulee tällöin tarkastella muodostuvien monosakkaridien ”potentiaalisia” määriä (taulukko 11). Kemiallisen koostumuksen lisäksi raaka-aineen määräävät hinta, saatavuus ja teknologian soveltuvuus. Yksi suurimmista haasteista lignoselluloosamateriaalien hyödyntämisessä on suurimman komponentin eli kiteisen selluloosan, huomattavasti hemisellulooseja vaikeampi hydrolyysi. Hydrolyysin helpottamiseksi on kuitenkin suunniteltu lukuisia esikäsittelyjä mm. selluloosaa suojaavan ligniinirakenteen rikkomiseksi ja selluloosan kiteisyyden poistamiseksi ennen varsinaista glukoosiin johtavaa hydrolyysiä. Varsinainen hydrolyysi suoritetaan laimealla tai vahvalla mineraalihilapolla tai vaihtoehtoisesti entsyymaattisesti.

Taulukko 11. Tyypillisten biomassojen hiilihydraattien monosakkaridikomponenttien prosentuaaliset määrät /16, 18, 23, 33/

Monosakkaridi	Havupuu	Lehtipuu	Olki	Ruokohelpi	Rahkasammalturve
Glukoosi	67	60	54	74	66
Mannoosi	19	4	<1	<1	7
Galaktoosi	3	<1	10	<1	9
Ksyloosi	10	32	28	24	11
Arabinoosi	1	4	8	<1	2
Ramnoosi	–	–	–	–	5

Työssä esiteltyjen kemikaalien valmistukseen sopivat toisistaan kemialliselta koostumukselta täysin erilaiset biomassat. Kun halutaan valmistaa levuliinihappoa tehokkaasti, tulee käyttää mahdollisimman heksoosipitoisia (galaktoosi, glukoosi ja mannoosi) materiaaleja, kuten mäntyhaketta. Jos halutaan välttää asetyyliryhmistä syntyvää etikkahappoa, edellistä parempi vaihtoehto voisi olla esimerkiksi kierrätyspaperi. Tässä työssä ilman huomiota jätetty kierrätyspaperikuitu sisältää mäntyhaketta korkeamman selluloosapitoisuuden (50–70 %) /33/.

Se sisältää ligniiniä (15–25 %) ja sen hemiselluloosat koostuvat pentooseista (6–16 %), joten kuusihiilisten sokerien määrä jää lähes samaan kuin mäntyhakkeella. Furfuraalia voidaan valmistaa taloudellisimmin pentoosirikkaista (arabinoosi ja ksyloosi) materiaaleista. Korkeissa lämpötiloissa ja happamissa olosuhteissa furfuraali voi reagoida edelleen muurahaishapoksi.

Esitetyillä suomalaisilla raaka-aineilla on mahdollista vastata kotimaan tulevaisuuden haasteisiin bioenergian, polttoaineiden ja kemikaalien tuotannon osalta.

7 Kirjallisuusluettelo

1. Kamm, B., Gruber, P.R. ja Kamm, M., *Biorefineries – Industrial Processes and Products*, vol. 1, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Saksa, 2006.
2. Hurme, T., *Kemianteollinen biomassavarojen hyödyntäminen*, luentomateriaali, Jyväskylän yliopisto, kemian laitos, soveltavan kemian osasto, 2008.
3. Galbe, M. ja Zacchi, G., A review of the production of ethanol from softwood, *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 59(6)(2002)618–628.
4. Taipale, R., *Kiinteiden polttoaineiden ominaisuudet*, Pro gradu -tutkielma, Jyväskylän yliopisto, kemian laitos, soveltavan kemian osasto, Jyväskylä, 1996.
5. Järvenpää, M., Sankari, H., Tuunanen, L. ja Maunu, T., *Bioenergian tuotanto elintarviketuotannosta vapautuvalla peltoalalla*, Työtehoseuran julkaisuja 333, Helsinki, 1994, 109 s.
6. Arpiainen, V., Kyllönen, H. ja Nissilä, M., *Turpeen, puun, kuoren ja ligniinin flash-pyrolyysi*, Valtion teknillinen tutkimuskeskus, Polttoainejalostus- ja voitelutekniikan laboratorio, Valtion painatuskeskus, Espoo, 1987, 120 s.
7. Kuusinen, M. ja Ilvesniemi, H. (toim.), *Energiapuun korjuun ympäristövaikutukset*, <http://www.metla.fi/julkaisut/muut/2008-02-08-energiapuun-korjuu-raportti.pdf>, tutkimusraportti, Tapion ja Metlan julkaisuja, 2008, (luettu 15.4.2009).
8. Anon., *Biomassatuotteisiin liittyvien markkinoiden ja liiketoimintamahdollisuuksien selvitys*, http://akseli.tekes.fi/opencms/opencms/OhjelmaPortaali/ohjelmat/BioRefine/fi/Dokumenttiarkisto/Viestinta_ ja_aktivointi/Julkaisut/BioRefine_loppuraportti_julkinen1x.pdf.PDF, loppuraportti, Tekes, (luettu 15.4.2009).

9. Alén, R., Structure and chemical composition of wood, kirjassa: Stenius, P. (toim.), *Forest Products Chemistry*, Fapet Oy, Helsinki, 2000, s. 11–57.
10. Kaipainen, M., *Männyn, kuusen ja koivun kemiallinen koostumus*, Pro gradu -tutkielma, Jyväskylän yliopisto, kemian laitos, soveltavan kemian osasto, Jyväskylä, 2003.
11. Sjöström, E., *Wood Chemistry – Fundamentals and Applications*, 2. painos, Academic press, San Diego, USA, 1993, 293 s.
12. Fan, L.-T., Gharpuray, M.M. ja Lee, Y.-H., *Cellulose Hydrolysis*, Springer-Verlag, Heidelberg, Saksa, 1987, 196 s.
13. Hakkila, P., *Utilization of Residual Forest Biomass*, Springer-Verlag, Heidelberg, Saksa, 1989, 568 s.
14. Goldstein, I.S., Composition of biomass, kirjassa: Goldstein, I.S. (toim.), *Organic Chemicals from Biomass*, CRC Press, Florida, USA, 1981, s. 9–19.
15. Suoranta, J., *Puun kuoren kemiallinen rakenne*, Pro gradu -tutkielma, Jyväskylän yliopisto, kemian laitos, soveltavan kemian osasto, Jyväskylä, 1999.
16. Alén, R., Puun kuoren koostumus ja hyödyntämismahdollisuudet, Puun kemiaa-Kemia 2002, Kemian päivät, Messukeskus, Helsinki, 2002.
17. Peat resources of Finland, http://en.gtk.fi/Resources/peat_resources.html, Geologian tutkimuskeskus, (luettu 15.4.2009).
18. Peuravuori, J., *Turpeen moninaiskäyttö ja kemia*, Turun yliopisto, kemian laitos, Turku, 1994, 209 s.
19. Päivänen, J., *Turvemaan fysikaaliset ominaisuudet*, Helsingin yliopisto, suometsätieteen laitos, Helsinki, 1982, 69 s.

20. Fagernäs, L., Kemiallinen jalostus, kirjassa: Vasander, H. (toim.), *Suomen suot*, Suoseura ry, Helsinki, 1998, s. 114–118.
21. Fuchsman, C., *Industrial Chemistry and Technology*, Academic Press, New York, USA, 1980, 279 s.
22. Feng, Z., *Alkaline Pulping of Non-Wood Feedstocks and Characterization of Black Liquors*, Research Report No. 87, väitöskirja, Jyväskylän yliopisto, kemian laitos, soveltavan kemian osasto, Jyväskylä, 2001.
23. Paavilainen, L., *Agrokuidun tuotanto ja käyttö Suomessa*, Maatalouden tutkimuskeskus, Jokioinen, 1997, 58 s.
24. Pahkala, K., *Ruokohelven viljely ja korjuu energian tuotantoa varten*, Maa- ja elintarviketalouden tutkimuskeskus, Jokioinen, 2002, 20 s.
25. Rintaniemi, T., *Sulfaattikeittoa edeltävä hydrolyysivaihe*, Pro gradu -tutkielma, Jyväskylän yliopisto, kemian laitos, soveltavan kemian osasto, Jyväskylä, 2009.
26. Mosier, N., Wyman, C., Dale, B., Elander, R., Lee, Y.Y., Holtzapple, M. ja Ladisch, M., Features of promising technologies for pretreatment of lignocellulosic biomass, *Bioresour. Technol.*, 96(6)(2005)673–686.
27. Hu, G., Heitmann, J. A. ja Rojas, O. J., Feedstock pretreatment strategies for producing ethanol from wood, bark and forest residues, *Bioresour.*, 3(1)(2008)270–294.
28. Mamman, A.S., Lee, J., Kim, Y., Hwang, I.T., Park, N., Hwang, Y.K., Chang, J. ja Hwang, J., Furfural: Hemicellulose/xylose-derived biochemical, *Biofuels, Bioprod. Bioref.*, 2(5)(2008)438-454.
29. Yoon, H.H., Pretreatment of lignocellulosic biomass by autohydrolysis and aqueous ammonia percolation, *Korean J. Chem. Eng.*, 15(6)(1998)631-636.

30. Kautto, J., *Integration of a Bioethanol Process to a Pulp Mill*, Diplomityö, Lappeenrannan teknillinen yliopisto, kemiantekniikan osasto, Lappeenranta, 2009.
31. Chang, C., Cen, P. ja Ma, X., Levulinic acid production from wheat straw, *Bioresour. Technol.*, 98(7)(2007)1448–1453.
32. Girisuta, B., *Levulinic Acid from Lignocellulosic Biomass*, väitöskirja, University of Groningen, Alankomaat, 2007.
33. Kamm, B., Gruber, P.R. ja Kamm, M., *Biorefineries – Industrial Processes and Products*, vol. 2, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Saksa, 2006.
34. Lamminpää, K., *Furfuraalin ja sen johdannaisten valmistaminen biomassasta*, Diplomityö, Oulun yliopisto, teknillinen tiedekunta, prosessi- ja ympäristötekniikan osasto, Oulu, 2008.
35. Feather, M.S., Harris, D.W. ja Nichols, S.B., Routes of conversion of D-xylose, hexuronic acids and L-ascorbic acid to 2-furaldehyde, *J. Org. Chem.*, 37(10)(1972)1606–1608.
36. Lewkowski, J., Synthesis, chemistry, and applications of hydroxymethylfurfural and its derivatives, *Arkivoc*, 2(1)(2001)17–54.
37. Roman-Leshkov, Y., Chheda, J.N. ja Dumesic, J.A., Phase modifiers promote efficient production of hydroxymethylfurfural from fructose, *Science*, 312(5782)(2006)1933-1937.