



Kraft-ligniinin hajoaminen suolojen vaikutuksesta pyrolyysin aikana

Elina Härkönen
Kandidaatintutkielma
Kemian tutkinto-ohjelma
Oulun yliopisto
2021

SISÄLLYSLUETTELO

1. JOHDANTO	3
2. KRAFT-LIGNIINI.....	4
2.1. Ligniini	4
2.2. Kraft-menetelmä.....	6
3. PYROLYYSI.....	9
4. SUOLOJEN VAIKUTUS KRAFT-LIGNIININ PYROLYYSIIN	14
4.1. Hydroksidi-ionit	14
4.2. Karbonaatti-ionit.....	16
4.3. Kloridi-ionit	18
4.4. Asetaatti-ionit	19
4.5. Formiaatti-ioni.....	20
5. YHTEENVETO.....	21
6. VIITTEET.....	22

1. JOHDANTO

Vanhan sanonnan mukaan ”ligniiniä voi tehdä kaikkea muuta paitsi rahaa”¹. Sanonta ei ole kaukaa haettu, koska Kraft-sellunkeiton sivutuotteena tulee joka vuosi 70 miljoonaa tonnia ligniiniä, josta 95 % käytetään energiantuotannossa ja vain 5 % hyödynnetään kaupallisesti². Ligniini on suuri ja monimutkainen polymeeri, josta on vaikea saada hajotettua selektiivisesti pienikokoisempia yhdisteitä. Yksi ligniinin hyödyntämiskeino on pyrolyysi. Ligniiniä saadaan hajottamalla muun muassa fenoleita ja alkoholeja, jotka ovat tärkeitä esimerkiksi polttoaineiden ja lääkkeiden tuotannossa. Niitä on kuitenkin hankala tuottaa riittävä määrä siten, että se olisi taloudellisesti kannattavaa. Sen takia on tärkeää tutkia sitä, voisiko ligniinin hajoamiseen vaikuttaa jotenkin.

Tässä kirjallisuuskatsauksessa keskitytään sulfaattikeittomenetelmästä tulevaan ligniiniin eli Kraft-ligniiniin ja sen hajoamiseen pyrolyysin aikana. Pyrolyysissä ligniiniä kuumennetaan vähähappisissa tai hapettomissa olosuhteissa, jolloin ligniini hajoaa kaasuksi, bioöljyksi ja hiileksi. Tutkimusartikkeleiden pohjalta tarkastellaan, miten eräät suolat vaikuttavat pyrolyysiin ja olisiko vaikutuksilla jotain etuja. Tutkitut suolat ovat natrium- ja kaliumhydroksidi, natrium- ja kaliumkarbonaatti, kalium-, kalsium- ja rauta(III)kloridi, natrium- ja kaliumasetaatti sekä kalsiumformiaatti. Joukossa on siis sekä orgaanisia että epäorgaanisia suoloja. Suolat on valittu sen takia, että niitä tulee muutenkin ligniinin joukkoon prosessissa käytettävistä kemikaaleista, jätekierrosta, säiliöistä sekä puumassan mukana.

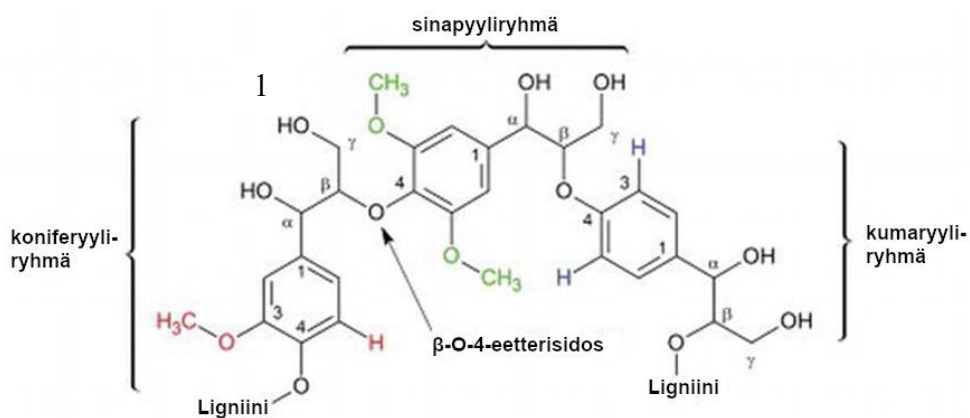
Sain tämän tutkielman aiheen kesätöistä UPM Biofuelsilla. Lämpimät kiitokset ohjauksesta Kati Viloselle UPM:ltä!

2. KRAFT-LIGNIINI

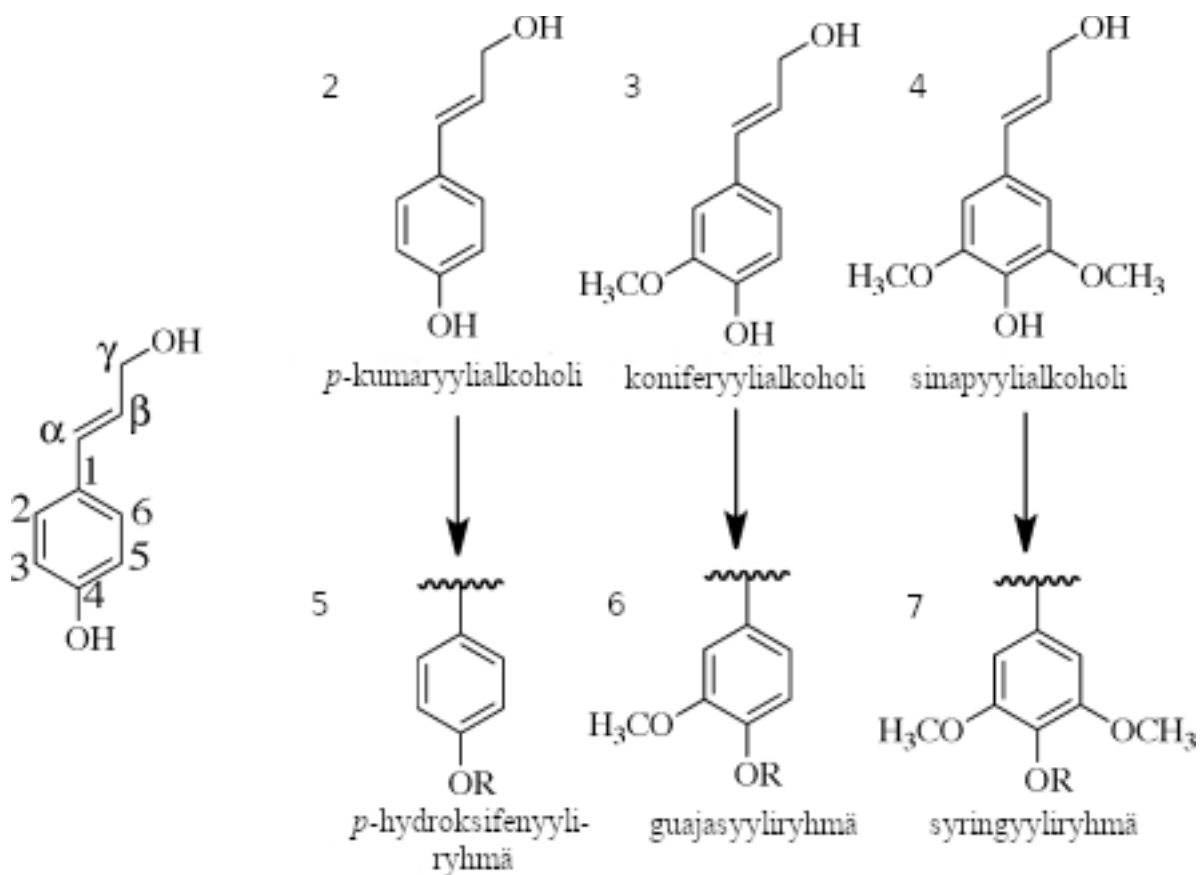
2.1. Ligniini

Ligniini (1) on suurimmassa osaa kasveista esiintyvä kolmiulotteinen polymeeri, jonka tehtävä on pitää selluloosakuituja yhdessä³. Puussa ligniiniä on 20–30 % puun kuivapainosta⁴. Havupuissa on enemmän ligniiniä kuin lehtipuissa. Esimerkiksi kuusessa ja männysssä ligniiniä on 29 % ja koivussa 20 % puun painosta⁴. Ligniini on monimutkainen molekyyli ja siksi sille on ollut hankala löytää sovelluksia. Koska ligniini on sitoutunut puun polysakkarideihin, sitä ei saa eristettyä kokonaisena millään menetelmällä ilman, että sen rakenne muuttuu enemmän tai vähemmän menetelmästä riippuen³.

Ligniinillä on aromaattisia ja alifaattisia ominaisuuksia. Se koostuu fenyylipropaanimonomeerien verkostosta, jossa monomeerit ovat kytkeytyneet toisiinsa monilla tavoin eetteri- ja hiili-hiilisisidoksin³. Kuvassa 1 on esitetty monomeerien sitoutuminen toisiinsa verkostoksi β -O-4-eetterisisidosten avulla. Ligniinin rakenteen perusmonomeereja ovat *p*-kumaryylialkoholi (2), koniferyylialkoholi (3) ja sinapyylialkoholi (4)⁴. Ligniinissä kiinni ollessaan *p*-kumaryylialkoholia kutsutaan *p*-hydroksifenyyliryhmäksi (5), koniferyylialkoholia guajasyyliryhmäksi (6), ja sinapyylialkoholia syringyyliryhmäksi (7)⁴. Monomeerien ja ryhmien rakennekaavat on esitelty kuvassa 2. Monomeereista voi muodostua omia yhdisteitään, kun ligniini hajoaa. Ligniinin funktionaalisia ryhmiä ovat fenoliset hydroksyyliryhmät, alifaattiset hydroksyyliryhmät ja karbonyyliryhmät.⁴



Kuva 1. Ligniinin rakenteessa olevat monomeeriyksiköt⁵. Mukailtu viitteestä. (CC BY 3.0, <https://creativecommons.org/licenses/by/3.0/>)



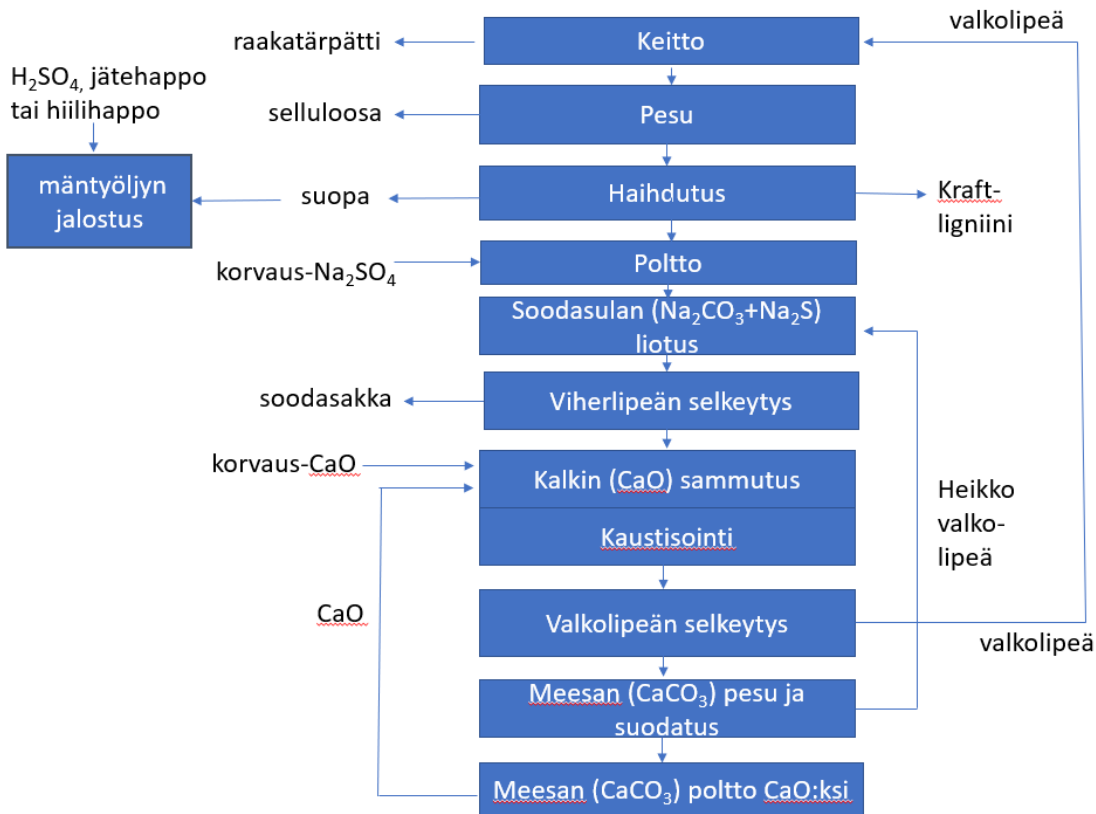
Kuva 2. Ligniinin perusmonomeerit ja -ryhmät⁶. Mukailtu viitteestä. (© 2011 American Institute of Chemical Engineers (AIChE))

Ligniinin kokonaisrakennetta ei ole saatu selvitettyä molekyylin monimutkaisuuden ja sen analysoinnin vaikeuden takia³. Eri analyysimenetelmillä tehtyjen rakenneanalyysien tulokset poikkeavat toisistaan merkittävästi⁴, mikä entisestään lisää ligniinin rakenteen selvittämisen vaikeutta. Lisäksi ligniinin rakenne vaihtelee kasvista toiseen. Esimerkiksi havupuiden ligniinistä suurin osa on guajasyyliligniiniä (**6**), kun taas lehtipuissa on enimmäkseen guajasyylisyringyyliligniiniä (**6**, **7**)⁴. Tämä vaikuttaa ligniinin ominaisuuksiin muun muassa siten, että havupuiden ligniinin on havaittu olevan termisesti kestävämpää kuin lehtipuiden ligniinin⁷.

2.2. Kraft-menetelmä

Sellunkeitossa on tavoitteena poistaa ligniini puumassasta, jotta selluloosakuidut saadaan erilleen ja niistä voidaan valmistaa mm. paperia^{3,4}. Kemiallisia sellunkeitomenetelmiä ovat muun muassa hapan sulfiittimenetelmä ja emäksinen eli alkalinen Kraft-menetelmä³. Sen sijaan termomekaanisessa menetelmässä ei käytetä niin paljon kemikaaleja, vaan selluloosakuidut saadaan erilleen hiertämällä puupöllejä kuumalla vedellä kostutetulla hiomakivellä⁴.

Sulfaatti- eli Kraft-menetelmää on käytetty Suomessa jo vuodesta 1886⁴. Kuvassa 3 on esitelty Kraft-menetelmän prosessikaavio. Prosessissa puuhaketta keitetään valkolipeässä, jolloin ligniini liukenee ja selluloosakuidut erottuvat. Valkolipeän keittokemikaaleja ovat NaOH ja Na₂S. Tämän jälkeen selluloosakuidut pestään ja siirretään valkaisuun. Sen sijaan prosessiin jäljelle jäänyt liukenematon puumassa, ligniini ja keittokemikaalit muodostavat mustalipeän. Siitä haihdutetaan vettä pois polttoa varten. Poltossa mustalipeä kierrätetään valkolipeäksi polttamalla se soodakattilassa, jolloin orgaanisten yhdisteiden kanssa reagoineet natriumsuolat muutetaan natriumkarbonaatiksi, joka puolestaan muutetaan kalsiumoksidin avulla natriumhydroksidiksi. Natriumsulfaattia, josta menetelmä on saanut nimensä, lisätään korvauskemikaaliksi. Samalla ligniini ja muu orgaaninen aine kulutetaan energiaksi.⁴ Jos ligniiniä ei haluta polttaa, se otetaan mustalipeästä erilleen saostamalla se hapoilla, jolloin sitä sanotaan Kraft-ligniiniksi⁸.



Kuva 3. Kraft-menetelmän prosessikaavio⁴. Mukailtu viitteestä.

Keiton aikana ligniini liukenee kolmessa vaiheessa: uutossa, bulkkidelignifioitumisessa ja jäännösdelignifioitumisessa⁴. Ensimmäisessä vaiheessa puun solujen soluseinästä uutuu pienimolekyylistä ligniinirakennetta. Kahdessa jälkimmäisessä ligniini pilkkoutuu liuetessaan pienemmiksi osiksi. Osaset liukenevat natriumsuoloina. Näiden lisäksi tapahtuu kondensoitumisreaktioita, joissa ligniinimolekyylien välille muodostuu sellaisia sidoksia, jotka eivät katkea alkalikäsittelyssä. Muita reaktioita ovat muun muassa demetyloituminen ja kromoforien muodostuminen. Ensiksi mainitussa ligniini demetyloituu osittain HS⁻- ja S²⁻-ionien vaikutuksesta. Reaktiossa vapautuu fenolisia hydroksyyli ryhmiä ligniinin poistumista edesauttavasti, mutta samalla syntyy haisevia rikkiyhdisteitä, mm. dimetyylisulfidia.⁴ Sulfidien vaikutuksesta ligniinimolekyylien välille syntyy rikkisilloja⁸. Kromoforien muodostuminen aiheuttaa ligniinin värin tummenemista⁴.

Ligniinin pilkkoutuminen on Kraft-menetelmässä monimutkaista. Esimerkiksi yksi pilkkoutumisreaktio on β -aryylieetterisidoksen katkeamisreaktio, jossa katkeaminen riippuu

siitä, onko kahdesta reaktioon osallistuvasta molekyylistä toisella vapaa vai eetteröitynyt fenolinen hydroksyyli-ryhmä⁴. Keittokemikaali NaOH voi reagoida fenolisen hydroksyyli-ryhmän kanssa kahdella tavalla: fenolisen hydroksyyli-ryhmän ollessa vapaa eetterisidos ei katkea, mutta jos ryhmä on eetteröitynyt, sidos katkeaa⁴.

Kraft-prosessissa on erilaisia suoloja, joita saadaan kemikaalikierrosta ja puusta itsestään. Suoloja voi tulla myös jätekierron kautta ja rautaa voi liueta säiliöistä happamissa olosuhteissa. Mustalipeässä on keitossa reagoimatta jääneitä suoloja, kuten natriumkarbonaattia ja natriumsulfaattia⁴. Kalsium- ja karbonaatti-ioneita voi tulla mustalipeän regenerointikierrosta. Valkaisussa käytetään klooria⁴, joten sitä voi tulla prosessiin valkaisuista peräisin olevan, uudelleenkäytettävän jäteveden- ja hapon mukana. Puista keiton aikana tulevat etikka- ja muurahaishappo ovat mustalipeässä natriumsuoloina. Keiton aikana natriumia ja rikkiä sitoutuu ligniiniin^{4,9}. Koska natriumkarbonaattia ja natriumhydroksidia on mustalipeässä liuenneina ioneina ja veden haihtuessa niitä löytyy alkaliligniinin lukuisista huokoisista rakenteista⁹, niin voidaan olettaa, että muitakin suoloja on Kraft-ligniiniin sitoutuneena tai sen joukossa silloin, kun sitä otetaan talteen jatkojalostusta varten.

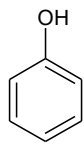
3. PYROLYYSI

Pyrolyysiä voidaan käyttää, kun halutaan tutkia, miten ligniini hajoaa eri lämpötiloissa. Sillä saadaan iso ligniini-polymeeri hajoamaan pienemmiksi yhdisteiksi, joita voidaan jalostaa eteenpäin mm. kemikaaleiksi ja biopolttoaineiksi¹⁰. Samalla voidaan tutkia, mitä hajoamisessa tapahtuu, kun lisätään eri määrä suoloja mukaan.

Pyrolyysi ja sen alalajit hidas pyrolyysi, nopea pyrolyysi ja kaasuttaminen sisältävät kaikki näytteen hallitun kuumentamisen hapettomassa tai vähähappisessa tilassa. Niissä biomassassa, tässä tapauksessa ligniini, muuttuu kaasuksi, nesteeksi ja kiinteäksi aineeksi.¹¹ Hitaassa pyrolyysissä muodostuu näistä kolmesta menetelmästä eniten kiinteää ainetta, jäännöshiiltä. Nopeassa pyrolyysissä päätuote on sen sijaan nestemäinen bioöljy ja kaasuttamisessa nimensä mukaisesti kaasu.¹¹ Hitaassa ja nopeassa pyrolyysissä lämpötila on yleensä alle 700 °C, kun taas kaasuttamisessa se voi olla monta tuhatta astetta^{9,11}. Pyrolyysituotteiden saannot riippuvat ligniinin tyypistä ja pyrolyysin olosuhteista⁸. Usein veden ja hiilidioksidin saanto ilmoitetaan erikseen. Ligniinistä saatavia kaasuja ovat vesihöyry sekä erilaiset orgaaniset yhdisteet, suurimmaksi osaksi hiilidioksidi, hiilimonoksidi ja metaani, ja pienemmissä määrin mm. eteeni, metanoli ja bentseeni⁸. Kuvassa 4 on esitetty ligniinin pyrolyysituotteita. Niitä ovat *p*-hydroksifenyyliligniinillä (5) muun muassa fenoli (8), alkyylifenoli (9), *p*-kresoli (10), vinyylifenoli (11), propenyylifenoli (12) ja kumaryyialdehydi (13). Guajakoliligniinillä (6) niitä ovat muun muassa guajakoli (14), vinyyliguajakoli (15), vanilliini (16), koniferyyialkoholi (3), koniferyyialdehydi (17), metyyliguajakoli (18), pyrokatekoli (19), 2-metoksi-4-alkyylifenoli (20), 2,6-dimetoksifenoli (21) ja *o*-kresoli (22). Syringyylliligniinillä (8) pyrolyysituotteita ovat muun muassa pyrogalloli (23) ja ksyylenoli (24)^{8,10}. Jäännöshiili tarkoittaa hiiltä, josta ei enää haihdu yhdisteitä.

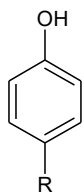
Pyrolyysituotteita

p-hydroksifenyyliligniiniistä:



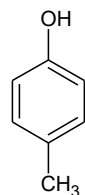
8

fenoli



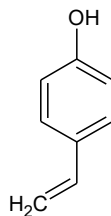
9

alkyyli-
fenoli



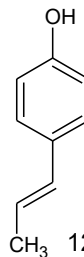
10

p-kresoli



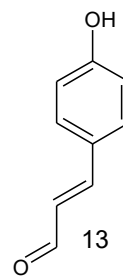
11

vinyyli-
fenoli



12

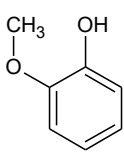
propenyyl-
fenoli



13

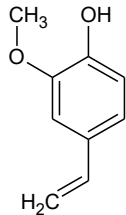
kumaryyli-
aldehydi

Guajakoliligniiniistä



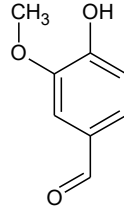
14

guajakoli



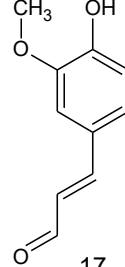
15

vinyyliguajakoli



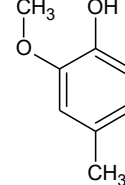
16

vanilliini



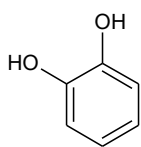
17

koniferyyli-
aldehydi



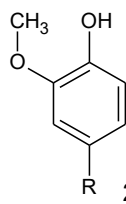
18

metyyli-
guajakoli



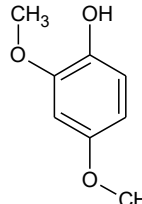
19

pyrokatekoli



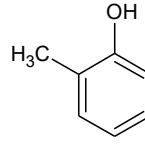
20

2-metoksi-
4-alkyylifenoli



21

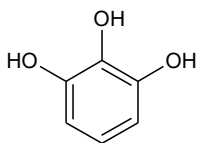
2,6-dimetoksi-
fenoli



22

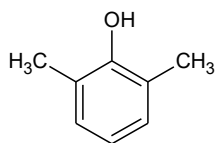
o-kresoli

Syringyyliligniiniistä:



23

pyrogalloli



24

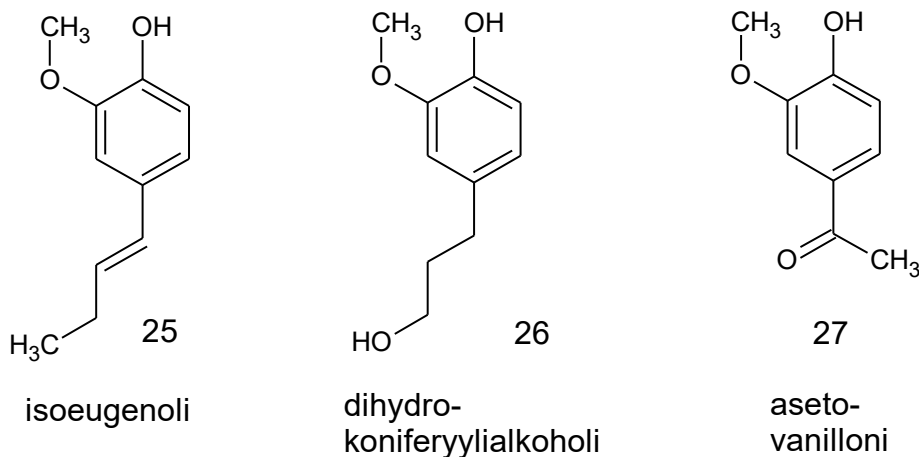
ksylenoli

Kuva 4. Pyrolyysituotteita *p*-hydroksifenyyliligniiniistä, guajasyyliligniiniistä ja syringyyliligniiniistä.

Nopeassa pyrolyysissä biöljyä saadaan suurilla kuumennusnopeuksilla, jopa millisekunnissa¹¹. Kun verrattiin nopeaa pyrolyysiä hitaaseen pyrolyysiin, nopea pyrolyysi paransi ligniinin metoksiyhmien, alifaattisten hiili-hiilidosten ja karbonyyliryhmien hajoamista ja tuotti enemmän polyaromaattisia hiilivetyjä eli PAH-yhdisteitä¹².

Kaasuttamisessa on neljä päävaihetta: hapettuminen, kuivaaminen, pyrolyysi ja pelkistäminen. Niiden seurauksena biomassa muuttuu fysikaalisesti ja kemiallisesti ja tuotteeksi saadaan hiilimonoksidia, hiilidioksidia, vetykaasua ja muita kaasuja.¹¹ Syvennyttään seuraavaksi hitaaseen pyrolyysiin, koska se on keskiössä tässä tutkielmassa.

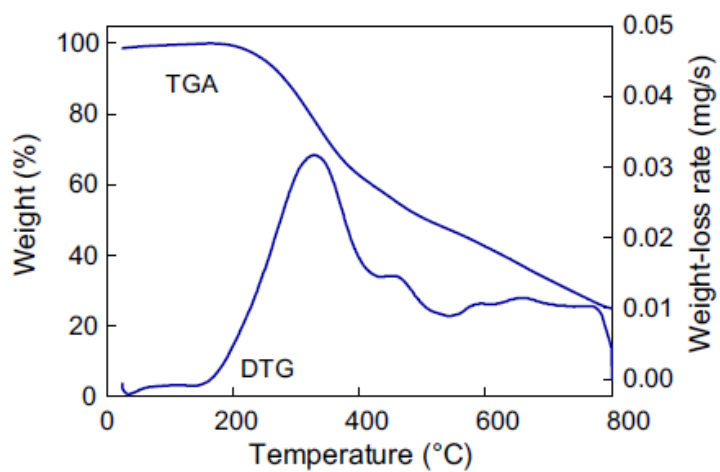
Pyrolyysissä on kolme eri vaihetta, jotka ovat dehydraatiovaihe, primäärinen pyrolyysi ja sekundäärinen pyrolyysi, jotka tapahtuvat eri lämpötiloissa.^{10,13} Dehydraatiovaiheessa näytteestä haihtuu vesi. Tämä tapahtuu noin 100–120 °C:ssa. Primäärinen pyrolyysi tapahtuu laajalla lämpötilavälillä 200–400 °C:ssa ja yhdisteitä hajoaa eniten yleensä 350 °C:ssa. Primäärisessä pyrolyysissä C-C-sidoksille ja C-O-sidoksille voi tapahtua homolyysi, jossa sidos katkeaa siten, että kummallekin atomille menee yksi sidoselektroni ja syntyy radikaaleja. Sidoksille voi tapahtua myös heterolyysi eli molemmat sidoselektronit menevät vain toiselle atomille. Muita primäärisen pyrolyysin reaktioita ovat eetterisidosten katkeaminen, uudelleenpolymerisaatio ja sivuketjujen muuttuminen. Primäärisessä pyrolyysissä aromaattiset metoksiyhmät ovat stabiileja, joten guajakoliligniinistä muodostuu pääasiassa 4-substituoituja guajakoleja ja syringyyliligniinistä muodostuu 4-substituoituja syringoleja. Näiden yhdisteiden sivuketjut ovat pääasiassa tyydyttymättömiä alkyyliryhmiä, ja pienempi osa niistä on tyydyttyneitä alkyyliryhmiä. Tyydyttymättömissä alkyyliryhmissä voi olla hiili-hiilidoksia ja konjugoituneita tai konjugoitumattomia karbonyyliryhmiä. Pääosa haihtuvista yhdisteistä on koniferyylialkoholia (**3**), koniferyylialdehydiä (**17**), isoeugenolia (**25**), dihydrokoniferyylialkoholia (**26**), vanilliinia (**16**) ja asetovanillonia (**27**).¹⁰



Kuva 5. Primäärisestä pyrolyysistä saatavia pyrolyysituotteita.

Sekundäärinen pyrolyysi tapahtuu 400–450 °C:ssa. Silloin aromaattiset metoksyryhmät alkavat reagoimaan. Metoksyryhmästä lähtee metyyli pois, jolloin jäljelle jää hydroksyyli-ryhmä. Lisäksi aromaattisissa metoksyryhmissä tapahtuu molekyylin sisäistä uudelleenjärjestelyä. Aromaattiset substituentit eliminoituvat ja korvautuvat vedyllä. Sivuketjujen hiili-hiilidokset alkavat katketa, jolloin tuotteeksi saatujen monomeerien määrä kasvaa. Tyydyttymättömistä sivuketjuista tulee tyydyttyneitä sivuketjuja tai ne korvautuvat vedyllä. Koksen ja PAH-yhdisteiden muodostuminen alkaa. 550 °C:ssa lisääntyy katekolien ja pyrogallolien hajoaminen ei-kondensoituviksi kaasuiksi. Yli 700 °C:ssa PAH-yhdisteiden muodostuminen lisääntyy. Sekundäärisessä pyrolyysissä guajakolista muodostuu fenolien (**8**) lisäksi katekoleja eli pyrokatekoleja (**19**) ja *o*-kresoleita (**22**). Syringolista muodostuu fenolien lisäksi pyrogalloleja (**23**) ja ksyylenoleja (**24**).¹⁰

Pyrolyysiä voidaan analysoida monella eri tavalla. Pyrolyysiä itseäänkin voidaan käyttää hajottamisen lisäksi analysoimiseen. Yleisimpiä analyysitekniikoita ovat termogravimetrinen analyysi (TGA), differentiaalinen termogravimetria (DTG), termodesorptio (TD), massaspektrometria (MS), kaasukromatografia (GS), Fourier-muunnosinfrapunaspektroskopia (FT-IR) sekä ydinmagneettinen resonanssi (NMR)⁸. Kuvassa 6 on esitetty sekä TGA:n että DTG:n käyrä japaninseeristä tehdyn mekaanisen massan pyrolyysistä¹⁰. TGA:n käyrä kuvaa näytteen massan suhdetta lämpötilaan. DTG:n käyrä kuvaa näytteen massan häviämisenopeutta eli toisin sanoen sitä, kuinka nopeasti näytteestä haihtuu yhdisteitä. DTG:n käyrässä olevan piikin huipulla massan häviäminen on nopeinta.



Kuva 6. Japaninseetrin mekaanisesta massasta peräisin olevan ligniinin pyrolyysi analysoituna termogravimetrisellä analyysillä (TGA) ja differentiaalisella termogravimetrialla (DTG)¹⁰. (CC BY 4.0, <http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>)

4. SUOLOJEN VAIKUTUS KRAFT-LIGNIININ PYROLYYSIIN

Tässä työssä tutkitut suolat ovat natrium- ja kaliumhydroksidi, natrium- ja kaliumkarbonaatti, kalium-, kalsium- ja rautakloridi, natrium- ja kaliumasettaatti sekä kalsiumformiaatti. Suolat on ryhmitelty lukuihin anionien mukaan.

4.1. Hydroksidi-ionit

Naron tutkimusryhmineen tutki NaOH:in ja KOH:in lisäämisen vaikutusta fenolien kokonaismäärään männyn Kraft-ligniiniin pyrolyysissä¹⁴. Yhteenveto hydroksidien vaikutuksista on koottu taulukkoon 1. Suoloja lisättiin 1 % ligniinin massasta. Analyysimenetelmänä käytettiin TGA-TD-GC-MS:aa. NaOH ja KOH vaikuttivat 250–320 °C:ssa siten, että massanhäviö oli tällä lämpötilavälillä nopeampaa kuin ilman katalyyttiä. Suurin osa yhdisteiden hajoamisesta tapahtui NaOH:in ja KOH:in vaikutuksesta alhaisemmassa lämpötilassa (378 °C ja 380 °C) kuin katalyyttömällä Kraft-ligniinilla (390 °C). Katalyyttien läsnäolo lisäsi jäännöshiilen määrää, NaOH:lla se oli 44,4 massaprosenttia eli 1,7 prosenttiyksikköä suurempi ja KOH:lla 43,0 massaprosenttia eli 1,1 prosenttiyksikköä suurempi kuin katalyyttömällä Kraft-ligniinillä. On huomattavaa, että katalyyteillä oli suurempi vaikutus lehtipuista peräisin olevaan ligniiniin kuin havupuista saatavaan ligniiniin, koska havupuissa ligniinin fenyylipropaanirakenteet ovat sitoutuneet pääasiassa kondensoituneilla hiilihiilidoksilla ja paljon vähemmissä määrin eetterisidoksilla (erityisesti β -O-4-sidoksilla). Hiilihiilidoksissa ei ole happiatomeja, ja koska elektrofiiliset metallikatalyytit reagoivat mielellään happielementtien kanssa, niin havupuun ligniinin sidokset eivät katkea yhtä helposti. Tuotteet olivat pääasiassa guajakolijohdannaisia, kuten havupuulle oli odotettavissa, ja toiseksi eniten oli fenolijohdannaisia. Guajakolijohdannaisten määrä ei kasvanut enempää kuin 16 % NaOH:in toimiessa katalyyttinä, ja tämä vaikutus ei ollut tilastollisesti merkittävä. Näin ollen katalyyteillä ei ollut suurta vaikutusta guajakolijohdannaisten tuottamiseen. Mutta sen sijaan itse guajakolin määrää NaOH lisäsi 41 %. Fenolien kokonaismäärää kasvatti vain NaOH (6,7 %), kun taas KOH pienensi sitä 3,1 %.

Peng tutkimusryhmineen tutki NaOH:n ja KOH:n vaikutusta havu- ja lehtipuista peräisin olevan kaupallisen dealkaloidun ligniinin pyrolyysiin¹⁵. Ligniiniin lisätyn suolan määränä käytettiin 10

ja 20 massaprosenttia ja pyrolyysi suoritettiin kiintopetireaktorissa. Suurin vaikutus oli 20 massaprosentin lisäyksellä. Jäännöshiilen saanto oli kaikilla testatuilla tapauksilla massaprosentteina noin 57 %, kun taas bioöljyllä se oli 27 % ja tervalla 16 %. Tuotteeksi saatiin sekä suolan lisäyksen kanssa että ilman sitä pääasiassa fenoleita, joita olivat mm. 2-metoksi-4-alkyylifenoli (**20**), 2,6-dimetoksifenoli (**21**) sekä alkyylifenoli (**9**). Bioöljy sisälsi myös vanilliinia (**16**). NaOH ja KOH kasvattivat alkyylifenolien määrää. NaOH kasvatti sitä 66 % ja KOH 78 %. NaOH ja KOH tuottivat vähemmän pyrolyysikaasuja kuin ilman suoloja. Pyrolyysikaasujen joukossa ne kasvattivat vetykaasun määrää ja vähensivät hiilidioksidin määrää.

Guo tutkimusryhmineen tutki NaOH:n vaikutusta vehnänkorsien alkaliligniinin kaasuttamisessa ja pyrolyysissä⁹. Vaikutukset on koottu taulukkoon 1. Näytteinä toimivat puhdas happokäsittely ligniini ja 10 % ja 60 % NaOH:lla ladattu ligniini sekä kiinteä mustalipeä. Suolat vaikuttivat tuotteiden muodostumiseen siten, että kaasuttamisessa ne alensivat tuotteiden hajoamisen maksiminopeuden lämpötilaa. Myös niiden lisäyksen myötä alkoholien ja fenolien vapautumisaika lyheni. Vaikutukset pyrolyysituotteisiin vaihtelivat määrässä, mutta eivät spesieksissä. Muodostuneita tuotteita olivat FT-IR-analyysin mukaan vesi, metaani, hiilivedyt, alkoholit, fenolit, aldehydit ja ketonit ja kaasuuntumisvaiheessa hiilimonoksidi.

Taulukko 1. Hydroksidien vaikutus ligniinin pyrolyysiin.

Suola	Ligniini	Analyysimenetelmä	Suolan vaikutus
NaOH			
14	männyn Kraft-ligniini	pyrolyysi, TGA-TD-GC-MS	kasvatti fenolien kokonaissaantoa 6,7 %, lisäsi guajakolin määrää 41 %, lisäsi jäännöshiilen määrää 1,7 %
9	vehnänkorren alkaliligniini	pyrolyysi ja kaasuttaminen, FT-IR	kaasuttamisessa alensi massanhäviön maksiminopeuden lämpötilaa, ja lyhensi alkoholien ja fenolien vapautumisaikaa. Vaikutukset pyrolyysituotteisiin vaihtelivat määrässä, mutta eivät spesieksissä.
15	havu- ja lehtipuiden alkaliligniini	pyrolyysi, GS ja GS-MS	kasvatti alkyylifenolien määrää 66 %, ei muuttanut kaasujen, bioöljyn ja jäännöshiilen määrää
KOH			
14	männyn Kraft-ligniini	pyrolyysi, TGA-TD-GC-MS	vähensi fenolien kokonaismäärää 3,1 %
15	havu- ja lehtipuiden alkaliligniini	pyrolyysi, GC	kasvatti alkyylifenolien määrää 78 %, ei muuttanut kaasujen, bioöljyn ja jäännöshiilen määrää

4.2. Karbonaatti-ionit

Zhaon tutkimusryhmän tutkimuksessa selvitettiin natriumkarbonaatin ja kaliumkarbonaatin vaikutusta havupuista peräisin olevan Kraft-ligniinin pyrolyysiin¹³. Karbonaattisuolojen vaikutukset on koottu taulukkoon 2. Suolat lisättiin ligniininäytteisiin mekaanisesti huoneenlämpötilassa ja pyrolyysi analysoitiin TGA:lla. Kun kutakin suolaa oli lisätty omiin ligniininäytteisiinsä 10 %, niin dehydraatiovaiheessa poistui huomattavasti enemmän vettä kuin näytteessä, jossa ei ollut suolaa. Veden poistumisnopeus oli tällöin Na₂CO₃:lla nopeampi kuin K₂CO₃:lla. Pyrolyysin primäärinen vaihe (200–500 °C) puolestaan vaimeni hieman metallisuolojen lisäyksen vaikutuksesta. Na₂CO₃ vähensi jäännöshiilen muodostumista ja vaikutti ligniinin hajoamisnopeuteen. K₂CO₃ ei vaikuttanut merkittävästi jäännöshiilen määrään eikä ligniinin hajoamisnopeuteen. Tässä on huomioitava, että TGA:lla analysoitu massanmenetyksiö tapahtui kaikilla käsitellyillä yhdisteillä korkeissa lämpötiloissa 600 °C:een yläpuolella, mikä johtui metallisuolojen termisestä krakkautumisesta. (Zhao, S. et al 2017, 3080.)

Edellä mainitussa tutkimuksessa pohdittiin lisäksi ligniinin mahdollista hajoamismekanismia pyrolyysissä¹³. Ligniinin TG- ja DTG-käyrät jaettiin kolmeen osaan. Dehydrausvaiheessa poistui fyysisesti adsorboitunut vesi, mitä metallisuolat edistivät paljon. Toisin kuin selluloosan ja hemiselluloosan TGA-kuvaajassa, ligniinin kuvaajassa primäärisen hajoamisen aikana ei ollut selkeää massanmenetyksiä, mikä voi johtua ligniinin stabiilista polyaromaattisesta rakenteesta. Ligniinissä *p*-hydroksifenyyli-, guajasyyli- ja syringyyliryhmät ovat yhdistyneet toisiinsa β -O-4-eetterisidoksilla ja hiili-hiilidoksilla. Useimmat happea sisältävistä ryhmistä ovat ligniinissä stabiilissa muodossa, kuten eetterisidoksessa tai fenolisissa hydroksyyliyhdistyksissä, jotka ovat inertejä tiettyyn rajaan asti. Tämän takia ligniinin hajoaminen ei muuttunut metallisuolojen vaikutuksesta edes suhteellisen korkeissa lämpötiloissa. Kontrastina tähän ligniinin β -O-4-eetterisidokset katkesivat ja tuottivat aromaattisia rakenneyksiköitä, jotka johtivat lopulta hiilimateriaalien muodostumiseen.

Guon tutkimusryhmän aikaisemmassa tutkimuksessa tutkittiin NaOH:in lisäksi myös Na₂CO₃:n vaikutusta vehnänkorsien alkaliligniinin kaasuttamisessa ja pyrolyysissä⁹. Näytteinä toimivat puhdas happokäsitelty ligniini, 10 % ja 60 % Na₂CO₃:lla ladattu ligniini sekä kiinteä mustalipeä. Suolat vaikuttivat tuotteiden muodostumiseen siten, että kaasuttamisessa ne alensivat

massanhäviön maksiminopeuden lämpötilaa. Myös niiden lisäyksen myötä alkoholien ja fenolien vapautumisaika lyheni. Vaikutukset pyrolyysituotteisiin vaihtelivat määrässä, mutta eivät spesieksissä. Muodostuneita olivat NaOH:in tapaan FT-IR-analyysillä analysoituna vesi, metaani, hiilivedyt, alkoholit, fenolit, aldehydit ja ketonit ja kaasuuntumisvaiheessa hiilimonoksidi.

Samassa Pengin tutkimusryhmän tutkimuksessa, jossa tutkittiin NaOH:ia ja KOH:ia, tutkittiin myös Na₂CO₃:n ja K₂CO₃:n vaikutusta havu- ja lehtipuista peräisin olevan kaupallisen alkaliligniinin pyrolyysiin¹⁵. Määrinä käytettiin 10 ja 20 massaprosenttia suolaa, kuten aiemminkin. Molemmat suolat kasvattivat alkyylifenolien määrää pyrolyysissa. Jäännöshiilen saanto oli massaprosentteina noin 57 %, nesteen 27 % ja tervan 16 %. Tuotteeksi saatiin sekä suolan lisäyksen kanssa että ilman sitä pääasiassa fenoleita, joita olivat mm. 2-metoksi-4-alkyylifenoli (**20**), 2,6-dimetoksifenoli (**21**) sekä alkyylifenoli (**9**). Alkaliligniinin nestemäisessä pyrolyysituotteessa esiintyi myös vanilliinia (**16**). Na₂CO₃ ja K₂CO₃ edistivät metoksifenolien tuottoa, ja K₂CO₃:lla oli suurempi vaikutus (69 %) kuin Na₂CO₃:lla (65 %). Näitä metoksifenoleja olivat edellä mainitut fenolit, mm. alkyylifenoli.

Taulukko 2. Karbonaattien vaikutus Kraft-ligniinin hajoamiseen.

Suola	Ligniini	Analyysimenetelmä	Suolan vaikutus
Na₂CO₃			
13	havupuiden Kraft-ligniini	pyrolyysi ja TGA	paransi pyrolyysin dehydrausvaihetta, vaimensi primääristä pyrolyysiä, vähensi jäännöshiilen saantoa
9	vehnänkorsien alkaliligniini	pyrolyysi ja kaasuttaminen, FT-IR	kaasuttamisessa alensi yhdisteiden hajoamisen maksiminopeuden lämpötilaa ja lyhensi alkoholien ja fenolien vapautumisaikaa. Vaikutukset pyrolyysituotteisiin vaihtelivat määrässä, mutta eivät spesieksissä.
15	havu- ja lehtipuiden alkaliligniini	pyrolyysi, GS ja GS-MS	edisti metoksifenolien tuottoa, vaikutus 65 %
K₂CO₃			
13	havupuiden Kraft-ligniini	pyrolyysi ja TGA	paransi pyrolyysin dehydrausvaihetta, vaimensi päävaihetta
15	havu- ja lehtipuiden alkaliligniini	pyrolyysi ja GC sekä pyrolyysi ja GC-MS	edisti metoksifenolien tuottoa 69 %

4.3. Kloridi-ionit

Wang tutkimusryhmineen selvitti kaliumkloridin, kalsiumkloridin ja rautakloridin vaikutusta havu- ja lehtipuista peräisin olevan alkaliligniinin pyrolyysiin¹⁶. Kloridien vaikutukset on koottu taulukkoon 3. Analyysimenetelminä toimivat TG-FT-IR-analyysi ja GC-MS. Pyrolyysi-reaktiosta havaittiin tuotteina vettä 6,87 %, haihtuneita yhdisteitä 67,10 %, tuhkaa 2,94 % ja jäännöshiiltä 900 °C:n jälkeen 23,09 %. KCl:n lisäyksen myötä jäännöshiilen saanto kasvoi merkittävästi. CaCl₂:n ja FeCl₃:n lisäämisen myötä alkaliligniinin terminen krakkaus eteni paremmin, mikä johti jäännöshiilen määrän vähenemiseen 2,7 %:lla ja 3,5 %:lla. Paras termisen krakkauksen katalysoija oli Fe³⁺, toiseksi paras Ca²⁺ ja kolmanneksi paras K⁺. Kaikki suolat lisäsivät kaasujen saantoa. KCl lisäsi pienimoolimassaisten kaasujen saantoa merkittävästi. 300–400 °C:ssa haihtui KCl:n myötä erittäin paljon vettä, mikä oli poikkeuksellista. Pienimoolimassaisten kaasujen saanto kasvoi järjestyksessä CO < CH₄ < H₂O < CO₂. Paras kyky tuottaa pienimolekyylisiä kaasuja oli kaliumilla, toiseksi paras raudalla ja kolmanneksi paras kalsiumilla. Kaikki suolat kasvattivat pyrolyysistä saatujen aktiivisten fenoleitten määrää. Ne ovat tärkeitä esimerkiksi tuottaessa fenolista hartsia, joka on liimojen raaka-aine. FeCl₃ kasvatti fenolien saantoa 11,2-kertaiseksi verrattuna ilman suoloja saatuun tulokseen ja lisäsi selektiivisesti vanilliinin ja pyrokatekolin saantoa. KCl vaikutti selektiivisesti guajakolin suhteelliseen määrään kasvattamalla sitä 11,2 %. CaCl₂ kasvatti *p*-kresolin määrää 2,32 %.

Taulukko 3. Kloridien vaikutus Kraft-ligniinin pyrolyysiin.

Suola	Ligniini	Analyysimenetelmä	Suolan vaikutus
KCl 16	havu- ja lehtipuiden alkaliligniini	pyrolyysi, GC-MS, TG-FT-IR	kasvatti jäännöshiilen määrää krakkausvaiheessa sekä pienimoolimassaisten kaasujen saantoa, lisäsi veden haihtumista, kasvatti aktiivisten fenoleiden määrää, kasvatti guajakolin määrää selektiivisesti 11,2 %
CaCl ₂ 16	havu- ja lehtipuiden alkaliligniini	pyrolyysi, GC-MS, TG-FT-IR	edisti termistä krakkausta, vähensi jäännöshiilen määrää 2,7 %, kasvatti aktiivisten fenoleiden määrää, kasvatti <i>p</i> -kresolien määrää selektiivisesti 2,32 %
FeCl ₃ 16	havu- ja lehtipuiden alkaliligniini	pyrolyysi, GC-MS, TG-FT-IR	edisti termistä krakkausta, vähensi jäännöshiilen määrää 3,5 %, kasvatti fenolien määrää 11,2-kertaiseksi, lisäsi selektiivisesti vanilliinin ja pyrokatekolin saantoa.

4.4. Asetaatti-ionit

Zhaon tutkimusryhmässä todettiin, että natrium- ja kaliumasetaatin lisäys vaikuttavat Kraft-ligniinin pyrolyysiin¹³. Asetaattien vaikutukset on koottu taulukkoon 4. Tämä tutkimus oli sama, kuin aiempi Na₂CO₃:lla ja K₂CO₃:lla tehty tutkimus, jossa analyysimenetelmä oli TGA ja Kraft-ligniini oli havupuista peräisin. Kun asetaattisuoloja oli lisätty ligniininäytteisiin 10 %, niin samalla tavalla kuin karbonaatti-ioneilla, näidenkin suolojen vaikutuksesta ligniinille tapahtui alkuhajoamisvaiheessa merkittävästi dehydraatiota. Eniten vaikutti kaliumasetatti ja toiseksi eniten natriumasetatti, ja ne vaikuttivat enemmän kuin natrium- ja kaliumkarbonaatti. Kaliumasetaatin lisäyksen myötä maksimidehydraationopeus kasvoi 0,19:stä 0,85:een °C/min. Kuten karbonaateilla, primäärinen pyrolyysi (200–500 °C) vaimeni hieman metallisuolojen lisäyksen vaikutuksesta. Sekundäärisessä pyrolyysissä suolat eivät vaikuttaneet massan menetykseen. Asetaattisuolat vähensivät hiilituotteiden muodostumista. On huomattavaa, että näytteen kosteuspitoisuus kasvoi merkittävästi orgaanisten metallisuolojen lisäyksen yhteydessä. Eniten kosteuspitoisuus kasvoi kaliumasetaatin, toiseksi eniten natriumasetaatin, kolmanneksi eniten natriumkarbonaatin ja vähiten kaliumkarbonaatin vaikutuksesta. Tutkimuksen mukaan ei kuitenkaan ollut selvää, tuliko kosteus biomassakomponentista vai ympäristöstä, josta on absorboitunut kosteutta metallisuoloihin.

Taulukko 4. Asetaattien vaikutus Kraft-ligniinin pyrolyysiin.

Suola	Ligniini	Analyysimenetelmä	Suolan vaikutus
NaAc 13	havupuiden Kraft-ligniini	pyrolyysi, TGA	paransi pyrolyysin dehydrausvaihetta, vaimensi päävaihetta, lisäsi merkittävästi kosteuden määrää, vähensi hiilen saantoa
KAc 13	-havupuiden Kraft-ligniini	pyrolyysi, TGA	paransi pyrolyysin dehydrausvaihetta, vaimensi päävaihetta, lisäsi merkittävästi kosteuden määrää, vähensi hiilen saantoa

4.5. Formiaatti-ioni

Mukkamala tutkimusryhmineen on selvittänyt kalsiumformiaatin vaikutusta nopean pyrolyysin aikana¹⁷. 7 % mäntysulfaattikeitossa syntyneistä orgaanisista yhdisteistä on muurahaishappoa⁴, joten liukseen voi mahdollisesti syntyä formiaatti-ioneja. Jos reaktioon päätyy kemikaalikerrosta kalsiumia, sinne voi teoriassa muodostua kalsiumformiaattia (Ca(HCO₂)₂). Mukkamalan tutkimuksessa ligniininä käytettiin Indulin AT -ligniiniä, joka on Kraft-ligniinistä happohydrolyysillä saatu muoto¹⁷. Kaliumformiaatin vaikutukset on koottu taulukkoon 5. Tuotteita tutkittiin TGA:lla, ¹³C-NMR-tekniikalla, GC-MS:llä, pommikalorimetrillä ja polttoanalyysillä. Kalsiumformiaatti-ligniininäytteen tuloksia verrattiin puhtaan ligniinin tuloksiin. Tuloksista huomattiin, että formiaatin hajoaminen tapahtui ligniinin pyrolyysin lämpötila-alueella ja se tarjosi reaktiivisen vedyn *in situ* lähteen pyrolyysin aikana, sillä kalsiumformiaatti hajosi 420 °C:ssa kalsiumkarbonaatiksi, vedyksi ja hiilimonoksidiksi. Metodilla voidaan vähentää bioöljyssä olevien ligniinijohdannaisten happipitoisuutta ilman katalyyttiä. Bioöljyn saanto oli 33 %. Sen kalorimetrinen lämpöarvo oli 41,7 MJ/kg ja se sisälsi suuressa määrin aromaattisia yhdisteitä. Reaktioaikaa ja kalsiumformiaatin konsentraatiota säätämällä voitaisiin päästä korkeampiin bioöljyn saantoihin. Kalsium voidaan kierrättää, mutta formiaatti-ionia pitää lisätä reaktioon. Tässä on tutkimuksen mukaan hyödyllistä, jos biojalostamon toisissa prosesseissa tuotetaan muurahaishappoa. Menetelmän etuihin kuuluvat ilmakehän paine, jatkuva operointi ja katalyyttömyys. Metodia voisi käyttää muidenkin biomassaraaka-aineiden upstream-prosesseissa.

Taulukko 5. Kalsiumformiaatin vaikutus Kraft-ligniinin pyrolyysiin.

Suola	Ligniini	Analyysimenetelmä	Suolan vaikutus
Ca(HCO ₂) ₂ ¹⁷	Indulin AT -ligniini (Kraft-ligniinistä)	nopea pyrolyysi, TGA, NMR, GS-MS	reaktiivisen vedyn <i>in situ</i> -lähde pyrolyysin aikana, vähensi nestemäisten ligniinijohdannaisten happisisältöä ilman katalyyttiä

5. YHTEENVETO

Tässä tutkielmassa luotiin katsaus suolojen vaikutukseen Kraft-ligniinin hajoamiseen pyrolyysin aikana. Ligniini on suuri ja monimutkainen polymeeri, joka on soluseinien rakennusaine suurimmassa osaa kasveista. Sen tehtävä on pitää selluloosakuidut yhdessä. Kraft-ligniini on sulfaattimenetelmällä saatu sellunkeiton sivutuote, joka on kemiallisesti muokkautunut. Siinä ligniini on depolymerisoitunut pienemmiksi osiksi, joiden välille on muodostunut rikkisidoksia. Tutkitut suolat olivat natrium- ja kaliumhydroksidi, natrium- ja kaliumkarbonaatti, kalium-, kalsium- ja rauta(III)kloridi, natrium- ja kaliumasetaatti sekä kalsiumformiaatti. Suoloilla oli vaikutusta ligniinin pyrolyysiin. Pääasiassa vaikutukset kohdistuivat kaasujen, bioöljyn ja jäännöshiilen määriin ja aiheuttivat selektiivisyyttä joidenkin tuotteiden kohdalla. Natrium- ja kaliumhydroksidin kohdalla tutkimuksissa huomattiin ristiriita, jossa toisessa tutkimuksessa natriumhydroksidi ei vaikuttanut pyrolyysituotteina saatujen fenolien kokonaismäärään, mutta toisessa vaikutti.

Tutkielman perusteella suoloista voi olla hyötyä, kun halutaan esimerkiksi kasvattaa selektiivisesti joidenkin pyrolyysituotteiden määrää. Natriumhydroksidi kasvatti pyrolyysituotteina saatujen alkyylifenolien määrää. Kaliumhydroksidi vähensi saatujen fenolien kokonaismäärää. Natriumkarbonaatti lisäsi metyylifenolien määrää. Kaliumkarbonaatti edisti metoksifenolien tuottoa. Kaliumkloridi kasvatti guajakolien määrää selektiivisesti. Kalsiumkarbonaatti kasvatti *p*-kresolien määrää selektiivisesti. Rauta(III)kloridi kasvatti fenolien määrää 11,2-kertaiseksi ja kasvatti vanilliinin ja pyrokatekolin määrää selektiivisesti. Natrium- ja kaliumasetaatti eivät lisänneet selektiivisesti minkään orgaanisen yhdisteen määrää, mutta niiden vaikutuksesta dehydrausvaihe parani selkeästi ja kosteuden määrä lisääntyi merkittävästi. Kalsiumformiaatti vähensi hapen pitoisuutta ligniini johdannaisissa.

Erilaisten suolojen vaikutusta varsinkin ligniinin pyrolyysiin on tutkittu myös muilla suoloilla kuin tässä tutkimuksessa mainituilla. Kun tekniikka kehittyy, voi olla, että ligniiniä saadaan tulevaisuudessa vielä tehokkaammin hyödynnettyä.

6. VIITTEET

1. Xu, C., Dessbesell, L., Zhang, Y., Yuan, Z., *Biofuels, bioproducts and biorefining*. **2021**, *15*, 1, 32-36.
2. Laurichesse, S., Avérous, L., *Progress in polymer science*. **2014**, *39*, 7, 1266-1290.
3. Riaz, U., Ashraf, S., teoksessa: *Lignin: Properties and applications in biotechnology and bioenergy*, toimittaja Paterson, R., New York, Nova Science Publishers, **2011**, 69-137.
4. Isotalo, K., *Puu- ja sellukemia*. 3. uud. painos., Helsinki, Opetushallitus, **2004**, s. 40, 50-52, 59, 64-67, 69-72, 96.
5. Rößiger, B., Unkelbach, G., Pufky-Heinrich, D., teoksessa: *Lignin: Trends and Applications*, toimittaja Matheus Poletto, IntechOpen, **2018**, luku 4. [Viitattu 1.7.2021] <https://www.intechopen.com/books/lignin-trends-and-applications/base-catalyzed-depolymerization-of-lignin-history-challenges-and-perspectives>
6. Sangha, A., Petridis, L., Smith, J., Ziebell, A., Parks, J., *Environmental progress & sustainable energy*. **2012**, *31*, 1, 47-54.
7. Müller-Hagedorn, M., Bockhorn, H., Krebs, L., Müller, U., *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. **2003**, *68-69*, 231-249.
8. Moldoveanu, S., *Analytical pyrolysis of natural organic polymers*. Amsterdam, New York, Elsevier, **1998**, 327-351.
9. Guo, D., Wu, S., Liu, B., Yin, X., Yang, Q., *Applied Energy*. **2012**, *95*, 22-30.
10. Kawamoto, H., *Journal of wood science*. **2017**, *63*, 2, 117-132.
11. Akhtar, A., Krepl, V., Ivanova, T., *Energy Fuels*. **2018**, *32*, 7, 7294-7318.
12. Haoxi, B., Ragauskas, A., *Bioresource Technology*. **2013**, *147*, 577-584.
13. Zhao, S., Liu, M., Zhao, L., Lu, J., *The Korean journal of chemical engineering*. **2017**, *34*, 12, 3077-3084.
14. Naron, D., Collard, F., Tyhoda, L., Görgens, J., *Industrial crops and products*. **2019**, *131*, 348-356.
15. Peng, C., Zhang, G., Yue, J., Xu, G., *Fuel Processing Technology*. **2014**, *124*, 212-221.
16. Wang, W., Ren, X., Li, L., Chang, J., Cai, L., Geng, J., *Fuel Processing Technology*. **2015**, *134*, 345-351.
17. Mukkamala, S., Wheeler, M., van Heiningen, A., DeSisto, W., *Energy Fuels*. **2012**, *26*, 2, 1380-1384.