

The logo consists of the word "MIKTECH" in a white, bold, sans-serif font, centered within a dark blue square. A white, stylized wave-like graphic element is positioned below the letters "E" and "C".

MIKTECH

Juri Volama

TEKNOLOGIASELVITYS

Ligniini teollisessa valmistuksessa ja sen kaupalliset
mahdollisuudet

Julkaisu 3 / 2012

30.3.2012

TIIVISTELMÄ

Selvityksen tavoitteina on (a) selvittää, missä vaiheessa mennään ligniinin teollistamisessa, sekä mitä vaiheita tarvitaan, (b) selvittää, kuinka kaukana potentiaali on teollisesta valmistamisesta sekä (c) selvittää miten tuotantoon päästään, ja mistä ligniiniä saadaan (mahdollinen hinta, tuotantomäärät). Selvityksessä keskitytään teknologian osalta lähinnä Japanissa kehitettyyn lignofenoliin, joka tunnetaan myös nimellä Funaoka –ligniini ja sen mahdollisuuksiin muovia korvaavana materiaalina. Selvityksessä huomioidaan myös ligniinin muut mahdollisuudet kuten bioenergia- ja polttoainekäyttö sekä hyödyntäminen kemikaalien lisäaineena.

Lisäksi selvityksessä kuvataan lyhyesti mitä ligniini on, ligniinin virstanpylväät sekä historian taakka ja ligniinin nykytila. Tuloksena saadaan ligniini –roadmap, jossa kuvataan ligniinin tulevaisuutta, sen todennäköisempiä teollisia sovelluskohteita, näiden aikataulua sekä itse raaka-aineen saatavuutta. Tarkoituksena on myös kuvata sellaisia tilanteita ja teollisia prosesseja, joissa ligniiniä päästäisiin kokeilemaan ensimmäisenä, ja joissa löytyisi välitöntä mielenkiintoa sen hyödyntämiseen.

Tämän selvityksen ulkopuolelle rajataan ligniinin tarkempi kemiallinen kuvaaminen perustietoja lukuun ottamatta. Selvityksessä ei myöskään kuvata bioenergiaan ja –polttoaineisiin liittyviä teknisiä ratkaisuja. Teknistä ja ligniiniteknologiaa tarkastellaan lähinnä kaupallisesta näkökulmasta ja kaupallisia sovelluksia silmällä pitäen. Kappale 1 paneutuu ligniiniteknologiaan edellä mainituin rajauksin, kappale 2 keskittyy tarkemmin sen sovelluksiin, tuotantoon ja ongelmiin, kuvaa ligniinin tulevaisuuden näkymiä sekä sen arvioi sen kaupallisia mahdollisuuksia. Kappaleessa 3 kuvataan tarkemmin Funaoka –ligniiniä ja kappale 4 sisältää johtopäätökset sekä yhteenvedon.

Reaktiivisen, natiivin kaltaisen teollinen tuotanto on noin 3 – 5 vuoden päässä, jotta sitä voitaisiin hyödyntää muovien korvikkeena. Nykyisellään ligniiniä hyödynnetään muun muassa energianlähteenä sellunkeitossa, biopolttoaineena sekä kemikaaleina ja lisäaineina. Jatkossa käyttö muoveja korvaavana sovelluksena sekä bioenergiakäytössä tulee lisääntymään.

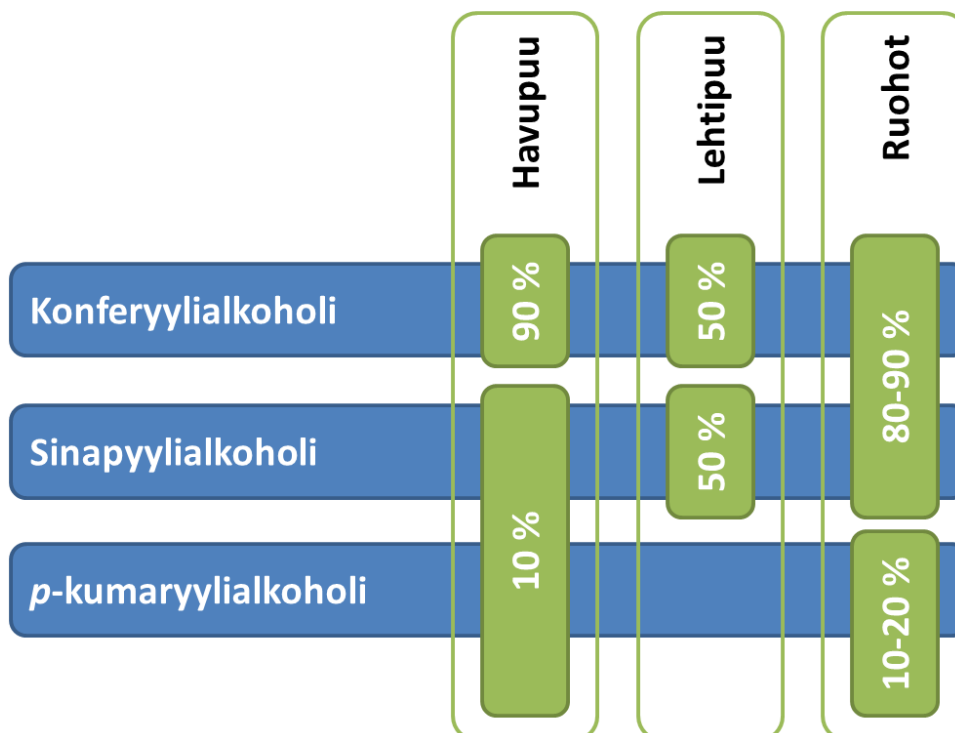
SISÄLLYSLUETTELO

TIIVISTELMÄ	2
1 TEKNOLOGIA	1
1.1 Ligniinin hyödyntäminen	2
1.1.1 Ligniinin aiempi käyttö ja historia	2
1.2 Ligniiniteknologian nykytila	2
1.2.1 Ligniinin tyypilliset erotteluprosessit	3
1.2.2 Lignofenoleiden erotteluprosessi	4
2 SOVELTUVUUS TEOLLISIIN PROSESSEIHIN	4
2.1 Saatavuus	4
2.1.1 Ongelmat	5
2.2 Tuottajat ja sovelluskohteet	6
2.2.1 Ligniinin mahdolliset sovelluskohteet	6
3 LIGNOFENOLI	8
3.1 Lignofenolin ominaisuudet ja tuotanto	8
3.1.1 IV-typin tehdas	10
3.2 Lignofenolin valmistusprosessin esimerkki	12
3.3 Lignofenoliin liittyvät patentit	14
4 YHTEENVETO JA JOHTOPÄÄTÖKSET	16
4.1 Liiketoimintamahdollisuudet	16
4.2 Ligniini –roadmap	17
KUVALUETTELO	20
TAULUKKOLUETTELO	21
LÄHDELUETTELO	22

1 TEKNOLOGIA

Karkeimmillaan ligniini voidaan jakaa kahteen erilaiseen ligniiniin, *luontaiseen ligniiniin* (ligniini biomassana) sekä *tekniseen ligniiniin* (ligniini on irrotettu biomassasta erilaisilla prosesseilla). Ligniini on aineena luontaista liimaa, joka pitää kaikkia kasveja koossa, mutta ligniinin koostumus ja ligniinipitoisuus vaihtelee tyypillisesti raaka-aineen mukaan. Ligniiniä on havupuissa noin kolmasosa, lehtipuissa noin neljäsosa ja ruohoissa noin viidesosa niiden kokonaismassasta. (Glasser, Northey, Schultz 1999)

Ligniinin kemiallinen koostumus vaihtelee materiaalin mukaan, havupuiden ligniini on tyypillisesti koniferyylialkoholia (guajasyyliligniini), lehtipuissa noin puolet on koniferyyli- ja noin puolet sinapyylialkoholia (guajasyyli-syringyyliligniini) ja ruohoissa enimmäkseen koniferyyli- ja sinapyylialkoholia, mutta reilu kymmenesosa on p-kumaryylialkoholia (guajasyyli-syringyylip-hydroksifenyyliligniini). (Holladay, Bozell, White, Johnson 2007; Vuorinen 2008) Kuva 1 esittää ligniinin koostumuksen vaihtelun sen raaka-aineen perusteella.



Kuva 1. Ligniinin kemiallinen koostumus lähteen mukaan

Toisin kuin selluloosalla, ligniinin rakenne vaihtelee merkittävästi biomassan lähteestä ja keruumenetelmästä riippuen. Ligniini on myös hyvin reaktiivinen ja jossain määrin termisesti ja hapettuessaan epävakaana muihin biomassajalosteisiin verrattuna. (Holladay et al. 2007)

1.1 Ligniinin hyödyntäminen

Ligniinin tarjoamat mahdollisuudet voidaan karkeasti ottaen jakaa seuraavaan kolmeen kategoriaan: *polttoprosessit* (lähitulevaisuus), *makromolekyylit* (keskipitkä vaihe) sekä *aromaatit ja erilaiset monomeerit* (pitkän aikaväli). Pelkkä polttoprosessien tarkastelu on lyhytkatseista, sillä pidemmälle jalostetut tuotteet luovat korkeampi-arvoisia kaupallisia mahdollisuuksia. (Holladay et al. 2007)

Polttoaineena ligniiniä käytetään puhtaasti hiililähteenä ja siinä pyritään purkamaan sen polymeerirakenne. *Makromolekyylisovelluksissa* tilanne on päinvastainen ja ligniinin korkea molekyylipainoa pyritään hyödyntämään. Kolmannessa vaihtoehdossa, eli *aromaateissa kemikaaleissa*, sovelluksia rakennetaan edellisten välimaastosta; makromolekyylirakenne pyritään rikkomaan, mutta rakennusmolekyyliden aromaattinen rakenne pyritään säilyttämään. (Holladay et al. 2007)

1.1.1 Ligniinin aiempi käyttö ja historia

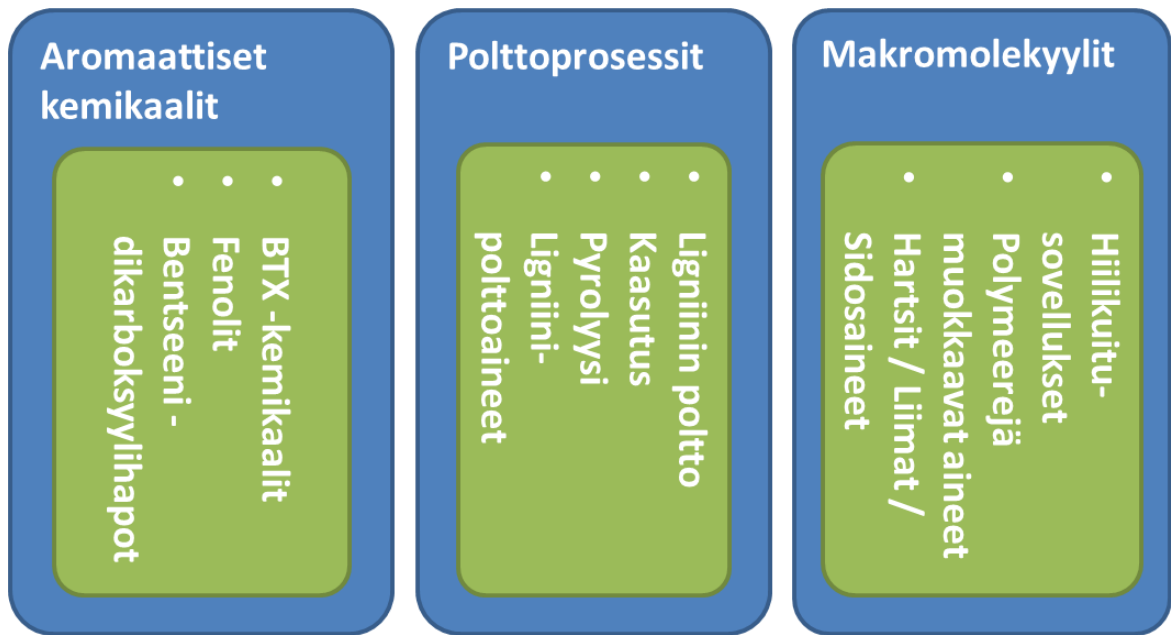
Ligniinin käyttö on aiemmin rajoittunut sovelluksiin, joissa sen ominaisuudet kuten liukoisuus ja pinnan aktiivisuus ovat tärkeitä. Ligniiniä on hyödynnetty muun muassa fenoleina emäksissä hydrolyysissä, mietona hapattimena vanilliinin tuotannossa, di-metyylisulfidin ja sulfoksidin tuotannossa sekä orgaanisena haponä, mutta käyttö on sittemmin lopetettu korvaavien teknologioiden vuoksi. (Holladay et al. 2007, Appendix 6)

1.2 Ligniiniteknologian nykytila

Kohdassa 1.1 yllä mainitut 3 eri hyödyntämismahdollisuutta kuvataan lisäksi alla tarkemmin. Kuva 2 esittää ligniinin hyödyntämismahdollisuudet yhtenä kuvana.

Ligniinin polttoprosessit voidaan jakaa *ligniinin polttoon* (prosessilämmön luonti), *kaasutukseen* (vihreät polttoaineet, polttoaine etanoli, propanoli, ja butanoli), *pyrolyysiin* (prosessointi vihreille polttoaineille ja kemikaaleille), sekä *ligniini-polttoaineisiin* (uusimuotoiset polttoaineet). Suurimpina ongelmina näissä on nykyään prosessi-integraatio, taloudellinen kaasujen puhdistaminen sekä ylöspäin skaalautuvuus. (Holladay et al. 2007)

Makromolekyylit voidaan jakaa sekä *hiilikuitusovelluksiin*, *polymeerejä muokkaaviin aineisiin*, sekä *liimoihin ja sideaineisiin*. Ongelmina voidaan nähdä taloudellisesti järkevien puhtaisten ligniinilähteiden puute sekä niiden muokkaus taloudellisesti kannattavasti eri sovelluksiin. Aromaattisiin kemikaaleihin kuuluvat muun muassa *BTX-kemikaalit* (bentseeni, tolueni, ksyleeni) ja erilaiset fenolit. (Holladay et al. 2007) Eri sovellusten ongelmat kuvataan tarkemmin kappaleessa 2.1.1 myöhemmin.



Kuva 2. Ligniinin sovellukset

1.2.1 Ligniinin tyypilliset erotteluprosessit

Ligniinin optimaalisen erotteluprosessin kehittäminen halutun lopputuotteen kannalta on tärkeä teknologinen haaste, sillä saadun ligniinin olomuoto riippuu pitkälti erotteluprosessista. Nykypäivänä lähestulkoon kaikki käytössä oleva ligniini on niin sanottua kraft -ligniiniä, joka saadaan sellunkeiton sivutuotteena paperinvalmistuksessa. Tosin vain muutamaiset tuotantolaitokset tuottavat kraft -ligniiniä tuotteiden valmistukseen, Yhdysvalloissa näitä on vain yksi kappale (2007). (Holladay et al. 2007)

Suurta osaa ligniinistä ei saada eristettyä kraft -prosessissa, vaan se käytetään mustan lipeän muodossa voimanlähteenä, prosessihöyrynä sekä sellutehtaan kemikaalitarpeina. Ligniini on kuitenkin mahdollista erottaa mustalipeästä, jolloin erotetusta ligniinistä on mahdollista valmistaa joko erikoiskemikaaleja, biomassaa tai polttoaineita. Erottamalla ligniini sellutehtaassa, myös tuotantoa voidaan nostaa. Erottaminen on mahdollista joko saostamalla, suodattamalla, yhdistämällä nämä kaksi, tai tekemällä erottelu elektrolyytisesti. Erottaminen on teknisesti toteuttamiskelpoista, ja sitä on tehty esimerkiksi ruotsissa Bäckhammarin sellutehtaalla vuodesta 2006 lähtien. Taloudellisesti kannattavaa erottamisesta saadaan, mikäli soodakattila on sellutehtaan tuotannon pullonkaula. Tällöin 25 % ligniinin poistaminen mustalipeästä kasvattaa sellunkeiton kapasiteettiä 20 – 25 %. Taloudellisesti kannattavaa erottamisesta voidaan saada myös, mikäli erotetusta ligniinistä osa saadaan myytyä erikoiskemikaalina tai biopolttoaineena. (Kautto 2008, Metso 2012)

Kraft -ligniinin lisäksi muita erotettuja ligniinityyppejä ovat muun muassa sulfiittiligniini (lignosulfonaatit), organosolv -ligniini, pyrolyyttinen ligniini, höyryräjäytetty ligniini, laimennettu happoligniini ja emäksinen oksidatiivinen ligniini. Kraft -ligniini, pyrolyyttinen ligniini, sekä emäksinen ligniini sopivat erottelutavaksi sekä lehti- että havupuille muiden menetelmien soveltuessa pääosin vain lehtipuille. (Holladay et al. 2007)

1.2.2 Lignofenoleiden erotteluprosessi

Niin sanottu lignofenoleiden erottelu pohjautuu erilaiseen lähtökohtaan edellä mainittuihin verrattuna, siinä ligniini pyritään saamaan irti puusta mahdollisimman hyvälaatuisena ja suurina polymeereinä (ns. natiivi ligniini, luontainen ligniini), ja sivutuotteena saamaan talteen hiilihydraatit. Aiemmassa kappaleessa kuvatuissa prosesseissa hiilihydraatit ja selluloosa ovat alun perin olleet päätuote, jossa ligniini on pilkottu hyvin pieniin osiin, ja sittemmin kasattu hyödynnettävään muotoon (ns. teollinen ligniini). (Kolppo 2012) Tarkempi lignofenolin valmistusprosessi sekä siihen käytetyt raaka-aineet on kuvattu patenttien pohjalta kappaleessa 3.

2 SOVELTUVUUS TEOLLISIIN PROSESSEIHIN

Tämä kappale käsittelee ligniinin saatavuutta, sen ongelmia, nykyisiä tuottajia ja heidän tuotteitaan, sekä lopuksi arvioi eri vaihtoehtojen houkuttavuutta ja niiden hyötyjä.

2.1 Saatavuus

Ligniini tulee biojalostamon keräysprosessista ulos monimutkaisena, monimuotoisena korkean molekyylipainon omaavana materiaalina, joka reagoi ennalta arvaamattomasti ja jonka ominaisuudet voivat muuttua vielä jälkikäteen. Tämä vaihtelu aiheutuu erilaisista rakennuspalikoista jotka muodostavat ligniinin, biomassan lähteestä riippuen. Muuttuvia ominaisuuksia ovat muun muassa molekyylipainojakauman vaihtelu, isoelektrinen piste (pI, IEP), liukenevuus, reaktiivisuus, vapaiden fenolien määrä, aromaattisten ainesosien tyypit, tila, linkittyneisyys toisiinsa sekä hiilihydraattipalasten sidosaineen määrä. (Holladay et al. 2007)

Etenkin tavallisessa sellunkeittoprosessissa tuotetut teolliset ligniinit ovat usein luonteeltaan arvaamattomampia kuin muista biojalostamoista saadut tuotteet. Varastointiaika, –lämpötila sekä kuljetustapa vaikuttavat myös suuresti ligniinin ominaisuuksiin ja reaktiivisuuteen. Suuri muuttujien määrä vaikuttaa siihen, että lopputulos on usein erilainen, ja vaatii erilaisia seossuhteita valmistuksessa. Näkymät polttoprosessien kannalta ovat juuri tästä syystä paremmat lähitulevaisuudessa, sillä polttoprosessi ei ole niin vaativa ligniinin olomuodon suhteen. (Holladay et al. 2007)

Suomessa reaktiivista natiivin ligniinin kaltaista ligniiniä ei tällä hetkellä juurikaan tutkita eikä valmisteta. Suomessa ei myöskään löydy tutkijoita joilla olisi merkittävää pidempiaikaista kokemusta reaktiivisesta ligniinistä, aiheesta kiinnostuneita tutkijoita riittää kyllä. Ligniinistä on valmistettu vaahdon sitovaa ainetta sekä joitakin kalvosovelluksia. Varsinaisen reaktiivisen ligniinin tutkimuksen esiasteena voisi toimia hemiselluloosan valmistus, jonka uutta kehitettäisiin eteenpäin ja jatkettaisiin alkalilla. Muun muassa Metla on valmistanut hemiselluloosaa. Tällöin olisi mahdollista luoda uutta ligniiniä, joka olisi lähellä natiivista ligniiniä. Tätä ei kuitenkaan ole valmistettu muissa kuin laboratorio-olosuhteissa.

Teollinen tuotanto on vielä vuosien päässä, noin kolmen vuoden sisällä on mahdollista saada aikaan konseptitason suunnitelmat. (Holmbom 2012)

Fenoleita korvaaviin sovelluksiin sekä liimojen komponentteihin raaka-ainetta on laboratoriokäyttöä ajatellen riittävästi kotimaassakin, mutta teollista tuotantoa ajatellen sitä ei kuitenkaan ole riittävästi. Komposiitteihin soveltuvaa, fenolihartsien korvaajaksi soveltuvaa ligniiniä on tarjolla noin 2 tn / vko, jonka kilohinta on välillä 60 – 70 snt. Raaka-aine ei kuitenkaan ole täysin puhdasta. Suurin osa ligniinistä kulutetaan metsäteollisuuden polttoaineena. Tämänkaltainen ligniini ei tule kuitenkaan valmistustapansa vuoksi soveltumaan hyvin muovisovelluksiin, eikä sitä tulla metsäteollisuudesta muovisovelluksiin lähitulevaisuudessa saamaanakaan. (Pappinen 2012)

2.1.1 Ongelmat

Polttoprossien osalta ongelmaksi voidaan katsoa polttoprosessin ja prosessilämmön tuotannon kannalta prosessi-integraatio ja kaasutuksessa taloudellisesti kannattava kaasun puhdistus, sekä prosessien skaalaus ylöspäin, katalyyysien ja prosessien kehitys. Pyrolyysissä ongelmana on pyrolyysi-öljyn taloudellisesti kannattava stabilointi kuljetusta varten, yhteensopivuus petrokemian jalostamoiden kanssa sekä prosessin skaalaus ylöspäin. Ligniini-polttoaineessa ongelmat ovat prosessien demonstraatioissa, katalyyysin kestossa, suuressa prosessien lukumäärässä sekä prosessin skaalauksessa ylöspäin. (Holladay et al. 2007)

Makromolekyylisovelluksissa ongelmina hiilikuitusovellusten osalta ovat taloudellisesti järkevät puhtaat ligniinilähteet, taloudellisesti kannattavat muutokset tuotantoon, suuri hiilen tuotto sekä soveltuvuus vaihteleviin ligniinilaatuihin. Polymeerien muokkausaineiden ongelmat ovat polymeerien värissä, molekyylipainon vaihtelevuuden hallinnassa, polyelektrolyyttisten ominaisuuksien hallinnassa, funktionaalisten ryhmien parantamisessa, sekä taloudellisissa muutoksissa liukenevuuden ja yhteensopivuuden parantamiseksi muiden polymeerien kanssa. (Holladay et al. 2007)

Hartseissa, liimoissa ja sidosaineissa ongelmina on molekyylipainon ja viskositeetin hallinta sekä funktionaalisten ryhmien parantaminen siten, että ominaisuudet pysyvät samankaltaisina kauttaaltaan. (Holladay et al. 2007)

Myös haastattelujen pohjalta (Skrifvars 2012) ligniini on ongelmallinen juuri sen monimutkaisen kemiallisen rakenteen takia, sekä laadunvaihtelun osalta raaka-aineista riippuen. Nykyisellään myös tuotantoinfrastruktuurin puuttuminen ja selkeiden markkinoiden löytäminen ovat haasteina. (Skrifvars 2012, Kolppo 2012) Toisaalta taas juuri ligniinin monimutkaisen rakenteen ansiosta siitä voidaan tarvittaessa sopivilla kemikaaleilla ja valmistusprosessilla muokata täysin sen käyttötarkoitukseen soveltuvaa raaka-ainetta. (Kolppo 2012)

Äänekoskella lastulevyn valmistuksessa käytetyt formaldehydihartsit ja niiden vapautuminen ovat osaltaan estäneet ligniinisovellusten yleistymistä. (Kolppo 2012)

2.2 Tuottajat ja sovelluskohteet

Ligniiniä tuottavat muun muassa Borregaard LignoTech, Tembec, MeadWestvaco, Northway Lignin Chemical, sekä Tecnaro GmbH. Jälkimmäinen tuottaa polymeereinä hyödynnettäviä ligniinejä, muut tuottavat enimmäkseen kemikaalien lisäaineita. (Borregaard 2012, Tembec 2012, MWV 2012, Northway Lignin Chemical 2012, Tecnaro 2012)

Tecnaro GmbH tuottaa kertamuoveja sekoittamalla ligniiniä sekä pellavaa, hampua tai muita luonnonkuituja toisiinsa. Sovelluskohteiksi mainitaan muun muassa autoteollisuuden sisustus, rakennusteollisuuden lattiamateriaalit, kaiteet, ikkunanpuitteet, elektronikan kuoret, kotitaloustavarat ja kuluttajatuotteet, aseiden tukit ja kellojen kuoret, huonekaluteollisuuden osat, instrumentit, korut, lelut sekä puutarhavälineet. Sivuilla esitellään myös materiaalista tuotettuja shampoo-pulloja sekä kertakäyttöastioita. He toimittavat näytteitä 3 – 5 € kilohintaan. (Tecnaro 2012)

Ligniiniä hyödynnetään nykyään pääsääntöisesti voimanlähteenä ja polttoaineena sellunkeittoprosessissa. Kraft -ligniinissä on noin kaksi kolmasosaa vastaavan lämmitysöljymäärän energia-arvosta. Muita sovelluksia ovat muun muassa edulliset kertamuovien hartsit, sidosaineet valimoissa (hiili, briketit, elektrodit), polymeerinä puuliimoissa, notkeutus- ja saostusaineina betonissa, tensideinä torjunta-aineissa sekä öljyntorjunnassa, parkinta-aineiden sidosaineena, hajotusaineena väriaineissa sekä maalien jauhatuksessa, sekä lannoitteissa. Lisäksi ligniiniä hyödynnetään eläinten ruokintamelassien lisäaineena, teiden maalimerkintöjen sidosaineena ja pölynhallinnassa, öljynporausmutien sidosaineena, kipsilevyissä, kosteusaineina, agglomeraatteina, nahan säilöntäaineena, antibakteerisissa käsittelyissä, lyijyhappoakuissa, vedenpuhdistuksessa, teollisissa puhdistusaineissa, lannoitteissa, kissanhiekkalaatikoissa sekä muina liimoina, hartseina ja sidosaineina. Vuonna 2001 noin puolet kaikesta lignosulfaatista käytettiin betonin seosaineena. (Holladay et al. 2007, Appendix 6)

Joensuussa on lisäksi tuotettu luonnonkuitukomposiitteja, jossa ligniiniä on hyödynnetty fenolihartsien sekä liimojen komponenttina. Koe-erät ovat olleet suuruudeltaan noin 10 x 20 cm kappaleita. Matriisiaineena on hyödynnetty luonnon pitkiä kuituja sekä biomuoveja. Kyseisen kaltaiset komposiitit eivät kuitenkaan ole kierrätettäviä, niissä on pyritty korvaamaan fenoli-komponentti luonnonmukaisemmalla ligniinillä. Lisäksi pellettien valmistusta on tutkittu. (Pappinen 2012)

2.2.1 Ligniinin mahdolliset sovelluskohteet

Houkuttavimmiksi ligniinin hyödyntämisessä voidaan katsoa sen polymeerisovellukset muovin raaka-aineena. Polttoainesovellus on helpoin toteuttaa ja sitä tehdäänkin jo, mutta polttaessa hyöty on vain kertakäyttöinen. Parempi olisi, että myös teollinen ligniini saataisiin hyödynnettyä ensin ainakin kertaalleen toisella tavalla. Sovellusten tulisi olla lähellä paperi- ja massateollisuuden biojalostamoita, jotta ligniiniä ei tarvitse kuljettaa kauas sen alkuperäislähteestä. Kuljetuksen tulisi tapahtua kiinteässä pulverimaisessa muodossa, jolloin puhtaus säilyisi. Nesteitä ei kannata kuljettaa. (Skrifvars 2012) Näin pyrittäessä teollisen ligniinin hyödyntämiseen. Myös funktionaalisen eli luontaisen kaltaisena ligniini

kannattanee eristää lähellä selluntuotantoa, koska tällöin erillinen ligniinitehdas voi hyödyntää sellutehtaan olemassa olevaa infrastruktuuria muun muassa puun eli raaka-aineen kuljetuksessa tehtaalle. Sellutehtaan lähelle rakennettuina ligniini- ja komposiittien valmistus voi tarvittaessa hyödyntää myös teollista ligniiniä ja sellukuitua erilaisten jatko tuotteiden valmistuksessa. (Kolppo 2012)

Sovelluksesta riippuen muovin raaka-ainehinnat vaihtelevat, 2 EUR / kg maksimissaan, noin 10 EUR / kg erikoistuotteilla. Monet sovelluksista, kuten polyesterihartsit ja lasikuidut ovat tyypillisesti alle 5 EUR / kg. Valmistuksessa laadunvarmistus on erittäin tärkeää, jotta saatu ligniini on puhdasta ja homogeenistä. Mikäli valmistuksessa käytetään rikkiyhdisteitä tai erotetaan mustalipeästä, sen haju voi olla tuotteissa ongelmana. Myrkyllisiä irtoavia jäämiä ei saa myöskään jäädä tuotteisiin. (Skrifvars 2012)

Komposiiteissa fenolin korvikkeena käytettävän ligniinin hinta ei saa ylittää 1 EUR / kg, joka on noin nykyisellään komposiiteissa käytettävien fenoleiden kilohinta. (Pappinen 2012)

Kiinnostavimpina sovelluskohteina voidaan katsoa olevan elektroniikkateollisuuden kuoret, joissa vaatimuksena ovat lämmön- ja palonkesto sekä hyvät mekaaniset ominaisuudet. Tärkeää on, että mahdollisesti suurempi raaka-ainekustannus ei muodostu merkittäväksi esteeksi hyödyntämiselle. Muita potentiaalisia sovelluskohteita olisivat muovien korvaaminen rakenteissa, kuten auto-, vene- ja huonekaluteollisuudessa sekä rakennusteollisuuden lattiamateriaaleissa, ikkunapuitteissa ja kaiteissa. Tällöin kuitenkin myrkyttömyys on ehdottoman tärkeää. Kiinnostavaa olisi myös korvata suurissa kodinkoneissa kuten jääkaapeissa olevat muovit. (Skrifvars 2012)

Myös muut korkean arvon tuotteet kuten huonekalut ovat kiinnostavia. Sovelluskohteiksi tulisi ottaa turvallisia olemassa olevia vaihtoehtoja - ideaalisessa tuotteessa mahdollisen huonon kappaleen vaihtaminen tarvittaessa parempaan tai virheiden korjaaminen on helppoa. Esimerkiksi rakennusteollisuuden tuotteissa tämä ei välttämättä ole mahdollista ja talon virheellisten rakenteiden korvaaminenkin tulee kalliiksi. Sovellusten tulisi aluksi keskittyä puumaisiin tuotteisiin, jotka vain valmistettaisiin uudella tavalla. (Kolppo 2012)

Autoteollisuus on esittänyt kiinnostuksensa myös ligniiniä kohtaan, siinä etenkin täysin kierrätettävän auton osalta. Toyota on valmistanut Japanissa prototyypin, mutta tällä hetkellä kustannukset ovat vielä korkeat, ja teollinen tuotanto on useamman vuoden päässä. Esteinä tällä hetkellä ovat taloudellinen tilanne, sekä yritysten haluttomuus osallistua mittavia investointeja vaativiin tutkimushankkeisiin. Tämän seurauksena raaka-ainetta ei vielä saada riittävästi teollisiin pilot -hankkeisiin. Valmista raaka-ainetta voidaan olettaa olevan saatavilla muutaman vuoden kuluttua, jolloin aihe on yrityksille ajankoh- taisempi. (Pappinen 2012)

3 LIGNOFENOLI

3.1 Lignofenolin ominaisuudet ja tuotanto

Funaoka ligniinin valmistuksen yhteydessä hiilihydraatit hydrolysoituvat oligomeereikseen ja tarvittaessa edelleen monomeereikseen, josta ne voidaan fermentoida vaikkapa biopolttoaineiksi. Myrkyllisyys ei myöskään ole ongelmana toisin kuin teollisessa ligniinissä, sillä esimerkiksi formaldehydeillä on paljon enemmän mahdollisia tartuntakohtia natiivin kaltaiseen ligniiniin. (Kolppo 2012) Puun ligniini sinänsä ei ole myrkyllistä. Sellunkeitto tuo teolliseen ligniiniin rikkikemikaalit ja pahan hajun. Rikki taas on este komposiittien valmistuksessa, koska rikki estää tiettyjen katalysaattorien käytön. Ligniinin hyödyntäminen olisi näin paljon helpompaa, mikäli rikkiä ei olisi. Kraft ligniini sisältää 1-3 p-% rikkiä, jota on mahdotonta poistaa. Helpompaa on eristää ligniini ilman rikkiä, kuten Funaoka – ligniinissä. (Kolppo 2012)

Tehdaspiloteista ensimmäinen oli rakennettu vuonna 2000 ja se kykeni tuottamaan noin 30 kiloa kuukaudessa. Toinen pilottitehdas pystyi tuottamaan 2000 kg kuukaudessa. Nämä kaksi ensimmäistä pilottia toimivat eräperiaatteella, mutta kolmas pilotti oli jo ensimmäinen jatkuvatoiminen, ja sitä koeajettiin vain hetken. IV-typin miniatyyritehdas-konseptin rakentamiskulut ovat olleet noin luokkaa 2 miljoonaa euroa. Pilotti kuvaa oikean todellisen teollisen tuotantolaitoksen toimintaa. Tehdas mahdollistaa sekä ligniinin valmistuksen että hiilihydraattien ja kaikkien kemikaalien kierrätyksen tai talteenoton. Tehdas kykenee valmistamaan ligniiniä noin 3 tonnia vuodessa. Mahdollisesta seuraavasta tehtaasta tulisi rakentaa suurempi, jonka tuotantokapasiteetti olisi noin 20 – 30 tonnia vuodessa, ja jonka investointikulut olisivat kymmeniä miljoonia euroja. Tehdaspilottiin tulisi saada mukaan yrityksiä, jotka olisivat yhdessä valmiita hyödyntämään noin puolet sen tuottamasta kapasiteetista. Toinen puolisko varattaisiin uusille mukaan tuleville tahoille. (Kolppo 2012)

Nelostyyppin tehdasta ei ole varsinaisesti suunniteltu valmistamaan lignofenolia kaupalliseen tarkoitukseen, ja sen skaala on erittäin pieni (10 kg lignoselluloosaa päivässä). Tehdas on malli, jonka avulla on mahdollista muuntaa lignoselluloosa arvokkaiksi kemikaaleiksi (lignofenoleiksi ja sokereiksi) kvantitatiivisesti. Kun perustutkimus nelostyyppin tehtaassa on suoritettu, tavoitteena on rakentaa suuremman skaalan tehdas kaupallista tuotantoa ajatellen. Lignofenolin tuotantokustannusten arviointi on vaikeaa nelostyyppin tehtaassa, mutta suuremman mittakaavan tehtaassa puhtaan lignofenolin tuottaminen maksaa arviolta noin 5 – 10 € / kg. Lignoselluloosa erotellaan lignofenoleihin sekä vesiliukosiin sokereihin kvantitatiivisesti, eikä hukkaa synny. Lignofenolit saadaan eetteriliukoisina (20 %) ja sekä eetteriin ei-liukenevina (80%) osuuksina natiivista ligniinistä. Lignofenoleiden realistinen kaupallinen tuotanto on muutaman vuoden päässä tulevaisuudessa. (Funaoka 2012)

Alkuun tarve on erittäin puhtaille ligniinituotteille, myöhemmässä käytössä ja suuremmassa valmistuksessa jäljelle jääneitä hiilihydraatteja ei välttämättä tarvitse poistaa ko-

konaan. Tällöin tuotantoprosessista tulee edullisempi. Tuotantoprosessissa käytetään tällä hetkellä vahvoja liuottimia, joiden kierrätys kuitenkin onnistuu. Hajuhaittaa ei jää valmiiseen tuotteeseen. Liuotin pilkkoo alkuperäisestä ligniinistä 3-ulotteisuuden aiheuttavan sidoksen, osa kemikaaleista tarttuu valmistuksessa ligniiniin, ja ominaisuuksista riippuen erilaisten kemikaalien käyttö on mahdollista. Olosuhteita muuttamalla ligniini saadaan ristisilloittumaan, ja kun raaka-aine, kemikaali, sekä siihen käytetty happo valitaan oikein, voidaan näillä säätää ligniinin molekyylikokoa, hydrofiilisyyttä, hydrofobisuutta, virtausominaisuuksia sekä termoplastisuutta. Tuote saadaan myös kellastumattomaksi, täysin valkoiseksi. Etuna natiivissa ligniinissä on myös sen vähäinen energian tarve verrattuna teolliseen ligniiniin ja Tecnaron ligniinituotteisiin. Funaoka -ligniiniä voidaan valmistaa huoneen lämpötilassa kun taas teollisen ligniinin korkeat lämpötilat kuluttavat ligniinin reaktiivisuuden. Tecnaron ligniinituotteiden valmistus vaatii myös huomattavasti lisäenergiaa, mikä osittain aiheutuu siitä, että raaka-aineena on sellukeiton ”tuhoama” teollinen ligniini. Funaoka -ligniinin etuna on myös se, että sen käyttö hiilihydraattipohjaisten lujitekuitujen liima- ja matriisimateriaalina mahdollistaa muoviteollisuudesta jo entuudestaan tuttujen valmistusmenetelmien hyödyntämisen. Prosessin selluloosa voidaan hyödyntää esimerkiksi fermentaatiolla biopoltoaineeksi. Funaoka -ligniinin valmistus mahdollistaa siten puumateriaalin 100 % hyödyntämisen ja kierrätettävyyden. (Kolppo 2012)

Lignofenolia valmistettaessa sen raaka-aineella tulee olla riittävä suuri pinta-ala kemikaalien tarttumista varten. Puumateriaali pilkotaan komponenteikseen happohydrolyysillä, joka kuitenkin kondensoisi ligniinin käyttökelvottomaksi mustaksi jauheeksi. Näin ollen Funaoka prosessissa happohydrolyysiä edeltää puumateriaalin solvointi ligniinihakuisella kemikaalilla, jonka tavoitteena on ympäröidä ja suojella ligniini hapon haitallisilta vaikutuksilta puumateriaalin pilkkoutuessa komponenteikseen (ligniini ja hiilihydraatit). Erottava ligniinipolymeeri on lineaarinen ja linkittynyt toisiinsa aryylietteriseoksilla. Esimerkiksi sahanpuru voisi toimia raaka-aineena, mutta senkin partikkelikoko on saatava vielä pienemmäksi. Parhaita raaka-aineita olisivat kierrätyspaperi tai mekaaninen massa (esimerkiksi Myllykoskella mekaanisen massan tuotantolaitos). Toistaiseksi ongelmana on Myllykosken tehtaan suuri kapasiteetti nykyistä ligniinitarvetta ajatellen. Tutkimustarkoituksissa voidaan hyödyntää mekaanista massaa, pidemmällä aikavälillä on tarkoitus tehdä massa itse samassa paikassa. (Kolppo 2012)

Mitä pidempi toiminnallinen käyttöaika tuotteella on, sitä pienempi merkitys hävityskuluilla on. Ligniini sopii tuotteisiin, joiden elinkaari on lyhyt, jolloin on perusteltua rakentaa tuotteet kierrätettäviksi. Ligniini sopii myös hyvin pitkäänkin käytettäviin tuotteisiin. Etuna on, että komposiitit voidaan rakentaa kierrätettäviksi, jolloin komponenttien uudelleen käyttö mahdollistuu. Jotta matriisimateriaali saadaan välittämään siihen kohdistuva voima oikealla tavalla rakennetta lujittaville kuiduille, tulee lujitteen ja matriisin rajapinta saada mahdollisimman vahvaksi. Tässä ligniini on ideaalinen, koska se hiilihydraattipohjaisten lujitekuitujen luontaisena liima-aineena kykenee sitomaan lujitekuidut lujasti itseensä. Kun hydrofiilisten kuitujen matriisimateriaalina käytetään hydrofobisia muoveja, vaatii rajapinnan sidoksen muodostuminen kalliita kytKentäaineita, joissa tulee olla sekä hydrofobinen että hydrofiilinen pää lujan sidoksen mahdollistamiseksi. Ligniinin käyttö hiilihydraattikuitulujitteiden matriisimateriaalina mahdollistaa siten komposiittien valmistuksen tarvittaessa ilman kalliita kytKentäaineita. (Kolppo 2012)

Valmiin lignofenolin hintaluokka on noin 5-10 € / kg, puhtausasteesta riippuen. Kuluja aiheuttavat muun muassa kresolin kierrätys, joka on kallista. Osa kresolista tarttuu kontrolloidusti ligniiniin, mitä käytetään apuna ligniinin ominaisuuksien räätälöinnissä ajateltuun sovelluksiin sopivaksi. Näin ollen osa kresolista kuluu onnistuneessa Funaoka ligniinin valmistuksessa. (Kolppo 2012)

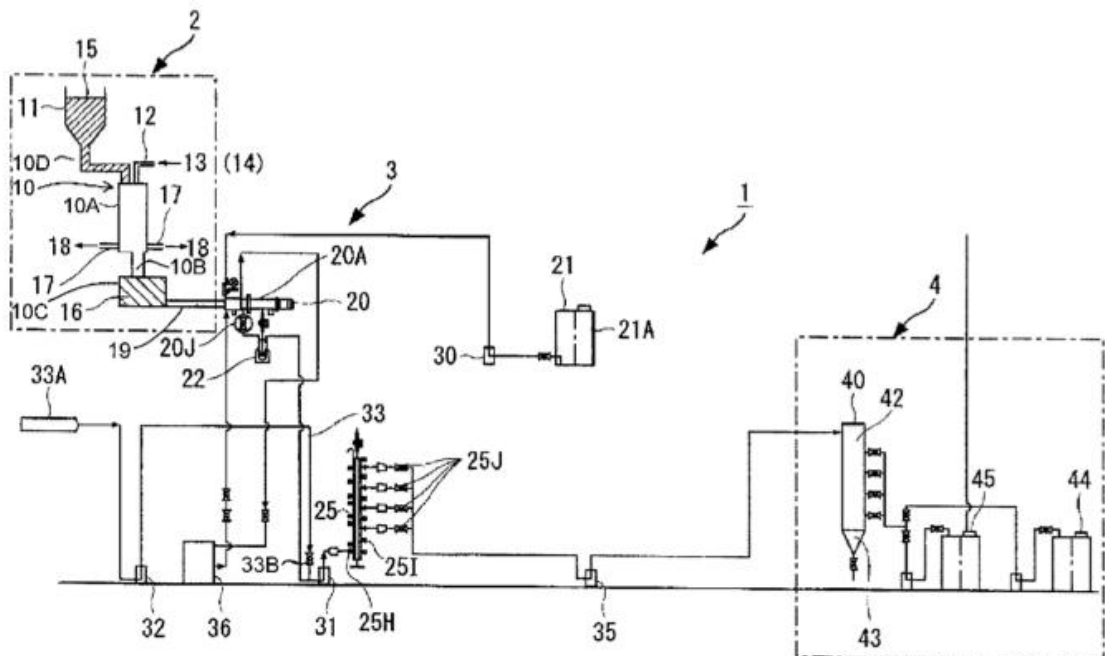
3.1.1 IV-tyyppin tehdas

Kuva 3 sekä Kuva 4 esittävät faasierotusmenetelmään pohjautuvaa IV –tyypin lignofenoli-tehdasta. Prosessikaavio on Funaokan patenttihakemuksesta vuodelta 2011, joka sisältää myös kuvauksen muunnosmenetelmästä, konsentroidun happokäsittely-yksikön, sekä happokäsittelymenetelmän, jolla ligniinijohdannaiset sekä hydrolyysi-hiilihydraatti saadaan valmistettua luontaisesta raaka-aineesta tehokkaasti ja jatkuvatoimisesti. (Funaoka 2011) Muut patentit kuvataan kappaleessa 3.3.

Kuva 3, osa 1 on faasierottelutehdaskokonaisuus, osa 2 on raaka-aineen esikäsittely-yksikkö ja osa 4 on keräysyksikkö. Osa 3 on konsentroidu happokäsittely-yksikkö, joka koostuu reaktio-osiosta (20) sekä sekoitus-uuttoyksiköstä (25). Fenoli-sorptioitu raaka-aine (16) saadaan tekemällä rasvanpoisto raaka-aineeseen (15) liuottimella (14). Sorptio tehdään, josta saadaan sekoitettu fenoliliuos, joka sisältää lignofenolijohdannaisia ja konsentroitua happoliuosta, joka sisältää hydrolyysi-selluloosaa. Reaktio-osio (20) sekottaa fenoli-sorptoidun raaka-aineen (16) ja konsentroidun hapon (21A), joka aiheuttaa selluloosan laajentumisen ja muuntaa ligniinin lignofenoliksi. Osa selluloosasta altistetaan hydrolyysille. Sekoitus-uuttoyksikkö (25) vastaanottaa käsitellyn liuoksen reaktio-osiolta (20) ja lisää fenolit uuttoa varten (33). Tämä aiheuttaa tasaisesti jakautuneen lignofenolin liukenemisen ja fenoleiden talteen oton. (Funaoka 2011)

Esikäsittely-yksikössä (Kuva 3, osa 2) osa 10 on sekoitus-kuivaussäiliö raaka-aineelle, kuten puuhiokkeelle, ruoholle tai sellulle. Osa 15 vastaanottaa myös sorptio-fenolit (13) kuten kresolin ja liuottimen (14), ja asetonin tai alkoholin, joka liuottaa ligniinin raaka-aineesta. Fenoli-sorptio raaka-aineella tarkoitetaan raaka-aineetta, jossa lignoselluloosakomposiitissa oleva ligniini on mahdollista liuottaa hapolla. Konsentroidussa happokäsittely-yksikössä (3) on vaakasuuntainen reaktio-osuus (20) ja pystysuuntainen sekoitus-uutto-osio (25). Reaktio-osio (2) vastaanottaa raaka-aineen (16) joka on tuotettu raaka-aineen esikäsittely-yksikössä (2), se myös vastaanottaa konsentroidun hapon (21A) joka on peräisin konsentroidun hapon varastoyksiköstä (21). Liuosta siirtävän pumpun avulla (30) raaka-aine reagoi konsentroiduun happoon. Sitten seos nestettä ja kiinteää ainetta laitetaan sekoitusosioon (25), jossa siihen lisätään fenoleita eri suuttimista (25H) talteenottoa varten (33). Keräysyksikössä (4) on neste-neste talteenottoerottelu (40). Tämä vastaanottaa sekoitetun liuoksen fenoliliuosta, fenolijohdannaisia, konsentroitua happoliuosta sekä selluloosa-hydrolysaattia, joka on puhdistettu konsentroidulla happokäsittelyllä. Seos laitetaan neste-neste erottimeen, jotta lignofenolijohdannainen ja konsentroitua happoa sisältävä selluloosa-hydrolysaatti voidaan erotella eri säiliöihin. (Funaoka 2011) Happo pilkkoo puun, jolloin solvatoitu ligniini pysyy koko ajan kresolissa (orgaaninen faasi), ja hiilihydraatit hydrolysoituvat happoliuokseen. Valmistettu ligniini taas liukenee etanoliin ja asetoniin, joten näitä liuottimia käytetään myös Funaoka ligniinin puhdistuksessa. (Kolppo 2012)

Jotta ligniinijohdannaista voidaan saada ligniiniä sisältävästä raaka-aineesta edellä kuvulla menetelmällä, on suotavaa, että ligniinijohdannaisten saantia, molekyyliainetta ja esimerkiksi sekoitettujen fenoleiden suhdetta voidaan hallita. Jotta ligniinijohdannaista ja hiilihyaattia voidaan tuottaa teollisuudelle sopivalla tavalla, vaaditaan sellainen faasierotuslaitteisto, joka voi tuottaa jatkuvatoimisesti taloudellisia ja tehokkaita reaktioita. Raaka-aine (ruoho, lehti tai havupuu), ligniinihakuinen solvatoiva kemikaali ja happo tulee valita käyttötarkoitusta ajatellen. Näin voidaan säätää ja räätälöidä eristyksen Funaoka ligniinin ominaisuudet ajateltuun käyttötarkoitukseen sopiviksi. Ligniinijohdannaisten ja fenolin kytkeytymisellä toisiinsa on suuri rooli prosessissa, ja patenttihakemuksessa esitetään laitekoonpano, jolla voidaan valmistaa jatkuvatoimisesti ligniiniä. Patenttihakemus keskittyy konsentroidun happokäsittely-yksikön kuvaamiseen. Menetelmän pohjalta on mahdollista tuottaa jatkuvatoimisesti hyödyllistä ligniinijohdannaista, kuten lignofenolia, sekä sokeria tavallisissa lämpötiloissa, energiaa säästämällä. (Funaoka 2011) Tarkemmin sen sisältö on liitteessä 1. Kappale 3.2 kuvaa esimerkin lignofenolin valmistuksesta.



Kuva 3. Faasierotukseen pohjautuvan lignofenolitehtaan prosessikaavio (Funaoka 2011)



Kuva 4. IV-tyyppin lignofenolitehtaan pilotti (Funaoka 2012)

3.2 Lignofenolin valmistusprosessin esimerkki

Alla on ote lignofenolin valmistusprosessiin liittyvästä patentista, joka pohjautuu Masa-mitsu Funaokan artikkeliin "Synthesis of Functional Lignophenol Derivative using a Natural Lignin Phenol Derivative-Concentrated Acid Two-Phase System Treatment Method". Patenttia on käytetty lähinnä kuvaamaan valmistuksessa tarvittavien kemikaalien määriä ja suhteita. Valmistusprosessin kuvauksen jälkeen valmistukseen käytettävien kemikaalien ja raaka-aineiden kustannuksia on arvioitu Alibaba.com sivustolta saatujen hintatietojen pohjalta. Käytettävien kemikaalien kierrätystä ja menekkiä ei ole arvioitu eikä huomioitu.

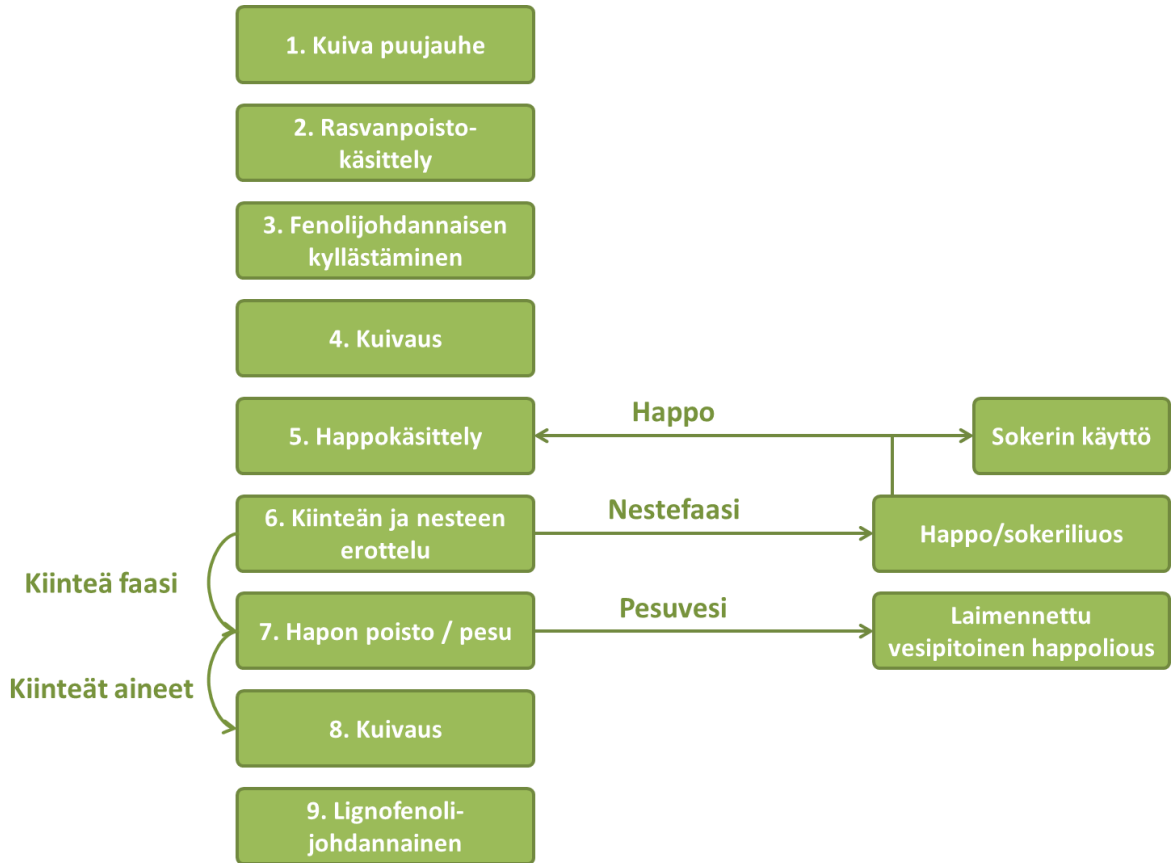
Valmistukseen on käytetty esimerkissä japaninsetriä. Japaninsetrilastuja murskattiin ja kuivattiin, jonka jälkeen ne hiottiin 0,2 – 2 mm jauheeksi, jota käytettiin raaka-aineena. 150 kg jauhetta laitettiin sekoittimeen (conical ribbon mixer dryer, Ribocone). Joukkoon sekoitettiin 1500 l asetonia ja sekoitusta jatkettiin 6 tuntia, jonka jälkeen seosta seisotettiin 24 tuntia. Tämän jälkeen 1000 l asetonia poistettiin, ja korvattiin puhtaalla uudella 1000 l asetonia, jota sekoitettiin 4 tuntia. Tämän jälkeen 1000 l asetonia poistettiin ja seos jossa oli 75 kiloa parakresolia ja 800 l asetonia lisättiin, jonka jälkeen sekoitusta jatkettiin 4 tuntia. 24 tunnin seisottamisen jälkeen painetta alennettiin ja jäljelle jäänyt asetonikuivattiin noin vuorokauden aikana. Tämä toteutettiin huoneen lämpötilassa ja jäljelle jäi noin 22,5 kg seosta. (Hayashi, Kamiya, Kondo 2007)

Tämä jäljelle jäänyt 22,5 kg laitettiin sekoitustankkiin, ja 72 %:sta rikkihappoa lisättiin 75 l ja seos lämmitettiin 30 celsiusasteeseen. Sekoitusta jatkettiin noin tunti. Tämän jälkeen seos eroteltiin sentrifugissa, ja 10 minuutin jälkeen lignofenoli erottui rikkihappo/sokeriliuoksesta (faasierottelu). Erottelun jälkeen nestemäinen rikkihappo/sokeriliuos poistettiin ja lignofenolijohdannainen kerättiin toiseen astiaan. 35 kiloa eroteltua lignofenolijohdannaisista siirrettiin murskauslaitteeseen (Highspeeder) ja noin 70 l vettä lisättiin. Murskauskäsittely suoritettiin ja kiinteä aine sekoitettiin veteen. Seos laskettiin linjasekoittimen läpi (Fine Flow Mill), jotta kiinteästä aineesta saatiin ultrahienoa ja partikkelikoko alle 0,1 millimetrin. Lopuksi seos sekoitettiin veteen, joten lopputuloksena oli 200 l seosta. Seosta suodatettiin imusuodatuslaitteistolla, jotta rikkihappo ja sokeriainekset saatiin poistettua kiinteästä aineesta. (Hayashi, Kamiya, Kondo 2007)

Sekoitusta jatkettiin 2 tuntia ja tämän jälkeen seos jätettiin seisomaan 24 tunnin ajaksi. Seuraavan päivänä lignofenolijohdannaisesta sisältävä kiinteä aines oli laskeutunut ja supernatantti poistettiin. Tämän jälkeen puhdasta vettä lisättiin ja toistettiin sekoitus. Näitä vaiheita toistetaan, ja noin 10 päivän kuluttua (5-7 kertaa) lignofenolijohdannaisesta ollaan saatu riittävässä määrin poistettua rikkihappo (kun seoksen pH on vähintään 5). Lopputuloksena saatiin 6,5 kg kuivaa lignofenolijohdannaisista. (Hayashi, Kamiya, Kondo 2009) Edellä kuvailun valmistusprosessin perusteella aineita tarvitaan seuraavan taulukon mukaisesti. Kuva 5 esittää samaisen valmistusprosessin.

Taulukko 1. Lignofenolin koevalmistusprosessin raaka-aineet ja kemikaalit

Japaninsetrijauhetta	150 kg	0 – 30 USD
Asetonia	3200 l	11200 – 12 800 USD
Parakresolia	75 kg	340 – 356 USD
Rikkihappoa (72 %)	75 l	10 – 30 USD
Vettä	1070-1470 l	1-5 USD
Yhteensä		11 551 – 13 221 USD



Kuva 5. Lignofenolin valmistusprosessi (Hayashi et al. 2007)

3.3 Lignofenoliin liittyvät patentit

Yhdysvalloissa Funaokalla on halussaan yhteensä 5 patenttia liittyen ligniiniin. Ne on lisätty alla (Taulukko 2). Näiden lisäksi tehdyt 2 patenttihakemusta on esitetty (Taulukko 3). Edellä mainittujen lisäksi Japanissa on esitetyt patentit (Taulukko 4). Patentit koskevat enimmäkseen osia ligniinijohdannaisien uusista prosessimenetelmistä, ligniinijohdannaisien kemiallisia rakenteita (US6632931, US6841660, US7323501). Edellä mainitut patentit sisältävät myös seuraavan kuvauksen "invention is molded products formed by molding fibrous, chip-like, or powdery substrate materials, characterized in that said molded products contain an arylcoumaran derivative". Patentti US7282636 kuvaa ligniinijohdannaisen hyödyntämistä puolijohdeanturin valonherkkydessä ja patenttinumero US7824577 kuvaa elektronisesti varaavaan ligniinijohdannaisesta sisältävän polyaniliinin (PANI) rakennetta. Patentit US7922912 ja US8012356 vuorostaan kuvaavat metallioksidien (titaanioksidi) hyödyntämistä ligniinijohdannaisen erotteluprosessissa. (Funaoka 2003, 2008; Aoyagi, Funaoka 2007, 2011; Aoyagi, Funaoka, Murakumo 2010)

Patenttihakemuksista numero US2011/0196136 käsittelee ligniinin faasierottelutehtaan jatkuvaa ja tehokkaampaa erotteluprosessia muihin verrattuna, etuina tavallinen lämpötila ja pienempi energiankulutus. (Funaoka, Mikame, Noda 2011)

Taulukko 2. Funaokan patentit Yhdysvalloissa

US8012356 US7922912	2011 & 2011. Method for separating and recovering lignin derivatives	Funaoka, Masamitsu (Tsu, JP) Aoyagi, Mitsuru (Tsu, JP)
US7824577	2010. Electrically conductive polyaniline composition, process for producing the same and polyaniline dopant	Funaoka, Masamitsu (Tsu, JP) Aoyagi, Mitsuru (Tsu, JP) Murakumo, Isao (Aichi, JP)
US7323501 US6841660	2008 & 2005. Lignin derivatives, molded products using the same and processes for making the same	Funaoka, Masamitsu (Tsu-shi, Mie-ken, JP)
US7282636	2007. Application of lignin derivatives to photoelectric transducer and photoelectrochemical cell	Funaoka, Masamitsu (Mie, JP) Aoyagi, Mitsuru (Mie, JP)
US6632931	2003. Lignin derivatives, moldings produced by using the derivative, and process for the preparation thereof	Funaoka, Masamitsu (Tsu, JP)

Taulukko 3. Funaokan patentihakemukset Yhdysvalloissa

US2011/0294928	2011. Polycarbonate resin composition	Nodera, Akio (Chiba, JP) Mukawa, Naosuke (Chiba, JP) Funaoka, Masamitsu (Tsu, JP)
US2011/0196136	2011. Concentrated acid treatment unit, concentrated acid treatment method, phase-separation system plant for botanical resource, and conversion method	Funaoka, Masamitsu (Mie, JP) Mikame, Keigo (Mie, JP) Noda, Hideo (Hyogo, JP)

Taulukko 4. Funaokan patentit Japanissa

JP2011042640	Method for controlling molecular weight of lignophenol derivative
JP2011001502	Purification of lignophenol derivative
JP2010095488	Method for isolating and refining lignophenolic derivative
JP2009221351	Method of processing polyphenol-based substance or phenol-based substance
JP2008285626	Rubber composition for tire and pneumatic tire using the same
JP2008274068	Lignophenol-poly(lactic acid) composite
JP2008266266	Apparatus for conversion of plant resources by phase separation
JP2008231213	Method for producing lignophenol and low-molecular-weight lignophenol obtained thereby
JP2008214231	Method for producing lignophenol
JP2008194656	Lignophenol-based absorbent and method for treating organic matter using the same
JP2006342270	Organic inorganic hybrid
JP2006341151	Separation and recovery method of lignin derivative
JP2006306946	Method for producing lignophenol-based composite molded article
JP2005305329	Absorbent for gold
JP2005126515	Polyurethane composition
JP2005081640	Surface treatment method of base material comprising lignocellulosic material
JP3654527 JP2004137347 JP2004115736	Method for producing phenol derivative of lignin
JP2005060590	Adhesive, woody composite material, method for producing woody composite material, and method for peeling adhesive
JP2004244367	Mammalian cytoprotective agent containing lignophenol derivative
JP2004244366	Anti-hiv agent containing lignin derivative
JP2004238539	Lignin-based crosslinked product and method for producing the same
JP2004224980	Phenol derivative and lignin derived cationic exchanger
JP2004224980	Lignophenol derivative and lignin derived cationic exchanger
JP2004123918	Glass composite material having lignin-base matrix
JP2004107386	Polyphenolic composition
JP2004075751	Composite material having lignin-based matrix
JP2003181863	Complexing of lignophenol derivative and molding material
JP2003175527	Lignophenol molding and its manufacturing method
JP2002344194	Electromagnetic wave shielding material and its manufacturing method
JP3299110 JP09278904	Lignophenol formed body, its production and treatment of lignophenol formed body
JP2002105746	Modified acetate fiber, method for producing the same, fiber laminate molded product and method for producing the same
JP2002105240	Cellulose composition containing lignophenol derivative
JP2001342353	Lignocellulose composition comprising lignophenol derivative and cellulose component
JP2001261839	Lignin-based recycled material
JP2001202987	Lead-acid battery
JP2001202963	Lead battery
JP2001131201	Method for conversion and separation of plant body constituent
JP2001064494	Polyester composition
JP2000072888	Lignophenol-based molding product, its production and treatment of lignophenol-based molding product

4 YHTEENVETO JA JOHTOPÄÄTÖKSET

Tyypiltään ligniini voidaan valmistettuna aineena jakaa karkeasti kahteen, teolliseen ligniiniin (kemiallisesti pienikokoiseksi hajotettu muoto) sekä luontaisen kaltaiseen ligniiniin (natiivi ligniini, reaktiivinen ligniini, Funaoka –ligniini, jossa polymeerikoko on suuri ja ensisijaisena tarkoituksena on ollut juuri ligniinin talteenotto mahdollisimman hyvälaatuisena ja hyödynnettävänä).

Karkeasti ottaen ligniinin sovellukset voidaan jakaa kolmeen: *polttoprosesseihin* (lyhyt aikaväli, alle 3 v), *kemikaaleihin ja lisäaineisiin* (keskipitkä aikaväli, 3 – 5 v) sekä *polymeerisovelluksiin* (pitkä aikaväli, yli 5 v). Tyypillisiä ongelmia ovat prosessi-integraation puuttuminen, valmistusprosessien skaalautuvuus ylöspäin sekä prosessien sopivuus vaihteleviin ligniini-laatuihin ja toisaalta homogeenisen ligniinin valmistus. Toisaalta ligniinin monimuotoisuus voidaan nähdä tulevaisuudessa potentiaalisena etuna, sillä valitsemalla sopivat kemikaalit ja sopiva valmistusprosessi voidaan tuottaa juuri tarkoitukseen soveltuvaa lopputuotetta. Tällä hetkellä olemassa olevaa tuotantoinfrastruktuuria ei löydy, jotta ligniiniä voitaisiin valmistaa oikeassa muodossa riittäviä määriä.

Nykyisellään ligniiniä hyödynnetään pääsääntöisesti voimanlähteenä ja polttoaineena sellunkeittoprosessissa. Muita sovelluksia ovat kemikaalien lisäaineet (esimerkiksi sidosaineet sekä notkeutus- ja saostusaineet) sekä bioenergiatuotanto. Vähemmistönä on muovi- ja polymeerisovellukset.

Tällä hetkellä Suomesta ei löydy tutkijoita, joilla olisi merkittävää pitkäaikaista osaamista luontaisen kaltaisen ligniinin valmistuksesta ja käytöstä. Aiheesta kiinnostuneita tutkijoita löytyy kyllä. Tällä hetkellä tuotanto on Suomessa laboratorioasteella. Ligniiniä on tosin jo hyödynnetty testimielessä komposiiteissa fenolihartsien korvikkeena sekä liimojen komponenttina teollisen ligniinin muodossa. Teollinen Funaoka -ligniinin tuotanto on kuitenkin vielä vuosien päässä. Noin kolmen vuoden sisällä on mahdollista esimerkiksi hemiseluloosatutkimukseen pohjautuen kehittää luontaisen ligniinin valmistukseen konseptitason suunnitelmat.

4.1 Liiketoimintamahdollisuudet

Houkuttavimpana vaihtoehtona nähdään polymeerisovellukset muovin raaka-aineena. Polttoainesovellus on toteutukseltaan helppoin ja sitä tehdäänkin nykypäivänä, mutta poltettaessa hyöty on vain kertakäyttöinen. Teolliselle ligniinille energiasovellus on varsin luonteva, ja puunjalostusteollisuus vie tätä voimakkaasti eteenpäin. Funktionaalista Funaoka ligniiniä ei ole järkevää hyödyntää polttoaineena. Yksittäisinä muovisovelluksina houkuttavimpia ovat tuotteet, joiden vaatimuksena ovat hyvät ominaisuudet (esimerkkinä elektroniikkateollisuuden kuoret), muut korkean arvon tuotteet (esimerkkinä huonekalut) ja myöhemmin tulevaisuudessa suuret määrät muovia kuluttava teollisuus (esimerkkinä jääkaapit).

Liikkeelle tulisi lähteä turvallisista sovelluksista, joiden mahdollisista korjaamisista tai vaihtamisista ei aiheudu suuria kustannuksia. Tässä mielessä rakennusteollisuus ei ole

toistaiseksi houkuttava vaihtoehto. Aluksi sovellusten tulisi keskittyä puumaisiin tuotteisiin, jotka valmistettaisiin uudella tavalla. Testivaiheessa kysyntää on erittäin puhtaalle raaka-aineelle, jonka valmistaminen on toisaalta taas kaikkein kalleinta.

Tällä hetkellä tuotantoa jarruttaa taloudellinen epävakaa tilanne, joka ei houkuttele yrityksiä osallistumaan mittaviin kehityshankkeisiin. Muun muassa autoteollisuus on kiinnostunut valmistamaan täysin kierrätettäviä autoja, mutta he ovat valmiita tulemaan mukaan vasta siinä vaiheessa, kun raaka-ainetta on riittävästi saatavilla. Tämä tilanne on useamman vuoden päässä tulevaisuudessa.

Nykyisellään Funaokan lignofenolitehdas (IV –tyyppi) kykenee tuottamaan lignofenolia noin 3 tonnia vuodessa. Tehdas on tyypiltään jatkuvatoiminen teollisen valmistuksen pienoismittakaavan tehdas, jonka investointi on ollut noin 2 miljoonaa euroa. Seuraavasta tehtaasta tulisi rakentaa suurempi, tuotantokapasiteetiltaan noin 20 – 30 tonnia vuodessa, jolloin investointikin olisi vastaavasti noin kymmenkertainen. Faasierottelutehtaan tulee kyetä tuottamaan jatkuvatoimisesti taloudellisia ja tehokkaita tuotteita, jotta tarvittavia ligniinijohdannaisia ja hiilihydraatteja voidaan tuottaa teollisuudelle sopivalla tavalla. Suuremman mittakaavan tehtaasta valmistettuna lignofenolin tuottaminen tulee maksamaan arviolta 5 – 10 euroa kilogrammaa kohden. Kustannuksia aiheuttaa valmistuksessa käytetyn kresolin kierrätys, joka on kallista. Toisaalta Funaoka -ligniinin etuna verrattuna teolliseen ligniiniin on valmistuksen vähäinen energiantarve, hyvät ominaisuudet lujitteen ja matriisin rajapinnassa sekä valmistettujen komposiittimateriaalien uudelleenkierrätettävyyden. Lignofenoleiden realistinen teollinen tuotanto on muutaman vuoden päässä tulevaisuudessa. Raaka-aineista parhaiten sopisivat kierrätyspaperi sekä mekaaninen massa, mutta myös sahanpuru voisi olla hyvä lähtökohta, kunhan se saadaan käsiteltyä siten, että sillä on riittävän suuri pinta-ala kemikaalien tarttumiseksi.

4.2 Ligniini –roadmap

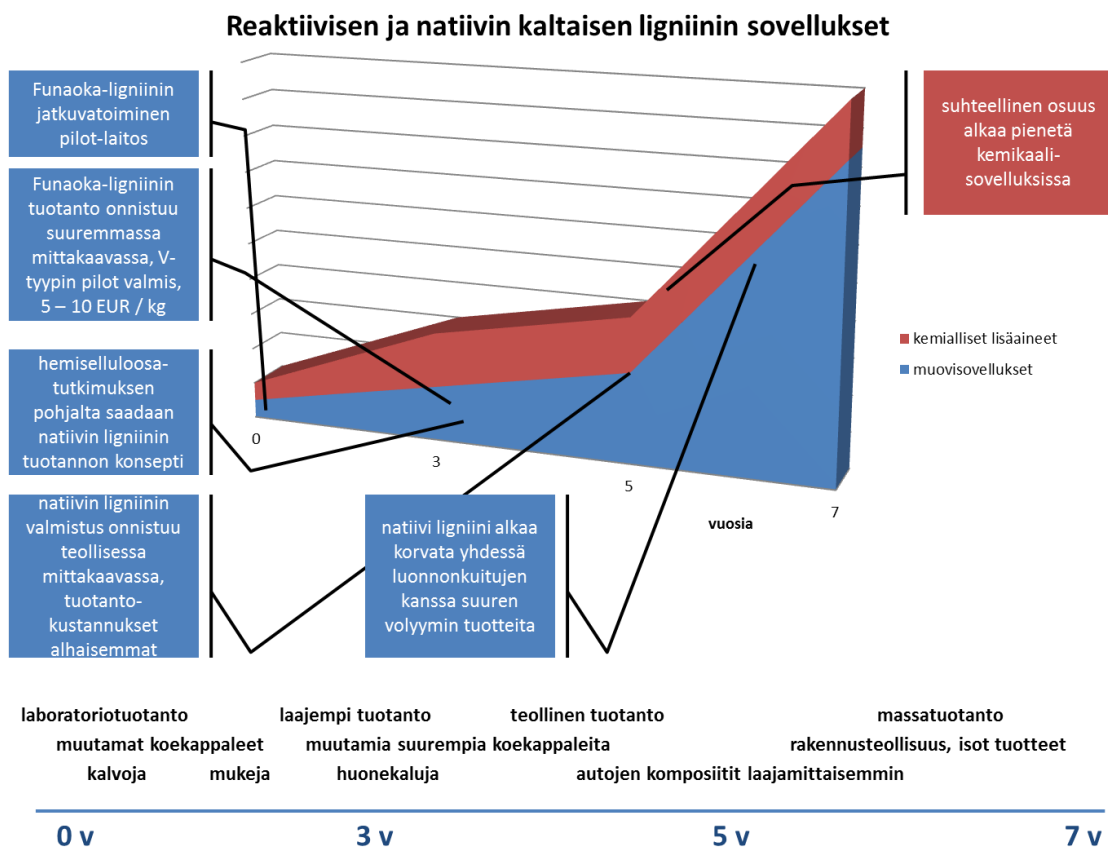
Tässä kappaleessa kuvataan sekä teollisen ligniinin (Kuva 7) sekä luontaisen ligniinin (Kuva 6) tulevaisuuden näkymiä seuraavan 7 vuoden aikana.

Luontaisen (natiivin) kaltaisen ligniinin voidaan odottaa pilot –projektien sekä koesarjojen yleistyvän noin kolmen vuoden kuluttua. Mikäli luontaisen kaltaisen ligniinin kilohintaa ei saada kohtuullisen alas (alle 2 EUR / kg), sen käyttö tulee rajoittumaan lähinnä erikoisvalmisteisiin, jossa käytetyltä materiaalilta vaaditaan erityisen hyviä ominaisuuksia, jolloin ligniinin hinnan osuus lopputuotteen muihin raaka-aineisiin ja komponentteihin nähden on verrattain pieni. Kyseeseen tulevat esimerkiksi elektroniikkateollisuuden kuoret, joskin niissä ongelmana voi esiintyä korkeat laatuvaatimukset, joita alkuun voi olla hankala täyttää. Kilohintaa voidaan laskea pudottamalla valmistettavan ligniinin puhtausastetta, sillä täysin puhdas ligniini ei ole tarpeen kaikissa sovellusalueissa, kuten suurempia kappaleita valmistettaessa. Toisaalta taas koekappaleiden tarve sekä testiajot tullaan aluksi toteuttamaan mahdollisimman puhtaalla ja hyvälaatuisella ligniinillä. Tällöin korkea hinta rajoittaa käyttöä suuremmissa sovelluksissa, kuten jääkaapeissa. Suurempia sovellusalueita voitaneen kuitenkin ennustaa nähtävän ainakin koemielessä 3 – 5 vuoden aikajännteellä. Kulutus tulee ensisijaisesti lisääntymään lyhyen elinkaaren sovelluksissa, joissa tuotteiden

kierrätettävyys katsotaan ensisijaisen tärkeäksi. Hyödyntämisen kemiallisina lisäaineina voidaan katsoa vähentyvän suhteessa muovisovelluksiin, kunhan muovisovelluksiin sopivan ligniinin tuotanto lisääntyy.

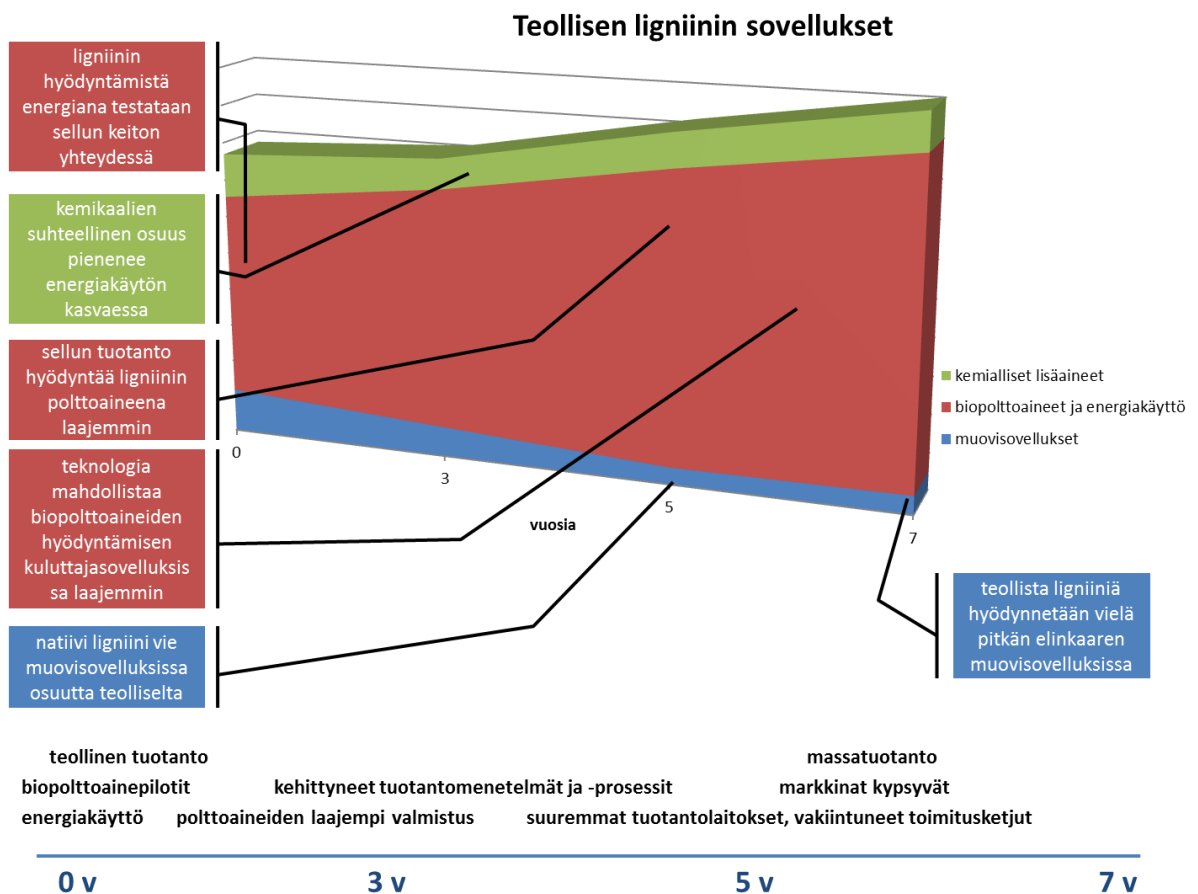
Muutoksia luontaisen kaltaisen ligniinin kasvun käyttöön voi aiheuttaa esimerkiksi muuttuva lainsäädäntö, joka rajoittaa valmistuksessa käytettävien kemikaalien käyttöä. Myrkyllisten kemikaalien käyttö jopa raaka-aineen saatetaan kieltää kokonaan. Tällöin mahdollinen käytettyjen myrkyllisten kemikaalien irtoaminen lopputuotteesta tulee selvittää perinpohjaisesti. Toisaalta mikäli taloudellinen epävakaa tilanne jatkuu pitkään, yksityisiä investointeja ei saada yrityspuolelta tutkimus- ja kehityshankkeisiin. Tämä osaltaan voi viivästyttää teknologian valmiutta laajamittaisempaan teolliseen tuotantoon, sillä julkisin varoin tehty tutkimus keskittyy yleensä yksityiskohtaisiin sovelluksiin, ei niinkään laajamittaisempaan prosessien ylöspäin skaalaukseen.

Funaoka –ligniinin jatkuvatoiminen pilot -laitos on käynnissä Japanissa tällä hetkellä, mutta suuremmissa mittakaavassa teollinen tuotanto onnistuu aikaisintaan muutaman vuoden kuluttua. Muita vaihtoehtoja luontaisen Funaoka –ligniinin tarjoavat muut luontaisen ja reaktiivisen ligniinin esitutkimusvaiheet kuten Helsingin Yliopistossa sekä Åbo Akademiassa tehty hemiselluloosatutkimus, ja Itä-Suomen Yliopistossa tehdyt koesarjat teollisella ligniinillä fenolihartsien korvikkeena. Täyteen kierrätettävyteen valmistuksen alkuvaiheessa ei tulla pääsemään, mutta prosessien kehittyessä talteen saadaan lähes kaikki valmistukseen käytettävät kemikaalit (pois lukien kemikaalit, joiden kuuluukin tarttua itse lopputuotteeseen).



Kuva 6. Reaktiivisen ja natiivin kaltaisen ligniinin sovellukset

Teollisten ligniinien hyödyntäminen tulee kasvamaan pääosin biopolttoaineiden hyödyntämisen osalta (ligniinin hyödyntäminen bioetanolin ja biodieselin lisäaineena sekä mustalipeästä erotetun ligniinien hyödyntäminen suoraan polttoaineena). Nykyisellään ligniiniä hyödynnetään mustalipeän yhteydessä sellunkeitossa energianlähteenä. Tällä hetkellä käytössä on joitakin testisovelluksia ligniinien erottamisesta mustalipeästä (LignoBoost) ja sen hyödyntämisestä biopolttoaineena bioenergian tuotantolaitoksissa. Jatkossa näiden sovellusten voidaan olettaa kasvavan prosessien kehittyessä ja tehostuessa sekä bioenergalaitosten yleistyessä, sekä kemikaalien hyödyntämisen suhteellisen osuuden pienentyvän. Myös kehitys kulkuneuvoissa mahdollistaa laajemman bioetanolin ja biodieselin hyödyntämisen, joka lisää kysyntää. Funaoka -ligniinin kehitys ja sen kierrätettävyys verrattuna teolliseen ligniiniin vaikuttavat teollisen ligniinin muovisovellusten hyödyntämisen suhteelliseen pienenemiseen kokonaiskäytöstä. Pitkän elinkaaren tuotteissa muovisovellukset ovat kuitenkin mahdollisia, sillä kierrätettävyys ei näissä tuotteissa ole niin kriittistä eikä tuo niin suuria etuja verraten lyhyen aikavälin tuotteisiin.



Kuva 7. Teollisen ligniinien sovellukset

KUVALUETTELO

Kuva 1. Ligniinin kemiallinen koostumus lähteen mukaan	1
Kuva 2. Ligniinin sovellukset	3
Kuva 3. Faasierotukseen pohjautuvan lignofenolitehtaan prosessikaavio (Funaoka 2011)	11
Kuva 4. IV-tyyppin lignofenolitehtaan pilotti (Funaoka 2012).....	12
Kuva 5. Lignofenolin valmistusprosessi (Hayashi et al. 2007)	14
Kuva 6. Reaktiivisen ja natiivin kaltaisen ligniinin sovellukset	18
Kuva 7. Teollisen ligniinin sovellukset.....	19

TAULUKKOLUETTELO

Taulukko 1. Lignofenolin koevalmistusprosessin raaka-aineet ja kemikaalit.....	13
Taulukko 2. Funaokan patentit Yhdysvalloissa	15
Taulukko 3. Funaokan patentihakemukset Yhdysvalloissa	15
Taulukko 4. Funaokan patetit Japanissa	15

LÄHDELUETTELO

Aoyagi, M. Funaoka, M. 2007. Application of lignin derivatives to photoelectric transducer and photoelectrochemical cell. United States Patent US 7282636.

Aoyagi, M. Funaoka, M. Murakumo, I. 2010. Electrically conductive polyaniline composition, process for producing the same and polyaniline dopant. United States Patent US 7824577.

Aoyagi, M. Funaoka, M. 2011. Method for separating and recovering lignin derivatives. United States Patent US 7922912. US 8012356.

Borregaard. 2012. Internet-sivut. Viitattu 13.1.2012. <http://www.lignotech.com/>

Funaoka, M. 2003. Lignin derivatives, moldings produced by using the derivative, and process for the preparation thereof. United States Patent US 6632931.

Funaoka, M. 2008. Lignin derivatives, molded products using the same and processes for making the same. United States Patent US 6841660. US 7323501.

Funaoka, M. Mikame, K. Noda, H. 2011. Concentrated acid treatment unit, concentrated acid treatment method, phase-separation system plant for botanical resource and conversion method. United States Patent Application Publication US 2011/0196136.

Funaoka, M. Mukawa, N. Nodera, A. 2011. Polycarbonate resin composition. United States Patent Application Publication US 2011/0294928.

Hayashi, H. Kamiya, I. Kondo, K. 2007. Method and apparatus for manufacturing lignophenol derivative. United States Patent Application Publication US 2007/0135611A2.

Holladay, J. Bozell, J. White, J. Johnson, D. 2007. Top Value-Added Chemicals from Biomass. Volume II – Results of Screening for Potential Candidates from Biorefinery Lignin. Pacific North West National Laboratory. Richland, WA: Battelle.

Holmbom, B. Åbo Akademi. Puhelinhaastattelu 14.2.2012, 14 min.

Kautto, J. 2008. Ligniinin erottaminen mustalipeästä. Kuitutekniikan laboratorio. Lappeenranta: Lappeenrannan teknillinen yliopisto.

Kolppo, K. Tampereen teknillinen yliopisto. Puhelinhaastattelu 1.1.2012, 36 min; 2.2.2012, 48 min ja 22.3.2012 39 min.

Masamitsu, F. Mie University. Sähköpostihaastattelu 7.2.2012.

Metso. 2012. New process extracts lignin from pulp mill black liquor: LignoBoost. Internet-sivut. Viitattu 13.1.2012. http://www.metso.com/pulpandpaper/recovery_boiler_prod.nsf/WebWID/WTB-090513-22575-6FE87?OpenDocument

MWV 2012. Internet-sivut. Viitattu 13.1.2012. <http://www.meadwestvaco.com/index.htm>

Northway Lignin Chemical 2012. Internet-sivut. Viitattu 13.1.2012. <http://www.duenorth.net/northway/>
Pappinen, A. Itä-Suomen Yliopisto. Puhelinhaastattelu 21.2.2012, 22 min.

Skrifvars, M. University of Borås. Puhelinhaastattelu 19.1.2012, 23 min.

Tecnaro. 2012. Internet-sivut. Viitattu 13.1.2012. <http://www.tecnaro.de/english/>

Vuorinen, T. 2008. Ligniinin biosynteesi, rakenne ja ominaisuudet [luentokalvot]. Puunjalostustekniikan osasto. Helsinki: Teknillinen korkeakoulu.

W. Glasser, R. Northey, T. Schultz. 1999. Lignin: Historical, Biological and Materials Perspectives. ACS Symposium Series 742.
