

Biojalostamo puuperäisen biomateriaalin tuottajana

Helsingin yliopisto

Matemaattis-luonnontieteellinen tiedekunta

Kemian laitos

Kemian opettajankoulutusyksikkö

Kandidaatintutkielma

Tekijä: Emmi Jeskanen

Pvm. 28.4.2014

Ohjaajat:

Timo Repo

Maija Aksela

Sisällysluettelo

1 Johdanto.....	1
2 Biojalostamo puun näkökulmasta	3
2.1 Biojalostamon tausta.....	3
2.2 Puu	4
2.2.1 Selluloosa.....	5
2.2.2 Hemiselluloosa.....	6
2.2.3 Ligniini	7
2.3 Biojalostamon toimintaperiaate.....	7
2.3.1 Kemialliset prosessit	8
2.3.2 Biokemialliset prosessit.....	9
2.3.3 Termokemialliset prosessit	9
2.3.4 Sellukuituun perustava biojalostamo	11
2.3.5 Biotuotteet – esimerkkinä hydroksimetyylifurfuraali	13
3 Biojalostamon ympäristövaikutukset verrattuna fossiilisiin polttoaineisiin	16
3.1 Biojalostus kestävän kehityksen näkökulmasta	16
3.2 Maankäyttö.....	17
3.3 Metsänkäyttö biojalostuksessa	19
3.4 Raaka-aineiden kuljetus	20
4 Yhteenveto.....	21
Lähteet.....	23

1 Johdanto

Tällä hetkellä energian sekä materiaalin tuotanto on maailmanlaajuisesti riippuvaista pääosin fossiilisista polttoaineista ja niiden jalostamisesta. Fossiilisten polttoaineiden polttaminen vaikuttaa ilmastoon, sillä se lisää kasvihuonekaasujen, kuten hiilidioksidin, metaanin ja typpidioksidin, päästöjä ilmakehään.¹ 2000-luvun alussa fossiiliset polttoaineet vastasivat jopa noin 95 % maapallon energian tarpeesta². Muutos on ollut nopeaa, sillä ennen teollisen vallankumouksen alkamista biomassasta dominoi maailman energianlähteenä. Biomassasta saatava energia on edelleen tärkeä erityisesti kehittyvissä maissa, joissa puuta käytetään laajasti ruoanlaittoon sekä lämmitykseen.³ Vuonna 2000 noin kolmasosa maailman ei-fossiilisista energialähteistä saatu primäärienergia oli peräisin biomassasta³.

Fossiiliset polttoainevarastot ovat loppumassa; kasvava ja rikastuva ihmispopulaatio vaatii yhä enemmän energiaa ja kulutustuotteita sekä jätteiden kierrätyksestä tulee yhä vaikeampaa ja kalliimpaa⁴. Maailma ei voi enää tukeutua pelkästään öljyjalouteen, vaan sähkön ja lämmön tuottamiseen on käytettävä uusiutuvia energialähteitä, kuten esimerkiksi tuuli-, aurinko- ja vesivoimaa^{1,4}. Biomassa on kuitenkin oletettavasti ainoa toteuttamiskelpoinen vaihtoehto korvaamaan fossiilisista lähteistä tuotettuja kemikaaleja ja liikennepolttoaineita, sillä biomassassa on fossiilisten polttoaineiden lisäksi ainoa käytettävissä oleva hiilirikas materiaalilähde maapallolla¹. Metsien biomassasta vastaa 89 % Maan kaikesta kasvillisuudesta, vaikka metsien ala on vain 9,5 % maapallon pinta-alasta. Tämän biomassan vuosituotanto vastaisi noin kaksi kertaa vuoden 1993 kokonaisenergiatarvetta, joka oli tuolloin 314 EJ.⁵ Lisäksi biomassassa on 100 % uusiutuva luonnonvara ja kasvin kaikki osat voidaan hyödyntää biojalostamossa^{4,5}.

Biojalostamo vastaa tämän päivän öljypohjaista jalostamoita. Erona näiden kahden välillä on, että biojalostamo käyttää lähtöaineenaan biomassaa, kuten puuta. Lisäksi biojalostamoissa käytetyt menetelmät ja tekniikat ovat erilaisia johtuen rakenteeltaan erilaisista lähtöaineista.⁶ Biojalostamo erottelee hyödynnettävän biomassan rakenneosat, kuten hiilihydraatit ja proteiinit, toisistaan ja muuttaa nämä korkea-arvoisemmiksi tuotteiksi, biopolttoaineiksi sekä kemikaaleiksi⁶. Biojalostamoilla on potentiaali korvata öljyjalostamoiden tuottamat fossiiliset polttoaineet sekä niiden jalostustuotteet, sillä tuotetut tuotteet ovat joko samoja tai toiminnaltaan vastaavia, mutta rakenteeltaan erilaisia yhdisteitä^{1,6}. Lisäksi biojalostamot voivat tuottaa uusia biotuotteita, jotka pystyvät korvaamaan öljypohjaiset tuotteet. Fossiilisten

polttoaineiden sijaan voidaan käyttää biojalostamon tuottamaa biopolttainetta, joka voi olla nestemäistä, kiinteätä tai kaasumaista.⁶ Biojalostamoiden kehittymisen ja lukumäärän kasvamisen suuntaan ajavat sekä valtakunnallisella, paikallisella että maailmanlaajuisella tasolla kolme tärkeää syytä: ilmastonmuutos, energiantuotannon turvaaminen sekä maaseutujen kehittäminen¹.

2 Biojalostamo puun näkökulmasta

2.1 Biojalostamon tausta

Ensimmäiset teolliset biojalostamot otettiin selluloosa- ja paperiteollisuuden käyttöön noin 140 vuotta sitten. Vasta hiljattain on kehitetty uuden tyyppisiä biojalostamoita maatalousteollisuuteen.⁷ Biojalostus tarkoittaa biomassan prosessointia kestävän kehityksen mukaisesti kaupallisesti käyttökelpoisiksi tuotteiksi ja energiaksi. Biojalostamo on laitos tai niiden verkosto, mikä yhdistää biomassan muuntamisprosessin sekä välineistön tuottaakseen biopolttoainetta, energiaa ja kemikaaleja. Biojalostamon toiminta vastaa öljyjalostamoaa, jossa maaöljystä tuotetaan monenlaisia polttoaineita, kemikaaleja ja muita tuotteita, kuten muoveja. Biojalostuskonsepti hyödyntää useita erilaisia tekniikoita erottaakseen toisistaan biomassalähteiden rakenneosat, kuten hiilihydraatit, valkuaisaineet ja triglyseridit. Saaduista raaka-aineista voidaan valmistaa jalostusarvoisia tuotteita, biopolttoaineita ja kemikaaleja.¹

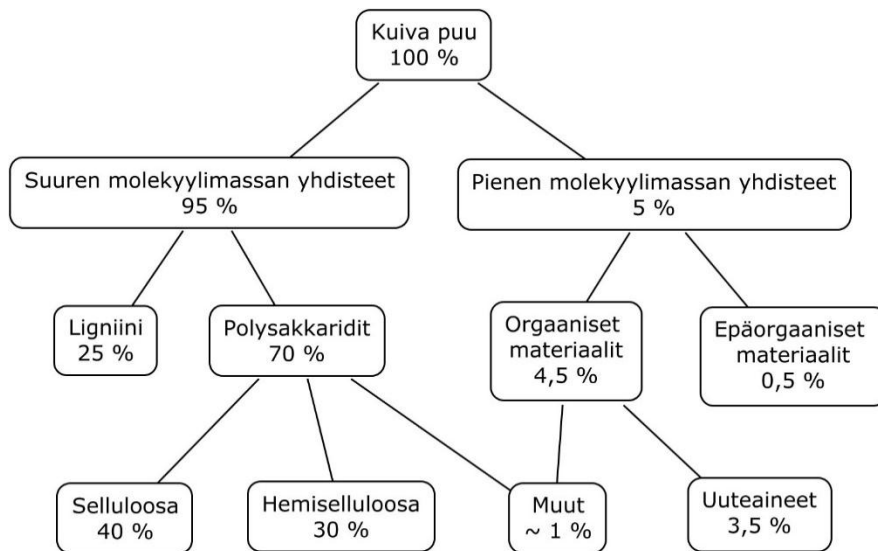
Tällä hetkellä biomassasta saatavat liikennepolttoaineet ovat niin sanottuja ensimmäisen ja toisen sukupolven biopolttoaineita. Ensimmäisen sukupolven biopolttoaineet valmistetaan sokerista, tärkkelyksestä, kasviöljyistä tai eläinrasvoista, mikä kilpailee ruoka- ja rehu tuotannon kanssa. Tämä on nostanut esiin eettisiä, ympäristöön liittyviä ja poliittisia ongelmakohtia, joihin toisen sukupolven biopolttoaineet ovat tarjonneet mielenkiintoa herättäneen vihreämmän vaihtoehdon. Toisen sukupolven biopolttoaineiden raaka-aineina käytetään maa- ja metsätalouden sekä teollisuuden ylijäämiä ja muita ei-syötäväksi kelpaavia viljelysatoja. Lisäksi toisen sukupolven biopolttoaineiden valmistamisessa voidaan hyödyntää koko kasvi, kun ensimmäisen sukupolven biopolttoaineet hyödyntävät vain tietyn osan kasvista, kuten jyvät tai siemenet.¹

Biojalostamot jaetaan kolmeen vaiheeseen perustuen niiden sopeutumiskykyyn käytettävän raaka-aineen suhteen, prosessointikykyyn sekä erilaisten tuotteiden tuottamiskykyyn. Ensimmäiseen vaiheen biojalostamo on lähes joustamaton kaikkien näiden kolmen suhteen. Edellisestä poiketen vaiheen II biojalostamo voi tuottaa useita erilaisia lopputuotteita.⁸ Vaiheen III biojalostamo kykenee hyödyntämään prosessissa monenlaisia raaka-aineita ja niiden sekoituksia tuottaakseen paljon erilaisia tuotteita eri prosessointimenetelmillä.^{8,9} Systemin joustavuus erityisesti raaka-aineissa on avainasemassa biojalostamoiden läpilyönnissä markkinoille.⁹

Tällä hetkellä tutkimus- ja kehitystyössä on kolme biojalostamosysteemiä. Ensimmäinen niistä hyödyntää raaka-aineenaan kaikki kasvinosat, kuten koko viljelykasvin tai maissin. Vihreä biojalostamo puolestaan käyttää tuoreita kasveja, kuten apilaa, ruohoa tai kehittymättömiä viljanjyviä. Kolmas kehityksen alla oleva on lignoselluloosaan perustuva biojalostamo, joka käyttää kuivaa raaka-ainetta, kuten esimerkiksi selluloosapitoista biomassaa ja jätteitä.¹⁰

2.2 Puu

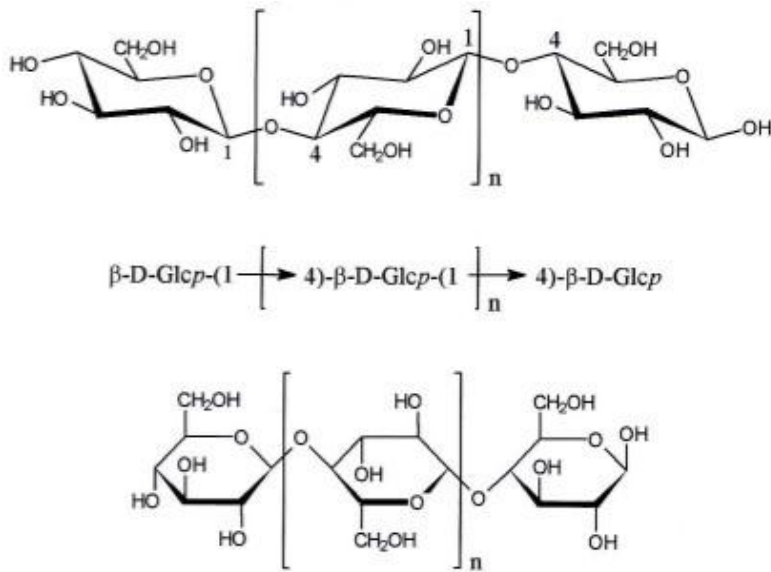
Puut ovat monivuotisia siemenkasveja (*Spermatophytae*), ja niistä suurin osa voidaan jakaa kahteen suurimpaan yleiskielellä tunnettuun alakaareen: lehtipuihin (*angiosperm*) ja havupuihin (*gymnosperms*).¹¹ Puun rakenteen kemiallinen koostumus (Kuva 1) vaihtelee eri puutyypin ja -lajien välillä¹². Rakenteen kolme suurinta rakenneosaa ovat selluloosa, hemiselluloosa ja ligniini¹³. Näiden makromolekyylien jakautuminen puuhun on epätasaista ja niiden konsentraatio vaihtelee puun eri osissa.¹¹ Lisäksi puun rakenteessa on 5 % muita ainesosia, kuten uuteaineita sekä orgaanisia- ja epäorgaanisia yhdisteitä^{11,13}.



Kuva 1. Puun rakenteen kemiallinen koostumus.¹²

2.2.1 Selluloosa

Selluloosa on glukoosiyksiköistä koostuva lineaarinen polysakkaridi, joka on putkilokasvien soluseinämän pääkomponentti^{13,14}. Selluloosa mahdollistaa kasvin rakenteen sekä lujittaa sitä¹⁵. Polymeeriketjun glukoosiyksiköt ovat β -D-glukopyranoosina ja linkittyvät toisiinsa (1 \rightarrow 4)-glykosidisidoksilla, mikä on esitetty kuvassa 2. Selluloosaketjujen rakenne on hyvin stabiili, sillä polymeeriketjut ovat orientoituneet samansuuntaisesti päällekkäin. Tällöin vuorovaikutukset ketjuun liittyneiden pyranoosirenkaiden välillä minimoituu. Selluloosan polymeroitumisaste DP vaihtelee 10000–15000 välillä, eikä selluloosa rakenteensa vuoksi liukene veteen.¹⁴



Kuva 2. Selluloosan rakenne esitettynä erilaisin kemiallisin rakennekaavoin.⁷ (Julkaistu tekijän luvalla.)

2.2.2 Hemiselluloosa

Hemiselluloosa on amorfinen aine, joka on muodostunut useista erilaisista sokeryyksiköistä¹³. Ketju on rakenteeltaan haarautunut ja se muodostuu heksooseista (D-glukoosi, D-mannoosi ja D-galaktoosi) sekä pentooseista (D-ksyloosi, L-arabinoosi ja D-arabinoosi) tai deoksiheksooseista (L-ramnoosi tai 6-deoksi-L-mannoosi ja harvinainen L-fukoosi tai 6-deoksi-L-galaktoosi). Lisäksi ketjussa on pieniä määriä uronihappoja.¹⁶

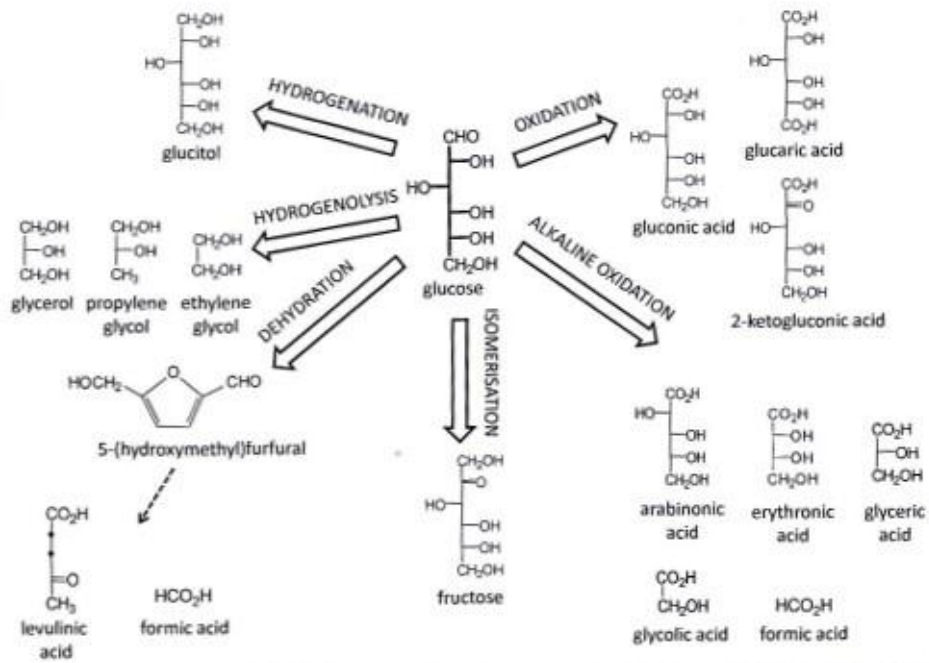
Hemiselluloosaketjut muodostavat vetysidoksia ja kovalenttisia sidoksia selluloosa- ja ligniiniketjujen kanssa. Korkean haaroittumisen vuoksi hemiselluloosa liukenee helposti veteen. Vesiliukoisuus vähenee kuitenkin osissa, joissa ketjun haaroittuminen on vähäistä, jolloin hemiselluloosa pystyy sitoutumaan tiukemmin selluloosaketjuun.¹⁷ Hemiselluloosaketju hajoaa selluloosaa herkemmin lämmön ja kemikaalien vaikutuksesta ja liukenee selluloosasta poiketen emäksiin. Tämä johtuu hemiselluloosaketjun vähäisestä kiteisyydestä sekä pienemmästä polymerisoitumisasteesta (DP, 100–200).¹⁶

2.2.3 Ligniini

Ligniini on amorfinen polymeeri, jonka propaanifenylyyksiköt eivät sitoudu toisiinsa systemaattisesti. Ligniiniketjuun sitoutuneiden funktionaalisten ryhmien osuudet vaihtelevat eri puolajien ja soluseinien välillä. Ligniinin rakenteen funktionaalsiin ryhmiin kuuluvat metoksi- ja fenoliryhmät sekä sivuketjujen terminaaliset aldehydiryhvät. Nämä rakenneosat kiinnittyvät toisiinsa, joko eetterisilloin tai kovalenttisin hiili-hiilidoksin. Ligniini on polymeerisilta ominaisuuksiltaan lämpömuovattava suuren molekyyli­massan materiaali, joka sitoo puun soluja toisiinsa ja antaa jäykkyyttä soluseinämän rakenteelle. Puun solukoissa oleva ligniini esiintyy liukenemattomassa muodossa, mutta rakenteesta eristetty ligniini liukenee helposti esimerkiksi asetoniin, dioksaaniin, tetrahydrofuraaniin (THF) tai dimetyyli­formamidiin (DMF).¹⁶

2.3 Biojalostamon toimintaperiaate

Biojalostamot voivat prosessoida puuta ja selluloosapitoisia materiaaleja käyttämällä biomassan muokkaamisessa kemiallisia, termokemiallisia, biokemiallisia tai mekaanisia menetelmiä^{1,7}. Hiilihydraattien (Kuva 3) arvellaan olevan vallitseva raaka-aine biojalostamoissa, joten tämän hetkinen kehitys- ja tutkimustyö keskittyy hiilihydraattien kemiallisiin tai biokemiallisiin erotusmenetelmiin. Ennen prosessointia biomassassa tavallisesti esikäsitellään hydrolyysin avulla, jotta polysakkaridit ja proteiinit pilkkoutuvat monosakkarideikseen, kuten selluloosa glukoosiksi, tai johdannaiskemikaaleikseen, kuten glukoosi levuliinihapoksi.^{6,7}



Kuva 3. Esimerkkejä erilaisista tuotteista, joita voidaan tuottaa käsittelemällä glukoosia kemiallisin menetelmin.⁷ (Julkaistu tekijän luvalla.)

2.3.1 Kemialliset prosessit

Kemiallisissa prosesseissa muokattavan lähtöaineen molekyyli rakenne muuttuu reaktion aikana. Transesterifikaatio on tällä hetkellä yleisin tapa tuottaa biodieseliä.⁶ Transesterifikaatiossa kasviöljyistä valmistetaan rasvahappojen metyyli- tai etyyliestereitä, eli biodieseliä. Muita biojalostamoissa käytettäviä kemiallisia prosesseja ovat muun muassa Fisher-Tropsch-menetelmä, hydraus ja katalyyttinen synteesi.^{6,18}

Biomassan muokkaamisessa yksi yleisimmistä kemiallisista prosesseista on hydrolyysi⁶. Hydrolyysissa monosakkaridien glykosididokset katkaistaan joko kemiallisesti happoja käyttämällä tai biokemiallisesti entsyymien avulla. Happokatalysoitu hydrolyysi voidaan tehdä joko konsentroidulla mineraalihapolla, kuten rikkihapolla (H_2SO_4) tai suolahapolla (HCl), matalissa lämpötiloissa tai laimealla happoliuoksella korkeissa lämpötiloissa. Selluloosa hydrolysoituu hitaasti ja reaktion aikana polymeeriketjuista pilkotut monosakkaridit muodostavat muita yhdisteitä, kuten furaaneja. Furaanit saattavat inhiboida myöhemmin seuraavaa käymisprosessia. Jotta puhdasta glukoosia saataisiin mahdollisimman paljon, happokäsittely tehdään usein kahdessa vaiheessa. Ensimmäiseksi tehdään mieto

käsittely, jolloin pääasiassa hemiselluloosa hydrolysoituu. Seuraavassa vaiheessa selluloosa muutetaan glukoosiksi, vaikkakin selluloosan täydellinen hydrolyysi on haasteellista.⁷

Entsyyttisessä hydrolyysissä valitaan entsyymeiksi sellulaaseja ja hemisellulaaseja, jotka ensisijaisesti rikkovat polysakkaridiketjujen β -(1 \rightarrow 4)-glykosididoksia. Entsyyttisellä hydrolyysillä saavutetaan melkein täydellinen hiilihydraattien pilkkoutuminen monosakkarideikseen. Lignoselluloosapitoiset raaka-aineet ovat kuitenkin melko vastustuskykyisiä entsyyttiselle hajotukselle ja reaktion konversationopeus on alhainen. Tästä syystä termokemiallinen käsittely ja raaka-aineen esikäsittely laimeassa happo- tai emäsluoksessa ovat yleensä tarpeen. Hydrolyysia seuraava yksittäisten komponenttien erottaminen toisistaan vaatii monimutkaisia erotustekniikoita. Tästä johtuen tärkein sokerien hyödyntämismenetelmä on käyminen.⁷

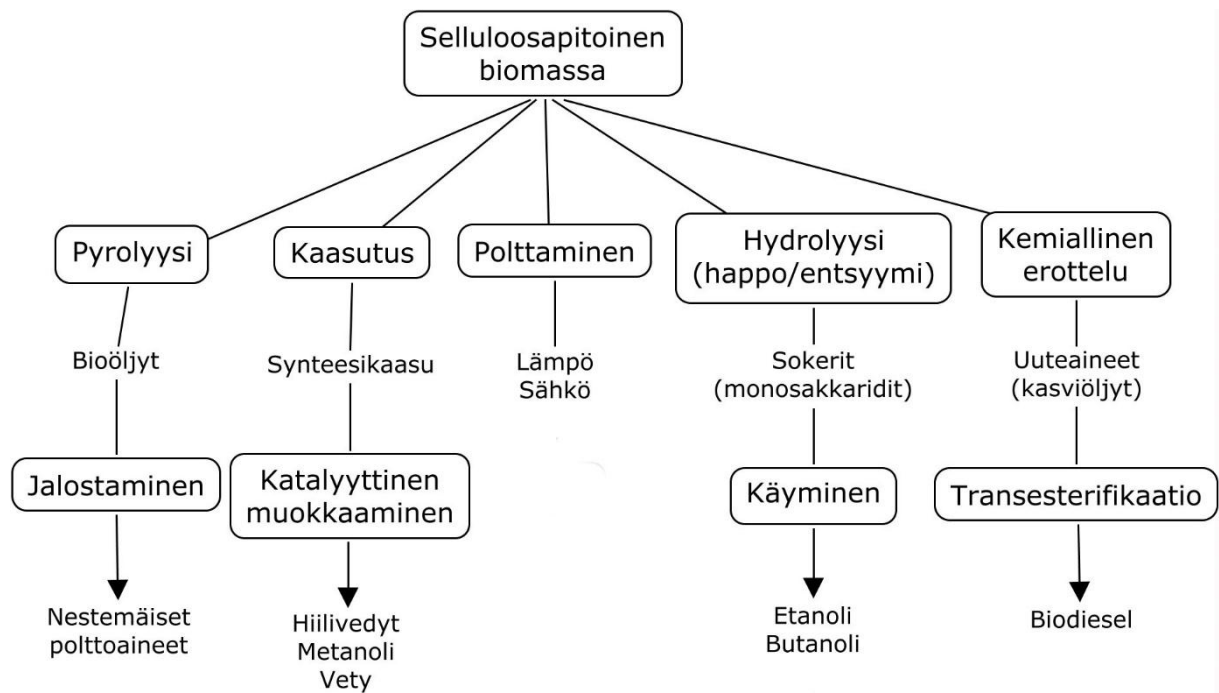
2.3.2 Biokemialliset prosessit

Biokemiallinen prosessi poikkeaa termokemiallisesta siten, että käytetyt lämpötilat ovat alhaisia ja reaktiot ovat nopeudeltaan hitaampia. Tavallisimpia menetelmiä ovat käyminen ja anaerobinen hajottaminen.¹ Käymisessä mikro-organismit ja/tai entsyymit tuottavat kasvualustastaan kemiallisia yhdisteitä, kuten orgaanisia happoja, antibiootteja tai alkoholeja^{1,7}. Anaerobisessa hajotuksessa bakteerit hajottavat biohajoavaa orgaanista materiaalia hapettomissa olosuhteissa lämpötilan vaihdella 30–65 °C:n välillä. Päätuotteena muodostuu biokaasua, joka on metaanin, hiilidioksidin sekä muiden epäpuhtauksien muodostama seoskaasu. Biokaasun metaaniosuus voidaan nostaa yli 97 %:iin ja sitä voidaan käyttää maakaasun korvikkeena.¹

2.3.3 Termokemialliset prosessit

Termokemialliset selluloosapitoisten materiaalien muuttamisprosessit tuottavat kaasuja, tiivistettäviä nesteitä ja kiinteitä tuotteita (puun tapauksessa hiiltä). Tuotteiden suhteelliset osuudet vaihtelevat riippuen pääsääntöisesti valitusta metodista ja vallitsevista reaktioolosuhteista.⁷ Tavallisin ja vanhin termokemiallinen tapa on suora biomassan polttaminen happirikkaassa ympäristössä. Suoran polttamisen avulla tuotetaan pääasiassa vain lämpöä. Kaksi muuta tärkeää termokemiallisista menetelmää ovat kaasutus ja pyrolyysi. Kaasutuksessa biomassaa pidetään olosuhteissa, joissa lämpötila on korkea (> 700 °C) ja

happitaso on alhainen.¹ Tällöin muodostuu pääasiassa N_2 , H_2O , CO , CO_2 , H_2 ja CH_4 kaasujen seos^{1,7}. Tätä synteesikaasua voidaan käyttää joko suoraan biopolttoaineena tai polttoaineiden kuten dimetyylieetterin tai isobuteenin valmistusprosessien kemiallisena välituotteena^{1,18}. Pyrolyysissä käytettävä lämpötila on 300–600 °C, ja happea ei ole ollenkaan läsnä.¹ Tällöin selluloosa hajoaa nopeasti tuottaen kevyitä, synteesikaasua muistuttavia kaasuja. Lisäksi muodostuu nestemäistä pyrolyysiöljyä eli bioöljyä sekä kiinteää jäännöshiiltä.^{1,19} Reaktion eri lopputuotteiden saanto vaihtelee riippuen reaktio-olosuhteista. Biojalostamon kannalta toivottavinta on maksimoida bioöljyn tuotanto, mikä tapahtuu liekkipyrolyysin avulla. Bioöljyn ja puuhiilen sekoitus soveltuu parhaiten polttoaineeksi sähkö- ja lämpövoimaloihin.¹ Kuvaan 4 on koottu selluloosapitoisen biomassan prosessointireittejä.



Kuva 4. Selluloosapitoisen biomassan pääasialliset prosessointireitit useiden energialähteiden tuottamiseksi.⁷

2.3.4 Sellukuituun perustava biojalostamo

Tällä hetkellä puusta suurin osa käytetään rakennustarvikkeina, paperin tuottamiseen sekä energian lähteenä polttamalla¹⁵. Yksinkertaisimmassa tapauksessa biojalostamo hyödyntää ainoassa prosessissaan vain yhdenlaista raaka-ainetta ja tuottaa siitä yhtä päätuotetta⁷. Esimerkiksi sellutehtaat käyttävät puuta raaka-aineenaan, josta erotetaan kuidut joko kemiallisin tai mekaanisin menetelmin¹⁵. Monimutkaisemmassa tapauksessa, kuten moderneissa selluloosatehtaissa, biojalostamo valmistaa useita erilaisia tuotteita. Raaka-aineena voidaan hyödyntää joko puuta tai muuta kuitupitoista materiaalia.⁷

Sellun valmistus viittaa prosesseihin, joissa puu tai jokin muu kuitupitoinen raaka-aine muutetaan tuotteeksi, jossa kuidut on erotettu toisistaan. Nämä termiset muutokset voidaan tehdä joko kemiallisesti tai mekaanisesti tai yhdistämällä näitä kahta käsittelyä. Kemiallinen sellun valmistus vastaa noin 70 % koko maailman tuotannosta ja tällä hetkellä noin 90 % näistä kemiallisista selluloosatehtaista käyttävät sulfaattimenetelmää.⁷ Taulukossa 1 on esitetty erilaisia kaupallisia valmistusmenetelmiä. Sulfaattimenetelmä on vallitseva, sillä menetelmällä on vähäiset puun laatu- ja puulajivaatimukset, nopea valmistamisaika ja tuotetun paperimassan lujuusominaisuudet ovat erinomaiset.⁷ Sulfaattimenetelmässä puulastuja keitetään NaOH:n ja Na₂S:n seoksessa, jolloin ligniini ja suurin osa hemiselluloosasta liukenevat nestemäiseen faasiin, jota kutsutaan mustalipeäksi¹⁵. Mustalipeä pestään paperimassasta ja se konsentroidaan höyrystimessä 65–80 % kiinteän aineen sisällöstä. Konsentroidu aines poltetaan sulatusuunissa keittokemikaalien talteen ottamiseksi ja energian tuottamiseksi.⁷

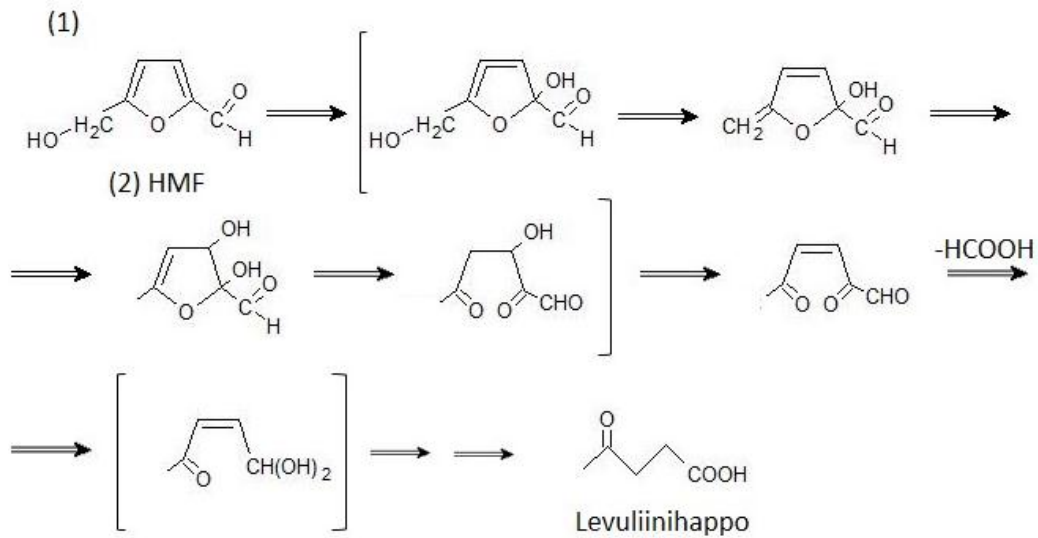
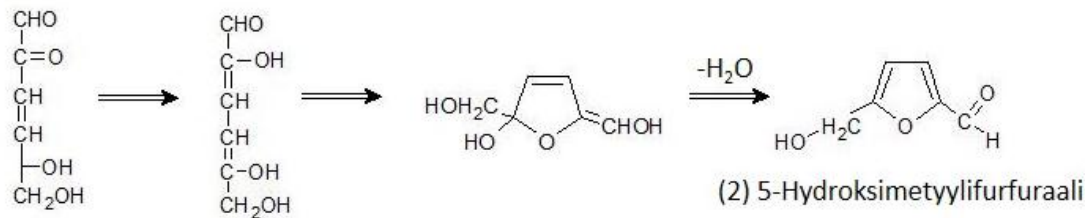
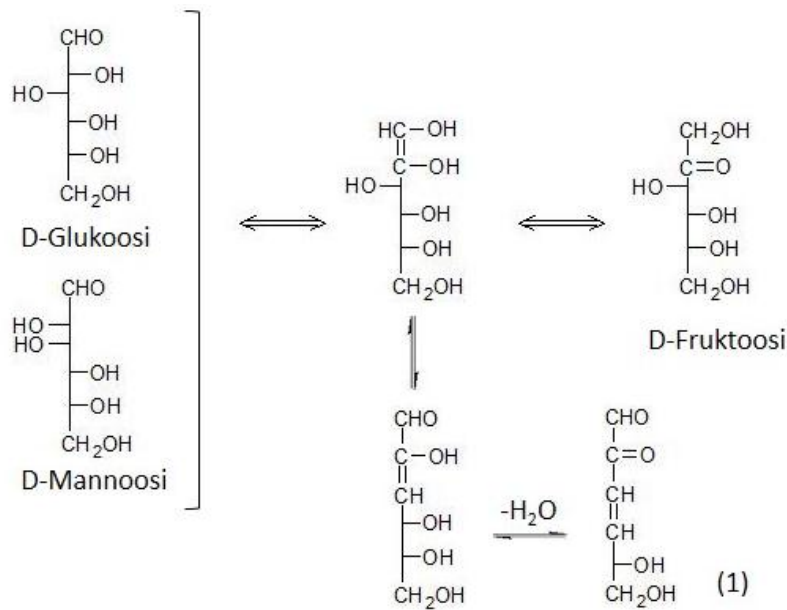
Method	Yield (% of wood)
Chemical pulping	35–60
Kraft	
Polysulphide kraft	
Pre-hydrolysis kraft	
Soda-anthraquinone (AQ)	
Acid sulphite	
Bisulphite	
AQ alkali sulphite	
Multistage sulphite	
Semichemical pulping	65–85
Neutral sulphite semichemical (NSSC)	
Soda	
Chemimechanical pulping	80–90
Chemithermomechanical (CTMP)	
Chemigroundwood (CGWP)	
Mechanical pulping	91–98
Thermomechanical (TMP)	
Refiner mechanical (RMP)	
Stone groundwood (SGWP)	
Pressure groundwood (PGWP)	

Taulukko 1. Selluloosatehtaissa käytettäviä kaupallisia sellun valmistusmenetelmiä.⁷
(Julkaistu tekijän luvalla.)

2.3.5 Biotuotteet – esimerkkinä hydroksimetyylifurfuraali

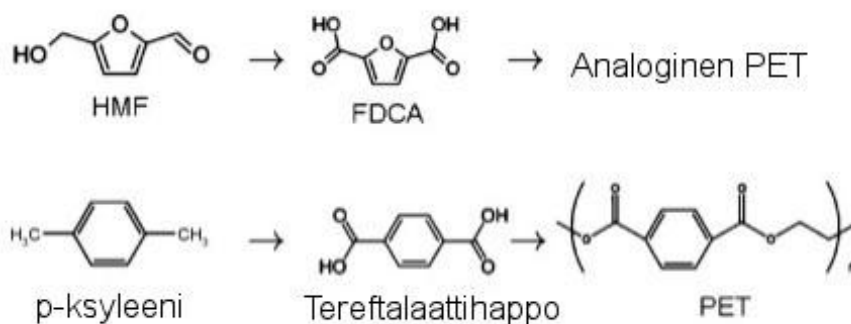
Biomassasta voidaan tuottaa käytännössä sama valikoima kemikaaleja kuin öljyjalostuksella, mutta kustannukset ovat korkeammat ja reaktioiden saannot jäävät pienemmiksi. Tulevaisuuden biojalostamoiden odotetaan kuitenkin perustuvan valikoimaan bioperäisiä kemikaaleja, joista voidaan johtaa muut hyödykkeet ja massakemikaalit. Biokemiallisten tuotteiden valmistuksessa tärkeimpänä uusiutuvana hiililähteenä oletetaan olevan biomassasta saatavat hiilihydraatit. Esimerkiksi hydrolyysissä polysakkaridiketjuista pilkotuista monosakkarideista voidaan tuottaa käymisen tai kemiallisen synteesin avulla peruskemikaaleja, joita voidaan käyttää rakenneosina lukuisten korkea-arvoisempien kemikaalien valmistuksessa. Vuonna 2004 USA:n energiaministeriö (US Department of Energy) listasi lupaavimmat biopohjaiset peruskemikaalit, jotta tutkimustyö keskittyisi kyseisiin molekyyliihin. Listaan kuuluu muun muassa levuliinihappo, fumaarihappo ja (S, R, R)-ksylitoli. Peruskemikaalien bioperäisyyden lisäksi tarkoituksena on lisätä vihreän kemian periaatteita noudattavaa toimintaa.¹

Levuliinihappo ($C_5H_8O_3$) tuotetaan C6-sokereista happokatalysoidun hydrolyysin avulla, ja korkean reaktiivisuutensa takia se voidaan helposti muuttaa johdannaiskemikaaleiksi^{1,6}. Korkea reaktiivisuus seuraa siitä, että levuliinihapossa on sekä ketonin karbonyyliryhmä että hapan karboksyyliiryhmä¹. Kuvassa 5 on esitetty levuliinihapon valmistaminen C6-sokereista. Prosessissa tarvittavat C6-sokerit tuotetaan hydrolysoimalla selluloosaa. C6-sokereista voidaan valmistaa hydroksimetyylifurfuraalia (HMF), josta saadaan tuotettua levuliinihappoa 50 % saannolla.⁶ Levuliinihaposta voidaan tuottaa muun muassa metyyli-tetrahydrofuraania (MTHF, biopolttoaine, jota voidaan sekoittaa bensiinin joukkoon), δ -aminolevuliinihappoa (DALA, kasvien torjunta-aine), difenoli-happoja (DA) sekä etyyli-levuliittia (EL, liikennebiopolttoaine, jota voidaan lisätä perinteisen dieselin joukkoon)^{1,6}.



Kuva 5. Levuliinihapon valmistaminen C6-sokereista.⁶

Levuliinihapon lisäksi hydroksimetyylifurfuraalista voidaan valmistaa useita muita kemikaaleja, kuten 2,5-furaanidikarboksylihappoa (FDCA). 2,5-furaanidikarboksylihappoa voidaan käyttää suoraan korvaamaan polyetylenitereftalaatin (PET) ja polybutyleenitereftalaatin (PBT) tuotannossa käytetty tereftalaattihappo. Tereftalaattihappo on öljypohjainen kemikaali, joka tuotetaan hapettamalla p-ksyleeniä (Kuva 6). Hydroksimetyylifurfuraali on yksi tulevaisuuden kärkikemikaaleista, sillä sen johdannaisia voidaan käyttää polttoaineina, mutta se pystyy myös korvaamaan öljypohjaisia rakenneosia polymeerituotannossa. Tämä on merkittävää, sillä polymeerituotanto on tällä hetkellä kemian teollisuuden suurin osa-alue.²⁰



Kuva 6. p-ksyleenin korvaaminen biopohjaisella hydroksimetyylifurfuraalilla (HMF).²⁰

Hydroksimetyylifurfuraalin tuotanto ei ole kuitenkaan vielä teollisella tasolla, sillä öljyn käyttöön suunnitellut jalostamot ja niiden tekniikka eivät sovellu biomassan hyödyntämiseen. HMF:n käyttö on lisäksi kalliimpaa kuin öljyn käyttö, mihin vaikuttaa lähtöaineena käytettävän fruktoosin hinta. Tutkimusten mukaan hydroksimetyylifurfuraalin valmistaminen maksaisi pienimmillään noin 0,21–0,24 \$/mol, josta fruktoosin osuus on melkein 90 %. Arvioidut kustannukset eivät ole kilpailukykyisiä p-ksyleenin hinnalle, joka oli keskimäärin 0,11 \$/mol vuosina 2008–2010. Tosin viime aikoina p-ksyleenin hinta on noussut suunnilleen 0,19 \$/mol. HMF:n hintaa voitaisiin laskea, jos fruktoosia saataisiin halvemmalla. Tämä olisi mahdollista, jos glukoosin isomerisaatio fruktoosiksi aiheuttaisi pienemmät kustannukset ja/tai käytettäisiin halvempia biomassalähteitä, kuten lignoselluloosapitoista biomassaa. Jos hintakehitys jatkuu samansuuntaisena, niin hydroksimetyylifurfuraalista tulee kilpailukykyinen tuote ja sen tuotantoprosessin kehittäminen teolliselle tasolle voi olla mahdollista.²⁰

3 Biojalostamon ympäristövaikutukset verrattuna fossiilisiin polttoaineisiin

3.1 Biojalostus kestävän kehityksen näkökulmasta

Vuonna 1987 Brundtlandin komissiossa esitetyn määritelmän mukaan kestävä kehitys tarkoittaa kehitystä, joka riittää tämän hetken tarpeisiin ilman, että tulevien sukupolvien pitäisi tehdä kompromisseja omien tarpeidensa tyydyttämiseksi^{21,22}. Jotta kestävä kehitys olisi mahdollista, täytyy tutkimustyön ja kehityksen löytää uusia keinoja hyödyntää uusiutuvia luonnonvaroja teollisessa tuotannossa⁹.

Kestävän kehityksen kannalta on tärkeää, että biojalostamon tuotteet pystyvät korvamaan fossiilisiin polttoaineisiin perustuvat tuotteet, jotka saadaan öljyjalostuksesta. Näillä tuotteilla tarkoitetaan sekä kemikaaleja että energialähteitä. Kemikaalien osalta se tarkoittaa, että käytetään fossiilisten polttoaineiden sijaan biomassaa samojen kemikaalien tai toiminnaltaan samankaltaisten, mutta rakenteeltaan erilaisten molekyylien tuottamiseksi. Energialähteiden osalta se tarkoittaa, että fossiiliset polttoaineet (pääasiassa bensiini, diesel, raakaöljy, kivihiili sekä maakaasu) tulisi korvata biomassaan perustuvilla biopolttoaineilla. Jotta tulevaisuus pohjautuisi kestäväan kehitykseen, biojalostamoiden toiminta tulisi perustua vihreän kemian periaatteisiin ja niissä käytettävän teknologian tulisi olla ympäristöystävällistä. Vihreän kemian periaatteiden tarkoitus on vähentää ympäristölle haitallisten ja myrkyllisten kemikaalien käyttöä tai tuottamista. Vihreä kemia huomioi tuotteen koko elämänsäkaaren, joten koko prosessin ajan energian käyttö tulisi minimoida, prosessissa tulisi käyttää turvallisia menetelmiä ja vaarallisten kemiakaalien käyttöä sekä tuotantoa tulisi välttää. Lopullisen tuotteen tulisi olla myrkytön, vaarattomiin kemikaaleihin hajoava sekä mahdollisimman vähän jätteitä aiheuttava.¹ Haasteena on esimerkiksi vähäinen tieto biopohjaisten yhdisteiden fysikaalisista ominaisuuksista, termodynamiikasta ja kinetiikasta. Lisäksi tavanomaiset öljyjalostamot ja niitä varten luotu tekniikka eivät ole sellaisenaan käyttökelpoisia biomassan prosessointiin.²⁰

3.2 Maankäyttö

Viljellyt pellot vastaavat 2,9 % maailman biomassaa tuottavasta alasta ja ne sitovat maanpäällisiin kasvinosiin 6,3 Gt hiiltä, mikä esitetään taulukossa 2⁵. Metsät vastaavat 9,5 % samasta alasta ja 30 % maapallon koko maamassasta, ja niiden tuottama biomassa sisältää hiiltä 33,26 Gt^{5,22}. Tämä käsittää 89 % kaikesta maailmassa tuotetusta biomassasta⁵.

	forests	savannahs	swamp and marsh	cultivated land	remaining terrestrial	marine
area (10 ⁶ km ²)	48.5	24.0	2.0	14	74.5	361
%	9.5	4.7	0.4	2.7	14.6	70.8
carbon production (Gt/year)	33.26	8.51	2.70	4.10	8.40	24.62
%	42.9	11.0	3.5	5.2	10.8	31.8
standing biomass carbon (Gt)	744	33.5	14.0	6.3	37.5	4.5
%	89.3	4.0	1.7	0.7	4.5	0.5

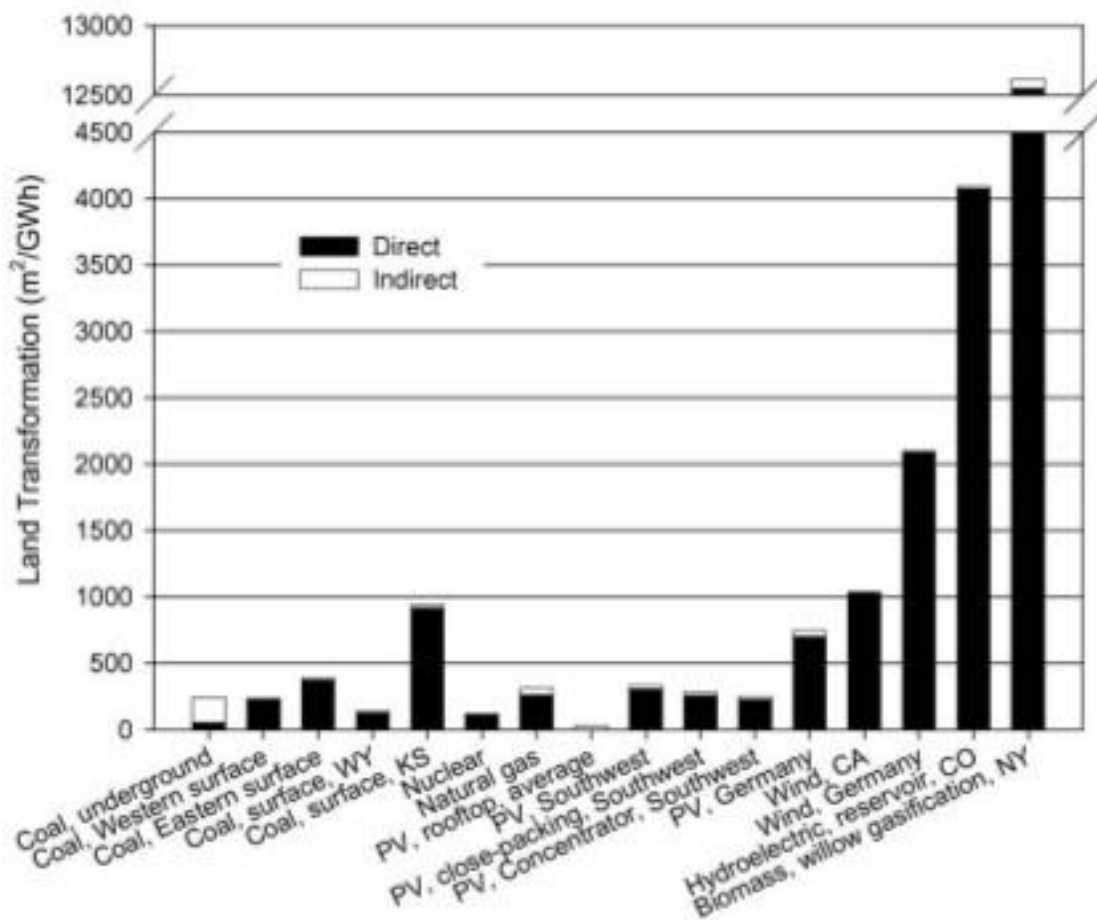
Taulukko 2. Maapallon tuottaman biomassan jakautuminen eri biotooppeihin⁵.

Käytettäessä biomassaa bioetanolin tai sähkön tuottamiseen tarvittavan maa-alan koko riippuu biomassan kasvunopeudesta. Biomassan kasvunopeuteen vaikuttavat maaperän laatu, ilmasto ja kasvatettava laji. Puuvartiset kasvit, esimerkkitapauksessa paju ja jalostettu poppeli, tuottavat suuremman biomassan maa-alayksikköä kohden verrattuna ruoaksi käytettyihin viljelykasveihin, kuten maissiin tai soijapapuun. Esimerkkitaapauksessa ei hyödynnetä viljelykasvien korjuujätteitä. Viljelykasvien muuttaminen bioetanoliksi on kuitenkin tehokkaampaa kuin puuvartisten kasvien käyttäminen sähkön tuottamiseen. Viljelykasveista tuotettu bioetanolisi sisältää 53–56 % biomassan energiasisällöstä kun taas sähkövoimala muuttaa biomassan sisältämästä energiämäärästä vain 23–37 % sähköksi.²³

Kivihiilen käyttö energianlähteenä aiheuttaa prosessien, kuten louhinnan ja sähkön tuottamisen, aikana suoria ja epäsuoria vaikutuksia käytetylle maaperälle (Kuva 7). Suoria vaikutuksia ovat esimerkiksi maaperän tuhoaminen ja kasvillisuuden hävittäminen. Vaarana ovat myös prosesseista ympäristöön levinneiden jäteveden ja saasteiden aiheuttamat maaperän happamoituminen, veden saastuminen sekä metsien kunnan huonontuminen. Fthenakisin ja Kimin esille tuoman tutkimuksen mukaan Pohjois-Amerikassa kivihiilitehdas tarvitsee maata 6-33 m² tuottaakseen yhden GWh:n. Laskelmissa on huomioitu prosessin kaikki vaiheet mukaan lukien jätteiden hävittämisen. Kivihiililouhoksen maaperän uudelleen käyttöön ottaminen vie suunnilleen 5 vuotta. Kuitenkin maaperän, erityisesti metsien, tuotantokyvyn ja alkuperäisen maiseman ennalleen palautumiseen kuluu noin 200–300 vuotta.²³

Ydinvoimala vaatii enemmän maa-alaa kuin kivihiihiloisuus, sillä tehtaalla ympärillä on eristettävä suuri alue mahdollisten onnettomuuksien varalle. Fthenakis ja Kim arvioivat ydinvoimajätteen hävittämisen vaativan noin 29 m²/GWh. Lisäksi on aina olemassa ydinvoimalaonnettomuuden mahdollisuus, joka muuttaa dramaattisesti ympäristöä, kun radioaktiivinen materiaali tuhoaa peruuttamattomasti maaperää, kuten Tšernobylin onnettomuudessa.²³

Maakaasun tapauksessa suora maa-alan käyttö on vähäisempää kuin kivihiihiloisuus. Tämä johtuu siitä, että maakaasun varastointiin ei tarvita suuria rakennelmia eikä päästöjen kontrolloimislaitteistoja tarvita.²³



Kuva 7. Polttoaineiden tuottamisesta aiheutuva vaikutus maaperän muuttumisen elämäntoimintaan 30 vuoden aikana.²³

3.3 Metsänkäyttö biojalostuksessa

Tärkein etu siirryttäessä öljypohjaisesta biojalostuksesta biomassapohjaiseen on raaka-aineen uusiutuvuus. Fossiilisten raaka-aineiden lähteet ovat keskittyneet tietyille alueille, kun taas biomassaa on paikallisesti saatavissa. Biojalostamoteollisuus voidaan ottaa käyttöön laajalla alalla, minkä myötä syntyy uusia työpaikkoja etenkin maaseuduille.⁶ Metsät kuluttavat hiilidioksidia kasvien kasvaessa, mutta metsien istutus ja hoito, biomassan muuttaminen biotuotteiksi sekä biotuotteiden hyödyntäminen ja hajottaminen tuottavat hiilidioksidia. Metsän hyödyntäminen on hiilineutraalia, kun metsän tila saavuttaa tasapainon, eli metsän elämänsykli on 80 vuotta. Fossiilisten polttoaineiden käyttö aiheuttaa puolestaan pysyvän hiiliepätasapainon. Metsän maksimaalinen kestävä biomassan tuotantonopeus on sama kuin korjatun sadon kasvunopeus.²⁴ Vuodenaikojen vaihtelu tulee kuitenkin huomioida metsien hyödyntämisessä, sillä biomassaa ei voida kerätä ympäri vuoden¹. Taulukkoon 3 on koottu eri ekosysteemityypeille arvioituja uusiutumisenopeuksia.

Ekosysteemi	Aika (vuosi)
Viljelyskelpoinen maa, pioneerikasvillisuus	< 5
Vähälajiset niityt, hakkuuvalmis pioneerikasvillisuus	5–25
Vähälajiset kehittymättömät pensaikot, oligotrofinen kasvillisuus, runsaslajiset marskimaat, niityt, kedot sekä kanervikot	25–50
Runsaslajiset metsät, pensaikot	50–200
Kehittymättömät turvesuot, vanhat kedot sekä kanervikot	200–1000
Hakkuuvalmiit kedot, vanhat metsät	1000–10000

Taulukko 3. Eri ekosysteemityypeille arvioitu uusiutumiseen kuluva aika.²³

Puun tuotannon lisääminen nykyisissä metsissä merkitsisi laajaa biomassan lähdettä tulevaisuudessa. Nykyisten istutusmetsien odotetaan kasvavan vuoden 2005 190 miljoonasta hehtaarista 443 miljoonaan hehtaariin vuoteen 2020 mennessä. Kaikki näistä istutusmetsistä ei olisi teollisessa käytössä, mutta paperi- ja puutuotteiden valiokunta (The Advisory Committee on Sustainable Forest-based Industries, ACSFI) on arvioinut metsien tuottavan puuta 1,8 miljardia m³ vuosittain vuoteen 2020 mennessä. Tämä määrä kattaisi nykyisen teollisen puun käytön. Metsissä on valtava potentiaali myös biojalostamoiden kannalta. Jos oletetaan, että kolmasosa kokonaisakasvun tuotannosta (0,8 miljardia m³/vuosi) käytettäisiin biojalostamoissa, niin vuosittainen määrä olisi 270 miljoonaa m³/a.²²

3.4 Raaka-aineiden kuljetus

Hakkuujätteistä tehdyn hakkeen sadonkorjuun, pilkkomisen ja kuljetuksen kustannukset vaihtelevat riippuen biomassan määrästä maa-alaa kohden sekä raaka-aineen korjuuseen ja kuljetukseen kuluvista kuluista. Itä-Euroopassa lastun sadonkorjuun, pilkkomisen ja kuljetuksen kustannukset vaihtelevat 20–25 €/m³. Länsi-Euroopassa kulut ovat hieman korkeammat (30–35 €/m³) johtuen kalliimmista työvoima- ja polttoainekustannuksista. Lastujen hinta nousee 7-10 €/m³ käytettäessä halkaisijaltaan pienempiä puita, sillä hintaa lisää puiden kaato- ja niputuskustannukset. Tällä hetkellä esimerkiksi Suomessa hakkuujätteistä tehty puulastu maksaa tyypillisesti 30–40 €/m³, joka vastaa energiantuotannossa 15–20 €/MWh. Hakkuujätteistä tehty puulastu on hinnaltaan kilpailukykyinen polttoaine, kun taas pieni runkoisista puista tehty puulastu tulee subventoida.²² Yhdysvalloissa on arvioitu, että lignoselluloosapitoisen biomassan hinta vaihtelee 12–24 \$/barreli (muutettuna öljyn kanssa vertailukelpoiseksi), kun raakaöljy puolestaan maksoi vuoden 2008 alussa yli 100 \$/barreli¹⁷.

4 Yhteenveto

Uusiutumattomien resurssien väheneminen, fossiilisten polttoaineiden hintojen kohoaminen ja huoli ympäristöstä pakottavat etsimään uusia keinoja tuottaa energiaa, erityisesti uusiutuvista luonnonvaroista⁶. Lisäksi lainsäädännöllä ja yhteisillä sopimuksilla on suuri vaikutus kehityksen suuntaan, kuten esimerkiksi EU:n vuosina 2008–2009 tekemällä 20–20–20 - tavoitteella. Tämän päätöksen tarkoituksena on vähentää kasvihuonekaasupäästöjä ja lisätä uusiutuvan energian määrää fossiilisten polttoaineiden kustannuksella.²⁵ Esimerkiksi biopolttoaineiden polttamisesta syntyy vähemmän kaasuhuonekaasuja kuin fossiilisista polttoaineista, kun käytetty biomassa on täysin uusiutuvaan. Biopolttoaineet eivät voi kuitenkaan yksin vastata kasvavaan energiatarpeeseen.⁵ Jos 100 % maapallon viljellystä maissi-, sokeriruoko-, soija- ja palmuöljysadosta käytettäisiin nestemäisten polttoaineiden tuottamiseen nykYTEKNIKALLA, niin se vastaisi noin 3 % maailman fossiilisista polttoaineista saadusta primäärienergiasta. Nettoenergiasta se vastaisi 1,2 %, kun saadusta energiamäärästä on vähennetty polttoaineen tuottamiseen kulunut energian määrä.³

Tulevaisuudessa biomassa ja biojalostamot ovat avainasemassa kestäväen kehityksen mukaisessa ruoka-, rehu- materiaali-, kemikaali-, hyödyke- sekä polttoainetuotannossa.¹⁰ Jo tällä hetkellä biojalostamosysteemin kasvihuonekaasupäästöt ovat 89 % pienemmät ja fossiilisen energian tarve on 95,6 % pienempi kuin vastaavan fossiilipohjaisen jalostamon, tuottaessa sama määrä tuotteita ja palveluita⁶.

Metsissä on vielä paljon hyödyntämätöntä biomassaa, eikä metsän käytön laajentaminen kilpaile ruoantuotannon kanssa toisin kuin biodieselin ja -etanolin valmistaminen. Metsän käytön laajentaminen saattaa myös vähentää ensimmäisen sukupolven polttoaineiden kysyntää, mikä puolestaan voi vaikuttaa vähentävästi maanviljelijöiden halukkuuteen viljellä kasveja pelkästään polttoainetta varten. Tällä hetkellä on ollut ongelmana, että maanviljelijät ovat kasvattaneet ruoan sijaan mieluummin polttoaineen raaka-aineeksi kelpaavia kasveja korkeamman hinnan toivossa.⁵

Tulevaisuudessa metsistä saatavalla biomassalla voidaan korvata fossiilisista raaka-aineista saatavia tuotteita kuten kemikaaleja, energianlähteitä ja hyödykkeitä. Tosin tällä hetkellä kehitys on vasta alussa, ja esimerkiksi metsän kaataminen, hakkuun kerääminen ja kuljetus kuluttavat fossiilisia polttoaineita.⁵ Muuttuvat olosuhteet vaativat ihmisen sopeutumista, ja metsä on yksi niistä sopeutumiskeinoista. Jotta myöhemmin ei tarvitse korjata nyt tehtyjä

virheitä, tulee metsän käytön noudattaa alusta alkaen kestävän kehityksen mukaista toimintaa. Lisäksi ihmisten tietoisuutta ilmastomuutoksesta ja sen aiheuttamista seurauksista tulisi lisätä, jotta yleinen mielipide tukisi biotuotteiden käytön lisäämistä. Tällöin tutkimus- ja kehitystyö voisivat kasvaa ja biotuotteiden jalostusteknologia kehittyä, jolloin myös biotuotteita tulisi laajemmin ihmisten hyödynnettäviksi. Elääkseen ihmisillä on tarpeita, jotka johtavat kysyntään, ja kestävän kehityksen kannalta on tärkeää, että biojalostusteollisuus pystyy vastaamaan tähän kysyntään.

Lähteet

1. Cherubini, F. *Energy Convers. Manag.* 2010, 51, 1412–1421.
2. Chow, J.; Kopp, R. J.; Portney, P. R. *Science* 2003, 302, 1528–1531.
3. Field, C. B.; Campbell, J. E.; Lobell, D. B. *Trends Ecol. Evol.* 2008, 23, 65–72.
4. Octave, S.; Thomas, D. *Biochimie* 2009, 91, 659–664.
5. Petrou, E. C.; Pappis, C. P. *Energy & Fuels* 2009, 23, 1055–1066.
6. Cherubini, F.; Jungmeier, G. In *Energy Recovery*; DuBois, E.; Mercier, A., Eds.; Nova Science Publishers, Inc: New York, 2009.
7. Alén, R. *Papermaking science and technology, Book 20, Biorefining of Forest Resources*; Finnish Paper Engineers' Association: Porvoo, 2011, s. 57–83.
8. Fernando, S.; Adhikari, S.; Chandrapal, C.; Murali, N. *Energy & Fuels* 2006, 20, 1727–1737.
9. Kamm, B.; Kamm, M. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 2004, 64, 137–145.
10. Kamm, B.; Kamm, M. *Chem. Biochem. Eng. Q.* 2004, 18, 1–6.
11. Viite 7, s. 18–19.
12. Viite 7, s. 30–31.
13. Moshkelani, M.; Marinova, M.; Perrier, M.; Paris, J. *Appl. Therm. Eng.* 2013, 50, 1427–1436.
14. Viite 7, s. 310–312.
15. Amidon, T. E.; Liu, S. *Biotechnol. Adv.* 2009, 27, 542–550.
16. Viite 7, s. 40–45.
17. Tunc, M. S.; van Heiningen, A. R. P. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2008, 47, 7031–7037.
18. Naik, S. N.; Goud, V. V.; Rout, P. K.; Dalai, A. K. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2010, 14, 578–597.
19. Sun, Y.; Cheng, J. *Bioresour. Technol.* 2002, 83, 1–11.

20. Torres, a. I.; Tsapatsis, M.; Daoutidis, P. *Comput. Chem. Eng.* 2012, 42, 130–137.
21. United Nations, *Report of the World Commission on Environment and Development: Our Common Future*, pdf, 1987. <http://conspect.nl/pdf/Our_Common_Future-Brundtland_Report_1987.pdf>, 23.3.2014.
22. Viite 7, s. 117–126.
23. Fthenakis, V.; Kim, H. C. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2009, 13, 1465–1474.
24. Liu, S.; Lu, H.; Hu, R.; Shupe, A.; Lin, L.; Liang, B. *Biotechnol. Adv.* 2012, 30, 785–810.
25. *Euroopan unionin ilmastopoliitikka*, www-sivustossa Ilmasto.org. <<http://ilmasto.org/ilmastonmuutos/ilmastopoliitikka/euroopan-unionin-ilmastopoliitikka>>, 27.3.2014.