



Osaamista
ja oivallusta
tulevaisuuden
tekemiseen

[Riikka Lepistö](#)

Suberiinirasvahappojen talteenottome- netelmät koivun tuohesta ja prosessin scale-up

[Metropolia Ammattikorkeakoulu](#)

[Insinööri \(AMK\)](#)

[Bio- ja kemiantekniikka](#)

[Insinöörityö](#)

19.3.2021

Tekijä Otsikko	Riikka Lepistö Suberiinirasvahappojen talteenottomenetelmät koivun tuosta ja prosessin scale-up
Sivumäärä Aika	66 sivua + 5 liitettä 19.3.2021
Tutkinto	insinööri (AMK)
Tutkinto-ohjelma	Bio- ja kemiantekniikka
Ammatillinen pääaine	kemiantekniikka
Ohjaajat	erikoistutkija Risto Korpinen lehtori Timo Seuranen
<p>Suberiini on luonnossa esiintyvä monimutkainen polyesterei, jonka tarkkaa kemiallista rakennetta ei vielä täysin tunneta. Tämä vettä hylkivä makromolekyylisi koostuu monista eri rasvahapoista, joista tärkein on 9,10-epoksi-18-hydroksioktadekaanihappo. Suberiiniä esiintyy tyypillisesti kasvien peridermeissä, eli ulkokuoren ja sisäkuoren välikerroksessa, kuten puiden kaarnassa ja juurimukuloiden kuoressa. On tutkittu, että suberiiniä esiintyy jopa 40—50 % rauduskoivun tuohen kuivamassasta. Eräässä suomalaisessa sellutehtaassa sivuvirtana muodostuu vuodessa jopa 950 tonnia koivun kuorta, joka käytetään nyt energiantuotannossa polttamalla. Tämä kuorijäämä voitaisiin polttamisen sijaan jalostaa arvokkaammiksi yhdisteiksi, kuten suberiinirasvahapoiksi. Suberiinirasvahapoilla on tutkittu olevan lukuisia käyttökohteita muovi- ja lääketieteellisyydessä, kosmetiikassa ja ravintolisissä. Lisäksi suberiinimonomeerejä voidaan käyttää maaliteollisuudessa dispergointiaineena sekä erilaisina pinnoitteina.</p> <p>Maailman siirtyessä kohti hiilineutraalia kiertotaloutta pyritään materiaalitehokkaisiin ratkaisuihin. Luonnonvarakeskus on tutkinut suberiiniä ja sen käyttökohteita mm. kyllästeenä ja elintarvikepakkausten pinnoitteena. Tämä työ tehtiin Luonnonvarakeskukselle, ja työhön kuuluu kirjallisuusselvitys suberiinin kemiallisesta rakenteesta ja tämänhetkisistä käyttökohteista sekä lähteistä luonnossa. Lisäksi työssä käytiin läpi suberiinin tyypillisimmät erotustavat kasvisolukosta ja vertaillaan niitä keskenään. Vertailussa huomioidaan tuotteen saanto ja puhtaus, epoksiryhmien säilyvyys sekä kustannukset. Tuloksena valitaan optimaalisin suberiinin talteenottomenetelmä, josta tehdään tarkempi prosessisuunnittelu ja sen soveltuvuudesta teolliseen mittakaavaan tehdään toteutettavuustarkastelu.</p> <p>Suberiinin optimaalisimmaksi talteenotto-prosessiksi valittiin alkalihydrolyysi käyttäen liuotissa myös alkoholia. Prosessista piirrettiin virtauskaavio, laskettiin massa- ja energiataasit sekä määritettiin tarvittava prosessilaitteisto. Lisäksi työssä arvioitiin menetelmän investointi- ja käyttökustannukset ja laskettiin näiden tietojen avulla tehdasinvestoinnin kannattavuusarvio. Arvio suberiinirasvahappojen talteenotto-prosessin kannattavuudesta osoitti, että koivun kuoren alkalihydrolyysimenetelmällä olisi mahdollista saada tuottoa karkeasti arvioituna jopa 1,4 miljoonaa euroa vuodessa.</p> <p>Kansan Sivistysrahasto on tukenut opinnäytetyötä apurahalla.</p>	
Avainsanat	suberiini, alkalihydrolyysi, prosessisuunnittelu

Author Title	Riikka Lepistö Methods for Extracting Suberin Fatty Acids from Outer Birch Bark and the Process Scale-up
Number of Pages Date	66 pages + 5 appendices 19 March 2021
Degree	Bachelor of Engineering
Degree Programme	Biotechnology and Chemical Engineering
Professional Major	Chemical Engineering
Instructors	Risto Korpinen, Scientist Timo Seuranen, Senior Lecturer
<p>Suberin is a complex natural polyester found in the bark of higher trees and underground plant periderm roots. This very hydrophobic macromolecule composes of long-chained fatty acids. Studies have shown that suberin fatty acids are one of the major components of birch outer bark, up to 40—50 % of the dry bark weight. One birch kraft pulp mill in Finland generates about 950 tons of birch bark as a by-product annually, which is mostly used for energy consumption. However, these by-products of forest industry are potential renewable resources as the chemical constituents, like suberin, of birch bark are useful in pharmaceutical and industrial applications. For example, suberin can be utilized as a dispersant in many applications and it is also useful in binders.</p> <p>As the world is going towards a coal-neutral circular economy, the aim is to create more alternative and renewable solutions for the industry. National Resources Institute Finland has been interested in chemical constituents of birch bark and has examined the utilization of suberin, for example, as a wood preservative and as a coating of food packages. The client of this thesis was National Resources Institute Finland, and the thesis comprises of research on suberin, its chemical structure, current uses in industry and natural occurrence. In addition, this paper introduces the most typical methods of extracting suberin from plant tissues, and the comparison of these methods to find the most optimal process to separate suberin from the birch bark. Finally, the industrial feasibility of the most promising extraction method is examined in more detail by creating a process design of the method and modeling it in industrial scale.</p> <p>The most optimal method for extracting suberin was found to be alkali hydrolysis in the presence of alcohol, and the results were evaluated based on the yield and purity of the product, the preservation of epoxy groups and the costs. For the process scale-up, the flow chart of the process was drawn, mass and energy balances were calculated, and the necessary process equipment were determined. In addition, the evaluation of the investment and the operating costs were defined. Results of the evaluation of profitability showed that 150 tons of suberin can be extracted per year from birch bark by alkali hydrolysis, and the profit of the process could go up to even 1.4 million euros annually.</p>	
Keywords	suberin, alkali hydrolysis, process design

Sisällys

1	Johdanto	1
2	Luonnonvarakeskus	2
3	Suberiini	2
3.1	Polyesterit	3
3.2	Suberiinin rakenne	3
3.3	Suberiinin käyttökohteet	9
3.4	Suberiinin lähteet	11
3.5	Rauduskoivun tuohi	13
4	Suberiinin erottaminen koivun ulkokuoresta	16
4.1	Raaka-aineen esikäsittely	17
4.2	Kemialliset depolymerointimenetelmät	20
4.2.1	Hydrolyysi	21
4.2.2	Vaihtoesteröinti	22
4.2.3	Hydrogenolyysi	23
4.2.4	Muita depolymerointimenetelmiä	24
5	Muita bioarvoyhdisteitä	25
5.1	Kutiini	25
5.2	Betuliini	26
5.3	Lupeoli	26
6	Prosessien vertailu	26
6.1.1	Menetelmä 1	29
6.1.2	Menetelmä 2	30
6.1.3	Menetelmä 3	31
6.1.4	Menetelmän valinta	33
7	Prosessisuunnittelu	35
7.1	Virtauskaavio ja prosessivaiheet	36

7.1.1	Kuivaus	38
7.1.2	Hydrolyysi	40
7.1.3	Suodatus	40
7.1.4	Haihdutus ja veden lisäys	42
7.1.5	Happamointi	46
7.2	Tehtaan sijaintipaikan valinta ja kapasiteetti	46
7.3	Tehtaan vuosittainen käyntiaika	47
7.4	Prosessin ainekate	48
7.5	Reaktorin valinta ja mitoitus	50
7.6	Massataseet	52
7.7	Energiankulutus	54
7.7.1	Liuottimen esilämmitys	54
7.7.2	Raaka-aineen esilämmitys	55
7.7.3	Raaka-aineen kuivaus	55
7.7.4	Haihdutus	56
7.7.5	Energiakulutuksen yhteenveto	57
7.8	Investointikustannusarvio	57
7.9	Käyttökustannusarvio	59
7.10	Prosessin kannattavuus	62
8	Yhteenveto ja johtopäätökset	63
	Lähteet	66
	Liitteet	
	Liite 1. Prosessin virtauskaavio	
	Liite 2. Massavirtalaskut	
	Liite 3. Energiankulutuslaskut	
	Liite 4. Investointikustannukset	
	Liite 5. Käyttökustannusarvio	

1 Johdanto

Metsäteollisuudessa syntyy puunjalostuksen sivuvirtoina suuria määriä jakeita, kuten ulkokuorta ja sahanpuruja, jotka sisältävät runsaasti hyödyllisiä ja käyttökelpoisia orgaanisia makromolekyylejä. Tyypillisesti nämä sivuvirrat Suomessa hyödynnetään polttoaineena lämmön ja höyryn tuotannossa sellu- ja vaneritehtailla, vaikka polttamisen sijaan vaihtoehtoisesti nämä arvokkaat biomolekyylit voitaisiin kerätä talteen ja valmistaa niistä uusia, biopohjaisia materiaaleja sekä kemikaaleja. (Maa- ja metsätalousministeriö 2019)

Lehtipuun ulkokuoren tehtävänä on suojata sitä mekaanisia vahinkoja, kuivuutta, taudinaiheuttajia ja muita ympäristötekijöitä vastaan. Samalla se vastaa puun nestetasapainon säätelystä. Tässä kuorisolukossa on puulajin mukaan vaihteleva määrä luonnon omaa polyesteriä, suberiinia. Suberiini on erittäin vettä hylkivä makromolekyylili, joka säätelee kasvin veden saantia ja puolustaa sitä bakteereja ja sienitauteja vastaan. (Gandini ym. 2006) Nämä fysiologiset ominaisuudet johtuvat suberiinin monimutkaisesta makromolekyylirakenteesta, jota ei nykyäänkään täysin ymmärretä. Tutkimukset ovat kuitenkin osoittaneet suberiinin monomeerikoostumuksen olevan ainutlaatuinen mm. siinä esiintyvien bifunktionaalisten rasvahappojen ansiosta, mikä herättää suurta kiinnostusta sen hyödyntämisessä eri teollisuuden aloilla. (Graça 2015: 9)

Fossiilisten polttoaineiden ehtyminen ja niiden tuottamat kasvihuonekaasut edellyttävät kestävästä kehitystä tukevia ja vaihtoehtoisia ratkaisuita. Esimerkiksi biojalostamoiden sekä biotuotetehtaiden lukumäärä on lisääntynyt viime vuosina teollisuudessa. Biojalostamoilla valmistetaan luonnon raaka-aineista, kuten metsien ja vesistöjen biomassoista lopputuotteita mm. kemikaali-, kosmetiikka-, lääke-, lannoite- ja elintarviketeollisuuteen. Suomen valtio pyrkii edistämään näiden jalostamoiden määrän kasvua mm. tukipäätöksillä sekä strategisilla ohjelmilla. (Maa- ja metsätalousministeriö)

Tämän työn tarkoituksena on vertailla suberiinin erotusprosesseja koivun ulkokuoresta ja suunnitella prosessille realistinen toteutus Suomessa teollisessa mittakaavassa selluloosatehtaan sivutuotantona. Työ koostuu kirjallisuustutkielmaosasta sekä prosessi-

suunnitteluosasta. Työ toteutetaan yhdessä Luonnonvarakeskuksen kanssa, jossa erikoistutkija Risto Korpinen kollegoineen on selvittänyt suberiini- ja kutiinimonomeerien hyödyntämistä vettä hylkivinä ja antimikrobisina pinnoitteina puuperäisissä tuotteissa.

2 Luonnonvarakeskus

Luonnonvarakeskus eli Luke on tutkimus- ja asiantuntijaorganisaatio, jonka tavoite on luoda hyvinvointia ja kestävää tulevaisuutta uusiutuvista luonnonvaroista. Organisaatio tuottaa tutkimuksellaan arvoa ja ratkaisuja asiakkailleen Suomessa sekä globaalisti. Luonnonvarakeskus on n. 1300 työntekijää, joista arviolta puolet on tutkijoita. Luonnonvarakeskus toimii 23 toimipaikalla Suomessa. Instituution vahvuus on luonnonvarojen kestävä tuotannon ja hyödyntämisen osaaminen sekä syvä raaka-aineiden tuntemus. (Luonnonvarakeskus)

3 Suberiini

Yli 400 miljoonaa vuotta sitten elämä siirtyi vedestä kuivalle maalle, ja kasvit kokivat ennennäkemättömiä haasteita sopeutuakseen uuteen elinympäristöön. Ratkaisuna kuivuutta vastaan ne kehittivät itselleen juuret ja putkilot veden kuljettamista varten, sekä veden haihtumista estävän tukirakenteen soluseiniin. (Idänpirtti ym. 2016: 89) Näissä kasvia ympäristöltään suojaavissa ulkoisissa ja sisäisissä soluseinän solukoissa, kuten puiden ulkokuoressa sekä mukuloiden peridermissä, esiintyy runsaasti hydrofobista biopolyesteriä, suberiinia. Tämä rakenteeltaan monimutkainen makromolekyylä säätelee kasvin nestetasapainoa, muodostaa tehokkaan diffuusioseinämän solukon haavoittumisen jälkeen sekä puolustaa sitä erilaisilta mikrobeilta. (Fichtner 2017: 13)

Suberiini on kasvin soluseinän erityisissä solukoissa esiintyvä yhdiste, jolle on ominaista sen kerrostuksellinen rakenne. (Bernards 2002: 227) Koko suberiinikäsité on ristiriitainen sen monimutkaisen kemiallisen rakenteen takia, eikä sen täydellistä monomeerijärjestäytymistä vielä täysin ymmärretä. Tästä huolimatta tiedetään, että suberiini koostuu yleisesti ottaen kahdesta osasta: alifaattisesta ja aromaattisesta osasta. Suberiinissa esiin-

tyy mm. α,ω -dikarpoksisirasvahappoja ja ω -hydroksihappoja, joita voidaan käyttää hyödyksi esim. elintarvike-, lääke- ja kosmetiikkateollisuuden sovelluksissa. (Järvinen 2010: 28—29)

Vaikka suberiinia esiintyy lähes koko kasvikunnassa, sen pitoisuus vaihtelee kasvilajin sekä -solukon sijainnin mukaan. Tavanomaisimmin suberiinia on eristetty ja tutkittu korkkitammen, rauduskoivun sekä perunan ulkokuoresta. Näissä kasvilajeissa suberiinin alifaattisia monomeereja on n. 25—60 % niiden ulkokuorien kuivamassoista. (Gandini ym. 2006: 879—880) Suberiinia sisältävässä soluseinäsolukoissa on myös muita makromolekyylejä, kuten kutiinia, sekä ei-polymerisoituineita yhdisteitä, eli "uuteaineita". Solukossa on myös polysakkarideja, mutta huomattavasti pienempiä pitoisuuksia. (Graça 2015: 1—2)

3.1 Polyesterit

Polyesterit ovat polymeerejä, joiden monomeeriyksiköt ovat sitoutuneet toisiinsa funktionaalisten esteriryhmien kautta, ja niitä voidaan käyttää sekä sellaisenaan että sekoitteinä. Polyesterit ovat kemiallisesti erittäin stabiileja ja rakenteellisesti tiiviitä, jolloin ne kestävät eri ympäristöolosuhteita sekä erilaisia kemikaaleja. Teollisesti syntetisoidut polyesterit ovat monipuolisia materiaaleja, joilla on laaja kirjo käyttökohteita esim. sisustuksessa, vaatetuksessa, kuiduissa ja elintarvikkeissa. Vaikka polyestereiden teollinen valmistaminen on petrokemiallisesti halpaa ja yksinkertaista, on toivottavaa löytää ympäristöystävällisempiä tapoja korvata fossiilisten polttoaineiden käyttöä polyestereiden tuotamisessa. Puut sekä muu kasvikunnan biomassa ovat varteenotettavia vaihtoehtoisia lähteitä useille orgaanisille kemikaaleille. (Sell 2012).

3.2 Suberiinin rakenne

Suberiini on erittäin rasvaliukoinen makromolekyylili ja rakenteellisesti monimutkainen biopolyesteri. Suberiinin tarkka kemiallinen rakenne on ollut pitkään kiistanalainen aihe, mutta 1970-luvulla kemiallisten analysointimenetelmien kehittyessä kaasukromatografian ja massaspektrometrian myötä sen monomeerikoostumuksen tutkimisesta tuli helpompaa (Graça 2015: 4) Vaikka suberiinin monomeereistä on suhteellisen paljon tietoa,

niiden tarkka avaruudellinen rakenne sekä miten monomeerit ovat sitoutuneet toisiinsa peräkkäin, on vielä epäselvää (Gandini et al. 2006: 879) Lisäksi itse suberiinikäsité on ristiriitainen tieteen saralla. Jotkut tutkijat määrittelevät suberiinin kaksiosaiseksi rakenteeksi, jossa on esterisidoksia sisältävä pääasiallisesti alifaattinen osa sekä polyaromaattinen osa, jossa ei ole esterisidoksia, kun taas toiset tutkijat rajaavat suberiinin olevan vain esterisidoksia sisältävä alifaattinen yhdiste, jonka mukana on muutamia aromaattisia yhdisteitä. (Järvinen 2010: 28.)

Suberiinin alifaattinen osa koostuu glyserolista ja polyfunktionaalisista, pitkäketjuisista rasvahapoista, eli "suberiinirasvahapoista". (Graça 2015: 1) Suberiinin alifaattisen osan pääkomponentit ovat ω -hydroksirasvahapot, α -, ω -dikarboksyylit ja homogeeniset dihydroksi- tai epoksijohdannaiset, kun taas aromaattisessa osassa on paljon fenolijohdannaisia. (Gandini ym. 2006: 879) Suberiinirasvahappojen lisäksi alifaattiseen osaan kuuluu suberiinissa esiintyvä glyseroli ja hydroksikanelihappojohdannaiset, jotka aromaattisesta rakenteestaan huolimatta on määritelty yleensä kuuluvan alifaattiseen osaan (Järvinen 2010: 35) Paljon suberiinia sisältävissä solukoissa on alifaattisen ja aromaattisten rakenneosien lisäksi ei-polymeerisiä uuteaineita, "suberiinivahoja". Nämä yhdisteet ovat tärkeässä roolissa suberiinin veden läpäisevyyden estämisessä. (Graça 2015: 2)

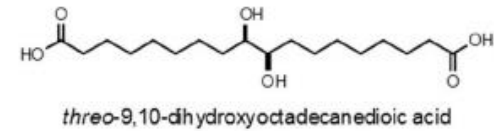
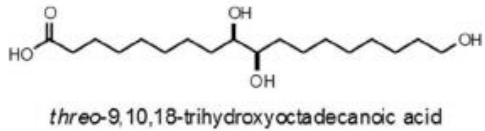
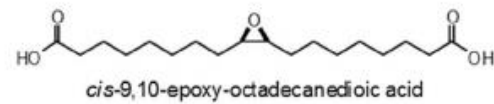
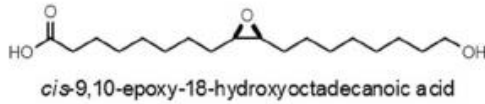
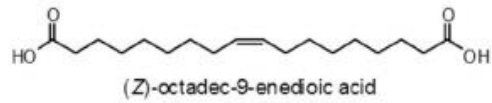
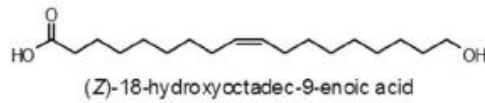
Suberiinin alifaattisissa rasvahapoissa hiiliketjun pituus on yleisesti 16, 18 tai 22 hiiliatomia, joista C_{16} - ja C_{22} -ketjut ovat tyydyttyneitä ja C_{18} -ketjut tyydyttymättömiä hydroksi- ja epoksiryhmiä. Suberiinin monomeerikoostumuksesta suurin osa on α,ω -dikarboksyylirasvahappoja ja ω -hydroksihappoja. (Järvinen 2010: 36). Yksi mainitsemisen arvoinen, teollisuutta kiinnostava suberiinirasvahappo on 9,10-epoksi-18-hydroksyylioktadekanoidihappo. Kuvassa 1 on nähtävissä suberiinissa olevien yleisesti esiintyvien alifaattisten monomeerien rakennekaaviot. (Graça 2015: 5)

Long-chain α,ω -bifunctional fatty acids

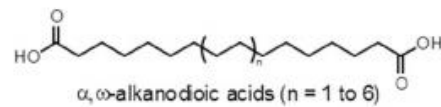
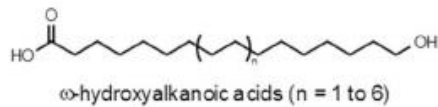
ω -hydroxyacids

α,ω -diacids

C18 mid-chain modified

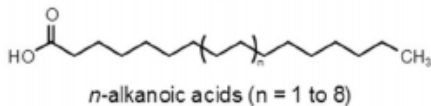


Saturated chain

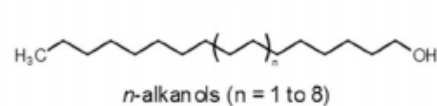


Long-chain mono-functional monomers

Fatty acids

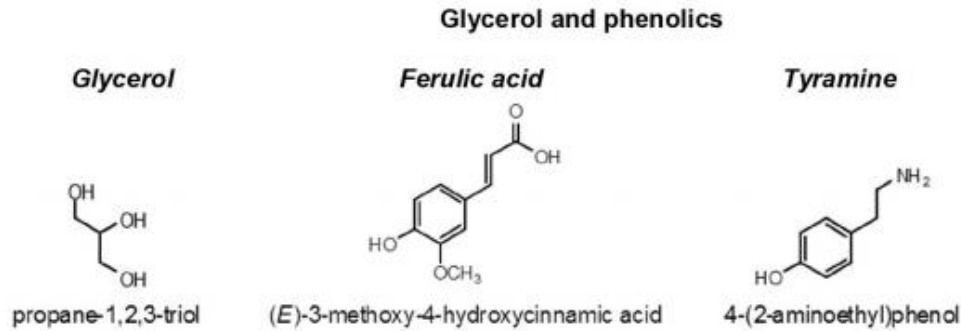


Fatty alcohols



Kuva 1. Suberiinin alifaattisen osan monomeerien rakennekaavat. (Graça 2015: 5, Luettu 25.10.2020)

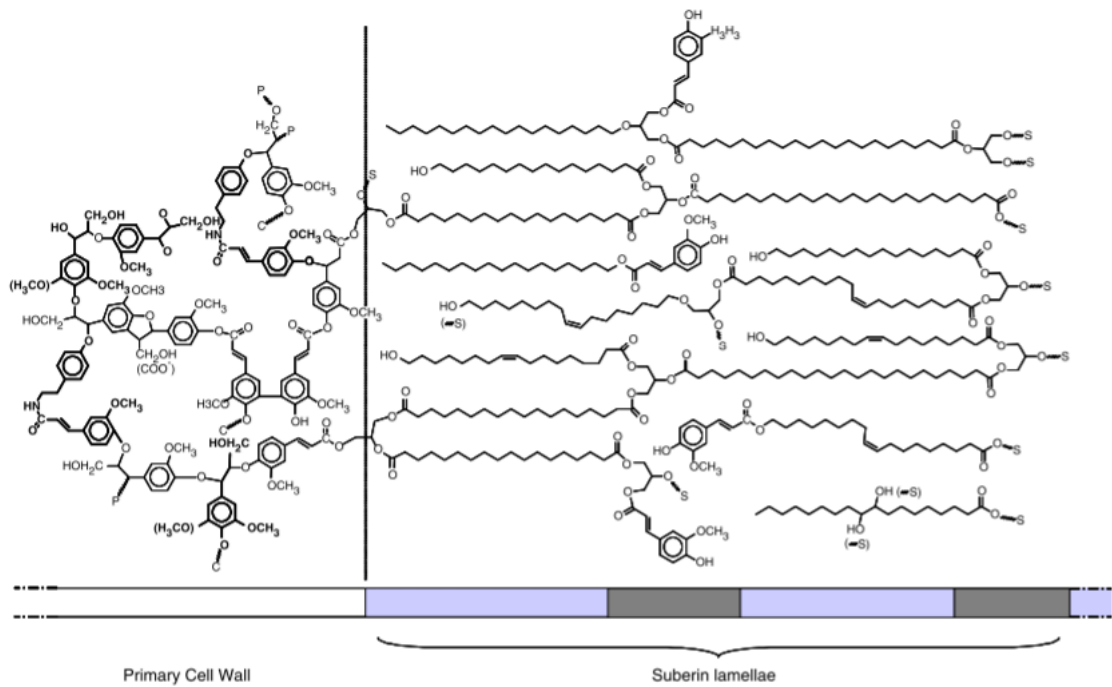
Glyseroli on suberiinipolymeerin tärkeä osa ja sitä löytyy noin 26 % kaikista monomeereista, mutta se jätetään usein analysoimatta. Kolmen hydroksiryhmän ansiosta glyseroli pystyy sitomaan aromaattisen ja alifaattisen yhdisteryhmän toisiinsa ja näin luomaan alifaattiseen osaan elastisen rakenteen. Hydroksikanelihapon johdannaisyhdisteet ovat tärkeässä roolissa suberiinirakenteissa, sillä ne sitoutuvat suberiinirikkaiden soluseinäsolujen yhdisteisiin. Nämä johdannaisyhdisteet ovat yleensä polymeerin hajoamisen jälkeen kanelihappoa, tyramiinia ja kumaarihappoa ja niitä löytyy suberiinin monomeerikokonaisuudesta vain 1—7,6 %. (Järvinen 2010: 36—37) Kuvassa 2 on esitetty suberiinin glyserolin, kanelihapon ja tyramiinin rakennekaavat.



Kuva 2. Suberiinin glyserolin ja kahden hydroksikanelihappojohdannaisen rakennekaavat (Graça 2015: 5)

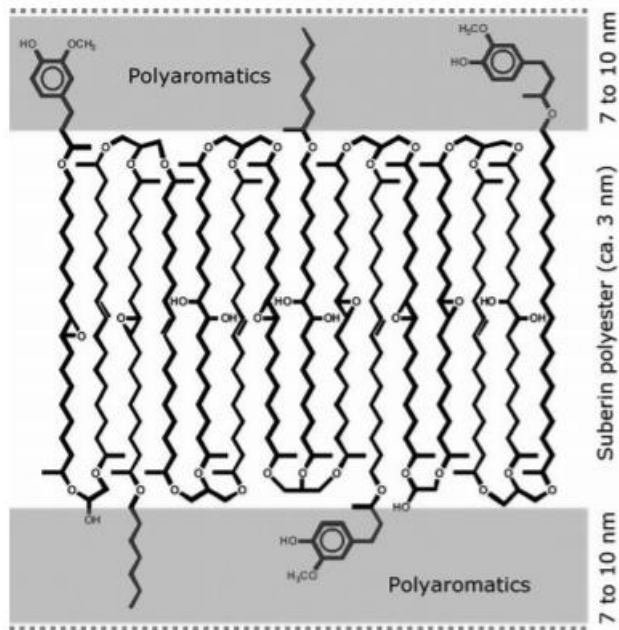
Suberiinissa olevan polyaromaattisen osan määrittäminen on huomattavasti monimutkaisempaa kuin alifaattisen osan. Suurin osa polyaromaattisista monomeereista on fenolijohdannaisia. Polyaromaattiseen osaan voidaan lukea tutkimuksesta riippuen kuuluvaksi sekä aiemmin mainitut hydroksikanelihappojohdannaiset ja glyseroli, kuin myös ligniiniä muistuttava polymeeri, joka sijaitsee suberiinisolukon primaarisessa soluseinässä. Tämä ligniiniä muistuttava yhdiste on sitoutunut hydroksikanelihappopohjaisten ryhmien kanssa alifaattiseen suberiiniosaan joko esteritai eetterisidoksin, ja sen kykenee erottamaan ligniinistä sen kyvystä sitoa monomeereja ristiin avaruudellisesti. (Gandini ym. 2006: 881)

Muutamia alustavia malleja suberiinin makromolekyylisestä rakenteesta on esitetty, kuten Bernardsin mallintama perunan kuoren suberiinirakenne, joka on näkyvillä kuvassa 3. (Bernards 2002: 236) Bernardsin 2D-mallikuva on osa kolmiulotteista kokonaisuutta, joka jakaa suberiinin makromolekyylirakenteen alifaattiseen, esterisidoksen omaavaan suberiiniosaan (kuvassa oikealla) sekä polyaromaattiseen osaan (kuvassa vasemmalla). Polyaromaattinen osa on Bernardsin mallissa sisällytetty primaariseen soluseinään kuvan vasempaan reunaan, ja se on kovalenttisesti sitoutunut soluseinän polysakkarideihin. Alifaattinen osuus, joka sisältää myös esterisidoksin linkittyneitä fenolijohdannaisia, aiheuttaa suberiinin kerroksellisen avaruusrakenteen ja on kiinnittynyt glyserolin avulla primaarisen soluseinän fenolijohdannaisiin yhdisteisiin. Putkilokasveissa suberiinimonomeerit ovat asettuneet kerrokselliseksi rajapinnaksi ja ovatkin suuressa roolissa solun suojelemisessa. (Järvinen 2010: 34)



Kuva 3. Alustava kuva perunan suberiinin kerroksellisesta rakenteesta (Bernards 2002: 236, Luettu 29.10.2020)

Bernardsin malli ei kuitenkaan tutkimusten mukaan ole täysin pätevä putkilokasveille, koska se perustuu pääasiassa perunasta löytyvään suberiiniin. Graça ym. on käyttänyt suberiinin avaruusrakenteen mallintamiseen korkkitammen suberiinia. Tässä mallissa, joka on esitetty kuvassa 4, suberiinin rasvahapot ja siihen sitoutuneet glyserolit ovat rakenteen lähtökohta, ja tätä alifaattista osaa ympäröi polyaromaattinen osa. Alifaattinen ja polyaromaattinen osa ovat sitoutuneet toisiinsa ferulahapon avulla. (Järvinen 2010: 35)



Kuva 4. Graça ym. mallintama kuvituskuva suberiinin avaruusrakenteesta (Järvinen 2010: 35, Luettu 29.10.2020)

Suberiinissa olevien eri monomeerien ja yksilöllinen suberiinirasvahappojen määrä vaihtelee kasvilajista ja solukon sijainnista riippuen. Rauduskoivun tuohessa jopa 40 % suberiinin monomeereistä on di- ja epoksihappoja. (Järvinen 2010: 36.) Kasveissa on kahta eri suberiinin päätyyppiä, jotka eroavat toisistaan suberiinirasvahappokoostumukseltaan. Toinen suberiinityppi sisältää enemmän α,ω -dirasvahappoa sekä ω -hydroksyyli-rasvahappoa, ja vähän tyydyttyneitä monomeereja, kun taas toinen suberiinityppi koostuu rakenteellisesti pääosin kertatyydyttymättömistä ja tyydyttyneistä rasvahapoista. Tämä siis tarkoittaa, että suberiinin makromolekyylisessä rakenteessa on olemassa eroavaisuuksia. Rakenteellisen vaihtelevuuden syystä ei olla varmoja, mutta oletetaan, että siihen vaikuttavat fysiologiset stressitekijät ja kasvin fylogeniikka, eli kuinka kasvilaji on evoluution kuluessa polveutunut, sekä solukon yksilönkehitys. (Graça 2015: 3—4.)

Teollisuudessa on kiinnostuttu suberiinin hyödyntämisestä sen ainutlaatuisen kemiallisen rakenteen ansiosta. Suberiinista kiinnostavan tekevät sen rasvahappojen bi- ja monifunktionaalisuus, eli rasvahappojen sisältämät reaktiiviset sidosryhmät molemmissa päissä hiilivetyketjua. Lisäksi suberiini on pitkän hiilivetyketjunsä ansiosta molekulaarisesti joustava ja vettä hylkivä, jotka ovat haluttuja ominaisuuksia teollisuudessa. Tästä

syystä suberiinirasvahappoja on yritetty tuottaa bioteknologisesti sekä kemiallisilla syn-
teeseillä. (Graça 2015: 9.)

3.3 Suberiinin käyttökohteet

Teollisuudessa käytetään runsaasti uusiutuvia luonnonvaroja, kuten puuta, jonka kuorta voitaisiin hyödyntää suberiinipohjaisten tuotteiden valmistuksessa. Suberiinia, eli tarkemmin suberiinirasvahappoja voidaan hyödyntää monissa eri teollisuuden käyttökohteissa, kuten esim. ω -hydroksirasvahappoja voidaan käyttää ihon- ja hiustenhoitotuotteissa, biohajoavissa muoveissa, polyestereissä, lääketeollisuudessa ja ravintolisissä. (Lappi 2013.) Suberiinimonomeereja voidaan hyödyntää maaliteollisuudessa kuivattavana ainesosana sekä dispergointiaineina mm. painomusteissa, maaleissa, semen-teissä ja savituotteissa (Järvinen 2010: 68). Suberiinirasvahapot alentavat veden läpäisevyyttä ja lisäävät kuitujen kestävyyttä, joten ne sopivat mainiosti pinnoitteeksi puu-, paperi- ja tekstiilituotteille (Garcia 2013: 16). Kuvassa 5 on tekstiilipala pinnoitettu suberiinilla, jolloin kankaaseen muodostuu vettä hylkivä kalvo.



Kuva 5. Vettä hylkivä suberiinikalvo kankaan pinnalla (Hamunen 2019).

Luonnonvarakeskus on tutkinut suberiinin rasvahappojen soveltuvuuksia kyllästeenä. Yksi sovellus voisi tulevaisuudessa olla suberiinilla käsitellyt puutuotteet, kuten kotitalouksien terassien laudat. Terassilaudat voitaisiin suberiinilla päällystämisen ansiosta hävittää polttamalla eikä niistä tulisi ongelmajätettä. Toinen suberiinin käyttökohde voisi olla elintarvikepakkaus, jonka pinta on käsitelty suberiinilla. Suberiinipinnoitteella luodaan tuotteelle vettä hylkivä kalvo ja näin pinnoite suojaa sitä kosteutta vastaan. Elintarviketeollisuudessa suberiinipinnoite voisi estää mm. maito- ja mehupurkeissa kosteuden pääsyn tuotteeseen tai tuotteen oman kosteuden pääsyn pakkaukseen. (Hamunen 2019.)

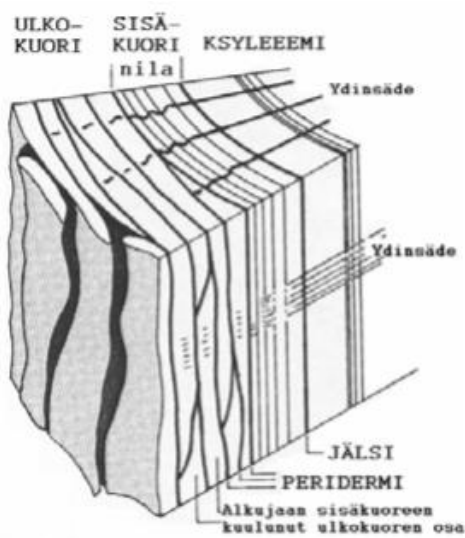
Suberiinimonomeereja voidaan käyttää teollisuudessa muokkaamalla niitä polymeroinnilla. Hybridipolymeerit, kuten polyuretaanit ja polyesterit, voitaisiin valmistaa suberiinia paljon sisältävien solukkojen uuteaineista. (Garcia 2013: 16.) Erilaisia polymerointisynteesiä on tutkittu ja suberiinin monomeereja on kyetty polymeroimaan. Esimerkiksi koirun kuoresta erotettu 9,10-epoksi18-hydroksioktadekaanihappo on saatu polymeroitumaan käyttämällä lipaasikatalyyttiä. (Laine 2020: 16.)

Myös korkkitammesta saadut suberiinituotteet ovat osoittaneet tutkimuksissa antimutaageenisia ominaisuuksia, sillä ne mm. absorboivat karsinogeeniä. Näin ollen suberiinimonomeereja voidaan soveltaa myös lääketieteellisyydessä. Kosmetiikassa suberiinilla on todettu ihonhoitotuotteissa ihoa pehmentäviä ja kohottavia ominaisuuksia. Tämän takia suberiiniuutetta voidaan käyttää ikääntymistä vastaan tarkoitetuissa kosmetiikkatuotteissa. (Garcia 2013: 16.)

Suberiinia on käytetty sidosaineina pelleteissä, hoitoaineissa ja antioksidanteissa sekä hajotusaineena monissa teollisuuden sovelluksissa. (Krasutsky ym. 2004: 13) Lisäksi on tutkittu sen toimivuutta adsorbenttina myrkyllisille orgaanisille torjunta-aineille. Suberiinin monomeeriseos absorboi Euroopassa kiellettyä torjunta-ainetta, isoproturonia. (Laine 2020: 16.)

3.4 Suberiinin lähteet

Suberiinia löytyy luonnosta lähes koko kasvikunnasta, mutta sen määrä vaihtelee kasvilajin ja solukon sijainnin mukaan (Gandini ym. 2006) Tyypillisesti sitä löytyy putkilokasvien peridermeistä, eli ulkokuoren ja sisäkuoren välikerroksesta, kuten puiden kaarnasta sekä juurimukuloiden kuoresta. Lisäksi suberiinia esiintyy joissain kasvien sisäisissä rakenteissa, kuten juurien sisäketossa sekä kasvin haavoittuneissa osissa sijainnista riippumatta (Graça 2015: 2). Peridermi sekä muut puun kuoren rakenteen osat on esitetty kuvassa 6.



Kuva 6. Puun kuoren osia ovat mm. sisäkuori (nila), ulkokuori ja peridermi, joka erottaa ulko- ja sisäkuoret toisistaan (Puunjalostuksen kemia 2008, <http://puukemia.tkk.fi/opinnot/kurssit/19-1000/luennot/L12.pdf>, Luettu 20.10.2020).

Yleisesti peridermi koostuu viidestä kahdeksaan runsaasti suberiinia sisältävästä solukerroksesta, mutta suberiinikerrosten määrä ja paksuus vaihtelevat kasvilajien välillä. Suberiinikerrokset voivat olla todella ohuita, vain n. 0,5 µm paksuja. Kuitenkin Graçan ym. (2015) mukaan korkkitammen suberiinikerroksen on mitattu olevan jopa 3 mm. Sardonkorjuun jälkeiset olosuhteet vaikuttavat suberiinikerroksen paksuuteen. Kun perunoita oli säilytetty olosuhteissa, joissa on korkea ilmankosteus sekä lämpötila +20°C, huomattiin suberiinikerroksen paksuuden kasvavan 116 µm:stä 128 µm:iin. Myös stressitekijöiden on todettu lisäävän suberiinisolukon määrää (Järvinen 2010: 30.)

Suberiinikerros koostuu suberiinimonomeerien lisäksi myös muista biomakromolekyyleistä ja ei-polymeerisistä komponenteista, joita kutsutaan uuteaineiksi. Suberiinikerroksen polyaromaattinen osa on kovalenttisesti sitoutuneena suberiiniin, ja polysakkaridit ovat myös osa tätä suberiinia sisältävää kerrosrakennetta. Lipidejä, jotka eivät ole polymeroituneita, kutsutaan suberiinivahoiksi, ja niitä löytyy suberiinikerroksesta joskus merkittäviäkin määriä. (Graça 2015: 2)

Suberiinia paljon sisältävien solukkojen kemiallinen koostumus vaihtelee kasvilajin ja suberiinin erotustavan mukaan. Lehtipuiden kaarnassa suberiinia esiintyy tyypillisesti 20–50 massaprosenttia uuteaineettomasta ulkokuoresta. Portugalilaisen yliopiston tutkimuksessa vertailtiin 15:ta eri puulajin uuteaineettomien kuorien suberiinipitoisuuksia, ja ne vaihtelivat lajikohtaisesti jopa 8–62 %. Suurimmat pitoisuudet löytyivät korkkitammesta, etelänkultasateesta ja rauduskoivusta. Rauduskoivun suberiinipitoisuus vaihteli sen 46–58,6 % välillä, kuten myös korkkitammen 37–62 % välillä riippuen suberiinin erotustavasta. Taulukossa 1 on lueteltu eri kasvilajeja, sekä niiden sisältämän suberiinin kuivapainon prosentteina koko kuoren kuivapainosta. (Gandini ym. 2006: 879–880).

Taulukko 1. Alifaattisen suberiiniosan pitoisuus eri kasvilajeilla prosentteina. (Gandini ym. 2006: 880).

Kasvilaji		Suberiinin määrä %
<i>Quercus suber</i>	Korkkitammi	62
<i>Laburnum anagyroides</i>	Etelänkultasade	61,7
<i>Betula pendula</i>	Rauduskoivu	58,6
<i>Pseudotsuga menziesii</i>	Lännendouglaskuusi	53
<i>Fagus sylvatica</i>	Euroopanpyökki	48,3
<i>Castanea sativa</i>	Jalokastanja	43,2
<i>Quercus robur</i>	Metsätammi	39,7
<i>Populus tremula</i>	Metsähaapa	37,9
<i>Cupressus leylandii</i>	Leylandinsypressi	27,5
<i>Acer pseudolatanus</i>	Japaninvaahtera	26,6
<i>Acer griseum</i>	Kuparivaahtera	26,1
<i>Solanum tuberosum</i>	Peruna	25
<i>Quercus ilex</i>	Rautatammi	24,9
<i>Fraxinus excelsior</i>	Lehtosaarni	22,1
<i>Sambucus nigra</i>	Mustaselja	21,7
<i>Ribes nigrum</i>	Mustaherukka	21,1
<i>Euonymus alatus</i>	Pallesorvarinpensas	8

Pohjois-Euroopassa yleisesti esiintyvää rauduskoivua (*Betula pendula*) käytetään runsaasti sellu- ja paperituotannossa. Sellutehdas, jonka vuosittainen sellutuotto on 400 000 tonnia, tuottaa samalla noin 28 000 tonnia koivun ulkokuorta sivuvirtana. Tästä määrästä saataisiin arvion mukaan 8 000 tonnia suberiinin alifaattisia monomeereja teollisuuskäyttöön. (Gandini ym. 2006: 879).

Toinen merkittävä suberiinin lähde on Väli-Euroopassa esiintyvä korkkitammi (*Quercus suber*), jonka kuorta käytetään viinipullojen korkkien lisäksi myös lämpö- ja äänieristeissä. Korkkitammen teollisissa prosesseissa sivutuotteena syntyy arviolta 40 000 t/a ”korkkipuuteria”, jota hyödynnetään polttoaineena. Tästä määrästä korkkitammipuuteria voitaisiin saada suberiinia noin 16 000 tonnia vuodessa. (Gandini ym. 2006: 880).

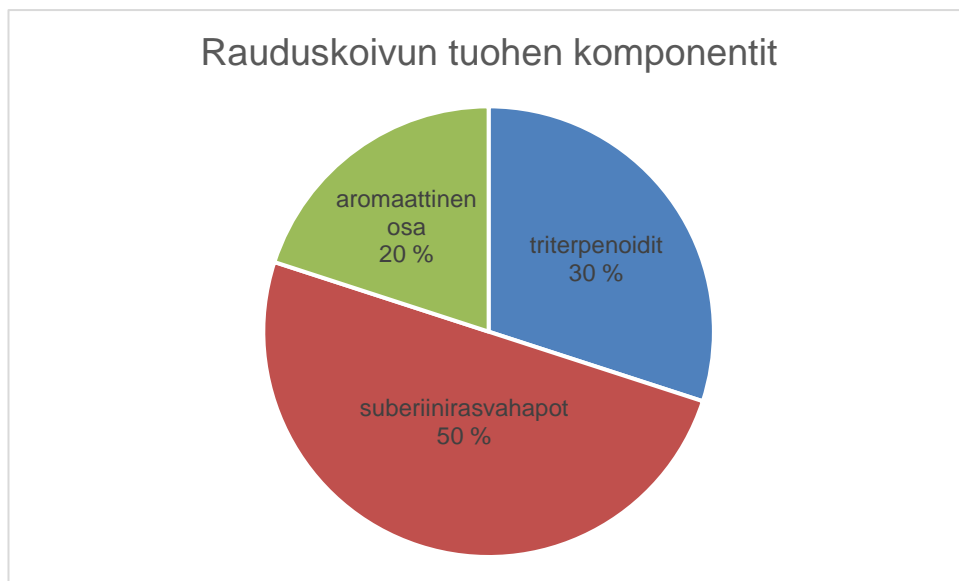
Mukulakasvien, kuten perunan, peridermeissä on jopa 30 % suberiinia sen kuoren kuivapainosta. Muita suberiinia paljon sisältäviä kasvisolukkoja löytyy riisistä (*Oryza sativa*) ja maissilajin (*Zea mays*) juurista, sekä tupakkakasvien soluista, soijapavun taimista ja vihreästä puuvillasta. (Gandini ym. 2006: 880).

3.5 Rauduskoivun tuohi

Rauduskoivu (*Betula pendula*, *Betula verrucosa*) on koivulajeista eniten käytetty puu metsäteollisuudessa, ja siitä valmistetaan mm. huonekaluja, paperia ja vaneria. Sitä kasvaa sekä kuivissa että tuoreissa kangasmetsissä, ja Suomessa sitä tavataan koko maassa pohjoisinta Lappia huomioimatta. (Immonen) Rauduskoivun rungon järestä osasta hakataan koivutukkeja, jotka päätyvät usein vaneriksi ja sahatuotteiksi huonekaluteollisuuteen. Pienet ja huonolaatuisemmat koivunrungot katkotaan kuitupuuksi, joka on sellu- ja paperitehtaiden tärkeä raaka-aine (Stora Enso Metsä).

Koivun tuohi voidaan jakaa kemiallisesti kahteen rakenneosaan, ns. uuteaineisiin ja luonnon polymeeriin, suberiiniin. Uuteaineet ovat seos pentasyklisiä triterpenoideja, lupania ja oleaniinia. (Krasutsky 2006: 920.) Uuteaineiden määrä rauduskoivun tuohessa vaihtelee 30—35 %:n välillä, kun taas suberiinia voi esiintyä tuohessa 40—50 % sen kuivamassasta. Loput rauduskoivun ulkokuoren komponenteista (15—20 %) on sokeireita, polyfenoleita, tanniineja, selluloosaa ja ligniiniä. (Rizikovs ym. 2014: 98.) Kuvassa

6 on ympyräkaavio rauduskoivun ulkokuoren komponenteista ja niiden prosenttiosuudet tuohen kuivamassasta.



Kuva 7. Rauduskoivun ulkokuoren komponentit prosentteina.

Kun suberiinin monimutkainen avaruus rakenne hajotetaan, saadaan pääasiassa pitkäketjuisia alifaattisia rasvahappoja, ω -hydroksirasvahappoja, α - ω -dikarboksyylilihappoja, alifaattisia alkoholeja sekä aromaattisia happoja riippuen käytetystä kasvimateriaalista. Runsaimmin rauduskoivun tuohessa tavataan ω -hydroksirasvahappoja ja tärkeitä funktionaalisia ryhmiä suberiinirasvahapposeoksessa ovat niiden epoksi- ja hydroksiryhmät. Tuohen monomeerikoostumuksessa eniten esiintyy 18-hydroksi-9,10-epoksi-oktadekaanihappoa, jota on tyypillisesti 11,9—19,3 % kaikista suberiinirasvahapoista. (Rizikovs ym. 2014: 98—99.)

Taulukossa 2 on lueteltu rauduskoivun tuohen sisältämien suberiinirasvahappojen määrä (g/kg) sekä prosentuaalinen osuus käsin kuoritun ja teollisen koivutuohen kuivapainosta. Selvitettäessä tuohen monomeerikoostumusta tuoreet ja teolliset kuoriosat käsiteltiin alkalihydrolyysillä. Tutkimuksessa selvisi, että suberiinirasvahappoja esiintyy keskimäärin 322 g/kg koivun tuohen kuivapainosta. Teollinen koivun tuohi sisälsi hieman enemmän (5 g/kg) suberiinirasvahappoja kuin käsin kuoritut tuorekappaleet. Eniten rauduskoivun tuohessa on 9,10-epoksi-18-hydroksioktadekaanihappoa, jota esiintyy jopa 112,3 g:a tuoreessa tuohikappaleessa ja 124 g:a teollisessa kaarnassa kilo kohden.

(Ekman 1983: 205.) Tämä saattaa johtua siitä, että suberiinikerrosten on todettu kasvavan paksuutta sadonkorjuun jälkeisessä varastoinnissa sekä kasvin ikääntyessä (Järvinen 2010: 30.)

Taulukko 2. Rauduskoivun tuohen alifaattisten suberiinihappojen määrä ja prosentuaalinen osuus näytekappaleessa alkalihydrolyysin jälkeen (Ekman 1983: 210).

Yhdiste	Tuore kaarnapala		Teollinen kaarna	
	Määrä (g/kg)	Osuus (%)	Määrä (g/kg)	Osuus (%)
Suberiinirasvahapot	322	100	327	100
9,10-epoksi-18-hydroksioktadekaanihappo	112,3	36	124	37,9
22-hydroksidokosaanihappo	46,3	14,4	48	14,7
18-hydroksioktadek-9-eno	36,1	11,3	35,2	10,8
9,10,18-trihydroksioktadekaanihappo	30,3	9,4	25,6	7,8
dokosaani-1,22-	18,2	5,7	21,2	6,5
9,16- ja 10,16-dihydroksiheksadeka	12	3,7	12,2	3,7
20-hydroksi	10,1	3,1	10,3	3,1
oktadek-9-eeni-1,18-dioli	9,9	3,1	8,3	2,5
oktadekaani-1,18-dioli	2,8	0,9	3,1	0,9
muut	43,8	12,4	39,5	12,1

Kuten edellä on mainittu, rauduskoivun tuohi sisältää suberiinirasvahappojen lisäksi uuteaineita. Riippuen raaka-aineesta sekä sen kasvupaikan ympäristötekijöistä, ne sisältävät vaihtelevan määrän uuteaineita. Uuteaineet ovat pääasiassa pentasyklisiä triterpeenejä, kuten betuliinia ja luepolia, ja rauduskoivussa niitä on tyypillisesti noin 30–35 % ulkokuoren kuivamassasta. Taulukossa 3 on esitetty sekä käsin kuorittujen että teollisuuden rauduskoivun kuivapainon triterpeenialkoholien määrä (g/kg) ja prosentuaalinen osuus tuohen kuivamassasta alkalihydrolyysin jälkeen. (Ekman 1983: 210.)

Taulukko 3. Rauduskoivun tuohen tirtterpeenialkoholien määrä ja prosentuaalinen osuus näytekappaleessa alkalihydrolyysin jälkeen. (Ekman 1983: 210).

Yhdiste	Tuore tuohipala		Teollinen ulkokuori	
	Määrä (g/kg)	Osuus (%)	Määrä (g/kg)	Osuus (%)
Triterneenialkoholit	315	100	269	100
betuliini	244,8	77,4	210,2	78,1
lupeol	20,2	6,6	21,3	7,9
metyyli betulinaatti	17,3	5,5	11,7	4,3
erytritoli	10,9	3,6	7,5	2,8
metyyli oleanolaatti	9,9	3	5,4	2
betuliinialdehydi	3,6	1,1	3,2	1,2
muut	8,5	2,8	9,9	3,7

Näistä yhdisteistä rauduskoivun kaarnassa esiintyy eniten betuliinia, melkein jopa 80 %. Tässäkin tapauksessa betuliinia esiintyy enemmän teollisessa kaarnassa kuin laboratoriotarkoitukseen itse kuoritussa näytekappaleessa.

4 Suberiinin erottaminen koivun ulkokuoresta

Tuohen käyttö luonnollisena raaka-aineena tuo mukanaan omat haasteensa, sillä siinä esiintyy vaihteleva määrä uuteaineita sekä saanto hyötykäytettävistä biomateriaaleista muuttuu hakkuukauden, puun iän ja puun hakkuun jälkiprosessoinnin myötä. Vaikka suberiinia esiintyy muissakin kasvisolukoissa kuin puun ulkokuorella, tässä luvussa keskitytään opinnäytetyön osalta olennaiseen rauduskoivun tuohen suberiinin erottamiseen. Lukuisilla kemiallisilla ja entsyymaattisilla menetelmillä suberiinia paljon sisältävät kasvinosat voidaan fyysisesti erottaa sekä eristää muusta kasvimateriaalista. (Järvinen 2010: 43.)

Suberiinin monomeerikoostumuksen analysointi ja eristäminen kasvisoluseinistä ei ole mahdollista ilman suberiinin kemiallista pilkkomista, eli depolymerisointia. Riippuen suberiinin lähteestä, tulee raaka-aine yleensä esikäsitellä mekaanisesti ennen sen erottamista kasvisoluseinästä. Lisäksi raaka-aineesta voidaan poistaa uuteaineet kiintoainestuuutolla ennen suberiinirakenteen pilkkomista. Tyypillisesti tähän on käytetty Soxhlet-uuttoa (vastavirtausuuttoa) sekä entsyymikäsittelyitä, joilla poistetaan uutettavissa olevat ei-kovalenttiset yhdisteet sekä polysakkaridit. (Garcia 2013: 7.)

4.1 Raaka-aineen esikäsittely

Koivun kuori, joka sisältää runsaasti suberiinia sisältävää solukkoa, esikäsitellään mekaanisesti ennen arvoyhdisteiden uuttoa. Koivutukit kuoritaan ja kuori murskataan, jauhetaan, revitään tai lastutaan. (Hotanen & Pietarinen 2012.) Rauduskoivun kuori koostuu sisäisestä ja ulkoisesta kuoriosasta. Sisäinen kuoriossa on tiheämpää ja rakeisempaa materiaalia, kun taas ulkoinen kuori on joustava ja kuituinen. Koska näillä kuoriosilla on erilaiset fysikaaliset ominaisuudet, niiden sirpaloituminen tuottaa erikokoisia partikkeleita. Kuoripalojen partikkelikoon tulisi olla riittävän pieni aineensiirtoprosessin tehostamiseksi, yleensä halkaisijaltaan alle 3 mm. Toisaalta on tutkittu, että ulkokuoren uutto olisi parempi suorittaa ilman raaka-aineen jauhamista partikkeleiksi, sillä prosessi ei ole niin tehokas teollisessa mittakaavassa koivun tuohen alhaisen tiheyden takia (0,1—0,2 kg/l). Näin alhainen tiheys johtaa uuttotilavuuden ja käytettävien liuotinmäärien kasvuun, joka on kallista. (Krasutsky 2004.)

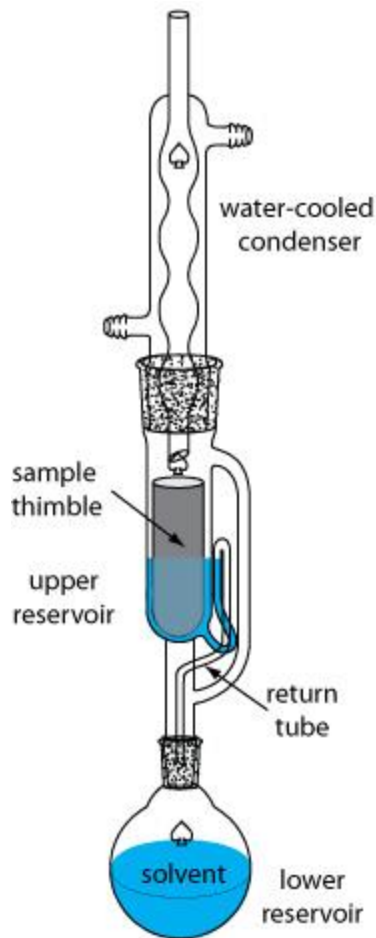
Rauduskoivun sisä- ja ulkokuori erotetaan tyypillisesti toisistaan seulomalla, ilmalajittelijalla tai vesierotuksella. Seulonnassa kuoriseos ajetaan verkon läpi, jonka aukkojen koko on sisä- ja ulkokuoriosien partikkelikokojen välillä, jolloin pienemmät sisäkuoriosat puutoavat verkon läpi. Ilmalajittelija erottelee eri kuoriosat toisistaan tiheyseron avulla, jolloin kevyemmät ulkokuoren osat lentävät ilmassa pidemmän matkan kuin tiheämmät sisäkuoriosat. (Krasutsky 2004.) Vesierotuksessa kevyt ulkokuori jää kellumaan veden pinnalle, kun painava sisäkuori vettyy ja uppoaa (Hotanen & Pietarinen 2012).

Suberiini sekä tuohen uuteaineet eli triterpeenialkoholit voidaan eristää raaka-aineesta lukuisilla liuotinuuttomenetelmillä, mutta pääasiallisesti triterpeniyhdisteitä ja suberiinirasvahappoja on uutettu kahdella eri tavalla. Perinteisellä menetelmällä ensin betuliini ja muut uuteaineet uutetaan tuohesta kiehuvalle orgaaniselle liuottimelle, jonka jälkeen kuorijäännös altistetaan alkalihydrolyysille, tai muulle depolymerointimenetelmälle, vapauttaen suberiinirasvahappoja. Vaihtoehtoisella menetelmällä uuteaineet sekä suberiinirasvahapot on mahdollista eristää tuohesta samanaikaisesti käyttäen uutossa 2-propanolia ja natriumhydroksidia. Uuton jälkeen betuliini erotetaan kiehuvalle aromaattisella liuottimella, jättäen suberiinirasvahapot jäännökseen. (Heinämäki ym. 2017: 916.)

Triterpeeniyhdisteiden uuttamiseen on kehitetty lukuisia menetelmiä, kuten mm. ylikriittinen ja paineistettu nesteuutto, mikroaaltoavusteinen uutto sekä perinteinen vastavirtausuutto. Vaikka paineistettu nesteuutto ja mikroaaltoavusteinen uutto vaativat erityisiä laitteistoja, uskotaan niiden olevan voimakkaiden olosuhteidensa ansiosta tehokkaampia uuttomenetelmiä verrattuna perinteiseen vastavirtausuuttoon. (Fridén ym. 2016: 517.)

Ylikriittinen uutto (SCFE) on erotusmenetelmä, jossa käytettävän liuottimen lämpötila ja paine ylittävät sen kriittisen pisteen. Tällä ylikriittisellä fluidilla on samanaikaisesti nesteen liuotuskyky sekä kaasumaiset virtausominaisuudet. Tyypillisesti ylikriittisessä uutossa liuottimena on hiilidioksidi, jonka etuna ovat sen suhteellisen alhainen lämpötila ja paine. Koivun ulkokuoren triterpeenialkoholien ylikriittisessä uutossa on saatu hyvä saanto ja puhtaus, kun lämpötila oli 50–120 °C ja paine 345–690 bar välillä. SCFE:n olosuhteet ovat tarpeeksi lievät, jolloin prosessin aikana suberiinin epoksirakenteet säilyvät rikkoutumattomina. (Krasutsky 2004.) Vaikka SCFE on tehokas ja selektiivinen uuttomenetelmä, se kuluttaa paljon liuotinta vähäisellä regenerointiasteella, eikä näin välttämättä ole edullisin vaihtoehto koivun tuohen uuteaineiden eristämiseen (Fridén ym. 2016: 517.)

Rauduskoivun tuohen vastavirtausuutossa käytetään tyypillisesti Soxhlet -uuttolaitteistoa. Vastavirtausuuttoa käytetään normaalisti poistamaan ei-kovalenttisesti sitoutuneet yhdisteet tuohesta. Jauhettu ja kuivattu materiaali uutetaan yleensä käyttämällä liuottimena esim. asetonia tai etanolin vesiliuosta. (Ekman & Eckerman 1985; Rizikovs ym. 2014.). Puun ulkokuoren palakokoa pitää pienentää, sillä prosessin rajoittavana tekijänä on yleensä nesteen tunkeutuminen kiinteään näytteeseen. (Douglas 2019; Garcia 2013.) Kuvassa 8 on mallikuva Soxhlet-uuttolaitteistosta. Laboratoriomittakaavan tutkimuksissa on käytetty koivun tuohen Soxhlet-uuttoon mm. 95-prosenttista etanolin vesiliuosta ja uuttoaika on ollut n. 11 tuntia (Rizikovs ym. 2014: 100).



Kuva 8. Soxhlet-laitteisto (Douglas 2019, <https://www.chromatographyonline.com/view/looking-past-understand-future-soxhlet-extraction>, Luettu 29.10.2020).

Kiinteä näyte puun ulkokuoresta asetetaan uuttohylsyyn ja laitteiston alaosan kolviin tulee puhdas uuttoliuotin. Kolvia lämmitetään esim. keittolevyllä, jolloin höyrystyvä liuotin kulkeutuu ylös jäädyttimelle, kondensoituu pisaroiksi ja tippuu takaisin näytteen läpi kolviin. Uutto tapahtuu siis jatkuvatoimisesti puhtaalla liuottimella, vaikka uuton myötä kolvin sisältämään nesteeseen kertyy yhä enemmän näyteainetta ja muita yhdisteitä. Pitkän uuttoajan takia Soxhlet-uuton käyttö erotusmenetelmänä on vähentynyt ja viime aikoina on kehitetty uusia ja tehokkaita menetelmiä. (Douglas 2019.)

Vertailtaessa perinteisiä triterpeenien uuttomenetelmiä on tutkittu, että perinteisellä vastavirtausuutolla saatiin uuteaineista merkittävimmän yhdisteen eli betuliinin paras puhdistus, kun taas paineistetulla nesteuutolla saavutettiin suurin betuliinisaanto. Toisaalta paineistetussa nesteuutossa käytettävän liuottimen määrä on jopa 4,5 kertaa suurempi

per gramma kuin vastavirtausuutossa, jolloin sen ajatellaan vievän enemmän energiaa ja näin olevan kallis menetelmä. Vaikka prosessikustannuksia olisi mahdollista laskea kierrättämällä liuotinta, etanolin uudelleenkäyttö vaatii reilusti energiaa. Sopivin kiinteä-nesteuuttomenetelmä tuohen uuteaineiden poistoon suuressa mittakaavassa olisi siis perinteinen vastavirtausuutto käyttäen liuottimena 95-prosenttista etanolia, mikäli halutaan suberiinin lisäksi ottaa talteen betuliinia ja muita triterpeeniyhdisteitä. (Fridén ym. 2016.)

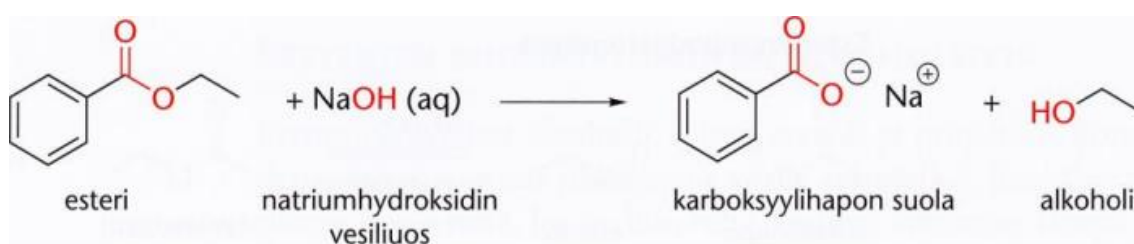
4.2 Kemialliset depolymerointimenetelmät

Suberiinin eristäminen koivun tuohesta alkuperäisessä muodossa on sen monimutkaisen avaruusrakenteen ja poolittomuuden takia mahdotonta. Tämän takia suberiinin erottamiseen tarvitaan sen kemiallista pilkkomista, eli depolymerointia. (Fichtner 2017: 18.) Luonnossa suberiini esiintyy biopolyesterinä, joka koostuu pitkäketjuisesta, alifaattisesta osasta sekä ligniiniä muistuttavasta, polyaromaattisesta osasta. Nämä kaksi polymeerin osaa ovat sitoutuneet toisiinsa esterisidoksin glyserolimolekyylien avulla, jolloin suberiinin depolymerointiin soveltuvat kaikki menetelmät, joissa esterisidos katkeaa. Tyypillisesti suberiinipolymeeria on pilkottu esterihydrolyysillä (saippuoituminen) ja vaihtoesteröinnillä (metanolyysi), mutta vuosien varrella on kehitetty muitakin tapoja, kuten suolalan ja ionisten liuottiminen käyttö. (Garcia 2013: 27.) Depolymerointireaktiossa käytetään katalyyttiä, joka on usein alkalimetalli. Tämän vuoksi suberiinin yleisimpiä esterin-pilkontareaktioita voidaan kutsua alkalihydrolyysiksi sekä -metanolyysiksi (Gandini ym. 2006).

Riippuen raaka-aineen esikäsitteystä, tulee seuraavaksi valita suberiinirasvahappojen talteen ottamiseksi sopiva suberiinin depolymerointimenetelmä. Sopivan depolymerointimenetelmän valitseminen halutun suberiininomomeerikoostumuksen kannalta on tärkeää, sillä eri menetelmät saattavat vaikuttaa suberiiniuuton saantoon reilusti, kuten esimerkiksi siinä esiintyvien epoksiryhmien pitoisuuteen tuotteessa. (Garcia 2013.) Suberiinin monomeerikoostumuksen tarkka analysointi on oleellista sekä sen kemiallisten ominaisuuksien ymmärtämisen että sen monomeerien käyttösovellusten kehittämisen kannalta (Gandini ym. 2006.)

4.2.1 Hydrolyysi

Esteröitymisen käänteisreaktiota kutsutaan esterihydrolyysiksi tai saippuoitumiseksi, ja sillä tarkoitetaan esteriryhmien hajoamista karboksyylihappojen suoloiksi ja alkoholeiksi. Esterisidoksen hydrolyysinopeutta voidaan lisätä hapoilla ja emäksillä, jolloin voidaan puhua happokatalysoidusta tai emäsavusteisesta hydrolyysistä. Emäksisissä olosuhteissa hydrolyysi tapahtuu nopeammin. Hydrolyysinopeuteen vaikuttaa myös molekyylin muu kemiallinen rakenne, sillä esterisidosta lähellä sijaitsevat vapaita elektroneja luovuttavat osat hidastavat hydrolyysireaktiota, kuten bentseenirengas tai hiilivetyketju. Alkali-hydrolyysi ei ole tasapainoreaktio, vaan se tapahtuu vain yhteen suuntaan. Kuvassa 9 esteri hajoaa natriumhydroksidin vesiliuoksen vaikutuksesta karboksyylihapon suolaksi ja alkoholeiksi. Hydrolysoitaessa suberiinia natriumhydroksidin vesiliuoksella, saadaan hydrolyysinesteeseen suberiinirasvahappojen natriumsuoloja. (Kondensaatio ja hydrolyysi 2016.)



Kuva 9. Esterihydrolyysi (Kondensaatio ja hydrolyysi 2016, https://peda.net/sievi/sievin-lukio/oppiaineet2/kemia/wke3/tkapp/luku-3-6:file/download/7751f5075483ca565174c5d0010fea3f743e7220/Reaktiot_ja_energia_KE3_LUKU_3.3.pdf, Luettu 2.11.2020.)

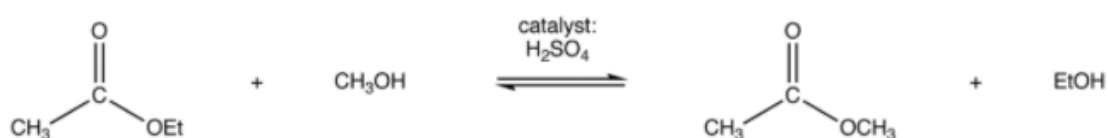
Alkalihydrolyysi, jossa käytetään liuottimena yleensä emäksistä natrium- tai kaliumhydroksidia vesi- ja/tai alkoholiliuoksessa, on yksi vanhimmista menetelmistä pilkkomaan polyesteristä primaarisesti alifaattisia monomeerejä. Samalla vapautuu muita aromaattisia yhdisteitä, kuten bentsaldehydejä, bentsoehappoja sekä triterpeenejä. Alkalihydrolyysin liuottimena voidaan käyttää esimerkiksi vesi- tai alkoholipohjaisia liuottimia, kuten etanolia tai isopropanolia, joissa liuotetun alkalihydroksidin konsentraatio on 0,5–2 mol/l. (Fichtner 2017: 18.)

Alkalihydrolyysillä on siis mahdollista tuottaa hydroksi- ja karboksyylihappoja erottaen ne muista tuohen pääkomponenteista, betuliinista ja ei-alfaattisesta osasta. Kuitenkin saatu orgaanisten happojen seos on varsin kirjava, joten tuohen raaka-aineseos tulee hydrolyysin jälkeen hapettaa vahvalla hapolla, kuten rikki- tai typpihapolla. Tällöin monomeeriseoksessa tapahtuu alkoholien hapettuminen karboksyylihapoiksi, jolloin saadaan aikaiseksi seos, joka on yksinkertaisempi koostumukseltaan ja käyttökelpoinen tiettyjen mono- ja dikarboksyylihappojen valmistamiseen. (Ekman, & Eckerman 1985, Mattila & Suokas 1988).

Alkalihydrolyysiä voidaan käyttää pilkkomaan suberiinia sen monomeerisuoloiksi ilman merkittäviä muutoksia sen monomeerikoostumuksessa. Toisaalta hydrolyysi ja peräkkäiset happamoinnit depolymeroinnin jälkeen voivat aiheuttaa diolien pitoisuuden nousua, jolloin halutut epoksiryhmät eivät säily. Käyttämällä eri liuottimia tai mineraalihappoja voidaan vaikuttaa hydrolyysin selektiivisyyteen sekä reaktioaikaan. Yleisesti alkalihydrolyysi suoritetaan melko voimakkaissa olosuhteissa (esim. 2M kaliumhydroksidissa), mikä saattaa kiihdyttää monomeerien hajoamista. Kuitenkin Ekman osoitti, että epoksiryhmät voidaan säilyttää käyttämällä hydrolyysin liuottimena emäksisen alkoholiliuoksen lisäksi vähäisiä määriä vettä. (Fichtner 2017: 18; Ekman & Eckerman 1985.)

4.2.2 Vaihtoesteröinti

Yleisin tapa suberiinirakenteen pilkkomiseen on vaihtoesteröinti eli metanolyysi, jossa reaktio tapahtuu esterin ja alkoholin välillä (Fichtner 2017: 18). Reaktiossa esterin ja alkoholin alkoksiryhmät järjestäytyvät uudelleen happo- tai emäskatalyytin vaikutuksesta. Kuvassa 10 on esimerkkikuva vaihtoesteröintireaktiosta, jossa metyylipropanoatin ja metanolin välisessä reaktiossa happokatalyytin avulla tapahtuu metanolyysi. Tällöin muodostuu muurahaishappoa sekä etanolia. (Clark 2020.)



Kuva 10. Vaihtoesteröinnissä esterin funktionaalinen ryhmä muuttuu (Clark 2020, [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Organic_Chemistry/Supplemental_Modules_\(Organic_Chemistry\)/Esters/Reactivity_of_Esters/Transesterification](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Organic_Chemistry/Supplemental_Modules_(Organic_Chemistry)/Esters/Reactivity_of_Esters/Transesterification), Luettu 2.11.2020).

Vaihtoesteröintimenetelmiä suberiinirakenteen rikkomiseksi on useita, kuten emäs- ja happometanolyysi, vaihtoesteröinti ilman katalyyttiä, laimea metanolyysi eli osittainen depolymerointi sekä $\text{BF}_3\text{-MeOH}$ -vaihtoesteröinti. Emäksisessä metanolyysissä liuottimena käytetään tyypillisesti 0,05–3 %:sta natriummetoksidia (NaOMe) metanoliliuoksessa, jolloin metanolyysituotteet ovat suberiinimonomeerien metyyliesteireitä. Tällöin epoksiryhmät muuttavat muotoaan metoksihydrideiksi. Kun vaihtoesteröinnissä käytetään katalyyttinä happoa, reaktioaika on hitaampi kuin emäskatalyytillä. Lisäksi happamat olosuhteet johtavat epoksirakenteiden hajoamiseen. (Fichtner 2013: 18.)

Vaihtoesteröinti voidaan suorittaa myös laimeammissa olosuhteissa, jolloin natriummetoksin konsentraatio on pienempi tai prosessissa on käytetty eri katalyyttiä. Laimeat olosuhteet saadaan yleensä käyttämällä katalyyttinä mm. kalsiumhydroksidia tai kalsiumoksidia metanoliliuoksessa. Tällöin tapahtuu vain osittainen suberiinin depolymerointi, jolloin epoksiryhmät säilyvät osittain hajottamatta rakennettaan. Osittaisessa depolymeroinnissa suberiinisaanto on matalampi, mutta etuna on tiettyjen monomeerien selektiivinen rikastuttaminen säätelämällä olosuhteita. (Järvinen 2010: 46.)

Metanolyysin etu suberiinirasvahappojen talteenotossa on se, että aromaattisten monomeerien määrä on sillä pienempi kuin esimerkiksi hydrolyysillä. (Fichtner 2013: 18). Haittapuolena metanolyysissä on sen herkkyys kosteudelle. Kun prosessissa on läsnä vettä, tapahtuu saippuoitumista, jolloin vapaiden happojen kemiallinen rakenne muuttuu (Järvinen 2010: 47). Tutkimukset ovat kuitenkin osoittaneet, että depolymeroinnin suberiinisaannot metanolyysin ja hydrolyysin välillä eivät eroa suuresti toisistaan (Fichtner 2013: 19).

4.2.3 Hydrogenolyysi

Suberiinirakenne on mahdollista hajottaa myös pelkistämällä. Hydrogenolyysi on kemiallinen reaktio, jossa hiili-hiili tai hiili-heteroatomin yksinkertainen sidos lohkeaa tai hajoaa. Hydrogenolyysissä siis esteri pelkistyy alkoholeiksi katalyytin avulla. (Fichtner

2013: 20.) Suberiinin depolymerointi hydrogenolyysillä suoritetaan yleensä valitsemalla katalyytiksi litiumalumiinihydridin (LiAlH_4) tetrahydrofuraaniliuoksessa (THF). Tässä esteripelkistysmenetelmässä suberiinin karbonyylit ja epoksiyhdisteet muuttuvat alkoholeiksi. Pelkistävät depolymerointiprosessit voivat avata myös eetterisidoksia, mutta tämä aiheuttaa suberiinin kemiallisessa koostumuksessa muutoksia. (Fichtner 2013: 20.)

4.2.4 Muita depolymerointimenetelmiä

Muita depolymerointimenetelmiä on kehitetty suberiinin kemialliseen pilkkomiseen sekä sen kemiallisen koostumuksen määrittämiseen. Koska suberiini muistuttaa avaruudellisesti laajalti ligniiniä, sen pilkkomiseen on käytetty ligniinille omaisia pilkkontamenetelmiä, kuten alkalinitrobenseenihapetusta. Tällä menetelmällä pilkotaan suberiinin aromaattisen osan sivuketjuja tuottaen bentsaldehydi-, natriumbentsoaatti- sekä asetofenonijohdannaisia. Suberiinin monomeerikoostumuksesta ei kuitenkaan saada tällä menetelmällä tarkkaan eriteltyä tietoa, sillä fenolijohdannaiset yhdisteet hapettuvat. (Fichtner 2013: 20.)

Yksi tapa suberiinin depolymerointiin on termokemolyysi, eli lämmöstä johtuva molekyylin hajoaminen, jossa liuottimena menetelmässä käytetään tetrametyyliammoniumhydroksidia (TMAH). Menetelmässä suberiinin alifaattisen osan hydroksiryhmät ja esterisidokset muuttuvat liuottimen avulla metyylietteereiksi ja -estereiksi. Tämä depolymerointitapa on valikoivampi kuin alkalibentseenihapetus. (Fichtner 2013: 20.)

Suberiinin eristämisessä ja sen kolmiulotteisen rakenteen ymmärtämisessä on ajan kuluessa kehittynyt lukuisia mainitsemisen arvoisia depolymerointimenetelmiä. Näitä ovat mm. alkalifuusio, mikroaaltohydrolyysi, entsyymaattinen eristäminen, ionisten nesteiden käyttö sekä dioksaani-vesiuutto. Koska edellä mainitut menetelmät ovat suhteellisen uusia, niistä on tarjolla vähemmän tietoa ja niissä on usein myös käytetty kalliita reagensseja (Fichtner 2013: 20.)

5 Muita bioarvoyhdisteitä

Koivun ulkokuori voidaan kemiallisesti jakaa kahteen osaan, eli sen uuteaineiden kemiaan sekä siinä esiintyvän polyesteri suberiinin kemiaan. Nämä ns. uuteaineet ovat seos pentasyklisiä triterpenoideja, lupaaneja ja oleanaaneja. (Krasutsky 2006: 920.) Kaskadi-käytön periaatteen mukaan on järkevämpää käyttää puun ulkokuoresta kaikki sieltä löytyvät arvokkaat komponentit hyödyksi ennen sen lopullista hävittämistä, kuten polttamista. Kaskadi-periaatteella tarkoitetaan raaka-aineiden käytön asettamista tärkeysjärjestykseen resurssitehokkuuden aikaansaamiseksi. (Sitra). Koivun ulkokuoressa on suberiinin lisäksi vaihteleva määrä muita bioarvokkaita yhdisteitä, kuten betuliinia ja lupeolia. Lisäksi suberiinin kaltainen yhdiste, kutiini, sisältää hydroksirasvahappoja, joita voitaisiin hyödyntää suberiinin tavoin teollisuudessa.

5.1 Kutiini

Suberiinin tavoin kutiini on hydrofobinen polyesteri, joka rakentuu pääasiallisesti hapettuneista rasvahapoista (Fich, Segerson & Rose 2016: 207). Verrattaessa kutiinin sijaintipaikkaa kasvirakenteissa suberiiniin, kutiinia esiintyy epidermisen soluseinän uloimmassa kerroksessa, kutikulassa, joita on mm. lehdissä ja hedelmissä. Kutikulan tuottamat uloimmat lehtisolut suojaavat kasvia liialliselta vedenmenetykseltä ja niiden kutiinin määrä sekä koostumus saattavat vaihdella riippuen kutikulan sijainnista kasvissa. Kutikula toimii sekä kasvisolujen suojana että yhtenä sen ja ympäristön välillä. Kutiini, joka on kutikulan yleisin rakenneosa, toimii siis suojarakenteena patogeenejä vastaan, kosteudensäätelijänä sekä aineiden kuljettajana pitkin kasvisolukkoja (Fich ym. 2016; Järvinen 2010: 4).

Kutiini on suberiinin tavoin monimutkaisesti rakentunut polyesteri, mutta se koostuu enimmäkseen C_{16} ja C_{18} ω -hydroksialkaanihapoista ja sen *vic*-dioleista sekä epoksijohdannaisista. Verrattaessa suberiiniin, kutiinin kemiallisessa rakenteessa ei esiinny α,ω -rasvahappoja ja aromaattisia yhdisteitä on huomattavasti vähemmän. Kutiinissa on kuitenkin suberiinin tavoin glyserolia, joka sitoo ω -hydroksihapot yhteen. (Fichtner 2017.) Rakenteellisen ja biosynteettisen samankaltaisuuden takia oletetaan, että suberiinilla ja kutiinilla on sama alkuperä. Selkeä eroavaisuus näiden kahden välillä on se, että kutiinia

esiintyy epidermikerroksen ulkopuolella, kun taas suberiinia kerääntyy solun sisäpintaan sisäisten solukerrosten välille. (Fich ym. 2016.)

5.2 Betuliini

Betuliini on pentasyklinen triterpeeneihin kuuluva alkoholi, jota esiintyy luonnossa varsin runsaasti. Betuliinia ja sen johdannaisia voidaan eristää koivun tuohesta uuttamalla, ja niiden määrä vaihtelee lajista riippuen 5—22 %. Betuliini ja sen johdannaiset ovat osoittaneet koeputki- ja eläinkokeissa omaavansa lääkinnällisiä vaikutuksia, kuten esim. tulehduksia rauhoittavia ja kasvainten kasvua hillitseviä vaikutuksia. (Halmetoja 2018). Betuliinissa on kolme reaktiivista ryhmää, primäärinen hydroksyyliiryhmä, sekundäärinen hydroksyyliiryhmä sekä alkeenirakenne. Jokaisen ryhmän reaktiolla voidaan helposti valmistaa betuliinijohdannaisia. Betuliini antaa koivun tuohelle sen valkoisen värin. Betuliini on betuliinihapon esiaste. (Alakurtti 2013).

5.3 Lupeoli

Lupeoli on pentasyklinen triterpenoidi, jota esiintyy mm. oliiveissa, viikunoissa ja mangoissa. Se on myös lipofiilisin, eli rasvaliukoisin koivun ulkokuoren triterpenoidi. Lupeolilla ja sen johdannaisilla on todettu useita potentiaalisia käyttökohteita lääketeollisuudessa. On esimerkiksi tutkittu, että lupeolilla ja sen rasvahappojen estereillä on hyödyllisiä ominaisuuksia joitakin tulehduksia vastaan. (Krasutsky 2006: 927)

6 Prosessien vertailu

Tässä työssä selvitettiin kirjallisuudessa tyypillisimmin käytettäviä suberiinin erotusmenetelmien yksikköoperaatioita ja niiden järjestystä sekä toiminta-arvoja (paine, lämpötila, pH) ja verrattiin menetelmiä keskenään. Vertailutaulukon ja sen kriteerien avulla valitaan taloudellisin suberiinin erotusmenetelmä, jonka jälkeen se karkeasti mitoitetaan ja laskeaan prosessin suorituskykykriteerejä, kuten energiankulutus ja kustannusarvio.

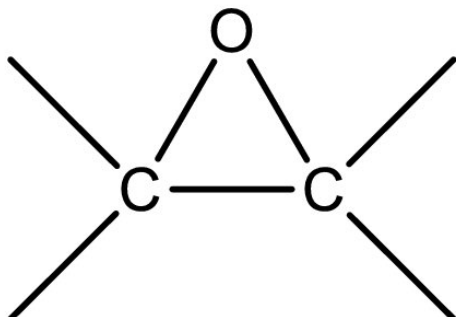
Suberiinin erottaminen koivun tuohesta vaatii erityisiä olosuhteita monimutkaisen avaruusrakenteensa vuoksi, ja erilaisia uuttomenetelmiä on tutkittu mahdollisimman korkean suberiinisaannon saavuttamiseksi. Suberiinin depolymerointimenetelmä tulee valita tarkoin, sillä eri menetelmillä saatava monomeerikoostumus vaihtelee, samoin kuin tarvittavat kemikaalit ja prosessiolosuhteet. Suberiinin optimaalisimman erotusprosessin valintaan vaikuttavia tekijöitä ovat mm.

- suberiinisaanto ja sen monomeerikoostumus
- tuotteen puhtaus
- raaka-aineen esikäsittelytapa
- vaadittavien käyttöhyödykkeiden määrä
- prosessin tekninen kypsyys ja monimutkaisuus
- hinta, aika ja prosessiturvallisuus. (Korpinen 2020.)

Sopivaa erotusprosessia valittaessa tulee huomioida lopputuotteen haluttu monomeerikoostumus. Rauduskoivun ulkokuoren suberiinista on löydetty ainakin 35 erilaista rasvahappoa, mikä tekee sen teollisesta käytöstä sellaisenaan hankalaa. Tuotteeksi saadaan erotusmenetelmän mukaan suberiinimonomeerien seos, joka pyritään rikastamaan haluttujen komponenttien suhteen. (Ekman ym. 1988.) Rauduskoivun kaarnan suberiinista on tehty lukuisia tutkimuksia, joissa joko keskitytään kaskadiperiaatteen mukaan kaikkien arvokkaiden yhdisteiden yhtäaikaiseen talteenottoon, tai vastaavasti vain tietyn komponentin korkeaan saantoon. Haluttuja lopputuotteita koivun kuoren uutosta ovat betuliini ja sen johdannaiset, suberiinirasvahapot sekä joskus myös tuohen polyfenoliset osat. Tässä työssä keskitytään pääasiallisesti kaikkien suberiinirasvahappojen korkeaan kokonaissaantoon, vaikka samanaikaisesti tavoitellaan spesifisti suuria pitoisuuksia 9,10-epoksi-18-hydroksioktadekaani- ja 9,10,18-trihydroksioktadekaanihappoja.

Halutun monomeerikoostumuksen lisäksi suberiinin erotusprosessin valinnassa tulee ottaa huomioon monomeerien epoksiryhmien säilyvyys. Epoksiryhmä on kolmion muotoinen funktionaalinen ryhmä, joka koostuu happiatomista sekä sekundäärisestä ja tetriäärisestä hiilestä. Epoksit ovat erittäin reaktiivisia rakenteensa aiheuttaman jännityksen takia, ja siksi suberiinin kemiallinen pilkonta tulisi suorittaa epoksirakenteiden rikkoutumatta. Epoksit ovat haluttuja depolymeroinnin lopputuotteita, ja niitä käytetään paljon

mm. kertamuovihartseissa. (Ilkka 2015: 3.) Yksi arvokas ja tavoiteltu komponentti on alifaattinen 9,10-epoksi-18-hydroksioktadekaanihappo. Epoksiryhmän rakennekaava on esitetty kuvassa 11.



Kuva 11. Epoksiryhmän rakennekaava (Suzuki, Lage, Oliveira & Franca 2016, https://www.researchgate.net/publication/306077598_Biological_Materials_as_Precursors_for_the_Production_of_Resins/figures?lo=1, Luettu 3.12.2020.)

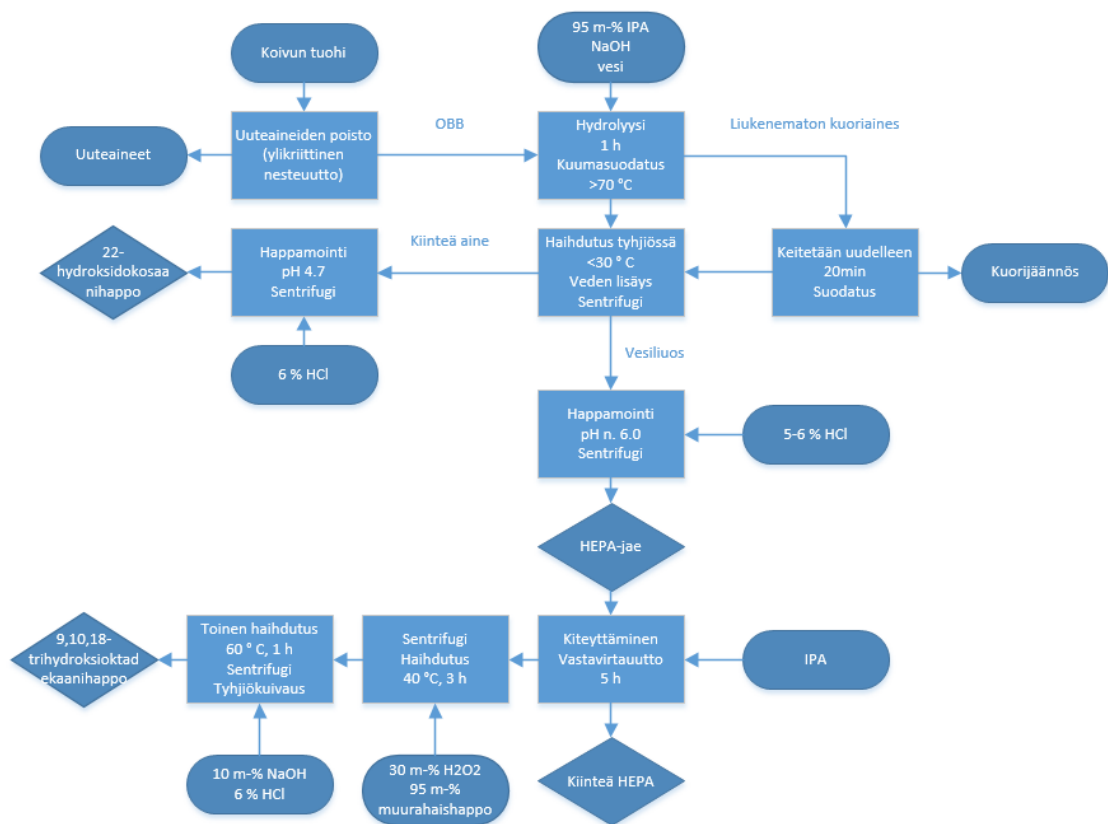
Jotta koivun tuohesta saadaan tuotettua suberiinirasvahappoja, suberiinipolyesteri tulee depolymeroida emäksisessä liuotimessa, jolloin muodostuu suberiinirasvahappojen vastaavia suoloja. Nämä suolat tulee happamoida rasvahapoiksi, minkä jälkeen suberiinirasvahapot voidaan eristää teolliseen käyttöön. Tyypillisesti suberiinin depolymerointi tapahtuu käyttämällä orgaanista ja polaarista liuotinta, joka on yleensä alifaattinen alkoholi, kuten metanoli, etanoli tai isopropanoli. Käytettäessä alkoholiliuottimia suberiinin depolymerointiaste on suurempi ja samalla muodostuu enemmän yksittäisiä rasvahappojen suoloja. Kun nämä suolat happamoidaan (pH 5–6), saadaan suuri määrä suberiinirasvahappoja. Tämä uuteaineettoman tuohen uuttomenetelmä, jossa liuottimena käytetään emäksistä alkoholivesiliuosta, on patentoitu (Krasutsky ym. 2004) ja sitä vertaillaan muihin tässä työssä valittuihin erotusprosesseihin suberiinin optimaalisimman erotustavan määrityksessä.

Samankaltainen suberiinin depolymerointimenetelmä, jossa uuteaineeton tuohen suberiini depolymeroidaan emäksisellä vesiliuotimella ilman alkoholia, on patentoitu (Iversen ym. 2010). Menetelmän etuna on edullinen vesiliuotin, vaikka toisaalta korkeasta suberiinirasvahapposaannosta ei ole varmuutta. Myös tätä menetelmää käytetään suberiinin optimaalisimman erotusprosessin vertailussa ja valinnassa.

Edellä mainittujen perinteisten menetelmien lisäksi prosessivertailuun valittiin suberiinin vaihtoehtoinen erotustapa, jossa samanaikaisesti saadaan betuliinia ja suberiinirasvahappojen suoloja altistamalla koivun ulkokuori alkalihydrolyysille käyttäen liuottimena alkaliolkoholivesiliuosta. Menetelmä on patentoitu (Hotanen & Pietarinen 2012) ja sitä on paranneltu sekä alustavasti mitoitettu ja simuloitu teolliseen mittakaavaan.

6.1.1 Menetelmä 1

Krasutskyn patentin US 6,815,553 B2 mukaan nykyiset erotusmenetelmät koivun tuohen arvoyhdisteille ovat puutteellisia. Krasutskyn mukaan tuohen arvoyhdisteiden erotusprosessissa käytetään usein orgaanisia liuottimia, jotka sisältävät dikloorimetaania tai kloroformia. Nämä liuottimet ovat vaarallisia, vaikeasti käsiteltäviä ja hävitettäviä. Patentin menetelmässä voidaan uuttaa betuliinia hajottamatta muita tuohen arvoyhdisteitä, kuten suberiinia. Lisäksi tämä menetelmä tarjoaa turvallisemman ja ympäristöystävällisemmän uuttoliuottimen. (Krasutsky ym. 2006.) Kuvassa 12 on esitetty Krasutskyn patentin menetelmän periaatekaavio.



Kuva 12. Krasutskyn ym. patentin menetelmän periaatekuva.

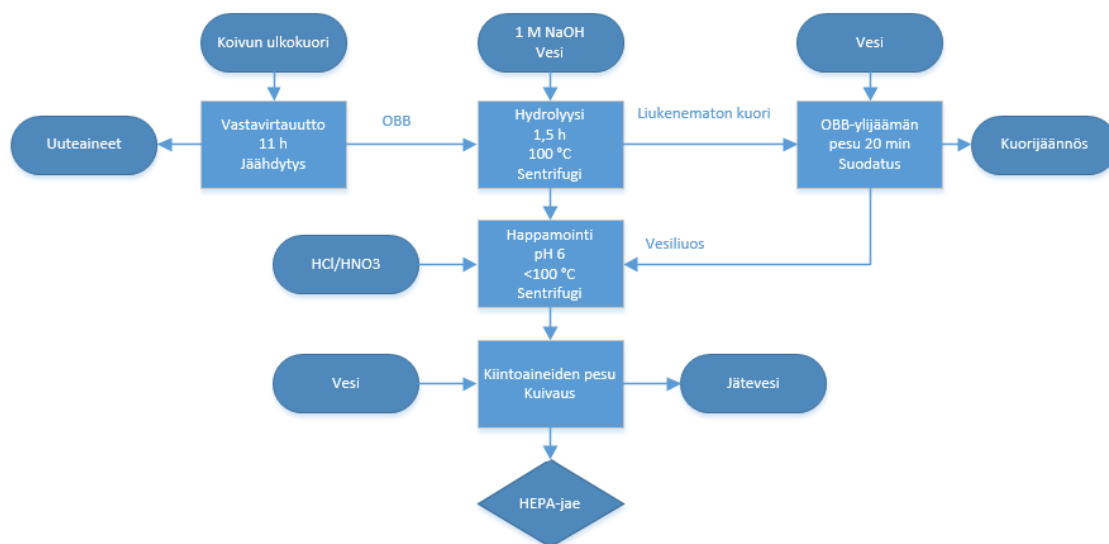
Patentin menetelmässä koivun tuohesta erotetaan ylikriittisellä nesteuutolla betuliini sekä muut triterpeenialkoholit, minkä jälkeen uuteaineeton kuoriaines alkalihydrolysoidaan. Suberiinia sisältävä liuotinneste lauhdutetaan, laimennetaan veteen ja happamoidaan, jotta saadaan erotettua liukenemattomat HEPA:n suolat. Krasutsky ym. ovat todenneet lauhdutuslämpötilan ja happamuuden vaikuttavan 9,10-epoksi-18-hydroksioktadekaanihapon eristämiseen tuohesta. Patentin mukaan lauhdutuslämpötila tulee pitää alle 50 °C, jolloin HEPA ei hajoa nopeasti 9,10,18-trihydroksioktadekaanihapoksi ja silloin saadaan korkeampi HEPA-saanto. Lisäksi pH pidetään n. 6:ssa, niin HEPA-monomeerit eivät muutu niin nopeasti 9,10,18-trihydroksioktadekaanihapoksi. Jos pH pääsetään putoamaan alle 4,0:n, HEPA-monomeerit hydrolysoituvat vastaavaan dioliin helpommin. (Krasutsky ym. 2006.)

Suodatettu HEPA-jae voidaan puhdistaa mm. uudelleenkiteyttämällä, uuttamalla, kromatografisesti tai sublimoimalla. Patentissa suodos on puhdistettu uudelleenkiteyttämällä isopropanolia käyttäen. Menetelmällä saatiin erotettua kiinteää HEPA:a 10,1 m-%, 22-hydroksidokosaanihappoa 11,25 m-% sekä 9,10,18-trihydroksioktadekaanihappoa 12 m-% kuivan uuteaineettoman tuohen kokonaismassasta. Tällöin näiden suberiinirasvahappojen kokonaissaanto oli 33,75 m-% kuivan uuteaineettoman tuohen kokonaismassasta. Yhdisteiden puhtaudet analysoitiin GS/MS avulla, jolloin HEPA:n puhtaus oli yli 95 %, mutta 22-hydroksidokosaanihapon oli vain n. 50 %. (Krasutsky ym. 2006.)

6.1.2 Menetelmä 2

Iversenin patentissa suberiinia sisältäville kasvisolukoille tehdään alkalihydrolyysi, jossa liuottimena käytetään natriumhydroksidin vesiliuosta. Natriumhydroksidi on valittu patentin katalyytiksi, koska se on yhteensopiva useimpien sellutehtaiden kemialien talteenottokierron kanssa. Menetelmässä koivun ulkokuoresta on erotettu uuteaineet vastavirtauutolla ennen suberiinin depolymerointia. Tämän jälkeen uuteaineettomalle tuohelle tehdään alkalihydrolyysi, mutta poiketen edellisestä menetelmästä, hydrolyysiliuottimena käytetään vain emäksistä vesiliuosta ilman alkoholia. Suberiinipolymeeri hajoo, ja sen jakeet siirtyvät tuohesta liuottimeen. Vesiliuos erotetaan liukenemattomasta kuo-

resta esim. sentrifugilla, jonka jälkeen se happamoidaan. Vaihtoehtoisesti voidaan suorittaa toinen erotusvaihe ensimmäisen jälkeen. (Iversen ym. 2010.) Kuvassa 13 on esitetty tämän menetelmän periaatekaavio. Saatua tuotetta tulee vielä jatkojalostaa Krasutskyn menetelmän tavoin esim. kiteyttämällä.



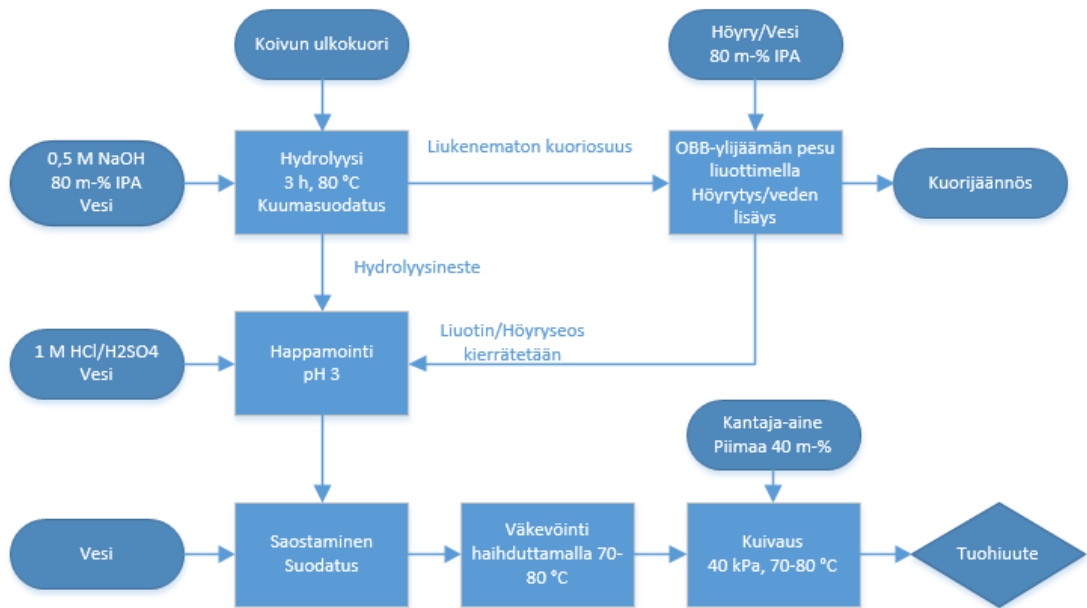
Kuva 13. Iversen ym. patentin hydrolyysimenetelmän periaatekuva

Tämä suberiinirasvahappojen depolymerointimenetelmä on paljon yksinkertaisempi kuin Krasutskyn menetelmä. Kuvailtu prosessi on edullinen, jos epoksi- ja hydroksiryhmien säilyttäminen suberiinimonomeerien rakenteissa ei ole tarpeellista. Käytettäessä patentin menetelmää suberiinirasvahappojen saanto oli 45—50 % uuteaineettomasta koivun tuohesta, mutta vain 5,6 % suberiinirasvahapoista oli HEPA:a. (Iversen ym. 2010.)

6.1.3 Menetelmä 3

Alkalihydrolyysi voidaan tehdä myös uuttamattomalle puun ulkokuorelle, mutta tällöin saatu tuote sisältää myös tuohen uuteaineita. Vuonna 2012 Hotanen ja Pietarinen patentoivat parannellun menetelmän koivun ulkokuoren arvoyhdisteiden talteen ottamiseen hydrolyysillä ja happamoinnilla. Menetelmällä saadaan suberiinimonomeerien seos, joka tulee jatkojalostaa halutun tuotteen mukaisesti, kuten menetelmässä 1. Patentissa uutamatonta tuohi hydrolysoidaan käyttämällä liuottimena emäksistä alkoholin vesiliuosta.

(Hotanen & Pietarinen 2012.) Kuvassa 14 on esitetty patentin menetelmän periaatekaavio.



Kuva 14. Hotasen ja Pietarisen patentin menetelmän periaatekuva.

Hydrolyysivaiheen jälkeen liukenematon kuori erotetaan jäljellä olevasta liuotinnesteestä, pestään uudelleen liuottimella ja höyrytetään liuottimen poistamiseksi kiintoaineesta. Hydrolyysistä saatu nestefaasi, joka sisältää siis liuotinnesteen, pesuliuottimen ja höyryseoksen, happamoidaan n. pH 2—3:en. Sama tilavuus vettä (50 til.-%, verrattuna nesteen kokonaismäärään) lisätään hitaasti, jolloin uutteen saostuvat ja samalla liisätty vesi poistaa ylimääräisiä suoloja ja epäpuhtauksia uutteen. Saostamisen ja pesun jälkeen uuteainepitoisuus on n. 20 m-%. Liete syötetään välihahdutus säiliöön ja väkevöidään niin, että uuteainepitoisuus on n. 60 m-%. Uute on lähes täysin vapaa isopropanolista ja sisältää vettä. Kuivaimeen lisätään kantaja-ainetta 40 m-% kuiva-aineiden kokonaismäärästä samalla jatkuvasti sekoittaen. Menetelmällä saatu ruskeahkon uutteen saanto oli 42,2 %, josta n. 26 m-% oli suberiinirasvahappoja, 58 m-% betulinolia ja 16 % fenoliyhdisteitä. Saatuja tuotteita kuitenkin tulee jatkojalostaa halutun tuotteen suhteen, joten prosessivaiheita on lisää kaavion ulkopuolella. Toisaalta prosessissa ei alussa uuteta koivun ulkokuorta, vaan se raakasyötetään hydrolyysi reaktoriin, jolloin säästyy yksi prosessivaihe. (Hotanen & Pietarinen 2012.)

Menetelmän etuna on se, että saostaminen sekä vesipitoisuuden muuttaminen hydrolyysin ja happamoinnin jälkeen kasvattavat bioarvoyhdisteiden saantoa sekä parantavat prosessin vakautta. Nostettu vesimäärä saavutetaan lisäämällä vettä happamoinnin jälkeen tai esim. haihduttamalla liuotinta happamoidusta hydrolyysineesteestä. Vesipitoisuus vaikuttaa myös lopputuotteen laatuun, sillä se osallistuu saostumisessa muodostuvien suolojen poistamiseen. Patentin menetelmä ratkaisee pitkittyneen hydrolyysin ongelman, sillä hydrolyysiliuoksen ei tarvitse sisältää ylimääräistä vettä. Alalla aikaisemmin tunnetut koivun kuoren uuttomenetelmät ovat olleet epästabiileja johtuen hydrolyysin säätelyyn liittyneistä ongelmista, sillä jos liuoksessa on läsnä enemmän vettä, tämä johtaa liian voimakkaaseen hydrolyysiin. Tämä aiheuttaa ylimääräisiä aromaattisia epäpuhauksia lopputuotteeseen, jolloin hydrolyysinesteen ja sakan poistaminen on hankalaa, koska koivun kuori pehmenee. Liuotin (80 % IPA) kierrätetään tislauskolonnin läpi ja pumpataan edelleen liuotinvarastoon. Lisäksi mahdollisimman suuri osa vedestä käytettiin uudelleen. (Hotanen ja Pietarinen 2012.)

6.1.4 Menetelmän valinta

Koivun tuohen suberiinirasvahappojen erotuksessa tulee raaka-aine esikäsitellä ennen edellä mainittuja depolymerointimenetelmiä. Koivun kuori käsitellään mekaanisesti mm. tukkeja kuorimalla, jonka jälkeen kuori lastutaan, murskataan ja jauhetaan. Lisäksi koivun sisä- ja ulkokuori erotetaan toisistaan esim. seulomalla tai vesierotuksella. Tässä työssä koivun kuoren mekaanisen käsittelyn prosessivaiheet ovat suberiinin talteenotto- menetelmien vertailussa jätetty huomioimatta, sillä kaikissa edellä mainituissa menetelmissä esikäsitteily on sama, eikä näin vaikuta vertailuun.

Menetelmän valinnassa käytettiin apuna pisteytettyä vertailutaulukkoa, joka on esitetty alla taulukossa 3. Kolme suberiinin erotusmenetelmää, jotka ovat siis Krasutskyn ym. patentissa käytettävä uuteaineettoman tuohen alkali-alkoholihydrolyysi, Iversenin ym. patentissa käytettävä uuteaineettoman tuohen alkalihydrolyysi sekä Hotasen ja Pietarisen patentin menetelmässä emäksinen hydrolyysi suoritetaan suoraan uuttamattomalle tuohelle käyttäen hydrolyysiliuottimena vesiliuoksen lisäksi alkoholia, kuten etanolia tai isopropanolia. Nämä erotusmenetelmät on pisteytetty taulukon kriteerien mukaan yh-

destä kolmeen ja ne on kerrottu niille arvioidulla painoarvolla. Vertailutaulukon kriteereiksi valittiin suberiinirasvahappojen saanto ja puhtaus, funktionaalisten ryhmien säilyvyys sekä prosessikustannukset.

Taulukko 4. Suberiinin erotusprosessien vertailutaulukko

Prosessivaihtoehdot		Menetelmä 1		Menetelmä 2		Menetelmä 3	
Kriteeri	Paino						
Saanto ja puhtaus	4	2	8	3	12	1	4
Epoksiryhmät	3	3	9	1	3	3	9
Kustannukset	5	1	5	2	10	3	15
Summa			22		25		28

Tärkein kriteeri tässä työssä on prosessikustannukset, sillä selvitetessä suberiinin erotusprosessin kannattavuutta, kustannukset ovat suuri kannattavuuteen vaikuttava tekijä. Koska vertailtavissa menetelmissä käytetään kaikissa lähes samoja kemikaaleja (NaOH, IPA ja vahvat hapot), ei niiden katsota vaikuttavan vertailtaviin kustannuksiin. Sen sijaan kustannuksiin on mietitty menetelmien prosessivaiheiden määrät ja niissä tarvittavat laitteistot sekä aika. Lisäksi kustannuksia vertailtaessa on mietitty mm. menetelmien jätemäärää ja tarvittavia käyttöhyödykkeitä.

Tuotteen saanto ja laatu ovat myös olennaisia kriteereitä suberiinirasvahappojen markkinointia ja hyötykäyttöä ajatellen. Paras suberiinirasvahappomonomeerien saanto saavutettiin Iversen ym. patentin alkalihydrolyysimenetelmällä.

Koska tässä työssä epoksi- ja hydroksyyli-ryhmien säilyttäminen lopputuotteessa on tärkeä, erotusmenetelmän liuottimena tulee käyttää emäksistä alkoholin vesiliuosta. Tämä tekee prosessista hieman monimutkaisemman, jolloin se vie enemmän aikaa ja suurempia vesimääriä kuin alkalihydrolyysi, jonka liuottimessa ei ole läsnä alkoholia. (Rizikovs ym. 2014: 100.) Käytettäessä emäksistä alkoholin vesiliuosta hydrolysoimaan suberiinia sen monomeerisuoloiksi, se ei aiheuta merkittäviä rakenteellisia muutoksia lopputuotteen monomeerikoostumuksessa (Ekman & Eckerman 1985: 256).

Tässä työssä keskitytään vaihtoehtoiseen menetelmään, jossa uutetaan betuliini ja suberiinirasvahapot samanaikaisesti. Tällöin erotusprosessi on yksinkertaisempi. Uute-

aineita sisältävän kuoriaineksen tuotejake sisältää myös triterpeenialkoholeja. Triterpeenialkoholeja sisältävä raaka-aine nostaa hieman suberiinisaantoa ja lisäksi vähentää prosessikustannuksia ajallisesti ja käytettävien reagenssien kannalta. Vaikka tuoteseos sisältää triterpeenialkoholeja, ne voidaan haluttaessa puhdistaa ja käyttää teollisuuden sovelluksiin. Lisäksi suberiinin happokäsittely voidaan suorittaa helpommin suoraan syntyvässä uuttoliuoksessa, joka sisältää suberiinirasvahappojen natriumsuoloja (Heinämäki ym. 2017: 918.)

Käytettävä uuttomenetelmä uuteaineiden poistamiseksi tulisi valita tavoiteltavan lopputuotteen ja sen käyttökohteen mukaan. Metanolyysi on yleinen menetelmä uuteaineiden poistamiseen, ja sen avulla saadaan epoksi- ja hydroksiryhmiä sisältäviä yhdisteitä metyyliestereiden sijasta. Kuitenkin prosessikustannuksia on mahdollista alentaa käyttämällä suberiinin raaka-aineena uuttamatonta koivun ulkokuorta, josta ei siis ole poistettu triterpeenialkoholeja. Suberiinisaanto kasvaa 2 %, jos tuohesta ei poisteta uuteaineita, mutta saatujen hiiliketjujen pituus ja funktionaalisuus vähenevät käytettäessä uuttamatonta kuoriainesta. Jos korkeampi funktionaalisuus on tarpeellista halutussa tuotteessa, kannattaa uuteaineet poistaa käyttäen ei-polaarisia liuottimia. Mikäli funktionaalisuus ei ole tärkeä tekijä lopputuotteessa, ulkokuoren uuteaineet voidaan jättää raaka-aineeseen ajan säästämiseksi. Lisäksi on selvitetty, että ainoastaan koivun kuoren peridermin käyttäminen kasvattaa suberiinisaantoa merkittävästi. (Fichtner 2017: 26—27.)

7 Prosessisuunnittelu

Prosessisuunnittelu tarkoittaa prosessin konseptin tarkentamista ja valitun prosessin mitoitusta. Prosessi voidaan jakaa esi-, pää- ja jälkikäsittelyyn sekä aputoimintoihin, kuten varastoihin, käyttöhyödykejärjestelmiin ja jätteiden käsittelyyn (Prosessisuunnittelu). Suberiinin erotusprosessissa raaka-aineen esikäsittelyyn kuuluvat koivun kuoren mekaaninen käsittely ja erilaisia uuteaineita, kuten betuliinia ja lupeolia, poistavat uuttomenetelmät esim. vastavirtauutto. Pääkäsittely, joka on prosessin tärkein osa, on suberiinin erottamisessa depolymerointivaihe, eli kemiallinen pilkkominen tyypillisesti alkalihydrolyysireaktorissa sekä siitä saatavan liuoksen happamointi. Jälkikäsittelyyn voidaan luokitella suberiinirasvahappojen, kuten HEPA-monomeerien, jatkojalostaminen halutun tuotteen suhteen esim. uudelleenkiteyttämällä.

Metsäteollisuuden (paperi-, sellu-, sahatavara- ja vanerituotannon) sivuvirroissa on merkittäviäkin määriä arvokkaita yhdisteitä, jotka voitaisiin ottaa talteen ja hyödyntää polttamisen sijasta. Hyvä esimerkki on puun ulkokuori, joka on vähäarvoinen sivutuote sellutehtailla, mutta sisältää potentiaalisia, eri käyttötarkoituksiin soveltuvia luonnon makromolekyylejä. Suomessa yleisestikin esiintyvistä rauduskoivun kaarnan kuivamassasta noin 30 % on arvokkaampaa suberiinin alifaattista osaa, johon kuuluvat tärkeät suberiinirasvahapot. Osa näistä rasvahapoista sisältää epoksiryhmiä sekä muita funktionaalisia ryhmiä, kuten hydroksyyli-ryhmiä. Eniten koivun tuohi sisältää 9,10-epoksi-18-hydroksioktadekaanihappoa (HEPA), jota esiintyy jopa 100 g/kg rauduskoivun ulkokuoren kuivamassasta. Nämä arvokkaat rasvahapot voidaan eristää kaarnasta alkalihydrolyysillä lähes kvantitatiivisella saannolla ja samalla saadaan suoraketjuisten parillisten C_{16} - C_{24} ω -hydroksirasvahappojen monomeeriseos. (Iversen ym. 2008.)

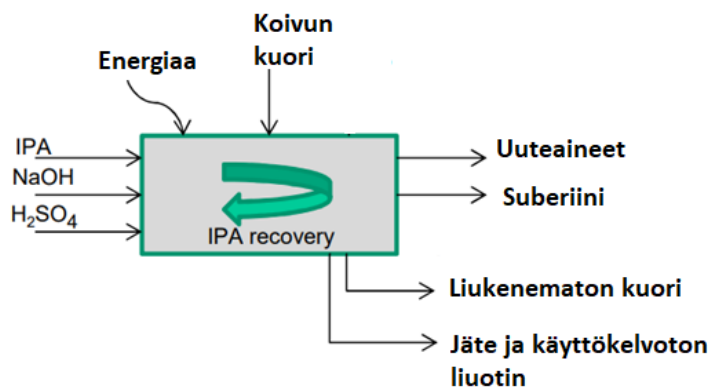
Suberiini ja triterpeeniyhdisteet yhdessä käsittävät noin 60 % rauduskoivun ulkokuoren kuivamassasta. Triterpeeniyhdisteet kyetään poistamaan ulkokuoresta neutraalilla liuotinuutolla. Koska suberiini on liukenematon poolisiin orgaanisiin liuottimiin, se jää kiinteään aineeseen koivun ulkokuoren liuotinuutossa. Uuteaineettomasta koivun kaarnasta 50 % sen kuivapainosta on alifaattisen osan monomeereja, joista tärkein komponentti on 9,10-epoksi-18-hydroksioktadekaanihappo (HEPA). (Ekman & Eckerman 1985.)

Suomen metsäteollisuudessa lehtipuista eniten käytetty puulaji on koivu. Niinpä tässä työssä on valittu tarkasteluun koivun tuohi suberiinin lähteenä. Tarkoituksena on suunnitella taloudellisin suberiinirasvahappojen erotusprosessi tuohesta vertailemalla eri uutto- ja depolymerointimenetelmiä huomioiden mm. niiden olosuhteet ja saannot. Erotusprosessille määritetään tuotantokapasiteetti, piirretään virtauskaavio, lasketaan aine- ja energiataseet sekä tehdään kustannusarvio.

7.1 Virtauskaavio ja prosessivaiheet

Hotasen ja Pietarisen patentin mukaista suberiinirasvahappojen talteenottomenetelmää on sovellettu monissa eri tieteellisissä tutkimuksissa. Uttamattoman koivun tuohen al-

kalihydrolyysiä suberiinin erottamiseksi ovat käyttäneet mm. Korpinen (ym. 2019), Heinämäki (ym. 2017) sekä Hulkko (2010). Valitun prosessin lohkokaavio on esitetty kuvassa 15.



Kuva 15. Valitun prosessin lohkokaavio.

Koivun tuohen ja hankittavien kemikaalien lisäksi prosessiin tulee tuoda energiaa mm. prosessivaiheissa tarvittavia lämmityksiä varten. Hotasen ja Pietarisen patentissa liuottimen huuhteluun hydrolyysinesteestä käytetään ensisijaisesti vesihöyryä. Suberiinirasvahappojen erottamisprosessista saadaan itse suberiinin lisäksi uuteaineita, kuten betuliinia, liukenemattomia kuoriosia, jotka voidaan hyödyntää polttamalla sekä jätteitä, kuten regeneroitumatonta liuotinta. (Hulkko 2010.)

Suberiinin, kuten minkä tahansa muunkin lopputuotteen, tuotantoprosessin vaiheet voidaan määritellä yksikköoperaatioiksi. Yksikköoperaatiot voidaan jakaa mekaanisiin, aineensiirto- ja lämmönsiirtoprosesseihin sekä kemiallisiin yksikköprosesseihin. Mekaanisissa sekä aineen- ja lämmönsiirtoprosesseissa ei aineen laatu muutu. Sen sijaan kemiallisissa yksikköprosesseissa tapahtuu kemiallinen reaktio. (Prosessisuunnittelu) Suberiinin erottamisprosessissa yksikköoperaatioita ovat kuivaus, hydrolyysi, suodatus, haihdutus, veden lisäys ja liuoksen happamointi sekä mahdollinen uudelleen kiteytys ja väkevöinti. Valitun menetelmän virtauskaavio on nähtävissä liitteessä 1.

Koska valittu prosessi skaalataan teolliseen mittakaavaan laboratoriotutkimuksen sijaan, suberiinirasvahappojen talteenotossa tulee miettiä liuottimen kierrätystä ja regenerointia kustannusten vähentämiseksi. Esimerkiksi betuliinin teollisen mittakaavan talteenotossa

on arvioitu säästyvän 40 tonnia tunnissa liuotinta sen tislauksen ja kierrättämisen ansiosta. Lisäksi hydrolyysin jälkeen liuotinta haihdutetaan tuohesta ennen sen hyödyntämistä polttoaineena, jolloin liuotinta säästyy enemmän kuin 10 tonnia tunnissa. (Fridén ym. 2016.)

7.1.1 Kuivaus

Suberiinin raaka-aine, joka on tässä työssä rauduskuivun ulkokuori, saadaan suoraan Stora Enso Oyj:n Enocellin sellutehtaalta. Saatava kuoriaine on märkää ja valmiiksi kuorittua kaarnaa, joka sisältää sekä ulkokuorta, että sisäkuorta. Sellutehtaalta saatavan kuivun kuori sisältää 5,9 % suberiinia, ja kuoren vesipitoisuus on 50 m-%. (Korpinen ym. 2019; Fridén ym. 2016.) Märkä kuivun kuoriaine siirretään kuljettimella kuivaimen raaka-aineen vesipitoisuuden vähentämiseksi. Hotasen ja Pietarisen patentin mukaan kuivun kuori tulisi kuivata 23 m-%:n jäännöskosteuteen (Hotanen ja Pietarinen 2012). Yhden vesikilon haihduttamiseen tarvitaan energiaa 2,29 MJ eli 0,63 kWh (Hämäläinen 2007: 1).

Kuivaus on veden tai muun nesteen poistamista kuivattavasta aineesta joko osittain, tai kokonaan. Kuivauksessa tapahtuu samanaikaista aineensiirtoa ja lämmönsiirtoa. Aineensiirtoa tapahtuu, kun nesteen siirtyminen kuivattavan materiaalin pinnalle ja siitä ilmaan on nopeampaa, mitä suurempi on materiaalin ja ympäröivän faasin kosteusero. Lämpöenergia tuodaan kuivattavaan materiaaliin tässä tapauksessa ympäröivän tai kuumman ilman avulla, jolloin lämpöä kuluu kostean materiaalin lämmittämiseen ja kosteuden haihduttamiseen. (Pihkala 2011: 116.)

Kuivuminen on sitä tehokkaampaa, mitä suurempia ovat kuivauskaasun ja kuivattavan materiaalin välinen kosteus- ja lämpötilaero ja yhteinen pinta-ala sekä mitä ohuempia materiaalikerrokset ovat. Kuivattavan materiaalin kosteus määritellään kuivattavassa materiaalissa olevan kosteuden ja kuiva-aineen massan suhteena kaavassa 1 (Pihkala 2011: 116.):

$$X = \frac{m_{\text{kosteus}}}{m_{\text{kuiva-aine}}} * 100 \% \quad (1)$$

Kuivaus on kallis prosessi, minkä vuoksi kosteus tulisi poistaa mahdollisimman tarkoin ensin mekaanisesti esim. puristimella, sillä lopputuotteen kosteuden poisto vaatii pitkän ajan ja siten paljon lämpöenergiaa. Kuivumisprosessi on aluksi hyvinkin nopeaa, mutta hidastuu, kun pintakosteus on haihtunut ja veden siirtyminen materiaalin sisäosista pintaan vie enemmän aikaa. Kuivumistapahtuma on erilainen eri kasvilajeille, joten kasvi-kohtainen kuivumiskäyttäytyminen tulee selvittää kokeiden avulla. Kuivausnopeus voidaan laskea kaavalla 2:

$$s = \frac{m}{At} \quad (2)$$

jossa s = kuivumisnopeus, $\text{kg/m}^2\text{h}$

m = kuivauksessa poistunut kosteus

A = kuivauspinta-ala

t = kuivausaika (Pihkala 2011:118).

Kuivaamista voidaan nopeuttaa käyttämällä kuivattavan materiaalin korkeinta sallimaa lämpötilaa, kasvattamalla kuivausilman virtausta ja asettamalla materiaali kuivumaan siten, että se on joka puolelta kosketuksissa ilman kanssa (Pihkala 2011: 119).

Käytännön kuivauslaitteet voidaan luokitella suoraan ja epäsuoraan lämmittäviin kuivaimiin. Lisäksi ne voidaan jaotella sen mukaan, miten kuivattava materiaali käyttäytyy kuivattaessa. Staattisissa kuivaimissa materiaali pysyy paikallaan, kun taas dynaamisissa kuivaajissa materiaali on liikkeessä. (Pihkala 2011: 120.) Koivun kuoren kuivamisessa on käytetty ilma-, tyhjiö- ja sumutuskuivaimia. Myös ohutkalvohaihdutinta ja nousevaa kalvohaihdutinta voidaan käyttää kuivaamiseen. (Krasutsky 2004; Hotanen & Pietarinen 2012.)

Suberiinirasvahappojen talteenotto-prosessin lopussa tehdään myös tuotejakeen kuivaus. Hotanen ja Pietarisen patentissa on tähän suositeltu käytettävän horisontaalista Lödige Druvatherm -tyhjiökuivainta. Ennen loppukuivausta tuoteluokseen on lisätty jatkuvasti sekoittaen kantaja-ainetta piimaata. Loppukuivausolosuhteet ovat patentin menetelmässä 40 kPa ja 70—80 °C. Piimaata lisätään 40 m-% kuiva-aineiden kokonaisuudesta. (Hotanen & Pietarinen 2012.)

7.1.2 Hydrolyysi

Koivun kuoriaineksen kuivaamista seuraa sille tehtävä alkalihydrolyysi. Kuiva kuoriaines kuljetetaan kuivaimen jälkeisestä säiliöstä hydrolyysireaktoriin, jossa suberiinin kemiallinen pilkkominen tapahtuu. Hydrolyysireaktoriin pumpataan lähes kiehumislämpötilassa olevaa hydrolyysinestettä, joka sisältää alkalihydroksidia, liuotinta ja vettä. Hotasen ja Pietarisen patentissa veden määrä hydrolyysineesteessä on noin 20 m-% nesteiden kokonaismäärästä. Isopropanolin kiehumispiste on 82,5 °C, joten liuotinta tulee lämmittää ennen sen syöttämistä hydrolyysireaktoriin (Alibaba Group).

Kun hydrolyysi on tapahtunut, liukenematon kuorijäännös pestään puhtaalla liuottimella, eli 80 m-%:lla IPA:lla kahdesti 10 min ajan kiehumislämpötilassa, ja pesun jälkeinen pesuliuos säilytetään prosessisäiliössä. (Hotanen ja Pietarinen 2012.) Kuorijäännöksen pesun jälkeen kuorta höyrytetään reaktorissa tai pestään esim. vedellä niin, jotta käytetty liuotin saadaan poistettua kuoresta. Haihdutettu liuotin ja/tai höyryseos valinnaisesti regeneroidaan tislamalla ja ajetaan takaisin kiertoon. Puhdas IPA, jota käytetään liukenemattoman kuoriosan pesuun, yhdistetään liuotinnesteen kanssa niin, että saadaan nestefaasi, jolle suoritetaan jatkokäsittely. Lisäksi höyryseos tulee yhdistää liuotinnesteen ja pesuliuottimen kanssa. Energiankulutuksen kannalta on hyödyllistä käyttää hydrolyysistä jäävää kuorijäännöstä energiantuotannossa. Kuorijäämä voidaan kuivata tai käyttää sellaisinaan mm. polttoaineena prosessissa tarvittaviin lämmitettäviin yksikköihin, kuten höyrykehittimen tai haihduttimen lämmittämiseen. (Hotanen ja Pietarinen 2012.)

7.1.3 Suodatus

Emäksisen hydrolyysin jälkeen hydrolyysineesteessä on suberiinihappojen natriumsuoloja ja muiden uuteaineiden lisäksi koivun liukenematonta kuorijäännöstä. Tämä suberiinijakeet sisältävä liuotinneste poistetaan hydrolyysireaktorista ja suodatetaan. (Hotanen & Pietarinen 2012.) Kiintoaineiden erotus on yksi prosessiteollisuuden yleisimpiä yksikköoperaatioita. Tärkeimmät menetelmät kiintoaineen erottamiseksi nesteestä ovat erotus painovoiman avulla (sakeutus ja selkeytys), suodatus ja erotus keskipakovoiman avulla (lingonta). Suodatusvaiheita on suberiinin erotusprosessissa useita. Suodatusta pahtumaan vaikuttavia tekijöitä ovat lähinnä:

- suodatuksessa käytettävä paine
- syntyvän kakun paksuus ja sen ominaisuudet
- suodatettavan lietteen viskositeetti ja lämpötila
- lietteen kiintoainepitoisuus ja kiintoainehiukkasten koko
- suodosväliaine. (Pihkala 2011: 56.)

Suodattavaa väliainetta on kahta eri perustyyppiä: ohutkerroksisia sekä paksukerroksisia suotoväliaineita. Ohutkerroksiset suotoväliaineet muodostavat esteen, joka pidättää suotoväliaineen aukkoja suuremmat kiintoaineet. Mikäli suodatettava liete on limaista, kakku saattaa tukkeutua ja suodatus näin pysähtyä, jolloin tulisi käyttää paksukerroksisia suotoväliaineita. Paksukerroksisissa väliaineissa olevat aukot ovat läpimitaltaan suurempia kuin suodatettavat kiintoainehiukkaset. Kiintoainehiukkaset saattavat kulkea pitkiäkin matkoja väliaineen aukkojen verkostossa ennen kuin ne pysähtyvät verkkorakenteen ahtaisiin kohtiin, jolloin erotettavat kiintoainehiukkaset jakaantuvat tasaisesti, eikä väliaine pääse sulkeutumaan ja estämään suodatusta. Kun suodatusta on jatkettu riittävän pitkään, kiintoaineet erotetaan väliaineesta pesemällä ne vastavirtaan vedellä. Suodatinväliaineena voi olla mm. jokin jauhe, kuten hiekka tai huokoiset levyt, kuten piimaasta valmistettu suotolevy. (Pihkala 2011: 57.)

Suodatusnopeus on suoraan verrannollinen suodatinkerroksen eri puolilla vallitsevaan paine-eroon, eli mitä suurempi paine-ero, sitä suurempi suodatusnopeus. Eniten siihen vaikuttavat väliaineesta ja kakusta aiheutuvat virtausvastukset, eli mitä suurempia nämä vastukset ovat, sitä pienempi on suodatusnopeus. Lisäksi on huomattava, että virtausvastus kasvaa suodatuksen edetessä. Lietteiden lämpötila vaikuttaa liuoksen viskositeettiin, eli lämpötilan kasvaessa liuoksen viskositeetti pienenee, jolloin suodatusnopeus puolestaan kasvaa. (Pihkala 2011: 59.)

Suberiinirasvahappojen talteenotto-prosessissa suodatusmenetelmä on usein kuuma-suodatus (Korpinen ym. 2019; Heinämäki ym. 2017). Kuumasuodatusta käytetään suodattamaan liuoksia, jotka kiteytyvät jäähtyessään. Mikäli liuos, jossa suberiinirasvahappojen suolayhdisteet ovat, jäähtyy, muodostavat ne paksun suopakerroksen, jolloin suodatatin tukkeutuu. (Nichols 2020.) Heinämäen ym. (2017) tutkimuksessa todettiin, että jatkuvatoiminen sentrifugi toimii suberiinirasvahappojen talteenotto-prosessissa paremmin kuin panostyyppinen suodatin. Keskipakoerotin oli nopeampi ja vesifaasi oli helppo

erottaa kiintoaineesta. Lisäksi ylimääräiset höyry/vesipesut oli helppo suorittaa liukene-mattomalle kuorijäännökselle vesiliukoisten epäpuhtauksien ja suolojen poistamiseksi. (Heinämäki ym. 2017: 918.)

Kuumasuodatus tehdään koivun tuohen hydrolyysin jälkeen suberiiniyhdisteet sisältävän liuoksen erottamiseksi liukenemattomasta kuorijäämästä, sekä myöhemmin betuliinija-keen poistamiseksi suberiiniyhdisteet sisältävästä liuksesta. Heinämäen ym. (2017) mukaan käyttämällä keskipakoerotinta molemmissa kuumasuodatusvaiheissa voidaan välttyä epoksirakenteiden rikkoutuminen nopeamman suodatusajan takia sekä suberii-nirasvahappojen pitkien hiilivetyketjujen akkumulaatio. Pilot-mittakaavan prosessissa on vertailtu Seitz Terra EF 60/250 -painesuodatinyksikköä ja GEA Westfalia Separator Pro-cess GmbH, Model ISC 6 01—576 -kolmefaasierotinta (sentrifugia). Kuumasuodatuksen lämpötilana käytettiin painesuodattimessa 90 °C lämpötilaa (ja 3 baarin painetta) ja sentrifugissa 75 °C lämpötilaa. (Heinämäki ym. 2017: 921.)

7.1.4 Haihdutus ja veden lisäys

Hydrolyysista saatu liuotinneste, pesuliuotin ja höyryseoksen nestefaasi yhdistetään siis useiden suodatusvaiheiden jälkeen ja haihdutetaan alipaineessa isopropanolin poista-miseksi tuoteliuoksesta. Haihdutuksen jälkeen lisätään kuumaa vettä betuliinijakeen sa-ostamiseksi nestefaasista. (Hotanen & Pietarinen 2012.)

Haihdutus on erotusmenetelmä, jossa haihtuva liuos poistetaan höyrynä haihtumatto-masta liuksesta lämpöä ja/tai alipainetta käyttämällä. Haihdutuksen tavoitteena on liu-oksen väkevöiminen. Liuoksen väkevöitymisaste vaihtelee haihdutettavan liuoksen ja käyttöolosuhteiden mukaan. Tavallisesti haihdutus suoritetaan siten, että yhdellä läpi-ajolla saavutetaan n. 50 %:n väkevöityminen. Haihdutuksessa tapahtuu samanaikaisesti sekä lämmön- että aineensiiirtoa. (Pihkala 2011: 109.)

Yleisin haihdutettava liuotin on vesi. Tuote voi kuitenkin olla myös vesi, kuten suberiinin talteenotto-prosessissa. Tällöin vettä kutsutaan tislatuksi eikä haihdutetuksi. Ero haihdu-tuksen ja tislauksen välillä on, että haihdutuksessa väkevöidään komponenttia, joka ei

juurikaan haihdu. Tällöin sen erottamiseen liuottimesta riittää periaatteessa yksi haihdutusaskel. Tislauksessa käsitellään seoksia, joiden väkevöimiseen tarvitaan monta erotusaskelta. (Seuranen)

Nesteen kiehumispiste riippuu haihdutettavasta aineesta, sen konsentraatiosta sekä haihduttimen paineesta. Käyttämällä alennettua painetta neste saadaan kiehumaan/höyrystymään alhaisemmassa lämpötilassa. Haihduttimen toiminnan taloudellisuuden kannalta on tärkeää tuntea haihdutukseen käytetty höry määrä. Periaatteessa haihduttimen voidaan ajatella olevan lämmönsiirrin, johon on liitetty erotin väkevöidystä liuksesta haihtuvien höyryjen poistamiseksi. Lämpö määrä, joka tarvitaan liuoksen lämmittämiseksi kiehumispisteeseen ja liuottimen höyrystämiseksi, saadaan useimmiten höyrystä vaippaputkilämmönsiirtimen avulla. (Pihkala 2011: 109.)



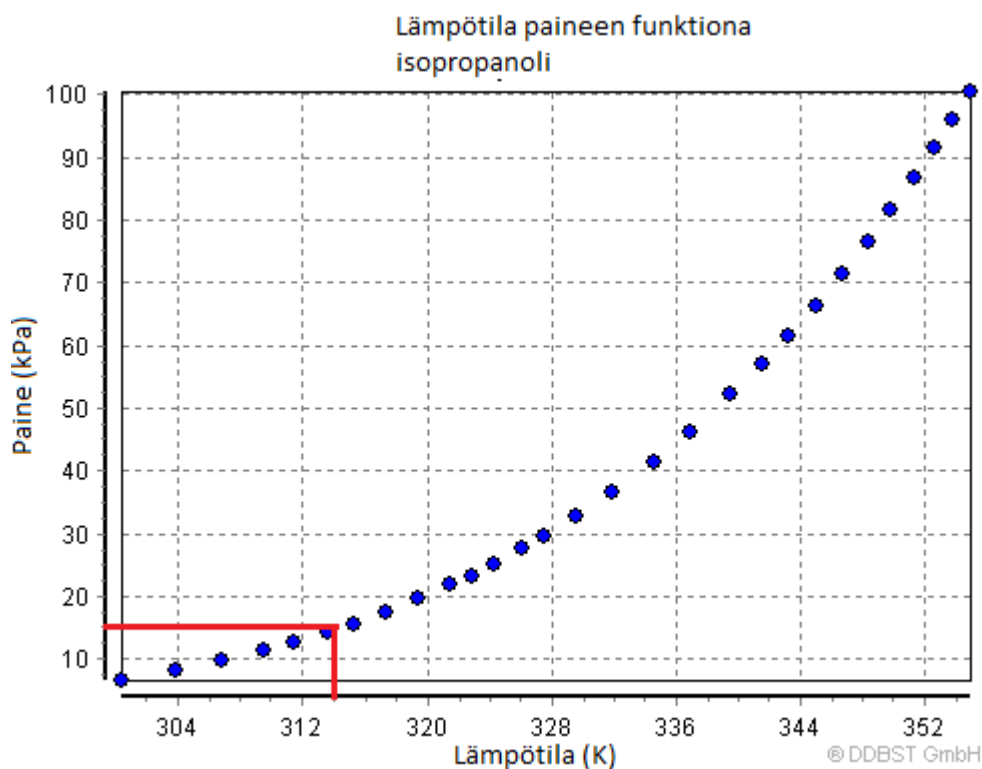
Kuva 16. Esimerkkikuva tyhjiöhaihduttimesta. (Tuset 2015, <https://blog-en.condorchem.com/basis-vacuum-evaporation/#.YCL6ZOgzY2w>, Luettu 18.12.2020.)

Kirjallisuudessa suberiinirasvahappojen talteenotto-prosessissa on käytetty tyhjiöhaihdutinta ja välihaihdutussäiliötä (Korpinen ym. 2019; Hotanen ja Pietarinen 2012). Tyhjiöhaihdutuksessa väkevöitävä nestefaasi saatetaan alipaineeseen, jolloin nesteen kiehumispiste alenee ja sen haihduttamiseen kuluu vähemmän energiaa. Monet orgaaniset komponentit, kuten suberiini, hajoavat kuumennettaessa, jolloin niiden väkevöinti on hyvä tehdä alipaineessa. (Tuset 2015.) Hotanen ja Pietarisen patentin menetelmässä haihdutus suoritetaan välihaihdutussäiliössä, jossa nestefaasi väkevöidään n. 60 m-

%.iin uutetta, jolloin se on lähes täysin vapaa alkoholiliuottimesta ja sisältää vettä. Patientin haihdutus voidaan suorittaa ilmakehän paineessa tai tyhjiössä, ja lämpötila on n. 70—80 °C.

Hotasen ja Pietarisen menetelmässä haihdutus suoritetaan vasta veden lisäyksen jälkeen, toisin kuin tässä työssä. Tässä työssä haihdutus tapahtuu tyhjiöhaiduttimessa heti kuoren hydrolyysin ja pesun jälkeen. Suberiinirasvahappojen tuotelietteen alipainehaihdutus tapahtuu pakkokierto haihduttimella, koska haihdutukseen syötettävän lietteen viskositeetti on kohtuullisen suuri, jolloin luonnonkiertoa ei voida soveltaa. Pakkokierto haihduttimessa on usein kiertopumppu, jonka avulla liete kierrätetään lämmönsiirtimen läpi, jossa liuos lämmitetään tyypillisesti höyryn avulla. Haihduttimen kiertovirtaus tehdään suureksi hyvän lämmönsiirtokertoimen saavuttamiseksi. Tällöin lämmönsiirrin voidaan tehdä pieneksi, ja lämpötilaero lauhtuvan höyryn ja kiehuvan liuoksen välillä voi olla pieni. Lisäksi suuri virtausnopeus vähentää tuubien likaantumista. (Seuranen,).

Koska kirjallisuudessa ei kerrota suberiinirasvahappojen talteenotto prosessin alipainehaihdutuksen olosuhteita, pääteltiin ne tähän työhön itse. Tässä työssä tyhjiöhaidutus tapahtuu noin 15 kPa:n paineessa, joka vastaa alhaista tyhjiötä. Kuvassa 17 on esitetty isopropanolin höyrynpaine lämpötilan funktiona, voidaan havainnoida, miten paineen lasku vaikuttaa lämpötilaan. Kuvasta nähdään, että 15 kPa:n paineessa sen höyrystymispiste on 314 K, eli noin 41 °C. (The Dortmund Data Bank, http://www.ddbst.com/en/EED/PCP/VAP_C95.php, Luettu 21.2.2021)



Kuva 17. Isopropanolin höyrynpaine lämpötilan funktiona (The Dortmund Data Bank, http://www.ddbst.com/en/EED/PCP/VAP_C95.php, Luettu 21.2.2021)

Todellisuudessa haihdutuksen olosuhteet tulisi valita laboratoriossa mittausten avulla ja simuloimalla saaduista tuloksista. Lisäksi haihdutettava liuos muodostuu suberiinijakeen lisäksi veden ja isopropanolin seoksesta, jolloin tulisi todellisuudessa laskea kiehumispisteen kohoama. Jotta haihdutettavan lietteen höyrynpaine kasvaisi samaksi kuin puhtaan liuottimen höyrynpaine, tulee lietteen lämpötila nostaa korkeammaksi, kuin puhtaan liuottimen lämpötila. Koska kiehumispisteen kohoamaa on vaikeaa arvioida monimutkaisille seoksille, on tässä työssä haihdutuslämpötilaa nostettu isopropanolin höyrystymislämmöstä 15 kPa:n paineessa hieman ylöspäin 45 °C:seen. (Seuranen).

Suberiinirasvahappojen natriumsuoloja sisältävästä liuksesta tulee haihdutuksen jälkeen erottaa uuteaineet lisäämällä vettä (water extraction). On arvioitu, että vettä tulisi lisätä n. 60 til-% nesteiden kokonaismäärästä. Veteen liukenematon betuliinijae saostuu veden lisäyksen vaikutuksesta, jonka jälkeen se suodatetaan. Tämä vaihe toistetaan uudelleen, ja suodatuksesta saadut nestefaasit yhdistetään ja pumpataan edelleen happa-

moitavaksi. Laboratoriotutkimuksissa on todettu, että betuliinin kuumavesierotus on hidasta, kun käytetään panostyyppistä erotinta. Tämä saattaa johtua siitä, että kiintoaineet saostuvat nopeasti suodinmateriaalin pinnalle. Jatkuvatoimisen keskipakaisen (sentrifugaalisen) erottimen kanssa betuliinin erottaminen kiintoaineista on arvioitu olevan nopeampaa ja nestefaasi on helppo erottaa kiintoaineista. Lisäksi valinnaiset pesut vedellä on helppo suorittaa kiintoaineille vesiliukoisten epäpuhtauksien poistamiseksi. (Heinämäki ym. 2017: 918.)

7.1.5 Happamointi

Koivun kuoren alkalihydrolyysin tuotejake on rakenteellisesti monimutkainen monomeeri-seos, joka saadaan yksinkertaistettua hapettamalla nestefaasi vahvalla hapolla. Vaikka suberiinin erotusmenetelmissä käytetään usein suolahappoa, ei se sovi sellutehtaan kemikaalien talteenottojärjestelmään. (Korpinen 2020.) Tämän takia tämän työn hapettimiksi on valittu 2 M rikkihappo, jota on käytetty sekä Korpisen, että Heinämäen tutkimuksissa. Nestefaasin happamuus on Hotasen ja Pietarisen patentissa säädetty pH 2—3 välille, mutta tässä työssä happamuus tulee olla pH 4, sillä liian alhainen pH hajottaa suberiinirasvahappojen epoksirakenteet. (Hotanen & Pietarinen 2012; Korpinen 2020). Nestefaasin happamointi tapahtuu suodossäiliössä, jossa on jatkuvatoiminen sekoitus.

7.2 Tehtaan sijaintipaikan valinta ja kapasiteetti

Suomessa Stora Enso Oyj on suuri pakkaus-, biomateriaali-, puutuote- ja paperiteollisuuden uusiutuvien tuotteiden kehittäjä. Tässä työssä tarkasteluun otettiin Uimaharjulla sijaitseva Stora Enso Oyj:n Enocellin tehdas, sillä se tuottaa liuko- ja lehtipuusellua mm. tekstiili- ja paperiteollisuuteen. Lehtipuuta, joka on pääasiassa koivua, käytettiin Enocellin tehtaalla vuodessa n. 0,9 milj. m³. (Virtanen 2107.) On arvioitu, että 2,7 m³:n tilavuudesta koivutukkia saadaan 28,6 kg kuivaksi laskettua koivun ulkokuorta, joten Enocellin tehtaalla vuodessa koivun ulkokuorta olisi saatavilla n. 953,3 tonnia vuodessa. Laskelmat raaka-aineen vuosittaiselle kapasiteetille ovat esitetty kaavassa 3. (Korpinen ym. 2019).

$$\text{Kaarna vuodessa} = \frac{\text{kuivatun kaarnan massa (kg)}}{\text{puutukin tilavuus (m}^3\text{)}} * \text{vuosittainen lehtipuutilavuus (m}^3\text{)}$$

$$= \frac{28,6 \text{ kg}}{2,7 \text{ m}^3} * 0,9 \text{ milj. m}^3 = 953,5 \text{ t/a} \quad (3)$$

Tästä kaarnamäärästä eristettävä suberiinin määrä ylittää reilusti sen maailman markkinatarpeen, sillä vuosittainen markkinatarve saataisiin katettua arviolta 150 tonnilla suberiinia vuodessa (Korpinen 2021). Kaavassa 4 on laskettu suberiinin raaka-aineen vuosittainen kapasiteetti sen vuosittaisen markkinatarpeen ja patentin menetelmän saannon avulla. Näin raaka-ainekapasiteetiksi saadaan 577 t/a.

$$\text{Kuorta vuodessa} * \text{suberiinisaanto} = \text{suberiinin vuosittainen markkinatarve}$$

$$\text{Kuorta vuodessa} * 0,26 = 150 \text{ t/a} \quad (4)$$

$$\text{Kuorta vuodessa} = 577 \text{ t/a}$$

7.3 Tehtaan vuosittainen käyntiaika

Tuotantokapasiteetti (t/a) on prosessin mitoituksen pohja. Laitemitoitukset ovat kuitenkin yksiköltään kg/h -pohjaisia, jolloin on otettava huomioon suberiinirasvahappojen talteenotto-prosessin vuosittainen käyttöaika (h/a). Tuotantokapasiteetista (t/a) saadaan jatkuvatoimisen laitoksen mitoituskapasiteetti (t/h), kun päätetään käyttöaika vuodessa (h/a). Tähän vaikuttaa prosessin toimintatapa, esim. jatkuvatoiminen vai viikonlopuksi keskeytyvä sekä huoltoseisokkien pituus. (Prosessisuunnittelu)

Panostoimisen laitoksen koko määräytyy tuotantokapasiteetin, panoksen massan (t), yhden panoksen valmistusaika (h) ja vuosittaisen käyttöajan perusteella (h/a). Lisäksi tulee huomioida prosessissa tarvittavat tyhjennykset, täytöt ja pesut sekä saanto ja hävikit. (Prosessisuunnittelu ') Tässä työssä käytettiin tehtaan vuosittaisen käyntiajan määrittämiseen Hotasen ja Pietarisen patentin esimerkkilaskun arvoja sekä arvioitua reaktorin

tilavuutta. Ensin määritetään yhden kuorierän massa kaavassa 5 olevan verrannon avulla:

$$\frac{m(\text{kuori})}{V(\text{kuori}) + V(\text{liuotin})} = \frac{m(\text{kuorierä})}{V(\text{reaktori})} \quad (5)$$

jossa $m(\text{kuori})$ on patentin kuoren massa (g)

$V(\text{kuori})$ on raaka-aineen tilavuus (m^3)

$V(\text{liuotin})$ on patentin liuottimen tilavuus (m^3)

ja $V(\text{reaktori})$ on arvioitu reaktorin tilavuus (m^3).

Yhden kuorierän massan ja vuosittaisen raaka-ainekapasiteetin avulla pystytään laskemaan, kuinka monta kuorierää vuodessa on mahdollista käsitellä vuodessa. Tehtaan vuosittaiseksi käyntiajaksi saadaan noin 1400 h/a, kun tehdas käy kahdeksan tuntia päivässä ja raaka-aineen viipymäaika on kaksi tuntia. Viipymäajassa on otettu huomioon reaktorin tyhjennys ja pesu, jotka tulee tehdä ennen seuraavan kuorierän hydrolyysiä. Laskelmat tehtaan vuosittaisen käyntiajan määrittämiseksi ovat liitteessä 2.

7.4 Prosessin ainekate

Alustavaa kannattavuusarviota voi tarkastella ns. ainekatteen avulla, jossa vertaillaan raaka-aineiden (koivun kuoren) ostohinnan ja tuotteen (suberiinirasvahappojen) myyntihinnan erotusta. Lisäksi tulisi ottaa huomioon arvioitu tuotesaanto, mikäli se poikkeaa huomattavasti 100 %:sta. (Hurme 2014.) Koivun ulkokuoren ostohinta voidaan määrittää sen tehollisen lämpöarvon avulla, joka saadaan laskettua kaavalla 6. Raaka-aineen teholliseksi lämpöarvoksi saadaan 22,7 MJ/kg (Alakangas, Hurskainen, Laatikainen-Luntama & Korhonen 2016: 64).

$$MJ = \frac{1}{3600 \text{ MWh}} = 0,000278 \text{ MWh} \quad (6)$$

*jolloin saadaan $0,000278 \text{ MWh} * 22,7 \text{ MJ/kg} = 0,006311 \text{ MWh}$*

Tarkasteltaessa energian hintoja lämmöntuotannossa, on metsähakkeen hinnaksi ilmoitettu 20,85 €/MWh (Tilastokeskus 2019). Koivun kuori korvataan metsähakkeella bioenergian lähteenä, koska kuori menee hydrolyysiin ja sen sisältämä energia tulee korvata muulla materiaalilla, eli metsähakkeella. Koivun kuoren hinta voidaan laskea kaavalla 7:

$$\text{Koivun kuoren ostohinta} = 0,006311 \text{ MWh} * 20,85 \text{ €/MWh} = 0,13158 \text{ €/Mkg} = 131,58 \text{ €/t} \quad (7)$$

Kun tiedetään prosessin raaka-ainekapasiteetti, voidaan koivun kuoren ostohinnan avulla määrittää raaka-aineen hinta vuodessa kaavalla 8. Raaka-aineen hinnaksi vuodessa saadaan noin 76 000 €/a.

$$\text{Raaka – ainekapasiteetti} * \text{koivun kuoren ostohinta} = \text{raaka – aineen hinta vuodessa} \quad (8)$$

$$577 \text{ t/a} * 131,58 \text{ €/t} = 75922 \text{ €/a}$$

Koska suberiinirasvahapot eivät ole vielä kaupallisilla markkinoilla, ei niille ole määritelty tarkkaa myyntihintaa. Tässä työssä suberiinirasvahappojen myyntihintaa on verrattu atsealiinihapon (CAS 123-99-9) myyntihintaan, joka vaihtelee 10—20 US\$/kg välillä (Alibaba Group). Atsealiinihappo on luonnossa esiintyvä orgaaninen yhdiste, jonka on kylästetty dikarboksyylihappo. Se on samankaltainen yhdiste kuin suberiinirasvahapot, ja se on yleinen komponentti ihon- ja hiustenhoitotuotteissa. (National Center for Biotechnology Information 2020.) Kun otetaan atsealiinihapon myyntihinnasta keskiarvo, ja muutetaan arvo euroiksi, saadaan sen kilohinnaksi 12,45 €/kg. Koska tällä menetelmällä valmistetaan teoreettisesti 150 tonnia suberiinia vuodessa, voidaan vuosittaiseksi tuotteen myyntihinnaksi vuodessa arvioida kaavalla 9:

$$\text{Suberiinin määrä vuodessa} * \text{atsealiinihapon hinta} = \text{suberiinin myynti vuodessa} \quad (9)$$

$$150\,000 \text{ kg/a} * 12,45 \text{ €/kg} = 1,867 \text{ milj. €/a}$$

Näiden laskelmien avulla saadaan määritettyä alustava ainekate, kun vähennetään raaka-aineen hankintahinta suberiinin myyntihinnasta vuosittaisella tasolla. Ainekate on laskettu kaavalla 10. Ainekatteeksi saadaan noin 1,8 milj. €. Alustavasti voidaan ajatella,

että suberiinirasvahappojen tuottaminen koivun kuoresta on kannattavaa, sillä raaka-aineen ostohintaa ja tuotteen myyntihintaa vertailtaessa jäädään reilusti voitolle.

Raaka – aineen hinta vuodessa – tuotteesta saatava hinta vuodessa = ainekate (10)

$$1,867 \text{ milj. €/a} - 75922 \text{ €/a} = 1,7912 \text{ milj. €}$$

7.5 Reaktorin valinta ja mitoitus

Reaktori on usein prosessin keskeisin osa. Reaktorityypin määräävät seuraavat tekijät (Prosessisuunnittelu):

- Prosessin reaktiolämpö (ekso- tai endoterminen), joka vaikuttaa myös reaktorin jäähdytys-/lämmitystarpeeseen. Hydrolyysi on eksoterminen reaktio, jossa vapautuu lämpöä.
- Haluttu konsentraatioprofiili, sillä joissakin tapauksissa suositaan, että tuote ja lähtöaineet ovat mahdollisimman vähän kosketuksissa toistensa kanssa (esim. putkireaktori). Koivun kuoren hydrolyysissä hyvä sekoittuminen on toivottavaa (esim. sekoitus- tai panosreaktori).
- Reaktion nopeus ja tarvittava viipymäaika.
- Haluttu tuotantomäärä, sillä mikäli reaktionopeus tai tuotantomäärä on pieni, valitaan usein panosreaktori.
- Reaktorissa esiintyvät faasit.

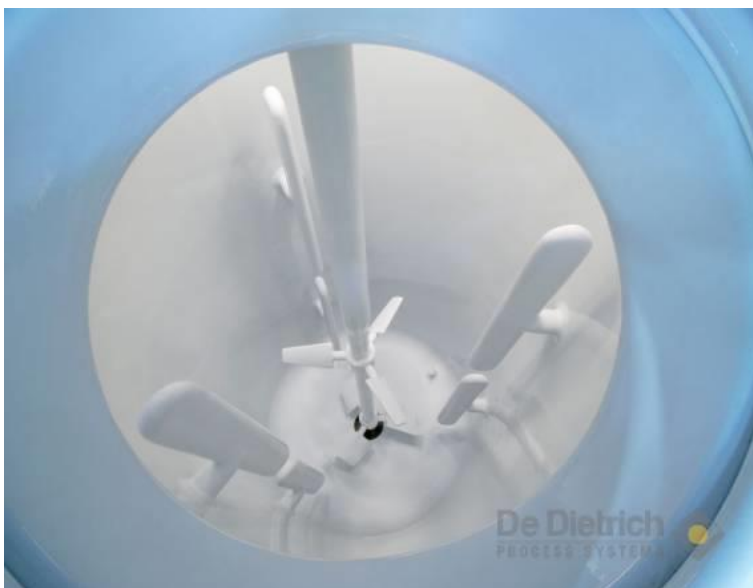
Reaktorityypin ja olosuhteiden, kuten tietyn lämpötilan ja paineen valinnalla pyritään tyyppillisesti hyvään selektiivisyyteen, kun reagoimaton tuote on helposti kierrätettävissä. Mikäli näin ei ole, pyritään hyvään konversioon. Ne sivutuotteet, jotka reagoivat hyödyllisellä tavalla tai estävät sivutuotteiden syntymistä, kierrätetään. (Prosessisuunnittelu) Menetelmän alkoholiliuotin IPA toimii prosessissa hydrolyysiliuottimen osana sekä myöhemmin pesuaineena. Kustannusten kannalta liuotin tulee kierrättää uudelleen ja regeneroida, eli puhdistaa ja palauttaa käyttöön. VTT:n simuloimassa suberiinirasvahappojen talteenottoprosesissa IPA:n regenerointiaste oli jopa 98 % (Hulkko 2010).

Suberiinirasvahappojen talteenottoprosessin hydrolyysireaktoriksi valittiin panostyyppinen reaktori. Panosreaktori on yksinkertainen malli, johon ei tarvitse monimutkaisia lisä-

laitteistoja. Lähtöaineet, eli koivun ulkokuori tuodaan reaktoriin ja hydrolyysireaktion annetaan tapahtua emäksisessä alkoholien vesiliuoksessa. Panosreaktoria käytetään pienten ainemäärien valmistuksessa ja uusien reaktioiden kokeilussa ja sen etuna on suuri vaihtelumahdollisuus tuotteen suhteen, jolloin saadaan pieniä määriä erilaisia tuotteita. Lisäksi panosreaktorin hankintakustannukset ovat pienet, mutta sen haittana saattaa olla pitkät prosessivälivaiheisiin tarvittavat ajat. (Laitinen 2015.)

Hydrolyysireaktori toimii vastavirtaperiaatteella, jolloin puhutaan myös kiinteä-nesteuudesta. Heinämäki ym. (2017) käyttivät tutkimuksessaan suberiinin hydrolyysiin De Dietrich 200 dm³ -lasireaktoria. Hotasen ja Pietarisen patentin menetelmässä alkalihydrolyysissä käytetään n. 85 °C lämpötilaa ja normaalipaineessa 30 min ajan suberiinin depolymeroimiseksi. Vaikka hydrolyysi on suoritettu normaalipaineessa, on mahdollista käyttää myös ylipainetta. Hydrolyysin aikana seos pidetään liuottimen kiehumislämpötilassa. Kemiallisesti pilkkoutunut suberiini ja muut uuteaineet siirtyvät koivun kuoriosista hydrolyysiliuottimeen, ja uuteainepitoisuus on tyypillisesti 2–5 m-%. (Hotanen & Pietarinen 2012.)

De Dietrichin lasireaktoreista OptiMix® -reaktorimalli osoittautui suberiinirasvahappojen talteenottomenetelmään sopivimmaksi ominaispiirteidensä ansiosta. Tämä patentoitu reaktorimalli tehostaa lämmönsiirtoa, kiintoaineiden suspensiota ja jakautumista sekä aineensiirtoa. Optimix -reaktorin seinämät ovat vuorattu DD3009-lasilla, joka kestää hyvin korroosiota. Reaktorien standardisoidut tilavuudet vaihtelevat 6,3 litrasta 25 kuutiioon, ja sallittavat reaktoriolosuhteet ovat tämän työn menetelmälle sopivat. Reaktorin toiminta perustuu astian seinässä oleviin integroituihin hämmentimiin, jonka ansiosta seoksen kapasiteetti ja lämmönsiirto parantuvat huomattavasti verrattuna valmistajan muihin reaktorimalleihin. Hämmentimien ansiosta myös reaktorin suulakkeet pysyvät puhtaina ja lisäksi estävät kiintoaineiden akkumulaatiota. OptiMix -reaktorimalli täyttää kaksi teollisuuden tärkeää vaatimusta: optimaalisen prosessitehokkuuden sekä helpon reaktorin puhdistamisen. Kuva reaktorimallin sisäpuolelta on nähtävissä kuvassa 18. (De Dietrich,)



Kuva 18. OptiMix -reaktorimallin sisällä on kolme hämmennintä, joiden ansiosta prosessin aineen- ja lämmönsiirto paranevat. (De Dietrich Process Systems (), <https://www.dedietrich.com/en/solutions-and-products/reaction/glass-lined-reactor/optimixr-reactor>. Luettu 12.1.2020.)

Reaktorin tarkka mitoitus osoittautui haastavaksi, sillä suberiinirasvahappojen talteenottoa ei ole vielä toteutettu teollisessa mittakaavassa eikä reaktiolle ole tarkkaa reaktioyhtälöä. Tässä työssä reaktorin tilavuudeksi oletettiin erikoistutkija Risto Korpisen avulla olevan 10 m³. Reaktorin olosuhteiksi valittiin 85 °C normaalipaineessa. Hydrolyysiajat vaihtelevat eri tutkimuksissa 30—90 min välillä, ja Korpisen avulla raaka-aineen viipymääjäksi arvioitiin kaksi tuntia. Viipymäaikaan on huomioitu reaktorin tyhjennykseen ja raaka-aineen lämmitykseen vaadittava aika.

7.6 Massataseet

Massataseella kuvataan prosessin materiaalivirtoja, ja se antaa tietoa tehtaan toiminnasta sekä materiaalien käsittelystä. Massataseista saatavia tietoja voidaan hyödyntää tehtaan operoinnin optimoimisessa, laitehankinnoissa, suunnittelussa ja raportoinnissa. Massatase on siis eräänlainen työkalu prosessin kuvantamiseen ja analysointiin, sillä siitä voidaan tarkastella prosessin toimivuutta massavirtojen ja -häviöiden avulla. (Epstein 2011: 50—51.)

Tarkkojen materiaalivirtojen määrittäminen on hankalaa ilman kemiallista reaktioyhtälöä. Tässä työssä näiden laskentaan on käytetty apuna Hotasen ja Pietarisen patentin esimerkkilaskua sekä tutkija Korpisen omaa laboratorioreseptiä suberiinirasvahappojen talteenottoon. Arvioidun reaktorin tilavuuden sekä esimerkkilaskujen avulla oli mahdollista määrittää suuntaa antavat massavirrat prosessille. Patentin esimerkkilaskussa 15 grammaa koivun kuorta vaatii 152 ml liuotinta, jolloin liuottimen tilavuus pystyttiin määrittämään kaavassa 11 olevan verrannon avulla:

$$\frac{m_{kuori_{labra}}}{V_{liuotin_{labra}}} = \frac{m_{kuori_{panos}}}{V_{liuotin_{panos}}} \quad (11)$$

jossa $m_{kuori_{labra}}$ on patentin esimerkkilaskun kuoren massa (g)

$V_{liuotin_{labra}}$ on patentin esimerkkilaskun liuottimen tilavuus (ml)

$m_{kuori_{panos}}$ on prosessin yhden kuoripanoksen massa (kg)

ja $V_{liuotin_{panos}}$ on prosessin yhden panoksen vaatima liuotintilavuus (m³).

Yhtälöstä saadaan tarvittavan liuottimen tilavuudeksi 8,35 m³. Patentin mukaan liuottimesta 150 ml (98,7 %) on vesialkoholiseosta ja 2 ml (1,3 %) emäksistä vesiliuosta. Lisäksi on kerrottu, että vesialkoholiseoksessa on 80 % isopropanolia ja loput vettä. Näiden tietojen, sekä aineiden tiheyksien avulla, on mahdollista määrittää tarvittavan isopropanolin, veden ja natriumhydroksidin tilavuudet sekä massat. Koska prosessissa huuhdellaan liukenematonta kuorta liuottimella hydrolyysin jälkeen, tulee myös laskea, kuinka paljon sitä tarvitaan kuoren pesemiseen. Patentissa kerrotaan, että liukenematonta kuorta huuhdeltiin 100 ml liuotinta, joka koostuu siis 80 m-% isopropanolista ja 20 m-% vedestä. Kaavassa 12 olevan verrannon avulla saadaan arvioitua kuoren pesuun tarvittava liuotinmäärä, joka on n. 5,5 m³ per kuorierä. Alla olevan taulukon 4 määrittämiseen tarvittavat laskelmat ovat liitteessä 3.

$$\frac{m_{kuori_{patentti}}}{V_{liuotinisäys_{patentti}}} = \frac{m_{kuori_{scaleup}}}{V_{liuotinisäys_{scaleup}}} \quad (12)$$

jossa $m_{kuori_{patentti}}$ on kuoren massa patentissa (kg),

$V_{liuotinisäys_{patentti}}$ on kuoren pesussa käytettävä määrä liuotinta patentissa (m³),

$m_{kuori_{scaleup}}$ on yhden kuorierän massa teollisessa mittakaavassa (kg)

ja $V_{\text{liuotinisäys_scaleup}}$ on kuoren pesussa käytettävä määrä liuotinta teollisessa mit-takaavassa (m^3).

Taulukko 5. Yhden raaka-ainepanoksen vaatimat komponenttitilavuudet.

V (IPA)	11,0	m^3
V (H_2O)	2,75	m^3
V (NaOH_aq)	0,1	m^3

Näiden komponenttien lisäksi suberiinirasvahappojen talteenottomenetelmässä vaadi-taan 2 M rikkihappoa hydrolysoidun seoksen happamoimiseksi. Korpisen reseptin mu-kaan isopropanolilla hydrolysoidun seoksen happamoimiseen noin pH 4:ään menee 6,7 ml.aa 2 M rikkihappoa. Tarvittavan rikkihapon massa- ja tilavuuslaskut ovat myös liit-teessä 3.

7.7 Energiankulutus

Suberiinin talteenottomenetelmässä energiakustannuksia arvioidaan karkeasti paten-tista laskettujen massavirtojen ja olemassa olevan tiedon perusteella. Prosessissa kuluu energiaa raaka-aineen ja liuottimen esilämmitykseen ennen hydrolyysireaktoria, liuotti-men haihdutukseen tuotejakeesta sekä raaka-aineen ja tuotteen kuivaamiseen. Lisäksi reaktorin lämpöhäviöksi arvioitiin 20 %. Betuliinijakeen saostumiseksi tuotteesta proses-siin lisätään myös kuumaa vettä, jonka lämmitykseen kuluu energiaa. Suberiinin talteen-ottoprosessissa energiaa saadaan mm. liukenemattoman kuoren polttamisesta. Lisäksi reaktorin jälkeen prosessin tuotevirtaan on sitoutunut lämpöenergiaa, jota voitaisiin hyö-dyntää raaka-aineen esilämmityksessä. Koska massataseet ovat puutteellisia reaktion monimutkaisuuden ja tiedon vähäisyyden takia, ovat energiankulutuslaskelmat suuntaa antavia arvoja menetelmän energiatalouden arvioimiseksi. Kaikki energiankulutukseen liittyvät laskelmat on koottu liitteeseen 4.

7.7.1 Liuottimen esilämmitys

Koska suberiinirasvahappojen hydrolyysi tapahtuu reaktorissa $85\text{ }^\circ\text{C}$:ssa, liuotin tulee esilämmittää ennen reaktiota. Koska liuottimesta suurin osa (80 %) on isopropanolia,

tarvittavan lämpöenergian laskemisessa on käytetty sen ominaislämpökapasiteettia. Esilämmitykseen tarvittava lämpöenergian määrä voidaan laskea kaavalla 13. Kaavalla saadaan, että liuottimen esilämmitykseen tarvitaan energiaa noin 150 kW per yksi panos kuorta.

$$q = \dot{m}_{liuotin} * c_{IPA} * \Delta T \quad (13)$$

jossa q on tarvittava lämpöenergian määrä,

$\dot{m}_{liuotin}$ on liuottimen massavirta reaktoriin (kg/s)

c_{IPA} on isopropanolin ominaislämpökapasiteetti (kJ/kg*°C)

ja ΔT on reaktorin ja huoneen lämpötilaero.

7.7.2 Raaka-aineen esilämmitys

Koivun kuori saadaan sellutehtaalta noin huoneenlämpöisenä ja se tulee lämmittää ennen sen laskemista reaktoriin. Raaka-aineen esilämmitykseen tarvittava lämpöenergia on kaavan 9 tavoin käyttämällä puun ominaislämpökapasiteetin arvoa ja massana yhden raaka-ainepanoksen massaa. Laskelmat ovat nähtävissä liitteessä 4. Raaka-aineen esilämmitykseen vaaditaan laskujen mukaan 11,4 kW per yksi panos kuorta.

7.7.3 Raaka-aineen kuivaus

Sellutehtaalta saatavan koivun kuoren kosteuden (veden määrän) on arvioitu olevan 50 m-% kuoripanoksen massasta. Hotasen ja Pietarisen patentissa on kerrottu, että kuivausta jatketaan, kunnes kuoren jäännöskosteus on 23 m-%, jolloin vettä tulee siis haihduttaa 27 m-% raaka-aineen massasta. Kun yhden kuorierän massa tunnetaan, voidaan laskea haihdutettavan veden määrä kiloina. Lisäksi on kerrottu, että yhden vesikilon haihduttaminen vaatii 0,63 kWh energiaa. Kaavassa 14 on laskettu raaka-aineen kuivaamiseen käytettävä energiamäärä.

$$\text{yhden kuoripanoksen massa} * 0,27 * 0,63 \text{ kWh} = 140 \text{ kWh} \quad (14)$$

Suberiinin talteenottomenettelmissä happamoitu tuotejäte yleensä kuivataan. Patentissa loppukuivaus on tehty horisontaalisessa tyhjiökuivaimessa 40 kPa paineessa n. 70

°C:ssa käyttäen piimaata kantaja-aineena. Tämän kuivausvaiheen energiakulutusta ei voida laskea, sillä tulisi tietää kuivaimen syötön massavirta, sekä kuivattavan aineen kosteuspitoisuus ennen ja jälkeen kuivaimen. Tässä työssä oletetaan, että tuotteen kuivaamiseen kuluu suurin piirtein sama määrä energiaa, mitä raaka-aineen kuivaamiseen.

7.7.4 Haihdutus

Kuoren hydrolyysin jälkeen siitä uutettu suberiinirasvahappojen natriumsuolojen suodossakku kuljetetaan tyhjiöhaihduttimeen, jossa siitä poistetaan isopropanolia tuotteen väkevöimiseksi. Lisäksi kuoren pesussa käytetty liuotin ajetaan suodattimen kautta samaan haihdutusastiaan. Haihtuva höyry on isopropanolin ja alkoholin seos, joka ajetaan haihduttimesta tislauskolonniin regeneroitavaksi. Haihduttimen energiakulutusta on hankala laskea tarkoin, sillä laboratoriomittakaavan tutkimuksissa ei selviä haihduttimen olosuhteet eikä haihdutettavan seoksen massavirta. Haihduttimen lämpötehoon, joka on nähtävillä kaavassa 15, vaikuttavat siis lämmönsiirtopinta-ala, kokonaislämmönsiirtokerroin ja haihdutettavan nesteen höyryn ominaisuudet.

$$q = UA\Delta T \quad (15)$$

jossa

U on kokonaislämmönsiirtokerroin ($\text{W}/\text{m}^2\text{K}$)

A on lämmönsiirtopinta-ala

ja ΔT on lämpötilaero höyryn lauhtumispisteen ja nesteen kiehumispisteen välillä.

Kokonaislämmönsiirtokerrointa on työn pohjatiedoilla mahdotonta laskea tarkasti, joten se arvioitiin ohjaavan opettajan Timo Seurasen kanssa olevan jotain 1000—2000 $\text{W}/\text{m}^2\text{K}$ väliltä. Koska haihdutus tapahtuu tyhjiössä, arvioitiin sen olosuhteiksi 15 kPa paine ja 45 °C haihdutuslämpötila. Lisäksi on kerrottu, että pakkokierrolla toimiva tyhjiöhaihdutin, jonka haihdutusolosuhteet ovat lähes samat, kuluttaa noin 130—170 kWh energiaa per kuutio haihdutettavaa liuotinta. Koska kuoren hydrolyysin reaktorin jälkeistä massavirtaa tai reaktion häviöitä ei tunneta, oletetaan, että haihduttimen liuotinsyöttö on n. 60 % yhden panoksen liuotinsyötöstä. Näillä tiedoilla pystytään arvioimaan haihduttimen läm-

mönsiirtopinta-ala, joka on olennainen tieto mm. tarkasteltaessa haihduttimen hankintakustannuksia. Laskelmat haihduttimen lämmönsiirtopinta-alan määritykseen löytyvät myös liitteestä 4.

7.7.5 Energiakulutuksen yhteenveto

Arvioitu energiankulutus per yksi panos (845 kg) kuorta on noin 1,7 MW. Prosessissa energiaa kuluu eniten liuottimen haihduttamiseen tuotejakeesta, mutta todellisuudessa tämä luku on erittäin suuntaa antava ja saattaa poiketa paljon tässä työssä lasketusta arviosta. Vaikka haihdutus on kallis prosessi energiankulutuksen kannalta, on se välttämätön tuotejakeen väkevöimiseksi ja erityisesti liuottimen regeneroimiseksi. Kun jo kertaalleen käytetty isopropanoli haihdutetaan tuotteesta ja jatkojalostetaan tislaamalla, saadaan se uudelleen käyttöön vain 2 %:n regenerointihäviöllä. Suberiinirasvahappojen talteenottomenetelmän energiankulutus vuositasona on lueteltu taulukossa 5. Luvut on pyöristetty lähimpään megawattiin. Yhteensä energiaa kuluu laitoksen toimintaan vuodessa noin 1 181 MW.

Taulukko 6. Prosessin energiankulutus vuositasona

Liuottimen esilämmitys	104	MW
Raaka-aineen esilämmitys	8	MW
Raaka-aineen kuivaus	98	MW
Loppukuivaus	98	MW
Haihdutus	8723	MW
yhteensä	1181	MW

7.8 Investointikustannusarvio

Suberiinirasvahappojen talteenotto prosessin investointikustannusarvio perustuu siihen sijoitettavien päälaitteiden kustannusarvioon. Päälaitteiksi luokitellaan hydrolyysireaktori, tyhjiöhaihdutin, tislauskolonni sekä kaksi säiliötä (säiliö kuumen veden lisäykselle ja toinen happamointia varten) ja niiden hankintakustannukset on arvioitu sivulta www.matche.com löytyvän laskurin avulla. Laskuria varten tuli päälaitteista määrittää suuntaa antavia mitoitusparametrejä, kuten tislauskolonnin massa, haihduttimen lämmönsiirtopinta-

ala ja säiliöiden massat. Kuvakaappaukset laskurin antamista hinnoista ja siihen syöte-tyistä parametreista löytyvät liitteestä 6. Tislauskolonnin, haihduttimen ja säiliöiden materiaaliksi valittiin hiiliteräs, sillä se on halpaa, helposti hitsattavaa sekä kylmä ja kuuma-muokattavaa (Hämäläinen). Prosessilaitteistosta arvokkain on pakkokierrolla toimiva tyhjiöhaihdutin, sillä sen hinnaksi saadaan noin 544 000 €. Hintaan vaikuttaa huomatta-vasti haihduttimen lämmönsiirtopinta-ala, sillä $\pm 50 \text{ m}^2$ muuttaa hankintahintaa laskurin mukaan n. $\pm 230 000 \text{ €}$. Tässä työssä haihduttimen mitoitus on tehty suurpiirteisesti, mutta tarkalla lämmönsiirtopinta-alan mitoituksella ja mitoituksen optimoinnilla sen han-kintakuluja saataisiin vähennettyä. Päälaitteiden yhteiskustannuksiksi saadaan noin 1 milj. € ja hinnan arvioidaan olevan 40 % laitoksen hankintamenoista. Muut investointi-kustannukset pystytään laskemaan päälaitteiden yhteiskustannusten avulla professori Markku Hurmeen tehdassuunnittelumanuaalin mukaisilla kustannusluokkien prosentti-osuuksilla (Hurme, 2014). Investointikustannukset, jotka ovat taulukossa 6, on pyöris-tetty lähimpään tuhanteen euroon ja niihin sisältyy kustannusluokkaan sisältyvä työ ja asennukset.

Taulukko 7. Investointikustannusarvio

Kustannusluokka	Osuus (%)	Kustannus (€)
Laitteet	40	903 000
Putkisto	10	226 000
Instrumentointi	8	181 000
Sähköistys	5	113 000
Teräsrakenteet	2	45 000
Rakennukset + LVI	10	226 000
Eristys + maalaus	4	90 000
Työmaajärjestelyt	3	68 000
Suunnittelu, projektitoiminta + valvonta	15	339 000
Käynnistys	3	68 000
Hankitamenot yhteensä	100	2 257 000

Laitokseen kokonaisuudessaan sidottu pääoma koostuu hankintamenoista ja käyttökus-tannuksista. Kokonaisuudessaan sidotun pääoman määrää ja käyttöpääoman määrää voidaan arvioida ns. Langin kertoimen avulla kertomalla päälaitteiden kustannukset lu-vulla 5. Näin saadaan karkea arvio laitoksen investointikustannuksista. Langin kerroin-menetelmällä saadaan myös karkea arvio laitokseen kokonaan sidotusta pääomasta

kertomalla päälaitteiden kustannukset luvulla 6. (Hurme, 2014.) Tällä menetelmällä laskettuna suberiinirasvahappojen talteenottoprosessiin sidottu pääoman määrä olisi noin 5,4 milj. euroa, josta hankintamenojen osuus olisi noin 4,5 milj. euroa ja käyttökustannusten 900 000 euroa. Langin kerroinmenetelmä on varsin epätarkka, sillä sen tarkkuus on $\pm 50\%$ (Wolf, 2013).

Molemmat kustannusarviot ovat hyvin karkeita arvioita laitoksen investoinnin suuruudelle. Epävarmuutta kustannusarvioon aiheuttaa monien prosessiin liittyvien yksityiskohdienten puuttuminen ja prosessista tulisi tehdä tarkka mitoitus realistisemmän kustannusarvion saamiseksi.

7.9 Käyttökustannusarvio

Suberiinirasvahappojen talteenottoprosessin kustannusarviossa on otettu huomioon muuttuvien kustannusten osalta raaka-aine, tarvittavat kemikaalit, korjaus- ja huoltokulut sekä jätteistä aiheutuvat kustannukset. Prosessin kiinteiden kustannusten määrittämisessä on huomioitu palkat ja sosiaalikulut, vakuutukset, hallinto-, markkinointi-, tutkimus- ja kehityskulut sekä laadunvalvontaan, turvallisuuteen ja terveydenhuoltoon liittyvät kulut.

Raaka-aineen hinta on määritetty tämän työn kohdassa 7.4 Ainekate ja sen hinnaksi saatiin noin 76 000 € vuodessa. Suberiinirasvahappojen erotusprosessissa käytettäviä kemikaaleja ovat natriumhydroksidi, 2-propanoli, vesi ja 2 M rikkihappo. Teollisiin prosesseihin hankittavat kemikaalimäärät ovat tietenkin suuremmat kuin laboratorioon hankittavat, jolloin ne ovat hinnaltaan halvempia. Tässä työssä tarvittavien kemikaalien suuntaa antavat hinnat löytyivät Alibaba Group Limited -yrittäjien sivuilta, mutta todellisuudessa kemikaalit ostettaisiin jo olemassa olevan Stora Enson sellutehtaan käyttämillä kemikaalitoimittajilta. Tässä työssä olennaisia kemikaalihintoja kannattavuusarviota määritettäessä ovat seuraavat:

- Natriumhydroksidin (CAS No. 7664-41-7) myyntihinta on noin 280—320 US\$/t (Alibaba Group).
- 2-propanolin (CAS No. 67-63-0) myyntihinta on noin 689—1900 US\$/t välillä (Alibaba Group).

- Rikkihapon (2 M) (CAS No. 7664-93-9) myyntihinta on noin 150—280 US\$/t (Alibaba Group).

Kemikaalihintoja laskettaessa tulee tietää yhden kuorierän suberiinirasvahappojen talteenottoon tarvittavien komponenttien massat. Koska isopropanoli on mahdollista regeneroida tislaamalla ja käyttää uudelleen, ei sitä tarvitse ostaa jokaiseen kuorierään kuin regenerointihäviön verran (2 %) (Hulkko 2010). Lisäksi tässä työssä oletetaan, että vesi ja liukenemattoman kuoriosan höyrytykseen tarvittava vesihöyry saadaan jo olemassa olevalta Enocellin sellutehtaalta, joten niiden hintaa ei ole laskelmissa otettu huomioon. Alla olevassa taulukossa 7 on esitetty hankittavien kemikaalien vuosittainen hinta ja niiden tarkat laskelmat ovat liitteessä 5. Taulukon 7 arvot on pyöristetty lähimpään tuhanteen euroon. Jos suberiinirasvahappojen selektiivisyyttä halutaan parantaa tietyn rasvahappomonomeerin suhteen, kustannuksiin tulee lisäksi miettiä niiden uudelleenkäytetyksessä käytettyjä yhdisteitä, kuten muurahaishappoa ja vetyperoksidia, joita ei tässä työssä ole määritetty.

Taulukko 8. Suberiinirasvahappojen talteenottomenetelmään tarvittavien kemikaalien hinnat vuodessa.

IPA	124000	€/a
H ₂ SO ₄	5000	€/a
NaOH	19000	€/a
yht.	148000	€/a

Suberiinirasvahappojen talteenottomenetelmä on ympäristöystävällinen prosessi vähäisten jätemäärien ja päästöjen kannalta. Reaktorista yli jäävä liukenematon koivun kuori voidaan käyttää energiantuotannossa polttamalla. Kuumen veden lisäyksen jälkeen saostunut betuliinijae voidaan haluttaessa jatkojalostaa ja myydä tuotteena suberiinin rinnalla. Happamointivaiheen jälkeisen hapanneden oletetaan menevän sellutehtaan vedenkäsittely-yksikköön, jossa siitä otetaan talteen rikki ja lipeä. Kuivausyksiköissä käytettävä kuivausilma on mahdollista kierrättää suodattimen kautta ja hyödyntää uudelleen. Päästöjä menetelmästä syntyy kuoriylijäämän poltossa syntyvistä savukaasuista. Päästöjä ei huomioida käyttökustannuksissa vähäisyyden ja puutteellisten lähtötietojen takia. Mikäli päästöt haluttaisiin määrittää, tulisi tietää poltettavan kuoren massa ja kemiallinen koostumus.

Tässä työssä arvioidaan, että korjaus- ja huoltotunteja on vuodessa 400 h/a, joka on noin 30 % laitoksen vuosittaisesta käyntiajasta. Hinta-arvio korjaus- ja huoltokustannuksille saadaan koneiden ja laitteiden huolto-, kunnossapito- ja vikakorjauspaleluita päätoimialaltaan tarjoavan yrityksen hinnastosta, ja se on 58 €/h (Lajunen 2019).

Palkkakustannukset lasketaan paperityöntekijän keskimääräisestä kuukausipalkasta, joka on Paperiliiton sihteerin Sami Laakson mukaan 3 900—4 000 €/kk. (Nuotio 2020). Sairasvakuutusmaksu on eritelty palkka- ja sosiaalikulusta vakuutusmaksuihin Työeläkeyhtiö Elon palkansaajan sairausvakuutuskustannusten mukaisesti (Työeläkevakuutusyhtiö Elo 2021). Voidaan ajatella, että suberiinin talteenotto-prosessin operointi ja valvonta tapahtuu yhden työntekijän suorittamalla valvontakierroksilla useasti työpäivän aikana. Lisäoperointia prosessissa vaatii useat suodatusvaiheet, sillä suodattimia tulee niiden tukkeutuessa vaihtaa ja pestä. Lisäksi reaktorin tyhjennyksiä ja pesua tulee sen automaatiosta riippuen joko valvoa tai työntekijän suorittaa itse. Näin ollen oletetaan, että suberiinilaitoksen toiminta vaatii kaksi työntekijää. Vuokrakuluja ei tässä työssä huomioida, sillä tontin oletetaan olevan Enocellin sellutehtaan omistuksessa. Tyypillisesti prosessin käyttökustannusarviossa huomioidaan myös hallinto-, markkinointi-, tutkimus- ja kehitys- sekä laadunvalvontakustannukset, mutta tässä työssä nämä kustannukset jätetään tarkastelun ulkopuolelle. Taulukkoon 8 on koottu suberiinirasvahappojen talteenotomenetelmän käyttökustannusarvio vuositasona. Käyttökustannusten hinnaksi arvioidaan 344 000 € vuodessa, ja suurin kustannusmeno on isopropanolin ostaminen, johon kuluu vuodessa noin 124 000 €.

Taulukko 9. Käyttökustannusarvio

Muuttuvat kustannukset	€/a	€/t	%
Raaka-aine	76 000	132	30,8
2-propanoli	124 000	1074	50,2
Rikkihappo	5 000	178	2,0
Natriumhydroksidi	19 000	249	7,7
Korjaus ja huolto	23 000	–	9,3
Jätteet	–	–	–
yhteensä	247 000	1633	100
Kiinteät kustannukset	€/a		%
Palkat ja sosiaalikulut	95 000	–	97,9
Vakuutukset	2 000	–	2,1
Vuokrat	–	–	–
yhteensä	97 000		100
Käyttökustannukset yhteensä	344 000		

7.10 Prosessin kannattavuus

Suberiinirasvahappojen talteenotto prosessin käyttökustannukset ovat yhteensä noin 344 000 euroa vuodessa. Prosessi kuluttaa vuodessa 1 181 MWh energiaa. Tilastokeskuksen mukaan lämmitysenergian kuluttajahinta kevyelle polttoöljylle oli vuonna 2019 94,2 €/MWh. Näin saadaan lämmityskustannuksiksi noin 111 250 € vuodessa. Menetelmällä tuotetaan suberiinia 150 tonnia vuodessa, ja suberiinin myyntihinnaksi arvioitiin atsealiinihapon myyntihinta, joka on noin 12,45 €/kg. Kun kaikki tuotettu suberiini myydään, saadaan vuodessa tuotteesta yli 1,8 miljoonaa euroa. Myyntituotosta tulee vähentää käyttökustannukset ja lämmöntuotantoon menevät kustannukset kannattavuuden määrittämiseksi. Lopullinen tuotto on laskettu kaavalla 16.

Myynti – käyttökustannukset – lämmöntuotannon kustannukset = lopullinen tuotto (16)

$$1,867 \text{ milj. €/a} - 344\,000 \text{ €/a} - 111\,250 \text{ €/a} = 1,412 \text{ milj. €/a}$$

Menetelmän kannattavuutta arvioidessa huomataan, että käyttökustannusten ja lämmityskustannusten vähentämisen jälkeen jäädyään voitolle vielä reilu 1,4 miljoonaa euroa.

Näin ollen suberiinin erottaminen koivun kuoresta olisi kannattavaa. Tämän työn kannattavuuteen vaikuttavat kustannuslaskelmat ovat karkeita arvioita. Todellisuudessa suberiinintuotantolaitosta suunniteltaessa lähtötietoa tulisi saada enemmän tarkemman kannattavuuslaskelman määrittämiseksi, sillä todennäköisesti kustannukset ovat huomattavasti suuremmat.

8 Yhteenveto ja johtopäätökset

Suberiinirasvahappojen talteenotto-prosessin teollisen mittakaavan suunnittelua ja mallinnusta varten tehtiin ensin kirjallisuusselvitys suberiinin kemiallisesta koostumuksesta, lähteistä ja käyttökohteista. Lisäksi kirjallisuusselvityksessä kerrottiin tyypillisimmät suberiinin depolymerointimenetelmät ja vertailtiin niitä keskenään optimaalisimman menetelmän valitsemiseksi. Tässä työssä vertailtiin kolmea eri suberiinin erotusmenetelmää koivun ulkokuoresta, ja parhaaksi menetelmäksi osoittautui menetelmä 3, jossa uutamatton koivun kuori käsitellään alkalihydrolyysillä alkoholin (isopropanolin) kanssa. Tätä menetelmää ovat käyttäneet useat tutkijat laboratoriotason suberiinintutkimuksissa. Näiden tutkimusten perusteella suberiinin talteenotto-prosessista tehtiin toteutettavuus-tarkastelu. Kaikkia prosessisuunnitteluun tarvittavia lähtötietoja ei ollut saatavilla, joten tässä työssä on yhdessä erikoistutkija Risto Korpisen ja prosessitekniikan lehtori Timo Seurasen kanssa arvioitu puuttuvien tietojen suuntaa antavat arvot.

Suberiinin teollista talteenotto-prosessia varten tarvitaan olemassa oleva Suomessa sel-lutehdas, joka valmistaa sellua lehtipuusta. Työhön valittiin Stora Enson Enocellin sellu-tehdas. Selluntuotossa sivuvirtana syntyvä koivun ulkokuori käytetään suberiinintuotan-non raaka-aineena, ja raaka-ainekapasiteetiksi saatiin tehtaan tiedoilla 953,5 t/a. Tutkija Risto Korpisen mukaan suberiinin vuosittainen markkinatarve täytyisi, kun suberiinia tuotetaan 150 t/a. Raaka-ainekapasiteetti laskettiin uudelleen suberiinin markkinatar-peen ja menetelmän saannon avulla, ja tulokseksi saatiin 577 tonnia koivun kuorta vuo-dessa. Suberiinin talteenotto-prosessin tehtaan vuosittaiseksi käyntiajaksi saatiin paten-tin tietojen sekä raaka-ainekapasiteetin avulla 1400 h/a.

Prosessista piirrettiin virtauskaavio, joka on liitteessä 1. Lisäksi määritettiin suberiinin talteenottoon tarvittavat laitteet ja yksikköoperaatioiden olosuhteet. Reaktoriksi valittiin

De Dietrich Optimix -lasilla vuorattu reaktori, jonka kooksi arvioitiin 10 m³. Hydrolyysiolosuhteiksi määritettiin 85 °C ja normaali ilmanpaine. Haihduttimeksi valittiin pakkokiertoinen tyhjiöhaihdutin, jonka olosuhteet ovat 15 kPa ja 45 °C. Prosessilaitteiden materiaaliksi valittiin hiiliteräs.

Menetelmän alustavaa mitoitusta varten määritettiin kaikki mahdolliset massavirrat patentissa esitettyjen arvojen avulla. Lisäksi mietittiin energiankulutukseen vaikuttavat tekijät prosessissa ja laskettiin sen vuosittainen energiankulutus. Energiaa kuluu raaka-aineen ja liuottimen esilämmitykseen, liuottimen haihduttamiseen tuotelietteestä sekä kuivausvaiheisiin. Vuosittaisen energiakulutuksen arvioitiin olevan 1 200 MWh vuodessa, joka vastaa 111 250 € vuodessa. Myös suodatusvaiheet saattavat vaatia energiaa, jos käytetään jatkuvatoimista sentrifugia tai kuumasuodatusta.

Suberiinirasvahappojen talteenotto-prosessin investointikustannukset arvioitiin niiden päälaitteiden hankintahinnan avulla. Päälaitteiksi luokiteltiin reaktori, haihdutin, kolonni ja kaksi säiliötä. Päälaitteiden hinnaksi saatiin yhteensä noin 900 000 € ja kallein laiteinvestointi oli haihdutin. Kustannusluokkien ja niiden osuuksien (%) laskennassa käytettiin apuna Markku Hurmeen Tehdassuunnittelu -materiaalia. Koska investointikustannusarvio perustuu päälaitteiden hintaan, arvion tarkkuus on noin 30 %. Tässä työssä investointikustannuksiksi saatiin noin 2,3 miljoonaa euroa.

Menetelmän kannattavuus määräytyi vuosittaisten käyttökustannusten avulla. Käyttökustannuksissa huomioitiin muuttuvat ja kiinteät kustannukset. Raaka-aineen ostohinnan laskettiin olevan noin 76 000 €/a. Prosessissa käytettäviin kemikaaleihin tulee vuodessa investoida noin 148 000 €. Tähän hintaan ei olla huomioitu käytettävän veden tai höyryn hintaa, sillä oletuksena oli, että ne saataisiin sellutehtaan käyttöhyödykejärjestelmistä. Todellisuudessa veden ja höyryn käytöstä syntyy tehtaalle lisäkuluja. Korjaus- ja huoltotöihin oletettiin kuluvan aikaa noin 30 % tehtaan vuosittaisesta käyntiajasta, eli noin 400 tuntia vuodessa. Jätteistä aiheutuvia kustannuksia ei tässä työssä huomioitu, sillä menetelmä on varsin ympäristöystävällinen, ja kaikki prosessista poistuvat massavirrat on mahdollista käyttää hyödyksi. Kuumen veden lisäyksen jälkeen saostuva betuliinijae voidaan luokitella myös jätteeksi, mikäli sitä ei jatkojalosteta. Betuliinia voitaisiin myydä esimerkiksi lääketeollisuudelle, sillä betuliinilla on todettu vaikutuksia kolesterolin

laskemisessa ja tuhoavan ihosyöpäsoluja. Käyttökustannusarviossa mietittiin myös tehtaan työntekijöiden määrän tarvetta sekä palkkakustannuksia. Yhteensä käyttökustannusten arvioitiin olevan 344 000 euroa vuodessa. Tässä arviossa ei ole huomioitu tontin vuokraa eikä hallinto-, markkinointi- ja kehityskuluja.

Kun suberiinin vuosittaisesta myyntituotosta vähennettiin käyttökustannukset sekä lämmöntuottoon tarvittavat investoinnit, jäi jäljelle vielä reilu 1,4 miljoonaa euroa. Karkeasti arvioituna suberiinirasvahappojen tuottaminen koivun kuoresta olisi kannattavaa. Investoinnin osuus on suurempi kuin suberiinin myynnistä saatava hinta vuodessa, mutta tuottamalla suberiinirasvahappoja 1,5 vuotta saataisiin hankintamenot katettua. Mikäli suberiinin markkinatarve saataisiin tulevaisuudessa nousuun, voitaisiin raaka-ainekapasiteettia nostaa, ja näin saada enemmän myyntituottoa. Tutkimusta voitaisiin jatkaa määrittämällä menetelmälle optimaaliset prosessiolosuhteet, jolloin kannattavuuslaskelmat olisivat täsmällisempiä. Lisäksi perusteellisemmat laitemitoitukset voitaisiin laskelmoida tarkemmin ja suberiinitehdas saattaisi toimia tehokkaammin.

Lähteet

Alakurtti: 2013. Synthesis of betulin derivatives against intracellular pathogens. VTT Technical Research Centre of Finland. Espoo. https://helda.helsinki.fi/bitstream/handle/10138/40215/alakurtti_dissertation.pdf?sequence=1&isAllowed=y. s. 19. Luettu 12.12.2020.

Alibaba Group. Factory supply sulfuric acid for sale Sulphuric Acid 98% H₂SO₄ price. <https://www.alibaba.com/product-detail/Factory-supply-sulfuric-acid-for-sale_1600106285292.html?spm=a2700.7724857.topad_classic.d_title.466939a7dslV1U>. Luettu 18.12.2020.

Alibaba Group. Good quality and good price 2-phenylacetoacetic acid ethyl ester CAS 5413-05-8. <https://www.alibaba.com/product-detail/Good-quality-and-good-price-2_1600083964524.html?spm=a2700.7724857.0.0.77787f10tOWA0o&s=p>. Luettu 18.12.2020.

Alibaba Group. High quality and best price isopropyl alcohol (IPA) isopropyle alcohol 70% price isopropanol. <https://www.alibaba.com/product-detail/high-quality-and-best-price-isopropyl_1600120778297.html?spm=a2700.7724857.0.0.4ab829f7rbN3ol&s=p>. Luettu 18.12.2020.

Alibaba Group. Per ton price of industrial sodium hydroxide flakes. https://www.alibaba.com/product-detail/per-ton-price-of-industrial-sodium_62139183174.html?spm=a2700.7724857.0.0.1c922564fqE9Db&s=p&full-FirstScreen=true. Luettu 18.12.2020.

Bernards, M. A. 2002. Demystifying suberin. *Canad J. Bot.* 80, s. 227—240. doi:10.1139/b02-017

Douglas, R., 2019. Looking at the Past to Understand the Future: Soxhlet Extraction. *LCGC North America*. Vol 37, 8, s. 510—513.

Ekman, R. 1983. The Suberin Monomers and Triterpenoids from the Outer Bark of *Betula verrucosa* Ehrh. *Holzforschung*. 37, 205—211.

Ekman, R. & Eckerman, C. 1985. Aliphatic carboxylic acid from suberin in birch outer bark by hydrolysis, methanolysis and alkali fusion. *Paperi ja Puu*. 67, 255—273.

Ekman, R., Eckerman, C., Mattila, T. & Suokas, E. 1988. Method for converting vegetable material into chemicals. US4732708A.

Epstein, E. 2011. Industrial composting. E-kirja. E-book central. Taylor & Francis Group.

Clark, J. 2020. Transesterification. The LibreTexts. California State University.

De Dietrich Process Systems. The OptiMix reactor: The efficient technology. <https://www.dedietrich.com/en/solutions-and-products/reaction/glass-lined-reactor/opti-mixr-reactor>. Luettu 12.1.2021.

Fich, E., Segerson, N. & Rose J. 2016. The Plant Polyester Cutin: Biosynthesis, Structure and Biological Roles. *Annual Review of Plant Biology*, 67, 207—33. doi:10.1146/annurev-arplant-043015-111929

Fichtner, A. 2017. Extraction Studies of Suberin from Bark and Synthesis of Lignin Isocyanate-Free Polyurethanes: Byproducts of the Beech Wood Industry. Albert-Ludwigs-Universität Freiburg.

Fridén, M., Jumaah, F., Gustavsson, C., Enmark, M., Fornstedt, T., Turner, C., Sjöberg, P. & Samuelsson, J. 2016. Evaluation and analysis of environmentally sustainable methodologies for extraction of botulin from birch bark with a focus on industrial feasibility. *Green Chem.*, 18, 516. DOI: 10.1039/c5gc00519a

Gandini, A.; Neto, C.P. & Silvestre, A.J.D. 2006. Suberin: A promising renewable resource for novel macromolecular materials. *Progress in polymer science*. 31, 878—892.

Graça, J. 2015. Suberin: The biopolyester at the frontier of plants. *Frontiers in Chemistry*. 3:62. doi: 10.3389/fchem.2015.00062

Garcia, H. 2013. Development of suberin films driven by an ionic liquid-based depolymerization process. Instituto de Tecnologia Química e Biológica. Universidade Nova de Lisboa.

Halmetoja, J. 2018. Koivuhartsit. Mividata Oy. Terveyskirjat.fi <http://terveyskirjat.fi/koivuhartsit/>. Luettu 12.12.2020.

Hamunen, H. 2019. Kosteussuojaa koivun kuoresta. Luonnonvarakeskus.

Heinämäki, J., Pirttimaa, M., Alakurtti, Pitkänen, P., Kanerva, H., Hulkko, J., Paaver, U., Aruväli, J., Yliruusi, J. & Kogermann, K. 2017. Suberin Fatty Acids from Outer Birch Bark: Isolation and Physical Material Characterization. *Journal of Natural Products*, 80, s. 916—924. DOI: 10.1021/acs.jnatprod.6b00771

Hotanen, U. & Pietarinen: 2012. Method for treating birch bark and the use of the product. WO 2012/160250 A2

- Hulkko, J. 2010. GREASE: A novel lipid platform to sustainable bio-based products from low-value forestry streams through multifunctional fatty acids. VTT Technical Research Centre of Finland, Joint Call 2010 — Final Seminar. <https://eranetbioenergy.net/wp-content/uploads/2020/11/5.-GREASE-final.pdf>. Luettu 30.11.2020.
- Hurme, M. 2014. Tehdassuunnitteluprojekti. Aalto-yliopisto. Muokannut Seuranen, T., (2020). Metropolia Ammattikorkeakoulu, Kemiantelekniiikan tutkinto-ohjelma. Intranet. Tietosuoja. Luettu 4.12.2020.
- Hämäläinen, J. Putkistomateriaalit. Recion Oy. Opetusmateriaali. Intranet. Tietosuoja. Luettu 16.2.2021.
- Hämäläinen, T. 2007. Yhteenvetoraportti ELLA- ja KATE-hankkeen aikana tehdystä kasvikuivurien kehitystyöstä, Rovaniemen ammattikorkeakoulu, Tekniikan ja liikenteen yksikkö. Raportti. Luettu 9.12.2020.
- Idänpirtti, K.; Suutarinen, M. & Tuominen, P. 2016. Koralli 1: Elämä ja evoluutio, 1.—2. painos. Otavan Kirjapaino Oy. Keuruu.
- Ilkka, N. 2015. Alifaattisten epoksi- ja polyuretaanien karakterisointi. Aalto-yliopisto, Kemian tekniikan koulutusohjelma. https://aaltodoc.aalto.fi/bitstream/handle/123456789/18148/master_Ilkka_Niklas_2015.pdf?sequence=1&isAllowed=y, Luettu 6.11.2020.
- Immonen, T. Koivu, eYmpäristöoppi luokille 1—4(kopio), Biologia ja maantieto, Luttilan koulu. Opetusmateriaali. <https://peda.net/varkaus/luttilan-koulu/luokat/3a/el1/bige/kev%C3%A4inen-luonto/koivu>, Luettu 4.11.2020.
- Iversen, T., Nilsson, H. & Olsson, A. 2010. A method for separating from suberin and/or cutin containing plants, a solid and/or oil fraction enriched in cis-9,10-epoxy-18-hydroxyoctadecanoic acid. WO 2010/093320 A1.
- Jarho, P. 2013. Lääkkeiden säilyvyys. Kirjassa: Farmaseuttisen kemian perusteet, 1.painos, s. 79–103. Farmasian opiskelijayhdistys Fortis ry, Kuopio.
- Järvinen, R. 2010. Cuticular and suberin polymers of edible plants, analysis by gas chromatographic-mass spectrometric and solid state spectroscopic methods. Painosalama Oy. Turku.
- Karnaouri, A., Rova, U. & Christakopoulos, P. 2016. Effect of Different Pretreatment Methods on Birch Outer Bark: New Biorefinery Routes. *Molecules*, 21, 427. doi:10.3390/molecules21040427

Kauppi, H. 2006. Tyhjiöhaiduttimen hyötysuhteen parantaminen. Satakunnan ammattikorkeakoulu, Kemianteeniikan koulutusohjelma. https://www.theseus.fi/bitstream/handle/10024/1016/Kauppi_Heikki.pdf?sequence=1&isAllowed=y, Luettu 15.12.2020.

Kondensaatio ja hydrolyysi. 2016. Reaktiot ja energia, KE3. peda.net. https://peda.net/sievi/sievin-lukio/oppiaineet2/kemia/wke3/tkapp/luku-3-6:file/download/7751f5075483ca565174c5d0010fea3f743e7220/Reaktiot_ja_energia_KE3_LUKU_3.3.pdf. Luettu 30.10.2020.

Korpinen, R., Kilpeläinen, P., Sarjala, T., Nurmi, M., Saloranta, P., Holmbom, T., Koi-vula, H.; Mikkonen, K.; Willför: & Saranpää, P. 2019. The Hydrophobicity of Lignocellulosic Fiber Network Can Be Enhanced with Suberin Fatty Acids. *Molecules*. 24, 4391. doi:10.3390/molecules24234391

Korpinen, R. 2020. Tutkija. Luonnonvarakeskus. Puhelinkeskustelut 21.9.—21.12.2020.

Krasutsky, P., Carlson, R., Nesterenko, V., Kolomistyn, I. & Edwardson, C. 2004. Birch bark processing and the isolation of natural products from birch bark. US6815553B2.

Krasutsky, P. 2006. Birch bark research and development. *Natural Product Reports*, 23, s. 919—942.

Krasutsky, P. 2011. Laboratory of Chemical Extractive. NRRI. University of Minnesota. Luettu 16.11.2020.

Laine, J. 2020. Puun kuoren komponenttien hyödyntäminen. Lappeenrannan—Lahden teknillinen yliopisto LUT, Kemianteeniikan koulutusohjelma. <https://lut-pub.lut.fi/bitstream/handle/10024/161147/kandity%C3%B6%20joonas.pdf?sequence=1>, Luettu 12.10.2020.

Laitinen, T. 2015. Reaktiotekniikka: OSA 4, Reaktorit ja niiden mitoitus. Oppimateriaali. Intranet. Tietosuoja. Luettu 12.10.2020.

Lajunen, P. 2019. SSG Pajaservicen veloituslaskutus. SSG Pajaservice. <https://pajaservice.com/hinnasto>, Luettu 21.2.2021.

Lappi, H. 2013. Birch bark suberin — Potential source of valuable compounds. Finnish Forest Research Institute. http://biofuelregion.se/wp-content/uploads/2017/01/3_5_IS_2013-12-17_Suberin_Lappi.pdf, Luettu 4.11.2020.

Luonnonvarakeskus. 2020. Luke pähkinänkuoressa. Intranet. Tietosuoja. Luettu 10.12.2020.

Maa- ja metsätalousministeriö. Biojalostamot, <https://mmm.fi/metsat/puun-kaytto/biojalostamot>, Luettu 15.10.2020.

Maa- ja metsätalousministeriö. 2019. Puupolttoaineet energian tuotannossa, <https://mmm.fi/metsat/puun-kaytto/puun-energiakaytto>, Luettu 21.11.2020.

Metsälä, E. 2007. Betuliinijohdannaiset. Stadia Helsingin ammattikorkeakoulu.

National Center for Biotechnology Information. PubChem Compound Summary for CID 2266, Azelaic acid. <<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Azelaic-acid>>, Luettu 29.12.2020.

Nichols, L. 2020. Hot Filtration. The LibreTexts. California State University.

Nilsson, H., Olsson, A., Lindström, M. & Iversen, T. 2008. Bark Suberin as a Renewable Source of Long-Chain ω -Hydroxyalkanoic Acids. *Macromol. Symp.* 272, s. 104—106. DOI: 10.1002/masy.200851215

Nuotio, T. 2020. Paperiduunari saa ennen veroja 3 900—5 100 euroa kuussa. *Kainuun Sanomat*. Kajaani. <https://www.kainuunsanomat.fi/artikkeli/duunari-saa-ennen-veroja-3-9005-100-euroa-kuussa-176801725/>, Luettu 21.2.2021.

Pihkala, J. 2011. Prosessitekniikka: Prosessiteollisuuden yksikkö- ja tuotantoprosessit. Opetushallitus,

Prosessisuunnittelu. Metropolia Ammattikorkeakoulu, Kemianteeniikan tutkinto-ohjelma. Opetusmateriaali. Tietosuoja. Luettu 5.12.2020.

Puunjalostuksen kemia. 2008. Kuoren rakenne ja kemia, 19.210 Puun rakenne ja kemia. Teknillinen korkeakoulu. Opetusmateriaali. <http://puukemia.tkk.fi/fi/opinnot/kursit/19-1000/luennot/L12.pdf>, Luettu 20.10.2020.

Rizikovs, J., Zandersons, J., Paze, A., Tardenaka, A. & Spince, B. 2014. Isolation of Suberinic Acids from Extracted Outer Birch Bark Depending on the Application Purposes. *Baltic Forestry* 20(1): 98—105.

Sosiaalivakuutusmaksut. 2021. Verkkoaineisto. Työeläkevakuutusyhtiö Elo. https://www.elo.fi/-/media/files/vakuuttaminen-esitteet/sosiaalivakuutusmaksut_suomi.pdf, Luettu 22.2.2021.

Stora Enso Metsä. Minne sinun puusi päätyvät? <https://www.storaensometsa.fi/minne-sinun-puusi-paatyvat/>, Luettu 2.12.2020.

Suzuki, A.; Lage, F.; Oliveira, L. & Franca, A. 2016. Biological Materials as Precursors for the Production of Resins. Universidade federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, Brazil. Advances in Environmental Research, Vol. 49. Nova Science Publisher, s. 8. ISBN: 978-1-63484-990-6.

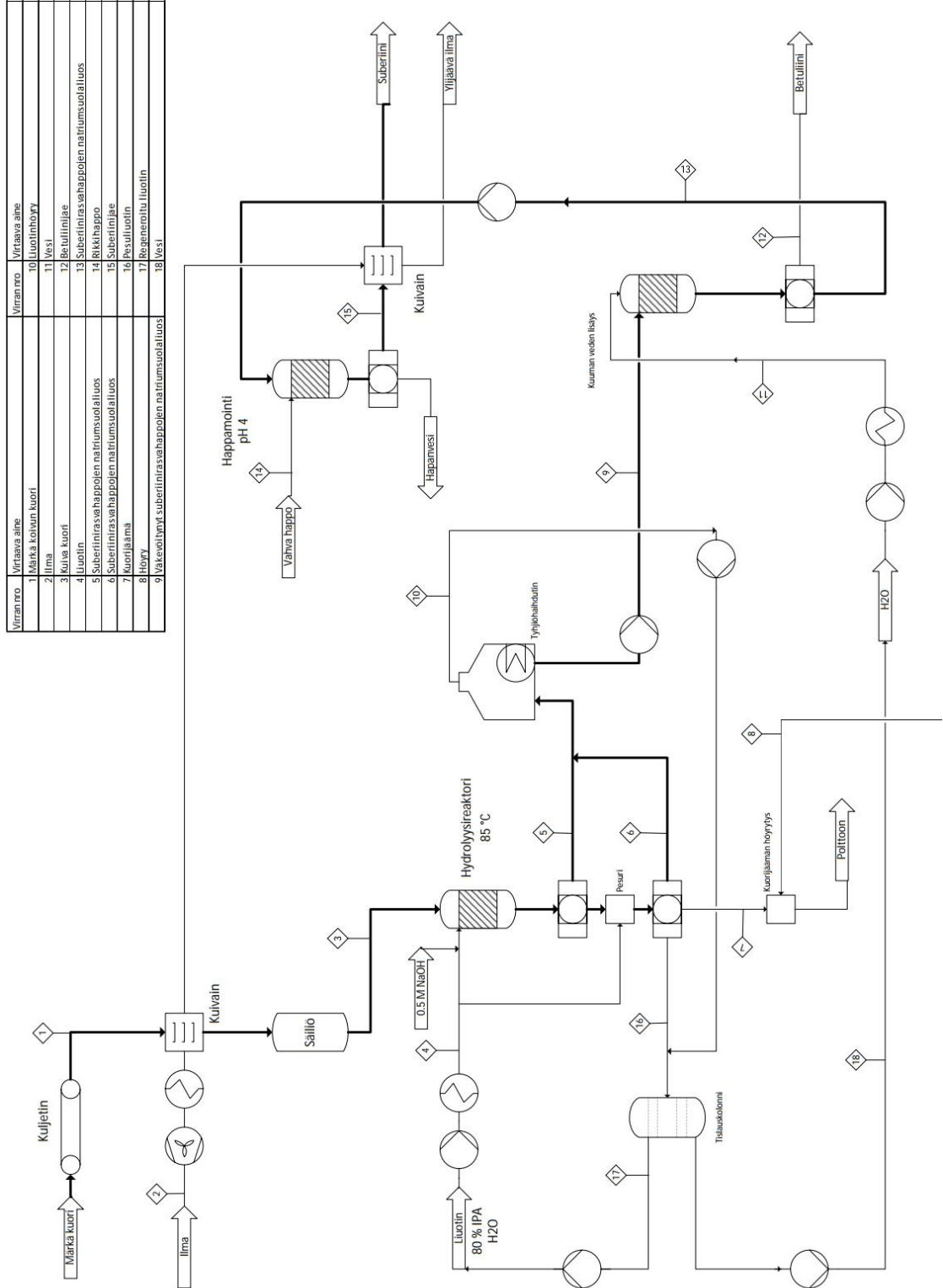
Tilastokeskus. 2019. Energian hinnat, 2. neljännes, s. 6.
http://www.stat.fi/til/ehi/2019/02/ehi_2019_02_2019-09-12_fi.pdf, Luettu 25.12.2020.

Tuset: 2015. The basis of vacuum evaporation. Water effluents, Industrial wastewater & air treatment. Condochem envitech. <<https://blog-en.condorchem.com/basis-vacuum-evaporation/>>, Luettu 17.12.2020.

Virtanen, M. 2017. Stora Enso Oyj Enocellin tehdas Sellutehtaan yleisesittely.
<https://docplayer.fi/49683916-Stora-enso-oyj-enocellin-tehdas.html>, Luettu 24.11.2020.

Wolf, T. 2013. Lang Factor Cost Estimates. Capital Project Management Support. Texas. <http://prjmgrcap.com/langfactorestimating.html>, Luettu 21.2.2021.

Prosessin virtauskaavio



Virtan nro	Virtava aine	Virtan nro	Virtava aine
1	Märkä kuori	10	Uuotinhöyry
2	Ilma	11	Vesi
3	Kuiva kuori	12	Beetulinijae
4	Luotin	13	Suberiniirrasvahaappojen natriumsuolaliuos
5	Suberiniirrasvahaappojen natriumsuolaliuos	14	Rikkihappo
6	Suberiniirrasvahaappojen natriumsuolaliuos	15	Suberiniijae
7	Kuorijaa	16	Pölyluotin
8	Höyry	17	Regeneroitu luotin
9	Näkevolytynyt suberiniirrasvahaappojen natriumsuolaliuos	18	Vesi

Tehtaan vuosittainen käyntiaika

Tehtaan vuosittaisen käyntiajan määrittäminen:

Patentin arvot		
m (kuori)	0,015	kg
ρ (kuori)	500	kg/m ³
V (liuotin)	0,00015	m ³

$$V(OBB) = \frac{m(OBB)}{\rho(OBB)}$$

Muut tiedot:		
V (kuori)	0,00003	m ³
Raaka-ainekapasiteetti	577	t/a
V (reaktori)	10	m ³
viipymäaika	2	h

$$\frac{m(\text{kuori})}{V(\text{kuori}) + V(\text{liuotin})} = \frac{m(\text{kuorierä})}{V(\text{reaktori})}$$

$$\text{kuorierä vuodessa} * m(\text{kuorierä}) = \text{raaka-ainekapasiteetti}$$

m (kuorierä)	824,176 kg
--------------	------------

Kuorierä vuodessa	700,093 kpl/a
-------------------	---------------

Työpäiviä vuodessa	175,023 kpl/a
--------------------	---------------

Tehtaan vuosittainen käyntiaika on siis	1400,186667 h/a
-----------------------------------------	-----------------

8 h työpäivänä on mahdollista hydrolysoida 4 kuorierää

1 työpäivä = 8 h

Massavirtalaskut

Alkutiedot	
Yhden panoksen massa (kg)	824,2
Kuoren massa patentissa (kg)	0,015
V_liuotin (m ³)	0,000152

15 g kuorta vaatii 152 ml liuotinta, jolloin

$$\frac{m(\text{kuori}_{\text{patentti}})}{V(\text{liotin}_{\text{patentti}})} = \frac{m(\text{kuorierä})}{V(\text{liuotin}_{\text{reaktori}})}$$

V_liuotin_reaktoriin (m ³)	8,351893333 m ³
----------------------------------------	----------------------------

Liuotin sisältää patentin mukaan 150 ml alkoholi-vesiseosta ja 2 ml NaOH (aq), jolloin se liuottimesta 98,7 % on alkoholivesiseosta ja 1,3 % NaOH (aq)

Lisäksi patentissa sanotaan, että 150 ml alkoholivesiseosta on 20 % vettä ja 80 % IPA, jolloin

V_IPA (m ³)	6,6 m ³
V_H2O (m ³)	1,6 m ³
V_NaOH_aq (m ³)	0,1 m ³

Liuottimen komponenttien massat saadaan niiden tiheyksien avulla

$$\rho = \frac{m}{V}$$

(85 °C)	
ρ_IPA	721,37 kg/m ³
ρ_H2O	958,432 kg/m ³
ρ_NaOH_aq	989,18 kg/m ³

m_IPA (kg)	4761,042 kg
m_H2O (kg)	1533,4912 kg
m_NaOH_aq (kg)	98,918 kg
yhteensä (kg)	6393,4512 kg

Tutkija Korpisen reseptin mukaan IPA:lla hydrolysoidun suodoksen hapotukseen menee 6,7 ml:aa 2 M rikkihappoa, jolloin

V_H2SO4_labra (m ³)	0,0000067 m ³	ρ_H2SO4	1120 kg/m ³
V_liuotin_labra (m ³)	0,0015 m ³		
V_H2SO4_scaleup (m ³)	0,037305124 m ³		
V_liuotin_scaleup (m ³)	8,351893333 m ³	m_H2SO4	41,78 kg

Liukenemattoman kuoren pesuun on patentissa käytetty 100 ml liuotinta

V_liuotinisäys_patentti	0,0001 m ³
-------------------------	-----------------------

$$\frac{m_{\text{kuori}_{\text{patentti}}}}{V_{\text{liuotinisäys}_{\text{patentti}}}} = \frac{m_{\text{kuori}_{\text{scaleup}}}}{V_{\text{liuotinisäys}_{\text{scaleup}}}}$$

V_liuotinisäys_scaleup	5,494666667 m ³
------------------------	----------------------------

Tästä määrästä 80 % on IPA ja 20 % on vettä, jolloin

V_liuotinisäys_IPA	4,395733333 m ³
V_liuotinisäys_vesi	1,098933333 m ³

Energiakulutuslaskut

Liuottimen esilämmitys

m_liuotin (kg)	6445	kg
omilaislämpökapasiteetti	2,56	kJ/kg*°C
ΔT (°C)	65	°C
viipymäaika (s)	7200	s

massavirta reaktoriin	0,895139	kg/s
$q = \dot{m} * C_p * \Delta T$		

Tarvittava lämpöteho	148,9511	kW
----------------------	----------	----

Raaka-aineen esilämmitys

m_kuori (kg)	824,2	kg	(puu yleisesti)
omilaislämpökapasiteetti	1,53	kJ/kg*°C	
ΔT (°C)	65	°C	

massavirta reaktoriin	0,114472	kg/s
-----------------------	----------	------

Tarvittava lämpöteho	11,38426	kW
----------------------	----------	----

Raaka-aineen kuivaus

m_kuori (kg)	824,2	kg
m-%_vesi	50	%
haluttu jäännöskosteus	23	%
1 kg vettä haihdutus vaatii energiaa	0,63	kWh

Oletetaan, että kuivausaika on 1 tunti	0,63	kW/kuivaus
----------------------------------------	------	------------

Vettä tulee siis haihduttaa 27 m-% raaka-aineesta

m_haihdutettava_vesi (kg)	222,534	kg
---------------------------	---------	----

Tarvittava lämpöteho	140,1964	kW
----------------------	----------	----

Liuottimen haihdutus (haihdutusaika 1 h)

tarvittava lämpöteho	150	kWh/m ³ liuotinta
kokonaislämmönsiirtokerroin U	1500	W/(m ² *K)
ΔT (K)	15	K

Oletetaan, että haihduttimen syöttö on 60% reaktorin ja liuotinpesun syötöstä

V_liuotin (m ³)	13,85	m ³
Haihdutettava liuotinmäärä per panos	8,31	m ³

q tarvittava lämpöteho/panos	1246,5	kW
------------------------------	--------	----

$$A = \frac{q}{U\Delta T}$$

Lämmönsiirtopinta-ala	55,4	m ²
-----------------------	------	----------------

Energiaa tarvitaan per panos

Liuottimen esi-lämmitys	148,9511	kW
Raaka-aineen esilämmitys	11,38426	kW
Raaka-aineen kuivaus	140,1964	kW
Loppukuivaus	140,1964	kW
Haihdutus	1246,5	kW
yhteensä	1687,228	kW
	1,687228	MW

Panoksia vuodessa 700 kpl

Energiaa tarvitaan vuodessa

Liuottimen esi-lämmitys	104,2658	MW
Raaka-aineen esilämmitys	7,968984	MW
Raaka-aineen kuivaus	98,13749	MW
Loppukuivaus	98,13749	MW
Haihdutus	872,55	MW
yhteensä	1181,06	MW

Investointikustannukset

Päälaitteiden hintaan vaikuttavat parametrit

Reaktorin tilavuus	10	m ³
yksikkömuunnos	2642	gallonaa
Haihduttimen lämmönsiirtopinta-ala	55	m ²
yksikkömuunnos	592	ft ²

Kolonnin massa määräytyy sen sisällä olevan liuottimen massan mukaan

V_liuotin_panos	13,85	m ³
m_liuotin_panos	10685	kg
Arvioitu kolonnin massa	11000	kg
yksikkömuunnos	24250	paunaa

Säiliö 1 (kuuman veden lisäys)

V_H2O_lisäys_patentti	0,00015	m ³
m_kuori_patentti	0,015	kg
m_kuori_scaleup	824,2	kg
V_H2O_lisäys_scaleup	8,242	m ³
m_H2O_lisäys_scaleup	7899,40	kg

Patentissa vettä lisätään 50 m-% hydrolyysilietteen massasta. Tässä työssä ennen kuuman veden lisäystä liuotinta kuitenkin haihdutetaan tuotelietteestä, jolloin oletetaan, että kuumaa vettä lisätään 2/3 tuotelietteen massasta. Tällöin:

m_tuoteliete	5266,3	kg
m_yhteensä	13165,7	kg
yksikkömuunnos	29024	paunaa

Säiliö 2 (happamointi)

Betuliinisaanto on 58 %, jolloin

m_betuliinijae	478,0	kg
m_tuoteliete_altaaseen	12687,6	kg
m_H2SO4_lisäys	42	kg
m_yhteensä	12729,6	kg
yksikkömuunnos	28065	paunaa

Päälaitteet

Reaktori	217045	€
Haihdutin	437244	€
Kolonne	91798	€
Säiliöt x 2	156704	€
yhteensä	902791	€

yksi US dollari on	0,83	€
--------------------	------	---

Reactor Type: Exchanger Type:

Volume should be between 2 and 1500 gallons Area should be between 150 and 8000 ft²

Reactor Volume : gallons Area : ft²

Material: Material:

Internal Pressure: Internal Pressure:

Cost 2014 US \$: **261500** Cost 2014 US \$: **526800**

Vessel Type: Vessel Type:

Weight should be between 1000 and 70000 pounds Weight should be between 800 and 10000 pounds

Vessel Weight : pounds Vessel Weight : pounds

Material: Material:

Cost 2014 US \$: **110600** Cost 2014 US \$: **95300**

Vessel Type:

Weight should be between 800 and 10000 pounds

Vessel Weight : pounds

Material:

Cost 2014 US \$: **93500**

Kustannusluokka	Osuus (%)	Kustannus (€)
Laitteet	40	902791
Putkisto	10	225698
Instrumentointi	8	180558
Sähköistys	5	112849
Teräsrakenteet	2	45140
Rakennukset + LVI	10	225698
Eristys + maalaus	4	90279
Työmaaajärjestelyt	3	67709
Suunnittelu, projektitoiminta + valvonta	15	338547
Käynnistys	3	67709
Hankitamenot yhteensä	100	2256978

Käyttökustannusarvio

Kemikaalihintojen määrittäminen vuositasona

Hankittavat kemikaalit per panos

m (IPA)	4756	kg
m (H2SO4)	42	kg
m (NaOH)	109	kg

Liutinta lisätään patentissa kuorijäämän pesuun

V (liuotin_patentti)	0,0001	m ³
V (IPA_patentti)	0,00008	m ³

$$\frac{m_{kuori_patentti}}{V_{IPA_patentti}} = \frac{m_{kuoripanos}}{V_{IPA_scaleup}}$$

V (IPA_scaleup)	4,40	m ³
m (IPA_scaleup)	3170,95	kg
ρ (IPA)	721,37	kg/m ³
m (IPA_yhteensä)	7926,95	kg

$$\rho = \frac{m}{V}$$

IPA:n regenerointiaste on 98%, jolloin hukkaan menee	158,539	kg/erä
---------------------------------------------------------	---------	--------

Hankittavat kemikaalit vuodeksi

m (IPA)	115,7333	t
m(H2SO4)	29,4	t
m (NaOH)	76,3	t

kemikaalihinnat:

IPA (80 %)	1074,435	€/t
2M H2SO4	178,45	€/t
20 % NaOH	249	€/t

Kemikaalihinnat vuodessa

IPA	124348	€/a
H2SO4	5246	€/a
NaOH	18999	€/a
yht.	148593	€/a

yksi US dollari on	0,83	€
--------------------	------	---

panoksia vuodessa	700	kpl
-------------------	-----	-----

Käyttökustannusarvio	
Kapasiteetti	577 t/a
Käyntiaika	1400 h/a
Hintatiedot:	
Koivun kuoren ostohinta	131,58 €/t
Korjaus/huoltohintaa	58 €/h
Korjaustunteja vuodessa	400 h/a
Paperityöntekijän keskipalkka	3950 €/kk
Paperityöntekijän keskipalkka	47400 €/a
Sairasvakuutus (0,68 %)	322,32 €/a
Sairasvakuutus (1,36 %)	644,64 €/a
Sairasvakuutus yhteensä/ 1 työntekijä	966,96 €/a

Käyttökustannusarvio

Muuttuvat kustannukset	€/a	€/t	%
Raaka-aine	76000	132	30,8
2-propanoli	124000	1074	50,2
Rikkihappo	5000	178	2,0
Natriumhydroksidi	19000	249	7,7
Korjaus ja huolto	23000	–	9,3
Jätteet	–	–	–
yhteensä	247000	1633	100
Kiinteät kustannukset	€/a		%
Palkat ja sosiaalikulut	95000	–	97,9
Vakuutukset	2000	–	2,1
Vuokrat	–	–	–
yhteensä	97000		100
Käyttökustannukset yhteensä	344000		