

**KSYLOOSIN HYDRAUSPROSESSIN OPTIMOINTIA KSYLITOLIN
TUOTANNOSSA**



Ammattikorkeakoulututkinnon opinnäytetyö

Bio- ja elintarviketekniikka, Hämeenlinna

Kevät 2023

Veera Volanen

Bio- ja elintarviketekniikka

Tekijä Veera Volanen

Työn nimi Ksyloosin hydrausprosessin optimointia ksylitolin tuotannossa

Ohjaaja Tuija Pirttijärvi

Tiivistelmä

Vuosi 2023

Tämän työn tavoitteena oli saavuttaa hydrausprosessin optimoinnilla korkeampi ksylitolin tuotesaanto. Työssä tutkittiin tuotesaannon lisäksi hydrauksessa muodostuvien sivutuotteiden pitoisuuksia ja selvitettiin liunneen katalyytin pitoisuusmuutoksia. Opinnäytetyön tilaajana toimi Fazer Finland Oy ja opinnäytetyö toteutettiin Fazerin ksylitolitehtaalla Lahdessa. Tehdas tuottaa ensimmäisenä maailmassa ksylitolia kaurankuoresta ja on erinomainen malli kiertotaloudesta ja uusien arvoketjujen luomisesta. Ksylitolin raaka-aineena käytettävä kaurankuori syntyy viereisen kauramyllyn sivuvirtana ja ksylitolin tuotannosta syntyvä jäte hyödynnetään tehtaan energiantuotantoon.

Työn teoriataustassa käsiteltiin ksylitolia ja sen eri tuotantotapoja. Lisäksi tarkasteltiin lignoselluloosan rakennetta ja eri ksyloosipitoisia biomassoja mistä ksylitolia voidaan tuottaa. Hydrausprosessista ja eri prosessiparametreista etsittiin tietoa kirjallisuudesta, tutkimuksista ja artikkeleista. Työn taustatietona oli käytössä myös tilaajan aikaisemmin keräämä data hydrausprosessista ja tuotesaannosta.

Opinnäytetyön kokeellisessa osuudessa seurattiin tuoteajoja vajaan kolmen kuukauden ajan ja tehtiin muutoksia valittuihin prosessiparametreihin. Työssä tehdyt tuoteajot olivat osa tehtaan normaalia tuotantoa. Prosessiparametrien vaikutuksia seurattiin prosessiseurannan kirjanpidon ja näyteanalyysien tulosten kautta.

Saatujen tulosten perusteella havaittiin tehdyillä prosessiparametrimuutoksilla positiivinen vaikutus ksylitolin tuotesaantoon ja sivutuotteiden pitoisuuksiin. Ksylitolin keskimääräiseen pitoisuuteen saavutettiin lähtötilanteen ja seurantajakson välillä noin 8 % kasvu. Vastaavasti sivutuotteena reaktiossa muodostuvan arabitolin keskimääräinen pitoisuus väheni lähes 60 % ja sorbitolin lähes 25 %. Tämän työn perusteella saatiin vahvistettua parametrimuutoksien vaikuttavuutta ja todennettua niiden merkitys tuotesaannolle ja sivutuotteiden muodostumiselle. Tulosten perusteella ei voida kuitenkaan vielä todeta, että työssä olisi saavutettu juuri se optimaalinen taso prosessiparametrien ja tuotesaannon suhteen, mutta tämä työ tarjoaa erittäin hyvät lähtökohdat prosessin jatkokehitykselle. Lisätutkimusta tarvitaan myös vielä liunneen katalyytin pitoisuusmuutoksien aiheuttajan selvittämiseksi.

Avainsanat hydraus, ksyloosi, ksylitoli

Sivut 48 sivua ja liitteitä 3 sivua

The goal of this thesis was to achieve a higher yield of xylitol by optimizing the hydrogenation process. In addition to the product yield, the concentrations of the by-products formed in the hydrogenation as well as the concentration changes of the dissolved catalyst were studied. The commissioner of the thesis was Fazer Finland Oy, and the thesis was carried out at Fazer's Xylitol factory in Lahti. The factory is the first in the world to produce xylitol from oat hulls and is an excellent model of circular economy and the creation of new value chains. The oat hull used as the raw material for xylitol is produced as a side stream of oat mill, and the waste from xylitol production is utilized for the factory's energy production.

The theoretical background of the work dealt with xylitol and its different production methods. In addition, the structure of lignocellulose and different xylose-containing biomasses from which xylitol can be produced were also examined. Information on the hydrogenation process and various process parameters was sought from the literature, studies, and articles. The background data collected by the commissioner on the hydrogenation process and the product yield were also used as a starting point for the thesis.

In the experimental part of the thesis, product runs were monitored for almost three months and changes were made to the selected process parameters. The product runs were part of the factory's normal production. The effects of the process parameters were monitored through process monitoring accounting and sample analysis results.

Based on the results, the process parameter changes showed a positive effect on xylitol yield and on the content of by-product concentrations. An increase of approximately 8 % was achieved in the average concentration of xylitol between the baseline and the follow-up period. Correspondingly, the average concentration of arabitol formed as a by-product in the reaction decreased by almost 60 % and sorbitol by almost 25 %. Based on this work, it was possible to confirm the effectiveness of the parameter changes and verify their importance for the product yield and the formation of by-products. Although it cannot be confirmed that the work achieved the most optimal level of process parameters and product yield ratio, this work provides a good starting point for the further development of the process. Further research is needed to determine the cause of the concentration changes of the dissolved catalyst.

Keywords hydrogenation, xylose, xylitol

Pages 48 pages and appendices 3 pages

Sanasto

Adsorptio	Atomien, molekyylien, hiukkasten tms. tarttuminen aineen pintaan (Hänninen ym., 2018, s. 410).
Aldehydi	Orgaaninen molekyyli, jonka hiiliketjun päässä on karbonyyliryhmä (Hänninen ym., 2018, s. 193).
Brix° -arvo	sokeripitoisuus 100 grammassa nestettä
Dissosiaatio	Hajoaminen (Hänninen ym., 2018, s. 410).
Hydraus	reaktio, jossa molekyylin reaktiivisiin (tydyttämättömiin) sidoksiin yhdistyy vetyä (Tepa-termipankki, n.d.-a).
Hydroksyyliiryhmä	Orgaanisessa kemiassa esiintyvä funktionaalinen ryhmä eli OH-ryhmä (Hänninen ym., 2018, s. 191).
Hydrolysaatti	Hydrolyysin kautta muodostunut aine tai liuos.
Hydrolyysi	Aineiden kemiallinen hajoaminen tai hajottaminen siten, että vesimolekyyli osallistuu reaktioon (Tieteen termipankki, n.d.-a).
Isomeerit	Yhdisteet, joilla on sama molekyylikaava, mutta erilainen rakennekaava (Hänninen ym., 2018, s. 411).
Karbonyyliryhmä	Orgaanisessa kemiassa esiintyvä funktionaalinen ryhmä, jossa hiilen ja hapen välillä on kaksoissidos, C=O (Hänninen ym., 2018, s. 191).
Katalyytti	Aine, joka nopeuttaa kemiallista reaktiota (Hänninen ym., 2018, s.412).
Konversio	Aineen kemiallinen muuttuminen toiseksi aineeksi (Tepa-termipankki, n.d.-b).

Kromatografia	Aineen tutkimus- tai erotusmenetelmä, joka perustuu aineiden erilaisten erilaiseen virtausnopeuteen kromatografiakolonnissa tai -levyssä (Hänninen ym., 2018, s. 412).
Maillard-reaktio	Kemiallinen reaktio pelkistävien sokereiden ja proteiinien tai aminohappojen välillä. Monimutkainen reaktio aiheuttaa elintarvikkeelle ruskean värin ja karamellisoituneen maun ja aromin. (Nursten, 2007)
Permeaatti	Suodos eli suodattimen läpi kulkeutunut osa.
pH	Liuoksen happamuutta tai emäksisyyttä kuvaava luku (Hänninen ym., 2018, s. 413).
Polymeeri	Suurimolekyylinen orgaaninen yhdiste, jonka molekyyleissä on toistuva osa (Hänninen ym., 2018, s. 413).
Polyoli	Sokerialkoholi
Prosessiparametri	Prosessin muuttuja, joka voi saada eri arvoja.

Sisällys

1	Johdanto	1
2	Työn tavoite ja tutkimuskysymykset	2
3	Ksyliman tuotanto	2
3.1	Ksyliman tuotantotavat	4
3.2	Raaka-aineet ksyliman tuotannossa	5
3.3	Ksyliman kemiallinen koostumus	6
3.4	Ksyliman kemiallinen rakenne	7
3.5	Ksyliman ja ksyliman	8
4	Ksyliman kemiallinen tuotantoprosessi	10
4.1	Ksyliman hydrausreaktio	12
4.2	Reaktiossa syntyvät sivutuotteet	14
4.3	Hydrausreaktioon vaikuttavat parametrit	15
4.4	Nikkelikatalyytti ja sen ominaisuudet	17
5	Hydrausprosessin optimointi	17
5.1	Hydraus	19
5.2	Syöttöliuos	20
5.3	Katalyytti	21
5.4	Näytteenottosuunnitelma	21
5.5	Prosessinäytteiden analyysimenetelmät	24
5.6	Tulosten analyysimenetelmät	25
6	Tulokset ja tulosten tarkastelu	26
6.1	Ksyliman konversio	27
6.2	Ksyliman saanto ja reaktiossa syntyvien sivutuotteiden pitoisuudet	30
6.3	Korrelaatiot muutetun prosessiparametrin ja ksyliman välillä	35
6.4	Reaktion keston muutokset	36
6.5	Ksyliman katalyytin pitoisuudet reaktorin ja suodatuksen välillä	37
7	Pohdinta ja johtopäätökset	40
7.1	Ehdotukset jatkotutkimuksiksi	43
7.2	Opinnäytetyöprosessi	43
	Lähteet	45

Liitteet

- Liite 1 Esimerkki reaktionaikaisesta näytesarjasta
- Liite 2 Opinnäytetyön aineistonhallintasuunnitelma

1 Johdanto

Työn tilaaja on Fazer Finland Oy ja työ suoritettiin Fazerin ksylitolitehtaalla Lahdessa. Tehdas kuuluu Fazer Lifestyle Foods -liiketoiminta-alueeseen ja tehtaan kaupallinen ksylitolintuotanto käynnistyi vuonna 2022. Tehdas tuottaa ensimmäisenä maailmassa ksylitolia kaurankuoresta, jota syntyy Fazerin oman kauramyllyn sivuvirtana. (Fazer Group, n.d.) Fazerin innovaatio tuottaa kotimaista ksylitolia kauran myllytuotannon sivuvirrasta kuvastaa erinomaisesti elintarviketeollisuuden tulevaisuuden suuntaa ja on esimerkki kiertotalouden ratkaisusta. Sivuvirroista halutaan tuottaa uusi arvoketjuja ja minimoida hyödyntämättä jäävät sivuvirrat.

Opinnäytetyön aiheena on ksylitolin tuotannossa käytettävän yksikköprosessin eli hydrauksen optimointi. Työssä selvitetään, miten ksylitolin tuotesaantoa ja puhtautta saataisiin parannettua optimoinnilla. Tutkittava yksikköprosessi on toiminnassa ja tehtaan tuotanto on kokonaisuudessaan käynnissä. Osa yksikköprosessin parametreista on jo vakioitu ja säädettävissä olevat parametrit olivat ennakkoon tiedossa. Työssä tutkitaan myös liuenneen katalyytin pitoisuudessa esiintyviä muutoksia ja pyritään löytämään niille syitä.

Työ sisältää teoriaosuuden ksylitolin tuotannosta ja katsauksen siihen, mistä ksylitolia voidaan tuottaa. Lisäksi tarkasteltiin hydrausta yksikköprosessina ja eri prosessiparametreja. Kokeellisessa osuudessa suoritettiin noin kolmen kuukauden ajan prosessiajoja tehtaan tuotantotahdin mukaisesti ja kerättiin prosessinäytteitä. Tuoteajoista kerättiin prosessinaikaiset parametrit ja prosessinäytteiden analyysitulokset. Tuoteajoista kerättyjen parametrien ja analyysitulosten perusteella tutkittiin hydrausreaktion kulkua, ksyloosin konversiota ksylitoliksi, sivutuotteiden määrää ja miten valittujen parametrien säätö ja ajoitus vaikutti reaktioon.

Tuloksena tavoiteltiin tutkittavien parametrien muutoksilla vaikutusta konversioon, reaktionopeuteen ja tuotesaantoon. Työssä saavutetut tulokset esitetään liiketoiminnan yksityiskohtia suojaten tilaajan määrittelemällä tasolla ja tarkkuudella.

Työstä saatavat tulokset ja kerätty data ovat hyödynnettävissä kokonaisuudessaan yrityksen tuotannon kehittämiseen.

2 Työn tavoite ja tutkimuskysymykset

Työn tavoitteena on saavuttaa korkeampi tuotesaanto yksikköprosessin optimoinnilla ja selvittää syitä katalyytin pitoisuuserojen syntymiseen prosessin eri vaiheiden välillä. Opinnäytetyössä tutkittiin valittuja hydrausprosessin parametreja suhteessa ksyloosin muuntumiseen ksylitoliksi ja saavutettuun tuotesaantoon. Ksylitolin tuotesaannon lisäksi tutkittiin reaktion sivutuotteiden muodostumista. Lisäksi prosessin seurannan, näyteanalyysien ja kirjallisuuden perusteella pyrittiin selvittämään ja tutkimaan liuenneen katalyytin pitoisuuserojen syitä.

Tutkimuskysymykset:

1. Miten valittujen prosessiparametrien muutokset vaikuttavat ksyloosin konversion etenemiseen, reaktion kestoon ja tuotesaantoon?
2. Miten valittujen prosessiparametrien muutokset vaikuttavat reaktiossa sivutuotteina muodostuvien polyolien pitoisuuksiin?
3. Mikä aiheuttaa liuenneen katalyytin pitoisuusmuutokset reaktorin ja suodatuksen välillä?

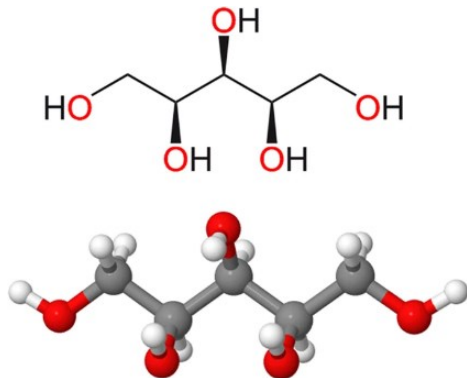
3 Ksylitolin tuotanto

Ksylitoli on orgaaninen, viisihiilinen hiilihydraatteihin lukeutuva sokerialkoholi eli polyoli. Sitä esiintyy luonnostaan kasvikunnan tuotteissa ja jota muodostuu myös ihmiselimistön aineenvaihdunnassa. Sokerialkoholit ovat hiilihydraattien, mono- ja disakkaridien, pelkistyneitä muotoja, joissa aldehydimolekyylin karbonyyliryhmä on korvautunut hydroksyyli-ryhmällä. (Grembecka, 2015, s. 1) Ksylitoli on energiasisällöltään matalampi kuin sakkaroosi, mutta suhteelliselta makeudeltaan lähes sakkaroosin kaltainen. Ksylitolin molekyylikaava on $C_5H_{12}O_5$, molekyyli massa on 152,146 g/mol, kiehumispiste 216 °C, sulamislämpötila 92–95 °C ja sen olomuoto on huoneenlämmössä kiinteä. Ksylitolin rakenteessa on funktionaalisina sivuryhminä viisi hydroksyyli -ryhmää (Kuva 1), jonka takia se on melko huonosti reagoiva yhdiste kemiallisissa reaktioissa, kuten Maillard-reaktiossa. Ksylitoli on helposti liukeneva ja sen viilentävä, raikas ominaisuus johtuu liukenemisreaktion

endotermisuudesta eli ksylitoli sitoo lämpöä liuetessaan. Tämä ominaisuus ilmenee kiteisen ksylitolin liuetessa. Ksylitolin liukenevuus kuitenkin kasvaa korkeammissa lämpötiloissa, jolloin sitä voidaan hyödyntää esimerkiksi pastillien pinnoituksessa. (Zacharis, 2012, ss. 347–354) Ksylitolin tunnetuin ominaisuus on sen antikariogeenisyys eli hampaiden reikiintymistä estävät ominaisuudet. Ksylitolin viisihiilinen rakenne ei fermentoidu eli se ei kelpaa kariesbakteerien ravinnoksi ja tästä syystä ne eivät pääse lisääntymään ihmisen suussa. (Duodecim Terveyskirjasto, n.d.)

Ksylitolilla on paljon myös muita hyödynnettäviä ominaisuuksia. Näistä on tunnistettu tähän mennessä esimerkiksi matala glykeeminen vaste verrattuna esimerkiksi glukoosiin, prebioottiset ja kylläisyyteen vaikuttavat ja tulehdusta vähentävät ominaisuudet. (Zacharis, 2012, s. 364–365) Ksylitoli on luokiteltu myös elintarvikelisiä aineeksi E-koodilla E967 ja sille ei ole määritelty ADI-arvoa (Acceptable Daily Intake). Sen ominaisuutena mainitaan sen kyky sitoa kosteutta itseensä, jonka takia sillä voidaan säädellä elintarvikkeen rakennetta. (Ruokavirasto, n.d.) Ksylitolia käytetään makeutusaineena sakkaroosin tilalla esimerkiksi suklaatuotteissa ja maitopohjaisissa elintarvikkeissa ja leivonnaisissa (Zacharis, 2012, s. 368).

Kuva 1. Ksylitolin rakenne kuvattuna viivakaavana ja kolmiulotteisena rakennekaavana. (Gasmi ym., 2020)



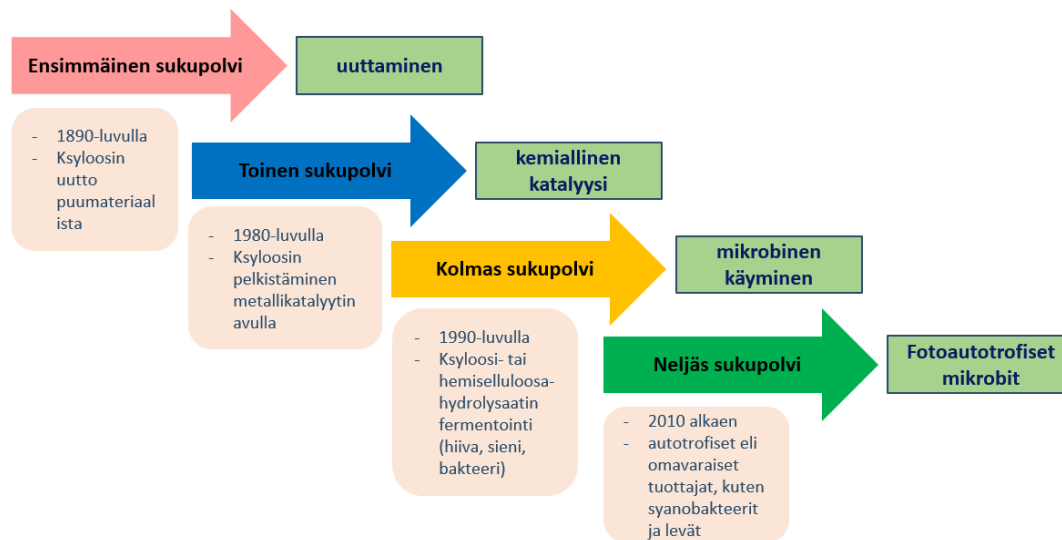
3.1 Ksylitolin tuotantotavat

Ksylitolin tuotantotavat voidaan luokitella erään artikkelin mukaan neljään eri sukupolveen (Kuva 2). Ensimmäisen sukupolven tuotannossa ksylitolia valmistetaan uuttamalla ksyloosia hemiselluloosapitoisesta puu- tai kasviperäisestä materiaalista. Toisen sukupolven tuotannossa eri esikäsitellyillä erotettu ja puhdistettu ksyloosi tai ksyloosipitoinen liuos pelkistetään kemiallisessa reaktiossa metallikatalyytin avulla ksylitoliksi. Kolmannen sukupolven tuotannossa hemiselluloosa- tai ksyloosihydrolysaatti fermentoidaan eri mikrobeja, kuten hiivoja, hyödyntäen ja neljännen sukupolven tuotannossa käytetään hyödyksi omavaraisia eliöitä, kuten leviä. (Ahuja ym., 2020, s. 10)

Kemiallinen tuotantomenetelmä on menetelmistä eniten käytetyin ja klassisin tapa tuottaa teollisessa mittakaavassa ksylitolia. Kemiallisella tuotantotavalla saavutetaan korkea tuotesaanto ja tehokas ksyloosin konversio. (Dasgupta ym., 2017, s. 10) Kemiallista tuotantomenetelmää tutkivassa artikkelissa kerrotaan, että ksylitolin tuotanto on globaalisti kasvanut moni kymmenkertaiseksi viime vuosikymmeninä. Esimerkiksi viimeisen kymmenen vuoden aikana ksylitolin tuotantomäärän arvioitiin kasvaneen 161,5 tonnista 266,5 tonniin. Kemiallinen tuotantotapa kuluttaa paljon energiaa ja on kallis sen vaatiman korkean paineen ja lämpötilan ja useiden eri puhdistusvaiheiden myötä. Tutkimukset keskittyvätkin prosessin parantamiseen, prosessivaiheiden vähentämiseen ja tehokkaamman katalyytin löytämiseen, jotta tuotantokustannukset laskisivat. Kemialliselle tuotantotavalle on tutkimuksilla tavoiteltu myös ekologisempaa tuotantotapaa bioteknologisien tuotantomenetelmien kautta. Ksylitolia voidaan tuottaa biokemiallisesti biomolekyyleillä, joilla on kyky fermentoida ksyloosia ksylitoliksi. (Arcaño ym., 2020, ss. 3–7) Tällaisia biomolekyylejä ovat erityisesti *Candida*-sukuun kuuluvat hiivat. Näillä hiivoilla on D-ksyloosia ksylitoliksi pelkistävä ksyloosireduktaasi entsyymi. (Winkelhausen & Kuzmanova, 1998, s. 1) Ksylitolia pelkistäviä hiivasukuja ovat myös *Pichia*, *Pachysolen* ja *Debaryomyces* (Heikkilä ym., 2000, s. 5). Biokonversioreaktio reagoi herkästi muutoksiin ravinteiden määrässä, lämpötilassa, pH:ssa, siirrosteessa, substraatissa tai ilmastuksessa ja muutokset vaikuttavat hiivan kasvuun ja fermentointireaktioon. (Winkelhausen & Kuzmanova, 1998, s. 1) Bioteknologisien tuotantomenetelmien haasteena on lignoselluloosapitoisten materiaalien fermentoituvuus, inhibiittoreiden vaikutus tuotantoon, tuotannossa tarvittavien entsyymien ja ksylitolin

erottamisesta aiheutuvien kustannuksien suuruus. Bioteknisiä tuotantomenetelmiä on tutkittu ja kehitetty, mutta toistaiseksi ei ole saavutettu teolliseen mittakaavaan soveltuvaa tuotantotapaa. (Arcaño ym., 2020, ss. 3–7)

Kuva 2. Ksylitolin tuotantomenetelmät (mukaillen Ahuja ym., 2020, s. 3)



3.2 Raaka-aineet ksylitolin tuotannossa

Ksylitolia voidaan tuottaa lignoselluloosapitoisista biomassoista, jotka voivat olla lähtöisin eri lähteistä, kuten sellu- ja paperiteollisuudesta, sokeriteollisuudesta tai maanviljelyksestä tai myllyiltä. Lignoselluloosapitoisia biomassoja on runsaasti saatavilla ympäri maailman. Eri biomassojen välillä esiintyy melko suuriakin eroja hemiselluloosan, selluloosan ja ligniinin osuuksien suhteen (Kuva 3). Ksylitolin raaka-aineeksi soveltuva biomassa sisältää riittävästi hyödynnettävissä olevia ksyloosisokereita. Ksyloosipitoisia biomassoja ovat esimerkiksi maissintähkät ja -leseet, sokeriruokojäte, koivun kuorijäte ja sellujäte. (Arcaño ym., 2020, s. 7) Näistä maissintähkät ja sokeriruokojäte sisältävät noin kaksinkertaisesti ksyloosia verrattuna esimerkiksi riisinjyvän kuoriin (Kuva 4).

Kuva 3. Eri lignoselluloosa biomassoja ja niiden kemiallinen koostumus (Isikgor & Becer, 2015).

Lignoselluloosabiomassa		Selluloosa (%)	Hemiselluloosa (%)	Ligniini (%)
Kovat puulajit	Poppeli	50.8–53.3	26.2–28.7	15.5–16.3
	Tammi	40.04.00	35.09.00	24.01.00
	Eukalyptus	54.01.00	18.04	21.05
Pehmeät puulajit	Mänty	42.0–50.0	24.0–27.0	20.00
	Douglas kuusi	44.00.00	11.00	27.00.00
	Kuusi	45.05.00	22.09	27.09.00
Maatalousjätteet	Vehnän olki	35.0–39.0	23.0–30.0	12.0–16.0
	Ohran kuori	34.00.00	36.00.00	13.8–19.0
	Ohran olki	36.0–43.0	24.0–33.0	6.3–9.8
	Riisin olki	29.2–34.7	23.0–25.9	17.0–19.0
	Riisin kuoret	28.7–35.6	12.0–29.3	15.4–20.0
	Kauran olki	31.0–35.0	20.0–26.0	10.0–15.0
	Maissintähkät	33.7–41.2	31.9–36.0	6.1–15.9
	Maissin varret	35.0–39.6	16.8–35.0	7.0–18.4
	Sokeriruokojäte	25.0–45.0	28.0–32.0	15.0–25.0
	Durran olki	32.0–35.0	24.0–27.0	15.0–21.0
Heinät	Heinät	25.0–40.0	25.0–50.0	10.0–30.0
	Lännehirssi	35.0–40.0	25.0–30.0	15.0–20.0

Kuva 4. Maatalousjätteiden ksyloosipitoisuuksia (mukailen Sharma, 2014, s. 1)

Ksyloosi (%)	Maatalouden jätteitä
10,8	vehnäleseet
10,2	riisinjyvän kuori
13,6	puuvillan siementen kuoret
23,2	maissintähkät
18,6	sokeriruokojäte

3.3 Kaurankuoren kemiallinen koostumus

Kaurankuori on yksi suurimmista sivuvirroista, mitä kauran myllyprosessissa syntyy. Kuoren osuus kauranjyvästä vaihtelee 20–36 % välillä. Kauran kuori on myös yksi lignoselluloosapitoisempia sivuvirtoja mitä maataloudesta syntyy, sillä jopa 84 % kuoresta on lignoselluloosaa. Kauran kuoren kemiallinen koostumus eroaa Schmitz ym. tutkimuksen mukaan kuvassa 3 esitetyistä muista lignoselluloosapitoisista biomassoista hemiselluloosan ja ligniinin osuuksien suhteen. Kauran kuoren hemiselluloosapitoisuus on suuri, noin 35 %,

ligniinin osuus 25 % ja selluloosan osuus > 25 %, kun yleisesti biomassojen selluloosan osuus on suurin ja ligniinin pienin. Loppuosa kuoresta on tuhkaa, proteiineja, tärkkelystä ja pieniä määriä lipidejä. Ligniinistä suurin osa on Schmitz ym. mukaan happoon liukenematonta. Kuoren koostumus kuitenkin vaihtelee kasvuolosuhteiden vaikutuksesta. Kasvuolosuhteilla on todettu olevan vaikutusta kuoren paksuuteen ja kemialliseen koostumukseen. Esimerkiksi kasvulämpötilalla on vaikutusta hemiselluloosan ja ligniinin osuuksiin. Tutkimuksessaan Schmitz ym. selvittivät myös hemiselluloosan koostumusta eri vuosina kasvatettujen satojen välillä. Tutkimuksen mukaan ksyloosin osuus kauran kuoren hemiselluloosta olisi keskimäärin 24 % ja arabinoosin 3,4 % ja galaktoosin 1,3 %. Tulokset osoittavat, että arabinoksyylaani on kauran kuoressa eniten esiintyvä polymeeri. (Schmitz ym., 2020, ss. 1088–1089).

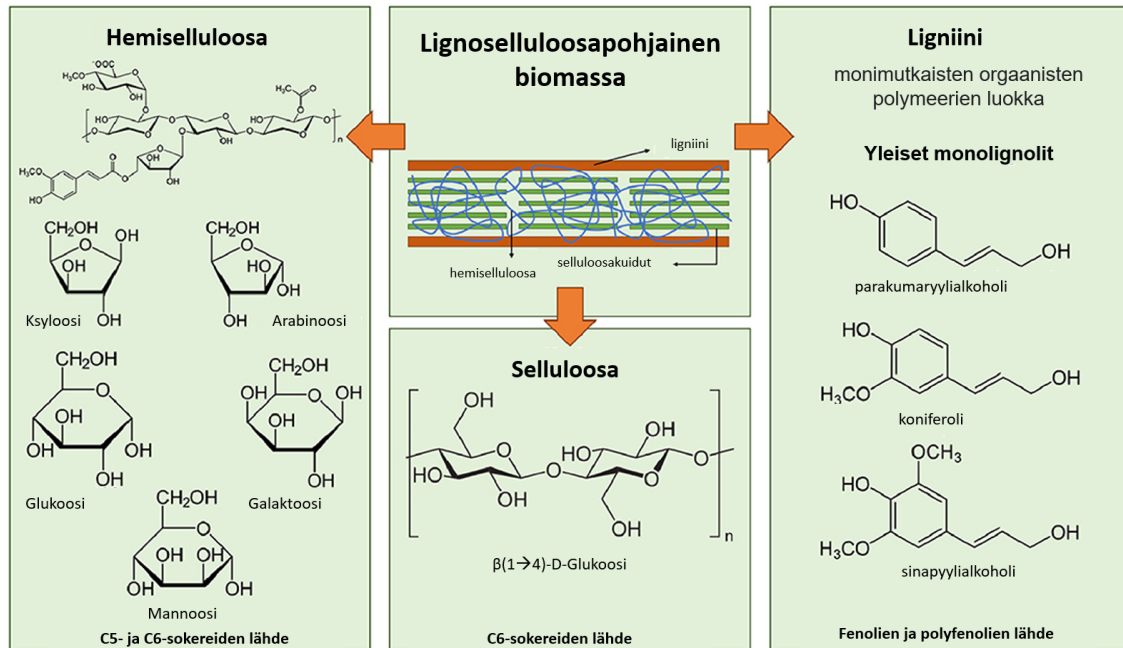
3.4 Lignoselluloosan kemiallinen rakenne

Lignoselluloosa määritellään ligniinistä, selluloosasta ja hemiselluloosasta koostuvaksi aineeksi, jossa hiilihydraattipolymeerit ovat sitoutuneena ligniiniin (Tieteen termipankki, n.d.-b). Ksylitolin valmistuksen kannalta oleellisinta on kasvisolujen seinämissä toiseksi eniten esiintyvä hemiselluloosa, jonka osuus on 28,5–37,2 %. Eniten kasvisolujen seinämissä on selluloosaa, jonka osuus on 40,6–51,2 %. (Pauly & Keegstra, 2008). Kuvassa 5 kuvataan lignoselluloosabiomassan rakenneosia ja niiden kemiallista rakennetta. Kasvisoluseinä koostuu primääri- ja sekundaariseinästä. Primääri, ulompi soluseinä koostuu selluloosasta, hemiselluloosasta ja pektiinistä ja sen vesipitoisuus on 60–70 m-%. Sekundaari, sisempi seinä koostuu selluloosasta, hemiselluloosasta ja veden suurimmaksi osaksi korvanneesta ligniinistä. Eri kasvi- ja puulajeilla nämä rakenteet esiintyvät erilaisissa suhteissa. (Loqué ym., 2015) Rakenneosien osuudet vaihtelevat kovien- ja pehmeiden puulajien, viljojen ja muiden eri biomassojen välillä. Kovien puulajien rakenteessa on selluloosaa 40–55 %, hemiselluloosaa 24–40 % ja ligniiniä 18–25 %, kun taas pehmeissä puulajeissa selluloosaa on 45–50 %, hemiselluloosaa 25–35 % ja ligniiniä 25–35 %. Maissin rakenne taas koostuu 45 %:sta selluloosaa, 35 %:sta hemiselluloosaa ja 15 %:sta ligniiniä. (Howard ym., 2003)

Hemiselluloosat ovat rakenteeltaan haaroittuneita polysakkarideja ja ne luokitellaan heterogeenisiksi polymeereiksi. Ne koostuvat hiilihydraateista, kuten ksyloglukaaneista, ksyylaaneista ja glukomannaaneista. (Hangasky ym., 2020, s. 13) Hemiselluloosassa esiintyvät

polysakkaridit koostuvat pienemmistä sokeriyrksiköistä, pentoosisokereista (ksyloosi ja arabinoosi) ja heksoosisokereista (mannoosi, glukoosi, galaktoosi) ja joukosta sokerihappoja. Puuperäiset ja kasviperäiset hemiselluloosat ovat erilaisia keskenään ja niiden erot johtuvat erilaisista sivuryhmistä ja sokeriryhmistä. Kovat puulajit sisältävät paljon ksylaania ja pehmeät taas enimmäkseen glukomannaania. (Saha, 2003, ss. 279–280)

Kuva 5. Lignoselluloosabiomassan rakenne (De Buck ym., 2020).

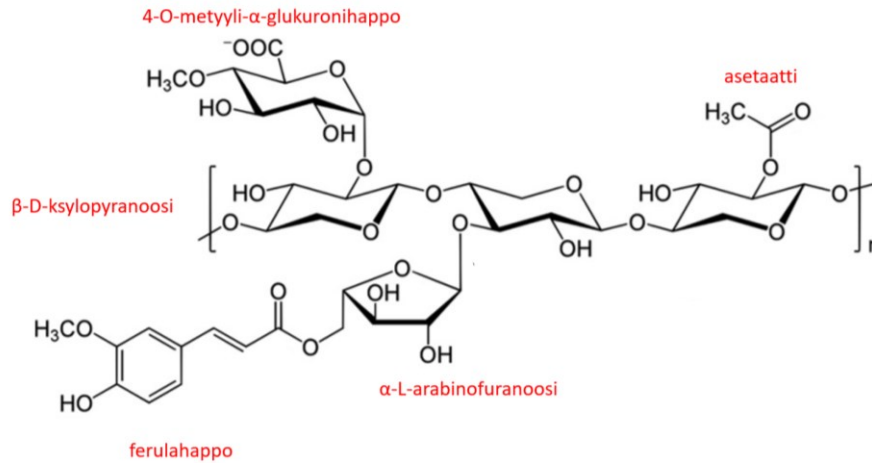


3.5 Ksylaani ja ksyloosi

Ksylaanit ovat hemiselluloosassa yleisesti esiintyviä heterogeenisiä oligosakkarideja. Niiden rakenne koostuu homopolymeerisestä ksyloosirungosta, jossa ksyloosiyrksiköt ovat liittyneet toisiinsa $\beta(1,4)$ -glykosididoksella. Ksylaaniin voi olla liittyneenä monia erilaisia funktionaalisia ryhmiä, kuten arabinooseja, α -glukuronihappoja, α -arabifuranooseja ja asetyyliryhmiä. Esimerkki ksylaanin monimutkaisesta rakenteesta ja näistä sivuryhmistä, on esitettyä kuvassa 6. Ksylaanin haaroittumisen aste ja sivuryhmien määrä vaihtelee sen mukaan mistä lähteestä ksylaani on peräisin. Ksyloosia esiintyy myös ksyloglukaanissa, joka on yleisin hemiselluloosan muoto. Sen runko kuitenkin muodostuu glukoosista, joten sen

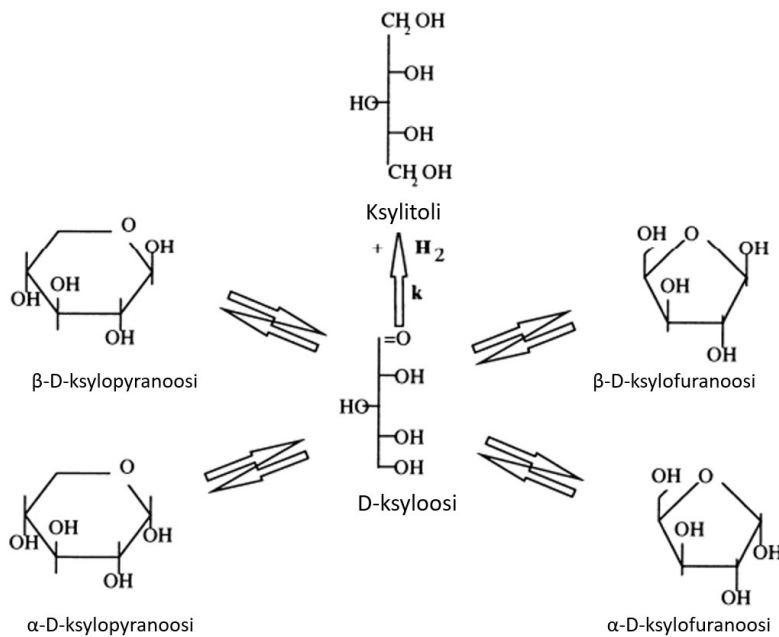
rakenteessa on vähemmän ksyloosia kuin ksylaanissa. (Hangasky ym., 2020, s.14)

Kuva 6. Esimerkki ksylaanin rakenteesta ja sivuryhmistä (mukaillen Rogowski ym., 2014).



Ksyloosi on pentoosi- eli viisihiilinen sokeri, jonka molekyylikaava on C₅H₁₀O₅ ja molekyylimassa 150,13 g/mol. Ksyloosi esiintyy luonnossa yleensä D-ksyloosina ja sillä on hyvin samankaltainen rakenne esimerkiksi riboosin ja arabinoosin kanssa. (NIST, n.d.) Ksyloosi esiintyy lineaarisen rakenteen lisäksi usein rengasrakenteisessa muodossa (Kuva 7), sillä sen lineaarisen rakenteen päissä olevat hydroksyyli- ja karbonyyliryhmä reagoivat vesiliuoksessa molekyylin sisäisesti muodostaen syklisen muodon. Tätä monosakkarideille ominaista ilmiötä kutsutaan mutarotaatioksi. Mutarotaation takia ksyloosi esiintyy vesiliuoksissa joko lineaarisessa tai useimmiten syklisessä muodossa. Yhdisteissä, kuten kuvassa 6, ksyloosi esiintyy yleensä rengasrakenteisessa muodossa, kuten ksylopyranoosina. (Mikkola ym., 1999, Murzin ym., 2016, s. 125, Konttila, 2021, ss. 3–4)

Kuva 7. D-ksyloosin ja mutarotaation kautta ksyloosista muodostuvat sykliset furanoosit ja pyranoosit (Mikkola ym., 1999, s. 77).



4 Ksylimolin kemiallinen tuotantoprosessi

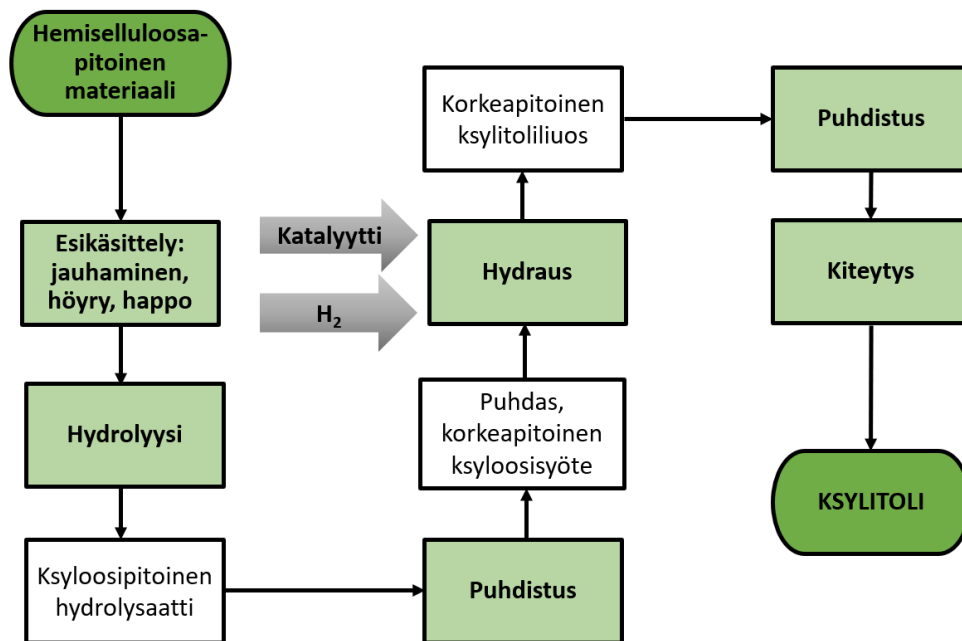
Ksylimolia voidaan tuottaa kemiallisesti luvussa 3.2 esitetystä ksylaaniipitoisista kasveista, kuten maissista tai viljan korsista tai muista hemiselluloosapitoisista materiaaleista. Kemiallinen tuotanto on klassinen tapa tuottaa ksylimolia. Prosessissa hemiselluloosapitoinen biomassa käsitellään mekaanisesti, kemiallisesti ja termisesti, jotta lopulta syntyy puhdas ksyloosipitoinen liuos, joka voidaan muuntaa ksylimoliksi hydrolyysillä. Kuvassa 8 esitetään tiivistetysti ksylimolin kemiallisen valmistusprosessin päävaiheet. Esikäsittelyn jälkeen biomassa depolymerisoidaan eli hemiselluloosan sokerit hajotetaan hydrolysoimalla pienemmiksi pentoosisokereiksi, kuten ksyloosiksi. Hydrolysaatti sisältää esikäsittelytavan mukaan pentoosisokereiden lisäksi muita hajoamistuotteita, kuten furaani- ja fenolijyhdisteitä tai happoja, kuten muurahais- tai etikkahappoa (Umai ym., 2022, s. 3). Nämä hajoamistuotteet voidaan jakaa kolmeen ryhmään: hemiselluloosasta vapautuviin aineisiin, kuten etikkahappo, sokerin hajoamistuotteisiin, kuten furfuraali ja ligniinin hajoamistuotteisiin eli aromaattisiin ja polyaromaattisiin yhdisteisiin. Näiden muodostumista voidaan vähentää

luomalla optimaaliset olosuhteet lämpötilan, paineen, reaktioajan, happokonsentraation ja kiintoaine-neste-suhteen avulla. (Arcaño ym., 2020, s. 7)

Hydrolysaatti puhdistetaan ja käsitellään esimerkiksi ioninvaihtokromatografilla, ioninvaihtohartsilla tai aktiivihieillä. Ksylitolin valmistusprosessi keskittyy valtaosin ksyloosin puhdistamiseen ja puhdistusprosesseihin voi sisältyä useampi kuin yksi puhdistuskäsittely. Käsittelyillä hydrolysaatista poistetaan liuenneita suoloja, väriä ja varautuneita hajoamistuotteita. Puhdistettu ja korkea ksyloosipitoinen liuos hydrataan katalyyttisesti ksylioliksi. (Dasgupta ym., 2017, s. 10) Ksylitoliliuos puhdistetaan, konsentroidaan ja kiteytetään eri yksikköprosessien kautta, kunnes lopputuotteena saadaan kiteistä ksyliolia. Katalyytti poistetaan ksylioliliuoksesta suodatuksella ja ioninvaihdolla. Kiteytysvaiheessa nestemäisestä ksylioliliuoksesta muodostuu kiinteää ksyliolia jäähdytyksen, haihdutuksen tai saostuksen kautta. Kiteisen ksyliolin muodostumisprosessin päätekijät ovat ylikyllästyminen, kidealkion muodostuminen ja kiteiden kasvaminen. (Arcaño ym., 2020, s. 8)

Ksylitolin kemiallisella valmistusprosessilla saavutetaan korkeat tuotesaannot, mutta prosessissa kuluu paljon energiaa erityisesti katalyyttisessä hydrauksessa ja sokeri- ja polyoliliuosten puhdistuksessa. Tästä syystä tuotantokustannukset ja tuotteen myyntihinta ovat korkeat. Toistaiseksi kuitenkin kemiallisen tuotantoprosessin tehokkuutta ei ole saavutettu bioteknologisilla tuotantomenetelmillä. (Arcaño ym., 2020, s. 3)

Kuva 8. Ksylitolin kemiallisen valmistusprosessin pääkohdat (Dasgupta ym., 2017, s. 10–11)



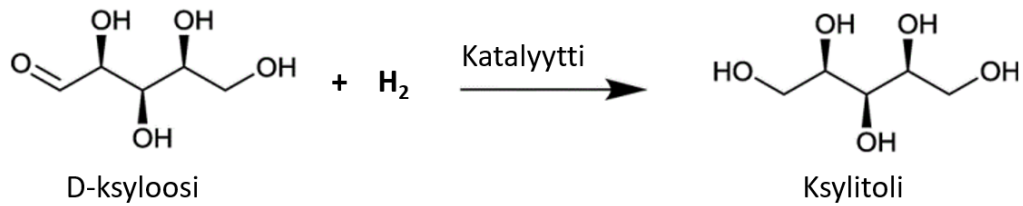
4.1 Ksyloosin hydrausreaktio

Hydraus eli hydrogenointi tarkoittaa kemiallista reaktiota, jossa vetymolekyyli reagoi alkuaineen tai yhdisteen kanssa. Reaktio tapahtuu tavallisimmin katalyytin läsnä ollessa. Vetymolekyyli voi liittyä yhdisteen tyydyttymättömiin kaksois- tai kolmoissidoksiin. Käytetyimmät katalyytit ovat nikkeli, platina ja palladium. (Britannica, n.d.)

Perinteinen sokerialkoholien tuotantotekniikka perustuu pääosin panosprosessina toimivien slurry- eli kolmifaasireaktoreiden käyttöön. Reaktoriin syötetään panossyötteenä vesipitoinen sokeriliuos ja kiinteä katalyytti yhdessä vetykaasun kanssa. Reaktorissa tulee ylläpitää reaktiolle riittävä painetta ja lämpötilaa. (Murzin ym., 2016, s. 93)

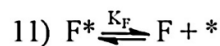
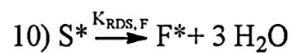
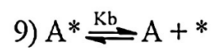
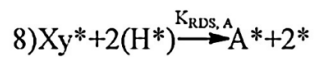
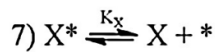
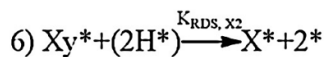
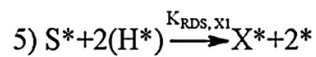
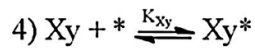
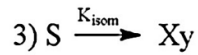
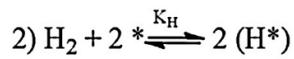
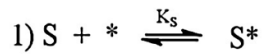
Hydrausreaktiossa puhdistettu ja konsentroitunut vesipitoinen ksyloosiliuos, kiinteä katalyytti ja vetykaasu reagoivat sopivissa olosuhteissa, jolloin ksyloosi konvertoituu ksylitoliksi. Hydraus on hapetus-pelkistysreaktion kaltainen reaktio, jossa vety liittyy ksyloosimolekyylin päässä olevaan karbonyyliryhmän kaksoissidokseen ja muuttaa sen hydroksyyli-ryhmäksi (Kuva 9). (Arcaño ym., 2020, s. 9)

Kuva 9. Ksyloosin hydraus ksylitoliksi, yksinkertaistettu reaktioyhtälö (mukaan Arcaño ym., 2020, s. 10).



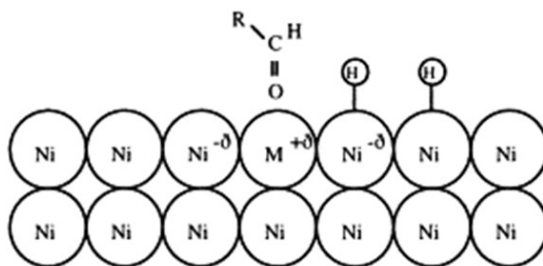
Mikkola ym. ovat mallintaneet yksitoista eri vaihetta, jotka tapahtuvat ksyloosin hydrausreaktion aikana (Kuva 10). Reaktionuolet kertovat onko kyseessä palautuva vai palautumaton reaktio. Palautuvien reaktioiden kohdalla tapahtuu adsorptiota ja desorptiota eli ne voivat kiinnittyä ja vapautua katalyytin pinnasta useita kertoja. Ensimmäisessä vaiheessa ksyloosi adsorboituu eli kiinnittyy huokoisen katalyytin aktiiviseen kohtaan. Toisessa vaiheessa vetymolekyylit adsorboituu kahteen katalyytin aktiiviseen kohtaan ja hajoaa kahdeksi vetyatomiksi (Kuva 11). Katalyytin pinnalla nämä reagoivat ja muodostuu ksylitolimolekyylit (vaihe 5). Hydrauksen aikana tapahtuu kuitenkin myös ksyloosin isomeroitumista ksyluloosiksi ja sopivissa olosuhteissa se voi hydrogenoitua edelleen palautumattomasti arabitoliksi (vaiheet 3,4 ja 6). Adsorptio- ja desorptioreaktiot ovat nopeita ja eikä niiden ei ajatella olevan rajoittavia tekijöitä. Hydrogenoitumisreaktioiden taas ajatellaan rajoittavan reaktiota ksyloosin ja vedyn kilpaillessa samoista aktiivisista kohdista katalyytin pinnalla. (Mikkola ym., 1999, s. 79, Arcaño ym., 2020, s. 10)

Kuva 10. Ksyloosin hydrogenointi ksylitoliksi ja muut hydrauksen aikana tapahtuvat reaktiot (Mikkola ym., 1999, s. 79).



S = ksyloosi
 X_y = ksyluloosi
 X = ksylitoli
 A = d-arabitoli
 H = vety
 F = furfuraali
 * = aktiivinen kohta

Kuva 11. Esimerkki mallinnus monosakkaridin ja vedyn kiinnittymisestä Raney-nikkelin pintaan (Mikkola ym., 1999, s. 74).

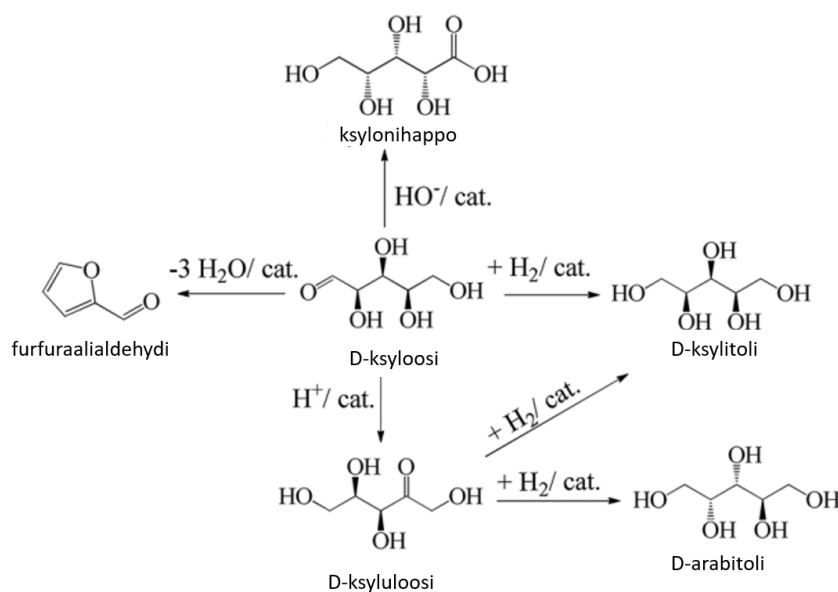


4.2 Reaktiossa syntyvät sivutuotteet

Ksyloosin hydrausreaktion aikana muodostuu ksylitolin lisäksi myös sivutuotteita. Edellä luvussa 4.1 mainittiin jo ksyloosin isomeroituminen ksyluloosiksi ja siitä edelleen arabitoliksi.

Reaktion aikana voi kuitenkin muodostua olosuhteiden, kuten pH:n tai lämpötilan vaikutuksesta tai vedyn puutteesta johtuen myös muita sivutuotteita, kuten furfuraalia tai ksylonihappoa. Esimerkiksi hyvin emäksiset olosuhteet ovat suotuisia ksylonihapon muodostumiselle. Tulee kuitenkin ottaa huomioon, että näiden muodostuminen suuremmissa määrin vaatii ksylitolin muodostumisen kannalta epäsuotuisia olosuhteita, kuten todella korkean lämpötilan tai hyvin happamat olosuhteet. (Mikkola ym., 1999)

Kuva 12. Ksyloosin hydrauksessa tapahtuvien pää- ja sivureaktioiden reaktiokaavio (Arcaño ym., 2020, s. 10)



4.3 Hydrausreaktion vaikuttavat parametrit

Hydrausreaktio on monimutkainen prosessi, jossa on useita yhteisvaikuttavia tekijöitä.

Hydrausreaktion vaikuttavia parametreja ovat lämpötila, paine, pH, reaktioaika, sekoitusnopeus, käytettävä katalyytti, katalyytin määrä suhteessa vetymäärään ja halutun lopputuotteen selektiivisyys. Lämpötila vaikuttaa reaktionopeuteen ja sivutuotteiden muodostumiseen. Tyypillisesti reaktion lämpötila on 80–150 °C. Murzin ym. (2016, s. 123) esittää, että Mikkolan ym. (2003) mukaan mitä korkeampi lämpötila, sitä huomattavampaa on sivutuotteiden muodostuminen. Matalimmissa lämpötiloissa sivutuotteita, kuten ksyluloosia tai arabitolia ei muodostu, mutta reaktion tehokkuus kärsii ja reaktioajat

pitenevät. Reaktion tapahtuessa 140 asteessa voidaan saavuttaa Sharman tutkimuksen mukaan parhain saanto ksyloosin konversiolle. Lämpötilan nosto yli 140 °C ei aiheuta merkittäviä muutoksia saannolle, mutta nosto yli 150 asteeseen voi aiheuttaa hiiliketjujen hajoamista. (Murzin ym., 2016, ss. 93, 123–127, Sharma, 2014, ss. 1–2, Arcaño ym., 2020, s. 12)

Vetyatomi on polaariton atomi, jossa vetyionin välillä on kovalenttinen sidos. Tästä syystä vetykaasun liukenevuus vesifaasissa on vain 0.00016 g/100 g vettä/1bar/293K (Wired Chemist, n.d). Reaktio vaatii tästä syystä korkeamman paineen, jotta vetykaasua liukenee riittävästi vesifaasiin ja vetymolekyylit pääsevät kiinnittymään katalyytin pinnalle. Vetykaasun liukoisuutta voidaan parantaa korkean paineen lisäksi käyttämällä korkeaa lämpötilaa. Tyypillisesti reaktorin vetyaine pidetään 30–180 baarissa (Murzin ym., 2016, ss. 93, 123). Jos reaktion aikana katalyytin pinnalla esiintyy puutetta vedystä, voi reaktiossa esiintyä isomerisaatiota ja katalyytin deaktivoitumista. (Arcaño ym., 2020, s. 12) Reaktio vaatii myös riittävää sekoitusta, jotta katalyytti, vetykaasu ja sokerimolekyylit reagoivat keskenään sopivalla nopeudella. Riittävällä sekoituksella vaikutetaan massan siirtoon eli vetykaasun sekoittumiseen nesteen joukkoon, lämmön tasaiseen jakautumiseen ja reaktion nopeuteen. Sekoitusnopeus on yleisesti 300–700 rpm (kierrosta minuutissa), mutta Sharman tutkimuksessa paras konversio tulos saavutettiin 279 rpm:llä. (Sharma, 2014, s. 4, Arcaño ym., 2020, s. 13)

Reaktion aikainen pH vaikuttaa katalyytin toimintaan, isomerisaatioon ja erityisesti sivutuotteiden muodostumiseen. Liian happamat olosuhteet voivat aiheuttaa ksyloosin hapon ja furfuraalin muodostumista ja liian emäksiset taas ksyloosin isomeroitumisen ksyloosiksi. pH ei ole koskaan täysin stabiili reaktion aikana, vaan esimerkiksi katalyytissä esiintyvät jäämät lipeästä, veden autoprotolyysi ja happamien yhdisteiden muodostuminen aiheuttavat vaihtelua pH:ssa. Optimaalisissa olosuhteissa pH tulisi pitää lievästi happaman ja neutraalin välillä. (Murzin ym., 2016, 123–127, Sharma, 2014, s. 4, Arcaño ym., 2020, s. 12)

4.4 Nikkelikatalyytti ja sen ominaisuudet

Tunnetuimpia ja käytetyimpiä katalyyttejä hydrauksessa ovat nikkelpohjaiset katalyytit, yleisimmin Raney-nikkeli. Metallit absorboivat helposti kaasuja pinnalleen, erityisesti vetyä, jonka takia niitä yleisesti käytetään hydrausreaktiota nopeuttavana katalyyttinä (Hänninen ym., 2018, s. 382). Raney-nikkeli tuotetaan metalliseoksista, joissa on katalyyttisesti aktiivinen metalli, kuten nikkeli, koboltti tai rauta ja liukeneva metalli, kuten alumiini, pii tai tina. Lisäksi katalyytin aktiivisuutta ja selektiivisyyttä parannetaan käyttämällä promoottoreita eli kiihdytteitä. Useimmiten käytetään esimerkiksi kalsiumia, kobolttia, kromia tai kuparia. Käytetyillä kiihdytteillä on todettu olevan erilaisia vaikutuksia katalyytin ominaisuuksiin, kuten katalyytin stabiilisuuteen tai deaktivoitumiseen. Rakenteeltaan nikkelikatalyytti on sienimäisen huokoinen eli sen aktiivinen pinta-ala on suuri. Rakenne syntyy, kun promoottorin sisältävästä metalliseoksesta, esimerkiksi nikkelialumiiniseoksesta, liuotetaan alumiini pois happamalla liuottimella. Nikkelikatalyyteillä on korkea selektiivisyys sokerialkoholeja kohtaan ja optimiolosuhteissa jopa yli 95 %. Nikkelikatalyyttejä käytetään hydrauksessa yleisesti sen kustannuksien ja korkean aktiivisuuden takia. Nikkelikatalyytin käytössä haasteena on katalyytin deaktivoituminen ja huuhtoutuminen. Deaktivoitumista aiheuttaa muun muassa katalyytin myrkyttävät epäpuhtaudet, jotka voivat olla lähtöisin esimerkiksi syöttöliuoksesta. Ksyloosin hydrausreaktion aikana syntyvät sivutuotteet ja niiden ominaisuudet vaikuttavat myös katalyytin toimintaan. Sivutuotteet, kun ksyluloosi ja arabitoli vaikuttavat katalyytin aktiivisten kohtien saatavuuteen ja näin vaikuttavat ksyloosin konversioon. Huuhtoutuminen, eli katalyytin poistuminen reaktorista tuoteliuoksen mukana ja reaktioissa syntyvät sivutuotteet vaikuttavat epäsuotuisasta katalyytin stabiilisuuteen ja sen toimintaan reaktioissa. Huuhtoutuminen vähentää reaktorissa olevaa aktiivista katalyyttiä ja vaikuttaa näin reaktion aktiivisuuteen. Huuhtoutuminen aiheuttaa myös korkeampia katalyyttipitoisuuksia ksylitoliliuoksessa. (Murzin ym., 2016, ss. 93–97, Arcaño ym., 2020, ss. 6–12)

5 Hydrausprosessin optimointi

Tässä opinnäytetyössä tutkittiin Fazerin Lahden ksylitolitehtaalla käytössä olevaa hydrausyksikköprosessia. Yksikköprosessin prosessikaavioon, toimintaperiaatteisiin ja

prosessin ohjaamiseen perehdytettiin tuotantopäällikkö Jari Väänäsen toimesta. Työn toiminnallinen osuus suoritettiin joulun- ja tammikuun aikana tehtaan tuotantotahdin mukaisesti. Työssä seurattiin tuoteajoja 7.12.2022– 28.2.2023. Seurantajakson aikana seurattiin yhteensä 26 kpl hydrauksia. Työn tulosoudessa tarkasteltiin ja käsiteltiin prosessin seuranta dataa ja analyysituloksia ajalta 7.12.2022–28.2.2023. Lisäksi tuloksia vertailtiin seurantajaksoa edeltäneistä tuoteajoista kerättyyn dataan vuoden 2022 tammikuusta marraskuuhun.

Toiminnalliseen osuuteen sisältyi tuoteajopäivinä tuoteajojen valmistelu ja käynnistys, prosessin etenemisen valvonta, tarvittavien prosessin seurantalukujen kirjaaminen ja prosessinäytteidenotto. Tuoteajojen ajoitus oli riippuvainen muiden hydrausta edeltävien yksikköprosessien etenemisestä ja puhtaan ksyloosiliuoksen tuotantomäärästä.

Tässä työssä optimoinnilla tavoiteltiin hydrauksen tuotesaannon kasvua prosessin valittuja parametreja säätämällä. Prosessin optimointia toteutettiin paikallisesti tehtaan tuotannossa käytössä olevalla prosessilaitteistolla. Prosessilaitteistoon vuoden 2022 loppupuolella hankitun lisäosan myötä työssä päästiin säätämään yhtä tuotantoprosessin parametreista entistä tarkemmin ja oikea-aikaisemmin. Tämä parametri valikoitui lähtötilanteen arvioinnin ja lisäosan asennuksen kautta luontevasti ensimmäiseksi säädettäväksi parametriksi. Parametrimuutoksien vaikutuksia seurattiin prosessiseurannan kirjanpidon ja prosessinäyteanalyysien kautta.

Tuoteajojen ja parametrisäätöjen kanssa edettiin tuoteajo kerrallaan. Tuoteajojen välissä tarkasteltiin edellisten reaktioiden kulkua ohjausohjelman prosessitrendeistä ja laboratorioanalyysien tuloksia. Parametrien tai muun tuoteajon ohjaukseen liittyvissä mahdollisissa muutoksissa huomioitiin se, että hyviä tuloksia tuottaneille tuoteajoille tavoiteltiin ensisijaisesti toistettavuutta. Seurantajakson aikana tehtiin yhteensä kaksi muutosta prosessiin.

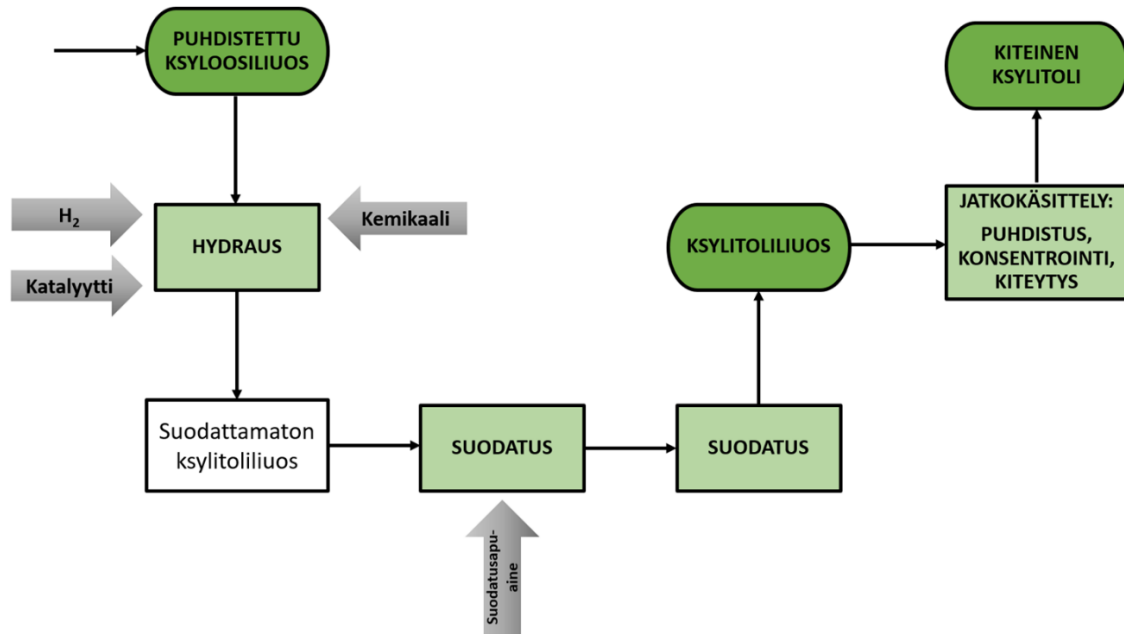
5.1 Hydraus

Työssä käytetyn yksikköprosessin prosessinkulku havainnollistettiin tiivistetysti kuvassa 13. Hydraus aloitettiin syöttämällä reaktoriin automaatiojärjestelmään määritelty määrä ksyloosiliuosta. Täytön jälkeen reaktio alkoi ja reaktorin painetta ja lämpötilaa nostettiin prosessiin ennalta säädettyihin arvoihin. Reaktoriin syötettiin vetykaasua konversio reaktion aikaansaamiseksi. Paine nostettiin asetusarvoon ja ylläpidettiin siinä koko reaktion ajan. Vetykaasun määrää seurattiin virtausmittauksella ja automaatiojärjestelmä laskee reaktiossa kuluneen kaasun määrää kilogrammoina. Vetykaasua kuluu reaktion vaiheiden aikana eri määriä, riippuen reaktion etenemisestä ja ksyloosi-ksylitoli -suhteesta reaktorissa. Vetykaasua syötettiin reaktoriin koko reaktion keston ajan. Reaktio katsottiin päättyneeksi, kun vedyn virtausmäärä saavutti automaatiojärjestelmään asetetun minimiarvon eli tietyn virtausmäärän tietyssä ajassa.

Lämpötila nostettiin reaktion alussa tavoitelämpötilaan ja pidettiin asetetussa arvossa koko reaktion loppuajan. Reaktion päätyttyä ksylitoli-katalyyttiliuos jäähdytettiin ja selkeytettiin määritellyn ajan. Selkeytyksen avulla kiinteä katalyytti saatiin laskeutumaan reaktorin pohjalle. Tämän jälkeen ksylitolipitoinen liuos siirrettiin vetypaineen avulla suodatuksen syöttösäiliöön. Reaktoriin jäävä katalyytti jätettiin riittävän nestepinnan alle, jotta katalyytin aktiivisuus säilyy.

Ksylitoliliuos suodatettiin ensimmäisen suodatinyksikön läpi suodatusapuainetta käyttäen. Varsinaista suodatusta edeltää esisuodatusvaihe, jonka aikana liuosta kierrätettiin ensimmäisen suodatinyksikön läpi takaisin suodatuksen syöttösäiliöön. Esisuodatuksen jälkeen suodatus ohjattiin molempien kuvassa näkyvien suodatinyksikköjen läpi kohti seuraavan yksikköprosessin syöttösäiliötä. Jälkimmäinen suodatinyksikkö on varmistussuodatus, jonka avulla prosessissa varmistettiin mahdollisimman pieni epäpuhtauksien ja katalyytin pitoisuus itse suodoksessa.

Kuva 13. Fazerin hydrausprosessi, tehtaan yksikköprosessista mukailtu vuokaavio (Jari Väänänen, henkilökohtainen tiedonanto, 21.12.2022).



5.2 Syöttöliuos

Hydrausreaktoriin syötettävä syöttöliuos on ksyloosipitoinen liuos, joka syntyy jatkuvatoimisen tehtaan hydrausta edeltävissä eri yksikköprosesseissa. Syöttöliuoksen ksyloosipitoisuus ja puhtaus nostettiin ennen hydrausta mahdollisimman korkeaksi. Hydraukseen käytettävä ksyloosiliuos varastoitiin erillisessä säiliössä ennen syöttösäiliöön siirtämistä. Syöttösäiliöön siirrettiin kerrallaan yhteen tuoteajoon tarvittava määrä syöttöliuosta. Syöttöliuoksen ksyloosipitoisuus eli puhtaus, muut sokeripitoisuudet, kuiva-aineen määrä, Brix-arvo ja liuoksen pH analysoitiin tuoteajojen yhteydessä. Syöttöliuos ei ole ominaisuuksiltaan täysin stabiili, vaan siinä esiintyy hieman luonnollista vaihtelua puhtauden eli ksyloosipitoisuuden, pH:n ja värin suhteen. Puhdistuksesta ja ksyloosin korkeasta pitoisuudesta huolimatta syöttöliuoksessa esiintyy myös pieniä pitoisuuksia muita sokereita, kuten glukoosia ja mannitolia, jotka ovat lähtöisin kaurankuoren seassa olevasta tärkkelyksestä.

5.3 Katalyytti

Reaktiossa käytettävää katalyyttia annosteltiin reaktoriin laitevalmistajan ohjeiden mukaisesti. Katalyytti lisättiin vesiliuoksena suoraan reaktoriin työohjeiden mukaisesti ja sen konsentraatio oli määritelty suhteessa reaktorin kokoon ja syöttöliuokseen määrään. Lisästarve määräytyi tuotantomäärien mukaan. Lisättyjä määriä ja lisäykertoja seurattiin tuotannon prosessinseurantakirjanpitoon. Nikkelikatalyyttiä täytyy lisätä reaktoriin, sillä vaikka katalyytti ei kulu itse reaktiossa, niin aktiivisen katalyytin määrä vähenee deaktivoitumisen takia. Nikkeliä myös liukenee pieniä määriä tuoteliuokseen. Lisäksi katalyyttiä huuhtoutuu jonkin verran ksylitoliliuoksen mukana suodatuksen syöttösäiliöön.

5.4 Näytteenottosuunnitelma

Työssä tarvittavien prosessinäytteiden kerääminen toteutettiin kokeellisen osuuden aikana tehtaan normaalin laadunvalvontanäytteenoton rinnalla. Näytteenottosuunnitelma suunniteltiin joustavaksi ja sitä muokattiin työn edetessä tarpeen mukaan. Tuoteajoista kerättiin prosessinäytteitä syöttösäiliöstä, reaktorista ja ksylitolisuodoksesta eli permeaatista (Taulukko 1). Syöttösäiliö- ja suodosnäytteet olivat osa tehtaan normaaleja prosessinäytteitä. Prosessinäytteitä kerättiin tuotesaannon ja ksyloosin konversion tehokkuuden analysoimista varten. Niistä analysoitiin sokeri- ja polyolipitoisuudet, kokonaisuokerit, pH, Brix, kuiva-aine ja liuennut katalyytti.

Taulukko 1. Hydrauksen prosessinäytteet ja niistä tehdyt analyysit.

Analyyssi Näyte	pH	kuiva- aine	Brix	polyolit (%DS)	sokerit (%DS)	kokonais- sokerit	liuennut katalyytti (%DS)
Syöttösäiliö	X	X	X		X	X	
Reaktori							
Reaktion aikainen näyte	X	X	X	X	X	X	X
Reaktion loppunäyte	X	X	X	X		X	X
Suodatus (permeaatti)	X	X	X	X			X
Suodatuksen syöttösäiliö	X						X

Syöttöliuosnäyte haettiin kerran yhtä varastosäiliön erää kohti ja näyte otettiin hydrauksen syöttösäiliöön siirretystä liuoksesta. Näytteenotto tapahtui syöttösäiliön näytteenottohanasta ja näyte kerättiin 100 ml:n näytekuppiin. Syöttöliuoksesta analysoitiin erakohtaisesti pH, Brix, kuiva-aine-, sokeri- ja kokonaissokeri pitoisuus. Sokeripitoisuudet kuvastavat eri sokerien osuuksia kuiva-aineesta ja kokonaissokerit kaikkia liuoksessa esiintyviä sokereita.

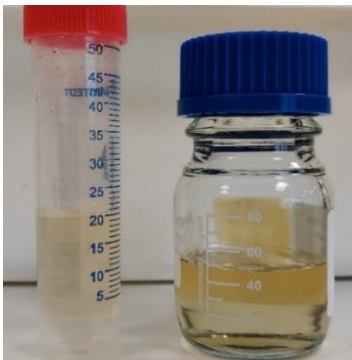
Reaktorinäytteitä haettiin reaktorista aktiivisen reaktion aikana ja reaktion lopussa. Hydrausreaktion aikana tapahtuvan konversion etenemisen ja reaktionaikaisten olosuhteiden tarkastelua varten kerättiin reaktionaikaisia näytesarjoja (Kuva 16). Reaktionäytesarjojen määrää ei määritelty tutkimussuunnitelmaan tarkkaan, vaan niiden tarpeeseen reagoitiin työn etenemisen ja saavutettujen saantotulosten mukaan. Liitteessä 1 esimerkki reaktionaikaisen näytesarjan näytteenottotaulukosta ja kerättävistä tiedoista. Näytteiden ottoajankohdat (minuuttia reaktion alusta) määriteltiin ennen tuoteajon aloitusta. Näytteenottoajankohdat määräytyivät reaktion eri vaiheiden mukaan. Alkureaktion aikana näytteet otettiin aina samaan aikaan, mutta kiihkeimmän reaktiovaiheen jälkeen otettavien näytteiden ottoajankohta sekä näytteiden määrä vaihteli eri tuoteajojen kesken.

Reaktion loppunäyte haettiin jokaisesta hydrauksesta aivan reaktion lopussa ennen jäädytyksen ja selkeytyksen alkamista. Loppunäytteen avulla selvitettiin ksylitolin ja liunneen katalyytin mahdollisia pitoisuusmuutoksia reaktorin ja suodatuksen välillä. Reaktorinäytteiden näytteenotto tapahtui reaktorin pohjan näytteenottopisteen kautta 1000 ml:n säilöpulloon. Näytettä otettiin reaktorista 200 ml/näyte. Reaktorinäytteet esikäsiteltiin hydraustilassa ennen laboratorioon vientiä katalyytin poistamiseksi. Näytteet suodatettiin ensin suodatinpaperilla ja lopuksi vielä 40 µm:n ruiskusuodattimella. Suodatettua näytettä kerättiin 25–30 ml/näyte. Kuvassa 14 ja 15 kahdesta eri hydrauksesta haetut näytteet, joista havaittiin selvästi eri tuoteajojen välillä esiintyvät värierot.

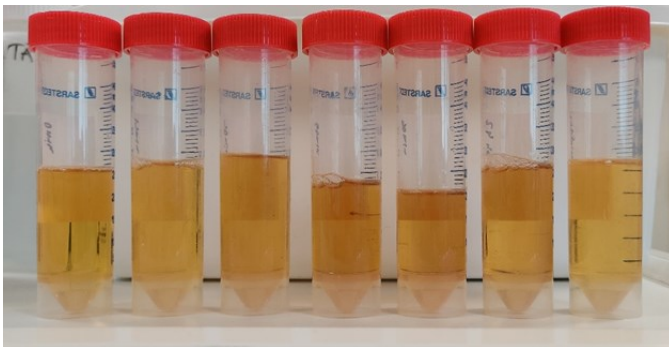
Kuva 14. Hydrauksen syöttösäiliönäyte (vasemmalla), reaktion lopussa haettu, esisuodatettu reaktorinäyte (keskellä) ja suodosnäyte (oikealla).



Kuva 15. Reaktion lopussa haettu, esisuodatettu reaktorinäyte (vasemmalla) ja suodosnäyte (oikealla).



Kuva 16. Hydrausreaktorista haettu reaktionaikainen, esisuodatettu näytesarja.



Liuenneen katalyytin pitoisuuksien selvittämisen tueksi haettiin näytteitä myös suodatuksen syöttösäiliöstä ja analysoitiin liuenneen katalyytin pitoisuus. Suodatuksen syöttösäiliönäytteet haettiin säiliön ja suodattimen välisestä suodatuskierrosta kierron ollessa käynnissä. Näytteitä ei esisuodatettu, koska näytteestä tehtävien analyysien

tarkoituksena oli selvittää liuenneen katalyytin pitoisuutta suodatuksen syöttösäiliössä ja sen mahdollisia muutoksia laboratoriossa tehtävissä seisotuskokeissa.

Ksylitolisuodosnäyte haettiin jokaisesta suodatuksesta. Näyte otettiin jälkimmäisen suodatinyksikön jälkeisestä näytteenottohanasta 100 ml:n säilöpulloon. Kuvassa 17 on nähtävillä kolme ksylitolisuodosnäytettä eri hydrauksista. Näyte haettiin esisuodatuksen päätyttyä, sen jälkeen, kun varsinainen suodatus käynnistyi ja tuote alkoi virtaamaan kohti hydrausta seuraavan yksikköprosessin syöttösäiliötä.

Kuva 17. Ksylitolisuodosnäytteet kolmesta eri hydrauksesta.



5.5 Prosessinäytteiden analyysimenetelmät

Prosessinäytteet analysoitiin tehtaan omassa laadunvalvontalaboratoriossa. Perusteet analyysimenetelmiin ja niiden käytännön toteutukseen työn aikana saatiin Fazer Xylitolin laadunvalvontalaboratorion laboratorioinsinööriltä Heidi Tialalta sähköpostitse ja suullisesti. Näytteiden analysointi suoritettiin suurimmaksi osaksi laboratorion henkilökunnan toimesta tehtaan normaalin laadunvalvontatyön rytmissä. Osa analyyseistä tehtiin yhdessä laboratorion henkilökunnan kanssa ja valvonnassa. Analyysitulokset kirjattiin laboratorion käytössä olevaan tietojärjestelmään analyysien yhteydessä.

Prosessinäytteiden pH, Brix ja kuiva-ainepitoisuus analysoitiin laboratorion mittauslaitteilla. Mittaukset suoritettiin laadunvalvontalaboratorion työohjeiden mukaisesti ja tarvittaessa laitteet kalibroitiin ennen mittauksia. Brix-arvo määriteltiin lisätiedoksi näyteliuoksen koostumuksen arviointiin ja sitä käytettiin hyödyksi sokeri- ja polyolianalyysiin menevien

näytteiden laimennoksien tekemiseen. Kuiva-aineanalyysi tehtiin näytteen kokonaiskoostumuksen määrittämiseksi ja sokerien ja polyolien määrittystä varten. Kuiva-aineanalyysin tulosten perusteella laskettiin näytteen sisältämä sokeri/polyolimäärä ja tuloksena saatiin sokeri/polyolipitoisuus kuiva-ainetta kohden. Sokeri- ja polyolinäytteet analysoitiin ionikromatografilla (IC), johon oli kytketty pulssiamperometrinen detektor (PAD). Näytteiden sisältämien sokereiden ja polyolien erottamiseen toisistaan käytettiin IC:llä anioninvaihtokolonnia. Näytteet laimennettiin vedellä ja suodatettiin PES-filtterillä ennen ajoja. Eluenttina ajoissa käytettiin kaliumhydroksidia (KOH). (Heidi Tiala, henkilökohtainen tiedonanto, 22.3.2023)

Nikkelinäytteet analysoitiin ICP-OES:lla (Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy). Analyysi perustuu sähkömagneettisella säteilyllä viritettyyn korkeaenergiseseen kaasuun, jonka läpi johdettava aerosoli näyte hajoaa yksittäisiksi atomeiksi. Atomit säteilevät niille ominaisella aallonpituudella valoa ollessaan vuorovaikutuksessa plasman kanssa. Aallonpituudet havainnoidaan ja analysoidaan spektrometrillä ja laitteisto määrittelee kyseessä olevan alkuaineen laadun ja määrän. (Measurlabs, n.d.).

Nikkelinäytteiden analysoinnissa käytettiin skandiumia sisäisenä standardina kompensoimaan mahdollisia näytteen esikäsittelyssä tai näytteensyötössä tapahtuvia virheitä. Nikkelinäytteet laimennettiin laimeaan typpihappoon ja suodatettiin PES-filtterillä ennen ajoja, jotta näytteestä saatiin poistettua nikkelikatalyytti ja mahdolliset muut analyysiä häiritsevät partikkelit. (Heidi Tiala, henkilökohtainen tiedonanto, 22.3.2023)

5.6 Tulosten analyysimenetelmät

Kerätyistä prosessiparametreista laskettiin tilastolliset tunnusluvut eli keskiarvot ja keskihajonnat ja tutkimuskysymyksen kannalta merkittävien parametrien väliset korrelaatiot. Tutkittavien parametrien välisten korrelaatioiden laskemiseen käytettiin Spearmanin järjestyskorrelaatiokerrointa tarkasteltavien seurantajaksojen pienen otoskoon takia ja koska kaikkien muuttujien ei voitu olettaa olevan normaalijakautuneita tai ne muuttuvat lineaarisesti toisiinsa nähden. Spearmanin järjestyskorrelaatiokerroin lasketaan muuttamalla tarkasteltavien muuttujien arvot ensin järjestyslukuiksi, joista laskettiin

Pearsonin korrelaatiokerroin. (Nummenmaa ym., 2014, ss. 221–223) Laskettujen korrelaatioiden tilastollista merkitsevyyttä tarkasteltiin Spearmanin järjestyskorrelaatiokertoimen kriittisien arvojen avulla. (Nummenmaa ym., 2014, ss. 345–346) Tarkasteluun käytettiin kaksisuuntaisen testin arvoja 5 % merkitsevyystasolla. Merkitsevyystasolla tarkoitettiin todennäköisyyttä saada hylättävä arvo testimuuttujalle. Kaksisuuntainen testi valittiin tässä työssä käytettäväksi, sillä se huomioi negatiivisen ja positiivisen yhteyden mahdollisuuden. Mikäli testimuuttujan arvo ylittää kriittisen arvon, tukee se tehdyn hypoteesin voimaan jäämistä ja mikäli alittaa, hylätään tehty hypoteesi muuttujien välisestä vaikutuksesta. (Nummenmaa ym., 2014, ss. 175–177, 221–226)

Tuotesaannossa ja ksylitoliliuoksen puhtaudessa, reaktioajassa ja liuenneen nikkelin keskimääräisissä pitoisuuksissa tapahtunutta muutos laskettiin muutosprosenttina. Tällä muutoksella kuvataan, kuinka paljon ksylitolin, arabitolin ja sorbitolin sekä liuenneen katalyytin keskimääräinen pitoisuus kuiva-ainetta kohti muuttui eri parametrimuutoksien vaikutuksesta. Tapahtunut muutos laskettiin seurantajaksojen analyysituloksista laskettujen keskiarvojen välillä. Saatuja keskiarvoja vertailtiin alkudataan eli ennen parametrimuutoksia tehdyistä tuoteajoista kerättyyn dataan.

6 Tulokset ja tulosten tarkastelu

Työn tulososuudessa tarkasteltiin ja käsiteltiin prosessinseurantadataa ja analyysituloksia ajalta 7.12.2022-28.2.2023. Seurantajakso jaettiin kahteen erilliseen jaksoon: seurantajakso 1. ja seurantajakso 2.

Tuloksia vertailtiin soveltuvin osin lähtötilanteeseen eli seurantajaksoja edeltäneisiin tuoteajoihin vuoden 2022 tammikuusta marraskuulle. Tuloksia tarkastellessa otettiin huomioon, että seurantajaksojen tuoteajojen lukumäärät eivät olleet täysin vertailukelpoiset.

Työn aikana tehtiin yhteensä kaksi parametrimuutosta. Ensimmäinen parametrimuutos tehtiin seurantajakson 1 alussa prosessilaitteiston lisäosan käyttöönoton avulla. Lisäosalla säädettiin yhtä prosessiparametria tarkemmin ja se saatiin kohdennettua oikea-aikaisemmin

suhteessa ksyloosin konversion etenemiseen. Seurattavista tuoteajoista tarkasteltiin reaktion etenemistä ja parametrimuutoksen vaikutusta siihen.

Toinen parametrimuutos tehtiin seurantajakson 2 alussa jatkaen samalla seurantajakson 1 aikana tehdyn parametrinmuutoksen käyttöä. Toisen seurantajakson aikana keskityttiin seuraamaan prosessimuutoksen vaikutuksia eikä muita muutoksia enää tehty tuotantajakson aikana.

Tulokset esitettiin tilaajan tuotannollisia yksityiskohtia suojaten ja tuloksista jätettiin tarkat lukuarvot ja yksiköt esittämättä. Saavutettuja tuloksia ja parametrimuutoksien vaikutuksia havainnollistettiin visuaalisesti ilman tarkkoja tunnistetietoja sekä tilastollisilla tunnusluvuilla.

Osoissa 6.1–6.4 vastataan tutkimuskysymyksiin:

1. Miten valittujen prosessiparametrien muutokset vaikuttavat ksyloosin konversion etenemiseen, reaktion keston ja tuotesaantoon?
2. Miten valittujen prosessiparametrien muutokset vaikuttavat reaktiossa sivutuotteina muodostuvien polyolien pitoisuuksiin?

Osoissa 6.5. käsitellään liuenneen katalyytin pitoisuusmuutoksia ja vastataan tutkimuskysymykseen:

3. Mikä aiheuttaa liuenneen katalyytin pitoisuusmuutokset reaktorin ja suodatuksen välillä?

6.1 Ksyloosin konversio

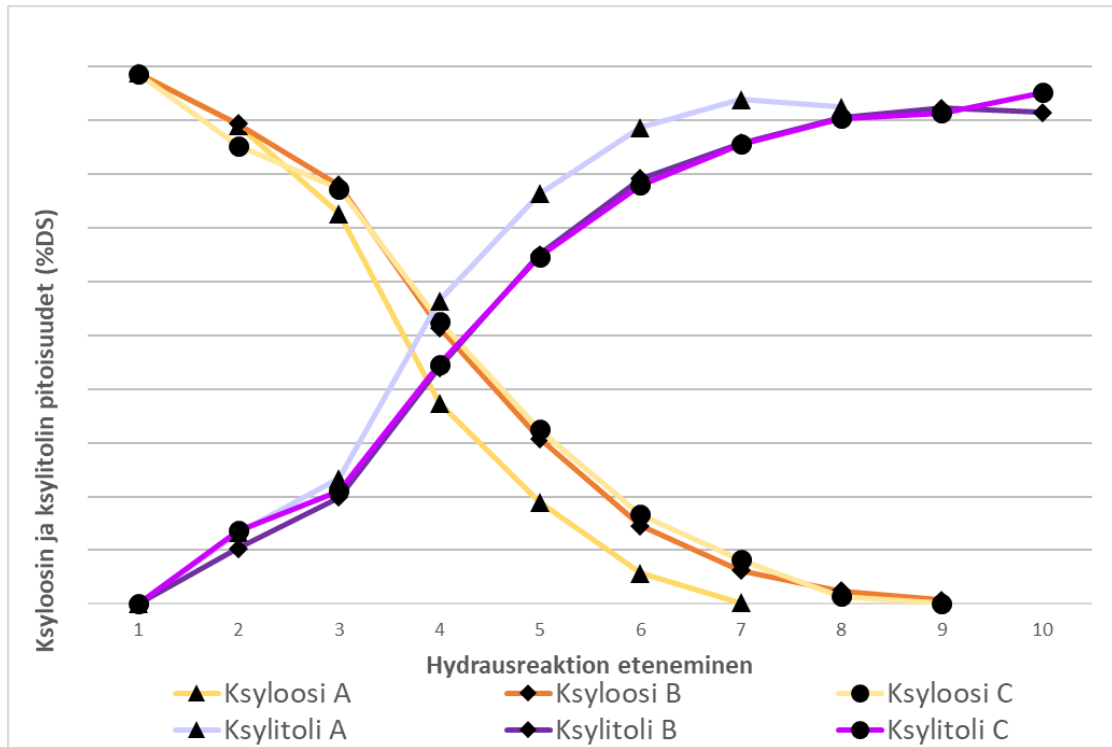
Työn aikana tehtyjen parametrimuutoksien vaikutusta ksyloosin konversioon havainnollistettiin vertaamalla seurantajaksoista kerättyjen reaktion aikaisten näytesarjojen välisiä eroja. Kuvissa 18 ja 19 esitettyjen kuvaajien alkupiste on syöttöliuoksen ksyloosipitoisuus eli reaktion alkutilanne. Alussa, ennen reaktion käynnistymistä, ksyliolin

pitoisuus on nolla. Viimeinen näytepiste kuvaa ksylitolin määrää suodosnäytteessä eli reaktion saantoa. Vastaavasti, kuten ksylitolin määrä reaktion alussa, ksyloosin pitoisuus reaktion lopussa on hyvin pieni tai lähes 0. Reaktioiden kestossa esiintyvän vaihtelun vuoksi, tuoteajoista kerättyjen näytteiden määrä vaihtelee ja näytepisteitä ei ole saman verran jokaisessa tuoteajossa.

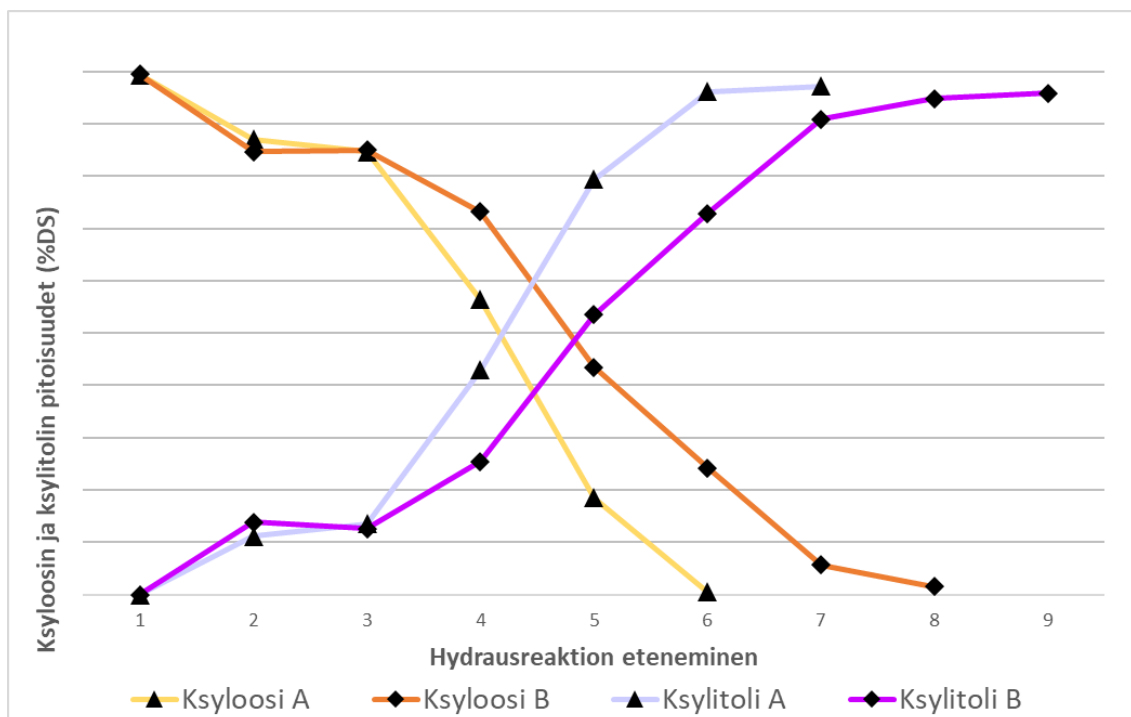
Ensimmäisen parametrimuutoksen vaikutuksia ksyloosin konversioon havainnollistetaan kuvassa 18. Kuvaajasta voidaan havainnoida reaktion alun olevan nopea ja suurin osa ksyloosista konvertoituu ksylitoliksi noin reaktion puoleen väliin mennessä.

Toisen parametrimuutoksen vaikutuksia havainnollistetaan kuvassa 19. Toisen seurantajakson alussa tehty parametrimuutos yhdessä ensimmäisen muutoksen kanssa, on aiheuttanut sen, että reaktion alku on hieman hitaampi. Reaktion aktiivisin vaihe tapahtuu kuitenkin jonkin verran nopeammin kuin ensimmäisen seurantajakson tuoteajoissa ja reaktion huippu saavutettiin aikaisemmin.

Kuva 18. Ksyloosin konversion eteneminen. Ensimmäisen seurantajakson kolme tuoteajoa (A-C), joista kerättiin reaktionaikainen näytesarja.



Kuva 19. Ksyloosin konversion eteneminen. Toisen seurantajakson kaksi tuoteajoa (A ja B), joista kerättiin reaktionaikainen näytesarja



6.2 Ksylitolin saanto ja reaktiossa syntyvien sivutuotteiden pitoisuudet

Ksylitoliliuoksen puhtautta ja ksylitolin saantoa seurattiin permeaatti- eli suodosnäytteiden polyolipitoisuuksien perusteella. Ksylitolin ja muiden polyolien pitoisuudet esitettiin analyysituloksissa %-osuutena kuiva-aineesta (%DS) eli kuinka monta prosenttia polyolin osuus on näytteen kuiva-aineesta. Ksylitolin, arabitolin ja sorbitolin analyysituloksista laskettiin seurantajaksojen ja lähtötilanteen polyolipitoisuuksien keskiarvot. Saatujen keskiarvojen avulla laskettiin näiden jaksojen välillä tapahtunut muutos.

Tulosten tarkastelussa tulee huomioida polyolien pitoisuuksien suhde toisiinsa. Analyysitulosten keskiarvoista laskettiin suhdeluvut polyolien välille, jonka avulla havainnollistettiin polyolien pitoisuuksissa esiintyviä eroja ilman tarkkoja lukuarvoja. Taulukosta 2 nähdään, että ksylitolin pitoisuus on moninkertainen verrattuna arabitolin ja sorbitolin pitoisuuksiin seurantajaksoilla 1 ja 2. Lähtötilanteen datasta laskettujen pitoisuuksien välillä on huomattavasti pienemmät suhteet. Ennen parametrimuutoksia tehdyissä tuoteajoissa ksylitolia oli keskimäärin 24-kertainen määrä arabitoliin ja 86-kertainen määrä sorbitoliin nähden. Arabitolia esiintyi keskimäärin nelinkertainen määrä sorbitoliin nähden. Ensimmäisessä seurantajaksoissa ksylitolin määrä oli 42-kertainen arabitolin ja 102-kertainen sorbitolin määrään nähden. Arabitolia esiintyi keskimäärin kaksinkertainen määrä sorbitoliin nähden.

Toisessa seurantajaksoissa ksylitolin määrä oli 169-kertainen arabitoliin ja 160-kertainen sorbitoliin nähden. Arabitolia ja sorbitolia oli toisiinsa nähden keskimäärin saman verran. Seurantajaksoa kokonaisuutena tarkastellessa ksylitolia oli 65-kertainen määrä arabitoliin ja 123-kertainen määrä sorbitoliin nähden. Arabitolia esiintyi keskimäärin kaksinkertainen määrä sorbitoliin nähden.

Taulukko 2. Suhdeluvut polyolien keskimääräisten pitoisuuksien välillä lähtötilanteessa ja seurantajaksoilla 1.–2.

Polyolien suhdeluku	Lähtötilanne	Seurantajakso 1	Seurantajakso 2	Seurantajaksot 1–2
ksylitolin määrä suhteessa arabitoliin	24	42	169	65
ksylitolin määrä suhteessa sorbitoliin	86	102	160	123
arabitolin määrä suhteessa sorbitoliin	4	2	1	2

Seurantajaksojen 1 ja 2 ja lähtötilanteen välillä havaittiin selkeitä muutoksia ksylitolin tuotesaannon ja muiden polyolien osuuksissa. Ksylitolin keskimääräisessä tuotesaannossa tapahtuneet muutokset esitetään taulukossa 3. Ksylitolin pitoisuus kasvoi lähtötilanteen ja ensimmäisen seurantajakson välillä 5,6 %. Toisen seurantajakson ja lähtötilanteen välillä tapahtunut muutos oli lähes kaksinkertainen, 10,8 %. Lisäksi seurantajakson 1 ja 2 välinen muutos oli lähes yhtä suuri kuin lähtötilanteen ja seurantajakso 1. välinen muutos. Tämän perusteella voidaan harkitusti arvioida toisen parametrimuutoksen vaikuttavuutta ja todeta sen olleen lähes yhtä merkittävä ensimmäisen muutoksen kanssa. Keskimääräisiä ksylitolipitoisuuksia verrattiin myös lähtötilanteen ja koko seurantajakson välillä ja voitiin havaita noin 8 % muutos lähtötilanteeseen nähden. Keskiarvojen perusteella lasketuista muutoksista voidaan todeta parametrimuutoksien vaikuttaneen halutulla tavalla ksylitolin tuotesaantoon seurantajakson aikana.

Taulukko 3. Ksylimääräisen tuotesaannon väliset muutokset seurantajaksojen 1–2 ja lähtötilanteen välillä (%DS, dry solids)

Vertailujaksot	Muutos -%	Ksylimääräisessä osuudessa (%DS) tapahtunut muutos
lähtötilanne vrt. seurantajakso 1		+5,6 %
lähtötilanne vrt. seurantajakso 2		+ 10,8 %
lähtötilanne vrt. seurantajakso 1–2		+ 8,1 %
seurantajakso 1 vrt. seurantajakso 2		+4,6 %

Reaktiossa syntyvien sivutuotteiden eli arabitolin ja sorbitolin keskimääräisissä pitoisuuksissa havaittiin taulukossa 4 esitetyt muutokset. Arabitolin pitoisuus väheni lähtötilanteeseen verrattuna ensimmäisen seurantajakson aikana 38,6 %. Toisen seurantajakson aikana arabitolin pitoisuus väheni edelleen ja muutos lähtötilanteeseen verrattuna oli yli kaksinkertainen, arvon ollessa 84,2 %. Seurantajaksojen 1 ja 2 välinen muutos arabitolin osalta oli myös merkittävä ja tukee toisessa seurantajaksossa tehdyn parametrimuutoksen vaikuttavuutta.

Sorbitolin pitoisuudessa havaittiin myös muutos, vaikkakin pienempi kuin arabitolin kohdalla. Lähtötilanteen ja ensimmäisen seurantajakson välillä sorbitolin pitoisuus väheni 11 % ja lähtötilanteen ja toisen seurantajakson välillä 40,5 %. Seurantajaksojen 1 ja 2 välillä sorbitolin pitoisuus pieneni noin kolmanneksen verran, jonka perusteella voitiin todeta toisella parametrimuutoksella olleen vaikutusta myös sorbitolin muodostumiseen.

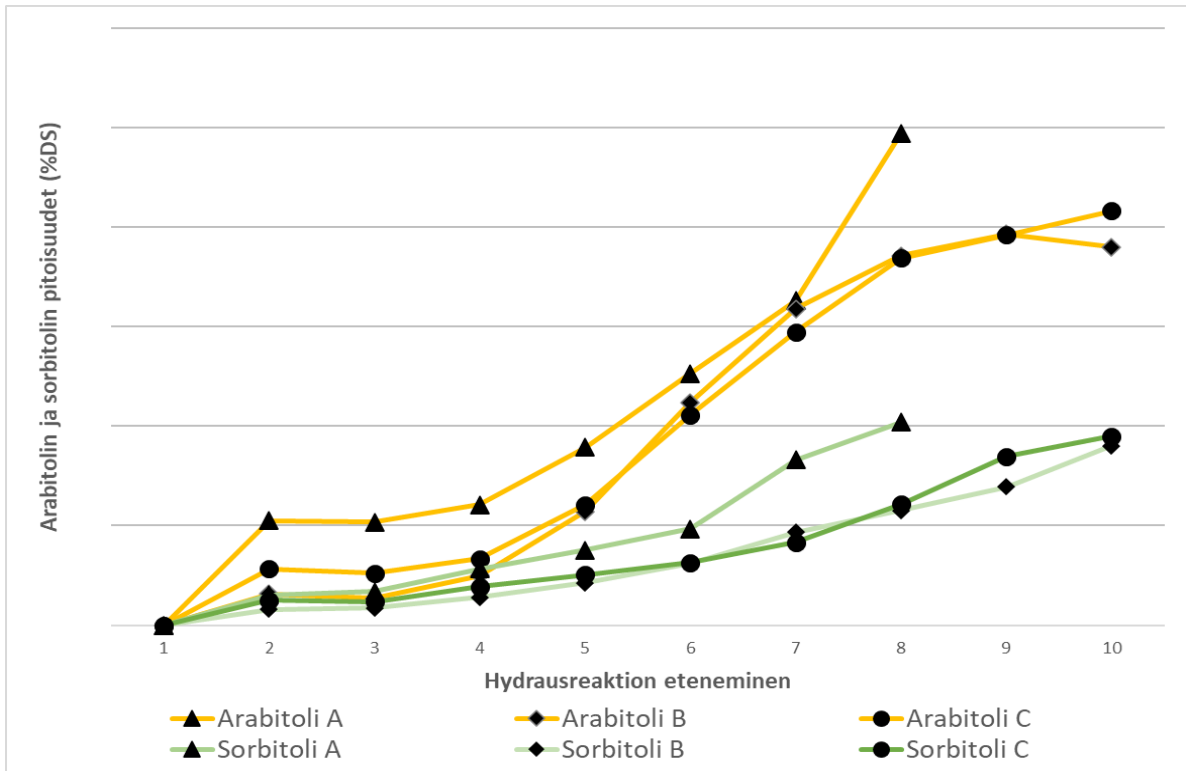
Seurantajaksojen 1 ja 2 välillä tapahtunut muutos arabitolin ja sorbitolin pitoisuuksissa havaittiin keskimääräisten pitoisuuksien muutoksien lisäksi reaktionaikaisien näytesarjojen analyysituloksista tehdyissä kuvaajissa (Kuva 20 & Kuva 21). Kuvista havaittiin selkeä muutos molempien reaktion aikana muodostuvien polyolien pitoisuuksissa, erityisesti arabitolin

pitoisuudessa. Lähtötilanteen ja koko seurantajakson välillä arabitolin pitoisuus saatiin vähentämään lähes 60 % ja sorbitolin lähes 25 %. Sivutuotteiden muodostuminen on ollut selvästi pienempää ja parametrimuutoksilla on ollut vaikutusta niiden reaktionaikaiseen muodostumisnopeuteen ja määrään lopputuotteessa.

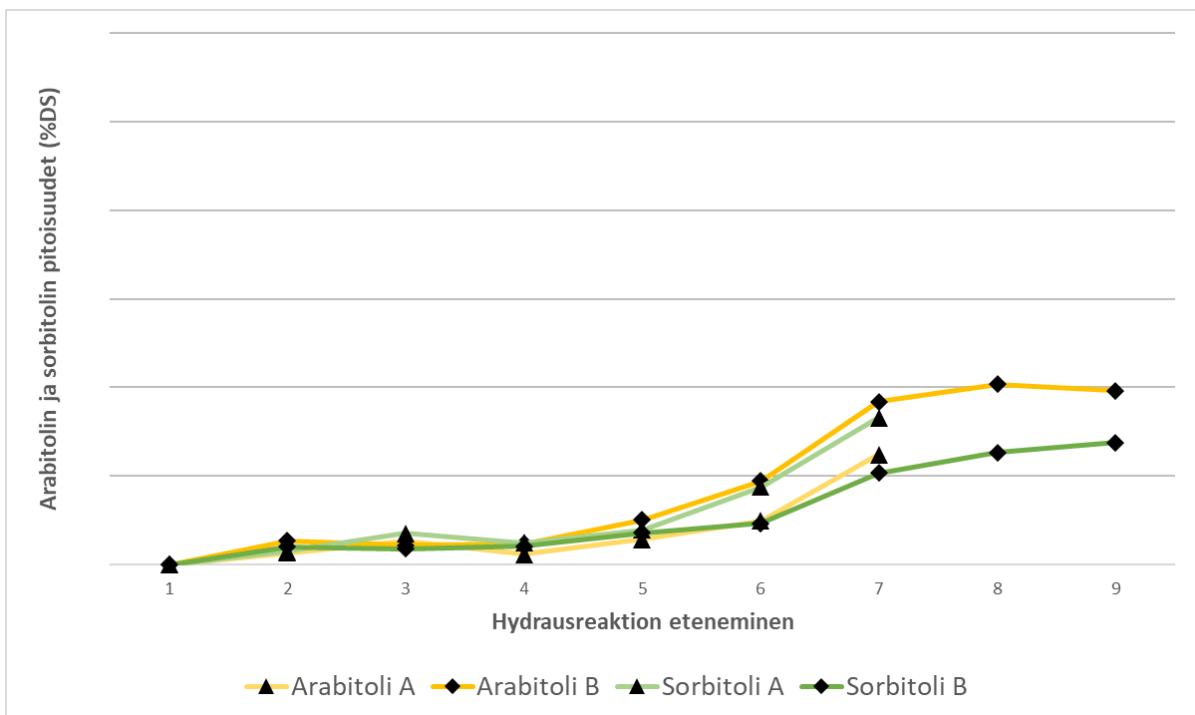
Taulukko 4. Sivutuotteiden eli arabitolin ja sorbitolin keskimääräisien osuuksien väliset muutokset seurantajaksojen 1–2 ja lähtötilanteen välillä (&DS, dry solids)

Muutos -% Vertailujaksot	Arabitolin osuudessa (%DS) tapahtunut muutos	Sorbitolin osuudessa (%DS) tapahtunut muutos
lähtötilanne vrt. seurantajakso 1	- 38,6 %	- 11,0 %
lähtötilanne vrt. seurantajakso 2	- 84,2 %	- 40,5 %
lähtötilanne vrt. seurantajaksot 1–2	- 59,6 %	- 24,6 %
seurantajakso 1 vrt. seurantajakso 2	-74,3 %	- 33,2 %

Kuva 20. Arabitolin ja sorbitolin muodostuminen hydrausreaktion aikana. Ensimmäisen seurantajakson kolme tuoteajoa (A-C), joista kerättiin reaktionaikainen näytesarja.



Kuva 21. Arabitolin ja sorbitolin muodostuminen hydrausreaktion aikana. Toisen seurantajakson kaksi tuoteajoa (A ja B), joista kerättiin reaktionaikainen näytesarja.



6.3 Korrelaatiot muutetun prosessiparametrin ja polyolien välillä

Parametrien ja polyolien pitoisuuksien välisiä yhteyksiä tarkasteltiin laskemalla Spearmanin korrelaatiokertoimet tutkimuskysymyksen kannalta merkittävien parametrien osalta. Ennen korrelaatioiden laskemista tarkasteltiin parametrien ja polyolien pitoisuuksien sirontakuvioiden säännönmukaisuus. Parametrin, olkoon tämä parametri P, ja eri polyolien pitoisuuksien välille lasketut korrelaatiot sekä otoksen kriittiset arvot esitetty on esitetty taulukossa 5. Parametriin P tehtiin muutos seurantajakso 2 alussa. Korrelaatioiden tilastollinen merkitsevyys testattiin Spearmanin kriittisiä arvoja tarkastelemalla. Tarkastelu tehtiin 5 % merkitsevyystasolla kaksisuuntaisen testin arvoilla (Nummenmaa ym., 2014, ss. 345–346). Korrelaatio on merkitsevä, kun korrelaatiokertoimen itseisarvo on suurempi kuin otoksen kriittinen arvo.

Laskettujen korrelaatioiden kohdalla tilastollista merkitsevyyttä havaittiin parametrin P ja ksylitolin tuotesaannon välillä kaikkien muiden jaksojen paitsi seurantajakson 2 osalta. Seurantajakson 2 korrelaatiota selittää riittämätön otoskoko ja tätä havaintoa tuki myös ennen korrelaation laskemista tehty sirontakuvio. Parametrin ja ksylitolin tuotesaannon välillä havaittu negatiivinen korrelaatio ilmaisee yhteyttä parametrin pienen arvon ja ksylitolin korkeamman tuotesaannon välillä.

Parametrin P ja arabitolin pitoisuuden välillä havaittiin positiivista korrelaatiota, mutta kriittinen arvo ei ylittynyt seurantajaksojen 1 ja 2 osalta, kun näitä tarkasteltiin erikseen. Tätä selittää osaltaan pienet otoskoot, sillä kun seurantajaksoja tarkasteltiin yhdessä, kriittinen arvo ylittyi reilusti. Havaittu tilastollinen merkitsevyys tukee yhteyttä parametrin P ja arabitolin pitoisuuden välillä ja tukee kappaleessa 6.2 esitettyjä muutoksia arabitolin keskimääräisessä pitoisuudessa ja muodostumisessa reaktion aikana. Parametrin P ja arabitolin välillä havaittu positiivinen korrelaatio tarkoittaa sitä, että muuttujissa tapahtuvat muutokset ovat saman suuntaiset; pienempi parametrin P arvo tarkoittaa pienempää arabitolin pitoisuutta.

Sorbitolin kohdalla havaitut korrelaatiot eivät ole yhtä selkeitä ja kriittinen arvo ylittyi vain seurantajaksoista 1 ja 2 lasketun korrelaation osalta. Vaikka sorbitolin keskimääräisessä

pitoisuudessa havaittiin luvussa 6.2 esitetyt muutokset, on parametrin P ja sorbitolin pitoisuuden välistä tilastollista merkitsevyyttä tulkittava varauksella.

Taulukko 5. Parametri P ja polyolien pitoisuuksien väliset korrelaatiot eri jaksoilta.

Korrelaatio Vertailujaksot	Parametri P – ksylitolin tuotesaanto (%DS)	Parametri P – arabitolin osuus (%DS)	Parametri P – sorbitolin osuus (%DS)	Otoksen kriittinen arvo
seurantajakso 1	- 0,565	+ 0,443	- 0,038	0,538
seurantajakso 2	+ 0,025	+ 0,477	- 0,004	0,587
seurantajaksot 1–2	- 0,863	+ 0,902	+ 0,781	0,390
lähtötilanne	- 0,415	+ 0,498	+ 0,153	0,294

6.4 Reaktion keston muutokset

Reaktion kokonaiskestoa (minuutteina) tarkasteltiin lähtötilanteen ja seurantajaksojen 1–2 välillä laskemalla näiden aikana tehtyjen reaktioiden keston keskiarvo. Keskiarvojen välillä tapahtunutta muutosta kuvataan taulukossa 6. Reaktion keskimääräinen kesto lyheni lähtötilanteeseen verrattuna ensimmäisen ja toisen seurantajakson aikana, mutta tuloksia tarkastellessa tulisi ottaa huomioon, että vertailujaksojen tuoteajojen määrä ei ole täysin vertailukelpoinen. Seurantajakson 1 ja 2 välillä keskimääräinen reaktioaika on hieman kasvanut, 9,3 %.

Lähtötilanteen reaktioiden keston keskihajonta oli noin kolminkertainen verrattuna seurantajaksojen 1 ja 2 reaktioiden keston keskihajontaan. Seurantajaksojen ja lähtötilanteen välillä on tapahtunut siis oikeansuuntainen muutos ja pienempi hajonta ilmaisee pienempiä eroja eri tuoteajojen keston välillä.

Verrattaessa lähtötilanteen ja koko seurantajakson välistä muutosta, havaittiin että keskimääräinen reaktioaika oli lyhentynyt 18,3 %. Muutos on erinomainen, mutta tämän perusteella ei silti voida todeta, että reaktioajan muutos olisi johtunut yksinään tehdyistä parametrimuutoksista. Reaktioaikaan vaikuttaa esimerkiksi katalyytin deaktivoituminen ja

sen määrän asteittainen vähentyminen huuhtoutumalla ksylitoliliuoksen mukana suodatuksen syöttösäiliöön. Lisäksi tulee ottaa huomioon, että ne hydrausreaktiot, jotka tehtiin juuri tuoreen katalyytin lisäämisen jälkeen, ovat kestoaltaan lyhyempiä kuin ne reaktiot, joissa katalyytti on ollut käytössä jo useamman reaktion ajan.

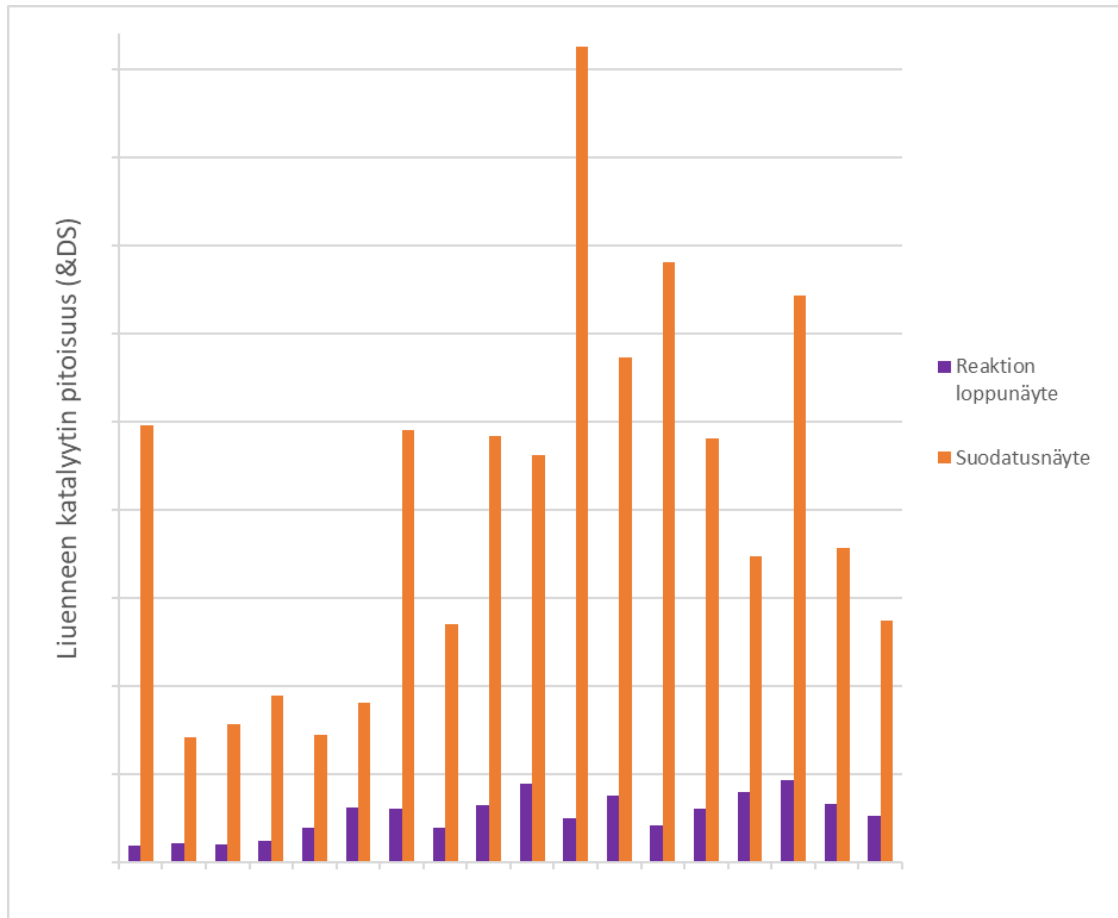
Taulukko 6. Reaktion keskimääräisen kokonaiskeston muutokset seurantajaksojen 1–2 ja lähtötilanteen välillä.

Muutos -%	Reaktioajan muutos
Vertailujaksot	
lähtötilanne vrt. seurantajakso 1	- 21,7 %
lähtötilanne vrt. seurantajakso 2	- 14,4 %
lähtötilanne vrt. seurantajakset 1–2	- 18,3 %
seurantajakso 1 vrt. seurantajakso 2	+ 9,3 %

6.5 Liunneen katalyytin pitoisuudet reaktorin ja suodatuksen välillä

Tuoteajoista kerättyjen reaktion loppunäytteiden ja suodosnäytteiden välillä havaittiin suurta vaihtelevuutta liunneen katalyytin pitoisuuksissa. Tätä eroa tarkasteltiin seurantajakson aikana kerättyjen näytteiden avulla ja tulokset on esitetty kuvassa 22. Kuvaajasta havaittiin, että liunneen katalyytin pitoisuus kasvaa aina reaktorista otetun loppunäytteen ja suodosnäytteen välillä. Kuvasta havaittiin myös, että suodosnäytteiden pitoisuuksissa esiintyy suurta vaihtelevuutta eri tuoteajojen välillä.

Kuva 22. Liuenneen katalyytin pitoisuudet niistä seurantajakson tuoteajoista, joista kerätty reaktion loppunäyte ja suodatusnäyte.



Lähtötilanteen ja seurantajakson kaikista näytteistä laskettiin keskiarvo liuenneen katalyytin pitoisuudelle suodatusnäytteessä. Tuloksista havaittiin, että liuenneen katalyytin keskimääräinen pitoisuus suodatusnäytteissä oli laskenut lähtötilanteen ja seurantajakson välillä 27 %. Muutos voisi mahdollisesti liittyä reaktioajan muutokseen, mutta tämän työn perusteella ei tätä voida vahvistaa.

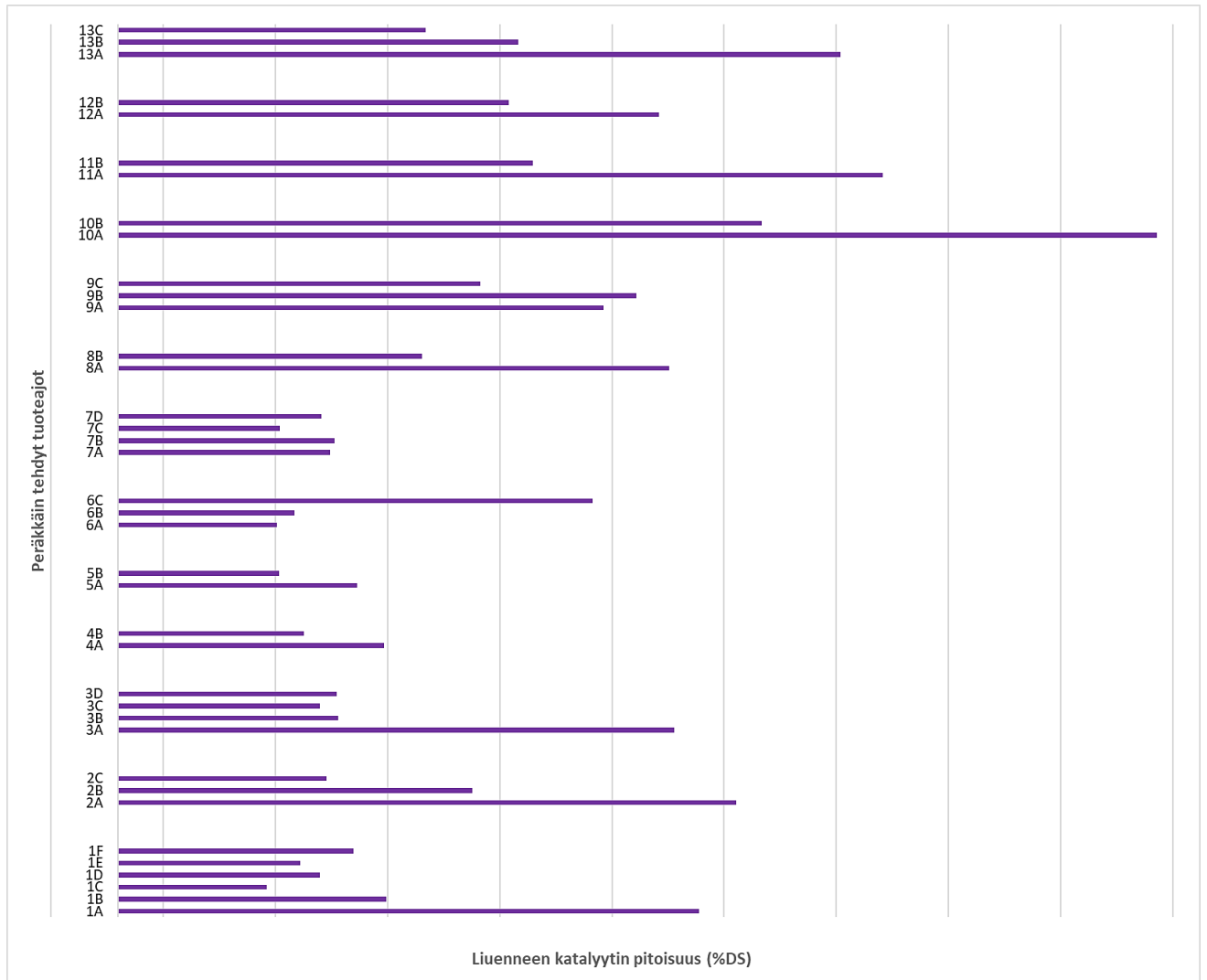
Suodatusnäytteissä havaittiin pitoisuseroja myös peräkkäin eli samana tai peräkkäisinä päivinä tehtyjen tuoteajojen välillä. Näitä eroja havainnollistetaan kuvassa 23, jossa on esitetty otos lähtötilanteen ja seurantajakson peräkkäin tehdyistä tuoteajoista. Kuvasta voitiin selvästi havaita, että lähes aina ensimmäisen hydrauksen suodatusnäytteessä on korkeampi liuenneen katalyytin pitoisuus, kuin sitä seuraavissa hydrauksissa. Peräkkäin

tehtyjen hydrauksien välissä oleva niin sanottu seisonta-aika on useammasta päivästä viikkoon. Työn aikana kerättyjen näytteiden analyysitulosten perusteella ei kuitenkaan selvinnyt yhtä selkeää syytä liuenneen katalyytinpitoisuuden suuriin vaihteluihin.

Tuoteajojen välissä kuluneella ajalla, katalyytin lisäyksellä, peräkkäin tehdyillä hydrauksilla ja suodatuksilla ja suodatuksen syöttösäiliön olosuhteilla voi kaikilla olla vaikutusta, mutta sitä ei tämän työn perusteella pystytä tarkemmin toteamaan.

Kerätystä prosessinseurantadatasta ja analyysituloksista tarkasteltiin mahdollisia korrelaatioita eri parametrien ja katalyytin pitoisuuden välillä. Laskettujen korrelaatioiden perusteella ei kuitenkaan pystytty täysin selkeästi havaitsemaan yhteyttä eri parametrien tai tehdyn parametrimuutoksen ja liuenneen katalyytin pitoisuuksien välillä. Saadut korrelaatiot olivat negatiivisia ja positiivisia, joten niillä ei tässä työssä ole tilastollista merkitsevyyttä, eikä näin ollen niistä pystytä tekemään johtopäätöksiä.

Kuva 23 Peräkkäin tehtyjen hydrauksien suodospäätteistä analysoidun liuenneen katalyytin pitoisuudet. Otos lähtötilanteen ja seurantajaksojen 1 ja 2 tuoteajoista.



7 Pohdinta ja johtopäätökset

Tämän opinnäytetyön tavoitteena oli saavuttaa korkeampi ksylitolisaanto ja pienempi sivutuotteiden muodostuminen hydrausreaktion aikana optimoimalla valittuja prosessiparametreja. Työssä tarkasteltiin myös reaktorin ja suodatuksen välillä tapahtuvia muutoksia liuenneen katalyytin pitoisuuksissa. Aihe oli työelämälähtöinen ja työssä tehtävät tuoteajot olivat osa ksylitolitehtaan normaalia tuotantoa, mikä lisäsi työssä saavutettujen tulosten merkittävyyttä ensisijaisesti tilaajalle, mutta myös itse työn tekijälle. Työn

toiminnallisen osuuden aikana saatiin tehtyä hyvä määrä tuoteajoja ja optimoinnilla tavoiteltuja tuloksia havaittiin jo tehdyn seurantajakson alkuvaiheilla.

Työn aikana kerätyn datan ja tulosten perusteella työssä vastattiin seuraaviin tutkimuskysymyksiin:

1. Miten valittujen prosessiparametrien muutokset vaikuttavat ksyloosin konversioon etenemiseen, reaktion kestoon ja tuotesaantoon?
2. Miten valittujen prosessiparametrien muutokset vaikuttavat reaktiossa sivutuotteina muodostuvien polyolien pitoisuuksiin?
3. Mikä aiheuttaa liuenneen katalyytin pitoisuusmuutokset reaktorin ja suodatuksen välillä?

Työn aikana tehtyjen parametrimuutoksien voidaan todeta vaikuttaneen halutusti ksyloosin konversioon ja tuotesaantoon. Ksylitolin tuotesaannon keskimääräiseen pitoisuuteen saavutettiin lähtötilanteen ja tässä työssä seurattujen tuoteajojen välillä noin 8 % kasvu ja analyysitulokset ksyliitolin pitoisuudessa lähentelevät jo kirjallisuudessa esitettyjä potentiaalisia hydrauksen maksimisaantoja. Ksyloosin konversiossa havaittiin oikeasuuntainen muutos jo muutamien reaktion aikaisten näytesarjojen perusteella. Tämä vahvistaa työn alussa olleen ennako-oletuksen optimoitavan parametrien positiivisesta vaikutuksesta tuotesaantoon ja konversioreaktion etenemiseen.

Reaktion keskimääräisessä kokonaiskestossa tapahtuneen muutoksen ei voida kerätyn datan perusteella todeta johtuneen yksinään työn aikana tehdyistä muutoksista. Työn perusteella ei voida tilastollisesti osoittaa parametrimuutoksien ja reaktioajan välistä yhteyttä. Kuitenkin voidaan todeta, että ksyloosin muuntuessa tehokkaammin ksyliitoliksi, reaktioajan voidaan olettaa pienentyvän, koska reaktiossa reagoiva ksyloosi vähentyy tehokkaammin. Reaktion kokonaiskeston analysointi vaatisi syvempää tutkimusta katalyytin käyttäytymisestä reaktorissa ja sen ominaisuuksien muutoksista. Mahdollisesti tulevaisuudessa tilaaja voisi tutkia, voitaisiinko reaktion kestoon vaikuttaa muillakin tekijöillä kuin katalyytin lisäämisellä.

Reaktiossa syntyvien, näytteistä analysoitujen sivutuotteiden keskimääräisiin pitoisuuksiin saavutettiin selkeä muutos ja voidaan todeta, että tehdyllä parametrimuutoksella on ollut

suuri vaikutus erityisesti arabitolin muodostumiseen. Arabitolin ja sorbitolin pitoisuuksissa saavutettiin selkeä lasku ja yhteys parametrimuutoksiin oli havaittavissa. Syöttöliuoksen sisältämä glukoosipitoisuus oli kerätyn datan perusteella melko stabiili ja vaikka sorbitolin pitoisuuteen saavutettiin laskua, ei sen muodostumista reaktion aikana todennäköisesti voida täysin poistaa. Sivutuotteiden pitoisuuksien lasku ja samanaikainen ksylitolin pitoisuuden kasvu tukee kuitenkin tehtyjen parametrimuutoksien vaikuttavuutta prosessiin. Lisäksi tuloksissa esitetyt polyolien pitoisuuksien välisien suhteidenkin muutos kertoo siitä, että sorbitolin ja arabitolin osuudet olivat työssä tehtyjen parametrimuutoksien jälkeen erittäin pieniä suhteessa ksylitoliin.

Tässä työssä saavutettiin tutkimuskysymyksiin 1 ja 2 toivottuja tuloksia ja näyttöä sille, että tehdyt prosessiparametrimuutokset tulisi pitää käytössä. Pelkästään tämän työn tulosten perusteella ei voida todeta, että olisi saavutettu juuri ne optimaalisimmat prosessiolosuhteet, jolla päästäisiin jokaisen tuoteajon kohdalla yhtä hyviin tuloksiin. Mutta toisaalta, ei voida myöskään todeta, ettei työssä saavutettu tuotesaanto olisi se parhain mahdollinen, saavutettavissa oleva tuotesaanto. Kolmanteen tutkimuskysymykseen ei tämän työn aikana löydetty selkeää syytä, mutta ongelma havaittiin ja paikallistettiin. Työn aikana saavutettiin kuitenkin selkeä muutos suodatusnäytteiden liuenneen katalyytin pitoisuuksissa. Selkeä yhteys peräkkäin tehtyjen tuoteajojen välillä oli havaittavissa ja pitoisuuserojen välinen vaihtelu liittyi hydrausprosessin niin sanottuun seisonta-aikaan. Suodatusprosessin ja toimintatapojen merkitystä pitoisuuseroihin tulisi tutkia tarkemmin.

Työssä saavutetuilla tuloksilla voidaan vaikuttaa pidemmällä aikavälillä hydrauksesta saatavaan tuotesaantoon ja näin parannettua prosessin hyötysuhdetta. Lisäksi optimoinnilla vaikutetaan prosessissa käytettävien kemikaalien, lisäaineiden ja energian kulutukseen, kun korkea tuotesaanto saadaan mahdollisesti tuotettua pienemmillä lisäainekulutuksilla ja lyhyemmässä ajassa.

Työssä esitettyjen tulosten voidaan todeta olevan luotettavat, sillä työn aikana kerättyä dataa on käsitelty ja tarkasteltu kriittisesti tilastollisia menetelmiä käyttäen. Työssä on pyritty osoittamaan saavutettujen tulosten merkitsevyyttä, vaikka konkreettisia lukuarvoja kerätystä datasta ei voitu esittää. Tilaajan on mahdollista toistaa tämä työ heille

toimitettavan datan perusteella. Lisäksi tilaaja pystyy hyödyntämään kerättyä dataa tulevaisuudessa hydrausprosessin kehittämässä ja mahdollisten ongelmatilanteiden paikantamisessa. Tämä opinnäytetyö luo hyvät lähtökohdat prosessin jatkokehitykselle.

7.1 Ehdotukset jatkotutkimuksiksi

Reaktionaikaisten olosuhteiden seuraamiseksi jatkossa toistaisin mahdollisuuksien ja tarpeen mukaan reaktionaikaisten näytesarjojen keräämistä ja analysointia säännöllisin väliajoin. Näin saataisiin tasaisemmin väliajoin kerättyä dataa reaktionaikaisista olosuhteista ja konversion etenemisestä. Myös liuennon katalyytin pitoisuuteen vaikuttavia tekijöitä tulisi tutkia lisää, jotta voitaisiin selvittää syvällisemmin liukenemiseen ja pitoisuuseroihin johtavat syyt. Ratkaiseminen vaatisi lisätutkimusta ja syvällisempää tuntemusta käytettävän katalyytin ominaisuuksista ja käyttäytymisestä. Jatkotutkimuksiin voisi sisällyttää säännöllistä näytteiden hakua ja analysointia suodatuksen syöttösäiliöstä, jotta voitaisiin saada laajempaa dataa syöttösäiliön olosuhteiden muutoksista ja niiden vaikutuksesta sinne jäävän katalyytin liukenemiseen. Lisäksi reaktoriin tuoteajojen välissä jäävän katalyytti-ksyylitoliliuoksen käyttäytyminen saattaisi olla hyödyllistä selvittää. Mielestäni on myös tärkeää kirjata tarkemmin prosessin seurannan yhteyteen eri tuoteajojen kohdalla toteutuneet toimintatavat ja mahdolliset poikkeamat. Olisi tärkeää selvittää johdonmukaisesti prosessin ohjauksen ja katalyytin liukenemisen mahdollinen yhteys.

7.2 Opinnäytetyöprosessi

Opinnäytetyöprosessi oli opettavainen ja haastava, mutta mielenkiintoni työni aiheeseen pysyi yllä koko opinnäytetyön ajan. Työni teoriaosuuteen hain tietoa alan kirjallisuudesta, aikaisemmin tehdyistä tutkimuksista ja artikkeleista. Tein tiedonhakuja koko opinnäytetyöprosessin ajan ja oma osaaminen aiheesta lisääntyä aivan työn loppuun saakka. Teoriaosuudessa käytetyt lähteet olivat pääosin englanninkielisiä, joka osaltaan vaikeutti tiedonhaun rajaamista. Työn teoriakehyksen hahmottaminen ja erityisesti siinä pysyminen oli hetkittäin vaikeaa. Haastavinta oli tutkimuksen johdonmukainen suunnittelu ja omaan osaamiseen luottaminen. Työelämälähtöisen tutkimuksen suunnittelu ja toteutus oli mielenkiintoista ja tunnistinkin työn aikana selkeitä kohteita, joissa vielä kaipaen harjoittelua

ja lisää kokemusta. Tutkimussuunnitelman tekemiseen ja tulosten käsittelyyn varaisin jatkossa ehdottomasti enemmän aikaa. Omaan työskentelyyn kuluvan ajan realistinen arviointi ja riittävän ajan varaaminen työn aikatauluun on vielä selkeä kehityskohde omassa työskentelyssäni. Hyvin laadittuun tutkimussuunnitelmaan, aikatauluun ja selkeään teoriakehykseen on ensiarvoisen tärkeää panostaa riittävästi.

Lähteet

- Ahuja, V., Macho, M., Ewe, D., Singh, M., Saha, S., & Saurav, K. (2020). Biological and pharmacological potential of xylitol: A molecular insight of unique metabolism. *Foods*, 9(11), 1592. <https://doi.org/10.3390/foods911159>
- Arcaño, Y. D., García, O. D. V., Mandelli, D., Carvalho, W. A., & Pontes, L. A. M. (2020). Xylitol: A review on the progress and challenges of its production by chemical route. *Catalysis Today*, 344, 2–14. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.07.060>
- Dasgupta, D., Bandhu, S., Adhikari, D. K., & Ghosh, D. (2017). Challenges and prospects of xylitol production with whole cell bio-catalysis: A review. *Microbiological Research*, 197, 9–21. <https://doi.org/10.1016/j.micres.2016.12.012>
- De Buck, V., Polanska, M., & Van Impe, J. (2020). Modeling biowaste biorefineries: A review [kuva]. *Frontiers in Sustainable Food Systems*, 4, 11. <https://doi.org/10.3389/fsufs.2020.00011>
- Duodecim Terveyskirjasto. (n.d.). Ksylitoli. Noudettu 10. tammikuuta 2023, osoitteesta <https://www.terveyskirjasto.fi/trv00019>
- Fazer Group (n.d.). Uusi kaurainnovaatio – Fazer rakentaa 40 miljoonan euron ksylitolitehtaan Lahteen. <https://www.fazergroup.com/fi/medialle/uutiset/uusi-kaurainnovaatio--fazer-rakentaa-40-miljoonan-euron-ksylitolitehtaan-lahteen/>
- Gasmi Benahmed, A., Gasmi, A., Arshad, M., Shanaida, M., Lysiuk, R., Peana, M., Pshyk-Titko, I., Adamiv, S., Shanaida, Y., & Bjørklund, G. (2020). Health benefits of xylitol. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 104(17), 7225–7237. <https://doi.org/10.1007/s00253-020-10708-7>
- Grembecka, M. (2015). Sugar alcohols—their role in the modern world of sweeteners: A review. *European Food Research and Technology*, 241(1), 1–14. <https://doi.org/10.1007/s00217-015-2437-7>

- Heikkilä, H., Nurmi, J., Rahkila, L. ja Töyrylä, M. (2000). Menetelmä ksylitolin valmistamiseksi ksyloosia sisältävistä seoksista (FI 106265 B). Suomen Xyrofin Oy, Kotka, Suomi.
<https://patents.google.com/patent/FI106265B/fi>
- Howard, R. L., Abotsi, E. L. J. R., Van Rensburg, E. J., & Howard, S. (2003). Lignocellulose biotechnology: issues of bioconversion and enzyme production. *African Journal of biotechnology*, 2(12), 602–619.
- Hänninen, H., Karppinen, M., Leskelä, M., & Pohjakallio, M. (2018). *Tekniikan kemia* (14., uudistettu painos.). Edita.
- Isikgor, F. H., & Becer, C. R. (2015). Lignocellulosic biomass: A sustainable platform for the production of bio-based chemicals and polymers. *Polymer Chemistry*, 6(25), 4497–4559.
<https://doi.org/10.1039/C5PY00263J>
- Konttila, S. (2021). *Monosakkaridien derivatisointi ja analysointi kaasukromatografialla*. [kandidaatintutkielma, Oulun yliopisto]. <http://urn.fi/URN:NBN:fi:oulu-202107018767>
- Loqué, D., Scheller, H. V., & Pauly, M. (2015). Engineering of plant cell walls for enhanced biofuel production. *Current Opinion in Plant Biology*, 25, 151–161.
<https://doi.org/10.1016/j.pbi.2015.05.018>
- Measurlabs (n.d.). *ICP-OES, Analyysin perusteet ja käyttötarkoitukset*. Measurlabs. Noudettu 14. huhtikuuta 2023, osoitteesta <https://measurlabs.com/fi/menetelmat/icp-oes-analyysi/>
- Mikkola, J., Sjöholm, R., Salmi, T., & Mäki-Arvela, P. (1999). Xylose hydrogenation: Kinetic and NMR studies of the reaction mechanisms. *Catalysis today*, 48(1), 73–81.
[https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(98\)00360-5](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(98)00360-5)
- Murzin, D., Duque, A., Arve, K., Sifontes, V., Aho, A., Eränen, K. ja Salmi, T. (2016). Catalytic hydrogenation of sugars. Teoksessa D. Murzin ja O. Simakova (toim.), *Biomass sugars for non-fuel applications* (ss. 89–128). Royal Society of Chemistry.
- Nursten, H. E. (2007). *The Maillard Reaction: Chemistry, Biochemistry and Implications*. Royal Society of Chemistry.

- NIST. (n.d.). *Xylose*. National Institute of Standards and Technology.
<https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C58866&Units=SI>
- Nummenmaa, L., Holopainen, M., Pulkkinen, P., & Kimpimäki, K. (2014). *Tilastollisten menetelmien perusteet*. Sanoma Pro.
- Pauly, M., & Keegstra, K. (2008). Cell-wall carbohydrates and their modification as a resource for biofuels. *The Plant Journal*, 54(4), 559–568. <https://doi.org/10.1111/j.1365-313X.2008.03463.x>
- Rogowski, A., Baslé, A., Farinas, C. S., Solovyova, A., Mortimer, J. C., Dupree, P., Gilbert, H. J., & Bolam, D. N. (2014). Evidence that gh115 α -glucuronidase activity, which is required to degrade plant biomass, is dependent on conformational flexibility. [kuva]. *Journal of Biological Chemistry*, 289(1), 53–64. <https://doi.org/10.1074/jbc.M113.525295>
- Ruokavirasto. (n.d.). *E967 - Ksylitoli*. <https://www.ruokavirasto.fi/elintarvikkeet/ohjeita-kuluttajille/e-kooditlisaaineet/e-koodit/e967/>
- Saha, B. C. (2003). Hemicellulose bioconversion. *Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology*, 30(5), 279–291. <https://doi.org/10.1007/s10295-003-0049-x>
- Schmitz, E., Nordberg Karlsson, E., & Adlercreutz, P. (2020). Warming weather changes the chemical composition of oat hulls. *Plant Biology*, 22(6), 1086–1091.
<https://doi.org/10.1111/plb.13171>
- Sharma, A. (2014). Production of xylitol by catalytic hydrogenation of xylose. *The Pharma Innovation*, 2(12). t www.thepharmajournal.com
- TEPA-termipankki. (n.d.-a). *Hydraus*. <https://termipankki.fi/tepa/fi/haku/hydraus>
- TEPA-termipankki. (n.d.-b). *Konversio*. <https://termipankki.fi/tepa/fi/haku/konversio>
- Tieteen termipankki. (n.d.-a). *Ympäristötieteet: hydrolyysi*.
<https://tieteentermipankki.fi/wiki/Ymp%C3%A4rist%C3%B6tieteet:hydrolyysi>
- Tieteen termipankki. (n.d.-b). *Mikrobiologia: lignoselluloosa*.
<https://tieteentermipankki.fi/wiki/Mikrobiologia:lignoselluloosa>

Umai, D., Kayalvizhi, R., Kumar, V., & Jacob, S. (2022). Xylitol: Bioproduction and applications-a review. *Frontiers in Sustainability*, 3, 826190.

<https://doi.org/10.3389/frsus.2022.826190>

Winkelhausen, E., & Kuzmanova, S. (1998). Microbial conversion of d-xylose to xylitol.

Journal of Fermentation and Bioengineering, 86(1), 1–14. [https://doi.org/10.1016/S0922-338X\(98\)80026-3](https://doi.org/10.1016/S0922-338X(98)80026-3)

Wired Chemist. (n.d). *Solubilities of Gases in Water at 293 K*.

<https://www.wiredchemist.com/chemistry/data/solubility-data>

Zacharis, C. (2012). Xylitol. Teoksessa K. O'Donnell & M. Kearsley (toim.), *Sweeteners and Sugar Alternatives in Food Technology* (ss. 347–377). Wiley-Blackwell.

Liite 1: Esimerkki reaktionaikaisesta näytesarjasta

Näytteen nro.	Reaktion kesto näytteenotto hetkellä (min)	Lämpötila (°C)	Paine (bar)
1			
2			
3			
4			
5			
6			
7			

Liite 2: Opinnäytetyön aineistonhallintasuunnitelma

Tutkimusaineiston tallennus ja säilytys

Tallennan opinnäytetyöni ja siihen liittyvät muut omat tiedostoni suojattuna tietokoneelleni ja lisäksi ulkoiselle kovalevyllä. Työn aikana kerättävä prosessinseurantadata ja laboratorioanalyysien tulokset jaetaan minulle toimeksiantajan määrittelemällä tavalla sähköisesti. Tiedostot jaetaan luottamuksellisen linkin kautta, johon kirjautumiseen vaaditaan kirjautumiskoodi. Pääsy jaettuun kansioon on toimeksiantajalla ja minulla. Työn päätteeksi tallennan kaikki tarvittavat tiedostot minulle jaettuun verkkokansioon.

Henkilötietojen ja arkaluonteisten tietojen käsittely

Työssä käsiteltävät, salassa pidettävät tuotannolliset yksityiskohdat esitetään vain toimeksiantajan määrittelemällä ja hyväksymällä tasolla. Toimeksiantajan työtä varten luovuttamat tiedot ja aikaisemmin tuotannosta kerätty data, jota voidaan hyödyntää työssä, jaetaan toimeksiantajan määrittelemällä tavalla sähköisesti opiskelijalle.

Sitoudun siihen, että en paljasta näitä tietoja kolmansille osapuolille taikka hyödynnä niitä itse muussa tarkoituksessa kuin toimeksiantajan kanssa sovitun opinnäytetyön taustatietona, ellei toimeksiantaja anna erikseen lupaa tietojen julkistamiseen. Salassa pidettäviä, yksityiskohtaisia prosessiin liittyviä prosessiparametreja ja analyysituloksia käsitellään opinnäytetyössäni ilman tarkkoja tunnistetietoja eikä alkuperäisiä lukuja esitetä työssä. Kaikki mahdollinen toimeksiantajan luovuttama materiaali palautetaan työn päätteeksi toimeksiantajalle. Kaikki opiskelijan mahdollisesti tallentama arkaluontoinen, salassa pidettäväksi katsottava materiaali hävitetään varmuuskopioinnin jälkeen asianmukaisesti ja turvallisesti. Työssä ei käsitellä henkilötietoja.

Opinnäytetyöaineiston omistajuus

Työssä kerätyn aineiston ja tulokset omistaa toimeksiantaja ja toimeksiantajalla on oikeus hyödyntää opinnäytetyötä ja sen tuloksia toiminnassaan. Toimitan aineiston täydessä laajuudessaan työn päätteeksi toimeksiantajalle.

Opinnäytetyöaineiston jatkokäyttö työn valmistumisen jälkeen

Opinnäytetyöaineisto on kirjallisen sopimuksen mukaisesti kokonaisuudessaan toimeksiantajan käytettävissä työn valmistumisen jälkeen. Minulla on viiden (5) vuoden salassapitovelvollisuus opinnäytetyön hyväksymisen jälkeen.