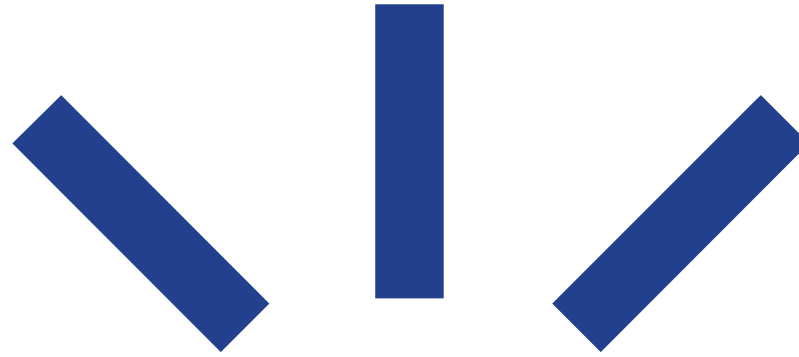




LIGNIINISTÄ UUSIA BIOTUOTTEITA

Biotalouden sivuvirrat Kainuussa – jalostus, tuotteet ja mittaukset -seminaari,
3.12.2021

Henrikki Liimatainen
Kuitu- ja partikkelitekniikka
Oulun yliopisto



Kuitu- ja partikkelitekniikan tutkimusyksikkö





Nanorakenteiset lignoselluloosamateriaalit

- Selluloosa, nanoselluloosa, ligniini, kitiini, kitosaani...
- Hybridimateriaalit (lignoselluloosa + X)
- Syväeutektiset liuottimet lignoselluloosien käsittelyssä
 - Uudet biojalostuskonseptit
 - Fraktiointi
- Uudet lignoselluloosan sovellukset
 - Tekniset sovellukset
 - Pakkaukset
 - Filamentit/tekstiilikuidut
 - Vaahdot, hydrogeelit jne.
 - Ympäristösovellukset
 - Vihreä elektroniikka/ICT
 - Biolääketiede



Sisältö



1. Ligniinin paikallinen jalostus uusiksi biotuotteiksi
2. Ligniini biotuotteiden raaka-aineena
3. Uusi menetelmä hydrolyysiligniinin esikäsittelyyn
4. Ligniini puutuotteiden liima-aineena

LIGNIININ PAIKALLINEN JALOSTUS UUSIKSI BIOTUOTTEIKSI



Ligniinisivujakeiden mahdollisuudet



- Ligniinisivujakeita syntyy merkittävästi eri biojalostuskonseptien yhteydessä
 - Selluloosan valmistus (Kraft, sulfiitti, organosolv), bioetanolin valmistus (hydrolyysiligniini)
 - Ominaisuudet riippuvat voimakkaasti prosessoinnista, raaka-aineista jne.
- Kainuussa ligniinijakeita syntyy mm. St1:n bioetanolilaitoksessa, tulevaisuudessa mm. KaiCell Fibersin biotuotetehtaalla
- Kainuussa on vahva puutuoteteollisuus, joka voisi hyödyntää ligniiniä mm. liimoihin
 - ➔ *Vahvat teknis-taloudelliset perusteet paikallisten ligniinijakeiden jalostukselle*



TELI -hanke: Teollisuuden sivuvirroista syntyvän ligniinin liukoisuuden parantaminen ja sen hyötykäyttömahdollisuudet uusissa applikaatioissa



TELI- hankkeen (2020-2021) tavoite:

- Kehittää ja parantaa Kainuussa syntyvien ligniinijakeiden soveltuvuutta maali- ja liimateollisuuden raaka-aineeksi.
 - Hydrolyysiligniinin liukoisuus ja reaktiivisuus

Hankkeen toteutus:

- Oulun yliopisto:
 - Mittaustekniikan yksikkö MITY (koordinaattori)
 - Kuitu - ja partikkelitekniikan tutkimusyksikkö
- Rahoittaja: Kainuun liitto / EAKR

Jatkotoimet:

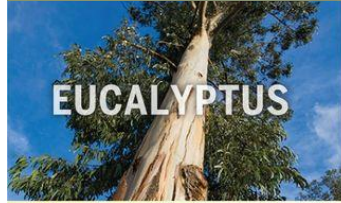
- Hankkeessa kehitetyn ligniinin esikäsittelymenetelmän hyödyntäminen liimasovelluksiin jne.
- Laajempi tutkimuskokonaisuus, jossa yrityksillä on keskeinen rooli.

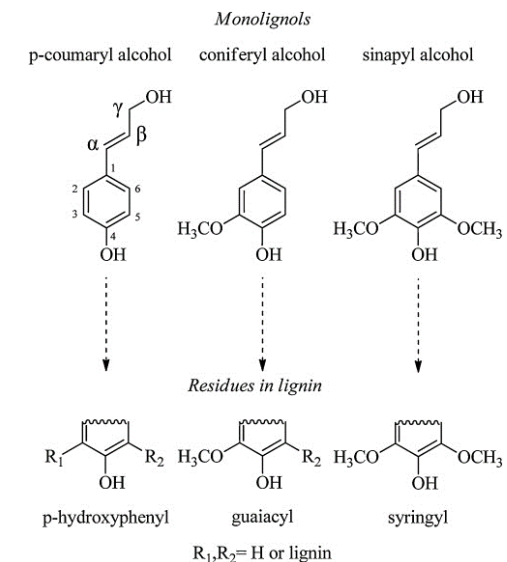
LIGNIINI BIOTUOTTEIDEN RAAKA-AINEENA



Ligniini raaka-aineena

- Ligniini on erittäin yleinen biopolymeeri, sen osuus puun kokonaismassasta on 20-30%
- Ligniini on luonnon runsain biopohjaisten aromaattisten yhdisteiden raaka-ainelähde
- Ligniinillä voidaan korvata useita fossiilisia raaka-aineita, joita käytetään mm. maalien ja liimojen valmistuksessa

Plant resource	% Hemicellulose	% Cellulose	% Lignin
 EUCALYPTUS	24-28	39-46	29-32
 PINE	23	46	28





Ligniinin ominaisuudet

- Eri lähtöaineista ja teollisissa prosesseissa syntyvän ligniinin ominaisuudet ovat erilaisia, ja ligniinin jatkohyödyntäminen vaatii sen ominaisuuksiin sopivaa prosessointia

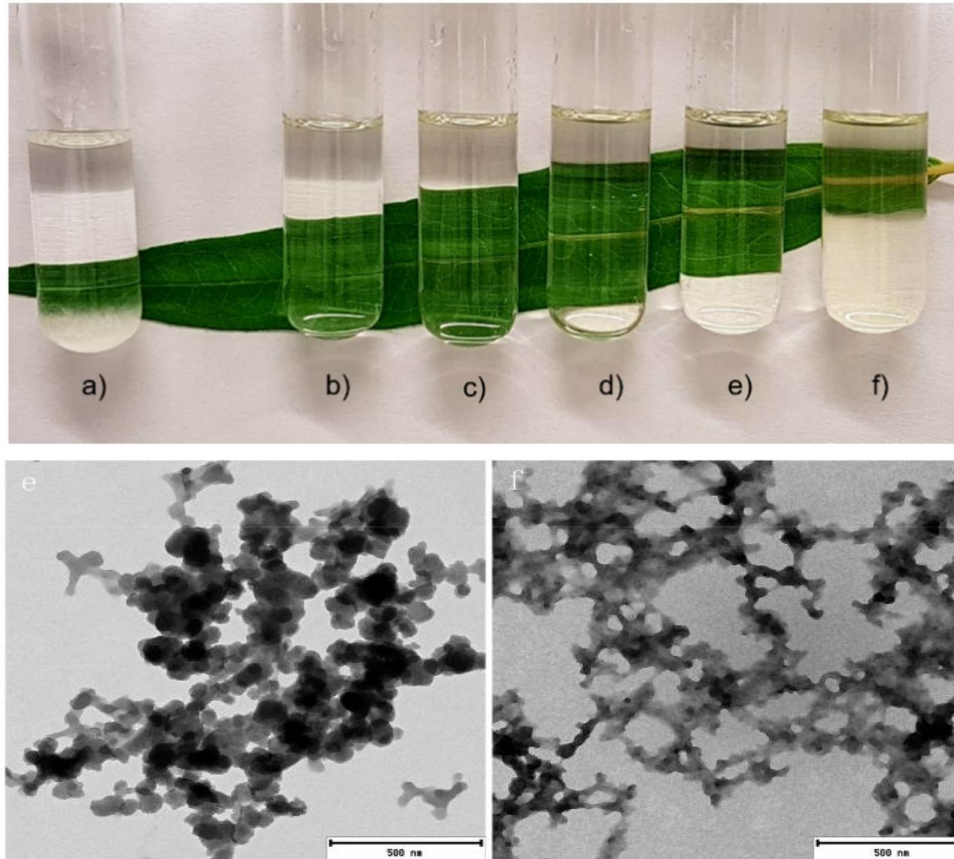
Lignin type	Sulfur-lignins		Sulfur-free lignins	
	Kraft	Lignosulfonate	Soda	Organosolv
Aspect				
Raw materials	Softwood Hardwood	Softwood Hardwood	Annual plants	Softwood Hardwood Annual plants
Solubility	Alkali Organic solvents	Water	Alkali	Wide range of organic solvents
Number-average molar mass (M_n – g mol ⁻¹)	1000–3000	15,000–50,000	800–3000	500–5000
Polydispersity	2.5–3.5	6–8	2.5–3.5	1.5–2.5
T_g (°C)	140–150	130	140	90–110

<https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2013.11.004>

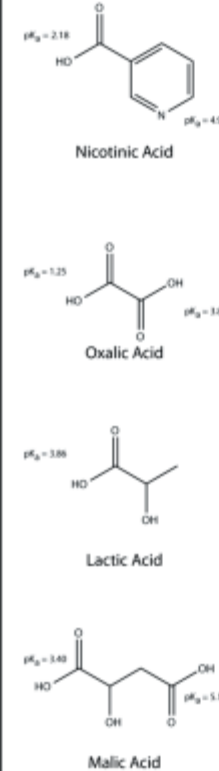
UUSI MENETELMÄ HYDROLYYSILIGNIININ ESIKÄSITTELYYN



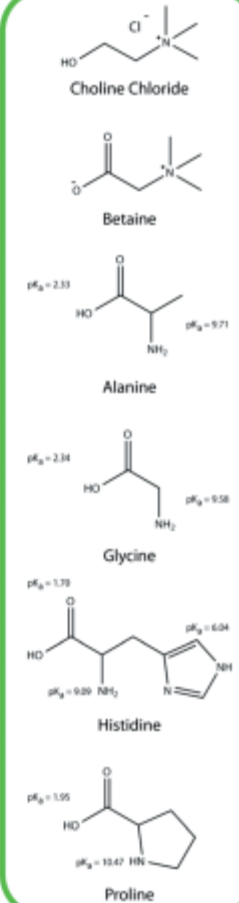
Vihreät liuottimet ligniinin esikäsittelyssä



Hydrogen Bond Donors



Hydrogen Bond Acceptors



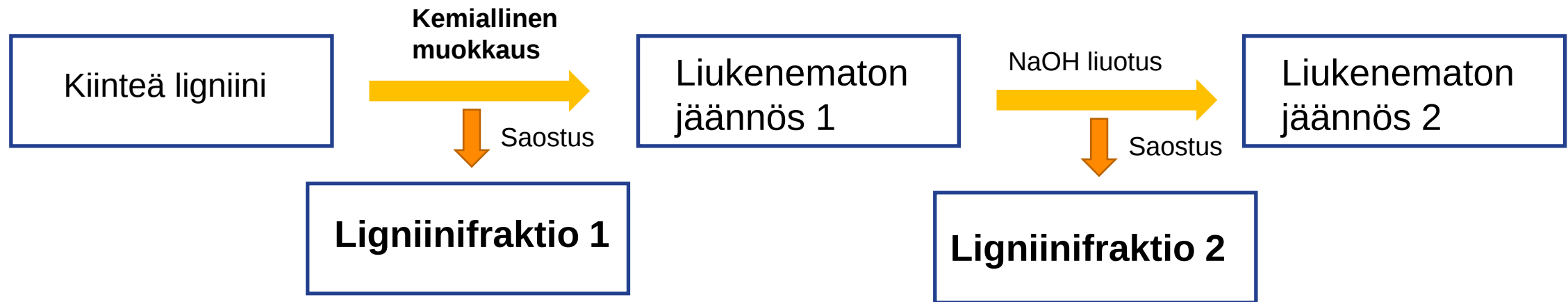


Uusi menetelmä hydrolyysiligniinin esikäsittelyyn



- Hydrolyysiligniini on erittäin niukkaliukoinen ja sen hyödyntäminen sellaisenaan biotuotteissa on hankalaa
 - Liukoisuuden ja reaktiivisuuden parantaminen
 - Ligniinin kemiallisen rakenteen muokkaaminen ja fraktiointi liukoisiin jakeisiin
 - Lähtökohta: Referenssi NaOH-käsittely liuotti vain ~16% hydrolyysiligniiniä

Uusi menetelmä hydrolyysiligniinin esikäsittelyyn



- **Saavutettiin korkea hydrolyysiligniinin kokonaisliukoisuus, n. 80%**
- **Esikäsittelymenetelmän ja jatkotuotteiden kehitykseen tähtäävä hankesuunnittelu käynnissä (Oulun yliopisto, yritykset jne.)**

LIGNIINI PUUTUOTTEIDEN LIIMA-AINEENA



Liimojen vaatimukset



Puutuoteteollisuudessa hyödynnetään pääasiassa synteettisiä liima-aineita, jotka perustuvat uusiutumattomiin raaka-aineisiin:

- Urea-formaldehydihartsit (UF)
- Fenoli-formaldehydihartsit (PF)
- Melamiini-formaldehydihartsit (MF)
- Polymeerinen metyleeni difenyyli di-isosyanaatti (pMDI) ja polyuretaani (PU) hartsit

Vaatimuksia:

- Lujuus > puumatriisin lujuus
- Reologiset ominaisuudet
- Nopea kovettuminen ja kuivuminen
- Lämmön- ja kosteudenkestävyys



Bioraaka-aineet liimoina



<https://doi.org/10.3389/fchem.2019.00565>

https://www.fpl.fs.fed.us/documnts/pdf2016/fpl_2016_frihart001.pdf

Ligniini

- Fenolin osittainen korvaaminen fenoli-formaldehydi (PF) hartsiliimoissa
 - Jopa 40% pitoisuudet mahdollisia
- Polyolien korvaaja polyuretaaniliimoissa
- Ligniinin hyödyntämisen ongelmat liimoissa
 - Reaktiivisuus
 - Molekyylikokojakauma (Mw)
 - Kustannusten hallinta

Proteiinit

- Soijaproteiinin käyttö ligniinin kanssa PF liimoissa

Tanniinit

- Reaktiivisia aromaattisia ryhmiä, jolloin ei tarvitse käyttää formaldehydiä

Kasviöljyt



Kiitos!

henrikki.liimatainen@oulu.fi

Kuitu- ja partikkelitekniikan tutkimusyksikkö
Oulun yliopisto



**BUSINESS
FINLAND**

