

Jonny Knaapi

PYROLYYSIÖLJYN KEMIKAALIT JA JALOSTUS POLTTONESTEIKSI VETYKÄSITTELYLLÄ

Kemian ja biotekniikan laboratorio
Kandidaatintyö
Toukokuu 2019

TIIVISTELMÄ

Jonny Knaapi: Pyrolyysiöljyn kemikaalit ja jalostus polttonesteiksi vetykäsittelyllä
Kandidaatintyö
Tampereen yliopisto
Ympäristö- ja energiatekniikan tutkinto-ohjelma
Pääaine: Energia- ja prosessitekniikka
Toukokuu 2019

Kandidaatintyön tarkoituksena on perehtyä bioöljyn jalostukseen polttonesteiksi. Pyrolyysimenetelmien yhteydessä tarkastellaan katalyyttistä pyrolyysiä. Bioöljyn jatkojalostusmenetelmistä tarkastellaan vetykäsittelyä.

Tämä kandidaatintyö on tehty kirjallisuusselvityksenä. Lähdemateriaalina on käytetty pääasiallisesti englanninkielisiä alan uusimpia tutkimusraportteja. Bioöljyn koostumuksen vaikuttavia tekijöitä käydään läpi ja perehdytään zeoliittien asemaan bioöljyn jalostusprosessissa.

Kemikaalit osiossa perehdytään bioöljystä saatavien kemikaalien mahdollisiin käyttökohteisiin. Biomassan koostumus ja sen vaikutus tuotettuun bioöljyyn on myös tarkastelun kohteena. Vetykäsittelyn osalta käydään läpi eri katalyyttien vaikutuksia tuotetun polttonesteen yhdisteisiin, saantoon ja vedyn kulutukseen.

Työn tarkoituksena tuoda esille biopolttonesteiden jalostusprosessin vaiheet. Tämän prosessin kannalta oleelliset tekijät ja ongelmakohdat. Työn lopussa kootaan yhteen käsitellyt asiat ja luodaan katsaus jatkotutkimuksen tarpeisiin.

SISÄLLYSLUETTELO

1. JOHDANTO	1
2. PYROLYYSI	2
2.1 Pyrolyysin jaottelu	2
2.2 Pyrolyysi teollisuudessa	3
2.3 Katalyyttinen pyrolyysi	4
3. PYROLYYSIÖLJYN KEMIKAALIT	7
3.1 Biomassan koostumus	7
3.2 Pyrolyysiöljyn koostumus	8
3.3 Hartsihapot	10
4. BIOÖLJYN VETYKÄSITTELY	12
4.1 Vetykäsittelyn reaktiot	12
4.2 Vetykäsittelyn olosuhteet ja katalyytit	13
4.3 Vetykäsittelyn vaikutukset	16
5. YHTEENVETO	20
LÄHTEET	23

LYHENTEET JA MERKINNÄT

Katalyyttinen pyrolyysi	KP
Katalyytin ja biomassan suhde	K/B
Hydrodeoxygenation	HDO
Pacific North National Laboratory	PNNL

1. JOHDANTO

Metsistä saatavien hyödykkeiden hyödyntäminen on aina ollut osa Suomen talousrakennetta. Aluksi puuta on hyödynnetty suoraan polttopuuna ja sitä on hyödynnetty rakennusmateriaalina huonekaluihin ja rakennuksiin. Teollistumisen myötä puusta saatiin aluksi vientituote raakamateriaalina ja sahatavarana. Seuraavana kehitysaskelena toimi puunjalostus selluksi, paperiksi ja pahviksi. Tähän kehityskaareen jatkumoa tuo nyt puun hyödyntäminen raaka-aineena polttonesteiden tuottamiseen liikenteen tarpeisiin.

Biomassasta tuotettujen polttonesteiden valmistusta on tutkittu jo muutaman vuosikymmen ajan. Biomassasta jalostetuiden polttonesteiden mielenkiintoa lisää se, että ne ovat tällä hetkellä ainoita uusiutuvasta energianlähteestä valmistettuja polttoaineita.[1] Tässä kirjallisuusselvityksessä selvitetään pyrolyysiöljyn saantoon ja koostumukseen vaikuttavia tekijöitä. Toinen tutkinnankohde on vetykäsittelyn vaikutukset pyrolyysiöljyn koostumukseen.

Luvussa 2 käydään läpi nopea pyrolyysi -menetelmä ja katalyyttinen pyrolyysi. Luvussa 3 perehdytään puuperäisen biomassan yhdisteisiin, pyrolyysiöljyn koostumukseen ja hartsihappoihin. Luvussa 4 käydään läpi vetykäsittely pyrolyysiöljyn jalostusmenetelmänä polttonesteiksi ja niiden vertailu jo käytössä oleviin polttoaineisiin.

2. PYROLYYSI

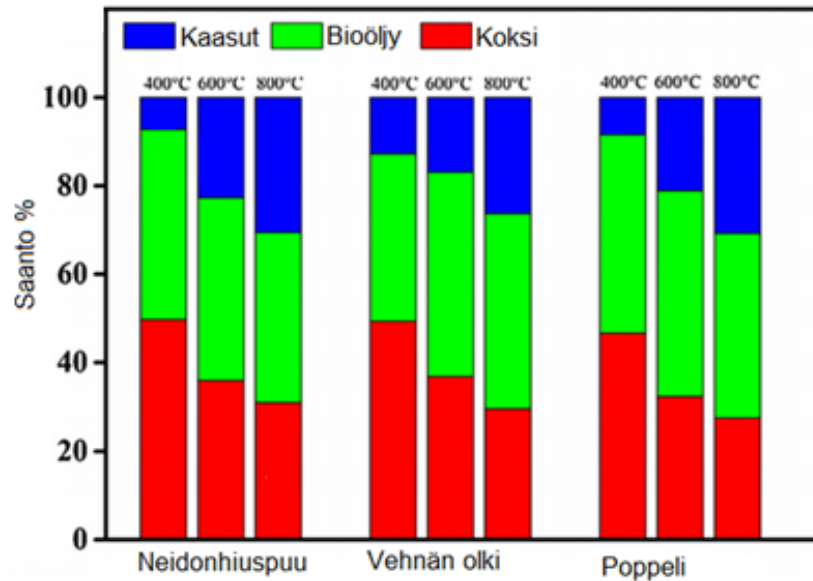
2.1 Pyrolyysin jaottelu

Pyrolyysiä voidaan soveltaa niin uusiutuvista kuin uusiutumattomista lähteistä saataviin raaka-aineisiin. Pyrolyysi on perusta kaikille termokemiallisille muutoksille, jotka tapahtuvat kuumentamalla mitä tahansa materiaalia hapettomissa olosuhteissa.[2] Pyrolysoinnin olosuhteita vertailemalla voidaan erottaa ainakin 5 olosuhteiltaan eroavaa pyrolysointi menetelmää, jotka on esitetty taulukossa 2.1[3;4].

Taulukko 2.1 Pyrolyysin jaottelu[4, katso 55].

Pyrolyysi menetelmä	Viipymäaika	Lämmitysnopeus	Loppulämpötila (°C)
Hidas	5–30 min	Hidas	600
Nopea	<2 s	Erittäin nopea	500
Flash	<1 s	Nopea	<650
Vakuumi	2–30 s	Keski nopea	400
Hydro	<10 s	Nopea	<500

Pyrolyysin yhteydessä syntyy kolmessa eri faasissa olevia tuotteita, joita ovat pyrolyysikaasut, pyrolyysiöljy tai bioöljy sekä hiiltynyt aines koksi[5]. Pyrolyysiöljylle on tunnusomaista tummanruskea väri, viskoosinen nestemäinen koostumus[6], syövyttävyyys, korkea vesipitoisuus ja matala lämpöarvo[7]. Erityisen haitallisia ominaisuuksia näistä ovat korkea vesipitoisuus ja syövyttävyyys. Haitalliset ominaisuudet johtuvat korkeasta happipitoisuudesta.[7] Nopean pyrolyysin olosuhteilla teoreettinen raakabioöljyn saanto voi olla 70 wt%[3]. Wang et al. tutkimuksessa vertailtiin kolmen eri biomassan käyttäytymistä kolmessa eri lämpötilassa. Tutkimuksen mukaan jos lämpötila viedään yli 600 °C:n bioöljyn saanto vähenee ja pyrolyysikaasujen lisääntyä, mikä ilmenee kuvassa 2.1[6].



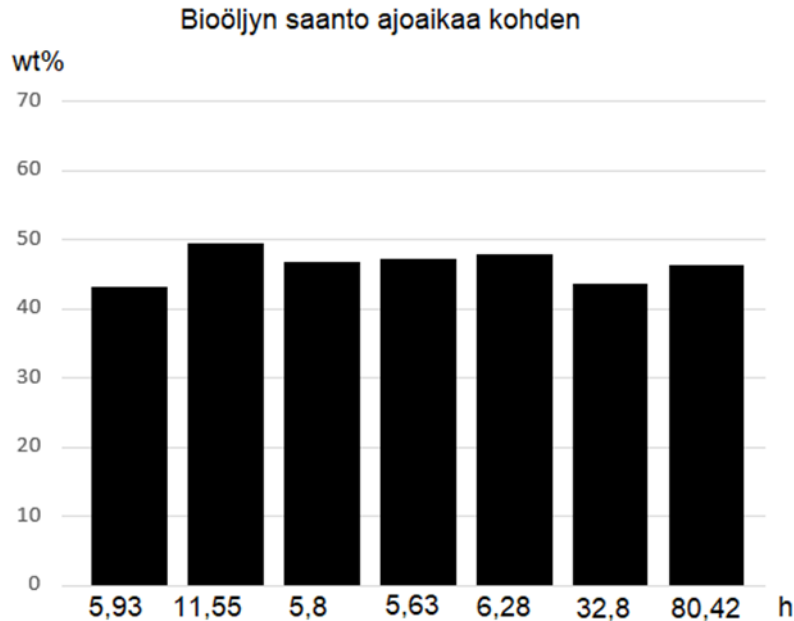
Kuva 2.1 Pyrolyysissä tuotetun bioöljyn, pyrolyysikaasun ja koksen riippuvuus lämpötilasta. Muokattu lähteestä [6].

Nopea pyrolyysi toteutetaan tyypillisesti 400–600 °C:n välissä ja hapettomissa olosuhteissa[1;5;6;8]. Kuumennettava biomassa viedään tältä lämpötilaväliltä valitulle lämpötilalle erittäin nopeasti 1000–10000 °C/s lämmitysnopeudella[9, s. 72–73]. Biomassa viipymäaika valitussa lämpötilassa on 1–2 s[8]. Nopean pyrolyysin kuumennusnopeuksilla, lämpötilalla ja viipymäajalla pyritään maksimoimaan bioöljyn saanto. Bioöljyn monista tuotantomenetelmistä nopea pyrolyysi on taloudellisesti tehokas menetelmän biomassan muuntamiseen bioöljyksi[6, s. 3].

2.2 Pyrolyysi teollisuudessa

Joensuun kaukolämpövoimalaitos on hyvä esimerkki teollisen tason kaupallisesta sovelluksesta Suomessa, missä hyödynnetään pyrolyysia. Kyseiseen laitokseen on integroitu nopea pyrolyysi -menetelmää hyödyntävä bioöljyn tuotantalaitos, joka käyttää raaka-ainelähteenä kotimaista puuperäistä biomassaa. Vuonna 2013 samankaltaista laitosta ei ollut toteutettu muualla maailmassa.[10;11]

Kaupallisissa sovelluksissa teoreettista 70 wt% saantoa ei välttämättä saavuteta, kuten Kiinassa sijaitsevassa kaupallisen kokoluokan bioöljyntuotantalaitoksessa. Teoreettisesta saannosta jääminen ei kuitenkaan tässä tapauksessa estänyt kannattavuutta. Laitoksessa suoritettussa mittauksessa saavutettiin parhaimmillaan 53,2 wt% bioöljyn saanto, joka pysyi vakaana pitkilläkin ajoväleillä.[12]



Kuva 2.2 Kaupallisen tason pyrolyysiöljyn tuotantolaitoksen bioöljyn saannot testeittäin. Luotu lähteen [12] tiedoista.

Mittauksen ja tutkimuksen toteuttivat Cai et al., ja saantojen mittaamisen lisäksi tutkittiin myös saadun bioöljyn koostumuksia. Laitos toimi 1–3 t/h kapasiteetilla 550 °C:n lämpötilassa ja biomassana käytettiin riisin kuoria. Näytteitä kerättiin yhteensä 27, joista 7 on näkyvillä kuvassa 2.2.[12] Laitos on hyvä esimerkki maatalouden jättemateriaalin hyödyntämisestä pyrolyysiöljyn tuottamiseen.

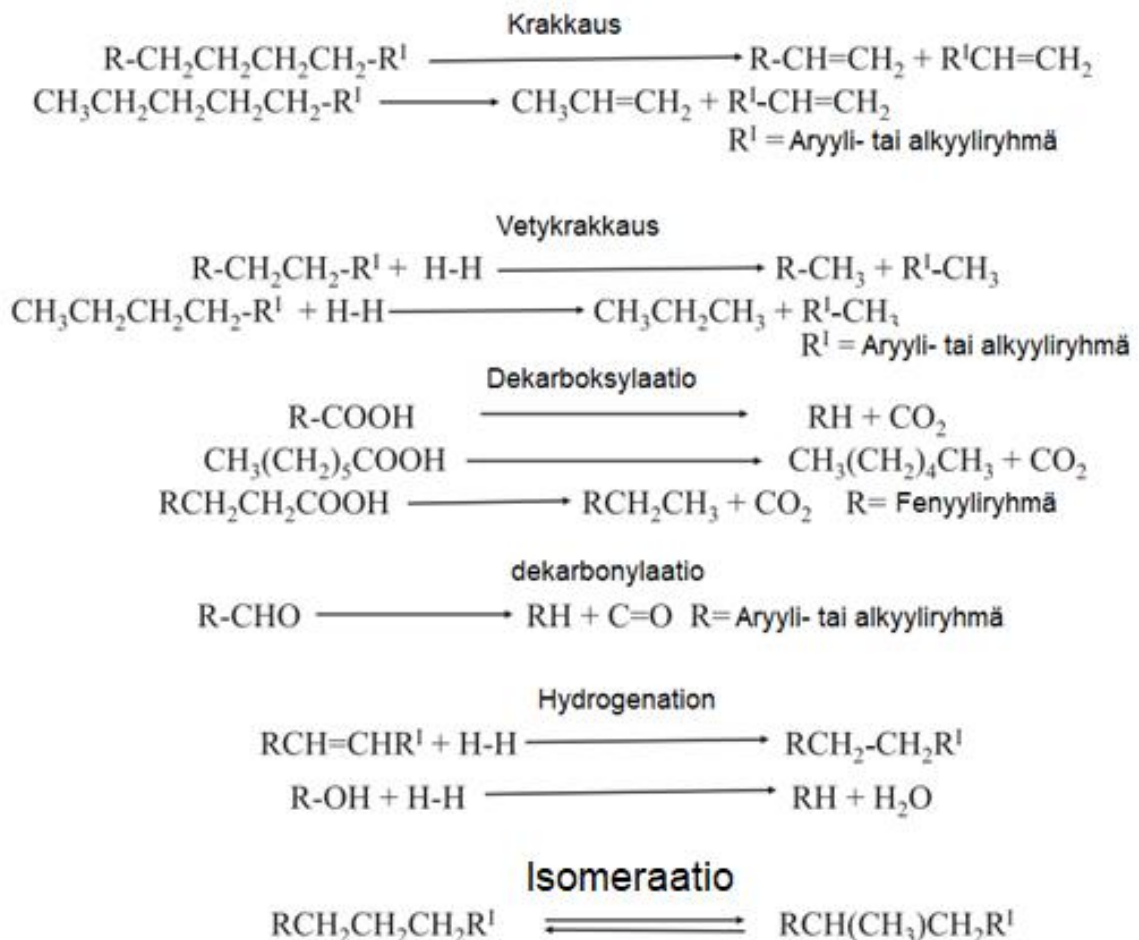
2.3 Katalyyttinen pyrolyysi

Katalyyttien avulla bioöljyn koostumusta parannetaan pyrolyysin yhteydessä. Katalyyttinen pyrolyysi (KP) voidaan toteuttaa joko in-situ tai ex-situ. In-situ KP:ssä katalyytti on läsnä biomassan kuumennuksessa.[13] Käytettäessä kiertoleijupetikattilaa tai kerrosleijupetikattilaa kiinteä katalyytti korvaa lämmönvaihtajan in-situ KP:ssä. KP voidaan suorittaa nopean pyrolyysin olosuhteissa.[1] Ex-situ KP:ssä katalyytti on läsnä pyrolysoinnin jälkeen pyrolyysikaasuissa[13].

Kuten luvussa 2.1 todettiin, bioöljyn huonoja puolia on korkea vesipitoisuus ja syövyttävyyys. Haitalliset puolet aiheutuvat korkeasta happipitoisuudesta. Katalyyttien avulla korkeaa happipitoisuutta voidaan alentaa, mikä parantaa bioöljyn laatua jo tuotantovaiheessa ilman jälkikäsitteilyä. Yleisiä katalyyttejä bioöljyn tuotannossa ovat metallioksidit ja zeoliitit[14;11, s.69-70]. Zeoliitteja käytetään myös yhdessä metallien

kanssa[15]. Katalyyttisen pyrolyysin reaktioita on havainnollistettu kuvassa 2.3, jossa ilmenee hapen poistuminen hiilidioksidin CO₂ ja veden H₂O muodossa.

Zeoliitit ovat hydratoituneita silikoalumiiniyhdisteitä. Ne ovat rakenteelta kiteisiä ja niissä esiintyy avoimia onteloita, jotka tekevät niistä huokoisia. Nämä ominaisuudet voivat vaikuttaa zeoliitin muotoselektiivisyyteen kemiallisissa reaktioissa. Ongelmallista katalyyttien käytössä on niiden deaktivoituminen. Muotoselektiivisyys perustuu zeoliittien eri suuruisiin onkalokokoihin.[14;1, s. 24]



Kuva 2.3 Katalyyttisen pyrolyysin reaktioita. Muokattu lähteestä [11].

Zeoliittien deaktivoitumisen pääasiallinen syy on kaksin muodostuminen sen pintaan [6, s. 29; 14, s. 4–5]. Toinen syy on Brønsted-happokohtien pilaantuminen. Lisäksi on havaittu yhteys zeoliitin happopitoisuuden ja kaksin muodostumisen välillä.[14, s. 4–5]

Yksi keino lisätä zeoliittien suorituskykyä on yhdistää niihin yhtä tai kahta metallia. Aktiivisuus paranee, koska metallit vähentävät kaksin muodustumista zeoliitin pintaan.[15] Toinen keino parantaa zeoliittien suorituskykyä on nostaa niiden

happopitoisia alueita alentamalla Si/Al suhdetta, mikä lisää aromaattisten yhdisteiden muodostumista[14, s. 4–5]. Kolmas keino zeoliittien suorituskyvyn parantamiseksi on vähentää niiden deaktivoitumista toteuttamalla pyrolysointi kiertoileijupetikattilassa, jossa lämmönvaihtajana on kiinteä katalyytti.

KP voidaan optimoida muuttamalla katalyytin ja biomassan suhdetta (K/B). Paasikallion et al. tutkimuksessa käytettiin HZSM-5 katalyyttinä ja tutkinnan kohteena oli katalyytin ja biomassan suhteen vaikutus bioöljyn laatuun. K/B nosto 11:sta 21:een laski kosteutta bioöljyssä. Myös hapen osuus laski suhteessa hiileen ja nosti korkeampaa lämpöarvoa 32,3:sta MJ/kg 34,4:ään MJ/kg. Hiilimonoksidia CO muodostui pyrolyysikaasuihin, mikä indikoi hapen poistumista bioöljystä.[16]

3. PYROLYYSIÖLJYN KEMIKAALIT

Biomassan ja siitä tuotetun bioöljyn koostumus vaihtelee käytetyn raaka-ainelähteen mukaan. Vaihtelevuuden vuoksi tässä luvussa perehdytään pääasiallisesti puuperäisen biomassan ja siitä tehdyn bioöljyn koostumukseen.

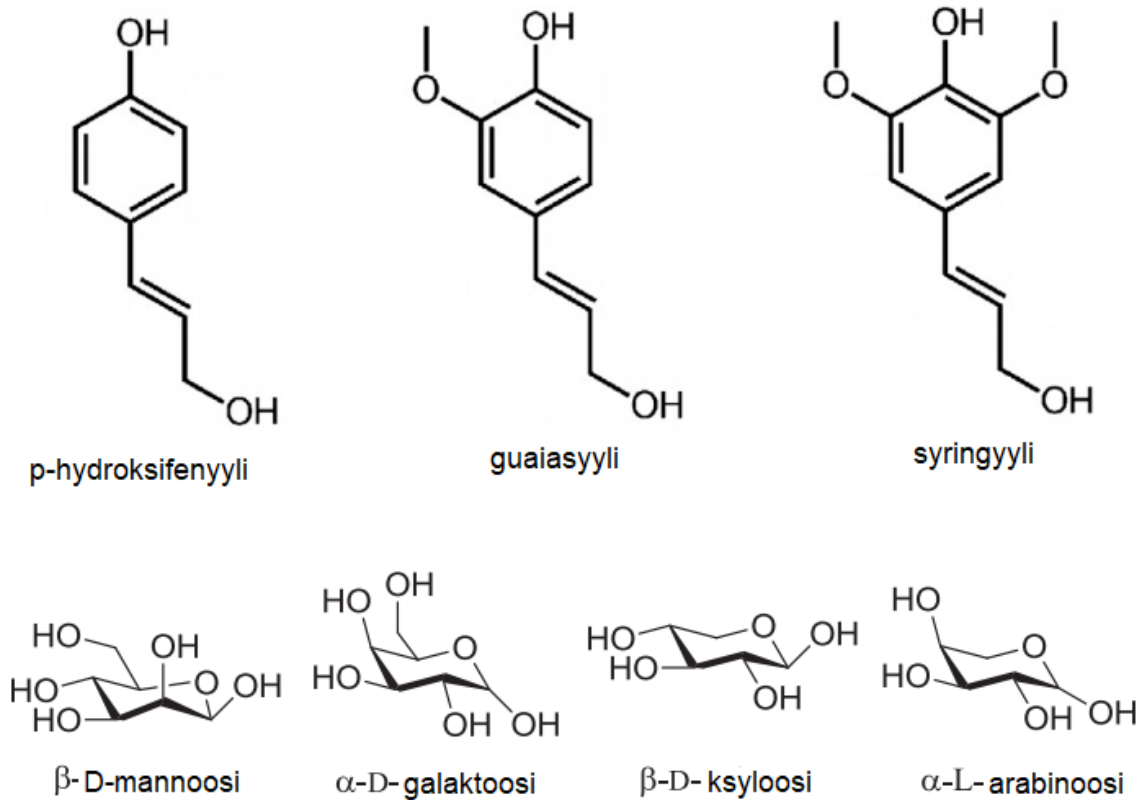
3.1 Biomassan koostumus

Havupuiden ja jalopuiden pääkomponentteja ovat selluloosa, hemiselluloosa ja ligniini[17;18]. Lisäksi ne sisältävät uuteaineita[17] ja pieniä määriä typpeä, rikkiä, natriumia, kaliumia ja klooria[19, s. 206]. Uuteaineisiin kuuluu muun muassa hartsihapot, joita voidaan hyödyntää esimerkiksi liimoissa, painoväreissä ja lakoissa[5]. Komponenttien jakaumassa ei ole puulajien välillä suuria eroja, mutta ligniinin määrä on keskimääräisesti 4,5 % suurempi pehmeissä puulajeissa eli havupuissa kuin kovissa puulajeissa eli jalopuissa. Komponenttien osuudet tarkemmin taulukossa 3.1.[17]

Taulukko 3.1 Puulajien komponentti jakaumia[17].

Ryhmä	Jalopuut %	Havupuut %
Hemiselluloosa	43	38,5
Selluloosa	30	30
Ligniini	24	28,5
Uuteaineet	2,5	2,5
Muut	0,5	0,5

Ligniinissä on useita happea sisältäviä funktionaalisia ryhmiä. Ligniinin eri rakenneyksiköitä, jotka ovat nähtävillä kuvassa 3.1, on p-hydroksifenyyli, guaiasyyli ja syringyyli. Metoksyyli-, hydroksyyli-, karbonyyli-, ja karboksyyli-ryhmät ovat ligniinin happea sisältäviä funktionaalisia ryhmiä, jotka vaikuttavat ligniinin aktiivisuuteen. Pyrolysoinnissa ligniinit, joissa on korkea metoksyyliryhmä konsentraatio tuottavat vähemmän koksia.[11, s. 40]



Kuva 3.1 Ligniinin ja hemiselluloosan rakenneyksiköitä.

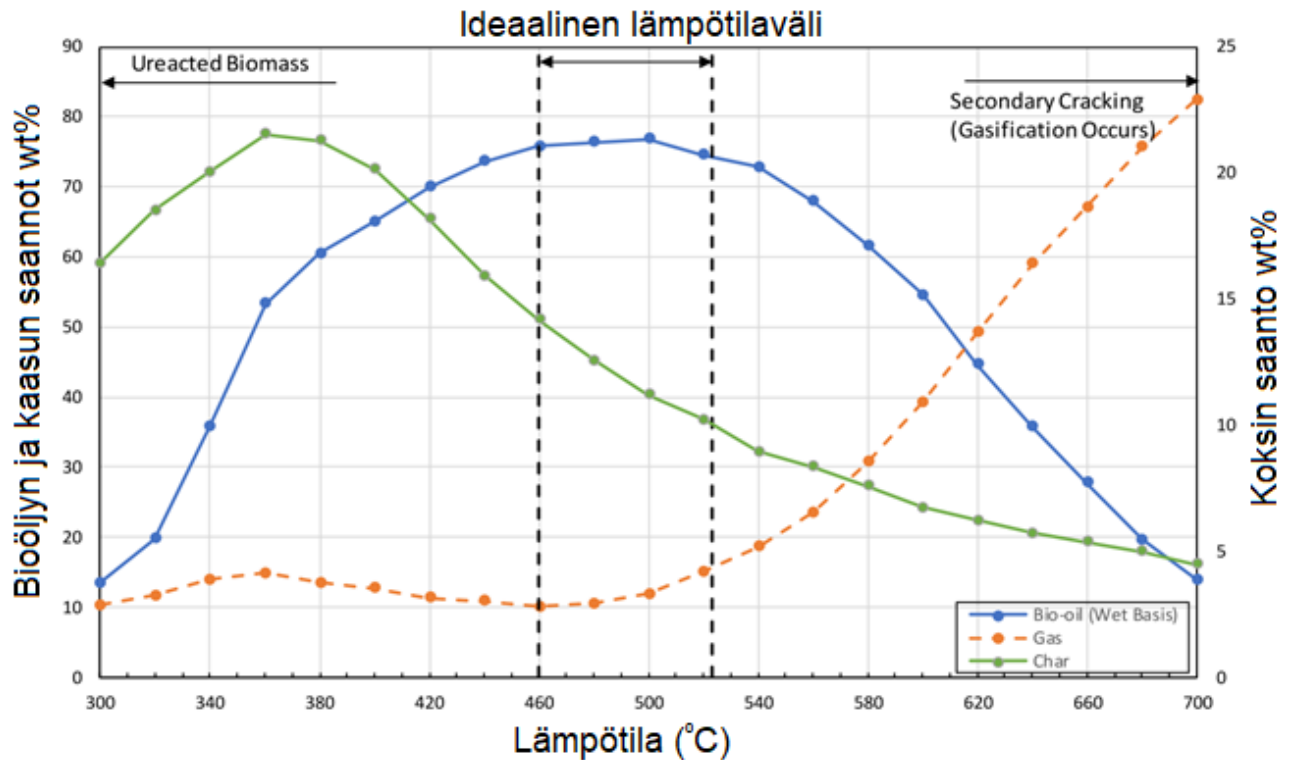
Muokattu lähteestä [11 s. 37–38].

Hemiselluloosanrakenteessa esiintyy heksooseja, pentooseja ja sakkarideja sekä joitakin uronihappoja. Pentooseihin lukeutuu ksyloosi ja arinoosi, jotka on kuvattu kuvassa 3.1. Heksooseihin lukeutuu mannoosi ja galaktoosi, jotka on kuvattu kuvassa 3.1. Ksyloosia, arabinoosia, mannoosia ja galaktoosia pyrolysoitaessa päätuotteina on furaaneja, ketoneja ja anhydrosokereita. Furaaneihin muodostuu eniten furfuraalia.[11, s. 38]

3.2 Pyrolyysiöljyn koostumus

Kuten luvussa kaksi todettiin, pyrolysoinnille valitut lämpötilat, viipymääajat, mahdolliset katalyytit ja käytettävä biomassa vaikuttavat bioöljyn, pyrolyysikaasujen ja koxsin saantoihin. Samat tekijät vaikuttavat myös bioöljyn koostumukseen. Näin ollen on mahdotonta määrittää yhtäpitävää koostumusta kaikille pyrolyysiöljyille, mutta kaikille pyrolyysiöljyille löytyy yhteneväisiä piirteitä.

Lämpötilan vaikutuksia eri faasien saantoihin on havainnollistettu kuvassa 3.2. Kuvan 3.2 data on generoitu Miller Bellan mekanismilla. Kuvassa 3.2 on nopean pyrolyysin teoreettisia saantoja 300–700 °C:n välillä. Biomassa on käytetty jalopuiden sahanpurua. [7, s. 47]



Kuva 3.2 Lämpötilan vaikutus bioöljyn, pyrolyysikaasujen ja koksen saantoihin [7, s. 47].

Santamarian et al. tutkimuksessa karakterisoidussa pyrolyysiöljyssä kaasujen määrä oli 7,3 wt%, bioöljyn 75,3 wt% ja koksen 17,3 wt%. Pyrolyysikaasuihin muodostui hiilimonoksidia, hiilidioksidia ja metaania sekä pieniä määriä vetyä ja hiilivetyjä, joiden ketjun pituus oli kahden ja neljän hiiliatomin välillä. Pyrolyysiöljyssä oli kahdeksan eri yhdisteryhmää, joista kolme suurinta olivat vesi, fenolit ja ketonit.[20] Tutkimuksen pyrolyysiöljyn tarkempi koostumus taulukossa 3.2.

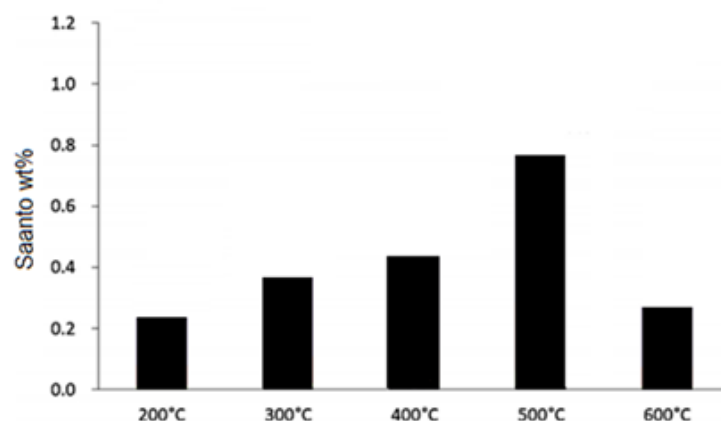
Taulukko 3.2 Pyrolyysiöljyn koostumus. Muokattu lähteestä [20].

Yhdiste	%
Aldehydit	3,1
Alkoholit	3,2
Fenolit	26,1
Furaanit	5,2
Hapot	4,3
Ketonit	10,1
Sakkaridit	7,1
Vesi	40,1

Bioöljyn sisältämät yhdisteryhmät jakautuvat vielä useampaan tunnistettavaan eri yhdisteeseen. Paasikallion et al. tutkimuksen bioöljystä karakterisoitiin yli 40 eri yhdistettä pelkästään vesifaasista[21]. Pyrolyysiöljyn heterogeeninen koostumus hankaloittaa sen jatkokäsittelyä ja käyttöä verratuna fossiiliseen raakaöljyyn, jonka koostumus on homogeenisempi ja ennustettavampi. Bioöljystä on tunnistettu jopa yli 300 eri yhdistettä[22, katso 3].

3.3 Hartsihapot

Puuperäisen pyrolyysiöljyn yksi hyödyllisimmistä kemikaaleista on hartsihappo, jota voidaan käyttää muun muassa liimoissa, painoväreissä ja lakoissa. Hartsihappoja tuotetaan kaupallisellakin asteella. Niitä saadaan talteen sellun sulfaattimenetelmän sivutuotteena. Hartsin erinomaiset tartuntaominaisuudet tekevät siitä kiinnostavan kemikaalin.[5]

**Kuva 3.3** Resiinihapon saannon riippuvuus lämpötilasta. Muokattu lähteestä [5].

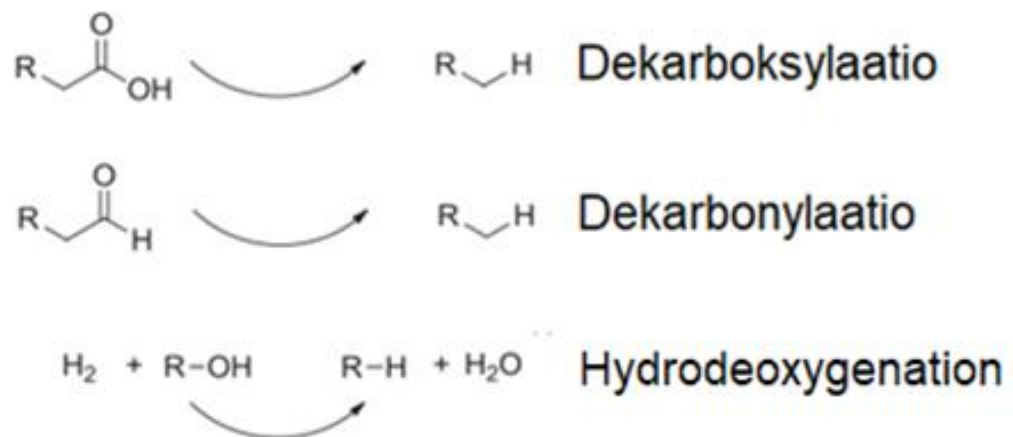
Him et al. tutkimuksessa hartsihapoille saatiin paras saanto 500 °C:n lämpötilassa. Tutkimuksen resiinihappojen lämpötilariippuudet kuvassa 3.3. Lisäksi samassa tutkimuksessa havaittiin, että jos raaka-aineena käytetään männyn sydänpuuta voidaan hartsiensaanto nostaa jopa seitsenkertaiseksi verrattuna runkopuuhun.[5]

4. BIOÖLJYN VETYKÄSITTELY

Bioöljyä on kaavailtu korvaamaan fossiilisia kevyenliikenteen polttoaineita, mutta kuten luvussa kolme mainittiin sen korkea happipitoisuus ja matala pH-arvo estävät sen suoran hyödyntämisen nykyisen kaltaisissa polttomoottoreissa. Bioöljyn jalostaminen polttonesteeksi vaatii sen käsittelyä vedyllä haitallisten ominaisuuksien poistamiseksi. Jatkossa polttonesteellä tarkoitetaan vetykäsittelyn jälkeistä jalostettua bioöljyä.

4.1 Vetykäsittelyn reaktiot

Vetykäsittely, johon viitataan alan kirjallisuudessa myös termillä hydrodeoxygenation (HDO), on yleisin jalostusmenetelmä bioöljyn jalostamiseen [6, s. 13, katso 168]. Vetykäsittelyn pääasialliset reaktiot ovat vetykrakkaus, dekarbonylaatio, dekarboksylaatio, hydraus ja hapen poisto vedyllä [23, katso 6]. Kuvassa 4.1 osa vetykäsittelyn reaktioista. Hapen osuutta bioöljyssä voidaan laskea huomattavasti bioöljyn reagoiessa katalyyttisesti vedyn kanssa [6, s. 13].



Kuva 4.1 Vetykäsittelyn reaktioita yksinkertaistettuna.

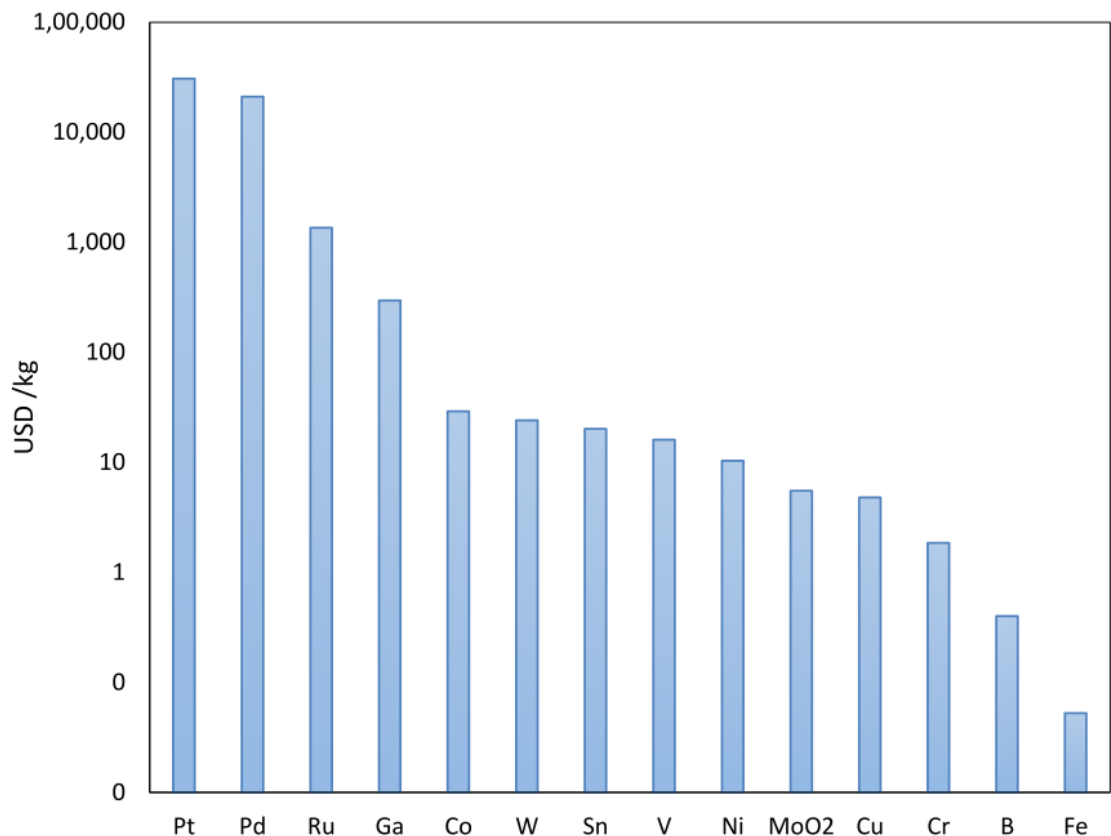
Muokattu lähteestä [22, s. 66].

Vetykäsittelyn yhteydessä esiintyy katalyytin kannalta haitallisia reaktioita. Näihin lukeutuu syntyneiden radikaalien polymerisoituminen. Polymerisaatiota tapahtuu kun aktiiviset vedyt eivät ehdi stabilisoimaan syntyneitä radikaaleja. Tällöin ne reagoivat keskenään ja muodostuu koksia. Happea sisältävät funktionaaliset ryhmät voivat estää aktiivisten vedyn syntymistä reagoimalla katalyytin kanssa muodostamalla kerroksen katalyytin pintaan.[24]

4.2 Vetykäsittelyn olosuhteet ja katalyytit

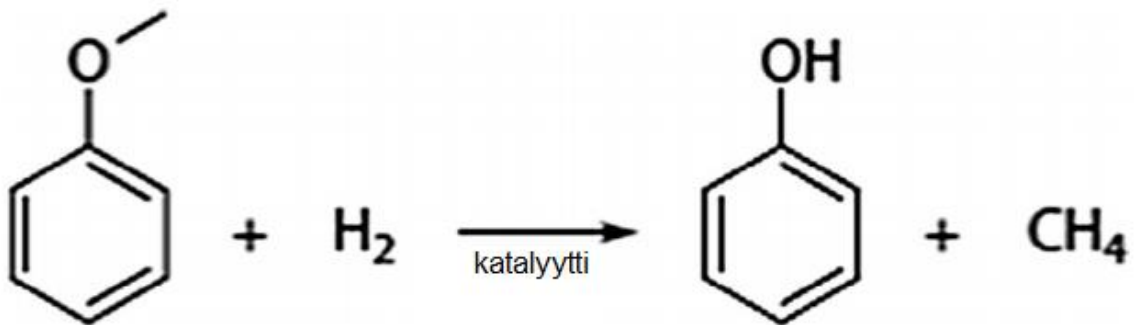
Vetykäsittely toteutetaan 10–30 MPa paineessa ja 175–400 °C:ssa. Lisäksi tarvitaan sopiva katalyytti[24;26]. Yleisiä katalyyttejä, joita on tutkittu bioöljyn jalostamiseen vetykäsittelyllä on sulfioitunut NiMo ja CoMo, joita käytetään yhdessä dialumiinitrioksidin Al_2O_3 kanssa. NiMo ja CoMo ovat tutkittujen katalyyttien halvemmasta päästä. Kalliimmat, mutta samalla vetykäsittelyn tehokkuutta lisäävät jalometallikatalyytit Pd, Pt, Rh ja Ru ovat myös olleet tutkinnan kohteena.[22, katso 12] Uusimpana tutkimuksen kohteena on sulfatoimattomat metallit ja transitiometallit[22].

Tehokkaan katalyytin löytäminen on vetykäsittelyn taloudellisuuden ja hyvän konversion saavuttamisen kannalta tärkeää. Katalyyttien vaikutus polttonesteeseen syntyviin yhdisteisiin on merkittävä. Katalyyttien hintavertailu kuvassa 4.2.



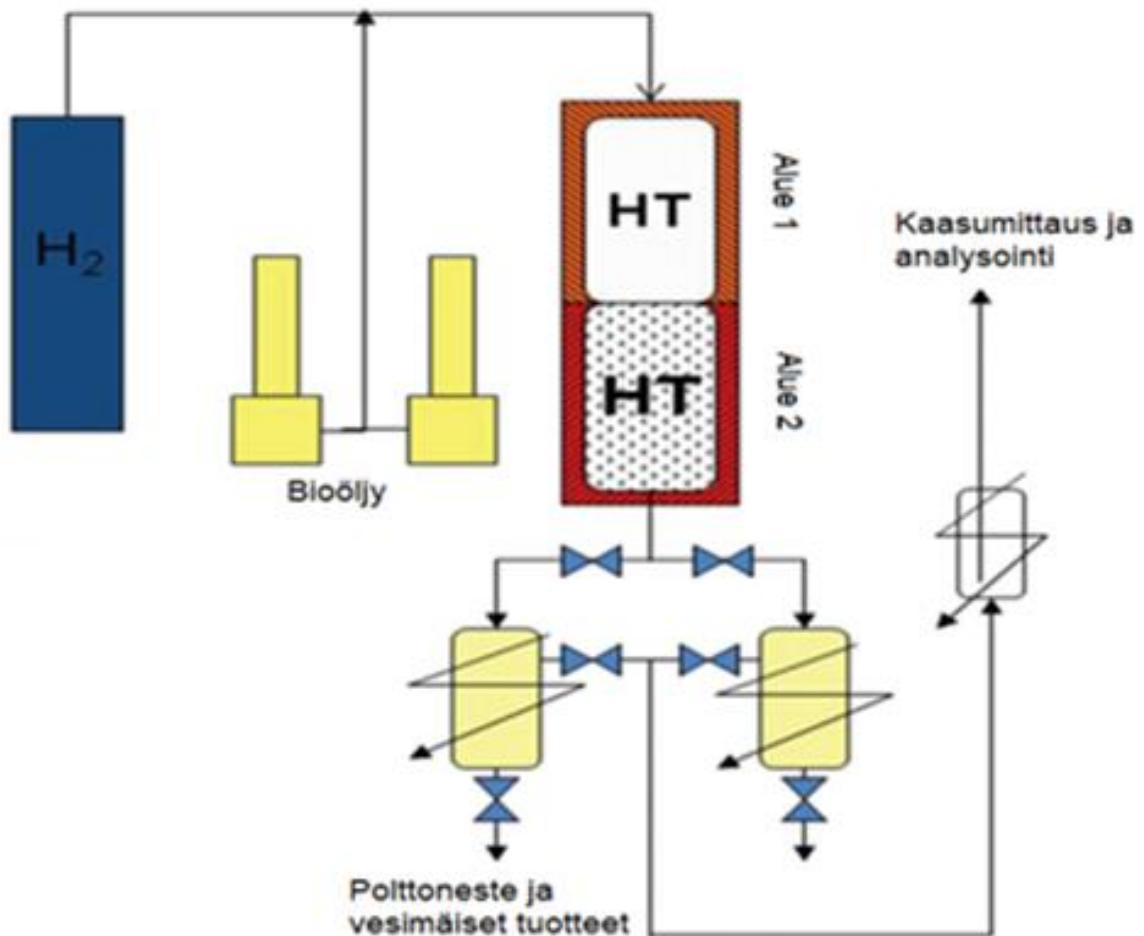
Kuva 4.2 Katalyyttien hintoja [6, s. 21].

Jalometalli ruteniumin käyttö katalyyttinä parantaa vetykäsittelyn tehokkuutta verrattuna ilman katalyyttiä suoritettuun prosessiin, mutta sen ongelmana on ollut epätoivotun metaani kaasun muodostuminen korkeissa lämpötiloissa. Metaanin muodostuminen metoksiyhmästä esitetty kuvassa 4.3. Rutenium metallia on tutkittu yhdessä Al_2O_3 ja aktiivihiiilen kanssa.[26] Metaanin muodostuminen on havaittavissa myös Xinghua et al. suorittamassa tutkimuksessa, jossa metaani kaasun määrä kasvoi kun lämpötila nousi $200\text{ }^\circ\text{C}$:sta $260\text{ }^\circ\text{C}$:een ruteniumia sisältävää katalyyttiä käytettäessä[23].



Kuva 4.3 Metaanin muodostuminen metoksiyhmästä hydrolyysillä. Muokattu lähteestä [23].

Yleisin tapa toteuttaa vetykäsittely on käyttää yhtä lämpötila-alueetta. Bioöljyn heterogeenisyyden vuoksi on tutkittu myös kahdella katalyytillä ja kahdella eri lämpötilaalueella toimivaa vetykäsittelyä, kuten Douglas C. et al. toteuttamassa tutkimuksessa, jossa tutkittiin vetykäsittelyä kaksivaiheisessa reaktorissa. Kaksivaiheinen reaktori esitetty kuvassa 4.4. Käsiteltävä bioöljy oli tuotettu yhteistyössä VTT:n ja Metso Powerin kanssa. Kaksivaiheisessa reaktorissa voidaan ensin stabiloida käsiteltävä bioöljy ja sen jälkeen yhä parantaa sen koostumusta. Karbonyylien hydraus parantaa stabiiliutta.[26] Ensimmäisellä alueella käytettiin stabilointiin rutenium katalyyttiä [26], koska sen karbonyylien hydraus aktiivisuus on hyvä.[22]

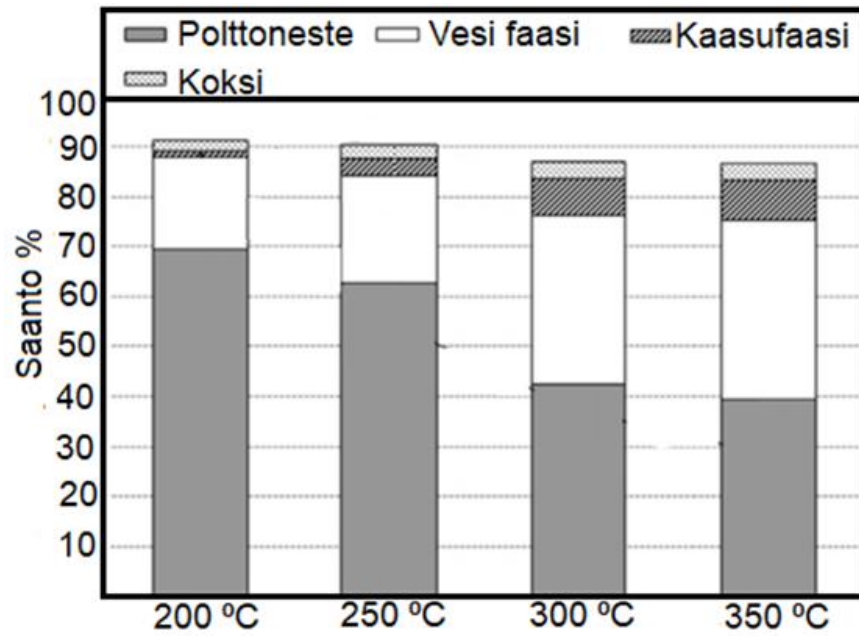


Kuva 4.4 Pacific Northwest National laboratorion (PNNL) koejärjestely[25].

Vetykäsittelyn toteuttamisesta kaksivaiheisesti ja kahdella eri katalyytillä ei ole saavutettu merkittävää hyötyä alan tutkimuksissa[24], jota PNNL tekemän tutkimuksen katalyytin aktiivisuuden heikkeneminen ajan myötä myös tukee. $NiMo/\gamma-Al_2O_3$ ja $CoMo/\gamma-Al_2O_3$ on käytetty petroleumin jalostuksessa, mutta niiden soveltuvuus bioöljyn vetykäsittelyn katalyytteinä ei ole tuottanut menestystä bioöljyn monimutkaisemman koostumuksen vuoksi.[24]

Lämpötilan vaikutus vetykäsittelyyn ei ole yhtä yksiselitteinen kuin pyrolyysissä, jossa voitiin havaita selvä yhteys bioöljyn saannon ja lämpötilan välillä. Saannon suuruuteen vaikuttaa merkittävästi käytettävä katalyytti. Esimerkiksi $Ru/\alpha-Al_2O_3$ aktivoituu jo matalilla lämpötiloilla 200 °C:ssa ja lämmön nostaminen laskee polttonesteen saantoa[24]. W. Laosiripojana et al. tutkimuksessa käytetyn $NiCu/ZrO_2-SBA15$ katalyytin osoitti samanlaista käyttäytymistä parhaan saannon ollessa 200 °C:ssa.[22]. $NiCu/ZrO_2-SBA15$ ja lämpötilan vaikutukset saantoon esitetty kuvassa 4.5.

Boscagli et al. toteuttamassa tutkimuksessa NiCu/Al₂O₃ ja Ru/C katalyyteille parhaat saannot saavutettiin 250 °C:n lämpötilassa, mutta suurin hapen poistuminen ja vedynkulutus saavutettiin vaiheistamalla vetykäsittely. Kun koe suoritettiin 150 °C:ssa 1 h askeleella ja tämän jälkeen 350 °C:ssa 2 tuntia saavutettiin laadultaan paras



Kuva 4.5 NiCu/ZrO₂-SBA15 katalysoidun vetykäsittelyn saannon riippuvuus lämpötilasta. Muokattu lähteestä [22].

polttoneite saannon kuitenkin laskiessa hieman yli 10 % molemmilla katalyyteillä. Samassa tutkimuksessa toteuttiin myös vaiheistamaton vetykäsittely, jossa lämpötila oli 350 °C:ta ja verrattuna tähän bioöljyn saanto oli Ru/C katalyytille 0,2 % suurempi kuin vaiheistettussa 150 °C/ 350 °C koejärjestelyssä. Vaiheistetun NiCu/Al₂O₃ saanto laski 2,8 %, mutta hapen osuus väheni saman verran verrattuna 350 °C:ssa toteutettuun vetykäsittelyyn.[27]

4.3 Vetykäsittelyn vaikutukset

Z. Ma et al tutkimuksessa käytettiin maissin varsista ja männystä nopea pyrolyysi -menetelmällä tuotettua pyrolyysiöljyä, jonka koostumus on taulukossa 4.2. Tämä pyrolyysiöljy vetykäsiteltiin ruteniumia sisältävillä katalyyteillä. Näistä Ru/AC katalysoidun vetykäsittelyn pyrolyysiöljyn muuttunut koostumus taulukossa 4.2.

Vetykäsittelyn jälkeen pyrolyysiöljyn lämpöarvo nousi 13,08:sta 31,6:een MJ/kg. Kosteuspitoisuus laski 45,32:sta 4,3 %:iin ja pH-arvo nousi 2,8:sta 4,1:een. Viskositeetti aleni 9,7:stä 2,3:een.[28] Pyrolyysiöljyn ja bio polttonesteen ominaisuuksien vertailu tarkemmin taulukossa 4.1.

Vetykäsittelyssä käytetyllä katalyytillä voidaan vaikuttaa syntyvän polttonesteen koostumukseen ja parantaa sen ominaisuuksia. Syntyviin yhdisteisiin voidaan myös vaikuttaa suuremmin katalyytin valinnalla. Esimerkiksi Boscagli C. et al. tutkimuksessa havaittiin NiCu/Al₂O₃ katalyytin suosivan ketonejen muodostumista ja Ru/C katalyytin suosivan alkoholien ja alkaanien muodostumista.[27] Z. Ma et al tutkimuksessa puolestaan Ru/AC ja Ru/ZSM-5 katalyytit muodostivat selvästi enemmän alkeeneja ja ketoneja kun taas Ru/Al₂O₃ suosi alkaanien muodostumista, mutta myös happojen muodostuminen oli verrattain suuri Ru/AC ja Ru/ZSM-5 katalyytteihin. Ru/AC ja Ru/ZSM-5 katalyytit muodostivat myös enemmän bentseeniä ja muita aromaattisia yhdisteitä verrattuna Ru/Al₂O₃ katalyyttiin.[28]

Taulukko 4.1 Tyypillisen bioöljyn vertautuminen kevyeseen ja raskaaseen polttonesteeseen sekä vetykäsiteltyyn bioöljyyn[19;26;28]. Biopolttonesteen arvot suuntaa antavia.

Polttoaine	Raskas polttoaine	Kevyt polttoaine	Bioöljy (tyypillinen)	Bio-polttoneste
tiheys kg/m ³ (15 °C)	900 - 1000	820 - 845	1100 - 1300	820 - 920
viskositeetti mm ² /s (40 °C)	180/420 50 °C	2,0 – 4,5	15-35	2.3
tehollinen lämpöarvo MJ/L	min 40,6	35,3-36,0 (Neste) 35,4-36,0 (Teboil)	13-18	31,6

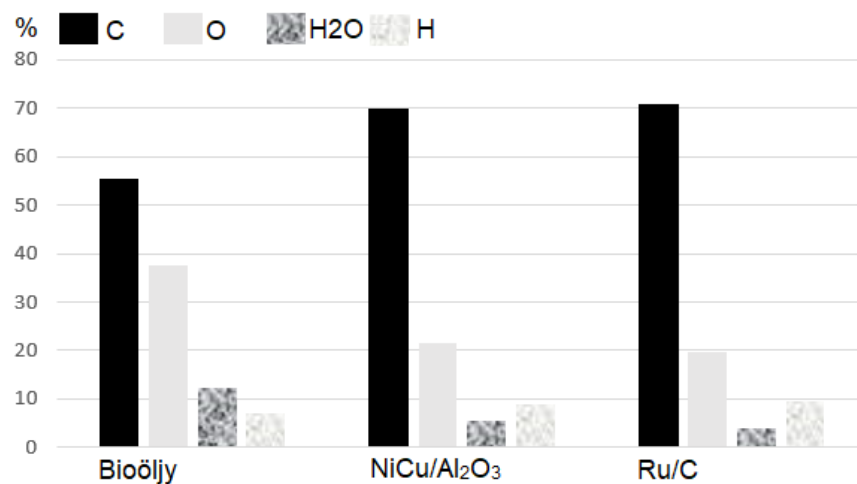
Pyrolyysiöljy on koostumukseltaan ja ominaisuuksiltaan huono laatuisempi kuin mitä keveyen ja raskaan polttoaineen laaturajat edellyttävät[19]. Vetykäsittelyn jälkeen pyrolyysiöljyn koostumus ja ominaisuudet täyttävät jo osittain tai kokonaan polttonesteille asetetut laaturajat. Merkittävin hyöty on alentunut happipitoisuus, joka aiheuttaa suurimman osan pyrolyysiöljyn haitallisista puolista. Happipitoisuuden laskeminen

havainnollistettu kuvassa 4.6. Vetykäsittelyssä kuluu kuitenkin huomattavia määriä vetyä, mikä laskee biopolttonesteen uusiutuvuusastetta, koska suurin osa maailman vedystä tuotetaan uusiutumattomista lähteistä[21].

Taulukko 4.2 Pyrolyysiöljyn koostumuksen muuttuminen vetykäsittelyssä. Muokattu lähteestä[28].

	Pyrolyysiöljy	Ru/AC katalyytillä vetykäsitelty pyrolyysiöljy
Yhdiste	%	%
Furaanit	36,34	0,76
Ketonit	12,53	7,52
Alkeenit	1,16	7,60
Alkaanit	0	3,12
Aldehydit	1,24	2,33
Hapot	4,24	1,72
Fenolit	36,07	0
Bentseeni	0	27,59
muut aromaattiset	0	40,90
muut	3,98	8,46

Vedylle on pyritty löytämään uusiutuvia vaihtoehtoja. Yksi mahdollisuus on hyödyntää KP:ssä syntyvä vesifaasi vedyntuottamiseen, kuten V. Brooks et al. tutkimuksessa. Kyseisessä tutkimuksessa tuotettiin mikrobiologisella katalyytillä vetyä KP:n vesifaasista.[4]



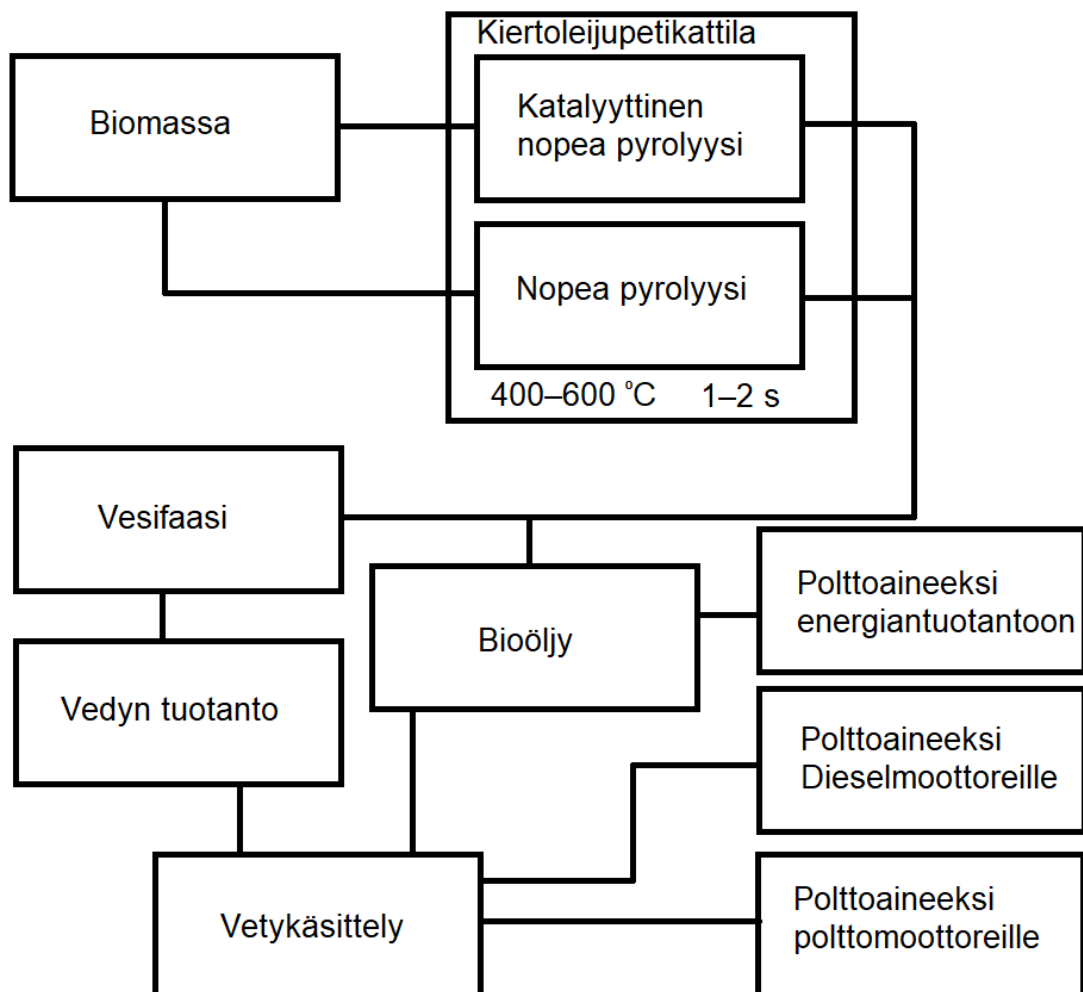
Kuva 4.6 Hiilen, hapen, veden ja vedyn osuudet bioöljyssä ja biopolttonesteessä.

Biopolttonesteet nimetty katalyytiin mukaan. Luotu lähteen [27] tiedoista.

Toinen mahdollisuus vedyn tuottamiseen on höyryreformointi. Menetelmää on käytetty jo pitkään vedyn tuottamiseen fossiilisista polttoaineista. Tekniikan soveltamisen haasteet pyrolyysiöljyyn ovat osaltaan samat kuin vetykäsittelyn soveltamisessa pyrolyysiöljyn jalostamiseen. Höyryreformointia sovellettaessa pyrolyysiöljyyn katalyytin tehon heikkeneminen on ollut ongelmallista prosessin tehokkuuden kannalta, kuten vetykäsittelyssäkin.[18]

5. YHTEENVETO

Bioöljyn jalostus polttonesteiksi on monivaiheinen ja haastava prosessi. Bioöljyn tuotannon kannalta on tärkeää, että se voidaan toteuttaa tehokkaasti ja taloudellisesti kannattavana prosessina. Nopea pyrolyysi on osoittautunut kustannustehokkaaksi valmistusmenetelmäksi bioöljyn tuottamiseksi biomassasta. Vaikka nopea pyrolyysi on tehokas valmistusmenetelmä bioöljyn valmistamiseksi, on siitä saatu bioöljy ominaisuuksiltaan haastava polttoaine. Bioöljyn tunnusomaiset ominaisuudet syövyttävyys, korkea vesi- ja happipitoisuus estävät sen suoran hyödyntämisen liikennepolttoaineena. Energiantuotannossa bioöljyä on jo hyödynnetty ja nopean pyrolyysin on osoitettu olevan taloudellisesti kannattava vaihto biomassan hyödyntämiseen. Kirjallisuusselvityksen aikana syntynyt kuva bioöljyn mahdollisesta tuotantoreitistä polttonesteiksi on esitetty kuvassa 5.1.



Kuva 5.1 Biomassan jalostusvaiheet polttonesteiden tuottamiseksi.

Bioöljyn muuntamiseksi polttomoottoreihin sopivaksi polttonesteeksi on tehty kattavasti tutkimusta. Poltto- ja dieselmoottorit asettavat niissä käytettäville polttonesteille laaturajoja, joita bioöljy ei täytä. Tämän takia bioöljyn ominaisuuksia joudutaan muokkamaan jatkojalostuksella. Jatkojalostusmenetelmistä tässä työssä tarkasteltiin vetykäsittelyä. Jatkojalostuksen taloudellisuuden kannalta on tärkeää, että tuotetun bioöljyn ominaisuuksia saadaan muokattua mahdollisimman edukkaiksi sen tuotantovaiheessa, ja että bioöljyn tuotantomenetelmä on kustannustehokas.

Bioöljy saanto on riippuvainen pyrolyysin lämpötilasta. Bioöljyn saannon kannalta optimaalinen lämpötila on 400–600 °C:n välissä. Parhaat saannot bioöljylle saavutetaan yleensä 500 °C:ssa. Kietoleijupetikattiloissa voidaan käyttää lämmönvaihtajana kiinteää katalyyttiä. Katalyyttinen nopea pyrolyysi on valmistusmenetelmä, jolla pyritään parantamaan bioöljyn koostumusta jo pyrolyysin yhteydessä.

Zeoliitit osoittautuivat tutkimisprosessin aikana käytetyimmiksi katalyyteiksi pyrolyysissä ja niihin on tavallista yhdistää metalleja. Katalyyttien tehokkaan hyödyntämisen esteeksi pyrolyysissä osoittautui muutama tekijä. Hankalin ongelma on kaksin muodostuminen katalyyttien pintaan, mikä estää niitä katalysoimasta pyrolyysissä tapahtuvia reaktioita. Toinen yleinen ongelma on katalyyttien pilaantuminen. Metallien yhdistämisellä zeoliitteihin on pyritty estämään kaksin muodostumista niiden pintaan.

Bioöljyn vetykäsittelyssä katalyyttien deaktivoituminen koksiintumisen ja pilaantumisen takia, asettavat haasteita jalostusmenetelmälle samalla tavoin kuin katalyyttisessä pyrolyysissä. Vetykäsittelyssä toinen haaste on vedyn korkea kulutus, joka laskee jalostetuiden biopolttonesteiden uusiutuvuusastetta ja prosessin taloudellista kannattavuutta. Vedyn lähde on usein peräisin uusiutumattomasta lähteestä, josta uusiutuvuusasteen madaltuminen johtuu. Vedyn tuottamiseen uusiutuvista lähteistä on tehty tutkimusta. Yhdeksi keinoksi osoittautui pyrolyysissä syntyvän vesifaasin hyödyntäminen vedyn tuottoon, mikä on vielä kehitysvaiheessa. Toiseksi mahdollisuudeksi osoittautui steam reforming – tekniikka, jota on käytetty vedyn tuottoon raakaöljystä.

Kirjallisuusselvitystä varten tutkimusprosessin aikana biomassa jalostusvaiheet ja sen ongelmakohdat tulivat esiin. Biomassan jalostusprosessin kehittämisen kannalta on tärkeää ymmärtää monta eri osa-aluetta. Biomassan rakenneyksiköistä selluloosa, hemiselluloosa ja ligniini vaikuttavat kaikki eri tavalla tuotetun bioöljyn koostumukseen.

Katalyytin valinnalla voidaan vaikuttaa syntyviin yhdisteisiin ja muokata koostumusta halutulla tavalla. Bioöljyn jalostusprosessista pyrolyysille on löydetty tehokkaat lämpötilat, joissa prosessi kannattaa suorittaa. Jatkotutkimusta vaaditaan vielä tehokkaiden katalyyttien löytämiseen, pyrolyysissä ja vetykäsittelyssä tapahtuvien reaktioiden syvällisempään ymmärtämiseen ja vetykäsittelyssä käytettävän vedyn tehokkaaseen tuottamiseen.

LÄHTEET

- [1] Ville Paasikallio, Bio-oil production via catalytic fast pyrolysis of woody biomass, Department of Biotechnology and Chemical technology, Unigrafia oy, 2016, s. 1–137.
- [2] Shibu Jose, Thallada Baskar Biomass and Biofuels: Advanced Biorefineries for Sustainable Production and Distribution, ISBN: 978-1-4665-9531-6, 2015, s. 1–392.
- [3] Torri IDV, Paasikallio V, Faccini CS, et al. Bio-oil production of softwood and hardwood forest industry residues through fast and intermediate pyrolysis and its chromatographic characterization. *Bioresource Technology*, 2016, pp. 680-690, <http://www.sciencedirect.com.libproxy.tuni.fi/science/article/pii/S0960852415014893>.
- [4] No S. Application of bio-oils from lignocellulosic biomass to transportation, heat and power generation—A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2014, pp. 1108-1125, <http://www.sciencedirect.com.libproxy.tuni.fi/science/article/pii/S1364032114005796>.
- [5] Kim KH, Daugaard TJ, Smith R, Mba-Wright M, Brown RC. Recovery of resin acids from fast pyrolysis of pine. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2019, pp. 132-136, <http://www.sciencedirect.com.libproxy.tuni.fi/science/article/pii/S0165237018310131>.
- [6] Wang L, Zhang R, Li J, et al. Comparative study of the fast pyrolysis behavior of ginkgo, poplar, and wheat straw lignin at different temperatures. *Industrial Crops and Products*, 2018, pp. 465-472, <http://www.sciencedirect.com.libproxy.tuni.fi/science/article/pii/S092666901830548X>.
- [7] Sharifzadeh M, Sadeqzadeh M, Guo M, et al. The multi-scale challenges of biomass fast pyrolysis and bio-oil upgrading: Review of the state of art and future research directions. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2019, pp. 1–80, <http://www.sciencedirect.com.libproxy.tuni.fi/science/article/pii/S036012851830025X>.
- [8] Jo H, Verma D, Kim J. Excellent aging stability of upgraded fast pyrolysis bio-oil in supercritical ethanol. *Fuel*, 2018, pp. 610-619, <http://www.sciencedirect.com.libproxy.tuni.fi/science/article/pii/S0016236118310275>.
- [9] Basu P. Chapter 3 - pyrolysis and torrefaction. *Biomass Gasification and Pyrolysis*. 2010, pp. 65-96, <http://www.sciencedirect.com.libproxy.tuni.fi/science/article/pii/B9780123749888000039>.
- [10] Fortum Power and Heat Oy, Joensuun voimalaitos, verkkosivu saatavissa (viitattu 2.4.2019), <https://www.fortum.fi/tietoa-meista/yhtiomme/energiantuotantomme/voimalaitoksemme/joensuun-chp-laitos>
- [11] Wang S, Dai G, Yang H, Luo Z. Lignocellulosic biomass pyrolysis mechanism: A state-of-the-art review, *Progress in Energy and Combustion Science*, 2017, pp. 33-86. <http://www.sciencedirect.com.libproxy.tuni.fi/science/article/pii/S0360128517300266>.

- [12] Cai W, Liu R, He Y, Chai M, Cai J. Bio-oil production from fast pyrolysis of rice husk in a commercial-scale plant with a downdraft circulating fluidized bed reactor, *Fuel Processing Technology*. 2018, pp. 308-317, <http://www.sciencedirect.com.libproxy.tuni.fi/science/article/pii/S0378382017314856>.
- [13] Kim KH, Daugaard TJ, Smith R, Mba-Wright M, Brown RC. Recovery of resin acids from fast pyrolysis of pine, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2019, pp. 132-136, <http://www.sciencedirect.com.libproxy.tuni.fi/science/article/pii/S0165237018310131>.
- [14] Galadima A, Muraza O. In situ fast pyrolysis of biomass with zeolite catalysts for bioaromatics/gasoline production: A review. *Energy Conversion and Management*, 2015, pp. 338-354, <http://www.sciencedirect.com.libproxy.tuni.fi/science/article/pii/S0196890415007372>.
- [15] Kumar R, Strezov V, Lovell E, et al. Bio-oil upgrading with catalytic pyrolysis of biomass using copper/zeolite-nickel/zeolite and copper-nickel/zeolite catalysts. *Biore-source Technology*, 2019, pp. 404-409, <http://www.sciencedirect.com.libproxy.tuni.fi/science/article/pii/S0960852419300872>.
- [16] Ville Paasikallio, Konstantinos Kalogiannis, Angelos Lappas, Jani Lehto and Juha Lehtonen 2016. *Catalytic Fast Pyrolysis: Influencing Bio-Oil Quality with the Catalyst-to-Biomass Ratio*
- [17] Mabee WE, Cabral L, Roy DN. Wood: Chemicals. *Reference Module in Materials Science and Materials Engineering*, 2016, <http://www.sciencedirect.com.libproxy.tuni.fi/science/article/pii/B9780128035818022128>.
- [18] Paasikallio V, Kihlman J, Sánchez CAS, Simell P, Solantausta Y, Lehtonen J. Steam reforming of pyrolysis oil aqueous fraction obtained by one-step fractional condensation, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2015, pp. 3149-3157, <http://www.sciencedirect.com.libproxy.tuni.fi/science/article/pii/S0360319915000622>.
- [19] Eija Alakangas, Markus Hurskainen, Jaana Laatikainen-Luntama, Jaana Korhonen, Suomessa käytettävien polttoaineiden ominaisuuksia, VTT, 2016, s. 1–229, ISBN 978-951-38-8419-2 (URL: <http://www.vttresearch.com/impact/publications>).
- [20] A. Oasmaa, E. Kuoppala, S. Gust and Y. Solantausta, Fast Pyrolysis of Forestry Residue. 1. Effect of Extractives on Phase Separation of Pyrolysis Liquids, 2002.
- [21] Santamaria L, Lopez G, Arregi A, et al. Influence of the support on ni catalysts performance in the in-line steam reforming of biomass fast pyrolysis derived volatiles. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, pp. 105-113, <http://www.sciencedirect.com.libproxy.tuni.fi/science/article/pii/S0926337318301073>.
- [22] Laosiripojana W, Kiatkittipong W, Sakdaronnarong C, Assabumrungrat S, Laosiripojana N. Catalytic hydrotreatment of pyrolysis-oil with bimetallic ni-cu catalysts supported by several mono-oxide and mixed-oxide materials. *Renewable Energy*, 2019, pp. 1048-1055. <http://www.sciencedirect.com.libproxy.tuni.fi/science/article/pii/S0960148118315167>.
- [23] Zhang X, Tang W, Zhang Q, et al. Production of hydrocarbon fuels from heavy fraction of bio-oil through hydrodeoxygenative upgrading with ru-based catalyst. *Fuel*, 2018, pp. 825-834. <http://www.sciencedirect.com.libproxy.tuni.fi/science/article/pii/S0016236117315235>.

- [24] Gholizadeh M, Gunawan R, Hu X, et al. Effects of temperature on the hydrotreatment behaviour of pyrolysis bio-oil and coke formation in a continuous hydrotreatment reactor, *Fuel Processing Technology*, 2016, pp. 175-183. <http://www.sciencedirect.com.libproxy.tuni.fi/science/article/pii/S0378382016301047>.
- [25] UPM-kymmene annual report 2011: UPM will build the world's first biorefinery producing wood-based biodiesel. *Focus on Catalysts*, 2012, <http://www.sciencedirect.com.libproxy.tuni.fi/science/article/pii/S1351418012701770>.
- [26] Douglas C. Elliott, Todd R. Hart, Gary G. Neuenschwander, Leslie J. Rotness, Mariefel V. Olarte, Alan H. Zacher, and Yrjo Solantausta, 2012. Catalytic Hydroprocessing of Fast Pyrolysis Bio-oil from Pine Sawdust.
- [27] Boscagli C, Tomasi Morgano M, Raffelt K, Leibold H, Grunwaldt J. Influence of feedstock, catalyst, pyrolysis and hydrotreatment temperature on the composition of upgraded oils from intermediate pyrolysis, *Biomass and Bioenergy*, 2018, pp. 236-248, <http://www.sciencedirect.com.libproxy.tuni.fi/science/article/pii/S0961953418301648>.
- [28] Ma Z, Wei L, Zhou W, et al. Upgrading of fast pyrolysis bio-oil to drop-in fuel over ru catalysts. *Journal of the Energy Institute*, 2018, <http://www.sciencedirect.com.libproxy.tuni.fi/science/article/pii/S1743967118300369>.