



TAMPEREEN TEKNILLINEN YLIOPISTO  
TAMPERE UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

JERE KETOLA  
KORKEAMMAN JALOSTUSASTEEN TUOTTEET BIOÖLJYISTÄ

Kandidaatintyö

Tarkastaja:  
professori Jukka Konttinen

## TIIVISTELMÄ

**JERE KETOLA:** Korkeamman jalostusasteen tuotteet bioöljyistä

Tampereen teknillinen yliopisto

Kandidaatintyö, 24 sivua, 0 liitesivua

Toukokuu 2018

Konetekniikan tutkinto-ohjelma

Pääaine: Kone- ja tuotantotekniikka

Tarkastaja: professori Jukka Konttinen

**Avainsanat:** bioöljy, perinteiset käyttökohteet, jatkojalostus, liikennepolttoaineet

Tarve löytää korvaaja fossiilisille polttoaineille kasvaa jatkuvasti, minkä vuoksi monet yritykset ovat kiinnostuneet biomassan nopeasta pyrolyysistä saatavasta bioöljystä. Bioöljy on uusiutuva ja hiilidioksidineutraali energianlähde, jota voidaan käyttää polttoaineena esimerkiksi sähkön- ja lämmöntuotannossa. Bioöljyä on mahdollista jatkojalostaa myös liikennepolttoaineeksi monimutkaisilla jatkojalostusprosesseilla.

Bioöljyt ovat yleisesti kuitenkin todella syövyttäviä, ja ne sisältävät suuren määrän happea ja vettä. Korkeat happi- ja vesipitoisuudet ovat suoraan yhteydessä muun muassa bioöljyn epästabiiliuteen, matalaan lämpöarvoon sekä huonoon syttyvyyteen. Bioöljyn käyttö polttoaineena on siis haastavaa huonolaatuisiakin polttoaineita sallivissa sähkön- ja lämmöntuotantoon tarkoitetuissa laitteissa. Bioöljyn palamisominaisuuksia ja stabiiliutta pystytään kuitenkin parantamaan erilaisilla jatkojalostustekniikoilla, mikä mahdollistaa bioöljyn hyödyntämisen myös liikennepolttoaineena. Jatkojalostustekniikat voidaan jakaa höyryreformointiin, esteröintiin, krakkaukseen, hydraulukseen sekä emulgointiin. Tässä työssä tarkastellaan bioöljyn käyttökohteita sekä erityisesti nykypäivän haasteita ja tulevaisuuden näkymiä liittyen jatkojalostukseen liikennepolttoaineeksi.

Tutkimukset ovat osoittaneet, että suurimmat haasteet bioöljyn käytölle polttoaineena sähkön- ja lämmöntuotannossa ovat korkea viskositeetti, heikko haihtuvuus, koksauus ja happamuus, minkä vuoksi laajan mittaluokan sovelluksia ajatellen bioöljyltä vaaditaan riittävän korkeaa ja tasaista laatua. Bioöljyn jatkojalostustekniikoissa suurimmat haasteet liittyvät taloudelliseen kannattavuuteen, koska prosesseissa käytettävät katalyytit ovat yleisesti kalliita ja kestoältään lyhyitä. Lisäksi liikennepolttoaineita ajatellen vaaditaan lisää ymmärrystä ja tietoa eri jatkojalostustekniikoiden yhdistämisestä, sillä vain yhtä tekniikkaa hyödyntämällä ei kaikista bioöljyn negatiivisesti palamiseen vaikuttavista ominaisuuksista päästä eroon.

## SISÄLLYSLUETTELO

1.	JOHDANTO .....	1
2.	BIOMASSAN NOPEA PYROLYYSI .....	2
2.1	Raaka-aineet .....	2
2.2	Pyrolyysireaktorit .....	3
3.	BIOÖLJYN OMINAISUUDET .....	6
4.	BIOÖLJYN PERINTEISET KÄYTTÖKOHTEET .....	8
4.1	Sähkön- ja lämmöntuotanto .....	8
4.1.1	Lämpökattilat .....	8
4.1.2	Kaasuturbiinit.....	9
4.1.3	Dieselkoneet.....	10
4.1.4	Palamisesta aiheutuvat päästöt.....	11
4.2	Kemianteollisuuden tuotteet.....	11
5.	BIOÖLJYN JATKOJALOSTUS LIIKENNEPOLTTOAINEEKSI .....	13
5.1	Höyryreformointi .....	14
5.2	Hydraus .....	15
5.3	Esteröinti .....	16
5.4	Krakkaus.....	17
5.5	Emulgointi.....	18
5.6	Jatkojalostustekniikoiden haasteet ja mahdollisuudet.....	19
6.	YHTEENVETO .....	20
	LÄHTEET.....	22

## LYHENTEET JA MERKINNÄT

et al.	lat. et alii tai et aliae, ja muut
wt%	weight percentage, massaprosentti
CFB	circulating fluidized bed, kiertoleijupeti
BFB	bubbling fluidized bed, kerrosleijupeti
WHSV	Weight Hourly Space Velocity, tunnin aikana prosessiin syötetyn biomassan massan suhde katalyytin massaan
$W_b$ HSV	Weight <sub>Bio-oil</sub> Hourly Space Velocity, tunnin aikana prosessiin syötetyn bioöljyn massan suhde katalyytin massaan

# 1. JOHDANTO

Viimeisten vuosien aikana kiinnostus ja suosio uusiutuvaa energiaa kohtaan on jatkanut kasvuaan entisestään. Suuren kiinnostuksen selittää erityisesti tarve löytää korvaaja fossiilisille polttoaineille, jotka tulevat loppumaan tulevaisuudessa. Lisäksi fossiilisten polttoaineiden käyttö on suurin syy kasvihuoneilmiötä lisääviin hiilidioksidipäästöihin, joita pyritään vähentämään jatkuvasti. Yksi potentiaalinen korvaaja fossiilisille polttoaineille on biomassan pyrolyysistä eli kuivatislauksesta saatava bioöljy, joka on uusiutuva ja hiilidioksidineutraali energialähde. Bioöljy on erityisesti runsasmetsäisissä Pohjoismaissa kiinnostava vaihtoehto, koska biomassana voidaan käyttää erilaisia metsätähteitä. Suomeen ensimmäinen bioöljyn tuotantolaitos rakennettiin vuonna 2013 energiayhtiö Fortumin toimesta. Laitos sijaitsee Joensuussa.

Tässä työssä käsitellään biomassan nopeasta pyrolyysistä saatavan bioöljyn perinteisiä käyttökohteita sekä erityisesti uusia korkeamman jalostusasteen tuotteita. Perinteiset käyttökohteet ovat bioöljystä yksinkertaisilla tekniikoilla valmistettavat kemikaalit sekä huonolaatuisiakin polttoaineita sallivat sähkön- ja lämmöntuotantoon tarkoitetut lämpökattilat, kaasuturbiinit ja dieselkoneet. Korkeamman jalostusasteen tuotteisiin taas kuuluvat liikennepolttoaineet, jotka vaativat bioöljyn monimutkaisia jatkojalostusprosesseja. Työn tavoitteena on selvittää jatkojalostusprosesseihin sekä bioöljyn käyttöön liittyvät nykypäivän haasteet sekä tulevaisuuden näkymät käyttäen apuna aiheeseen liittyvää teoriakirjallisuutta ja tuoreita tutkimuksia.

Työn ensimmäinen luku on johdanto. Toisessa luvussa kerrotaan yleisesti bioöljystä, nopeasta pyrolyysireaktiosta, käytettävistä raaka-aineista sekä erilaisista pyrolyysireaktoreista. Kolmas luku taas keskittyy bioöljyn ominaisuuksiin, ja erityisesti sellaisiin ominaisuuksiin, joilla on vaikutusta palamiskäyttäytymiseen. Neljännessä luvussa on perehdytty bioöljyn käyttöön lämmön- ja sähköntuotannossa sekä yksinkertaisten kemikaalien valmistuksessa. Viides luku käsittelee bioöljyn jatkojalostusprosesseja, niiden toteutettavuutta sekä tulevaisuudennäkymiä. Kuudes luku tiivistää työssä esiin tulleet tärkeimmät asiat ja havainnot.

## 2. BIOMASSAN NOPEA PYROLYYSI

Bioöljy, jota kutsutaan myös pyrolyysiöljyksi, on peräisin biomassan pyrolyysireaktiosta, joka voidaan pääasiassa jakaa kolmeen päätyyppiin, hitaaseen, nopeaan ja erittäin nopeaan “flash” pyrolyysiin, joista nopeaa ja erittäin nopeaa pyrolyysiä käytetään bioöljyn tuotannossa. Luokitus tapahtuu reaktion kuumennusnopeuden sekä muodostuvien kaasujen viipymääjän perusteella. (Kan et al. 2016, s. 1127) Tässä työssä käsitellään nopeaa pyrolyysiä.

Nopeassa pyrolyysissä biomassa kuumennetaan erittäin nopeasti ( $10^3$ – $10^5$  °C/s) hapettomissa olosuhteissa kohtalaiseen lämpötilaan (450–650 °C), minkä seurauksena biomassa kaasuuntuu eikä palamista tapahdu. Kaasuuntuneen biomassan annetaan olla kaasufaasissa lyhyen aikaa (< 2 s), minkä jälkeen se lauhdutetaan nopeasti nesteeksi eli bioöljyksi. Bioöljyä saadaan noin 60–70 massaprosenttia biomassan massasta. Reaktiossa syntyy myös puuhiiltä sekä pyrolyysikaasuja. (Kan et al. 2016, s. 1127; Usein kysyttyä)

Pyrolyysireaktion olosuhteet vaikuttavat suuresti reaktiosta saataviin tuotteisiin. Bioöljyn tuotantoon nopea pyrolyysi on optimaalinen vaihtoehto, koska bioöljyn saanti on huipussaan, kun biomassa kuumennetaan erittäin nopeasti, kaasufaasin viipymäaika on lyhyt sekä pyrolyysin lämpötila on noin 500 °C. Nopeaa pyrolyysiä matalammat lämpötilat ja hitaammat kuumennusnopeudet tuottavat enemmän puuhiiltä, kun taas korkeammat lämpötilat suosivat pyrolyysikaasujen muodostumista. Kaasufaasin pidemmät viipymäajat vaikuttavat myös negatiivisesti bioöljyn saantiin. (Bridgwater 2012, s. 69)

### 2.1 Raaka-aineet

Pyrolyysiprosessissa käytettävä biomassa on eloperäistä ainetta, joka koostuu ligniinistä, hemiselluloosasta ja selluloosasta sekä pienistä määristä muita orgaanisia aineita (Bridgwater 1999, s. 3). Kanin et al. (2016, s. 1132) mukaan biomassan koostumus vaikuttaa suuresti prosessista saatavaan bioöljyn määrään: korkeat selluloosa- ja hemiselluloosapitoisuudet biomassassa nostavat bioöljyn saantia, kun taas korkeampi ligniinipitoisuus nostaa puuhiilen määrää. Yleisesti Euroopassa ja Pohjois-Amerikassa biomassana käytetään erilaisia metsätähteitä. Muualla maailmalla bioöljy valmistetaan pääosin taas maatalousjätteistä. (Mohan et al. 2006, s. 856) Taulukossa 1 on esitetty eri biomassaryhmiä sekä niiden selluloosa-, hemiselluloosa- ja ligniinipitoisuuksia.

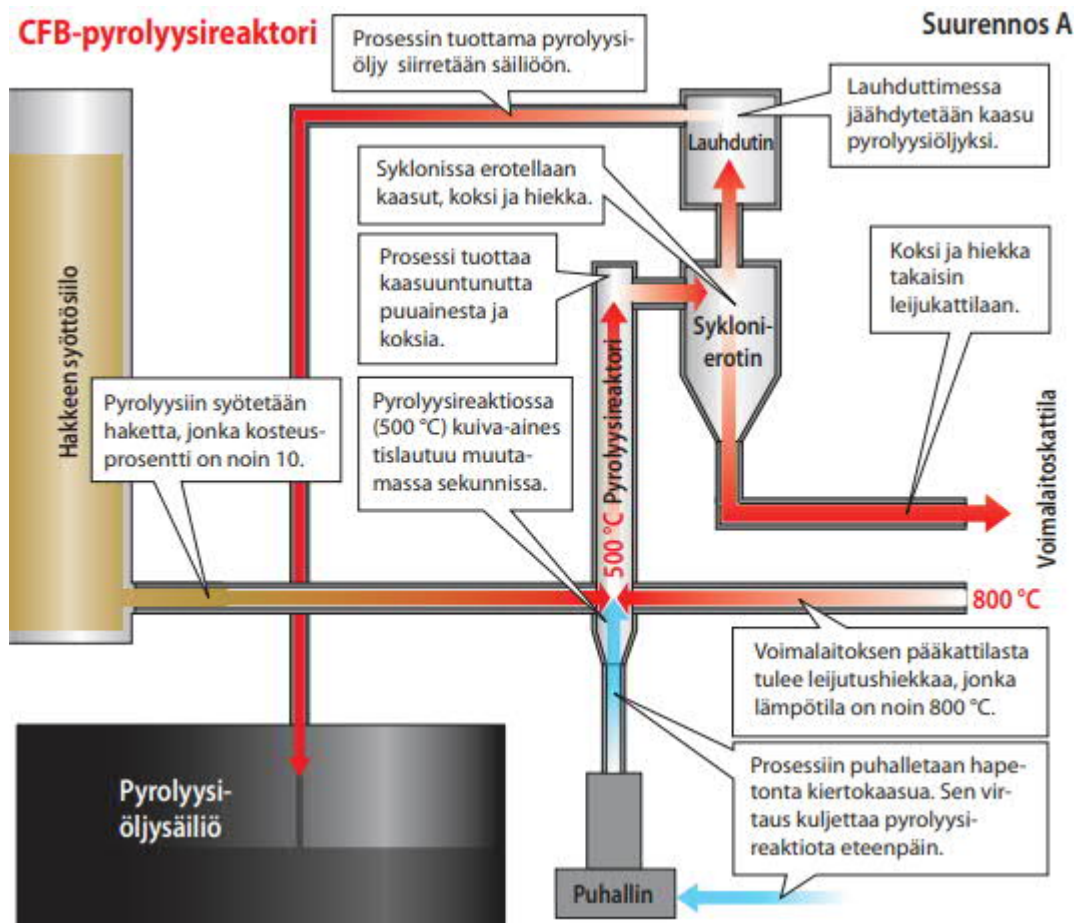
**Taulukko 1.** Biomassaryhmien selluloosa-, hemiselluloosa- ja ligniinipitoisuuksia (Kan et al. 2016, s. 1131).

Biomassaryhmä	Selluloosa (%)	Hemiselluloosa (%)	Ligniini (%)
Lehtipuut	45–50	20–25	20–25
Havupuut	35–50	20–25	27–30
Ligniiniä sisältävät viljelykasvien tähteet (oljenkorret, maissin tähteet)	38	26–29	15–19
Ligniiniivapaat viljelykasvien tähteet (rukiinkorret, soijapapu)	31–42	15–25	-
Ligniiniä sisältävät lämpimän kauden heinät (lännenhirssi, elefanttiheinä)	37–43	24–29	18–19
Ligniiniivapaat lämpimän kauden heinät	35–40	30–33	-
Villeän kauden heinät	25–35	30–35	-

Taulukosta 1 nähdään, että lehti- ja havupuilla on melko korkea selluloosapitoisuus, jonka vuoksi ne sopivat hyvin bioöljyn tuotantoon. Lisäksi puubiomassan saatavuus erityisesti runsasmetsäisissä Pohjoismaissa on hyvä.

## 2.2 Pyrolyysireaktorit

Pyrolyysireaktoreita on useita erilaisia, mutta yleisimmät ja ainoat kaupalliset reaktorit ovat kerrosleijupeti- ja kiertoleijupetireaktorit sekä pyörivä kartio -reaktori (Kan et al. 2016, s. 1135). Kiertoleiju- eli CFB-reaktorissa (Circulating fluidized bed) biomassa tuodaan säiliöön yhdessä kuumen hiekan ja hapettoman kantokaasun kanssa, minkä seurauksena biomassa tislautuu todella nopeasti tuottaen kaasuja ja puuhiiltä. Kaasun, puuhiilen ja hiekan seos viedään sykloniin, joka erottelee kaasun puuhiilestä ja hiekasta. Kaasut johdetaan lauhduttimeen tuottaen bioöljyä, kun taas puuhiili sekä hiekka palautetaan esimerkiksi voimalaitoskattilaan. Prosessi vaatii siis erillisen lämpökattilan, jossa hiekka lämmitetään. Lisäksi prosessiin tuotavalla hapettomalla kantokaasulla on oltava riittävä nopeus, jotta hiekka saadaan pyörimään ympäri säiliötä. Kantokaasu on lauhduttimessa lauhumatonta pyrolyysikaasua, josta on poistettu happi. (Bridgwater 2012, s. 73; CFB-pyrolyysireaktori) Kuvassa 1 on esitetty Fortumin kiertoleijupetireaktori.



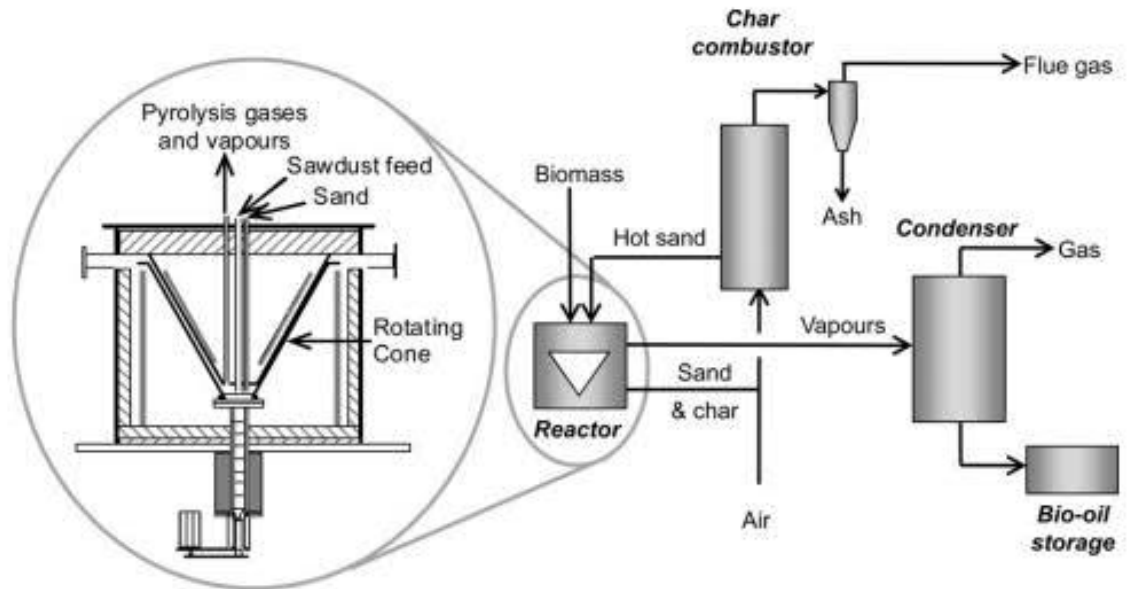
*Kuva 1. Fortumin CFB-pyrolyysireaktori (CFB-pyrolyysireaktori)*

Kerrosleijupeti- eli BFB-reaktori (Bubbling fluidized bed) muistuttaa paljon kiertoleijupetireaktoria, mutta ainoana erona on hapettoman kantokaasun tuonti säiliöön pienemmällä nopeudella, minkä seurauksena hiekka vain kuplii. BFB-reaktorissa hiekka ei siis poistu ensimmäisestä säiliöstä, eli sykloniin ei päädy kuin muodostuneet kaasut ja puuhiili. Puuhiili voidaan joko ottaa talteen tai käyttää lämmöntuotannossa. BFB-reaktorissa ei kuitenkaan pystytä käsittelemään biomassaa yhtä suurella läpisyötöllä kuin vastaavan kokoisessa CFB-reaktorissa. Molemmissa leijupetireaktoreissa lämmönsiirto hiekasta biomassaan on todella tehokasta, koska säiliön pohjasta puhallettava kantokaasu saa aikaan aineiden voimakkaan sekoittumisen. (Bridgwater 2012, s. 70–73)

Pyörivä kartio -reaktori muistuttaa huomattavasti leijupetireaktoreita, mutta itse pyrolyysireaktio toteutetaan eri tavalla. Pyörivä kartio -reaktorissa biomassan lämmitys ja kaasuuntuminen perustuu biomassan ja kuumen hiekan tehokkaaseen sekoittumiseen pyörivän ja lämmitetyn kartion reunoilla. Pyörivästä kartiosta aiheutuu siis keskipakoisvoima, joka pakottaa biomassan ja hiekan nousemaan spiraalimaisesti pitkin kartion reunaa. Prosessin tuotteena kaasuuntunut biomassa johdetaan lauhduttimeen, ja hiekka sekä muodostunut puuhiili putoavat kartion reunojen yli leijupetiin, josta ne viedään CFB-reaktorin



tapaan erilliseen lämpökattilaan, jossa puuhiili poltetaan ja hiekka kuumennetaan uudelleen. Prosessiin tarvittava kantokaasun määrä on pieni, koska kaasua tarvitaan ainoastaan puuhiilen ja hiekan kuljettamiseen kartiosta lämpökattilaan. (Bridgwater 2012, s. 73–74) Kuvassa 2 on esitetty pyörivä kartio -reaktori.



**Kuva 2.** Pyörivä kartio -reaktori (Bridgwater 2012, s. 74).

Muita nykyaikaisia pyrolyysireaktoreita ovat muun muassa kiinteäpetireaktori, ablatiivinen reaktori sekä vakuumireaktori. Kyseiset reaktorit ovat kuitenkin vasta esittely- tai testausvaiheessa. (Kan et al. 2016, s. 1135)

### 3. BIOÖLJYN OMINAISUUDET

Bioöljy on tummanruskeaa nestettä, jossa on savuinen tuoksu. Bioöljyjen fysikaaliset ominaisuudet eroavat huomattavasti maaöljypohjaisista polttoaineista, koska bioöljyjen kemiallinen rakenne on täysin erilainen. Bioöljyt ovat erikokoisista molekyyleistä koostuvia monikomponenttisia yhdisteitä peräisin selluloosan, hemiselluloosan ja ligniinin depolymerointi- ja fragmentaatioreaktioista. (Czernik & Bridgwater 2004, s. 590) Taulukossa 2 on vertailtu tyypillisen bioöljyn ominaisuuksia kevyisiin ja raskaisiin polttoöljyihin. Taulukossa lyhenne wt% tarkoittaa massaprosenttia.

*Taulukko 2. Bioöljyn sekä kevyen ja raskaan polttoöljyn ominaisuuksia (Chiaramonti et al. 2007, s. 1060).*

Ominaisuus	Bioöljy	Kevyt polttoöljy	Raskas polttoöljy
Vesi (wt%)	20–30	0,025	0,1
Kiinteä aine (wt%)	< 0,5	0	0,2–1,0
pH	2–3	Neutraali	Ei saatavilla
Tuhka (wt%)	< 0,2	0,01	0,03
Hiili (wt%)	32–48	86,0	85,6
Vety (wt%)	7–8,5	13,6	10,3
Typpi (wt%)	< 0,4	0,2	0,6
Happi (wt%)	44–60	0	0,6
Rikki (wt%)	< 0,05	< 0,18	2,5
Viskositeetti (cst)	15–35 @ 40 °C	3,0–7,5 @ 40 °C	351 @ 50 °C
Tiheys (kg/dm <sup>3</sup> ) @ 15 °C	1,10–1,30	0,89	0,94–0,96
Alempi lämpöarvo (MJ/kg)	13–18	40,3	40,7
Stabiilius	Epästabiili	Stabiili	Stabiili

Bioöljyistä on tunnistettu yli 300 erilaista yhdistettä, joiden esiintyvyys vaihtelee valmistusprosessin ja käytettävän biomassan mukaan (Czernik & Bridgwater 2004, s. 591). Suurin osa yhdisteistä on kuitenkin fenoleita, joihin on kiinnittynyt aldehydi- ja ketoniryhmiä. Aldehydit ja ketonit tekevät veden poistamisen bioöljystä vaikeaksi. Lisäksi happea esiintyy melkein jokaisessa yhdisteessä. (Zhang et al. 2007, s. 89) Tässä työssä käsitellään vain komponentteja ja ominaisuuksia, jotka ovat olennaisia bioöljyn palamisominaisuuksien ja -käyttäytymisen kannalta.

Bioöljyissä esiintyvällä vedellä on sekä positiivisia että negatiivisia vaikutuksia öljyn ominaisuuksiin. Vesi on peräisin raaka-aineen kosteudesta sekä varastoinnin ja pyrolyysiprosessin aikana tapahtuvasta dehydraatiosta. (Zhang et al. 2007, s. 88) Taulukosta 1 nähdään, että yleisesti bioöljyjen vesipitoisuus on suuri (20–30 massaprosenttia). Lehton et al. (2014, s. 180) mukaan korkea vesipitoisuus pienentää bioöljyn syttymisviivettä sekä pienentää alemmaa lämpöarvoa, palamislämpötilaa ja palamisnopeutta. Toisaalta vesi vähentää palamisesta muodostuvia typen oksideja alhaisemman palamislämpötilan vuoksi. Vedellä on myös bioöljyn viskositeettia pienentävä vaikutus.

Taulukosta 1 nähdään, että veden lisäksi bioöljyt sisältävät suuren määrän happea (44–60 massaprosenttia). Czernik ja Bridgwater (2004, s. 591) kertovat happipitoisuuden riippuvan käytetystä biomassasta sekä pyrolyysiprosessin kuumennusnopeudesta, lämpötilasta ja kaasufaasin viipymäajasta. Korkea happipitoisuus on syy bioöljyn etästabiiliuteen sekä sekoittumattomuuteen hiilivetypolttoaineiden kanssa. Korkea happipitoisuus myös laskee bioöljyn lämpöarvoa.

Bioöljyn muita ongelmallisia ominaisuuksia ovat öljyn happamuus (pH 2–3) sekä ikäänntyminen varastoinnin aikana. Alhaisen pH-luvun vuoksi bioöljy on helposti syövyttävää ainetta, mikä asettaa omat rajoitukset käytettävälle materiaaleille. Happamuus on pääasiassa peräisin bioöljyissä esiintyvistä muurahais- ja etikkahapoista. Bioöljyissä tapahtuu myös ikääntymistä ajan kuluessa, mikä näkyy erityisesti viskositeetin nousussa. (Czernik & Bridgwater 2004, s. 591) Ikäänntyminen johtuu eri kemiallisista reaktioista, joissa muodostuu suurempia molekyyliä (Kan et al. 2016, s. 1128).

Bioöljyn ominaisuuksiin polttoaineena vaikuttavat negatiivisesti myös öljyissä esiintyvän kiinteän aineen määrä. Suuri kiintoainepitoisuus on suoraan yhteydessä muun muassa pumppujen sekä suuttimien kulumiseen ja jopa tukkeutumiseen. Kiinteä aine myös nostaa hiukkaspäästöjä sekä kerrostuu helposti kuumille pinnoille bioöljyä poltettaessa. Kiinteillä hiukkasilla on lisäksi todettu olevan bioöljyn ikääntymistä lisäävä vaikutus. (Lehto et al. 2014, s. 180)

## 4. BIOÖLJYN PERINTEISET KÄYTTÖKOHTEET

Bioöljyn mahdollisia käyttökohteita ja sovelluksia on tutkittu jo pitkään. Laajaa kiinnostusta ympäri maailmaa on herättänyt erityisesti bioöljyn käyttö polttoaineena lämmön- ja sähköntuotantoon. Suuren kiinnostuksen selittää pääasiassa bioöljyn poltosta aiheutuvat alhaiset rikki- ja hiilidioksidipäästöt sekä tarve löytää vaihtoehtoinen uusiutuva polttoaine fossiilisten polttoaineiden tilalle. Bioöljyä on myös nestemäisen olomuotonsa vuoksi helppo varastoida ja kuljettaa. (Czernik & Bridgwater 2004, s. 592)

Bioöljyllä on kuitenkin monia ominaisuuksia, jotka tekevät aineen käyttämisen polttoaineena haastavaksi huonolaatuistakin polttoainetta sallivissa kohteissa. Suurimmat ongelmat perinteisissä laitteissa (kaasuturbiinit, dieselkoneet, lämpökattilat) ovat bioöljyn happamuus, korkea viskositeetti, heikko haihtuvuus ja koksauus. (Chiaramonti et al. 2007) Lisäksi suuremman mittaluokan käyttöä ajatellen ongelmaksi muodostuu bioöljyn vaihteleva laatu riippuen pyrolyysiprosessin olosuhteista ja käytettävästä biomassasta (Czernik & Bridgwater 2004, s. 592).

Bioöljystä voidaan tuottaa myös kemikaaleja erilaisilla prosesseilla. Kehittyneintä ja tutkituinta ovat suhteellisen yksinkertaiset ja halvat tekniikat, joissa hyödynnetään koko bioöljy tai suurin osa siitä. Yksittäisten yhdisteiden erottelu vaatii taas todella monimutkaista tekniikkaa, mikä tekee siitä myös kallista. (Czernik & Bridgwater 2004, s. 596)

### 4.1 Sähkön- ja lämmöntuotanto

#### 4.1.1 Lämpökattilat

Monet yritykset ovat kiinnostuneet korvaamaan raskaat polttoöljyt bioöljyllä erityisesti kaukolämmön tuotannossa. Bioöljy lämpökattiloiden polttoaineena laajemmassa mittaluokassa vaatii kuitenkin öljyltä korkeaa ja tasaista laatua. Lisäksi bioöljyn käyttö pitää olla taloudellisesti kannattavaa, ja polttamisesta aiheutuvat päästöt eivät saa nousta liian korkeiksi. Yleisesti kuitenkin lämpökattiloissa voidaan käyttää monia erilaisia polttoaineita, minkä vuoksi bioöljy on mahdollinen vaihtoehto. Ensimmäinen kaupallinen Yhdysvalloissa sijaitseva Red Arrows Productsin pyrolyysilaitos onkin tuottanut säännöllisesti lämpöä bioöljyllä jo 1990-luvun alusta lähtien. (Czernik & Bridgwater 2004, s. 592)

Suomessa Neste Oy:n, VTT:n ja Oilon Oy:n suorittamat laajat tutkimukset bioöljyn palamisesta lämpökattiloissa antoivat laajan kuvan erilaisista haasteista suuren mittaluokan käyttöä ajatellen. Bioöljyn palamiskäyttäytyminen sekä polttamisesta aiheutuvat päästöt riippuivat paljon käytettävästä öljystä: parhaimmat tulokset saatiin bioöljyllä, joissa oli

alhainen viskositeetti sekä pienet vesi- ja kiintoainepitoisuudet. Lisäksi huonolaatuisten bioöljyjen kanssa jouduttiin käyttämään tukipolttoainetta. Myös bioöljyn esilämmityksellä, sumutustekniikalla, varastoinnilla, pumppauksella sekä suodatuksella huomattiin olevan vaikutusta aiheutuviin päästöihin ja palamisen tehokkuuteen. Toisaalta palamisen tehokkuuden parantamiseksi polttimeen ja kattilaan täytyi tehdä pieniä muutoksia. (Czernik & Bridgwater 2004, s. 593) Pääasiassa testeissä esiin tulleet haasteet liittyivät bioöljyn vaihtelevaan laatuun.

Vuodesta 2010 lähtien Masalassa sijaitsevassa Fortumin kaukolämpövoimalaitoksessa on poltettu yli 40 tonnia Metson valmistamaa bioöljyä. Ulkoilman suurista lämpötilaeroista (-20 – +10 °C) huolimatta voimalaitos on toiminut moitteettomasti – täysin itsenäisesti jopa yön yli. Voimalaitoksen komponentteihin tehtiin kuitenkin pieniä muutoksia ennen testien aloittamista. Esimerkiksi polttoainejärjestelmä esilämmityksineen ja pumppuineen vaihdettiin täysin bioöljylle sopivaksi. Lisäksi vanha poltin korvattiin uudella polttimella, joka sisälsi erilaisen sumutusjärjestelmän sekä polttimen pään. (Lehto et al. 2014, s. 188)

Lupaava vaihtoehto on myös rinnakkaispolttaa bioöljyä fossiilisten polttoaineiden kanssa. Rinnakkaispolttoon siirtyminen on kokonaan bioöljyyn vaihtamiseen verrattuna huomattavasti halvempi vaihtoehto, koska täysin bioöljyyn siirtyvän voimalaitoksen komponentteihin on tehtävä huomattavasti suurempia ja kalliimpia muutoksia. Lisäksi rinnakkaispolttolla saavutetaan puhtaan bioöljyn polttoon verrattuna korkeampi kokonaisyötysuhde. (Chiaramonti et al. 2007, s. 1079) Kahden poltinvalmistajan – Saksalainen Dreizler GmbH sekä hollantilainen Stork Technical Service – suorittamat testit todistivat, että bioöljyn rinnakkaispolttaminen fossiilisten polttoaineiden kanssa on täysin mahdollista (Lehto et al. 2014, s. 187).

#### **4.1.2 Kaasuturbiinit**

Bioöljyä harkittaessa kaasuturbiinin polttoaineeksi on otettava huomioon, että perinteiset kaasuturbiinit on suunniteltu fossiilisille polttoaineille, joiden ominaisuudet eroavat huomattavasti bioöljyistä. Erityisen tärkeää on huomioida turbiinissa käytettävät materiaalit, koska hapan bioöljy aiheuttaa helposti kulumista ja syöpymistä polttoainejärjestelmässä sekä turbiinin siivissä. Myös bioöljyn sumutusta, palamistehokkuutta sekä polttamisesta aiheutuvia päästöjä ja noen muodostumista on tarkasteltava. Suuremman mittaluokan sovelluksia ajatellen tavoitteena on turbiinin hyvä suorituskyky ja kestoikä mahdollisimman pienillä kustannuksilla, minkä vuoksi on todella tärkeää saada laadukasta bioöljyä riittävän halpaan hintaan. (Chiaramonti et al. 2007, s. 1072; Czernik & Bridgwater 2004, s. 594)

Monet tutkimukset ovat osoittaneet, että bioöljyn poltto kaasuturbiinissa on mahdollista, vaikkakin haastavaa lukuisten ongelmien vuoksi. Esille tulleet ongelmat koskevat sekä bioöljyä että turbiinin rakennetta. Turbiinista erityisesti polttokammio ja sumutus-suuttimet ovat muokattava sopiviksi bioöljyille, koska bioöljyn viskositeetti, lämpöarvo sekä happamuus eroavat huomattavasti perinteisistä fossiilisista polttoaineista. Bioöljyn viskositeettia kuitenkin saadaan laskettua esilämmityksen avulla. Lisäksi bioöljyn tuhka- ja kiintoainepitoisuudet ovat suoraan yhteydessä öljyn kuluttavaan vaikutukseen, minkä vuoksi on tärkeää laskea kyseisiä pitoisuuksia esimerkiksi erilaisilla suodatustekniikoilla. Muita havaittuja ongelmia ovat polttamisesta aiheutuvat likakerrostumat kuumille pinnoille. Lisäksi turbiinia käynnistettäessä on usein käytettävä fossiilista polttoainetta, jotta polttokammio saadaan lämpimäksi, mikä helpottaa bioöljyn syttymistä. Fossiilisen polttoaineen poltolla saadaan myös puhdistettua bioöljyn poltosta muodostuneita likakerroksia. (Chiaramonti et al. 2007, s. 1079) On myös tärkeää puhdistaa suuttimet bioöljystä turbiinin sammuttamisen yhteydessä, jotta vältetään tukoksilta (Lehto et al. 2014, s. 186).

### 4.1.3 Dieselmoneet

Kaasuturbiinien ja lämpökattiloiden lisäksi bioöljyn soveltuvuutta dieselmoneiden polttoaineeksi on tutkittu laajasti. Erityisesti hitaiden ja keskinopeiden dieselmoneiden tiedetään toimivan huonolaatuisillakin polttoaineilla, mikä tekee bioöljystä kiinnostavan vaihtoehdon. Haasteita tuovat kuitenkin bioöljyn syövyttävyyden, koksauksen sekä huono syttyvyys. (Czernik & Bridgwater 2004, s. 593)

VTT:llä on tutkittu bioöljyn käyttöä polttoaineena nopeassa dieselmoneessa. Nopeaa dieselmoneetta ei saatu käynnistymään yksin bioöljyllä, vaan käynnistys vaati tukipolttoainetta. Lisäksi moottorin tasainen käynti vaati noin 5 tilavuusprosentin lisäyksen nitrattua alkoholia bioöljyn joukkoon. Palamisesta muodostunut koksi sai aikaan myös ongelmia, koska se aiheutti nopeasti tukoksia suuttimissa. VTT on tutkinut yhdessä Wärtsilän kanssa myös keskinopean dieselmoneen toimintaa. Keskinopean dieselmoneen käynnistykseen tukipolttoainetta bioöljyn lisäksi, mikä on todettu muissakin tutkimuksissa. Kuitenkin käynnistyttyään moottori toimi moitteettomasti. Tutkimuksissa haasteet liittyen polttoainejärjestelmään koskivat pääasiassa eri osien kulumista bioöljyn happamuu-den vuoksi. Ongelma on kuitenkin ratkaistavissa eri materiaalivalinnoilla sekä bioöljyn laadun parantamisella. Lisäksi bioöljyn matalan lämpöarvon ja korkean tiheyden vuoksi polttoaineen syöttöjärjestelmä pitäisi suunnitella uusiksi bioöljylle sopivaksi. (Czernik & Bridgwater 2004, s. 593) Myös bioöljyn esilämmitys on tärkeää alhaisemman viskositeetin saamiseksi (Chiaramonti et al. 2007, s. 1072). Yleisesti voidaan todeta, että suurin osa ongelmista johtuu bioöljyn heikosta laadusta sekä huonoista polttoaineominaisuuksista.

On myös mahdollista muodostaa bioöljystä emulsio dieselin kanssa. Emulsio aiheuttaa kuitenkin suurempia vahinkoja pumppuihin ja suihkutuslaitteisiin kuin bioöljy yksin.

(Czernik & Bridgwater 2004, s. 593) Toisaalta bioöljyn ja dieselin emulsiolla on bioöljyä paremmat polttoaineominaisuudet (Chiaramonti et al. 2007, s. 1072).

#### 4.1.4 Palamisesta aiheutuvat päästöt

Bioöljyn polttamisesta muodostuvat päästöt ovat riippuvaisia käytettävästä poltin- ja polttojärjestelmästä sekä öljyn typpi-, vesi- ja kiintoainepitoisuuksista. Palamisesta muodostuvat merkittävimmät päästöt ovat typen oksidit, hiilimonoksidi ja pienhiukkaset. Hiukkaspäästöt voivat nousta kevyitä ja raskaita polttoöljyjäkin korkeammiksi. Rikin oksideja ei palamisesta juurikaan aiheudu bioöljyn olemattoman rikkipitoisuuden vuoksi. (Lehto et al. 2014, s. 186)

Vapautuvia typen oksideja voidaan pienentää esimerkiksi muuttamalla bioöljyn ominaisuuksia tai vaikuttamalla palamiseen. Yleisesti käytetty ja suositeltu tapa on käyttää bioöljyn vaiheistettua polttoa. Tulitorvi-tuliputkikattiloissa (polttimessa paineilma-avusteinen sumutus) tehdyt testit osoittivat, että myös palamisessa käytetty yli-ilman määrä sekä kattilan valinta ja kuormitus vaikuttavat muodostuviin päästöihin. Vapautuvia typen oksideja minimoitaessa on tärkeää käyttää kuumavesikattilaa, vähäistä yli-ilmaa, mahdollisimman alhaista kattilan kuormitusastetta sekä bioöljyä korkealla vesipitoisuudella. Tällöin kuitenkin hiukkaspäästöt ovat suurempia. Mikäli taas halutaan minimoida hiilimonoksidi- ja hiukkaspäästöt, on käytettävä höyrykattilaa, mahdollisimman korkeaa kattilan kuormitusastetta, runsasta yli-ilmaa sekä bioöljyä alhaisella vesipitoisuudella. Myös bioöljyn alhaisella kiintoainepitoisuudella voidaan laskea muodostuvia hiukkaspäästöjä. (Lehto et al. 2014, s. 186)

#### 4.2 Kemianteollisuuden tuotteet

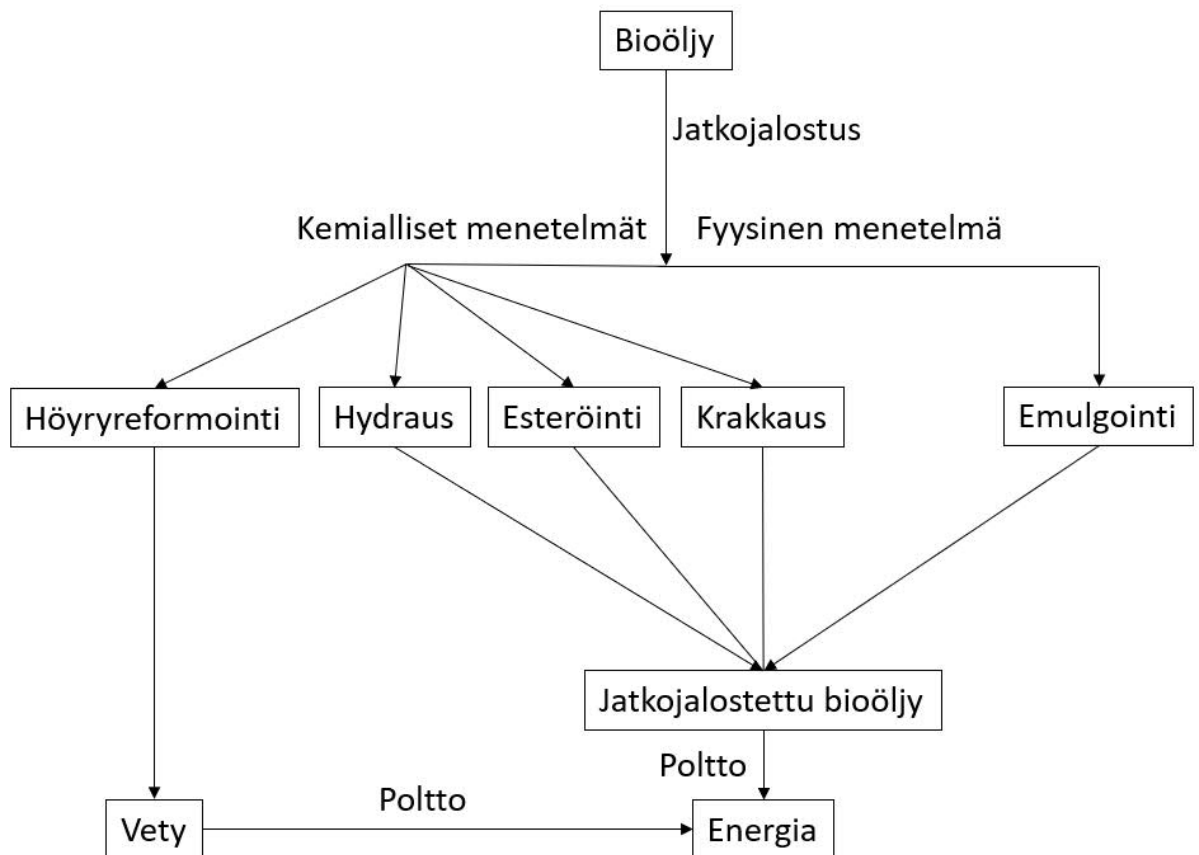
Koko bioöljyn käyttö kemianteollisuuden tuotteissa perustuu bioöljyn runsaimpien osien hyödyntämiseen siten, että ei-reaktiivisia osia ei tarvitse erottaa lopputuotteesta. Esimerkiksi Dynamotive Corporationin kehittämä BioKalkki (BioLime) muodostuu, kun kalkki reagoi bioöljyn sisältämien karboksyylihappojen ja fenoleiden kanssa. BioKalkkia voidaan käyttää hiilen polttamisesta vapautuvien rikin oksidien vähentämiseen ruiskuttamalla sitä nestemäisenä suspensiona suoraan kuumaan savukaasuvirtaan. BioKalkki on huomattavasti puhdasta kalkkia tehokkaampaa absorboimaan itseensä happamia kaasuja. Puhdas kalkki on kuitenkin todella halpaa, mikä tekee BioKalkin markkinoinnin vaikeaksi. Koko bioöljystä on myös onnistuttu valmistamaan biohajoavaa hitaasti vapautuvaa lannoitetta. Tuote perustuu bioöljyn karbonyyliryhmien reaktioon aminoryhmiä sisältävien materiaalien kanssa. Kyseinen lannoite saastuttaa muun muassa pohjavesiä huomattavasti vähemmän verrattuna mineraalilannoitteisiin. Lisäksi lannoitteen sisältämä ligniini on hyväksi maaperälle. (Czernik & Bridgwater 2004, s. 596)

Bioöljy voidaan jakaa myös helposti vesiliukoiseen ja veteen liukenemattomaan osaan lisäämällä joukkoon vain vettä. Red Arrow Products on jo pitkään valmistanut vesiliukoisesta osasta elintarvikkeiden aromiaineita. Vesiliukoisen osan fenoliyhdisteet antavat savuisen aromin ja aldehydit ovat tehokkaita lihan ruskistajia. Vesiliukoisen osan karboksyylihapoista on taas mahdollista valmistaa ympäristöystävällistä jäänpoistoainetta. Veteen liukenematonta osaa eli pyrolyyttistä ligniiniä voidaan käyttää muun muassa fenolin korvaajana fenoliformaldehydihartsissa. Pyrolyyttinen ligniini on halvempaa ja vähemmän myrkyllistä kuin fenoli. (Czernik & Bridgwater 2004, s. 597)



## 5. BIOÖLJYN JATKOJALOSTUS LIKENNEPOLTTOAINEEKSI

Bioöljyn soveltuvuutta liikennepolttoaineiksi on myös tutkittu laajasti lämmön- ja sähköntuotannon lisäksi. Bioöljyn käyttö liikennepolttoaineena asettaa kuitenkin öljylle vielä tiukemmat laatuvaatimukset kuin kappaleessa 4 käsitellyt perinteiset huonolaatuistakin polttoainetta sallivat kohteet. (Czernik & Bridgwater 2004) Suurimmat haasteet bioöljyn ominaisuuksissa liikennepolttoaineita ajatellen ovat korkea happi- ja vesipitoisuus. Veden aiheuttamia negatiivisia vaikutuksia ovat erityisesti öljyn huono syttyvyys ja matala lämpöarvo, kun taas happea sisältävät yhdisteet nostavat termistä epästabiiliutta (esimerkkinä ikääntyminen varastoinnin aikana) sekä happamuutta. Näin ollen bioöljyn käyttö liikennepolttoaineena vaatii monimutkaisia jatkojalostusprosesseja, joilla saadaan parannettua bioöljyn stabiiliutta sekä palamisominaisuuksia. (Lian et al. 2017, s. 1799) Kuvassa 3 on esitetty erilaisia bioöljyn fyysisiä sekä kemiallisia jatkojalostusmenetelmiä.



*Kuva 3. Menetelmät bioöljyn jatkojalostukseen (Lian et al. 2017, s. 1801).*

Kuvan 3 jatkojalostustekniikoiden toteutettavuus riittävän halvalla ja suuressa mittaluokassa ovat ratkaisevia tekijöitä ajatellen bioöljyjen käyttöä liikennepolttoaineena. Lisäksi raakabioöljyn saatavuus ja hinta on otettava huomioon.

## 5.1 Höyryreformointi

Yksi mahdollisuus jatkojalostaa bioöljyä, on tuottaa siitä vetyä höyryreformoinnin avulla. Vety on ympäristöystävällinen ja puhdas energianlähde, ja se on myös tärkeä raaka-aine kemianteollisuudessa. (Lian et al. 2017, s. 1806) Toistaiseksi kuitenkin bioöljyn höyryreformoinnin tutkimisessa käytetään usein koko bioöljyn sijasta öljyn vesiliukoista osaa tai yksittäisiä yhdisteitä, jotta prosessia saadaan yksinkertaistettua. Lisäksi bioöljyn reformoinnissa erittäin ongelmalliseksi ominaisuudeksi on havaittu muodostuva koksi, joka kerrostuu katalyyttien pinnalle aiheuttaen katalyyttien nopean deaktivoitumisen, mikä taas tarkoittaa prosessin ylläpitämisen kannalta katalyyttien jatkuvaa regenerointia. Koksen muodostuminen on voimakasta erityisesti nikkelpohjaisilla katalyyteillä. (Ayalar Chattanathan et al. 2012) Lisäksi höyryreformoinnissa käytettävät katalyytit ovat usein harvinaisia, helposti passivoituvia ja kalliita metallikatalyyttejä. Suurimmat haasteet höyryreformoinnissa liittyvätkin siis käytettävien katalyyttien hintaan, stabiiliuteen ja katalyyttiseen aktiivisuuteen. (Lian et al. 2017, s. 1806)

Czernik et al. (2002) tutkivat bioöljyn hiilihydraattipohjaisen osan höyryreformointia leijupetireaktorissa. Bioöljyn valmistukseen käytettyyn puumassaan verrattuna vetyä saatiin 6 kiloa 100 kilosta puuta, mikä on noin 80 prosenttia teoreettisesta arvosta. Prosessissa katalyytteinä käytettiin kaupallisia nikkelpohjaisia katalyyttejä, jotka olivat suunniteltu kiinteäpetireaktoreille. Kyseisten katalyyttien huomattiin kuluvan noin 5 prosenttia päivässä, minkä vuoksi olisi tärkeää kehittää leijupetireaktoreille suunniteltu katalyytti, joka kestää kyseisen reaktorin. Yleisesti kuitenkin katalyytit osoittivat hyvää aktiivisuutta, ja ne saatiin helposti regeneroitua deaktivoitumisen jälkeen. Myös Wangin et al. (1997) suorittamat testit osoittivat, että kaupallisia nikkelpohjaisia katalyyttejä voidaan käyttää bioöljyn höyryreformoinnissa.

Syedeyn-Azad et al. (2011) tutkivat vedyn tuotantoa bioöljyn höyryreformoinnilla putkimaisessa kiinteäpetireaktorissa. Erityisesti prosessissa kiinnitettiin huomiota vesihöyryn ja hiilen suhteen (steam-to-carbon-ratio), reaktiolämpötilan ja  $W_bHSV$ :n ( $Weight_{Bio-oil}$  Hourly Space Velocity eli tunnin aikana prosessiin syötetyn bioöljyn massan suhde katalyytin massa) vaikutuksiin vedyn saannissa. Katalyytteinä käytettiin erilaisia nikkelpohjaisia katalyyttejä. Suurin vedyn saanti (73 prosenttia teoreettisesta arvosta) saavutettiin käyttämällä kantaja-aineena alumiinioksidia, joka sisälsi 14,1 prosenttia nikkeliä. Lisäksi kokeissa havaittiin, että vesihöyry/hiili -suhteen nosto 1:stä 2:een lisäsi hieman vedyn saantia, mutta luvun nosto yli 2:n ei vaikuttanut enää saatuun vedyn määrään. Myös reaktiolämpötilan nosto ja  $W_bHSV$ :n lasku lisäsivät vedyn saantia.

## 5.2 Hydraus

Katalyyttisellä hydrauksella saadaan parannettua bioöljyn stabiiliutta ja palamistehokkuutta poistamalla raakabioöljystä happipitoiset yhdisteet kuten aldehydit ja orgaaniset hapot. Prosessi suoritetaan autoklaavissa paineistetun vedyn avulla. Yleensä katalyyttistä hydrausta tutkitaan käyttämällä monimutkaisia komponentteja sisältävän bioöljyn sijasta erilaisia bioöljyn kaltaisia yhdisteitä, jotta prosessia saadaan yksinkertaistettua. (Lian et al. 2017, s. 1805) Tutkimukset ovat osoittaneet, että merkittävimmät haasteet katalyyttisessä hydrauksessa laajemman mittaluokan sovelluksia ajatellen ovat katalyyttien korkeat hinnat sekä prosessiin vaadittava suuri vedyn määrä. Yleisesti kuitenkin katalyyttisellä hydrauksella voidaan tehokkaasti laskea bioöljyn happipitoisuutta sekä tyydyttymättömien yhdisteiden määrää. (Lian et al. 2017, s. 1806)

Zhang et al. (2013) suorittivat fenolin vetykäsittelyitä ruostumattomasta teräksestä valmistetussa autoklaavissa. Kokeiden tarkoituksena oli selvittää nikkelpohjaisen katalyytin, jossa HZSM-5-zeoliitti toimi kantaja-aineena, katalyyttistä vaikutusta prosessiin eri piin ja alumiinin suhteilla. Tulokset osoittivat, että jopa 91,8 prosenttia fenolista saatiin muutettua eri tuotteiksi, kun prosessi suoritettiin 240 °C:n lämpötilassa, katalyytin piin suhde alumiiniin oli 38 ja katalyytti sisälsi 10 massaprosenttia nikkeliä. Samaa katalyyttiä voitiin käyttää uudelleen kolme kertaa, minkä jälkeen se menetti aktiivisuutensa, koska katalyytin nikkeli pääsi vuotamaan ulos. Myöhemmin he suorittivat raakabioöljyn jatkojalostuksen käyttäen samaa katalyyttiä ja lämpötilaa, jotka todettiin optimaaliseksi fenolille suoritetuissa kokeissa. Bioöljyn pH-arvo nousi 2,27:stä 4,07:ään sekä ylempi lämpöarvo nousi 13,79:stä 14,32:een (MJ/kg). Prosessi nosti kuitenkin bioöljyn vesipitoisuutta hieman, mikä selittää lämpöarvon pienen nousun. Yleisesti voidaan sanoa, että bioöljyn vetykäsittelyn avulla käyttämällä nikkelpohjaista katalyyttiä, jossa HZSM-5-zeoliitti toimii kantaja-aineena, voidaan nostaa tehokkaasti erityisesti pH-arvoa ja vetytuloisuutta.

Fisk et al. (2009) tutkivat bioöljyn jatkojalostusta ruostumattomasta teräksestä valmistetussa autoklaavissa käyttäen platinapohjaisia katalyyttejä. Tulokset osoittivat, että parhaimman laatuinen bioöljy saatiin, kun prosessi suoritettiin 350 °C:n lämpötilassa ja platinapohjaisen katalyytin kantaja-aineena käytettiin alumiinioksidia. Kyseinen katalyytti toimi tehokkaana hapen poistajana, sillä bioöljyn happipitoisuus laski 41,4 massaprosentista 2,8 massaprosenttiin. Lisäksi jatkojalostetussa bioöljyssä esiintyi runsaasti alkyylisykloheksaaneja sekä alkyylibentseenejä. Kokeiden tulosten perusteella katalyyttisen hydrauksen uskotaan etenevän pitkin kahta pääpolkua, joista ensimmäisessä kevyet happimet muuttuvat vetykaasuksi ja hiilidioksidiksi. Samanaikaisesti aromaattien hiilihappi-sidokset katkeavat, mikä tuottaa sykloheksaaneja sekä bentseenejä vetykaasun avulla. Lisäksi prosessissa havaittiin koksen muodostumista, minkä vuoksi pitkäkestoisen toiminnan ylläpitämiseksi koksen säännöllinen polttaminen olisi välttämätöntä.

Bioöljyn jatkojalostus katalyyttisellä hydrauksella on mahdollista suorittaa myös ylikriittisessä fluidissa. Duan ja Savage (2011a; 2011b) tutkivat bioöljyn jatkojalostusta ylikriittisessä vedessä käyttäen katalyytteinä platina- ja palladiumpohjaisia katalyyttejä, joissa hiili toimi kantaja-aineena. Kokeiden tulokset osoittivat, että ylikriittistä vettä voidaan tehokkaasti käyttää bioöljyn jatkojalostukseen, sillä bioöljyn ylempi lämpöarvo saatiin nousemaan huomattavasti. Palladiumpohjaisen katalyytin avulla bioöljyn ylempi lämpöarvo nousi jopa 44:ään (MJ/kg), joka on lähellä dieselpolttoaineita. Prosessi suoritettiin 3,4 MPa:n vedyn paineessa, ja se kesti neljä tuntia. Prosessin aikana katalyytin kuormituskapasiteetti oli 80 prosenttia. Lisäksi jatkojalostettujen bioöljyjen happoluvut olivat raakabioöljyyn verrattuna alhaisempia.

### 5.3 Esteröinti

Yksi tapa bioöljyn jatkojalostukseen on katalyyttinen esteröinti, jossa bioöljyn orgaanisia happoja muutetaan neutraaleiksi estereiksi, minkä seurauksena öljyn pH-luku kasvaa eli syövyttävä vaikutus vähenee. Lisäksi muodostuneet esterit parantavat bioöljyn palamistehokkuutta. Käytännössä katalyyttinen esteröinti suoritetaan reagoittamalla bioöljy alkoholin kanssa. Prosessi vaatii usein katalyyttejä. (Lian et al. 2017, s. 1802)

Haasteita esteröinnille tuovat bioöljyn sisältämät aldehydit, joita on usein suuriakin määriä. Bioöljy on kuitenkin mahdollista esikäsitellä esimerkiksi otsonihapetusmekanismilla, jolla saadaan muutettua aldehydit hapoiksi. (Lian et al. 2017, s. 1802) Xun et al. (2011) suorittamien hapetusreaktioiden jälkeen bioöljyn happoluku nousi 45,4:stä 118,4:ään (KOH/g) ja väri muuttui mustasta punakeltaiseen. Tulokset osoittivat, että otsonikäsitely vähensi oligomerisaatiota ja nosti bioöljyn termistä stabiiliutta. Aldehydien muuttaminen hapoiksi tulee todennäköisesti tulevaisuudessa olemaan merkittävä osa katalyyttistä esteröintiä, mutta toistaiseksi prosessi vaatii vielä lisää tutkimusta erityisesti liittyen erilaisiin hapetusmekanismeihin (Lian et al. 2017, s. 1805).

Tehokas ja yksinkertainen tapa parantaa bioöljyn laatua on katalyyttinen esteröinti metanolilla ja hartsikatalyyteillä (Lian et al. 2017, s. 1803). Wang et al. (2010) suorittivat kokeita käyttäen 723-tyypin ja NKC-9 -tyypin ioninvaihtohartseja katalyytteinä. Jatkojalostettujen bioöljyjen laatu parani huomattavasti, sillä keskimäärin öljyjen happoluku laski 87 prosenttia, lämpöarvo nousi 32 prosenttia ja kosteuspitoisuus laski 32 prosenttia. Myös bioöljyjen viskositeetti laski noin 97 prosenttia ja tiheys pieneni 22 prosenttia. Lisäksi jatkojalostettu bioöljy oli raakabioöljyyn verrattuna huomattavasti stabiilimpaa ja vähemmän syövyttävää.

Nykyään kiinnostusta on herättänyt myös katalyyttinen esteröinti ylikriittisissä fluideissa, joista osa voi reagoida suoraan bioöljyn kanssa reaktanttina. Lisäksi ylikriittisen fluidin etuja ovat muun muassa korkea liukoisuus ja myötävaikutus kaasumaiseen diffuusion.

(Lian et al. 2017, s. 1803) Peng et al. (2008) jatkojalostivat bioöljyä ylikriittisessä etanolissa. Katalyyttinä käytettiin alumiinisilikaattia. Myöhemmin jatkojalostettua bioöljyä vertailtiin raakabioöljyyn, mikä osoitti, että prosessi nosti huomattavasti bioöljyssä esiintyvien estereiden määrää. Lisäksi öljyssä esiintyvät aldehydit, ketonit, hapot, fenolit ja raskaat komponentit vähenivät merkittävästi. Samaa jatkojalostustekniikkaa kokeiltiin myös ilman katalyyttiä, mikä todisti, että katalyytti oli tärkeä osa prosessia. Lisää tutkimusta vaaditaan kuitenkin tekniikoihin, joilla saadaan poistettua aldehydit ja fenolit raakabioöljystä. Yleisesti voidaan sanoa, että bioöljyn katalyyttinen esteröinti ylikriittisessä fluidissa on lupaava ja tehokas jatkojalostustekniikka.

## 5.4 Krakkaus

Bioöljyn katalyyttisessä krakkauksessa öljyn happipitoisuutta lasketaan muuttamalla happi hiilidioksidiksi, hiilimonoksidiksi ja vedeksi. Prosessi suoritetaan normaalissa ilmanpaineessa joko nestemäiselle bioöljylle tai pyrolyysikaasuille leiju- tai kiinteäpetireaktorissa. (Lian et al. 2017, s. 1809) Katalyyttinen krakkkaus voidaan jakaa lievään krakkaukseen ja syvään krakkaukseen, joiden erona ovat käytettävät katalyytit ja reaktio-olosuhteet. Lisäksi syvästä krakkauksesta saadaan tuotteina nestemäisiä hiilivetyjä. Miedolla krakkauksella ei myöskään saavuteta syvään krakkaukseen verrattuna yhtä tehokasta hapen poistoa, mutta katalyytin deaktivoituminen on huomattavasti hitaampaa. Lisäksi miedolla krakkauksella säästytään suurilta koksimuodostumilta. (Liao et al. 2014) Suurimmat haasteet katalyyttisessä krakkauksessa liittyvätkin kaksin muodostumiseen ja katalyytin deaktivoitumiseen (Lian et al. 2017, s. 1810).

Nokkosmäki et al. (2000) tutkivat pyrolyysikaasujen katalyyttistä krakkausta käyttäen mietoja sinkkioksideja katalyytteinä. Katalyyteissä todettiin vähäistä deaktivoitumista prosessin aikana. Prosessi ei kuitenkaan laskenut saatua bioöljyn määrää merkittävästi. Raakabioöljyn ja jatkojalostetun bioöljyn koostumusta vertailtaessa huomattiin, että prosessi hajotti bioöljystä vesiliukoiset polysakkaridit ja anhydrosokerit, mutta veteen liukenemattomassa osassa ei muutoksia tapahtunut. Lisäksi jatkojalostetun bioöljyn stabiilius oli huomattavasti raakabioöljyyn verrattuna parempi, mikä todettiin niille suoritetuissa ikääntymistesteissä: öljyä lämmitettiin 24 tunnin ajan 80 °C:ssa, mikä nosti jatkojalostetun bioöljyn viskositeettiä 55 prosenttia, kun taas raakabioöljyn viskositeetti nousi jopa 129 prosenttia.

Myös Li et al. (2008) tutkivat pyrolyysikaasujen katalyyttistä krakkausta. Ensin he suorittivat biomassan nopean pyrolyysin leijupetireaktorissa, minkä jälkeen kaasuuntunut biomassa johdettiin erilliseen kiinteäpetireaktoriin, jossa katalyyttinen krakkkaus tapahtui. Katalyyttinä käytettiin HZSM-5-zeoliittia. Prosessi oli riippuvainen erityisesti käytetyistä lämpötiloista. Korkein jatkojalostetun bioöljyn saanti saavutettiin, kun sekä biomassan

pyrolyysi että pyrolyysikaasujen krakkaus suoritettiin 500 °C:n lämpötilassa. Myös katalyytin todettiin toimivan parhaiten 500 °C:n lämpötilassa, mikä näkyi jatkojalostetun bioöljyn alhaisimmassa happipitoisuudessa (31,44 prosenttia) verrattuna muihin lämpötiloihin, joilla krakkaus suoritettiin. Raakabioöljyn happipitoisuus oli 47,29 prosenttia. Lisäksi WHSV:llä (Weight Hourly Space Velocity eli tunnin aikana syötetyn biomassan massan suhde katalyytin massaan) huomattiin olevan vaikutusta jatkojalostetun bioöljyn saantiin. Korkein öljyn saanti (noin 48 prosenttia) saavutettiin 500 °C:n lämpötilassa, kun WHSV:n arvo oli 3 h<sup>-1</sup>.

## 5.5 Emulgointi

Nopea ja yksinkertainen tapa hyödyntää bioöljyä liikennepolttoaineena on muodostaa bioöljyn ja dieselpolttoaineen emulsio, jolla on raakabioöljyyn verrattuna korkeampi lämpöarvo sekä setaaniluku. Lisäksi bioöljyn joukkoon lisättävä diesel laskee viskositeettia ja parantaa stabiiliutta. Emulsion muodostamiseksi on bioöljyyn kuitenkin lisättävä pintaaktiivisia aineita eli emulgaattoreita, koska korkean happipitoisuuden vuoksi bioöljyt eivät suoraan ole sekoituvia hiilivetypolttoaineiden kanssa. (Lian et al. 2017, s. 1799) Suurimmat haasteet bioöljyn ja dieselin emulsiossa liittyvät taloudelliseen kannattavuuteen: emulgaattoreiden korkea hinta ja prosessiin tarvittava suuri energiamäärä nostavat kustannuksia huomattavasti. Myöskään bioöljyn happamuus/syövyttävä vaikutus ei häviä emulgoinnissa, minkä vuoksi moottorin materiaalivalinnat on mietittävä tarkoin. (Czerwik & Bridgwater 2004, s. 595; Lian et al. 2017, s. 1799–1802)

Yksi tehokas tapa muodostaa bioöljyn ja dieselin emulsio on käyttää ultraääniemulgointia, jonka avulla emulsion stabiiliutta saadaan parannettua huomattavasti verrattuna perinteisiin sekoitusmenetelmiin. Ultraääniemulgoinnissa nesteistä muodostetaan pieniä pisaroita, minkä vuoksi bioöljy ja diesel sekoittuvat tehokkaasti keskenään. (Lian et al. 2017, s. 1799) Dun et al. (2009) suorittamat testit ultraääniemulgoinnilla kertoivat, että stabiilein emulsio saatiin, kun emulgointi suoritettiin 50–60 °C:n lämpötilassa sekä emulgaattorin hydrofiilisen ja lipofiilisen osan suhde oli 5.5–6.2. Emulgaattoreina käytettiin Span- ja Tween-emulgaattoreita. Lisäksi muodostetun emulsion fysikokemialliset ominaisuudet vastasivat moottorien vaatimuksia.

Myös muita kokeita liittyen bioöljyn ja dieselin/biodieselin emulgointiin on suoritettu. Muodostuvaan emulsioon vaikuttavat käytetty emulgaattori, emulgoinnin lämpötila sekä sekoitusvoimakkuus. Erityisesti väärä lämpötila tai liian voimakas tai pitkäkestoinen nesteiden sekoittaminen laskee muodostuneen emulsion stabiiliutta. (Lian et al. 2017, s. 1801)

Prakash et al. (2012) tutkivat bioöljyn ja biodieselin emulsiota yksisylinterisen, ilmajäähdytteisen ja nelitahtisen dieselmoottorin polttoaineena. Emulgaattorina käytettiin Span-

80:tä. Testit osoittivat, että dieseliin verrattuna emulsion poltosta aiheutuvat hiilivety-päästöt olivat pienemmät, mutta vastaavasti syntyvät typen oksidit nousivat suuremmiksi. Kuitenkin aiheutuvia typen oksideja pystyttiin pienentämään nostamalla bioöljyn osuutta emulsiassa. Myöskin hiilimonoksidipäästöt olivat riippuvaisia bioöljyn määrästä: korkeampi bioöljypitoisuus aiheutti suuremman laskun hiilimonoksidipäästöissä, kun moottori kävi täydellä teholla. Lisäksi emulsion syttymisviive dieseliin verrattuna oli lyhyempi.

## 5.6 Jatkojalostustekniikoiden haasteet ja mahdollisuudet

Parantamalla monimutkaisia yhdisteitä sisältävän raakabioöljyn stabiiliutta ja palamisominaisuuksia edellä esitetyillä jatkojalostusmenetelmillä on bioöljyä täysin mahdollista hyödyntää liikennepolttoaineena. Bioöljyn jatkojalostusmenetelmät ovat kuitenkin monimutkaisia ja toistaiseksi melko vähän tutkittuja, minkä vuoksi jokainen menetelmä sisältää vielä ratkaisemattomia haasteita. Haasteet liittyvät pääasiassa jatkojalostusmenetelmien korkeisiin kustannuksiin, mistä johtuen bioöljyn jatkojalostus suuressa mittaluokassa ei ole taloudellisesti kannattavaa. Höyryreformoinnissa, hydrauksessa, esteröinnissä ja krakkauksessa kustannuksia aiheuttavat erityisesti prosesseissa käytettävät kalliit katalyytit, joiden kestoikä on yleisesti melko lyhyt. Emulgoinnissa joudutaan vastaavasti käyttämään arvokkaita emulgaattoreita. Toistaiseksi siis bioöljyjen on lähes mahdotonta kilpailla halvempia sekä palamisominaisuuksiltaan ja stabiiliudeltaan parempia fossiilisia liikennepolttoaineita vastaan.

Mikäli tulevaisuudessa fossiiliset liikennepolttoaineet halutaan korvata bioöljyllä, on raakabioöljyn jatkojalostusprosessien kustannukset saatava riittävän alas, mikä pääasiassa vaatii kestävämpien ja halvempien katalyyttien kehittämistä. Lisää tutkimusta vaatii myös eri jatkojalostusmenetelmien yhdistäminen, sillä käyttämällä vain yhtä menetelmää ei kaikista raakabioöljyn negatiivisesti palamiseen vaikuttavista ominaisuuksista päästä eroon. Esimerkiksi katalyyttisen esteröinnin jälkeen bioöljyyn jää jäljelle vielä huomattava määrä happea ja vettä, jotka ovat suoraan yhteydessä muun muassa matalaan lämpöarvoon. Bioöljyn käyttö liikennepolttoaineena suuressa mittaluokassa vaatii myös riittävän suurta ja edullista raakabioöljyn tuotantoa, mikä taas tarkoittaa, että bioöljyn valmistukseen käytettävää biomassaa täytyy olla saatavilla suuria määriä läpi vuoden.

Toistaiseksi siis fossiilisten liikennepolttoaineiden korvaaminen bioöljyllä vaikuttaa kaukaiselta ajatukselta lukuisten haasteiden vuoksi. Tilanne voi kuitenkin kääntyä nopeastikin tekniikan kehittyessä sekä ihmisten ymmärryksen ja tiedon kasvaessa eri jatkojalostustekniikoista.

## 6. YHTEENVETO

Tässä työssä tarkasteltiin biomassan nopeasta pyrolyysistä saatavan raakabioöljyn soveltuvuutta perinteisiin käyttökohteisiin, joihin kuuluvat lämmön- ja sähköntuotantoon tarkoitettut dieselkoneet, lämpökattilat ja kaasuturbiinit sekä bioöljystä yksinkertaisilla prosesseilla valmistetut kemikaalit. Lisäksi työssä selvitettiin nykypäivän haasteet ja tulevaisuuden näkymät koskien bioöljyn jatkojalostusta liikennepolttoaineeksi. Bioöljyn jatkojalostus liikennepolttoaineeksi vaatii monimutkaisia ja haastavia jatkojalostustekniikoita, joista jokainen sisältää vielä ratkaisemattomia haasteita.

Bioöljyn käyttö sähkön- ja lämmöntuotannossa on jo pitkään herättänyt kiinnostusta bioöljyn poltosta aiheutuvien vähäisten hiilidioksidi- ja rikkipäästöjen vuoksi. Bioöljyn korkea viskositeetti, heikko haihtuvuus, koksaus ja happamuus aiheuttavat kuitenkin merkittäviä ongelmia aineen hyödyntämisessä kaasuturbiinien, dieselkoneiden ja lämpökattiloiden polttoaineena. Suurimmat haasteet liittyvät laitteiden materiaalivalintoihin, sillä bioöljyn happamuuden vuoksi aine on syövyttävää. Korkea viskositeetti taas vaikeuttaa bioöljyn pumppaamista ja sumutusta, ja palamisesta muodostuva koksi saattaa aiheuttaa tukoksia. Lisäksi laitteita käynnistettäessä tarvitaan usein tukipolttoainetta, jotta bioöljy saadaan syttymään. Kaikki edellä mainitut ongelmat johtuvat pääosin bioöljyn huonoista polttoaineominaisuuksista ja heikosta laadusta, minkä vuoksi suuren mittaluokan sähkön- ja lämmöntuotantoa ajatellen on tarpeeksi laadukkaan ja tasalaatuisen bioöljyn käyttö välttämätöntä.

Mikäli bioöljyä halutaan hyödyntää liikennepolttoaineena, on bioöljyn jatkojalostus välttämätöntä, koska liikennepolttoaineilla laatuvaatimukset ovat todella korkeat. Jatkojalostusprosesseilla pystytään vaikuttamaan erityisesti bioöljyn korkeisiin happi- ja vesipitoisuuksiin sekä alhaiseen pH-arvoon, jotka ovat ongelmallisimpia ominaisuuksia ajatellen liikennepolttoaineita. Korkea happipitoisuus tekee bioöljystä termisesti epästabiliin, kun taas korkea vesipitoisuus laskee bioöljyn lämpöarvoa sekä heikentää syttyvyyttä. Alhainen pH-arvo on vastuussa bioöljyn syövyttävästä vaikutuksesta. Jatkojalostustekniikat ovat kuitenkin toistaiseksi varsin vähän tutkittuja, minkä vuoksi jokainen niistä sisältää vielä ratkaisemattomia haasteita, jotka estävät prosessien hyödyntämisen suuressa mittaluokassa. Taulukossa 3 on esitetty eri jatkojalostustekniikat lyhyesti. Lisäksi taulukkoon on koottu eri tekniikoihin liittyvät suurimmat haasteet.



*Taulukko 3. Eri jatkojalostustekniikat ja niihin liittyvät suurimmat haasteet.*

Jatkojalostustekniikka	Kuvaus prosessista	Suurimmat haasteet
Höyryreformointi	Bioöljystä tuotetaan vetyä ympäristöystävällisellä tavalla.	Koksin muodostuminen sekä katalyyttien korkea hinta ja passivoituminen.
Hydraus	Bioöljyn happipitoisuutta lasketaan poistamalla raakabioöljystä happipitoiset yhdisteet.	Katalyyttien korkea hinta sekä suuri vedyn tarve.
Esteröinti	Bioöljyn pH-lukua nostetaan muuttamalla orgaaniset hapot neutraaleiksi estereiksi.	Bioöljyn sisältämät aldehydit, joita on usein suuriakin määriä.
Krakkaus	Bioöljyn happipitoisuutta lasketaan muuttamalla happi hiilidioksidiksi, hiilimonoksidiksi ja vedeksi.	Koksin muodostuminen sekä katalyyttien nopea deaktivoituminen.
Emulgointi	Bioöljystä ja dieselistä/biodieselistä muodostetaan emulsio, jolla on raakabioöljyn verrattuna paremmat polttoaineominaisuudet.	Emulgaattoreiden korkea hinta sekä suuri energian tarve.

Jatkojalostustekniikoiden haasteet liittyvätkin pääosin taloudelliseen kannattavuuteen, sillä prosesseissa käytettävät katalyytit ovat yleisesti kalliita ja kestoältään lyhyitä. Lisäksi liikennepolttoaineita ajatellen yhden jatkojalostustekniikan käyttö ei yksin riitä jokaisen negatiivisesti palamiseen vaikuttavan ominaisuuden poistoon, minkä vuoksi eri prosessien yhdistäminen vaatii vielä lisää ymmärrystä ja tietoa. Jatkojalostusprosessien tulevaisuus näyttää kaikesta huolimatta valoisalta, sillä tekniikan kehittyessä sekä ihmisten tiedon ja ymmärryksen kasvaessa edellä mainittuihin haasteisiin löydetään suurella todennäköisyydellä ratkaisu. Tulevaisuudessa suuren mittaluokan sovelluksia ajatellen rajoittavaksi tekijäksi voi kuitenkin nousta raakabioöljyn rajallinen tuotanto, mikäli biomassaa ei ole riittävästi saatavilla.

## LÄHTEET

Ayalur Chattanathan, S., Adhikari, S. & Abdoulmoumine, N. (2012). A review on current status of hydrogen production from bio-oil, *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, Vol. 16(5), pp. 2366–2372.

Bridgwater, A.V. (1999). Principles and practice of biomass fast pyrolysis processes for liquids, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Vol. 51(1), pp. 3–22.

Bridgwater, A.V. (2012). Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading, *Biomass and Bioenergy*, Vol. 38 pp. 68–94.

CFB-pyrolyysireaktori, Fortum, verkkosivu. Saatavissa (viitattu 16.2.2018): [https://www.fortum.com/SiteCollectionDocuments/Energy%20production/Havainnekuva\\_pyrolyysi.pdf](https://www.fortum.com/SiteCollectionDocuments/Energy%20production/Havainnekuva_pyrolyysi.pdf)

Chiaramonti, D., Oasmaa, A. & Solantausta, Y. (2007). Power generation using fast pyrolysis liquids from biomass, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 11(6), pp. 1056–1086.

Czernik, S., French, R., Feik, C. & Chornet, E. (2002). Hydrogen by Catalytic Steam Reforming of Liquid Byproducts from Biomass Thermoconversion Processes, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol. 41(17), pp. 4209–4215.

Czernik, S. & Bridgwater, A.V. (2004). Overview of applications of biomass fast pyrolysis oil, *Energy and Fuels*, Vol. 18(2), pp. 590–598.

Du, M., Huang, Y., Shang, S., Wang, P., Wang, L., Guo, H. (2009). Study on optimum HLB value and physicochemical properties of diesel and bio-oil emulsions, *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, Vol. 37(6679e).

Duan, P. & Savage, P.E. (2011a). Catalytic hydrotreatment of crude algal bio-oil in supercritical water, *Applied Catalysis B, Environmental*, Vol. 104(1), pp. 136–143.

Duan, P. & Savage, P.E. (2011b). Upgrading of crude algal bio-oil in supercritical water, *Bioresource technology*, Vol. 102(2), pp. 1899–1906.

Fisk, C.A., Morgan, T., Ji, Y., Crocker, M., Crofcheck, C. & Lewis, S.A. (2009). Bio-oil upgrading over platinum catalysts using in situ generated hydrogen, *Applied Catalysis A, General*, Vol. 358(2), pp. 150–156.

Kan, T., Strezov, V. & Evans, T. J. (2016). Lignocellulosic biomass pyrolysis: A review of product properties and effects of pyrolysis parameters, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, pp. 1126–1140.

Lehto, J., Oasmaa, A., Solantausta, Y., Kytö, M. & Chiaramonti, D. (2014). Review of fuel oil quality and combustion of fast pyrolysis bio-oils from lignocellulosic biomass, *Applied Energy*, Vol. 116 pp. 178–190.

Li, H., Yan, Y., Ren, Z. (2008). Online upgrading of organic vapors from the fast pyrolysis of biomass, *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, Vol. 36(6), pp. 666–671.

Lian, X., Xue, Y., Zhao, Z., Xu, G., Han, S. & Yu, H. (2017). Progress on upgrading methods of bio-oil: A review, *International Journal of Energy Research*, Vol. 41(13), pp. 1798–1816.

Liao, H.T., Ye, X.N., Lu, Q. & Dong, C.Q. (2014). Overview of bio-oil upgrading via catalytic cracking, *Advanced Materials Research*, pp. 25–29.

Mohan, D., Pittman, C.U. & Steele, P.H. (2006). Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio-oil: A Critical Review, *Energy & Fuels*, Vol. 20(3), pp. 848–889.

Nokkosmäki, M.I., Kuoppala, E.T., Leppämäki, E.A. & Krause, A.O.I. (2000). Catalytic conversion of biomass pyrolysis vapours with zinc oxide, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Vol. 55(1), pp. 119–131.

Peng, J., Chen, P., Lou, H. & Zheng, X. (2008). Upgrading of Bio-oil over Aluminum Silicate in Supercritical Ethanol, *Energy & Fuels*, Vol. 22(5), pp. 3489–3492.

Prakash, R., Singh, R.K. & Murugan, S. (2012). Use of Biodiesel and Bio-oil Emulsions as an Alternative Fuel for Direct Injection Diesel Engine, *Waste and Biomass Valorization*, Vol. 4(3), pp. 475–484.

Seyedeyn-Azad, F., Salehi, E., Abedi, J. & Harding, T. (2011). Biomass to hydrogen via catalytic steam reforming of bio-oil over Ni-supported alumina catalysts, *Fuel Processing Technology*, Vol. 92(3), pp. 563–569.

Usein kysyttyä, Green Fuel Nordic Oy, verkkosivu. Saatavissa (viitattu 10.2.2018): [http://www.greenfuelnordic.fi/usein\\_kysyttya#faqitem4](http://www.greenfuelnordic.fi/usein_kysyttya#faqitem4)

Wang, D., Czernik, S., Montané, D., Mann, M. & Chornet, E. (1997). Biomass to Hydrogen via Fast Pyrolysis and Catalytic Steam Reforming of the Pyrolysis Oil or Its Fractions, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol. 36(5), pp. 1507–1518.

Wang, J., Chang, J., Fan, J. (2010). Catalytic esterification of bio-oil by ion exchange resins, *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, Vol. 38(5), pp. 560–564.

Xu, J., Jian, J., Dai, W., Zhang, T., Xu, Y. (2011). Bio-oil upgrading by means of ozone oxidation and esterification to remove water and to improve fuel characteristics, *Energy & Fuels*, Vol. 25(4), pp. 1798–1801.

Zhang, Q., Chang, J., Wang, T. & Xu, Y. (2007). Review of biomass pyrolysis oil properties and upgrading research, *Energy Conversion and Management*, Vol. 48(1), pp. 87–92.

Zhang, X., Wang, T., Ma, L., Zhang, Q. & Jiang, T. (2013). Hydrotreatment of bio-oil over Ni-based catalyst, *Bioresource technology*, Vol. 127 pp. 306–311.