

Lappeenrannan teknillinen yliopisto

Teknillinen tiedekunta

Energiatekniikan koulutusohjelma

BH10A0201 Energiatekniikan kandidaatintyö ja seminaari

Bioöljy ja pyrolyysi

Työn tarkastaja: Esa Vakkilainen

Työn ohjaaja: Kari Luostarinen ja Esa Vakkilainen

Lappeenranta 4.2.2014

Alexi Mankonen

TIIVISTELMÄ

Tekijän nimi: Aleks Mankonen

Opinnäytteen nimi: Bioöljy ja pyrolyysi

Teknillinen tiedekunta

Energiatekniikan koulutusohjelma

Kandidaatintyö 2014

25 sivua, 6 kuvaa, 3 taulukkoa, 1 liite

Hakusanat: bioöljy, pyrolyysi

Tutkielma käsittelee pyrolyysiöljyn erityisesti Suomessa käytettäviä raaka-aineita puun kuorta ja hakkuujätettä sekä puubiomassan yleistä koostumusta. Pyrolyysiöljyn koostumus, ominaisuudet, edut ja haitat sekä käyttökohteet erilaisissa teollisuuden sovelluksissa muodostaa olennaisen osan tutkielmaa. Pyrolyysiöljyn valmistus on vasta historiansa alussa, joten eri näkökulmista hyviä ja huonoja valmistustapoja on erittäin monta. Näistä tärkeimpiä esitellään työssä. Lisäksi tutkielma sisältää katsauksen olemassa olevaan Suomalaiseen pyrolyysiöljyn valmistukseen Joensuussa ja tulevaisuuden bioöljyjalostamoliiketoimintaan Green Fuel Nordic -yhtiön toimesta. Lyhyesti tehdään myös katsaus suomalaiseen alan tutkimukseen sekä pyrolyysiöljyn jatkojalostamiseen muuhunkin käyttöön kuin voimalaitospolttoaineeksi.

SISÄLLYSLUETTELO

Sisällysluettelo

Tiivistelmä	2
Sisällysluettelo	3
Lyhenneluettelo	4
1 Johdanto	5
2 Raaka-aineet	6
2.1 Puubiomassan koostumus ja käyttö pyrolyysiöljyn raaka-aineena	7
2.1.1 Kuori	8
2.1.2 Hakkuujäte	8
2.2 Maatalousjäte.....	9
2.3 Levä	10
3 Pyrolyysiöljyn käyttökohteet	11
3.1 Pyrolyysiöljyn koostumus ja ominaisuudet.....	11
3.1.1 Pyrolyysiöljyn ikääntyminen	11
3.2 Dieselmoottorit.....	13
3.3 Kaasuturbiinit	13
3.4 Rinnakkaispoltto.....	14
4 Pyrolyysiprosessi	15
4.1 Leijupetireaktori	16
4.2 Pyörivä kartio –reaktori.....	17
4.3 Muut reaktoryypit.....	18
4.4 Nopean pyrolyysin syntyhistoria ja leviäminen	19
4.5 Joensuun bioöljylaitos	21
4.6 Green Fuel Nordic	22
4.6.1 Bioöljyn taloudelliset edut polttoaineena.....	23
5 Nopean pyrolyysin tutkimus suomessa	23
6 Bioöljyn jatkojalostus	24
7 Yhteenveto	26
Lähdeluettelo	27
Liite 1. Pyrolyysiprosessit maailmassa	29

LYHENNELUETTELO

BTG	Biomass Technology Group
GFN	Green Fuel Nordic
LPG	Liquefied Petroleum Gas
PÖ	Pyrolyysiöljy
RTP	Rapid Thermal Processing
VTT	Valtion tietotoimisto
YVA	Ympäristövaikutusten arviointi

1 JOHDANTO

Tässä kandidaatintyössä tarkastelen pyrolyysiöljyn valmistamista nopea pyrolyysi - tekniikalla. Polttoaineita ja prosessitapoja on monia, mutta tässä työssä keskityn erityisesti kiertoleijupetikattilaan integroituun prosessiin, joka käyttää polttoaineena haketta ja sahanpurua.

Pyrolyysiöljy terminä tarkoittaa ainoastaan pyrolyysitekniikalla bioraaka-aineesta saatua öljyä. Bioöljy taas tarkoittaa mitä tahansa bioraaka-aineesta saatua öljyä mukaan lukien pyrolyysiöljyn. Esimerkiksi biodiesel on myös bioöljyä, mutta ei pyrolyysiöljyä. Tässä työssä keskitytään pelkästään pyrolyysiöljyyn.

Pyrolyysiöljy on aiheena mielenkiintoinen, koska biomassa raaka-aineena on kotimainen energianlähde. Bioöljyjalostus on myös Suomelle tärkeää hajautettua energiantuotantoa. Aihe on myös ajankohtainen, koska Suomeen on 2013 rakennettu ensimmäinen valtakunnallisesti ja myös kansainvälisesti merkittävä pyrolyysiprosessi Joensuuhun ja seuraava on valmisteilla Iisalmeen.

Työssä keskityn pyrolyysiöljyn erilaisiin raaka-ainevaihtoehtoihin, käyttökohteisiin, prosessimenetelmiin, tutkimukseen Suomessa ja jatkojalostukseen. Työssä keskitytään myös Joensuun bioöljylaitoksen tunnuslukuihin ja toimintaan sekä Green Fuel Nordic Oy:n suunnitelmiin rakentaa lisää jalostamoita ympäri Suomen

2 RAAKA-AINEET

Bioöljyä voidaan tehdä monista metsä- ja maatalousjätteistä. Hyviä mahdollisia maataloudesta saatavia raaka-aineita ovat esimerkiksi sokeriruokokuitu, riisin kuoret, riisin korsi, pähkinän kuoret, kauran kuoret, vehnän korsi ja puu. Pohjois-Amerikassa ja Euroopassa bioöljyä tuotetaan metsäjätteestä, kuten sahanpurusta, kuoresta ja lastuista. Keski- ja Etelä-Amerikassa, Karibian meren alueella, Australiassa, Aasiassa ja Afrikassa bioöljyä tuotetaan sokeriruokokuidusta ja muista maatalousjätteistä. Biomassan kosteus on aluksi noin 50% - 60%. Passiivisella kuivattamisella kesällä se voidaan laskea noin 30%:in. Aktiivisella kuivaamisella siilossa kosteus voidaan saada 12%:in. Kuivaus voidaan toteuttaa joko auringon säteilyllä tai jätelämpövirroilla. (Mohan, Pitman, Steele 2006, s 856).

Oasmaa et al. 2010, artikkelissaan Fast Pyrolysis Bio-Oils from Wood and Agricultural Residues kertovat tuloksiaan eri raaka-aineilla tehdyistä testeistä. Puuraaka-aineista käytettiin männyn sahanpurua, tuoretta ja varastoitua sekalaista hakkuujätettä (kantoja ja haketta) ja eukaliptusta. Tuore hakkuujäte oli 86% kuusta, 9% mäntyä ja 5% koivua. Neulasten massaosuus oli 25%. Varastoitua hakkuujäte oli 80% kuusta, 10% mäntyä, 10% koivua ja neulasia oli 7 massaprosenttia. Eukaliptus tuotiin Brasiliasta. Puu kuorittiin ja kuivattiin 7% kosteuteen. Rungosta tehtiin 3-5mm partikkelikokoista haketta. Maatalousjätteinä käytettiin ohran kortta, rapsin kortta, timoteitä ja ruokohelpeä. Myös maatalousjäte jauhettiin 3-5 mm partikkelikokoon. Saatuja tuloksia on esitelty alla olevassa taulukossa.

Taulukko 2.1: Eri raaka-aineista saadun bioöljyn koostumuksia (Oasmaa et al 2010)

Polttoaine	Männyn sahanpuru	Varastoitu hakkuujäte	Tuore hakkuujäte	Eukaliptus	Ohran korsi	Rapsin Korsi	Timotei	Ruokohelpi
Kosteus, wt%	9,5	4,9	8,1	7,6	8,8	10,0	3,9	10,9
Tuhka, wt%	0,1	3,8	2,1	0,4	5,8	6,1	3,2	1,1
Haihtuvat, wt%	84	73,2	76,7	82,7	73,9	77,5	76,7	81,3
Hiili, wt%	50,5	51,1	51,4	50,1	48,8	46,4	47,6	45,7
Vety, wt%	4,6	5,9	6	6	5,9	5,9	6,1	5,6
Typpi, wt%	<0,1	0,5	0,5	0,1	0,8	0,5	0,7	0,9
Happi, wt%	43	43	42	44	45	47	46	48
Ylempi lämpöarvo, MJ/kg	20,4	20,5	20,8	19,9	18,5	18,5	19,1	19,7
Alempi lämpöarvo, MJ/kg	17,0	19,3	19,5	18,6	17,2	17,2	17,8	18,5

2.1 Puubiomassan koostumus ja käyttö pyrolyysiöljyn raaka-aineena

Puubiomassan kemiallinen koostumus eroaa huomattavasti fossiilisista öljyn raaka-aineista kuten öljyliuskeesta. Erityisesti hiilihyaattipolymeerien sisältämä happi on olennainen ero pyrolyyttisten ominaisuuksien kannalta. Tärkeimmät kemialliset puubiomassan komponentit ovat selluloosa, hemiselluloosat, ligniini, orgaaniset uuteaineet ja epäorgaaniset mineraalit. Selluloosan, hemiselluloosan ja ligniinin massaosuudet vaihtelevat puulajien mukaan. Selluloosa aiheuttaa puun kestävyys ja muodostaa 40-50% kuivan puun massasta. Hemiselluloosan osuus on noin 25-35

massaprosenttia. Se on monen eri polymerisoituneen monosakkaridin yhdistelmä. Hemiselluloosan molekyylipaino on pienempi kuin selluloosan. Hemiselluloosan terminen hajoaminen eli pyrolyysi tapahtuu alemmassa lämpötilassa kuin selluloosan. Tämän asian merkitystä nopean pyrolyysin kannalta ei tiedetä tarkasti. Kolmas tärkeä puun komponentti on ligniini, jonka massaosuus puussa on 16-33%. Ligniini on amorfinen, silloitettu hartsi, jolla ei ole tarkkaa kemiallista rakennetta. Sen tehtävä on suojata selluloosaa mikrobiologiselta hajoamiselta. Lehtipuun ja havupuun ligniinit eroavat rakenteeltaan toisistaan. (Mohan, Pittman, Steele 2006, s 851-852.)

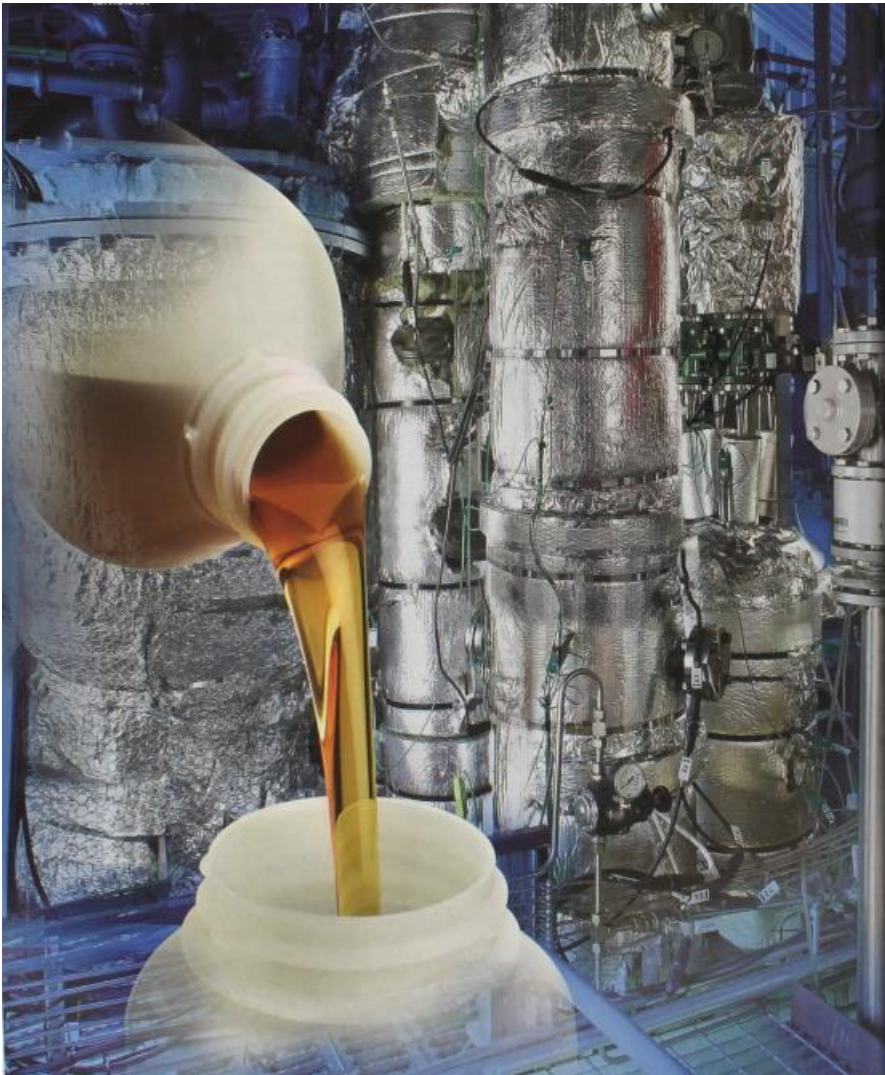
2.1.1 Kuori

Puun kuorta on saatavilla puunjalostuksen ja paperiteollisuuden prosessien yhteydessä. Kuorella on erilaiset lämmönsiirto-ominaisuudet, erilainen kosteusprosentti ja korkeampi ligniinipitoisuus, kuin puulla. Eri puulajien kuorissa on vaihtelevat osuudet pyrolysoituvaa ligniiniä. Kuori ja runko usein pyrolysoidaan yhdessä. Kuoren pyrolyysiä on tutkittu erityisesti Kanadassa Lavalin yliopistossa vakuumireaktorilla.

Kuoresta saadun pyrolyysiöljyn erikoisuutena on erittäin matala pH ja nopea kemiallisen koostumuksen muutos varastoitaessa. Öljy aiheuttaa alumiinin ja kuparin korroosiota, ja varastoitaessa öljyä erityisesti korkeissa lämpötiloissa sen ominaisuudet muuttuvat hyvin nopeasti. Metanolin lisääminen havupuun kuoresta tehtyyn pyrolyysiöljyyn paransi testeissä sen ominaisuuksia ja varastoitavuutta. (Mohan, Pitman, Steele 2006, s 860.)

2.1.2 Hakkuujäte

Skandinaviassa hakkuujäte on kaikkein potentiaalisin raaka-aine pyrolyysille. Tämä on hyvä mahdollisuus sivutuotteen talteenotolle. VTT on kokeillut hakkuujätettä demonstraatioreaktorissa. Hakkuujäte jauhettiin ja syötettiin reaktoriin 480-520°C lämpötilaan 0,5-2s ajaksi. Hiili poistettiin tuotteesta kaasumaisessa olomuodossa ennen lauhtumista. Havupuusta saatiin 62%-wt pyrolyysiöljyä, 12%-wt vettä liuenneena öljyyn, 14%-wt hiiltä ja 12%-wt lauhtumattomia kaasuja. (Solantausta, Oasmaa, Sipilä et al 2012, s 234.)



Kuva 2.1: VTT:n nopean pyrolyysin tutkimuslaitos Otaniemessä (Oasmaa, Lehto, Solantausta, 2010)

2.2 Maatalousjäte

Maatalousbiomassa on haastavampi raaka-aine energiakäyttöön, koska siitä saatu pyrolyysiöljy sisältää korkeita alkali- ja typpipitoisuuksia (Solantausta, Oasmaa, Sipilä et al 2012, s 233). Mohan, Pittman ja Steele artikkelissaan ”Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio-oil: A Critical review” käyvät läpi lukuisia eri tutkimuksia maatalousjätteiden pyrolyysistä eri tekniikoilla ja raaka-aineilla. Maatalousjätteen pyrolyysiä on tutkittu mm. puuvillalla, riisin korrella, pähkinänkuorella ja italialaisella durralla erilaisissa lämpötiloissa ja reaktoreissa. Pyrolyysiöljyn laatu vaihtelee alkalimetalli, hiili, vesi ja tuhkapitoisuuksien sekä lämpöarvojen osalta huomattavasti riippuen raaka-aineesta.

2.3 Levä

Nopeasti kasvavat levät ovat lupaava mahdollisuus nestemäisille polttoaineille. Leviä on helpompi biologisesti muunnella ja viljellä kuin puuta. Levät koostuvat useista erilaisista fotosynteesistä organismeista. Niistä huomattavimmat ovat merilevä, monisoluiset viher-, puna-, ja ruskolevät, jotka muistuttavat maalla kasvavia kasveja. Mikrolevät yhteyttävät tehokkaammin ja kasvavat nopeammin kuin monet kasvit. Mikrolevillä tehtiin pyrolyysikoe 2-3 sekunnin viipymäajalla 500°C:ssa. Kokeessa saavutettiin noin 24% bioöljyn saanto. (Mohan, Pitman, Steele 2006, s 866.)

3 PYROLYYSIÖLJYN KÄYTTÖKOHTEET

Pyrolyysiöljyn käyttöä sellaisenaan on tutkittu sähkön ja lämmöntuotantoon dieselmootoreissa, kaasuturbiineissa, teollisuuden kattiloissa sekä Stirlingmoottorin polttoaineeksi. Nykyisin pyrolyysiöljyä käytetään jo kaupallisessa mittakaavassa elintarviketeollisuuden makuaineena Yhdysvalloissa. Bioöljyn jatkojalostamista bensiiniksi, biodieseliksi ja kerosiiniksi on tutkittu. (Bridgwater 2011, s 11.)

3.1 Pyrolyysiöljyn koostumus ja ominaisuudet

Seuraavalla sivulla olevassa taulukossa on vertailtu pyrolyysiöljyä koostumukseltaan ja fyysisiltä ominaisuuksiltaan perinteisiin mineraaliöljyihin. Erityisesti huomiota herättävät bioöljyn sisältämät suuret pitoisuudet happea ja vettä. Lisäksi olennainen ero perinteisiin fossiilisiin polttoaineisiin on kaksi kertaa pienempi lämpöarvo ja korkea viskositeetti. (Bridgwater 2011, s 11).

3.1.1 Pyrolyysiöljyn ikääntyminen

Talteenoton jälkeen PÖ alkaa ikääntyä. Sen viskositeetti alkaa kasvaa ja faasien erottumista voi myös esiintyä. Tämä johtuu mikroemulsion hajoamisesta ja kemiallisten reaktioiden jatkumisesta PÖ:ssä. Biomassasta tehdyt PÖ:t sisältävät aldehydejä, ketoneja ja muita yhdisteitä, jotka aldolikondensaation kautta voivat muodostaa suurempia molekyylejä. Näiden reaktioiden haittavaikutukset ovat viskositeetin ja vesipitoisuuden kasvaminen sekä haihtuvien aineiden pitoisuuden laskeminen. Olennaisin tekijä näiden reaktioiden tapahtumisessa on lämpötila. (Mohan, Pittman, Steele 2006, s 856.) Ikääntymiseen liittyvässä tutkimuksessa on saatu selville, että myös PÖ:n keskimääräinen molekyylipaino kasvaa ajan myötä. Metanolin lisääminen vähentää viskositeettia ja tiheyttä sekä lisää PÖ:n stabiiliutta. Sen haittavaikutus on kuitenkin syttymispisteen aleneminen. (Vamvuka 2011, s 838.)

Taulukko 3.1: Pyrolyysiöljyn, kevyen- ja raskaan polttoöljyn ja kerosiinin fyysiset ominaisuudet (Chiaromonti et al 2005, s 1060)

Ominaisuus	Pyrolyysineste	Kevyt polttoöljy	Raskas polttoöljy	Kerosiini JP-4
Vesi, wt%	20-30	0,025	0,1	0
Kiintoaine, wt%	<0,5	0	0,1-1,0	0
Tuhka, wt%	<0,2	0,01	0,03	Ei analysoitu
Hiili, wt%	32-48	86,0	85,6	80-83
Vety, wt%	7-8,5	13,6	10,3	10-14
Typpi, wt%	<0,4	0,2	0,6	Ei analysoitu
Happi, wt%	44-60	0	0,6	Ei analysoitu
Rikki, wt%	<0,05	<0,18	2,5	<0,4
Vanadiini, ppm	0,5	<0,05	100	<0,6
Natrium, ppm	38	<0,01	20	Ei saatavilla
Kalsium, ppm	100	Ei analysoitu	1	Ei saatavilla
Kalium, ppm	220	<0,02	1	<1,5
Kloridi, ppm	80	Ei analysoitu	3	Ei saatavilla
Stabiiletti	Epästabiili	Stabiili	Stabiili	Stabiili
Viskositeetti	15-35 (40°C)	3,0-7,5 (40°C)	351 (50°C)	0,88 (40°C)
Tiheys (15°C), kg/dm ³	1,10-1,30	0,89	0,94-0,96	0,72 (20°C)
Syttymispiste, °C	40-110	60	100	-23
Jähmettymispiste, °C	-10 - -35	-15	21	< -48
Alempi lämpöarvo, MJ/kg	13 -18	40,3	40,7	43,2
pH	2-3	Neutraali	Ei analysoitu	Ei saatavilla

3.2 Dieselmoottorit

VTT ja Wärtsilä ovat testanneet dieselmoottorin suorituskykyä ja päästöjä 4,8 kW yksisylinterisellä testimoottorilla, 60kWe tehoisella nelisylinterisellä Valmet 420 DS-moottorilla ja 410kW Vasa 18V32 moottorin yhdellä 18 sylinteristä. Testitulosten mukaan dieselöljyä tarvitaan pilot-polttoaineeksi, pyrolyysiöljy luovuttaa lämpöä nopeasti, terminen hyötysuhde on korkea 44,9%, pyrolyysiöljyn kiintoainepitoisuuden on oltava alhainen, lämmönluovutuksesta saatu hyöty ja korkean vesipitoisuuden haitta kumoavat toisensa, korkea vesipitoisuus alentaa typen päästöjä, pyrolyysiöljyn suuri tiheys sekä matala lämpöarvo vaikuttavat suuresti polttoaineen syöttöön ja materiaalien kulumisen on erittäin voimakasta. Erityisesti polttoaineen syöttösuutin kului nopeasti. Pienempi kulumisen saavutettiin suodatetulla öljyllä. Wärtsilä lopetti bioöljyä käyttävien voimaloiden kehitystyön johtuen öljyn liian suuresta kiintoainepitoisuudesta. (Chiaromonti et al 2005, s 1063-1065.)

MIT:ssa on tehty yksityiskohtainen tutkimus pyrolyysiöljyn käytöstä dieselmoottoreissa. Tutkimuksessa huomattiin, että pyrolyysiöljyn pitkä sytytysviive johtuu hitaasta reaktiokinetiikasta kun taas perinteisen dieselöljyn sytytysviive johtuu hitaasta sekoittumisesta. Terminen hyötysuhde oli sama bioöljyllä ja dieselöljyllä. Pyrolyysiöljyn käyttö moottorissa vaati muutoksia polttoaineen syöttöön ja öljyn jouduttiin lisäämään etanolia. Loppujen lopuksi pyrolyysiöljyllä moottoria ei pystytty ajamaan yli kuutta tuntia polttoaineen syötön vaurioiden sekä polttokammion ja pakovoventtiilien karstaantumisen takia. (Chiaromonti et al 2005, s 1065.)

3.3 Kaasuturbiinit

Tärkeimmät suorituskykyyn ja laitteiston kestävyysvaikutteet vaikuttavat tekijät bioöljyssä ovat syttyvyys, palamisen tehokkuus, pakokaasun pienhiukkaset sekä häkä, typen oksidit ja hiilivedyt, korroosio, eroosio ja yhteensopivuus materiaalien kanssa. Ensimmäisen kerran pyrolyysiöljyä kokeiltiin ukrainalaiseen 2,5MWe GT2500 kaasuturbiiniin. Jotta bioöljy saatiin soveltumaan, se lämmitettiin 70°C lämpötilaan viskositeetin vähentämiseksi, sen alkali- ja tuhkapitoisuudet alennettiin suodatuksella tuotantovaiheessa, turbiinissa käytettiin happamuuden kestävästä austeniittista terästä ja käynnistys tehtiin perinteisellä fossiilisella polttoaineella. Myös bioöljyn matala

lämpöarvo piti ottaa huomioon muutoksilla polttimiin. Kaasuturbiinin polttokammio testattiin 850 °C ja loput osat 650 °C kriittisissä alkaliin korroosiolämpötiloissa. Ainoat pienet kuumennuksesta johtuvat vahingot olivat polttokammiossa ja turbiinin ensimmäisen vaiheen siivissä. (Chiaramonti et al 2005, s 1072-1073.)

GT2500 testattiin onnistuneesti ensin 20% dieselin ja 80% pyrolyysiöljyn sekoituksella ja myöhemmin 100% pyrolyysiöljyllä. Ennen alasajoa turbiinia piti ajaa vähän aikaa pelkällä dieselöljyllä tuhka- ja tervakerrostumien välttämiseksi. Pitempiaikaista testaamista tarvitaan vielä näiden kerrostumien tarkan luonteen ja syiden selvittämiseksi. (Chiaramonti et al 2005, s 1065, 1079)

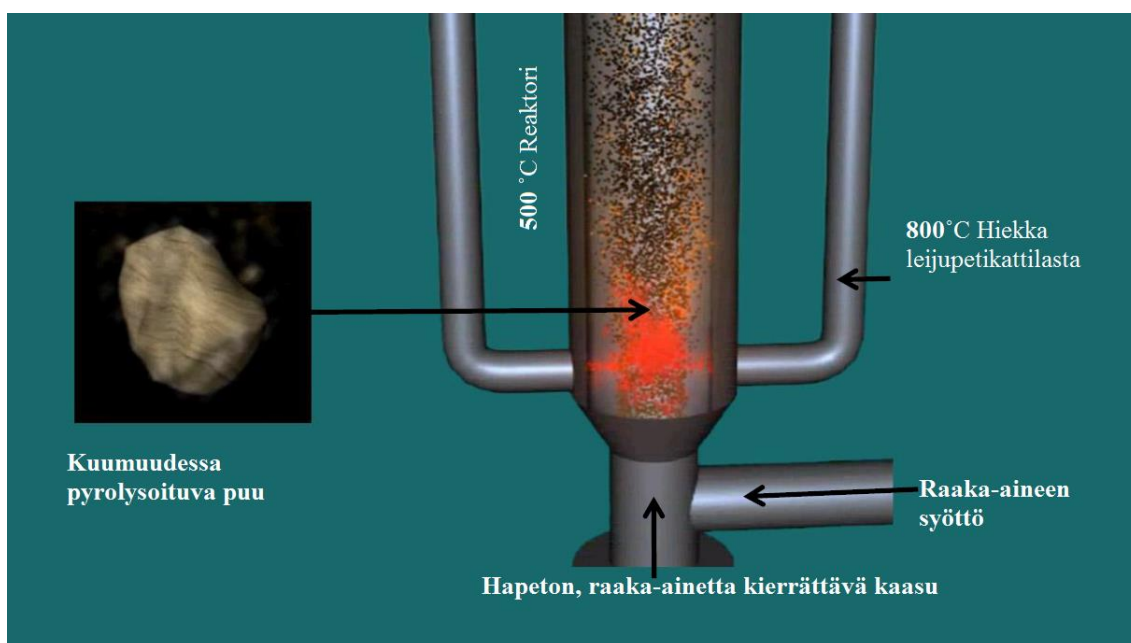
3.4 Rinnakkaispoltto

Bioöljyn käyttöä rinnakkaispolttoaineena on testattu kaupallisessa mittakaavassa erityisesti suurissa hiili- ja kaasuvoimaloissa. Rinnakkaiskäytön edut ovat mm. korkeampi kokonaishyötysuhde ja pienemmät investointikustannukset pelkästään biomassaa käyttäviin voimaloihin verrattuna sekä valmiiksi olemassa oleva infrastruktuuri. (Chiaramonti et al 2005, s 1079.)

Red Arrow Products Companyn RTP-prosessilla tuottamaa bioöljyä on rinnakkaispoltettu Wisconsinissa 20MWe hiilivoimalassa. Bioöljyä on syötetty kattilaan yhteensä 370 tuntia 5% osuudella lämpötehosta, mikä vastaa 1MWe. Rinnakkaispoltto vaati pieniä muutoksia kattilaan eikä siitä aiheutunut merkittäviä ongelmia. Myöskään kielteisiä sivuvaikutuksia ei havaittu päästötasoissa (rikkipäästöt vähenivät 5%), huollontarpeessa tai tuhkan käsittelyssä. (Chiaramonti et al 2005, s1079.)

4 PYROLYYSIPROSESSI

Pyrolyysiprosessilla tarkoitetaan biomassan hapettomissa olosuhteissa tapahtuvaa lämpökäsittelyä. Tervan valmistus on esimerkki hitaasta pyrolyysistä. 1800-luvulla Suomessa tervanpoltto oli tärkeä elinkeino ja vientituote. Tervaa poltettiin tervahaudassa, jossa turpeella peitetyjä puita poltettiin kytemällä viikon ajan ja terva valui haudan pohjalle (Terva 2009). Pyrolyysiöljy taas valmistetaan nopealla pyrolyysillä jossa 5mm partikkelikokoinen biomassahiukkanen hajoaa termisesti hetkessä 500 asteen lämpötilassa. Erilaisia prosessitapoja esitellään tässä tutkielmassa lyhyesti, ja erityinen painopiste on leijupetikattilaan integroidulla prosessilla. Kuva 4.1 havainnollistaa nopeaa pyrolyysiä integroituna leijupetikattilaan. Kuva on itse pyrolyysireaktorista, jossa terminen biomassan terminen hajoaminen tapahtuu.



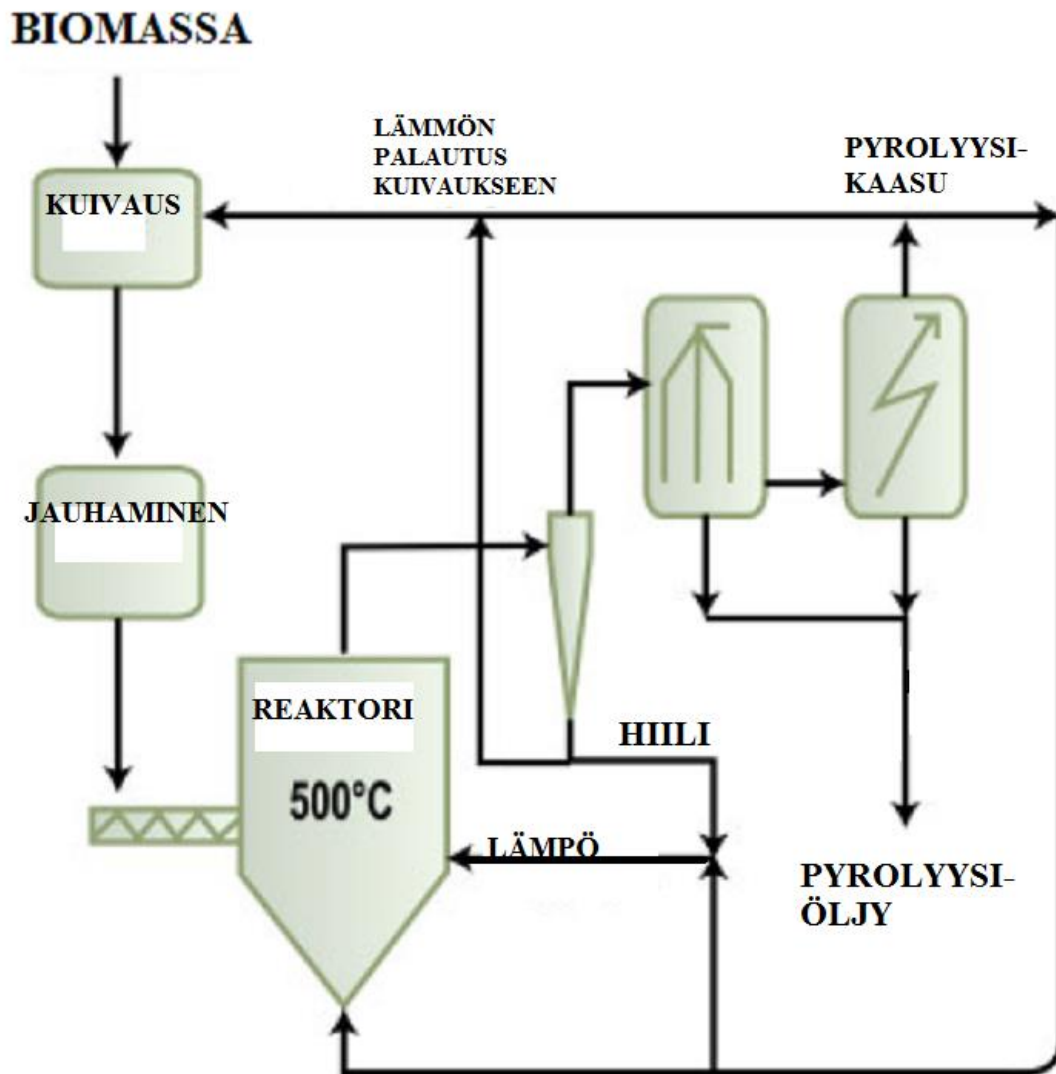
Kuva 4.1: Nopea pyrolyysi (Menpää 2012, s 3)

Pyrolyysiprosessilla on kolme lopputuotetta: pyrolyysineste, pyrolyysikaasut ja kiinteä hiili. Pyrolyysineste eli PÖ on monimutkainen yhdistelmä vettä ja orgaanisia kemikaaleja. vesipitoisuus on yleensä noin 15-25wt-% luokkaa. Orgaaninen osuus koostuu hapoista, alkoholeista, aldehydeistä, ketoneista, estereistä, fenoleista, guajakoleista, sokereista, furaaneista, alkeeneista, aromaattisista yhdisteistä sekä typpi- ja happiyhdisteistä. Karboksyylihapoista johtuen PÖ:n pH on 2-3. Happamuuden takia

PÖ on hyvin syövyttävää, minkä takia jatkojalostusta tarvitaan ennen käyttöä. Pyrolyysikaasut koostuvat pääasiassa hiilidioksidista, häästä, etaanista ja etyleenistä. Kaasujen osuus on noin 5wt-% kuivasta raaka-aineesta. (Vamvuka 2011, s 838-839.)

4.1 Leijupetireaktori

Leijupetiprosessi on kaikkein yleisin pyrolyysiprosessi johtuen sen helppokäyttöisyydestä, luotettavuudesta ja mitoituksen joustavuudesta (Vamvuka 2011, s 841). Alla olevasta prosessikaaviosta käy ilmi periaate. Biomassa kuivataan ja jauhetaan tarvittavaan partikkelikokoon. Se syötetään reaktoriin, jossa petimateriaali ja prosessikaasu tempaavat sen mukaansa. Reaktorin kuumuudessa biomassa pyrolysoituu kaasuksi ja kiintoaineeksi. Syklonissa petimateriaali ja hiili palautetaan petiin, ja kaasut ohjataan lauhduttimeen. Lauhtumattomat kaasut palautetaan petiin ja lauhtunut pyrolyysiöljy otetaan talteen.

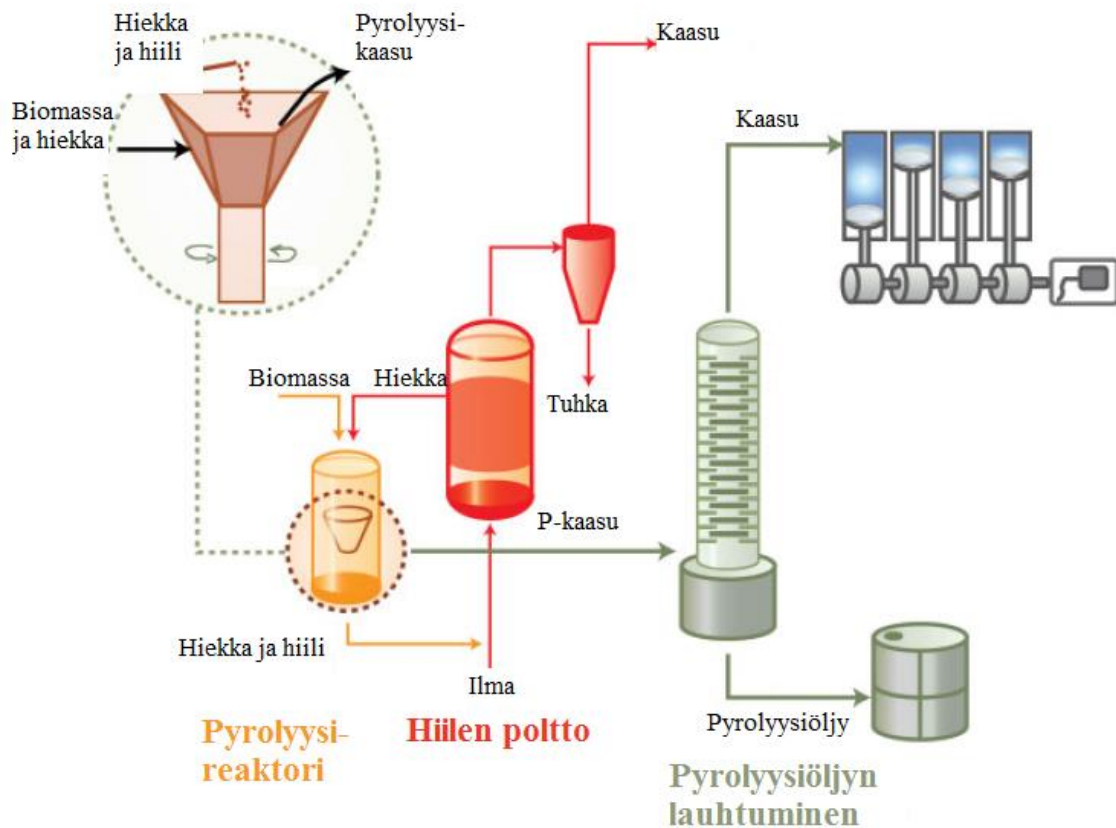


Kuva 4.2 Leijupetiteknikalla toimiva pyrolyysiprosessi (Vamvuka 2011, s 841)

4.2 Pyörivä kartio –reaktori

Tämä reaktoryyppi keksittiin Twenten yliopistossa Hollannissa ja sitä kehitti BTG. Olennaisin ero leijupetireaktoriin on petimateriaalin kuljetusmekanismi, joka on kuljettavan kaasun sijaan 300rpm nopeudella pyörivä kartio. Kaasu sinkoutuu kärki alaspäin sijaitsevan kartion ulkoreunoille ja erottuu näin hiekasta ja hiilestä. Tämän tekniikan etuna on, ettei kuljettavaa kaasua ole laimentamassa pyrolyysikaasua. Lisäksi reaktori on yksinkertainen, käyttövarma ja kustannustehokas. (Vamvuka 2011, s 847). Alla olevassa kaaviossa näkyy pyörivällä kartiolla varustettu reaktori. Lisäksi prosessiin kuuluu hiilen poltto, jossa sivutuotteena syntyvän hiilen energia saadaan käyttöön

petimateriaalin energiaksi. Lopuksi pyrolyysikaasu lauhdutetaan öljyksi ja lauhtumattomat kaasut hyödynnetään energiaksi.



Kuva 4.3: Pyörivä kartio -tekniikan prosessikaavio. (Vamvuka 2011, s 847)

4.3 Muut reaktoryypit

Lukuisia muita reaktoryyppejä on olemassa, kuten Saksassa rakennetut kaksoisruuvireaktori ja ablatiivinen reaktori, Kanadan Quebecissä rakennettu vakuumireaktori sekä muita pienemmän mittakaavan reaktoreita. Reaktoryyppien etuja ja haittoja on lueteltu alla olevassa taulukossa. Liite 1:ssä on listattu kattavasti ympäri maailman sijaitsevia pyrolyysireaktoreita prosessitekniikoinen.

Taulukko 4.1: Pyrolyysireaktoryyppien vertailu (Vamvuka 2011, s 852)

Reaktoryyppi	Edut	Haitat
Leijupeti	Hyvä kiinteiden aineiden sekoittuminen	Petimateriaalin kierrättäminen vaatii monimutkaista tekniikkaa

	Korkeat lämmönsiirtokertoimet Lämpötilan säätäminen on helppoa	Hiili kuluttaa reaktorin seinämiä
Pyörivä kartio	Hyvä kiinteiden aineiden sekoittuminen Ei vaadi kuljettavaa kaasua Toimii hyvin eri kokoluokissa Matalat investointikustannukset	Vaatii pientä partikkelikokoa biomassalta
Vakuumireaktori	Ei vaadi kuljettavaa kaasua Toimii matalassakin lämpötilassa Voi pyrolysoida suuriakin partikkeleja	Matalat lämmönsiirtokertoimet Kiintoaine sijaitsee kauan reaktorissa Pyrolyysinesteen saanto on pieni
Ablatiivinen reaktori	Toimii matalassakin lämpötilassa Voi pyrolysoida suuriakin partikkeleja Kompakti suunnittelu	Reaktionopeutta rajoittaa matala lämmönsiirto Hiili kuluttaa reaktoria Toteutettavissa kustannustehokkaasti vain tietyssä mittakaavassa

4.4 Nopean pyrolyysin syntyhistoria ja leviäminen

Nopean pyrolyysin kehittäminen alkoi vuonna 1970 Yhdysvalloissa Occidental Petroleum -yhtiössä. Tärkein kehitys alalla tapahtui kuitenkin Kanadan Waterloo yliopiston Professori Don Scottin ansiota 1980-luvulla. Muuta tärkeää kehitystä tapahtui Läntisen Ontarion yliopistossa ja joka johti Ensyn Technologies yhtiön perustamiseen. Perustyötä alalla tehtiin myös NREL yhtiössä Yhdysvalloissa. Twenten yliopistossa Hollannissa alkaneen kehitystyön ansiosta syntyi yhtiö nimeltä Biomass Technology Group. (Lehto, Oasmaa et al 2013, s 11.)

Tällä hetkellä muutama yritys pyrkii bioöljyn kaupallistamiseen energiakäyttöön. Ensyn Technologiesilla, Forschungszentrum Karlsruhella, Biomass Technology groupilla ja Fortumilla Metson ja Green Fuel Nordicin kanssa on pisimmälle viedyt aloitteet saada

aikaan suuremman mittakaavan projekteja. Metso, Fortum, UPM ja VTT ovat kehittäneet integroitua bioöljyn tuotantokonseptia, jossa pyrolyysiin tarvittava lämpö otetaan leijupetikattilan kuumasta hiekasta. Tässä konseptissa on sekä korkea bioöljyn saanto että korkea kokonaistehokkuus, koska bioöljytuotannon sivutuotteet kuten hiili ja lauhtumattomat kaasut käytetään viereisessä kattilassa lämmön ja sähkön tuotantoon. Konseptin toimivuus on testattu pienemmässä mittakaavassa: vuodesta 2009 yli 100 tonnia bioöljyä on tuotettu helposti saatavilla olevista sahanpurusta ja metsän hakkuujätteistä. Noin 40 tonnia tuotetusta bioöljystä on poltettu Fortumin 1,5 MW kaukolämpövoimalassa Masalassa korkealla hyötysuhteella. (Lehto, Oasmaa et al 2013, s11.)

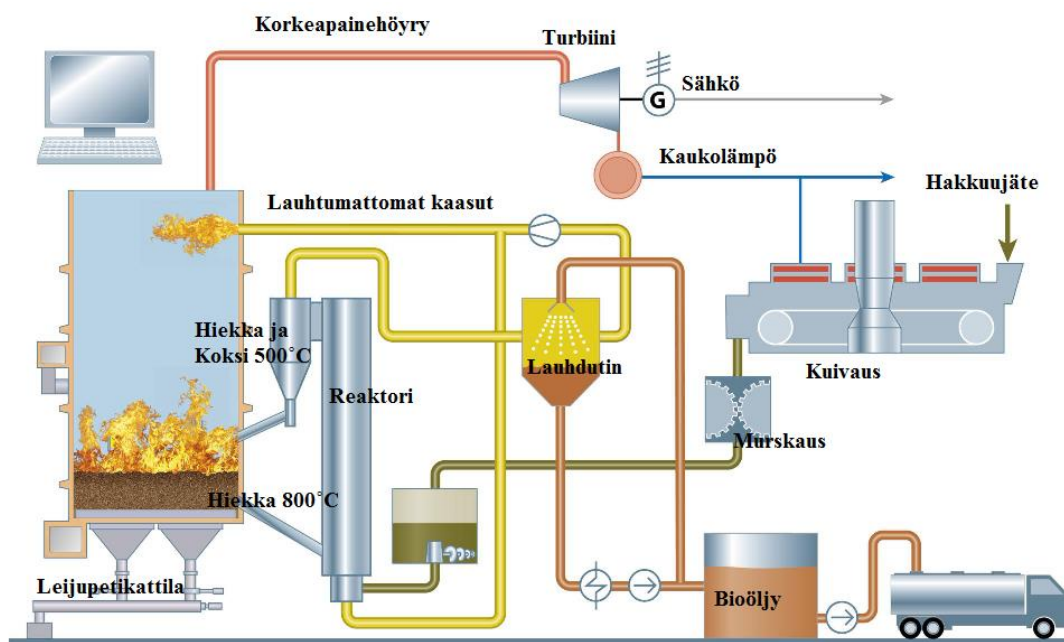
Green Fuel Nordic on julkaissut investointisuunnitelman toisen sukupolven bioöljyn tuottamisesta kestävästä metsäraaka-aineista nopea pyrolyysi –tekniikalla. Honeywellin tytäryhtiö Envergent Technologies LLC on tehnyt sopimuksen Green Fuel Nordicin kanssa, jonka mukaan yhtiöt tulevat valmistamaan biopolttoainetta biomassasta Envergent Technologiesin rapid thermal processing tekniikalla (RTP™). Green Fuel Nordic aikoo rakentaa useita RTP tuotantolaitoksia suomeen lähivuosina valmistaakseen biopolttoainetta kaukolämpövoimaloihin. Ensimmäinen bioöljyjalostamo on suunnitteilla Iisalmeen ja sen on tarkoitus aloittaa bioöljytuotanto vuonna 2014. Kaikki yhtiön biojalostamoista tullaan rakentamaan Itä- tai Pohjois-Suomeen. (Lehto, Oasmaa et al 2013, s 12.)

Biomass Technology Group perusti tytäryhtiön BTG BioLiquids BV kaupallistamaan oman nopea pyrolyysi –tekniikkansa. 25MW lämpötehoinen pyrolyysilaitos rakennetaan Hollannin Hengeroon Akzo-Nobelin tiloihin tuottamaan sähköä, prosessihöyryä ja polttoainetta puubiomassasta. Laitos voi käyttää polttoaineenaan joko puuta tai hieman pilaantunutta puuta. Ylimääräinen lämpö käytetään sähköntuotantoon ja osa matalapainehöyrystä käytetään biomassan kuivaamiseen. (Lehto, Oasmaa et al 2013, s13.) Liitteessä 1 olevassa taulukossa on tiedot maailman bioöljyjalostamoista. Taulukoituna on mm. käytetty teknologia (Suomessa olennaisin teknologia on leijupetikattilaan yhdistetty nopea pyrolyysi), tuotantokapasiteetti raaka-aineen syötön ja saadun bioöljyn suhteen, tuotteen sovelluskohde ja laitoksen valmiusaste.

4.5 Joensuun bioöljylaitos

Joensuun bioöljylaitoksen prosessi koostuu kuivauksesta, murskauksesta, nopeasta pyrolyysistä, kiinteän aineen ja kaasujen erotuksesta ja bioöljyn talteenotosta. Ensin puubiomassa kuivataan alle 10%-wt kosteuteen ja jauhetaan alle 5mm partikkelikokoon. Sitten pyrolyysivaiheessa partikkeli viipyy alle 2 sekuntia 500°C lämpötilassa. Seuraava vaihe on kaasujen ja kiinteän aineen erotus ja kaasun lauhduminen bioöljyksi. (Mäenpää 2012, s 4.)

Seuraavassa kuvassa prosessi on yksityiskohtaisesti kuvailtu. Leijupetikattilan 800°C hiekka siirtyy pyrolyysireaktoriin ja erottimen kautta takaisin prosessiin. Raaka-aine tulee kuivauksen ja murskauksen kautta reaktoriin. Erottimesta kaasuuntumaton koksipalautetaan kattilaan ja kaasu siirtyy lauhduttimeen, josta bioöljy kerätään ja lauhdumaton kaasu viedään kattilaan poltettavaksi.



Kuva 4.4: Joensuun laitoksen pyrolyysiprosessi (Mäenpää 2012, s6)

Tuotetun öljyn alempi lämpöarvo (LHV, jonka laskennassa otetaan huomioon veden höyrystämässä hukkaan menevä energia) on noin puolet raskaan polttoöljyn lämpöarvosta eli noin 13-18 MJ/kg. Öljyn vesipitoisuus on 20-35 painoprosenttia. Viskositeetti on raskaan ja kevyen polttoöljyn väliltä, PH 2-3 ja tiheys 1,2 kg/l. Bioöljyä voidaan käyttää raskaan polttoöljyn sijasta ja tulevaisuudessa sitä voidaan käyttää

kemianteollisuudessa biodieselin raaka-aineena. Laitos tuottaa vuodessa 50 000 tonnia bioöljyä mikä on energiassa mitattuna 210 GWh ja se käyttää vuodessa 225 000 kiintokuutiota hakkuujätettä raaka-aineenaan. Bioöljyn tuotantoteknologian suunnittelu on suomalaista Metson, UPM:n ja VTT:n ja Fortumin työtä. Pilottitehdas Tampereella on tuottanut vuodesta 2009 asti yli 100 000 tonnia bioöljyä. (Mäenpää 2012, s 9-11.) Seuraavassa kuvassa on Joensuun laitos 3D-grafiikalla kuvattuna.



Kuva 4.5: Joensuun voimala ja bioöljyjalostamo (Mäenpää 2012, s 14)

4.6 Green Fuel Nordic

Green Fuel Nordic Oy on suomalainen biojalostamoyritys. Se on perustettu 2011 Kuopiossa. Green Fuel Nordicin liikeidea on jalostaa toisen sukupolven nestemäistä polttoainetta metsäraaka-aineista kaupallisesti testatulla teknologialla. Sen suunnitelmissa on rakentaa kolme 400 kuutiota päivässä tuottavaa bioöljyjalostamaa vuotuisella 270 000 tonnin kapasiteetilla. Vuodessa ne kuluttavat yhteensä 3 miljoonaa tonnia raaka-ainetta. (Meier et al 2013, s 635.)

Green Fuel Nordic on julkaissut investointisuunnitelman toisen sukupolven bioöljyn valmistamisesta yhteistyössä Envergent Technologies LLC:n kanssa. Biomassan muuntaminen tehdään Envergent Technologiesin RTP™ (Rapid Thermal Processing) – tekniikalla. Bioöljyn tärkeimmät käyttökohteet tulevat olemaan teollisuuden kattilat,

kaukolämpölaitokset ja meesauunit, mitkä voivat käyttää bioöljyä pienillä muutoksilla olemassa oleviin järjestelmiin. Muita mahdollisia käyttökohteita ovat merenkulun erityisesti hitaat ja keskinopeat dieselmoottorit. Tulevaisuuden käyttökohteina voivat myös olla bioöljyn jatkojalostaminen liikennepolttoaineeksi ja kemikaalien erottaminen öljystä kemianteollisuuden, lääketeollisuuden ja kosmetiikan tarpeisiin. (Meier et al 2013, s 635.)

Green Fuel Nordicin ensimmäinen biojalostamo tulee Iisalmeen ja seuraavaksi paikkakunnaksi suunnitellaan Savonlinnaa. YVA selvitystä tehdään biojalostamon sijoittamiseksi Lieksaan. (Etusivu 2012.) Tärkeimpinä kriteereinä paikkakuntien valitsemisessa olivat raaka-aineen saatavuus, synergiaedut paikallisten yritysten kanssa sekä osaavan työvoiman saatavuus (Usein kysyttyä 2012). Kun jalostustoiminta on saatu käyttöön, bioöljy tulee olemaan kannattava ja paikallinen vaihtoehto fossiilille polttoaineille. (Etusivu 2012.) Laitoksesta riippuen järjestelmän muutoskustannukset bioöljylle soveltuvaksi ovat noin 5-20% pääomakustannuksista (Usein kysyttyä 2012).

4.6.1 Bioöljyn taloudelliset edut polttoaineena

”Bioöljyn loppuasiakas välttyy päästöoikeuksien ostamiselta” (Usein kysyttyä 2012). ”Pyrolyysimenetelmällä puusta valmistettu bioöljy ei ole energiaverotuksen alainen biopolttoaine, koska sitä ei ole määritelty energiaverodirektiivissä tarkoitetuksi veronalaiseksi tuotteeksi eikä siihen sovelleta energiaverotuksen korvaavuusperiaatetta. Bioöljyllä ei ole esimerkiksi lainkaan hiilidioksidiveroa (raskaalla polttoöljyllä 9,72 snt/kg). (Usein kysyttyä 2012.)”

5 NOPEAN PYROLYYSIN TUTKIMUS SUOMESSA

Nopeaa pyrolyysitekniikkaa ovat tutkineet suomessa VTT, Åbo Akademi sekä Metson, Fortumin, UPM:n ja VTT:n yhdessä muodostama konsortio. Demonstraatioyksiköitä ovat rakentaneet tämä konsortio sekä Green Fuel Nordic Oy.

VTT:llä on kahdentyypisiä nopean pyrolyysin tutkimushankkeita. Teollisuuden kanssa yhteistyössä tehtävässä tutkimuksessa VTT tukee Metso Poweria, UPM Kymmeneä ja Fortumia rakentamaan bioöljyn demonstraatiolaitosta ja pitkäaikaista bioöljyn käyttöinfrastruktuuria. Kansallisen Tekes-projektin tarkoituksena on luoda

perustyökalut bioöljyn kaupallistamiselle ja käytölle. Se pitää sisällään muun muassa MSDS ja ASTM materiaalien turvallisuutta koskevien standardien määrittelemisen ja bioöljyn testimetodien määrittelyn ja vahvistamisen. Lisäksi Tekes-projektissa on tarkoitus määrittellä bioöljyn kemiallinen koostumus ja mittaustapa öljyn stabiiliudelle. (Meier, van de Beld, Bridgwater et al 2012, s 633.)

Metson, Fortumin, UPM:n ja VTT:n konsortio on kehittänyt maailman ensimmäisen integroidun bioöljyn tuotantokonseptin, jossa lämpö prosessiin otetaan leijupetikattilan hiekasta. Konsortio on rakentanut 7 tonnia päivässä tuottavan koelaitoksen. Integroitun prosessin hyödyt ovat korkea hyötysuhde ja korkea bioöljyn saanto. VTT on lisäksi kehittänyt analyttisiä metodeita öljyn ominaisuuksien kuvaamiseen ja mm. kehittänyt reaaliaikaisen analyysilaitteen veden osuuden mittaamiseksi öljyssä. (Meier, van de Beld, Bridgwater et al 2012, s 633.) Kuten jo raaka-aineet osiossa mainittiin, VTT on ollut mukana projektissa testaamalla erilaisia tuotannollisesti kiinnostavia polttoaineita omissa leijukerros-yksiköissään.

Åbo Akademiassa mustalipeän kaasutusta ja pyrolyysiä on tutkittu laboratorio-olosuhteissa. Tarkoituksena on selvittää miten sellunvalmistuksessa olennaiset natrium ja rikki käyttäytyvät pyrolyysissä. Lisäksi puubiomassan pyrolyysiä kaksivaiheisella reaktorilla on tutkittu. Toisessa reaktorissa petimateriaali on hiekan sijasta zeoliittipohjainen katalyyttinä toimiva materiaali. (Meier, van de Beld, Bridgwater et al. 2012, s 633.)

6 BIOÖLJYN JATKOJALOSTUS

Bioöljyä voidaan jalostaa fysikaalisesti, kemiallisesti ja katalyyttisesti. Suurimmat esteet bioöljyn käyttämiselle perinteisten polttoaineitten korvaajana ovat sen korkea happipitoisuus, korkea kiintoainepitoisuus, suuri viskositeetti ja kemiallinen epästabiilius. Kuuman höyryn suodatuksella tuhkapitoisuus voidaan vähentää alle 0,01%:iin ja alkalipitoisuus alle 10ppm:ään. Suodatus vähentää saantoa jopa 20%:lla, pienentää viskositeettia ja pienentää saadun nesteen keskimääräistä molekyylipainoa. Kun suodatettua bioöljyä kokeiltiin dieselmoottorissa, saatiin aikaan parempi palaminen ja lyhyempi sytytysviive suodatetun öljyn pienemmän molekyylipainon ansiosta. Bioöljyn suodatus nestemäisessä olomuodossa on hankalaa sen fyysis-kemiallisten

ominaisuuksien takia. Suodatusta on tutkittu vähän ja julkaisuja aiheesta on myös erittäin vähän. (Bridgwater 2011, s 13.)

Poolisia liuottimia voidaan lisätä homogenisoimaan bioöljyä ja vähentämään sen viskositeettia. Metanolia lisäämällä voidaan vähentää bioöljyn taipumusta muuttaa kemiallista koostumustaan säilytyksessä. Lisäämällä 10%-wt metanolia voidaan bioöljyn ikääntymistä vähentää lähes kahdeskymmenesosaan. (Bridgwater 2011, s 13.)

Pyrolyysiöljyt eivät sekoitu hiilivedyistä koostuviin polttoaineisiin, mutta dieselöljystä ja bioöljystä voidaan tehdä emulsio pinta-aktiivisilla aineilla. Tähän mennessä on onnistuttu tuottamaan 5-30% bioöljyn ja dieselin emulsiota. Firenzen yliopistossa Italiassa tehdään tutkimusta 5-95%:sen emulsion tuottamiseksi kuljetuspolttoaineeksi tai sähköntuotantoon siten että moottoreihin ei tarvitse tehdä muutoksia. Tekniikan ongelmina ovat pahempi korroosio moottorisovelluksissa, pinta-aktiivisten aineiden korkea hinta ja emulsion tekemiseen tarvittava suuri määrä energiaa. (Bridgwater 2011, s 13.)

Bioöljyn jalostaminen perinteiseksi liikennepolttoaineeksi, kuten dieseliksi, bensiiniksi, kerosiiniksi, metaaniksi tai LPG:ksi vaatii täydellisen hapen poiston ja perinteisen öljynjalostuksen. Tämä on toteutettavissa joko pyrolyysiin integroidulla katalysointiprosessilla tai erillisillä prosesseilla. On myös mahdollista osittain jalostaa bioöljy perinteiseen öljynjalostamoon syötettäväksi. (Bridgwater 2011, s 13.)

7 YHTEENVETO

Pyrolyysiöljy on houkutteleva polttoaine, sillä se on hajautettua kotimaista ja ympäristöystävällistä energiantuotantoa. Sen valmistamiseksi on maailmanlaajuisesti kokeiltu lukemattomia eri raaka-aineita, mutta Suomalaisittain taloudellisiksi vaihtoehdoiksi toistaiseksi ovat osoittautuneet vain puupohjaiset raaka-aineet. PÖ:llä on perinteisiin mineraaliöljyihin verrattuna kielteinen ominaisuus varastoitaessa muuttaa kemiallista koostumustaan ja tämä on otettava huomioon käyttöä suunniteltaessa.

Pyrolyysiöljyn käytöstä dieselmootoreissa, kaasuturbiineissa ja teollisuuden kattiloissa on tutkimustietoa. Tutkimustuloksissa vaikutti toistuvan PÖ:n kiintoainepitoisuudesta koituvat ongelmat, kuten likaantuminen ja tukkeutuminen. Esimerkiksi Wärtsilä Oy vetäytyi pyrolyysiöljyn testaamisesta omilla moottoreillaan. Ongelmien ehkäisemiseksi suodatusmekaniikoita valmistusprosessissa on kehitettävä.

Pyrolyysiprosessin monista toteutustavoista leijupetikattilaan yhdistetty nopea pyrolyysi on suomalaisittain merkittävä. Siinä pyrolyysin sivutuotteena syntyvän kiinteän hiilen lämpöarvo saadaan hyödynnettyä leijupetikattilassa. Pyrolyysireaktioon tarvittava lämpö otetaan myös petimateriaalina toimivasta hiekasta. Joensuun bioöljyjalostamo on esimerkki tästä tekniikasta. Samalla tekniikalla tulevat myös toimimaan mahdollisesti Green Fuel Nordicin tulevat laitokset Iisalmessa ja Savonlinnassa.

Pyrolyysiöljyn jatkojalostamista on tutkittu sen kiintoainepitoisuuden, säilyvyyden ja liikennekäyttöön soveltuvuuden parantamiseksi. Suodatusmenetelmillä pystytään vaikuttamaan kiintoainepitoisuuteen. Säilyvyyteen voidaan vaikuttaa liuottimilla, kuten metanolilla. Perinteiseksi liikennepolttoaineeksi jatkojalostaminen vaatii monimutkaista jatkojalostamista sisältäen hapen poiston ja perinteisen öljynjalostuksen.

LÄHDELUETTELO

- [1] Bridgwater A.V., 2011. Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. Biomass & bioenergy [verkkolehti], vol. 38, s 68-94. Saatavissa: Elsevier ScienceDirect, [viitattu 4.2.2014].
- [2] Chiaramonti D., Oasmaa A., Solantausta Y., 2005. Power generation using fast pyrolysis liquids from biomass. Renewable & sustainable energy reviews [verkkolehti], vol. 11, s 1056-1086. Saatavissa: Elsevier ScienceDirect, [viitattu 4.2.2014].
- [3] Meier D., van de Beld B., Bridgewater A. V., Elliott D. C., Oasmaa A., Preto F., 2012. State-of-the-art of fast pyrolysis in IEA bioenergy member countries. Renewable & sustainable energy reviews [verkkolehti], vol. 20, s 619-641. Saatavissa: Elsevier ScienceDirect, [viitattu 4.2.2014].
- [4] Lehto J., Oasmaa A., Solantausta Y., Kytö M., Chiaramonti D., 2013. Fuel oil quality and combustion of fast pyrolysis bio-oils. [verkkójulkaisu]. Espoo:VTT. Saatavissa: <www.vtt.fi/inf/pdf/technology/2013/t87.pdf>, [viitattu 4.2.2014].
- [5] Mohan D., Pittman C. U., Steele P. H., 2006. Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio-oil: A Critical review. Energy & Fuels [verkkolehti], no. 20, s 848. Saatavissa: ACS Publications, [viitattu 4.2.2014].
- [6] Oasmaa A., Solantausta Y., Arpiainen V., Kuoppala E., Sipilä K., 2010. Fast Pyrolysis Bio-Oils from Wood and Agricultural residues. Energy & Fuels [verkkolehti], no. 24, s 1380. Saatavissa: ACS Publications, [viitattu 4.2.2014].
- [7] Solantausta Y., Oasmaa A., Sipilä K., Lindfors C., Lehto J., Autio J., Jokela P., Alin J., Heiskanen J., 2012. Bio-oil Production from Biomass: Steps toward Demonstration. Energy & Fuels [verkkolehti], no. 26, s 233. Saatavissa: ACS Publications, [viitattu 4.2.2014].
- [8] Lehto J., Jokela P., Alin J., Solantausta Y., Oasmaa A., 2010. Bio-oil production integrated with a fluidized bed boiler – experiences from a pilot project.
- [9] Mäenpää K., 2012. Bio-oil production plant to Fortum power plant in Joensuu, Finland. [diaesitys]. Saatavissa: <[http://www.metso.com/News/Newsdocuments.nsf/Attachments/Bio-oilproductionplanttoFortumpowerplantinJoensuu,Finland/\\$File/Fortum%20Joensuu%20press%20event%202012-03-07-EN.pdf?OpenElement](http://www.metso.com/News/Newsdocuments.nsf/Attachments/Bio-oilproductionplanttoFortumpowerplantinJoensuu,Finland/$File/Fortum%20Joensuu%20press%20event%202012-03-07-EN.pdf?OpenElement)>, [viitattu 4.2.2014].
- [10] Etusivu. [Green Fuel Nordicin www-sivuilla]. Saatavissa: <www.greenfuelnordic.fi>, [viitattu 9.2.2014].
- [11] Usein kysyttyä. [Green Fuel Nordicin www-sivuilla]. Saatavissa: <www.greenfuelnordic.fi/usein_kysyttya>, [viitattu 9.2.2014].

[12] Terva. [Kainuun museon www-sivuilla]. Saatavissa: <www.kainuunmuseo.fi/museovierailu/kouluille/opettajille/terva>, [viitattu 9.2.2014].

[13] Vamvuka D., 2011. Bio-oil, solid and gaseous biofuels from biomass pyrolysis processes-An overview. International journal of energy research [verkkolehti], vol. 35, s 835-862. Saatavissa: Elsevier ScienceDirect, [viitattu 9.2.2014].

[14] Oasmaa A., Lehto J., Solantausta Y., 2012. Pyrolyysiöljy voi korvata fossiiliset polttoaineet. Kemia kemi no. 7.

LIITE 1. PYROLYYSIPROSESSIT MAAILMASSA

Bioöljylaitokset maailmassa

Omistava organisaatio	Maa	Teknologia	Kapasiteetti syöttö/h	Kapasiteetti bioöljyä/h	Bioöljyn sovellukset	Tila
ABRITech/Advanced Biorefinery Inc., Forestspec	Kanada	Ruuvi	70-700		Polttoaine	Toiminnassa
Agri-Therm/University of Western Ontario	Kanada	Leijupeti	420		Polttoaine	Uudistus
Biomass Engineering Ltd.	Iso-Britannia	Leijupeti	250		Polttoaine	Rakenteilla
BTG	Hollanti	Pyörivä kartio	250	200	Polttoaine ja kemikaalit	Toiminnassa
BTG BioLiquids EMPYRO	Hollanti	Pyörivä kartio	6500	5000	Polttoaine	Suunnitteluvaiheessa
Ensyn several &	Kanada	Kiertoleij	3-3100	2-2350	Polttoaine ja	Toiminnassa

	Yhdysvallat	Leijupeti			kemikaalit	
Fraunhofer UMSICHT	Saksa	Ablatiivinen	250		Polttoaine	Käyttöönotto
Fortum	Suomi	Leijupeti	10000		Polttoaine	Rakenteilla
Genting	Malesia	Pyörivä kartio	2000		Polttoaine	Rakenteilla
GTI	Yhdysvallat	Hydropyrolyysi	50		Liikennepolttoaine	
Iowa State University	Yhdysvallat	Leijukeros	10		Polttoaineiden jatkotislaminen	Toiminnassa
KiOR	Yhdysvallat	Katalyyttinen nopea pyrolyysi	21000		Liikennepolttoaine	Käyttöönotto
KIT	Saksa	Kaksoisruuvi	1000		Liikennepolttoaine	Toiminnassa
Metso	Suomi	Leijupeti	300		Polttoaine	Toiminnassa
Mississippi State University	Yhdysvallat	Kaira	200	150	Polttoaine	Rakenteilla
National	Yhdysvallat	Leijupeti	12	10	Polttoaineet	Toiminnassa

Renewable Energy Laboratory	allat				ja kemikaalit	
Pytec	Saksa	Ablatiivinen	250		Polttoaine	Käyttöönotto
Red Arrow/Ensyn several	Yhdysvallat	Kiertoleijupeti	125-1250		Elintarvikkeet ja polttoaineet	Toiminnassa
Renewable Oil International	Yhdysvallat	Kaira/Liikkuva peti	105		Polttoaine	Toiminnassa
RTI International	Yhdysvallat	Katalyyttinen nopea pyrolyysi	40		Liikennepolttoaine	Rakenteilla
UDT	Chile	Leijupeti	15		Polttoaineet ja kemikaalit	Toiminnassa
UOP	Yhdysvallat	Kiertoleijupeti	40		Liikennepolttoaineet	Rakenteilla
University of Science and Technology of China, Hefei	Kiina	Leijupeti	120		Polttoaine	Toiminnassa
Virginia Tech	Yhdysvallat	Leijupeti	250		Polttoaine	Toiminnassa

	allat					
VTT	Suomi	Leijukerr os	20		Polttoaine	Toiminnassa