

Lappeenrannan–Lahden teknillinen yliopisto LUT

School of Energy Systems

Energiatekniikan koulutusohjelma

BH10A0202 Energiatekniikan kandidaatintyö

Pyrolyysiöljyn tuotanto katalyyttisellä nopealla
pyrolyysillä

Production of pyrolysis oil by catalytic fast pyrolysis

Työn tarkastaja: Antti Pitkäoja

Työn ohjaaja: Antti Pitkäoja

Lappeenranta 10.3.2019

Toni Mikkonen

TIIVISTELMÄ

Opiskelijan nimi: Toni Mikkonen

School of Energy Systems

Energiatekniikan koulutusohjelma

Opinnäytetyön ohjaaja: Antti Pitkäoja

Kandidaatintyö 2019

40 sivua, 10 kuvaa, 6 taulukkoa

Hakusanat: katalyyttinen nopea pyrolyysi, nopea pyrolyysi, pyrolyysiöljy

Tämän kandidaatintyön tavoitteena on selvittää miten katalyyttisesti tuotetun pyrolyysiöljyn ominaisuudet ja tuotantomahdollisuudet eroavat verrattuna perinteiseen pyrolyysiöljyn tuotantoon nähden ja mikä on tämän hetkinen kehitystilanne molempien tuotantomenetelmien osalta. Työ on kirjallisuustutkimus.

Pyrolyysillä tarkoitetaan biomassan termokemiallista hajoamista hapettomissa tai vähähappisissa olosuhteissa. Hajoamisen nestemäinen lopputuote on pyrolyysiöljyä, jonka määrä saadaan maksimoitua käyttämällä raaka-aineena vähän tuhkaa ja uuteaineita sisältävää puubiomassaa. Lisäksi lämmitysnopeuden täytyy olla suuri ja lämpötilan noin 500 °C, jolloin puhutaan niin sanotusta nopeasta pyrolyysistä. Pyrolyysiöljyn tuotanto voidaan toteuttaa monilla eri reaktorityypeillä, mutta vain kiertoleijupeti- ja pyöriväkartio- reaktorit ovat tällä hetkellä käytössä suurimittaisessa kaupallisessa tuotannossa. Pyrolyysiöljyillä on monia haastavia ominaisuuksia, kuten happamuus ja suuri happipitoisuus. Liikennepolttoainejakeiden erotukseen ne eivät suoraan sovellu, mutta niillä voidaan kuitenkin esimerkiksi korvata raskasta polttoöljyä öljykattiloissa.

Katalyyttisessä nopeassa pyrolyysissä käytetään hyödyksi katalyyttejä, joiden avulla saadaan tuotettua parempilaatuista öljyä. Öljyn saanto kuitenkin vähenee merkittävästi. Katalyyttien käytössä ongelmana on niiden deaktivoituminen tuotantoprosessissa, joten tuotantotavat rajoittuvat aktiivisuuden palautuksen mahdollistaviin ruuvi-, pyöriväkartio- ja kiertoleijupetireaktoreihin. Katalyyttisestikään tuotettu öljy ei sovellu sellaisenaan liikennepolttoainejakeiden erotteluun. Katalyyttisen nopean pyrolyysin kehitys on kokonaisuudessaan vielä hyvin alkuvaiheessa ja tuotanto on tällä hetkellä vähäistä.

SISÄLLYSLUETTELO

Tiivistelmä

Sisällysluettelo

Symboli- ja lyhenneluettelo	4
1 Johdanto	5
2 Pyrolyysi ja siihen vaikuttavat tekijät	7
2.1 Pyrolyysi.....	7
2.2 Pyrolyysin lopputuotteet.....	7
2.3 Toimintaparametrien vaikutus lopputuotesaantoon	8
3 Biomassa pyrolyysiöljyn raaka-aineena	10
3.1 Lignoselluloosabiomassojen kemiallinen koostumus	10
3.1.1 Kemiallisen koostumuksen vaikutus pyrolyysiin	12
3.2 Biomassan termofysikaaliset ominaisuudet ja vaikutus pyrolyysiin.....	13
3.2.1 Termodynaamiset ominaisuudet	13
3.2.2 Fysikaaliset ominaisuudet	14
4 Pyrolyysiöljyn tuotanto	15
4.1 Tuotantoprosessi.....	15
4.2 Reaktorityypit	18
4.3 Pyrolyysiöljyjen ominaisuudet ja käyttökohteet	22
5 Katalyyttinen pyrolyysiöljyn tuotanto	26
5.1 Katalyytit ja niiden tarkoitus	27
5.1.1 Happamat katalyytit	27
5.1.2 Emäksiset katalyytit	29
5.2 Katalyyttiseen tuotantoon soveltuvat reaktorityypit.....	30
5.3 Katalyyttisellä nopealla pyrolyysillä tuotetun öljyn ominaisuudet	33
5.4 Katalyyttisen nopean pyrolyysin kehitystilanne.....	37
6 Yhteenveto	39
Lähdeluettelo	41

SYMBOLI- JA LYHENNELUETTELO

NP nopea pyrolyysi

KNP katalyyttinen nopea pyrolyysi

1 JOHDANTO

Fossiilisten öljypolttoaineiden polttaminen aiheuttaa päästöjä, jotka johtavat kasvihuoneilmiöön ja ilmaston lämpenemiseen. Öljypolttoaineiden määrä maaperässä on myös rajallinen. Hyvä vaihtoehto fossiilisille öljypolttoaineille voisi olla ihmisten ruoaksi kelpaamattomista uusiutuvista biomassoista tuotetut nestemäiset biopolttoaineet, jotka ovat ympäristöystävällisempiä vähäisempien nettohiilipäästöjen ja hiilidioksidineutraalisuuden ansiosta. (Oumer et al. 2018, 82)

Yleisesti kiinnostus nestemäisiä biopolttoaineita kohtaan vaikuttaa olevan kasvussa. Esimerkiksi maailman laajuinen vuosittainen biodieselin tuotanto kasvoi vuosien 2006 ja 2016 välillä noin nelinkertaiseksi kahdesta miljoonasta gallonasta yli kahdeksaan ja puoleen miljoonaan gallonan (Kim et al. 2018, 8). Biomassasta voidaan tehdä nestemäisiä polttoaineita pääasiassa joko termokemiallisilla tai biokemiallisilla menetelmillä. Näistä termokemialliset tavat ovat yleensä halvempia kuin biokemialliset. Termokemiallisesti tuotetusta raakabioöljystä suurin osa tehdään joko pyrolyysillä tai vaihtoehtoisesti kaasutuksella, jota seuraa Fischer–Tropsch-synteesi. Pyrolyyttinen bioöljyn tuotanto tapahtuu niin sanotulla nopealla pyrolyysillä. (Ibarra-Gonzalez & Rong 2018, 2-4)

Tämän kandidaatintyön alkupuoliskolla käydään läpi pyrolyysin teoriaa ja sitä, miten bioöljyn tuotanto nopealla pyrolyysillä käytännössä tapahtuu. Bioöljyä, joka on tuotettu nimenomaan pyrolyysillä, kutsutaan pyrolyysiöljyksi (Basu 2013, 380). Pyrolyysiöljystä näkee tosin käytettävän useasti myös nimitystä bioöljy. Se on kuitenkin hieman harhaanjohtavaa, koska biöljyä voidaan siis valmistaa muillakin menetelmillä. Työn alkupuoliskolla käsitellään lisäksi pyrolyysiöljyn tuotannon tämänhetkistä kehitystilannetta ja pyrolyysiöljyn tuotantoon soveltuvien biomassojen ominaisuuksia sekä näiden ominaisuuksien vaikutuksia pyrolyysiin ja pyrolyysiöljyn laatuun.

Perinteisestä nopeasta pyrolyysistä on kehitetty pyrolyysiöljyjen ominaisuuksien parantamiseksi myös katalyyttiseksi nopeaksi pyrolyysiksi kutsuttu menetelmä, jossa hyödynnetään katalyyttejä. Myös muita kehitysversioita on olemassa, kuten co-pyrolyysi ja nopea hydropyrolyysi sekä näiden katalyyttiset versiot (Recende 2016, Hassan et al. 2016). Työn loppupuoliskolla käsitellään nimenomaan katalyyttistä nopeaa pyrolyysiä ja

tavoitteena on selvittää, minkälaiset tuotantotavat soveltuvat katalyyttiseen tuotantoon, mikä on tämänhetkinen kehitystilanne ja miten merkittävästi katalyyttien käyttö parantaa pyrolyysiöljyn ominaisuuksia.

2 PYROLYYSI JA SIIHEN VAIKUTTAVAT TEKIJÄT

Pyrolyysillä tarkoitetaan biomassan hajoamista hapettomissa tai lähes hapettomissa olosuhteissa korkean lämpötilan vaikutuksesta (Basu 2013, 147). Tässä kappaleessa käsitellään pyrolyysiä, siinä syntyviä lopputuotteita sekä erilaisia tekijöitä, jotka vaikuttavat pyrolyysiin.

2.1 Pyrolyysi

Pyrolyysissä biomassa lämmitetään niin sanottuun pyrolyysilämpötilaan. Biomassa pidetään tässä lämpötilassa tietyn aikaa, jolloin biomassan suuret monimutkaiset hiilivetymolekyylit hajoavat pienemmiksi yksinkertaisemmiksi molekyyleiksi. Pyrolyysireaktioissa osa biomassasta hajoaa kaasuiksi ja biomassan kaasuuntumaton osa jää kiinteäksi hiileksi. Osa kaasuista on kondensoitumattomia kaasuja ja osa puolestaan kondensoituvia kaasuja. Kondensoituville kaasuille on ominaista, että ne tiivistyvät nesteeksi lämpötilan laskiessa. Varsinaisen pyrolyysivaiheen jälkeisissä toisen vaiheen reaktioissa eli sekundäärireaktioissa kondensoituvien kaasujen molekyylit voivat krakkautua edelleen pienemmiksi molekyyleiksi kaasufaasireaktioissa, jolloin syntyy lisää kondensoitumattomia kaasuja. Kondensoitumattomia kaasuja voi syntyä lisää myös toisen vaiheen kaasu-kiinteäfaasireaktioissa, joissa kondensoituvat kaasut reagoivat hiilitai biomassapartikkelien kanssa. Näissä reaktioissa muodostuu myös lisää hiiltä. (Basu 2013, 148-151, 160 ja 163)

Pyrolyysi voidaan jakaa karkeasti hitaaseen ja nopeaan pyrolyysiin. Hitaassa pyrolyysissä lämpötilaa nostetaan hitaasti (0.1–0.8 °C/s) kohti pyrolyysilämpötilaa ja tuotteiden viipymäaika reaktorissa on minuuteista jopa useisiin tunteihin. Nopeassa pyrolyysissä lämmitysnopeus on todella suuri (10–1000 °C/s) ja tuotteiden viipymäaika reaktorissa hyvin lyhyt (0.5–2 s). (Roy & Dias 2017, 60)

2.2 Pyrolyysin lopputuotteet

Pyrolyysireaktioissa syntyvät lopputuotteet voidaan jakaa kolmeen pääryhmään, jotka ovat kaasumainen, nestemäinen ja kiinteä lopputuote. Nestemäinen lopputuote syntyy, kun kondensoituvat kaasut tiivistyvät nesteeksi nopean jäähtymisen seurauksena. Tämä pyrolyysiöljyksi kutsuttu neste koostuu muun muassa raskaista monimutkaisista

hiilivedyistä eli tervoista sekä vedestä. Pyrolyysiöljyjen alempi lämpöarvo on noin 13-18 MJ/kg. Pyrolyysiöljyjen ominaisuuksia käsitellään tarkemmin luvussa 4.3. (Basu 2013, 151-152)

Kaasumainen lopputuote koostuu kevyemmistä ja yksinkertaisemmista molekyyleistä, jotka eivät tiivisty nesteeksi jäähtymisen aikana. Esimerkiksi eräässä pyrolyysiöljyn tuotantoprosessissa sivutuotteena syntyneiden kondensoitumattomien kaasujen jakauma oli seuraavanlainen: vetyä 1,5 %, hiilimonoksidia 25,4 %, hiilidioksidia 42,1 %, metaania 3,5 % ja muita kaasuja 27,4 % (Perkins et al. 2018, 306). Tuotekaasu voidaan jakaa ensisijaiseen ja toissijaiseen tuotekaasuun riippuen siitä, onko kaasu syntynyt varsinaisen pyrolyysivaiheen reaktioissa vai vasta sekundäärisissä reaktioissa. Tyypillisesti ensisijaisen kaasun alempi lämpöarvo on noin 11 MJ/Nm³. Jos sekundäärisiä reaktioita ehtii tapahtua paljon, kokonaislopputuotekaasun alempi lämpöarvo on suurempi ollen yleensä välillä 11-20 MJ/Nm³. (Basu 2013, 152-153)

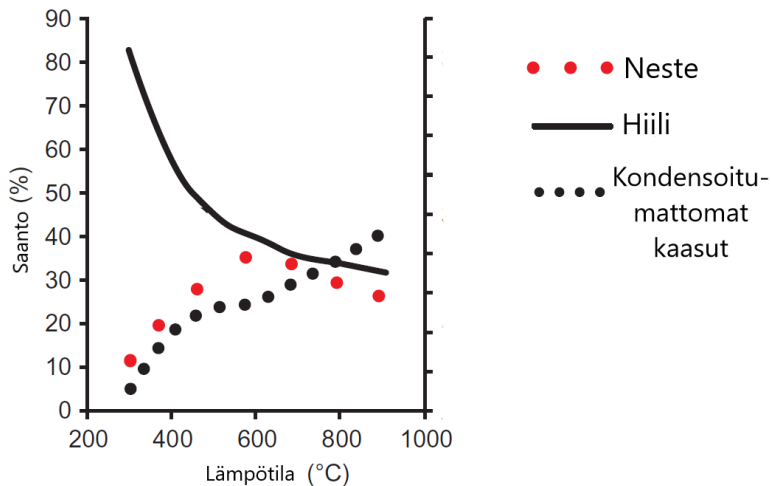
Kiinteä lopputuote on biohiiltä, joka sisältää noin 85 % alkuainehiiltä ja yleensä myös vähän happea ja vetyä. Kiinteän lopputuotteen alempi lämpöarvo on suuri, sillä se on noin 32 MJ/kg. Biomassaraaka-aineiden lämpöarvot ovat tyypillisesti matalampia ja esimerkiksi sahanpurun lämpöarvo on vain noin 20,5 MJ/kg. (Basu 2013, 152-153)

2.3 Toimintaparametrien vaikutus lopputuotesaantoon

Pyrolyysiin ja täten myös lopputuotteiden määrään sekä laatuun vaikuttavat olosuhteet, joissa pyrolyysi toteutetaan. Vaikutusta on esimerkiksi paineella, kaasuatmosfäärillä sekä muilla toimintaparametreilla, kuten erityisesti biomassan lämmitysnopeudella, reaktorin lämpötilalla sekä pyrolyysituotteiden viipymäajalla reaktorissa. Lämmitysnopeus vaikuttaa lopputuotteiden saantoon siten, että hidas lämpötilan nosto lisää kiinteän hiilen tuottoa. Nopea lämpötilan nosto taas lisää kaasujen ja erityisesti kondensoituvien kaasujen syntymistä, jolloin nestetuotto kasvaa. (Basu 2013, 158-160)

Lämpötilalla on myös suuri merkitys lopputuotteiden saantoon. Yleisesti pyrolyysilämpötilaa laskettaessa hiilen syntyminen lisääntyy ja kondensoitumattomien kaasujen muodostuminen vähenee, mikä on havainnollistettu kuvassa 1. Kondensoituvia kaasuja ja näin ollen nestemäistä lopputuotetta syntyy yleensä eniten lämpötilan ollessa maltillisen korkea, noin 450-600 °C. Lämpötila vaikuttaa myös tuotekaasun

koostumukseen, sillä eri kaasujen vapautumisnopeudet biomassasta vaihtelevat suuresti riippuen lämpötilasta. (Basu 2013, 155 ja 159-160)



Kuva 1. Lämpötilan vaikutus saantoihin sokeriruo'on pyrolyysissä. (Muokattu, Basu 2013, 160)

Lisäksi biomassan ja sen hajoamisessa syntyvien lopputuotteiden ajalla, jonka ne viipyvät reaktorissa, on tärkeä merkitys lopputuotesaantoon. Jos kaasuja poistetaan reaktorista hitaasti, sekundäärisiä reaktioita ehtii tapahtua enemmän. Tällöin nestesaanto siis pienenee ja kondensoitumattomien kaasujen sekä hiilen saanto kasvaa. Taulukossa 1 on esitetty suuntaviivat sille, minkälaisilla toimintaparametreilla saadaan maksimoitua kunkin lopputuotteen määrä. (Basu 2013, 160)

Taulukko 1. Toimintaparametrien vaikutus lopputuotesaantoon. (Basu 2013, 154 ja 160)

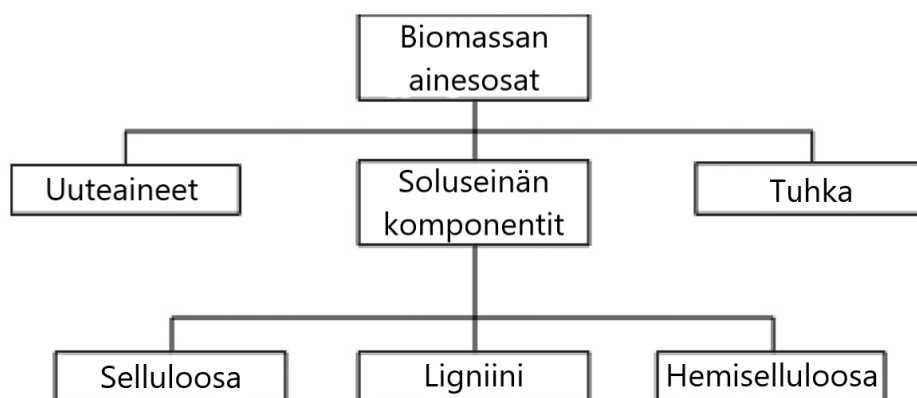
Haluttu lopputuote	Lämmitysnopeus	Loppulämpötila	Kaasun viipymäaika
Kiinteä	Hidas	Matala (~400 °C)	Pitkä
Neste	Nopea	Kohtalaisen korkea (450-600 °C)	Lyhyt
Kaasu	Kohtalaisen hidas	Korkea (700-900 °C)	Pitkä

3 BIOMASSA PYROLYYSIÖLJYN RAAKA-AINEENA

Pyrolyysiöljyn raaka-aineena käytetään yleisimmin metsäteollisuudesta ja maataloudesta saatavia jäämiä, kuten esimerkiksi puun kuorta, sahanpurua sekä olkia (Kersten & Garcia-Perez 2013, 414). Nämä biomassat kuuluvat lignoselluloosabiomassoisiin, jotka ovat kuitumaisia ja ei-tärkkelyspitoisia biomassoja (Basu 2013, 50).

3.1 Lignoselluloosabiomassojen kemiallinen koostumus

Lignoselluloosabiomassat ovat orgaanisista yhdisteistä koostuvia monimutkaisia seoksia, jotka sisältävät myös jonkin verran erilaisia epäorgaanisia mineraaleja. Tällaisten biomassojen pääainesosat on luokiteltu kuvassa 2. (Basu 2013, 54)



Kuva 2. Lignoselluloosabiomassojen merkittävimmät ainesosat. (Muokattu, Basu 2013, 54)

Prosentuaalisesti kolme suurinta komponenttia ovat yleensä selluloosa, hemiselluloosa ja ligniini, jotka antavat kasville tai puulle sen rakenteellisen kestävyuden muodostamalla soluseinät. Lisäksi biomassa sisältää uuteaineita ja tuhkaa, jotka eivät ole rakenteellisia komponentteja. Komponenttien määrät voivat vaihdella hyvinkin paljon erilaisten biomassojen välillä. Puubiomassat koostuvat tyypillisesti enimmäkseen eli jopa 90 prosenttisesti soluseinän komponenteista ja maatalousbiomassat taas sisältävät yleensä suurempia määriä uuteaineita ja tuhkaa. (Wang et al. 2017, 35)

Selluloosa on soluseinien tärkein rakenteellinen komponentti. Se on erittäin pitkäketjuinen polymeeri, jolla on korkea polymeroitumisaste ja suuri molekyylipaino. Selluloosa koostuu pääasiassa D-glukooseista, jotka muodostavat tuhansia yksiköitä pitkän kiteisen ja erityisen vahvan rakenteen. (Basu 2013, 56-58)

Myös hemiselluloosa on pitkäketjuinen polymeeri, mutta selluloosaan verrattuna sen polymeroitumisaste ja molekyyliaino ovat pienemmät. Hemiselluloosa koostuu useista erilaisista hiilihydraateista, jotka muodostavat 50-200 yksikköä pitkän haarautuvan ketjurakenteen. Tällainen rakenne on amorfinen eli satunnainen, joten hemiselluloosalla on pienempi lujuus kuin selluloosalla. Hemiselluloosan rakenne ja koostumus vaihtelevat merkittävästi erilaisten biomassojen välillä. (Basu 2013, 58)

Ligniini on soluseinän kolmas tärkeä ainesosa. Ligniini on monimutkainen ja erittäin haarautunut polymeeri. Ligniinin tärkeimpinä rakennemolekyyleinä toimii bentseenirenkaat. Ligniinin tehtävä on liimata selluloosa- ja hemiselluloosapolymeerejä yhteen. Lisäksi ligniini liimaa vierekkäisiä soluja toisiinsa, sillä solujen välissä oleva lamelliksi kutsuttu alue koostuu pääasiassa ligniinistä. (Basu 2013, 58-60)

Uuteaineisiin kuuluvat esimerkiksi rasvat, sokerit sekä tärkkelykset. Tällaiset aineet voidaan erottaa biomassan muista komponenteista liuottimien avulla uuttamalla. Tuhka puolestaan koostuu lukuisista eri epäorgaanisista mineraaleista, kuten esimerkiksi kaliumista, kalsiumista, natriumista ja magnesiumista. Taulukossa 2 on esitetty puiden runkopuuosan, puiden kuorten sekä maataloudesta saatavien olkien kemiallisia koostumuksia. (Wang et al. 2017, 41-42)

Taulukko 2. Biomassojen kemiallisia koostumuksia kuivassa tilassa. (Alakangas et al. 2016, 55, Rabemanolontsoa & Saka 2013, 5, Kashaninejad & Tabil 2011, 39)

	Mänty (runko)	Mänty (kuori)	Hieskoivu (runko)	Hieskoivu (kuori)	Riisin olki	Ohran olki
Selluloosa	40,7	22,2	43,9	10,7	34,5	46,9
Hemiselluloosa	26,9	8,1	28,9	11,2	21,8	27,4
Ligniini	27,0	13,1	22,2	14,7	20,2	12,0
Uuteaineet	5,0	25,2	3,8	25,6	10,1	2,4
Tuhka	0,3*	ei ilm.	1,4**	ei ilm.	13,3	6,0

*koko puu, **koko puu (rauduskoivu)

3.1.1 Kemiällisen koostumuksen vaikutus pyrolyysiin

Lignoselluloosabiomassojen kemiällisellä koostumuksella on tärkeä merkitys pyrolyysin lopputuotesaantoon, sillä komponentit käyvät pyrolyysiprosessin läpi omilla tavoillaan tuottaen erilaisia lopputuotteita. Soluseinän komponenteilla on myös niille ominaiset lämpötila-alueet, joissa niiden hajoaminen pääasiassa tapahtuu. Hemiselluloosalle tämä väli on 150-350 °C, selluloosalle 275-350 °C ja ligniinille 250-500 °C. Selluloosa hajoaa pyrolyysissä pääasiassa kaasuiksi ja erityisesti kondensoituviksi kaasuiksi. Selluloosasta vain hyvin pieni osa jää kiinteäksi hiileksi. Hemiselluloosa tuottaa selluloosaan verrattuna vähemmän sekä kondensoituvia kaasuja että hiiltä, ja enemmän kondensoitumattomia kaasuja. Ligniini hajoaa aromaattisen kemiällisen koostumuksensa takia pyrolyysissä hitaasti, jolloin suurin osa siitä muuttuu kiinteäksi hiileksi. (Basu 2013, 158-159 ja 164)

Myös uuteaineilla on vaikutusta tuotesaantoihin. Uuteaineiden suurempi määrä johtaa yleensä suurempaan nestesaantoon ja puolestaan pienempään hiili- sekä kaasusaantoon. Uuteaineilla on havaittu olevan myös soluseinän rakenneosien hajoamista edistäviä vaikutuksia. Suuri uuteaineiden määrä biomassassa kuitenkin johtaa faasien erottumiseen öljyssä, josta lisää luvussa 4.3. (Wang et al. 2017, 42, Oasmaa et al. 2010, 1385)

Biomassan suurempi tuhkapitoisuus ja alkalimetalleista erityisesti kaliumin suuri määrä puolestaan katalysoi pyrolyysireaktioita yleensä siten, että hiilen sekä kondensoitumattomien kaasujen muodostus kasvaa ja etenkin orgaanisten nesteiden saanto vähenee. Kokonaisnestesaannon vähenemistä rajoittaa se, että tuhkan katalyyttisen vaikutuksen takia veden muodostuminen lisääntyy. (Isahak et al. 2012, 5912, Oasmaa et al. 2010, 1385)

Pyrolyysiöljyjen tuotantoon soveltuu hyvin puubiomassat, sillä esimerkiksi suuren selluloosa- ja hemiselluloosapitoisuuden ansiosta niillä syntyy yleensä muihin raaka-aineisiin verrattuna suurempi nestesaanto (Roy & Dias 2017, 60). Suurta nestesaantoa edesauttaa myös puubiomassojen yleensä huomattavasti vähäisempi tuhkan määrä, kuten taulukon 2 esimerkeistäkin huomataan (Wang et al. 2017, 42). Yildizin et al. (2016, 1599) mukaan puubiomassat ovat hyviä raaka-aineita myös siksi, että yleisesti puulajien ominaisuudet on määritetty tarkasti. Lisäksi ne ovat sekä suhteellisen puhtaita että myöskin helppoja käsitellä ja syöttää reaktoriin. Puubiomassaa on myös hyvin saatavilla.

Ren et al. (2017, 43 ja 45-46) ovat kuitenkin huomanneet, että puubiomassoja käytettäessä puun kuorta on huono käyttää raaka-aineena varsinkaan sellaisenaan. Pelkkää kuorta käytettäessä nimittäin syntyy tyypillisesti öljyä, joka ei ole yksifaasista. Tämä johtuu puun kuorten suuresta uuteainepitoisuudesta. Kuorta voidaan kuitenkin sekoittaa runkopuun kanssa, jolloin kuoren määrän kasvattaminen tosin johtaa vähäisempään orgaanisten nesteiden saantoon ja suurempaan vesisaantoon. Tämä puolestaan aiheutuu siitä, että yleensä kuori sisältää runkopuuhun nähden myös enemmän tuhkaa. Vielä 50 % sekoitussuhteellakin saadaan kuitenkin tuotettua yksifaasista öljyä. Taulukosta 2 nähdään myös, että puun kuorissa on vähemmän selluloosaa ja hemiselluloosaa kuin runkopuussa. Tämäkään ei ole optimaalista öljyisaannon kannalta.

3.2 Biomassan termofysikaaliset ominaisuudet ja vaikutus pyrolyysiin

Koska pyrolyysi on muuntoprosessi, joka perustuu termokemialliseen hajoamiseen, ovat lignoselluloosabiomassojen termodynaamiset ominaisuudet tärkeässä roolissa. Tärkeimpiä tällaisia ominaisuuksia ovat lämmönjohtavuus, ominaislämpökapasiteetti sekä muodostumislämpö. Myös fysikaalisilla ominaisuuksilla on vaikutusta pyrolyysiin. (Basu 2013, 65 ja 67)

3.2.1 Termodynaamiset ominaisuudet

Lämmönjohtavuus kuvaa sitä, miten hyvin aine kykenee siirtämään lämpöä (Lu et al. 2009, 1379). Biomassan lämmönjohtavuus riippuu biomassan kosteuspitoisuudesta, tiheydestä ja lämpötilasta. Lisäksi lämmönjohtavuus on erilainen riippuen siitä, kuljetaanko biomassan kuitujen suunnassa vai niihin nähden poikittaisessa suunnassa. Kuitujen suunnassa kuljettaessa lämmönjohtavuus on parempi. Biomassojen lämmönjohtavuus on yleisesti melko huono (noin 0,1 W/mK). Näin ollen biomassapartikkelien sisäosien lämpötila nousee huomattavasti hitaammin kuin partikkelin pinnan lämpötila, kun partikkelia yritetään lämmittää nopeasti korkeaan lämpötilaan. (Basu 2013, 67-68 ja 167)

Ominaislämpökapasiteetti kertoo, miten paljon energiaa tarvitaan aineen yhden asteen lämpötilan nostoon kilogrammaa kohti (Lu et al. 2009, 1379). Ominaislämpökapasiteetit vaihtelevat jonkin verran eri tyyppisten biomassojen välillä, mutta suurin vaikutus on biomassan kosteudella ja etenkin lämpötilalla. Esimerkiksi havupuiden

ominaislämpökapasiteetti on lämpötilassa 120 °C noin 1,6 kJ/kg°C, mutta lämpötilassa 30 °C enää ainoastaan 1,2 kJ/kg°C. Puun kuorenkin ominaislämpökapasiteetti muuttuu samaan tapaan ollen kuitenkin hieman runkopuuta suurempi. (Basu 2013, 69)

Muodostumislämpö kertoo, kuinka paljon energiaa kemiallisessa reaktiossa sitoutuu (endoterminen reaktio) tai vapautuu (eksoterminen reaktio) (Basu 2013, 69). Biomassan pääkomponenttien selluloosan, hemiselluloosan ja ligniinin pyrolyysireaktiot ovat endotermisiä. Sekundääriset reaktiot voivat olla joko endotermisiä tai eksotermisiä. Pyrolyysiin tarvitaan siis ulkopuolista energiaa, jotta biomassan hajoamisreaktioihin ja reaktiolämpötilan saavuttamiseen vaadittava energiantarve saadaan katettua. (Yildiz et al. 2016, 1603)

3.2.2 Fysikaaliset ominaisuudet

Biomassan fysikaalisista ominaisuuksista etenkin tiheys on tärkeässä osassa pyrolyysia ajatellen. Biomassoille voidaan määrittää erilaisia tiheyksiä, mutta yleisimmin käytetään niin sanottua näennäistiheyttä, joka lasketaan jakamalla kokonaismassa näennäisellä tilavuudella. Näennäistilavuudessa on biomassapartikkelin kiinteiden osien lisäksi mukana myös partikkelin sisäisten huokosten tilavuus. Puubiomassojen näennäistiheydet ovat tyypillisesti välillä 350-600 kg/m³. Maatalousbiomassoista esimerkiksi vehnän ja ohran olkipartikkelien näennäistiheydet ovat puolestaan noin 1100-1200 kg/m³ (Kashaninejad & Tabil 2011, 41). Tiheydellä on vaikutusta lämmön siirtymiseen biomassapartikkelissa, sillä lämmönjohtavuus paranee tiheyden kasvaessa. Tiheydellä on vaikutusta myös biomassapartikkelin läpäisevyyteen eli siihen, miten helposti pyrolyysissä syntyvät kaasut pääsevät vapautumaan pois partikkelin sisältä. Tiheyden ollessa suuri läpäisevyys on pieni. Näin ollen kaasut jäävät pidemmäksi aikaa loukkuun partikkelien huokosiin, jolloin viipymäaika reaktioalueella kasvaa. Tällöin sekundäärisiä reaktioita ehtii tapahtua enemmän ja nestesaanto pienenee. (Basu 2013, 63-65 ja 67-68)

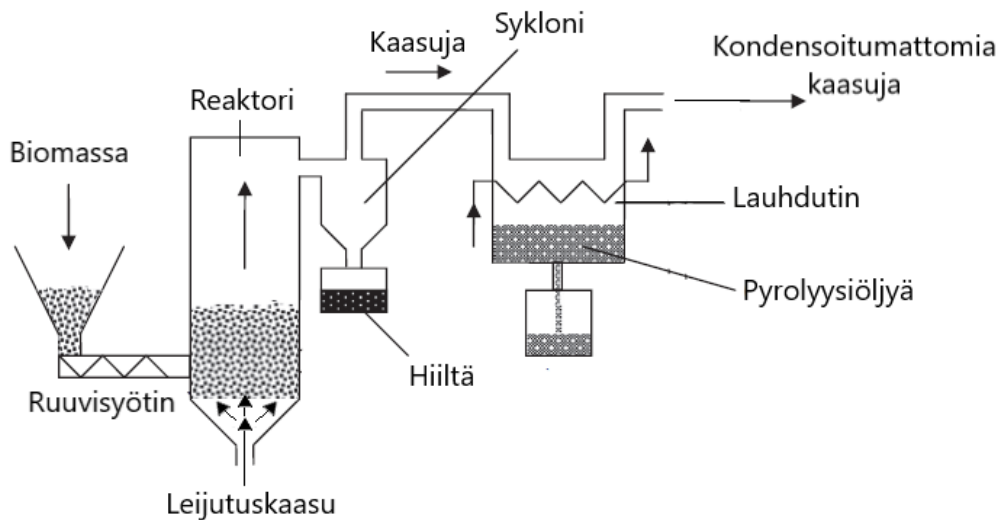
Myös partikkelikoko vaikuttaa pyrolyysiin, sillä pienempien partikkelien sisältä kaasut pääsevät vapautumaan nopeammin ja näin nestesaanto on suurempi (Basu 2013, 160-161). Mitä pienempiä partikkelit ovat, sitä paremmin lämpö myös siirtyy partikkelin sisäosiin ja näin lämmitysnopeus koko partikkelin osalta on suurempi. Tällöin sekä neste että kaasusaanto kasvavat ja hiilisaanto vähenee. (Roy & Dias 2017, 61)

4 PYROLYYSIÖLJYN TUOTANTO

Bridgwaterin (2012, 69) mukaan nopealla pyrolyysillä tapahtuvassa pyrolyysiöljyn tuotannossa on muutamia sille tyypillisiä piirteitä, joista osa onkin jo käynyt selväksi. Ensinnäkin reaktiolämpötilaa säädellään tarkasti ja se pidetään noin 500 celsiusasteessa. Myös lämmitysnopeus on erittäin suuri. Jotta biomassapartikkelit saadaan lämmitettyä nopeasti myös niiden sisältä, täytyy lämmönsiirto biomassapartikkeleissa olla todella tehokasta. Tyypillisesti biomassoilla on matala lämmönjohtavuus, joten riittävän lämmönsiirtonopeuden saavuttamiseksi biomassaa jauhetaan todella pieniksi partikkeleiksi. Yleensä biomassaa myös kuivataan alle 10 % kosteuspitoisuuteen, jotta tuotetun öljyn vesipitoisuus ei kasva liian suureksi. Lisäksi tyypillistä on syntyneen hiilen nopea poisto reaktorista, kaasujen lyhyt viipymäaika reaktorissa (yleensä alle 2 sekuntia) sekä kaasujen nopea jäädyttäminen. Näin minimoidaan sekundääriset reaktiot. Nopealla pyrolyysillä tapahtuva tuotanto toteutetaan ilmakehän paineessa (Ibarra-Gonzalez & Rong 2018, 6) ja yleensä reaktorin kaasuatmosfääri on inertti eli se koostuu reagoimattomista kaasuista (Qureshi et al. 2018). Pyrolyysiöljyn saanto vaihtelee reaktorityypistä riippuen ja tavallisesti päästään noin 45-75 %:n saantoihin (Perkins et al. 2018, 296). Tässä kappaleessa käydään läpi tuotantolaitoksissa tarvittavia komponentteja, erilaisia reaktorityyppejä sekä pyrolyysiöljyjen ominaisuuksia ja käyttökohteita.

4.1 Tuotantoprosessi

Pyrolyysilaitteisto koostuu yksinkertaisimmillaan biomassan syöttöjärjestelmästä, reaktorista, syklonista ja lauhduttimesta. Biomassaa syötetään reaktoriin, jossa se hajoaa termokemiallisten reaktioiden kautta lopputuotteiksi. Syklonissa kiinteät tuotteet erotetaan kaasumaisista tuotteista. Lauhduttimessa kaasut jäädytetään nopeasti, jolloin kondensoituvat kaasut tiivistyvät pyrolyysiöljyksi ja ei-kondensoituvat kaasut erottuvat lopulliseksi kaasumaiseksi lopputuotteeksi. Kuvassa 3 on esitetty yksinkertaistettu kuva pyrolyysilaitteistosta, jossa reaktorina toimii kuplajepetireaktori. (Roy & Dias 2017, 60)



Kuva 3. Yksinkertaistettu pyrolyysilaitteisto. (Muokattu, Basu 2013, 151)

Biomassan syöttöjärjestelmällä ja erityisesti syötön tasaisuudella on tärkeä merkitys tuotantoprosessin toimivuuden kannalta. Yleensä biomassan syöttö reaktoriin tapahtuu suppilon avulla joko suoraan tai epäsuorasti. Suorassa suppilosityössä biomassaa siirretään reaktoriin reaktorin päältä painovoiman avulla esimerkiksi moottorikäyttöisen lukon tai paineilmakäyttöisen venttiilin kautta. Näissä tavoissa on kuitenkin ongelmia, jotka rajoittavat niiden käyttökelpoisuutta. Lukon kautta tapahtuva syöttö on esimerkiksi epävakaata sekä hidasta ja venttiilisyöttöjärjestelmä saattaa puolestaan tukkiintua helposti. Näitä ongelmia voidaan parantaa käyttämällä syötössä apuna inerttiä typrikaasua. Epäsuorassa suppilosityössä biomassaa menee suppilosta esimerkiksi kuljetinhihnan tai pyörivän ruovin kuljettamana reaktoriin. Kuljetinhihnajärjestelmällä ei saavuteta kovin hyvää syötön kontrollia, mutta ruuvisyöttöjärjestelmä (kuten kuvassa 3) on todettu hyväksi ratkaisuksi. Sillä pystytään kontrolloimaan monenlaisten biomassojen syöttöä ja vieläpä laajalla syöttönopeusalueella. (Qureshi et al. 2018, 54-56)

Pyrolyysireaktori on keskeisimmässä osassa pyrolyysiöljyn tuotantoprosessissa. Pyrolyysiöljyn tuotantoon soveltuvia reaktoriyyppejä on kehitetty useita, mutta osa niistä on hyvin aikaisessa laboratoriokokoluokan kehitysvaiheessa. Luvussa 4.2 esitellään erilaisia jatkuvatoimiseen tuotantoon kykeneviä reaktoreita, joilla on potentiaalia kaupallistumiseen tai jotka ovat jo kaupallistuneet. (Qureshi et al. 2018, 53)

Myös syklonilla on tärkeä rooli tuotantoprosessissa, sillä sen avulla kiinteät hiukkaset saadaan erotettua kaasuvirtauksesta. Kaasuvirtaus tulee sisälle sykloniin sen yläosasta lähes tangentiaalisessa kulmassa, jolloin kaasuvirtaus joutuu pyörivään liikkeeseen. Keskipakovoima painaa pyörivän virtauksen kiertämään syklonin seinämiä pitkin, jolloin kiinteät hiukkaset osuvat seiniin ja päätyvät syklonin pohjalle. Sykloneita voi olla prosessissa yksi tai useampia. (Qureshi et al. 2018, 66)

Sykloneilla ei kuitenkaan saada poistettua kaasuvirtauksesta kaikkein pienimpiä hiukkasia, joten lisäksi voidaan käyttää myös tehokkaampia erotuslaitteita, kuten esimerkiksi sähkösuodatinta. Sähkösuodatin on laite, joka koostuu purkausjohdoista ja niitä ympäröivistä keräilylevyistä. Laitteen toiminta perustuu siihen, että purkausjohtojen ja keräilylevyjen välille luodaan sähkökenttä purkausjohtojen suuren jännitteen avulla. Sähkökenttä ionisoi laitteen läpi kulkevan kaasuvirtauksen ja kiinteät hiukkaset saavat tällöin sähkövarauksen. Hiukkasten sähkövaraus on erimerkkinen kuin keräilylevyillä, joten näin ollen keräilylevyt vetävät hiukkasia puoleensa ja hiukkaset saadaan kerättyä talteen levyjen pinnalle. Muita suodattimia, jotka soveltuvat hiukkasten erotukseen kuumista pyrolyysikaasuista, ovat esimerkiksi kartiosuodatin, keraaminen suodatin, laminoitu levysuodatin ja villasuodatin. Tällaiset suodattimet ovat myös tehokkaita, mutta ongelmana on niiden kuluminen pitkäaikaisessa käytössä. (Qureshi et al. 2018, 66-68)

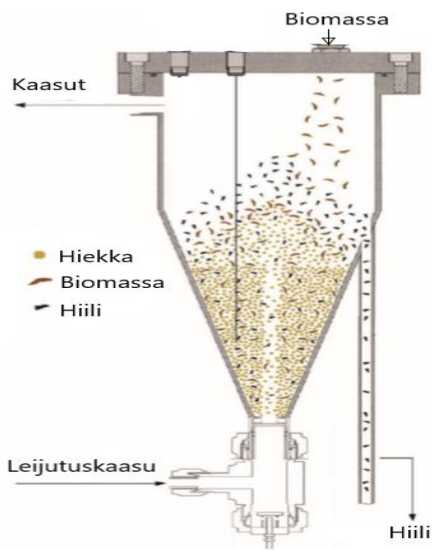
Myös lauhduttimella on tärkeä merkitys, koska ilman kaasujen nopeaa jäädyttämistä saadaan lopputuotteena enimmäkseen vain kiinteää hiiltä ja kondensoitumattomia kaasuja. Lauhdutus voidaan perinteisen lauhduttimen sijasta toteuttaa myös pesurilla, jossa kuumiin kaasuihin suihkutetaan jo tuotettua viilennettyä pyrolyysiöljyä (Oasmaa et al. 2010, 1383). Perinteisen lauhduttimen toiminta perustuu siihen, että kuuma kaasuvirtaus luovuttaa lämpöä kylmälle virtaukselle, jolloin kondensoituvien kaasujen olomuoto muuttuu kaasufaasista nestefaasiin. Lauhduttimessa voidaan käyttää jäädyttävänä aineena esimerkiksi vettä, ilmaa, nestemäistä typpeä tai erilaisia kylmäaineita. (Qureshi et al. 2018, 66)

4.2 Reaktorityypit

Seuraavaksi käsiteltävät reaktorityypit voidaan jakaa kolmeen pääryhmään. Ensimmäisen ryhmän reaktoreissa lämmönsiirtoväliaine (yleensä hiekka) pysyy reaktorissa, kun taas toisen ryhmän muodostaa reaktorit, joissa hiekka kiertää reaktorin läpi. Kolmannen ryhmän muodostavat ablatiiviset reaktorit, joissa hiekkaa ei käytetä.

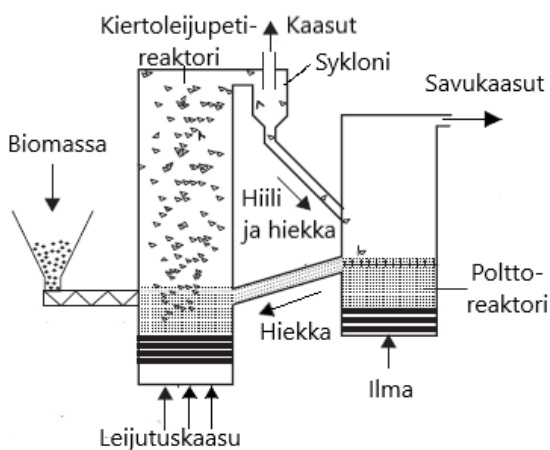
Kuplaleijupetireaktorissa (bubbling fluidized bed reactor, kuva 3), biomassa syötetään reaktorissa olevan kuuman hiekan sekaan, jota leijutetaan jollain inertillä kaasulla, kuten tyrellä tai takaisin kierrätetyillä kondensoitumattomilla kaasuilla. Hiekan ansiosta lämmönsiirto biomassapartikkeleihin on tehokasta ja lämpötilan säätö on hallittua sekä tasaista koko reaktorissa. Tässä reaktorityypissä biomassapartikkelien täytyy olla riittävän pieniä ja mahdollisimman tasakokoisia (2-3 mm) tehokkaan lämmönsiirron ohella myös siitä syystä, että muodostuvat hiilipartikkelit eivät saa olla liian painavia. Leijutuskaasun pitää nimittäin kyetä poistamaan hiilipartikkelit reaktorista, koska muuten ne aiheuttavat ongelmia kerääntyessään hiekkaa pienemmän tiheydensä takia hiekkapedin pinnalle. Reaktorista poistettu hiili voidaan polttaa ja syntyviä pakokaasuja on myös mahdollista käyttää leijutuskaasuna, koska teoriassa niistä voidaan saada hapettomia. Nämä pakokaasut eivät ole kuitenkaan yleensä kovin hyvä vaihtoehto, koska polton yli-ilmaa ja näin myös happea voi päätyä pakokaasuihin. Tällöin nestesaanto pienenee hapettumisreaktioiden takia. (Isahak et al. 2012, 5913, Basu 2013, 151 ja 170)

Kartiomaisessa suihkupetireaktorissa (conical spouted bed reactor, kuva 4) tuotanto onnistuu hyvin isommillakin (10 mm) biomassapartikkeleilla (Perkins et al. 2018, 301). Tässäkin reaktorityypissä hiekka pysyy reaktorissa, jonne leijutuskaasu puhalletaan kuplaleijupetireaktorista poiketen kuitenkin ainoastaan pohjan keskeltä. Reaktoriin syntyy tällöin virtaus, jossa kiinteät partikkelit kulkevat reaktorin keskustassa ylöspäin ja reunoilla hitaasti alaspäin. Pedin yläpuolelle muodostuu niin sanottu suihkualue, josta kiinteät partikkelit laskeutuvat takaisin petiin reaktorin reunoille. Hiilipartikkelit liikkuvat suihkualueella hiekkaa pienemmän tiheydensä ansiosta korkeampia lentoratoja pitkin ja päätyvät lähelle reaktorin seinämiä. Näin ollen hiiltä voidaan poistaa reaktorista putken kautta, joka on sijoitettu reaktorin reunalle hieman hiekkapedin yläpuolelle. Pyrolyysikaasut poistuvat reaktorin yläosasta yhdessä leijutuskaasun kanssa. (Amutio et al. 2011, 3951-3952, Cui & Grace 2008, 4008-4009)



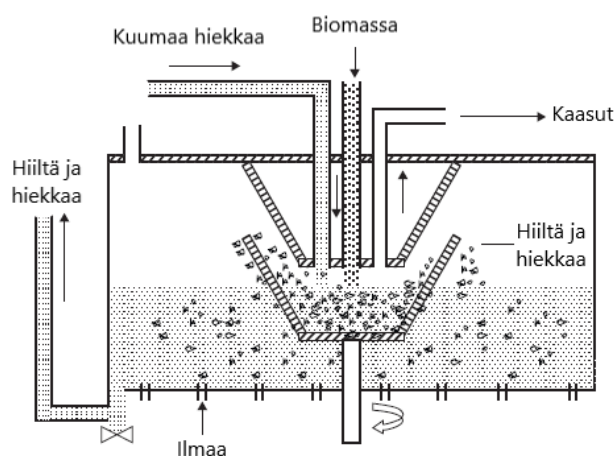
Kuva 4. Kartiomainen suihkupertireaktori. (Muokattu, Amutio et al. 2011, 3953)

Kiertoleijupetireaktorissa (circulating fluidized bed reactor, kuva 5) leijutuskaasun nopeus on Basun (2013, 170) mukaan huomattavasti suurempi kuin kuplaleijupetireaktorissa, joten hiekkapeti ei enää pysy reaktorissa. Reaktorista poistuvat kiinteät hiili- ja hiekkapartikkelit erotetaan kaasuista syklonissa ja ohjataan erilliseen polttoreaktoriin, joka tyypillisesti on kuplaleijupetikattila. Siellä hiekka kuumennetaan hiiltä polttamalla, jonka jälkeen kuuma hiekka ohjataan takaisin pyrolyysireaktoriin. Biomassapartikkelien täytyy olla tässä reaktortyyppissä samankokoiseen kuplaleijupetireaktoriin verrattuna pienempiä (1-2 mm), koska suuremman leijutuskaasun nopeuden takia partikkeleilla on vähemmän aikaa hajoamiseen reaktorissa (Isahak et al. 2012, 5914).



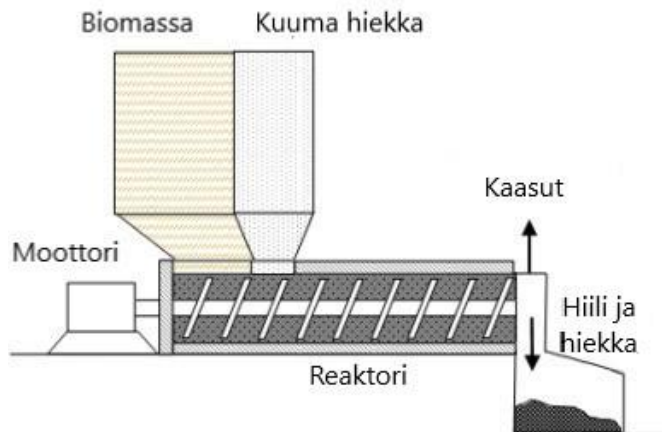
Kuva 5. Kiertoleijupetireaktori. (Muokattu, Basu 2013, 156)

Pyöriväkartio -reaktorissa (rotating cone reactor, kuva 6) biomassa ja kuuma hiekka johdetaan lämmitetyn kartion pohjalle. Kartiota pyöritetään moottorilla, jolloin hiekka ja biomassa lähtevät nousemaan keskipakovoiman vaikutuksesta seinämiä pitkin ylöspäin. Matkalla biomassa hajoaa hiileksi ja kaasuiksi. Kaasut johdetaan ulos reaktorista ja hiekka sekä hiili tippuvat kartion reunalle päästyään kartiota ympäröivään leijupetiin, mistä ne siirretään erilliseen kuplaleijupetikattilaan. Sieltä hiekka palautetaan takaisin pyrolyysiin. (Bridgwater 2012, 73)



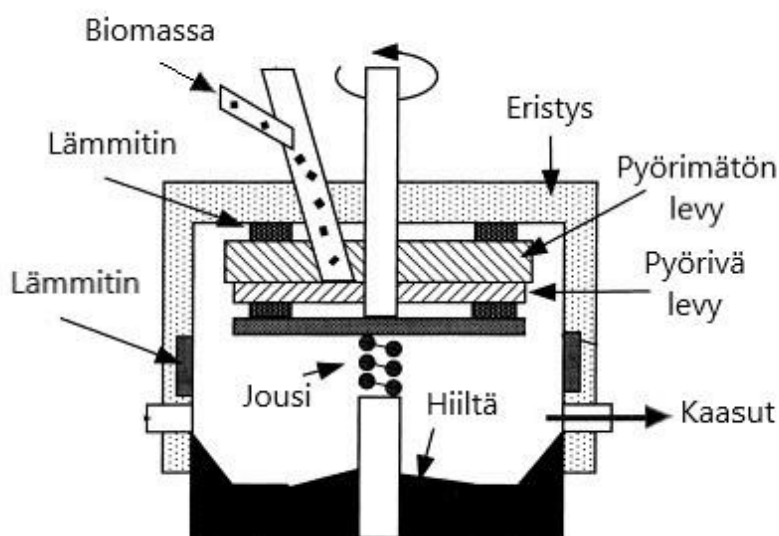
Kuva 6. Pyöriväkartio -reaktori. (Muokattu, Basu 2013, 156)

Ruuvi/kaira -reaktorissa (screw/auger reactor, kuva 7) voidaan käyttää leijupetireaktoreihin verrattuna hieman suurempiakin partikkeleita, mutta tyypillisesti kuitenkin alle 5 mm (Brassard et al. 2017, 89). Reaktori koostuu lämmitetystä sylinteristä, jonka sisällä on moottorilla pyöritettävä ruuvi. Biomassa ja yleensä lisäksi myös lämmönsiirtoa tehostava kuuma hiekka syötetään reaktoriin, jossa ruuvi sekoittaa aineet ja kuljettaa ne sylinterin läpi. Putken päässä kiinteät hiili- ja hiekkapartikkelit putoavat painovoiman vaikutuksesta alaspäin ja kaasut nousevat vapaalla konvektiolla ylöspäin. Kiinteät partikkelit voidaan kierrättää polttoreaktoriin ja sieltä takaisin pyrolyysiin, kuten kahdessa edellisessäkin reaktorityypissä. Biomassan syöttöä ja etenemistä reaktorissa voidaan tehostaa typpikaasun avulla, jolloin myös syntyvien pyrolyysikaasujen eteneminen kohti lauhdutinta helpottuu. (Puy et al. 2011, 1340, Qureshi et al. 2018, 64)



Kuva 7. Ruuvi/kaira -reaktori. (Muokattu, Isahak et al. 2012, 5915)

Ablatiivisten reaktorien (ablative reactors) toimintaperiaatetta voisi verrata voin sulattamiseen pannulla. Tällaisissa reaktoreissa biomassapartikkelit painetaan kuumaa pintaa vasten joko mekaanisesti tai keskipakovoiman avulla ja samalla ne liukuvat pintaa pitkin. Tällöin kuumalle pinnalle jää sulanutta biomassaa, joka tämän jälkeen kaasuuntuu. Tällaisissa reaktoreissa pyrolyysi onnistuu paljon isommillakin biomassapartikkeleilla, koska biomassan hajoaminen tapahtuu partikkelin pinnasta. Kuvassa 8 on esimerkki ablatiivisesta reaktorista, jonka toiminta perustuu mekaaniseen paineeseen. (Sharifzadeh et al. 2019, 9-10)



Kuva 8. Mekaaniseen paineeseen perustuva ablatiivinen reaktori. (Muokattu, Bridgwater & Peacocke 2000, 23)

Reaktorityypeistä ainoastaan kiertoleijupeti- ja pyöriväkartio -reaktorit ovat tällä hetkellä käytössä kaupallisessa suurimittaisessa tuotannossa. Hollannissa Empyro konsortio rakensi vuonna 2014 käyttöön otetun Biomass Technology Groupin (BTG) toimittamaan pyöriväkartio -tekniikkaan perustuvan laitoksen, jonka biomassan käsittelykyky on 120 tonnia päivässä. Kanadalaisen Ensynin kiertoleijupetitekniikkaan perustuva laitos pystyy käyttämään puolestaan 150 tonnia biomassaa päivässä. Lisäksi Ensynillä on suunnitteilla ja rakenteilla laitoksia, jotka voivat käsitellä biomassaa jopa 350 tonnia päivässä. Myös Suomessa VTT:n, Valmetin, UPM:n ja Fortumin muodostaman konsortion kehittämä teknologia perustuu kiertoleijupetitekniikkaan. Vuonna 2013 Joensuussa otettiin käyttöön Fortumin CHP-kattilaan integroitu pyrolyysireaktori, joka voi käsitellä 274 tonnia biomassaa päivässä. Muiden reaktorityyppien osalta selvästi suurimpiin käsittelykapasiteetteihin yltää ruuvireaktorit. Suurin rakennettu ruuvireaktori on Kanadalaisen AbriTechin rakentama ja sen päiväkäsittelykapasiteetti on 50 biomassatonna. (Perkins et al. 2018, 297-299)

Yksi suurimmista syistä näiden kolmen reaktorityypin kehittymiseen suurimittaiselle tuotantoasteelle saakka on todennäköisesti se, että suuren mittakaavan tuotannossa reaktorin lämmittäminen on helpointa toteuttaa polttoreaktorissa kuumennettavan hiekan avulla.

4.3 Pyrolyysiöljyjen ominaisuudet ja käyttökohteet

Pyrolyysiöljyjen kemiallinen koostumus ja fysikaaliset ominaisuudet vaihtelevat suuresti riippuen reaktorissa vallinneista olosuhteista sekä raaka-aineena käytetystä biomassasta, ja yleisesti pyrolyysiöljyn alkuainekoostumus muistuttaakin raaka-aineena olleen biomassan alkuainekoostumusta (Arnold et al. 2017, 925). Pyrolyysiöljyjen ominaisuuksiin voi joidenkin raaka-aineiden tapauksessa vaikuttaa omalta osaltaan myös käytetty reaktorityyppi (Oasmaa et al. 2010, 1385). Männyn sahanpurusta kiertoleijupetireaktorilla ja ohran oljesta kuplaleijupetireaktorilla tuotettujen pyrolyysiöljyjen sekä raskaan polttoöljyn ja dieselin ominaisuuksia on vertailtu taulukossa 3.

Taulukko 3. Pyrolyysiöljyjen, raskaan polttoöljyn ja dieselin ominaisuuksia. (Oasmaa et al. 2010, 1387, Dabros et al. 2018, 273)

	Pyrolyysi- öljy (männyn sahanpuru)	Pyrolyysi- öljy (ohran olki)	Raskas polttoöljy	Diesel
Vesipitoisuus (m-%)	23,9	51,1	0,1-7	0-0,001
Kiinteät (m-%)	0,01	0,43	-	-
Tuhka (m-%)	0,03	ei määrit.	0,03-0,1	0-0,01
Hiili (m-%)	40,6	26,5	85-86	86
Vety (m-%)	7,6	9,0	11-12	13
Typpi (m-%)	< 0,1	0,9	0,3	-
Happi (m-%)	51,7	62,7	0-0,1	0
pH	2,7	3,7	-	-
Viskositeetti (cSt, 40-50 °C)	17	ei määrit.	140-380	1,9-4,5
Tiheys (kg/dm³, 15-40 °C)	1,2	ei määrit.	0,96-1,02	0,82-0,85
Ylempi lämpöarvo (MJ/kg)	16,9	11,1	38-41	43

Pyrolyysiöljyt sisältävät paljon erilaisia yhdisteitä. Osa yhdisteistä on polaarisia (vesi, hapot ja alkoholit) ja osa vähemmän polaarisia (esterit, eetterit ja fenolit). Lisäksi ne sisältävät hiilivety-yhdisteitä, jotka eivät ole polaarisia. Polaarisuuserojen takia yhdisteet eivät liukene täysin toisiinsa. Näin ollen pyrolyysiöljyt ovat yleensä mikroskooppisella tasolla mikroemulsioita, vaikka makroskooppisesti katsottuna ne vaikuttavatkin yksifaasisilta nesteiltä. (Lu et al. 2009, 1377)

Pyrolyysiöljyjen suurin yksittäinen yhdiste on vesi, sillä sitä on öljyissä yleensä noin 15-30 %. Vesipitoisuuteen vaikuttavat raaka-aineena käytetyn biomassan kosteus sekä pyrolyysiprosessin olosuhteet, sillä vettä syntyy myös pyrolyysireaktioissa. Pyrolyysiöljyn polttamista ajatellen suurella vesipitoisuudella on lähinnä negatiivisia, mutta myös positiivisia vaikutuksia. Mitä suurempi on vesipitoisuus, sitä pienempiä ovat öljyn lämpöarvo sekä palamisnopeudet ja -lämpötilat. Vesipitoisuuden nousu kasvattaa

myös öljyn syttymisviivettä. Toisaalta vesipitoisuuden kasvaessa viskositeetti pienenee, jonka ansiosta öljyn juoksevuus paranee. Matalammat palamislämpötilat myös rajoittavat NO_x -päästöjen syntymistä. Jos vesipitoisuus on suurempi kuin 30-35 %, alkaa öljyn mikroemulsiomainen rakenne hajota. Näin käy esimerkiksi taulukossa 3 esitetyn ohran oljesta valmistetun öljyn tapauksessa. Tällöin syntyy vesifaasi sekä raskaampi orgaaninen öljyfaasi, jotka ovat havaittavissa makroskooppisellakin tasolla. Öljyn käyttäminen hankaloituu tällöin merkittävästi, joten yleensä liian suurta vesipitoisuutta pyritään välttämään kuivattamalla biomassaraaka-aine alle 10 % kosteuspitoisuuteen. Faasien erottumista voi tapahtua myös silloin, jos käytetään paljon uuteaineita sisältävää biomassaraaka-ainetta. Tällöin öljyfaasin lisäksi syntyy myös toinen kevyempi faasi, koska uuteaineiden hajoamistuotteiden polaarisuus ja tiheys eroavat huomattavasti biomassan kolmen pääkomponentin hajoamistuotteiden vastaavista ominaisuuksista. (Lu et al. 2009, 1377)

Pyrolyysiöljyjen viskositeetit voivat vaihdella hyvinkin paljon riippuen eri tekijöistä ja esimerkiksi puubiomassasta tuotettujen öljyjen kinemaattinen viskositeetti 40-50 °C lämpötilassa voi vaihdella tyypillisesti 13-100 cSt välillä (Dabros et al. 2018, 273). Viskositeettiin vaikuttavat vesipitoisuuden lisäksi esimerkiksi käytetty biomassaraaka-aine sekä öljyn ikääntymisaste. Ikääntyminen on pyrolyysiöljyille ominainen ilmiö, joka näkyy ajan kuluessa esimerkiksi juuri öljyn viskositeetin kasvuna. Tämän aiheuttaa kemialliset reaktiot, jotka jatkuvat öljyssä hitaina vielä pyrolyysin jälkeenkkin. Näissä reaktioissa syntyy esimerkiksi vettä ja suuria molekyyliä, jotka liukenevat huonosti muihin öljyn yhdisteisiin. Tämän takia öljyssä tapahtuu varastoinnin aikana viskositeetin kasvun lisäksi myös polaarisuusmuutoksia, faasien erottumista, tiheyden kasvua ja lämpöarvon pienenemistä. Ikääntymistä voidaan vähentää sekoittamalla öljyyn jotain alkoholia. (Lu et al. 2009, 1379, Bridgwater 2012, 79)

Kuten taulukosta 3 nähdään, perinteisten maaöljypolttoaineiden happipitoisuus on hyvin pieni ja esimerkiksi dieselissä happea ei ole lainkaan. Pyrolyysiöljyjen happipitoisuus on puolestaan tyypillisesti hyvin suuri (noin 35-60 % kosteassa tilassa), koska biomassan sisältämästä hapesta suurin osa siirtyy pyrolyysiprosessissa lopputuoteöljyn orgaanisiin yhdisteisiin. Lähes kaikki öljyn yhdisteet sisältävät happea, joten suuren hapettuneiden yhdisteiden määrän takia pyrolyysiöljyt ovat polaarisia. Polarisuuden takia

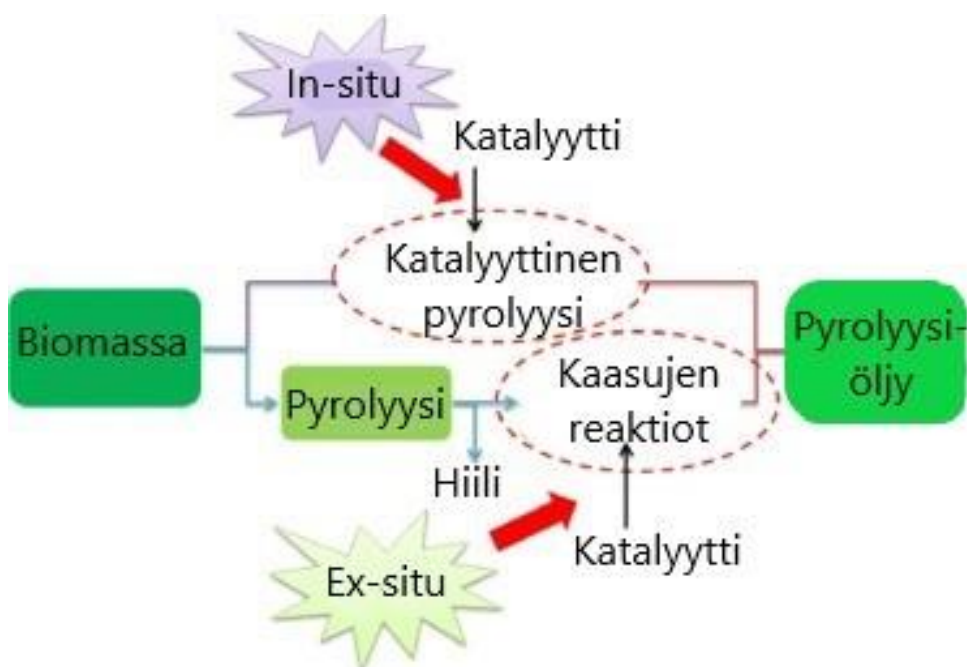
pyrolyysiöljyt eivät sekoitu perinteisiin polaarittomiin maaöljypolttoaineisiin. Suuren happipitoisuuden takia myös massaperusteinen energiatiheys on pieni, sillä esimerkiksi alempi lämpöarvo on yleensä vain noin 14-18 MJ/kg. Se on alle puolet maaöljypolttoaineisiin verrattuna. Tilavuusperusteisia energiatiheyksiä verrattaessa suhdeluku on parempi ja voi olla yli 50 prosentin, sillä pyrolyysiöljyjen tiheys (tyypillisesti noin 1,2 kg/dm³) on hieman suurempi kuin maaöljypolttoaineilla. (Lu et al. 2009, 1377)

Kiinteiden hiili- ja hiekkapartikkelien määrä pyrolyysiöljyissä riippuu siitä, miten tehokkaita suodatuslaitteita prosessissa käytetään. Pelkkiä sykloneita käytettäessä partikkelien koko voi vaihdella välillä 1-200 µm. Partikkeleita on öljyssä yleensä alle 3 massaprosenttia ja suurin osa niistä on hyvin pieniä (alle 10 µm). Pyrolyysiöljyt sisältävät myös vähän tuhkaa, sillä biomassan sisältämistä epäorgaanisista yhdisteistä suurin osa sitoutuu hiilipartikkeleihin. Näiden partikkelien mukana tuhkaa siis päätyy myös öljyyn. Kiinteät partikkelit aiheuttavat ongelmia sekä öljyn polton että varastoinnin kannalta. Varastoinnin aikana partikkelit kertyvät säiliön pohjalle ja pienet partikkelit yhdistyvät myös isommiksi partikkeleiksi. Hiilipartikkelit myös kiihdyttävät ikääntymisreaktioita varastoinnin aikana. Polttolaitteita ajatellen kiinteät hiukkaset aiheuttavat tukoksia sekä kulumista ja lisäksi tuhkan epäorgaaniset metallit voivat aiheuttaa syöpymistä korkeissa lämpötiloissa. Pyrolyysiöljyt ovat syövyttäviä myös alemmissa lämpötiloissa, sillä niiden pH on yleensä välillä 2-4 suuren happoyhdisteiden määrän takia. (Lu et al 2009, 1378 ja 1381)

Nopealla pyrolyysillä tuotetuilla pyrolyysiöljyillä on siis monia ominaisuuksia, jotka tekevät niiden käyttämisestä haastavaa. Dabros et al. (2018, 273-275) mukaan mahdollisia käyttökohteita ovat esimerkiksi kaasuturbiinit ja dieselmoottorit. Dieselmoottoritesteissä on ollut kuitenkin paljon ongelmia, kuten ruiskutus- ja sytytysvaikeuksia sekä koksen muodostumista polttokammioon. Näin ollen suoraa liikennepolttoaineena käyttöä ajatellen öljyn ominaisuuksia täytyisi parantaa. Pyrolyysiöljyjä on käytetty myös sähkön- ja lämmöntuotannossa, sillä niillä voidaan korvata raskasta polttoöljyä kattiloissa. Kaikissa käyttösovelluksissa materiaalit täytyy kuitenkin olla sellaiset, että ne kestävät pyrolyysiöljyn syövyttävät vaikutukset. Pyrolyysiöljyjä voidaan myös jatkokäsitellä erilaisilla menetelmillä kemikaaleiksi tai liikennepolttoainekäyttöön soveltuviksi polttoainejakeiksi (Oasmaa et al. 2010, 1380).

5 KATALYTTINEN PYROLYYSIÖLJYN TUOTANTO

Pyrolyysiöljyjen monimutkaisuuden ja haastavien ominaisuuksien takia niiden suora käyttäminen tai jatkokäsittely esimerkiksi liikennepolttoaineiksi on siis hankalaa. Pyrolyysiöljyn ominaisuuksien optimoimiseksi ja laadun parantamiseksi on kehitetty katalyyttiseksi nopeaksi pyrolyysiksi kutsuttu tuotantotapa, jossa käytetään hyödyksi katalyyttejä. Katalyyttinen pyrolyysi voidaan jakaa kahteen eri menetelmään (kuva 9) riippuen siitä, milloin katalyytit ovat kontaktissa pyrolyysikaasujen kanssa. Katalyyttiseksi in-situ pyrolyysiksi kutsutaan menetelmää, jossa biomassaraaka-aine ja katalyytit sekoitetaan toisiinsa pyrolyysireaktorissa ennen kuin pyrolyysireaktiot alkavat. Tällöin sekä biomassan hajoaminen että tuotekaasujen reaktiot katalyyttien kanssa tapahtuvat yhdessä reaktorissa. Katalyyttisellä ex-situ pyrolyysillä tarkoitetaan puolestaan menetelmää, jossa pyrolyysireaktorissa syntyvät tuotekaasut siirretään erilliseen katalyyttiseen reaktoriin reagoimaan katalyyttien kanssa. (Wang et al. 2017, 65-66)



Kuva 9. Katalyyttisen pyrolyysin menetelmät. (Muokattu, Wang et al. 2017, 66)

5.1 Katalyytit ja niiden tarkoitus

Katalyyttejä lisätään kemiallisiin prosesseihin yleisesti siksi, että niillä halutaan alentaa reaktiolämpötilaa tai lisätä haluttujen lopputuotteiden saantoa. Kun katalyyttejä lisätään pyrolyysiöljyn tuotantoprosessiin, tarkoituksena on etenkin pyrolyysiöljyn happipitoisuuden vähentäminen ja aromaattisten hiilivetyjen tuottaminen. Toisaalta huomiota on alettu kiinnittämään myös siihen, että suuri hapen määrä ei välttämättä ole pyrolyysiöljyjen isoin ongelma vaan sen esiintymismuoto. Muissakin biopolttoaineissa, kuten esimerkiksi etanolissa, on nimittäin paljon happea. Näin ollen katalyytin pitää pystyä hapen poiston ohella myös ohjaamaan pyrolyysin aikaisia reaktioita siten, että epähaluttuja happipitoisia yhdisteitä muokataan valikoivasti vähemmän ongelmia aiheuttaviksi happipitoisiksi yhdisteiksi. Happipitoisten yhdisteiden aiheuttamia ongelmia ovat esimerkiksi öljyn varastoinnin ja käsittelyn aikana tapahtuvat kemialliset reaktiot, jotka aiheutuvat tietyistä yhdisteistä tai niiden tietynlaisista yhdistelmistä. Epähaluttuja hapettuneita yhdisteitä ovat esimerkiksi karboksyylihapot, aldehydit ja ketonit, jotka ovat todella reaktiivisia yhdisteitä. Stabiilimpia ja näin ollen toivotumpia hapettuneita yhdisteitä ovat esimerkiksi alkoholit, eetterit ja fenolit. Tällainen hapettuneiden yhdisteiden muuntoon keskittyminen hapenpoiston ohella on hyvä myös siksi, että pelkkä suuri hapen poisto johtaa yleensä pyrolyysiöljyn vähäiseen saantoon ja pieneen energiapitoisuuteen. Katalyyttisen nopean pyrolyysin yksi suurimmista haasteista onkin suunnitella katalyytti, joka pystyy vastaamaan näihin edellä käsiteltyihin vaatimuksiin ja on samalla myös taloudellinen eli riittävän halpa. (Yildiz et al. 2016, 1597-1599)

5.1.1 Happamat katalyytit

Hyvien katalyyttien selvittämiseksi on testattu lukuisia erilaisia katalyyttejä, kuten esimerkiksi zeoliitteja, metalliin seostettuja zeoliitteja ja metallioksiedeja. Katalyyttitutkimus on tähän mennessä keskittynyt erityisesti happamiin katalyytteihin, joilla saadaan lisättyä etenkin aromaattisten yhdisteiden syntymistä. Happamiin katalyytteihin kuuluvat esimerkiksi zeoliitit, joilla on kiteinen kolmiulotteinen huokosrakenne. Zeoliittien katalyyttinen vaikutus perustuu siihen, että huokosten sisään mahtuu tietyn kokoisia ja muotoisia molekyyilejä. Näin ollen sopivalla zeoliitilla saadaan

halutunlaisia yhdisteitä muutettua toisenlaisiksi yhdisteiksi. (Rahman et al. 2018, 39, Kalogiannis et al. 2018, 346)

Happamien zeoliittien ongelmana on kuitenkin niiden deaktivoituminen eli ne menettävät aktiivisuuttaan pyrolyysiöljyn tuotantoprosessin aikana monella eri tavalla. Ensinnäkin zeoliittien huokosiin syntyy koksia, joka aiheuttaa huokosten tukkiintumista. Tällä tavalla deaktivoituneiden zeoliittien aktiivisuus voidaan onneksi palauttaa regeneroinnilla, joka tapahtuu polttamalla muodostunut koksi pois huokosista. Koksin poistoon zeoliiteista vaaditaan kuitenkin yleensä korkeita lämpötiloja (650-700 °C) ja lämpötilat voivat olla zeoliitin sisällä paikoittain vieläkin korkeampia johtuen koksin eksotermisestä palamisesta. Tällaisten kuumien kohtien muodostuminen voi vaikuttaa zeoliitin rakenteen vakauteen. Zeoliitit voivat deaktivoitua myös hydrotermisesti, jota tapahtuu sitä enemmän mitä suurempi on lämpötila. Tässä deaktivoitumistavassa zeoliitti on kontaktissa vesihöyryn kanssa, jolloin zeoliitin rakenteesta irtoaa alumiinia ja tämän seurauksena sen aktiivisuus heikkenee. Happamissa zeoliittikatalyyteissä ongelmana on myös niiden mahdollinen myrkyttyminen biomassan sisältämällä alkalimetalleilla. Yleensä suurin osa näistä metalleista jää kiinteään lopputuotehiileen, mutta osa niistä voi myös höyrystyä pyrolyysilämpötiloissa ja etenkin suuremmissa koksinpoltto- lämpötiloissa, joissa hiilikin yleensä samalla poltetaan. Tällöin höyryt voivat kerääntyä zeoliitin huokosiin ja näin katalyytin toimintakyky heikkenee. Myrkyttyneistä katalyyteistä voidaan poistaa metalleja happokäsittelyllä. Hydrotermisesti deaktivoituneita katalyyttejä ei voida enää palauttaa aktiivisiksi millään keinolla, joten prosessiin tarvitaan niiden tilalle täysin uusia katalyyttejä. (Stefanidis et al. 2016, 2808, Grams & Ruppert 2017, 4)

Eräs synteettisesti valmistettu zeoliittikatalyytti on nimeltään ZSM-5 (Degnan et al. 2000, 246). Tällä zeoliitilla on tehty paljon tutkimuksia ja se on myös osoittautunut kaikista tehokkaimmaksi aromaattisten hiilivetyjen tuotantoa ajatellen. Myös koksin muodostuminen pysyy sillä melko vähäisenä. Tämänkin zeoliitin ongelmana on kuitenkin myrkyttyminen ja lopullinen deaktivoituminen, jotka aiheuttavat tuotantoprosessille taloudellisia lisäkustannuksia. Lisäksi ZSM-5 zeoliittien käyttö tulee muutenkin kalliiksi, sillä niiden hinta on noin 5000 euroa tonnilta. (Kalogiannis et al. 2018, 347)

5.1.2 Emäksiset katalyytit

Mielenkiintoinen vaihtoehto happamille katalyyteille on emäksiset katalyytit, sillä ne ovat emäksisyyden ansiosta vähemmän herkkiä alkalimetallien aiheuttamalle myrkyttymiselle. Emäksisillä katalyyteillä on myös se hyvä puoli, että hapen poisto tapahtuu sellaisten kemiallisten reaktioreittien kautta, joissa syntyy lopputuotteena paljon hiilidioksidia CO_2 . Happamilla katalyyteillä syntyy puolestaan lopputuotteena enemmän hiilimonoksidia CO ja vettä H_2O . Enemmän hiilidioksidia tuottava hapenpoistoreitti on yleensä parempi öljyn alkuainehiilipitoisuuden säilyttämisen kannalta, koska yhden hiiliatomin uhrauksella saadaan poistettua kaksi happiatomia yhden sijaan. Myös vähäisempi veden syntyminen on hyvä asia, sillä sen ansiosta öljyfaasin vetypitoisuus ja näin myös energiasisältö säilyy suurempana. Happamia zeoliitteja onkin yritetty syntetisoida emäksisiksi esimerkiksi siten, että zeoliitit ja ammoniakki on laitettu reagoimaan keskenään korkeissa lämpötiloissa. Tällaiset emäksiset zeoliitit eivät ole ainakaan toistaiseksi toimineet kovin hyvin, sillä ne ovat epävakaista pyrolyysiolosuhteissa ja ne myös palautuvat yleensä helposti takaisin happamiksi regeneroinnin aikana. (Kalogiannis et al. 2018, 347 ja 351)

Hyvä emäksinen vaihtoehto happamille zeoliiteille onkin kenties jokin luonnosta saataviin mineraaleihin perustuva katalyytti, sillä niiden tuotanto on helppoa, halpaa ja ympäristöystävällistä. Esimerkiksi erilaisia metallioksideja on testattu paljon. Emäksistä katalyyttiä on kokeiltu ainakin kerran myös pilottikokoluokan kiertoleijupetireaktorissa. Testeissä kokeiltiin rakenteeltaan erilaisia magnesiumoksideja, joita voidaan tuottaa helposti kalsinoimalla luonnossa esiintyvää magnesiittia ilman muiden käsittelyjen tarvetta. Samassa kokeessa testattiin myös hapanta ZSM-5 zeoliittia. Testissä huomattiin, että magnesiumoksidikatalyytit menettävät osan aktiivisuudestaan heti käytön alussa, mutta tämän jälkeen aktiivisuus säilyy hyvänä. Alkalimetallit eivät myöskään kerääntyneet laisinkaan katalyytteihin, joten myrkyttymistä ei päässyt tapahtumaan. Alkuvaiheen deaktivoituminen tapahtui pääasiassa regeneroinnin suuressa lämpötilassa, jossa magnesiumoksidin kristallinen huokosrakenne muuttuu sintrausefektin takia. Deaktivoitumista tapahtui myös koksen poltossa huokosiin syntyvien kuumien kohtien takia. Lisäksi testeissä huomattiin, että yksi magnesiumoksidikatalyyteistä säilytti parhaiten stabiilisuutensa regeneraattorin korkeissa lämpötiloissa. Tämän arvellaan johtuvan siitä, että se sisälsi eniten piidioksidia. Jos oletus on oikea ja tällaisia

piidioksidiepäpuhtauksia saa olla katalyyttimateriaalissa, voi katalyytin tuotantokustannukset laskea entisestään. (Kalogiannis et al. 2018, 347, 354 ja 356)

Tehokkaimmin happea poistaneella magnesiumkatalyytillä saatiin tuotettua lähes yhtä vähähappista öljyä kuin ZSM-5 katalyytilläkin, mutta öljyjen kemiallisten yhdisteiden pitoisuuksia vertailtaessa ilmeni kuitenkin suurempia eroja. Etenkin aromaattisia hiilivetyjä ja fenoleja syntyi huomattavasti vähemmän magnesiumkatalyytin tapauksessa. Myös epähaluttuja ketoneita syntyi enemmän. Magnesiumkatalyytissä huonoa on myös se, että hiiltä sekä etenkin koksia muodostui enemmän. Myös öljysaanto oli hieman pienempi. Suuren koksen muodostuksen takia alkuainehiiltä menetetään paljon, jolloin paremmasta hapenpoistoreitistä saatava hyöty menee hukkaan. Suurempi koksen muodostus johtuu magnesiumoksidin suuremmista huokosista, joten zeoliittikatalyytin haastamiseksi emäksisen katalyytin huokosrakenne täytyisi olla testatun magnesiumkatalyytin rakennetta optimaalisempi. (Kalogiannis et al. 2018, 349-352)

5.2 Katalyyttiseen tuotantoon soveltuvat reaktoriyyypit

Katalyyttisessä nopeassa pyrolyysissä ei yleensä käytetä lämmönsiirtoväliaineena hiekkaa, vaan se korvataan kokonaan katalyyteillä (Stefanidis et al. 2016, 2807). Myös katalyyttien ja hiekan sekoitus on varteenotettava vaihtoehto, jos hiekan lämpökapasiteetti on suurempi kuin käytetyn katalyytin. Tällöin hiekan avulla lämmönsiirtoa saadaan tehostettua, mutta toisaalta lämmönsiirto biomassapartikkeleihin ei välttämättä ole niin tasaista kuin pelkän katalyytin käytöllä. Hiekan ja katalyyttien sekoitusta käytettäessä partikkelien täytyy olla mahdollisimman saman kokoisia ja tiheyksisiä ainakin leijutukseen perustuvissa reaktoreissa, jotta niiden sekoitussuhde pysyisi jatkuvan prosessin aikana mahdollisimman vakiona. (Yildiz et al. 2016, 1600-1601)

In-situ prosessiin sopivia reaktoreita ovat lähtökohtaisesti kaikki muut paitsi ablatiivisella periaatteella toimivat reaktorit, joiden toimintaperiaatteeseen hiekan käyttäminen ei kuulu. Käytännössä myöskään ensimmäisen ryhmän muodostaneet kuplaleijupetireaktori ja kartiomainen suihkupetireaktori eivät sovellu ainakaan ilman toimintaperiaatteellisia tai rakenteellisia muutoksia pitkäaikaiseen jatkuvaan tuotantoon, koska niissä hiekka

pysyy reaktorissa. Näin ollen katalyyttejä ei pystytä regeneroimaan tuotantoprosessin aikana ja katalyytit menettävät aktiivisuuttaan.

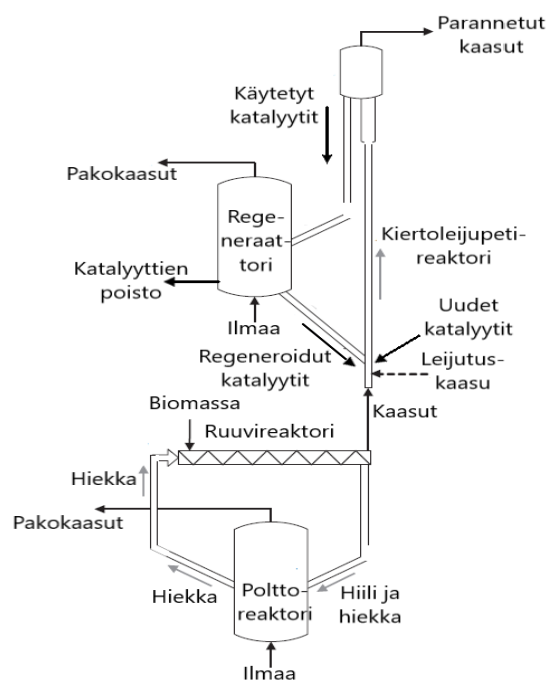
Kuplaleijupetireaktorin tapauksessa katalyyttien regeneroiminen on kuitenkin mahdollista esimerkiksi siten, että tuotannosta tehdään jaksottaista (Mullen et al. 2011, 5448). Reaktoria käytetään siis ensin vähän aikaa normaalisti, jonka jälkeen biomassan ja inertin leijutuskaasun syöttö lopetetaan. Tämän jälkeen reaktoriin syötetään vähän aikaa ilmaa, jolloin koksi palaa pois katalyyteistä. Katalyyttien aktivoinnin jälkeen ilman syöttö lopetetaan ja tuotantoa voidaan taas jatkaa vähän aikaa normaalisti, kunnes on jälleen aika regeneroida katalyytit. Myös jatkuva tuotanto on mahdollista siten, että pedistä poistetaan partikkeleita pedin tasolle liitetyn poistoputken kautta ja samalla syötetään reaktoriin tuoretta katalyyttiä toisen putken kautta (Jae et al. 2014, 34-36). Näin ollen katalyyttien jatkuva regenerointikin polttoreaktorissa olisi luultavasti mahdollista. Sekä jaksottainen tuotanto että poistoputkisysteemikin voisivat olla kenties mahdollisia myös kartiomaisen suihkupetireaktorin tapauksessa, koska sen toimintaperiaate on melko samanlainen kuplaleijupetireaktorin kanssa. Kartiomaisella suihkupetireaktorilla voidaan ainakin tehdä lyhykestoisia katalyyttitestejä (Du et al. 2014). Paras mahdollinen reaktorivaihtoehto on kuitenkin jokin toisen ryhmän reaktoreista, joissa katalyytit saadaan kierrätettyä ulos reaktorista tekemättä muutoksia reaktorin tavalliseen toimintaan.

Tosin myös ruuvireaktorin normaaliin toimintaperiaatteeseen voi tehdä pienen parannuksen, sillä katalyyttien deaktivoituminen jo matkan varrella ruuvissa voi muodostua ongelmaksi. Ratkaisu ongelmaan voisi olla se, että katalyyttejä syötetään reaktoriin useista eri kohdista. Erittäin pienikokoisia katalyyttejä käytettäessä ongelmana voi myös olla saada kuljetettua katalyytit reaktorin läpi, joten hiekan käyttö kuljetuksen apuna on tällöin hyödyllistä. (Yildiz et al. 2016, 1602)

Pyöriväkartio -reaktorin voisi myös ajatella olevan hyvä reaktoriyyppi katalyyttien kierrätysmahdollisuuden ansiosta, mutta katalyyttitesteistä ei ole julkaisuja tai mahdollisesti testejä ei ole edes koskaan tehty. Reaktoriyypeistä parhaaksi vaihtoehdoksi katalyyttiseen tuotantoon osoittautuu lopulta kiertoleijupetireaktori. Sen toimintaan ei nimittäin tarvitse tehdä minkäänlaisia muutoksia, vaan tuotanto onnistuu hyvin perinteiselläkin nopean pyrolyysin laitoksella ainakin muutaman päivän ajan (Paasikallio et al. 2014). Pidempikestoista tuotantoa ajatellen kiertoleijupetireaktori, kuten kaikki

muutkin käyttökelpoiset reaktorityypit, vaatisivat kuitenkin ainakin happamien katalyyttien tapauksessa katalyyttien lopullisen deaktivoitumisen takia katalyyttien poisto- ja syöttöjärjestelmän, jolla reaktorisysteemissä kierrossa olevia katalyyttejä korvattaisiin vähitellen uusilla tuoreilla katalyyteillä.

Katalyyttiseen ex-situ tuotantoprosessiin pyrolyysireaktoriksi soveltuvat puolestaan kaikki luvussa 4.2 esitellyt reaktorityypit, koska niiden tarkoitus ei muutu perinteiseen pyrolyysiöljyn tuotantoon verrattuna. Paras ratkaisu katalyyttiseksi reaktoriksi on kiertoleijupetireaktori, josta katalyytit voidaan kierrättää regeneraattorina toimivaan polttoreaktoriin. Vaihtoehto katalyyttiseksi reaktoriksi voisi olla myös jonkinlainen niin sanottu katalysaattori, jossa pyrolyysikaasut kulkisivat katalyyttikennoston läpi. Jatkuvässä tuotannossa katalyyttikennosto pitäisi kuitenkin regeneroida tai vaihtaa tasaisin väliajoin, joten tämä vaihtoehto vaikuttaa haastavalta toteuttaa. Oleellista ex-situ tuotannossa on se, että kaasut viettävät pyrolyysireaktorin ja katalyyttisen reaktorin välillä mahdollisimman vähän aikaa krakkautumisen minimoimiseksi. Kuvassa 10 on esitetty esimerkki ex-situ reaktorisysteemistä, jossa pyrolyysireaktorina toimii ruuvireaktori ja katalyyttisenä reaktorina kiertoleijupetireaktori. (Yildiz et al. 2016, 1601 ja 1603-1604)



Kuva 10. Ruuvi- ja kiertoleijupetireaktorin muodostama ex-situ reaktorisysteemi. (Muokattu, Yildiz et al. 2016, 1604)

Ex-situ tuotantoprosessit ovat luultavasti teknisesti haastavampia ja myös investointikustannuksiltaan kalliimpia kuin in-situ prosessit, koska reaktoreja tarvitaan kaksi ja myös muitakin laitoskomponentteja tarvitaan enemmän. Lisäksi kaasujen viipymäajat reaktorisysteemissä ennen jäähdytystä ovat pidempiä, jolloin krakkautuminen lisääntyy ja nestesaanto pienenee. Pidemmän ajan kokonaiskustannuksia ajatellen ex-situ voi kuitenkin olla parempi, koska katalyyttien ja biomassan sisältämien mineraalien kontakti vältetään ja näin katalyyttien elinikä on paljon pidempi ainakin happamien katalyyttien tapauksessa. Ex-situssa on myös se etu, että pyrolyysireaktorin ja katalyyttisen reaktorin lämpötilat voidaan asettaa optimaalisiksi niin pyrolyysireaktioita kuin kaasujen katalyyttisiä reaktioitakin varten. (Yildiz et al. 2016, 1599-1601)

In-situ tuotantoon sopivinta katalyyttiä etsittäessä mielenkiinnon voisi olettaa kiinnittyvän tulevaisuudessa entistä enemmän emäksisiin katalyytteihin, koska ne eivät myrkyty biomassakontaktista huolimatta. Paljon tutkitut happamat katalyytit ovat todennäköisesti paljon parempia ex-situ tuotantoon, koska tällöin katalyyttien myrkyttyminen vältetään biomassan ja katalyyttien välisen kontaktin puuttumisen ansiosta.

5.3 Katalyyttisellä nopealla pyrolyysillä tuotetun öljyn ominaisuudet

Katalyyttisellä nopealla pyrolyysillä tuotettujen pyrolyysiöljyjen ominaisuudet vaihtelevat riippuen käytetystä raaka-aineesta, katalyytistä ja reaktoriolosuhteista samaan tapaan kuin nopeallakin pyrolyysillä tuotettujen pyrolyysiöljyjen ominaisuudet. Näin ollen paras käsitys katalyyttien käytön vaikutuksista saadaan, kun verrataan samasta raaka-aineesta ja samassa reaktorisysteemissä tuotettujen öljyjen ominaisuuksia.

Seuraavaksi käsitellään Teknologian tutkimuskeskus VTT:n nopealla pyrolyysillä (NP) sekä katalyyttisellä nopealla pyrolyysillä (KNP) tuottamia pyrolyysiöljyjä. Molempien öljyjen tuotannossa käytettiin noin 0,5 biomassatonnin päiväkäsittelyyn kykenevää kiertoleijupetireaktoria ja raaka-aineena männyn sahanpurua. Katalyyttinen tuotantotesti kesti neljä päivää vuonna 2014 ja siinä käytettiin katalyyttinä hapanta HZSM-5 zeoliittia. (Paasikallio et al. 2014, 3549 ja 3551)

Kuten kappaleessa 5.1.2 jo todettiin, etenkin happamat katalyytit lisäävät veden muodostumista suuresti. Tämä johtaa siihen, että lopputuoteneesteeseen syntyy pohjalle

öljyfaasi ja sen päälle erillinen vesipitoinen faasi. Testissä kerättiin tuotettua nestettä väliajoin talteen ja huomattiin, että faasien erottumista tapahtui myös näytteen vesipitoisuuden ollessa alle 30 %:n eli yleisen faasien erottumisen rajan. Tämä kertoo siitä, että katalyyttisesti tuotettu öljy oli huomattavasti vähemmän polaarista kuin ilman katalyyttiä tuotettu öljy. (Paasikallio et al. 2014, 3552-3554)

Myöskin magnesiumoksidikatalyyttejä käytettäessä syntyy samanlainen kaksifaasinen lopputuoteneeste (Kalogiannis et al. 2018, 349). Taulukossa 4 on esitetty perinteisellä nopealla pyrolyysillä tuotetun öljyn ja katalyyttisesti tuotetun nesteen öljyfaasin ominaisuuksia.

Taulukko 4. Katalyyttisesti ja perinteisesti tuotettujen pyrolyysiöljyjen ominaisuudet saapumistilassa tai kuivassa tuhkattomassa tilassa (lyhenne kt). (Paasikallio et al. 2014, 3554)

Ominaisuus	KNP öljy	NP öljy
Vesipitoisuus (massa-%)	8,3	23,9
Kiinteät (massa-%)	0,76	0,01
Tuhka (massa-%)	0,6	0,03
Alkuainehiili (massa-%, kt)	72,0	53,4
Vety (massa-%, kt)	6,4	6,5
Typpi (massa-%, kt)	0,02	0,1
Happi (massa-%, kt)	21,5	40,0
Ylempi lämpöarvo (MJ/kg, kt)	30,4	22,2
Alempi lämpöarvo (MJ/kg, kt)	28,7	20,1
Viskositeetti (cSt, 40 °C)	285	17
Tiheys (kg/dm ³ , 15 °C)	1,183	1,206
pH	2,6	2,7
TAN (mg KOH / g)	30	71

Taulukosta 4 nähdään, että katalyytin käytön avulla öljyn happipitoisuutta saadaan vähennettyä huomattavasti ja myös alkuainehiilipitoisuus kasvaa. Tämä on katalyyttisesti muutettujen kemiallisten reaktioreittien lisäksi seurausta myös siitä, että faasien

erottumisen takia vähemmän polaariset komponentit rikastuvat öljyfaasiin ja polaariset hapettuneet yhdisteet puolestaan vesifaasiin. Faasien erottumisen takia myös KNP öljyn vesipitoisuus on tietenkin huomattavasti pienempi. KNP öljyn vetypitoisuuteen katalyytillä ei ole suurta vaikutusta, mutta korkeamman alkuainehiilipitoisuuden vuoksi vety/hiili suhteesta tulee pienempi. Tämä antaa ymmärtää, että KNP öljy todennäköisesti sisältää melko paljon aromaattisia yhdisteitä. KNP öljyn suurempi lämpöarvo on puolestaan seurausta muuttuneesta alkuainekoostumuksesta. Myös TAN-luku pienentyy merkittävästi eli tärkeimpien happamien ainesosien konsentraatio vähentyy öljyssä, mutta pH-arvoon sillä ei kuitenkaan ole merkittävää vaikutusta. (Paasikallio et al. 2014, 3554)

Katalyytin käytöllä on myös negatiivisia vaikutuksia pyrolyysiöljyn ominaisuuksiin. Etenkin kiinteiden partikkelien osuus öljyssä on selvästi korkeampi. Myös tuhkan määrä kasvaa noin samassa suhteessa, joten kiinteiden partikkelien osuuden kasvu öljyssä aiheutuu siis pääasiassa hienojakoisista epäorgaanisista katalyyttipartikkeleista. Katalyyttipartikkelit olivat nimittäin kooltaan vain keskimäärin 74 µm, joten ne eivät erotu syklonissa yhtä tehokkaasti kuin hiilipartikkelit. Syklonien ohella lisäerotuslaitteiden käyttö katalyyttisessä tuotannossa vaikuttaisi siis olevan perinteiseen tuotantoon verrattuna entistäkin tärkeämmässä roolissa ainakin tällaisia hyvin pieniä katalyyttipartikkeleita käytettäessä. KNP öljyn ominaisuuksista negatiivisesti muuttuu myös viskositeetti, joka on huomattavasti suurempi pienemmän vesipitoisuuden takia. (Paasikallio 2016, 52, Paasikallio et al. 2014, 3551)

HZSM-5 katalyytin käytöllä saadaan siis pääasiassa parannettua pyrolyysiöljyn ominaisuuksia, mutta samalla sillä on vaikutuksia myös lopputuotesaantoon. Nämä vaikutukset eivät ole pyrolyysiöljyn tuotannon kannalta positiivisia, sillä kokonaisnestesaanto pienenee. Erityisesti haluttujen orgaanisten nesteiden saanto vähenee merkittävästi. Kaasujen lisääntynyt saanto aiheutuu pääasiassa katalyytin aiheuttamasta hiilimonoksidin muodostumisen kasvusta. Myös hiilen ja pyrolyysireaktioissa syntyvän veden saanto kasvaa. (Paasikallio et al. 2014, 3553)

Myös magnesiumoksidikatalyyttien tapauksessa on huomattu, että tehokkaampi hapenpoisto johtaa pienempään öljysaantoon ja suurempaan kiinteiden tuotteiden saantoon (Kalogiannis et al. 2018, 349). VTT:n tuotantotestin lopputuotesaannot sekä perinteisen että katalyyttisen pyrolyysin osalta on esitetty taulukossa 5.

Taulukko 5. Lopputuotesaannot massaprosentteina kuivassa tilassa. (Paasikallio et al. 2014, 3553)

Ominaisuus	KNP	NP
Kokonaisnestesaanto	51	73
Orgaaniset nesteet	32	63
Pyrolyyttinen vesi	19	10
Kaasut	21	9
Hiili / Koksi	27	18

Taulukosta 5 nähtävien kokonaisnestesaannon ja orgaanisten nesteiden saannon pienenemisen lisäksi ongelmaksi katalyyttisessä tuotannossa muodostuu myös se, että nestesaannosta vain 29 % oli öljyfaasia. Syntyneistä lopputuotteista ainoastaan noin 15 % oli siis varsinaista pyrolyysiöljyä. Lisäksi faasien erottumisen takia merkittävä osa orgaanisista nesteistä päätyy myös vesipitoiseen faasiin. Huomiota täytyykin kohdistaa öljyfaasin lisäksi myös siihen, miten vesifaasiakin voitaisiin hyödyntää. Tällä tavoin katalyyttisen nopean pyrolyysin kokonaistehokkuutta saataisiin parannettua. (Paasikallio et al. 2014, 3554 ja 3558)

Verrataan vielä lopuksi, kuinka katalyyttisesti tuotetun pyrolyysiöljyn ominaisuudet eroavat nopealla pyrolyysillä tuotetusta öljystä, joka on käynyt läpi vetykäsittelyksi kutsuttavan jatkokäsittelymenetelmän. Vetykäsittelyn pyrolyysiöljyn ominaisuudet, koostumus ja hiilivety molekyylien koko ovat yleensä jo sitä luokkaa, että siitä voidaan jaotella myös bensiinin ja dieselin sekaan soveltuvia hiilivetyjakeita. Taulukossa 6 on esitetty vetykäsittelyn perinteisen pyrolyysiöljyn sekä katalyyttisesti tuotetun pyrolyysiöljyn ominaisuuksia. (Hsu 2012, 42)

Taulukko 6. Vetykäsittelyn NP öljyn ja KNP öljyn ominaisuuksia. (Paasikallio et al. 2014, 3554, Ibarra-Gonzalez & Rong 2018, 10)

	Vetykäsitelty NP öljy	KNP öljy
Vesipitoisuus (massa-%)	0,1	8,3
Alkuainehiili (massa-%)	87,5	72,0*
Vety (massa-%)	12,0	6,4*
Happi (massa-%)	0,5	21,5*
Tuhka (massa-%)	-	0,6
Ylempi lämpöarvo (MJ/kg)	45,0	30,4*
Tiheys	0,84	1,183

*kuivassa tilassa

Taulukosta 6 ei nähdä minkälaisia hiilivetyä molekyylejä öljyt sisältävät. Kuitenkin jo alkuainekoostumuksista nähdään, että katalyyttisesti tuotettu öljy ei vielä suoraan sovellu liikennepolttoainejakeiden erotteluun esimerkiksi suurempien happi- ja vesipitoisuuksien takia. Myös Paasikallio (2016, 67) toteaa, että hiilivetyjen tuotantoa ajatellen kyseinen KNP öljy on vielä jatkokäsittelyä vaativa väliaine.

Vaikka ominaisuudet eivät siis parane liikennepolttoainekäytön näkökulmasta tarpeeksi, katalyyttien käytöstä on kuitenkin hyötyä jatkokäsittelyä ajatellen. Nimittäin jos KNP öljy ja NP öljy käyvät läpi samanlaisen vetykäsittelyn, lopputuloksena KNP öljyn happipitoisuus on matalampi (Wang et al. 2012, 281). Täten NP öljyn tapauksessa vetyä todennäköisesti tarvittaisiin samaan lopputulokseen pääsemiseksi enemmän, ja näin ollen katalyyttien käytöllä voidaan säästää vetykäsittelykustannuksissa ehkä merkittävästikin. Vety on nimittäin kallista (Perkins et al. 2018, 307).

5.4 Katalyyttisen nopean pyrolyysin kehitystilanne

Qureshin et al. (2018, 53) mukaan toistaiseksi ainoa suuri kaupallisen tason katalyyttisen nopean pyrolyysin laitos rakennettiin vuonna 2014 Yhdysvaltoihin KiOR -yrityksen toimesta. Laitos pystyy käsittelemään peräti 504 tonnia biomassaa päivässä, joten se on toistaiseksi suurin rakennettu pyrolyysiöljyn tuotantolaitos tavallisetkin nopean pyrolyysin tuotantolaitokset mukaan luettuna. Laitos ei ole kuitenkaan tällä hetkellä enää

toiminnassa, sillä KiOR meni konkurssiin (Perkins et al. 2018, s.310). Laitos perustui kiertoleijupetiteknikkaan (Radlein & Quignard 2013, 779).

Kokonaisuudessaan katalyyttinen nopea pyrolyysi on kuitenkin vielä aikaisessa kehitysvaiheessa, sillä muita edes lähellekään kaupallista isoa kokoluokkaa yltäviä laitoksia ei ole rakennettu. Joitakin demonstraatiolaitoksia on kuitenkin rakennettu. Esimerkiksi yhdysvaltalainen Anellotech on rakentanut 1-2 biomassatonnin päiväkäsittelyyn kykenevän laitoksen, jossa biomassaa ja katalyyttinä toimiva ZSM-5 zeoliitti syötetään kiertoleijupetireaktoriin. Osa pyrolyysissä syntyvistä kaasuista kierrätetään takaisin reaktoriin leijutuskaasuksi. Myös RTI (Research Triangle Institute) on kehittänyt ja rakentanut samaa kokoluokkaa olevan pilottilaitoksen Yhdysvaltoihin, jossa reaktorina on niin ikään kiertoleijupetireaktori. Prosessissa käytetään metallioksiidiin perustuvaa katalyyttiä ja leijutuskaasuna typpeä. (Perkins et al. 2018, 298 ja 304-310)

Suomessa katalyyttitestejä on tehty VTT:n toimesta edellisessä luvussa mainitun kiertoleijupetireaktorin lisäksi myös huomattavasti pienemmällä kuplaleijupetireaktorilla, jolla voidaan käsitellä 24 kiloa biomassaa päivässä (Paasikallio et al. 2013a, Paasikallio et al. 2013b).

6 YHTEENVETO

Pyrolyysiin ja sitä kautta pyrolyysiöljyn tuotantoon vaikuttavat siis monet tekijät, jotka optimoimalla pyrolyysiöljyn tuotanto voidaan maksimoida. Etenkin käytetyn biomassan ominaisuuksilla, reaktorityypillä ja reaktorin toimintaparametreilla on vaikutusta pyrolyysiöljyn saantoon. Pyrolyysiöljyn ominaisuuksiin on vaikutusta erityisesti käytetyllä biomassaraaka-aineella.

Pyrolyysiöljyn tuotanto on kokonaisuudessaan maailmalla melko vähäistä ja etenkin katalyyttinen tuotanto on todella aikaisessa kehitysvaiheessa. Perinteiseen nopealla pyrolyysillä tapahtuvaan tuotantoon on useita erilaisia reaktorivaihtoehtoja. Edelläkävijöinä kehityksessä ovat Kanada, Hollanti ja Suomi, jotka hyödyntävät kaupallisessa suurimittaisessa tuotannossa kiertoleijupeti- ja pyöriväkartio -reaktoreita. Katalyyttiseen tuotantoon kiinnostusta näyttää olevan erityisesti Yhdysvalloissa. Katalyyttisen tuotannon osalta katalyyttien deaktivoituminen rajoittaa reaktorityypit käytännössä vain kolmeen vaihtoehtoon eli ruuvi-, pyöriväkartio- ja kiertoleijupetireaktoreihin. Ei liene nimittäin järkevää lähteä kehittämään kuplaleijupetita- tai suihkupetireaktorien toimintaperiaatteita katalyyttien käytölle sopivaksi, koska edellä mainitut kolme reaktorityyppiä toteuttavat katalyyttikierron luonnostaan tehokkaammin. Katalyyttiseen tuotantoon parhaiten soveltuvat reaktorityypit ovat myös juuri ne, jotka mahdollistavat suurivolyymisimmän tuotannon perinteisessäkin tuotannossa. Näin ollen katalyyttinenkin tuotanto on mahdollista suurissa laitoksissa. KiOR:in tapaus kuitenkin osoittaa, että katalyyttisessä tuotannossa on ilmeisesti käytännössä vielä paljon teknistaloudellisia haasteita.

Pyrolyysiöljyjen käytössä ongelmana on niiden verrattain huonot ominaisuudet sekä se, että ominaisuudet voivat myös vaihdella paljon erilaisten pyrolyysiöljyjen välillä. Tällöin sopivat käyttökohteet ovat rajalliset ja myös näiden sopivien käyttökohteiden muuttaminen pyrolyysiöljyjen suoralle käytölle sopivaksi voi olla haasteellista. Katalyyttejä hyödyntämällä saadaan tuotettua parempilaatuista pyrolyysiöljyä, mutta merkittävänä ongelmana on saannon väheneminen. Ominaisuuksia ei myöskään saada parannettua niin paljon, että öljy soveltuisi suoraan esimerkiksi liikennepolttoainejakeiden erotteluun. Ominaisuuksien parannuksilla helpotetaan kuitenkin mahdollista jatkokäsittelyä. Katalyyttisen tuotannon yleistymisessä suuri tekijä tulee

luultavasti olemaan se, missä suhteessa pyrolyysiöljyn tuotantokustannukset kasvavat vähentyviin jatkokäsittelykustannuksiin nähden.

Tällä hetkellä esimerkiksi Suomessa käyttökohteiden muuttamisen pyrolyysiöljylle sopivaksi voisi olettaa olevan periaatteessa kohtalaisen helppoa, koska Suomen markkinoilla on vain yksi pyrolyysiöljyalaatu. Fortum onkin onnistunut muuttamaan omat Espoossa ja Joensuussa sijaitsevat lämpökeskukset sellaisiksi, että niissä voidaan polttaa pyrolyysiöljyä. Aina asiat eivät kuitenkaan etene yhtä mutkattomasti. Esimerkiksi Savon Voiman Iisalmessa sijaitseva varalämpökeskus suunniteltiin pyrolyysiöljynkin polttoa ajatellen, mutta lopulta polttoprosessin huonon tehokkuuden takia pyrolyysiöljyn käytöstä kuitenkin luovuttiin (Malinen 2017). Jos valmistajia ja öljyalaatuja olisi markkinoilla useampia, käyttökohteiden optimointi olisi luultavasti vieläkin vaikeampaa ainakin kaikille laaduille sopivaksi. Tällöin tarvittaisiin entistäkin enemmän yhteistyötä eri toimijoiden välillä, jotta pyrolyysiöljymarkkinat saataisiin käytännössä toimimaan isossa mittakaavassa.

Perinteisen sekä katalyyttisen tuotannon yleistymisen voi siis olla haasteellista, mutta ainakin perinteisen tuotannon yleistymistä helpottaa se, että koko laitosta ei välttämättä tarvitse rakentaa kokonaan tyhjästä, vaan hiilenpoltto-reaktorina voidaan hyödyntää esimerkiksi jo olemassa olevia CHP-kattiloita, kuten Suomessa on todistettu. Katalyyttisen in-situ tuotannonkin osalta sama olisi ehkä mahdollista, kunhan kattilan lämpötila vain on riittävän matala (<700 °C) katalyyttien rakenteen kestävyyttä ajatellen. Kysymysmerkki kuitenkin on, miten katalyyttien regenerointi onnistuu kattilassa, jossa samalla poltetaan myös esimerkiksi biomassaa eikä pelkästään hiiltä, kuten regeneraattoreissa yleensä. Myös katalyyttien poistolle ja uusien lisäämiselle tarvittaisiin järjestelmä ainakin myrkyttymiselle alttiiden happamien katalyyttien tapauksessa. Ex-situ tuotannon luulisi ainakin teknisesti olevan mahdollista yhdistää CHP-kattiloihin, mutta suuremmat investointikustannukset lisäävät taloudellista riskiä in-situun verrattuna ja rajoittavat näin houkuttelevuutta.

Tulevaisuudessa pyrolyysiöljyistä voi tulla entistä parempi vaihtoehto fossiilisille öljypolttoaineille, kunhan fossiilisen öljyn määrän vähentyessä sen hinta nousee ja vastaavasti pyrolyysiöljyn tuotantoprosessien kehittyessä ja laitosten skaalautuessa isommiksi pyrolyysiöljyjen ominaisuudet paranevat ja tuotantokustannukset laskevat.

LÄHDELUETTELO

Alakangas E., Hurskainen M., Laatikainen-Luntama J., Korhonen J., 2016. Suomessa käytettävien polttoaineiden ominaisuuksia. [Verkkajulkaisu] [Viitattu 11.11.2018]. ISSN: 2242-122X. Saatavissa: <http://urn.fi/URN:ISBN:978-951-38-8419-2>

Amutio M., Lopez G., Aguado R., Artetxe M., Bilbao J., Olazar M., 2011. Effect of Vacuum on Lignocellulosic Biomass Flash Pyrolysis in a Conical Spouted Bed Reactor. *Energy & Fuels*, 25: 9. 3950–3960. ISSN: 0887-0624, 1520-5029. Saatavissa: <https://doi.org/10.1021/ef200712h>

Arnold S., Moss K., Henkel M., Hausmann R., 2017. Biotechnological Perspectives of Pyrolysis Oil for a Bio-Based Economy. *Trends in Biotechnology*, 35: 10. 925–936. ISSN: 01677799. Saatavissa: <https://doi.org/10.1016/j.tibtech.2017.06.003>

Basu Prabir, 2013. Biomass gasification, pyrolysis and torrefaction: practical design and theory. 2. painos. Amsterdam: Academic Press 2013. 530 s. ISBN 9780123965431

Bridgwater A.V., Peacocke G.V.C., 2000. Fast pyrolysis processes for biomass. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 4: 1. 1–73. ISSN: 13640321. Saatavissa: [https://doi.org/10.1016/S1364-0321\(99\)00007-6](https://doi.org/10.1016/S1364-0321(99)00007-6)

Bridgwater A.V., 2012. Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. *Biomass and Bioenergy*, 38: 1. 68–94. ISSN: 09619534. Saatavissa: <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2011.01.048>

Cui H., Grace J.R., 2008. Spouting of biomass particles: A review. *Bioresource Technology*, 99: 10. 4008–4020. ISSN: 09608524. Saatavissa: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.04.048>

Dabros T.M.H., Stummann M.Z., Høj M., Jensen P.A., Grunwaldt J.-D., Gabrielsen J., Mortensen P.M., Jensen A.D., 2018. Transportation fuels from biomass fast pyrolysis, catalytic hydrodeoxygenation, and catalytic fast hydrolysis. *Progress in Energy and*

Combustion Science, 68: 1. 268–309. ISSN: 03601285. Saatavissa: <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2018.05.002>

Degnan T.F., Chitnis G.K., Schipper P.H., 2000. History of ZSM-5 fluid catalytic cracking additive development at Mobil. Microporous and Mesoporous Materials, 35-36: 1. 245-252. ISSN: 1387-1811. Saatavissa: [https://doi-org.ezproxy.cc.lut.fi/10.1016/S1387-1811\(99\)00225-5](https://doi-org.ezproxy.cc.lut.fi/10.1016/S1387-1811(99)00225-5)

Du S., Sun Y., Gamliel D.P., Valla J.A., Bollas G.M., 2014. Catalytic pyrolysis of miscanthus × giganteus in a spouted bed reactor. Bioresource Technology, 169: 1. 188–197. ISSN: 09608524. Saatavissa: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.06.104>

Grams J., Ruppert A., 2017. Development of Heterogeneous Catalysts for Thermo-Chemical Conversion of Lignocellulosic Biomass. Energies, 10: 4. 545. ISSN: 1996-1073. Saatavissa: <https://doi.org/10.3390/en10040545>

Hassan H., Lim J.K., Hameed B.H., 2016. Recent progress on biomass co-pyrolysis conversion into high-quality bio-oil. Bioresource Technology, 221: 1. 645–655. ISSN: 09608524. Saatavissa: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.09.026>

Hsu D.D., 2012. Life cycle assessment of gasoline and diesel produced via fast pyrolysis and hydroprocessing. Biomass and Bioenergy, 45: 1. 41–47. ISSN: 09619534. Saatavissa: <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2012.05.019>

Ibarra-Gonzalez P., Rong B.-G., 2018. A review of the current state of biofuels production from lignocellulosic biomass using thermochemical conversion routes. Chinese Journal of Chemical Engineering. ISSN: 10049541. Saatavissa: <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2018.09.018>

Isahak W.N.R.W., Hisham M.W.M., Yarmo M.A., Yun Hin T., 2012. A review on bio-oil production from biomass by using pyrolysis method. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 16: 8. 5910–5923. ISSN: 13640321. Saatavissa: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.05.039>

Jae J., Coolman R., Mountziaris T.J., Huber G.W., 2014. Catalytic fast pyrolysis of lignocellulosic biomass in a process development unit with continual catalyst addition and removal. *Chemical Engineering Science* 108: 1. 33–46. ISSN: 00092509. Saatavissa: <https://doi.org/10.1016/j.ces.2013.12.023>

Kalogiannis K.G., Stefanidis S.D., Karakoulia S.A., Triantafyllidis K.S., Yiannoulakis H., Michailof C., Lappas A.A., 2018. First pilot scale study of basic vs acidic catalysts in biomass pyrolysis: Deoxygenation mechanisms and catalyst deactivation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 238: 1. 346–357. ISSN: 09263373. Saatavissa: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.07.016>

Kashaninejad M., Tabil L.G., 2011. Effect of microwave–chemical pre-treatment on compression characteristics of biomass grinds. *Biosystems Engineering*, 108: 1. 36–45. ISSN: 15375110. Saatavissa: <https://doi.org/10.1016/j.biosystemseng.2010.10.008>

Kersten S., Garcia-Perez M., 2013. Recent developments in fast pyrolysis of lignocellulosic materials. *Current Opinion in Biotechnology*, 24: 3. 414–420. ISSN: 09581669. Saatavissa: <https://doi.org/10.1016/j.copbio.2013.04.003>

Kim D.-S., Hanifzadeh M., Kumar A., 2018. Trend of biodiesel feedstock and its impact on biodiesel emission characteristics. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 37: 1. 7–19. ISSN: 19447442. Saatavissa: <https://doi.org/10.1002/ep.12800>

Lu Q., Li W.-Z., Zhu X.-F., 2009. Overview of fuel properties of biomass fast pyrolysis oils. *Energy Conversion and Management*, 50: 5. 1376–1383. ISSN: 01968904. Saatavissa: <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2009.01.001>

Malinen M, 2017, ‘Savon Voiman lämpökeskuskokeilu Iisalmessa epäonnistui – bioöljyä varten hankittu säiliö ei toiminutkaan’, *Yle uutiset*, 3.10.2017, [Online] [Viitattu 18.1.2019], Saatavissa: <https://yle.fi/uutiset/3-9864004>

Mullen C.A., Boateng A.A., Mihalcik D.J., Goldberg N.M., 2011. Catalytic Fast Pyrolysis of White Oak Wood in a Bubbling Fluidized Bed. *Energy & Fuels*, 25: 11. 5444–5451. ISSN: 0887-0624, 1520-5029. Saatavissa: <https://doi.org/10.1021/ef201286z>

Oasmaa A., Solantausta Y., Arpiainen V., Kuoppala E., Sipilä K., 2010. Fast Pyrolysis Bio-Oils from Wood and Agricultural Residues. *Energy & Fuels*, 24: 2. 1380–1388. ISSN: 0887-0624, 1520-5029. Saatavissa: <https://doi.org/10.1021/ef901107f>

Oumer A.N., Hasan M.M., Baheta A.T., Mamat R., Abdullah A.A., 2018. Bio-based liquid fuels as a source of renewable energy: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 88: 1. 82–98. ISSN: 13640321. Saatavissa: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.02.022>

Paasikallio V., Lindfors C., Lehto J., Oasmaa A., Reinikainen M., 2013a. Short Vapour Residence Time Catalytic Pyrolysis of Spruce Sawdust in a Bubbling Fluidized-Bed Reactor with HZSM-5 Catalysts. *Topics in Catalysis*, 56: 9-10. 800–812. ISSN: 1022-5528, 1572-9028. Saatavissa: <https://doi.org/10.1007/s11244-013-0037-y>

Paasikallio V., Agblevor F., Oasmaa A., Lehto J., Lehtonen J., 2013b. Catalytic Pyrolysis of Forest Thinnings with ZSM-5 Catalysts: Effect of Reaction Temperature on Bio-oil Physical Properties and Chemical Composition. *Energy Fuels*, 27: 1. 7587–7601. ISSN: 0887-0624, 1520-5029. Saatavissa: [dx.doi.org/10.1021/ef401947f](https://doi.org/10.1021/ef401947f)

Paasikallio V., Lindfors C., Kuoppala E., Solantausta Y., Oasmaa A., Lehto J., Lehtonen J., 2014. Product quality and catalyst deactivation in a four day catalytic fast pyrolysis production run. *Green Chemistry*, 16: 7. 3549. ISSN: 1463-9262, 1463-9270. Saatavissa: <https://doi.org/10.1039/c4gc00571f>

Paasikallio V., 2016. Bio-oil production via catalytic fast pyrolysis of woody biomass. Artikkeliväitöskirja. Aalto-yliopisto, Biotekniikan ja kemian tekniikan laitos. Helsinki. 95 s.

Perkins G., Bhaskar T., Konarova M., 2018. Process development status of fast pyrolysis technologies for the manufacture of renewable transport fuels from biomass. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 90: 1. 292–315. ISSN: 13640321. Saatavissa: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.03.048>

Puy N., Murillo R., Navarro M.V., López J.M., Rieradevall J., Fowler G., Aranguren I., García T., Bartrolí J., Mastral A.M., 2011. Valorisation of forestry waste by pyrolysis in an auger reactor. *Waste Management*, 31: 6. 1339–1349. ISSN: 0956053X. Saatavissa: <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2011.01.020>

Qureshi K.M., Kay Lup A.N., Khan S., Abnisa F., Wan Daud W.M.A., 2018. A technical review on semi-continuous and continuous pyrolysis process of biomass to bio-oil. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 131: 1. 52–75. ISSN: 01652370. Saatavissa: <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2018.02.010>

Rabemanolontsoa H., Saka S., 2013. Comparative study on chemical composition of various biomass species. *RSC Advances*, 3: 12. 3946. ISSN: 2046-2069. Saatavissa: <https://doi.org/10.1039/c3ra22958k>

Radlein D., Quignard A., 2013. A Short Historical Review of Fast Pyrolysis of Biomass. *Oil & Gas Science and Technology – Revue d'IFP Energies nouvelles*, 68: 4. 765–783. ISSN: 1294-4475, 1953-8189. Saatavissa: <https://doi.org/10.2516/ogst/2013162>

Rahman M.M., Liu R., Cai J., 2018. Catalytic fast pyrolysis of biomass over zeolites for high quality bio-oil – A review. *Fuel Processing Technology*, 180: 1. 32–46. ISSN: 03783820. Saatavissa: <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2018.08.002>

Ren X., Meng J., Chang J., Kelley S.S., Jameel H., Park S., 2017. Effect of blending ratio of loblolly pine wood and bark on the properties of pyrolysis bio-oils. *Fuel Processing Technology*, 167: 1. 43–49. ISSN: 03783820. Saatavissa: <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2017.06.025>

Resende F.L.P., 2016. Recent advances on fast hydrolysis of biomass. *Catalysis Today*, 269: 1. 148–155. ISSN: 09205861. Saatavissa: <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2016.01.004>

Roy P., Dias G., 2017. Prospects for pyrolysis technologies in the bioenergy sector: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 77: 1. 59–69. ISSN: 13640321. Saatavissa: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.03.136>

Sharifzadeh M., Sadeqzadeh M., Guo M., Borhani T.N., Murthy Konda N.V.S.N., Garcia M.C., Wang L., Hallett J., Shah N., 2019. The multi-scale challenges of biomass fast pyrolysis and bio-oil upgrading: Review of the state of art and future research directions. *Progress in Energy and Combustion Science*, 71: 1. 1–80. ISSN: 03601285. Saatavissa: <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2018.10.006>

Stefanidis S.D., Kalogiannis K.G., Pilavachi P.A., Fougret C.M., Jordan E., Lappas A.A., 2016. Catalyst hydrothermal deactivation and metal contamination during the in situ catalytic pyrolysis of biomass. *Catalysis Science & Technology*, 6: 8. 2807–2819. ISSN: 2044-4753, 2044-4761. Saatavissa: <https://doi.org/10.1039/C5CY02239H>

Wang S., Dai G., Yang H., Luo Z., 2017. Lignocellulosic biomass pyrolysis mechanism: A state-of-the-art review. *Progress in Energy and Combustion Science*, 62: 1. 33–86. ISSN: 03601285. Saatavissa: <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2017.05.004>

Wang Y., He T., Liu K., Wu J., Fang, Y., 2012. From biomass to advanced bio-fuel by catalytic pyrolysis/hydro-processing: Hydrodeoxygenation of bio-oil derived from biomass catalytic pyrolysis. *Bioresource Technology*, 108: 1. 280–284. ISSN: 09608524. Saatavissa: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.12.132>

Yildiz G., Ronsse F., Duren R. van, Prins W., 2016. Challenges in the design and operation of processes for catalytic fast pyrolysis of woody biomass. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 57: 1. 1596–1610. ISSN: 13640321. Saatavissa: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.12>.