

LAPPEENRANNAN TEKNILLINEN YLIOPISTO  
Teknillinen tiedekunta  
Kemiantekniikan koulutusohjelma  
Teknillisen kemian laboratorio  
Kandidaatintyö

## **Metanolin tuotanto biomassasta**

Kaisa Lehtonen  
0279526

19.7.2011

## TIIVISTELMÄ

Tekijä: Kaisa Lehtonen  
Nimi: Metanolin tuotanto biomassasta  
vuosi: 2011

Kandidaatintyö, Teknillisen kemian laboratorio  
Hakusanat: biomassa, metanolisynteesi, Fischer–Tropsch, metanoli

Tämä työ käsittelee eri tapoja, joilla biomassasta voidaan valmistaa metanolia. Työssä käydään läpi eri valmistusreitit sekä tarkastellaan biomassaa raaka-aineena. Työhön on myös koottu joidenkin maailmalla tehtyjen tutkimusten aine- ja energiataseita. Tutkimusten pohjalta mietitään onko metanolin tuotanto liikennepolttoaineeksi tällä hetkellä taloudellisesti tai energiatehokkuudeltaan järkevää.

Metanolia voidaan valmistaa biomassasta pääsääntöisesti viidellä eri tavalla. Ensimmäinen tapa on kaasuttaa biomassaa, jolloin tuotetaan raaka-kaasua. Raaka-kaasusta jalostetaan synteetikaasua, josta voidaan metanolisynteesillä valmistaa metanolia. Toinen tapa metanolin valmistamiseksi on liittää tuotanto sellunkeiton yhteyteen. Tällöin raaka-aineena olisi selluprosessissa syntyvä mustalipeä, josta metanoli voidaan erottaa. Kolmas mahdollinen valmistusprosessi on biomassan mädätys. Mädätyksessä syntyy biokaasua, josta jalostetaan synteetikaasua siitä edelleen metanolia. Neljäs keino metanolin valmistamiseksi biomassasta on pyrolyysi. Puun pyrolyysissä puu kuumennetaan nopeasti hapettomissa tai rajallisen hapensaannin olosuhteissa. Prosessissa syntyvästä pyrolyysiöljystä voidaan erottaa metanolia tislaamalla. Viides mahdollinen reitti metanolin valmistukselle on Fischer–Tropsch-synteesi. Biomassasta saatu synteetikaasu johdetaan FT-synteesiin, jossa katalyyttisesti saadaan hiilivetyjen ohella tuotettua metanolia.

Biopolttoaineiden kuten metanolin valmistusprosesseja tutkitaan ja kehitetään jatkuvasti, sillä uusiutumattomat energianlähteet eivät riitä loputtomasti ja niiden aiheuttamia hiilidioksidipäästöjä halutaan vähentää. Tällä hetkellä tuotantoteknologiat eivät ole vielä tarpeeksi kehittyneet, jotta tuotanto saataisiin vastaamaan kulutusta. Metanolia ei kuitenkaan vielä voida käyttää sellaisenaan liikennepolttoaineena, joten metanolin markkinat ainakin vielä ovat sillä saralla varsin kapeat.

## **ABSTRACT**

Author: Kaisa Lehtonen

Title: Methanol production from biomass

Year: 2011

Bachelor's thesis, Laboratory of industrial chemistry

Keywords: biomass, methanol, Fischer–Tropsch, biofuels

This paper reviews different ways to produce methanol from biomass. The paper includes different production routes and reviews the use of biomass as a feedstock. This paper reviews the energy efficiencies of production processes and economies.

Biomass is an organic material that has stored sunlight in the form of chemical energy. All biomass is produced by green plants converting sunlight into plant material through photosynthesis. The majority of biomass energy is produced from wood and liquid wastes of forest industry.

The main production methods of biomethanol are the catalytic synthesis from CO and H<sub>2</sub> obtained from biomass gasification, distillation of liquid from wood pyrolysis, use of methane from anaerobic biomass gasification, Fischer–Tropsch synthesis of synthetic gas from biomass and the separation from black liquor from the pulpmill.

The production methods for biofuels such as biomethanol are continuously studied. That's because use of energy is growing and the non-renewable fuels don't last forever and the greenhouse gas emissions should be reduced. In recent years, growing interest has been observed in the application of methanol as an alternative fuel that can be used in Otto engines. However, as an automotive fuel, methanol initially looks unpromising. Its energy content is about half of gasoline, and methanol is also expensive and toxic when ingested. Maybe in the future methanol technology will become economically more attractive for the further studies.

## SYMBOLILUETTELO

$\Delta H$  reaktioentalpia, kJ/mol

T lämpötila, °C tai K

### Lyhenteet

CBLG paineistettu mustalipeän kaasutus

DBLG kuivamustalipeän kaasutus käyttäen suoraa kaustisointia

FTS Fischer-Tropsch-synteesi

NEDO New Energy and Industrial Technology Development Organization

CHP Combined Heat and Power

## Sisällys

1 JOHDANTO.....	2
2 BIOMASSA .....	3
3 BIOMETANOLI.....	4
4 BIOMETANOLIN VALMISTUS BIOMASSASTA.....	4
4.1 SYNTEESIKAASU BIOMASSASTA .....	5
4.2 SELLUNKEITON SIVUTUOTE .....	6
4.2.1 Tavanomainen selluprosessi.....	7
4.2.2 Mustalipeän kaasutukseen pohjautuva metanolin tuotanto.....	8
4.2.3 Paineistettu mustalipeän kaasutus (CBLG).....	9
4.2.4 Kuiva mustalipeän kaasutus käyttäen suoraa kaustisointia (DBLG).....	10
4.3 BIOKAASUSTA SYNTEESIKAASUA.....	11
4.4 PUUN PYROLYYSISTÄ SAATAVAN NESTEEN TISLAUS .....	12
4.5 METANOLIA BIOMASSASTA FISCHER–TROPSCHE-SYNTEESILLÄ .....	12
5 BIOMETANOLIN HYÖDYT JA HAITAT .....	14
6 ENERGIATEHOKKUUS .....	15
7 JOHTOPÄÄTÖKSET.....	19
LÄHDELUETTELO .....	20

## 1 Johdanto

Maailmalla yritetään kuumeisesti kehittää erilaisia taloudellisesti sekä energiahyötysuhteeltaan kannattavia biopolttoaineita. Energiankulutus on jatkuvasti kasvussa eivätkä uusiutumattomat energianlähteet riitä loputtomasti. Biomassa on yksi viimeaikoina paljon tutkituista uusiutuvista energialähteistä. Suomessa käytettävä biomassa on enimmäkseen metsäteollisuuden sivuvirtoja ja tähteitä.

Biomassasta voidaan tuottaa energiaa joko suoraan polttamalla tai jalostamalla siitä muita biopolttoaineita, kuten metanolia. Metanolia voidaan pitää yhtenä mahdollisena perinteisten moottoripolttoaineiden korvaajana. Biomassasta sitä voidaan tuottaa usealla eri tavalla.

Metanolin tuotannossa biomassasta voidaan ensin valmistaa synteetikaasua, josta jalostetaan metanolia. Toinen tapa valmistaa metanolia on erottaa se sellunkeiton sivutuotteena syntyvästä mustalipeästä. Biomassasta voidaan saada myös biokaasua, josta voidaan valmistaa synteetikaasua. Synteetikaasua jatkojalostamalla saadaan metanolia. Yksi tapa valmistaa biomassasta metanolia on puun kuivatuslaus eli puun pyrolyysi. Pyrolyysistä saadaan tuotteina nesteitä, joista voidaan erottaa metanolia. Metanolia voidaan myös valmistaa biomassasta Fischer-Tropsch-synteetillä.

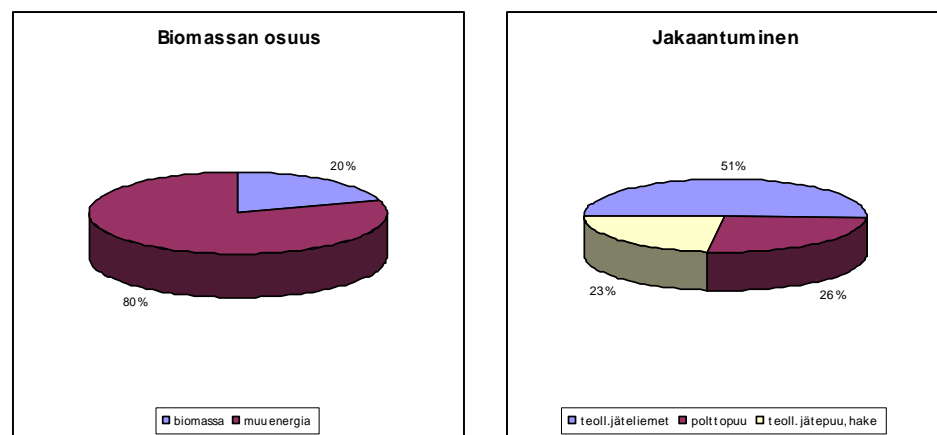
Tässä työssä kootaan perustietoja biomassan jalostamisesta metanoliksi. Käydään läpi pääsääntöiset biometanolin tuotantomahdollisuudet sekä mietitään eri tutkimuksista saaduilla energiataseilla biometanolin käytön kannattavuutta.

## 2 Biomassa

Biomassaksi kutsutaan eloperäisiä hiilipitoisia aineita, joihin on yhteyttämisessä sitoutunut auringon energiaa. Biomassaa ovat mm. puu, puutähteet, sokeria/tärkkelystä sisältävät viljakasvit, levät ja vesikasvit, oljet, ruoho, eläinten lanta ja monet kotitalousjätteet (Hellgren *et al.*<sup>1</sup>).

Biomassasta saadaan energiaa kolmella eri tavalla: polttamalla, antamalla biomassan käydä hapettomassa tilassa synnyttäen biokaasua tai valmistamalla biopolttoaineita (Demirbas ja Demirbas<sup>2</sup>).

Suomessa käytettävä biomassa on enimmäkseen puuta ja metsäteollisuuden jäteliemiä. Kokonaisuudessaan Suomen energiankulutuksessa biomassan osuus on noin 20 %. Maailmassa käytettävästä biomassasta suurin osa on puuta ja puun tähteitä (64 %), tämän jälkeen yhdyskuntajätettä (24 %), maataloustähteitä (5 %) ja kaatopaikkakaasuja (5 %). Maailmassa energiaa saadaan biomassasta noin 14 %, josta yli puolet on kehitysmaissa käytettävää polttopuuta yms. Biomassan käyttö energianlähteenä on yleisintä kehitysmaissa, joissa jopa kolmasosa energiahuollosta hoidetaan polttopuuta ja eläinten lantaa polttamalla. Tämä biomassan energiakäyttö vastaa yli puolta kokonaiskäytöstä. Maailmassa biomassaa arvioidaan syntyvän 146 miljardia tonnia vuodessa (Hellgren *et al.*<sup>1</sup>, Tekes<sup>3</sup>).



Kuva 1. Biomassan osuus Suomen energian käytöstä (Hellgren *et al.*<sup>1</sup>).

### **3 Biometanoli**

Metanolia voidaan pitää yhtenä mahdollisena perinteisten polttoaineiden korvaajana. Sitä käytettiin jo viime vuosisadan alussa yleisesti autoissa, ennen kuin halvemmat bensiinit otettiin käyttöön. Synteettisesti valmistettu metanoli oli Saksassa laajasti käytetty moottoripolttoneste toisen maailmansodan aikana. Metanolia käytetään toisena lähtöaineena biodieselin valmistuksessa sen kasviöljyistä. Suuri syy biometanoli-innostukseen onkin biodieselin bio-osuuden nostaminen 100 %:iin (Demirbas<sup>4</sup>).

Metanoliin moottoripolttonesteena kiinnitettiin huomiota öljykriisin aikaan 1970-luvulla sen saatavuuden ja halpojen kustannusten vuoksi. Ongelmia ilmaantui varhaisessa vaiheessa bensiini–metanolisekoituksia kehitettäessä. Alhaisen hinnan vuoksi osa markkinoijista ylisekoitti sitä. Monet testit ovat osoittaneet lupaavia tuloksia käytettäessä 85–100-% metanoli määriä liikennepolttoaineessa. Edellä mainittuja seoksia on kokeiltu henkilöautoissa, rekoissa ja linja-autoissa (Demirbas<sup>4</sup>).

Metanoli tunnetaan myös nimellä ”puualkoholi”. Tällä hetkellä biometanolin valmistusmenetelmät eivät ole taloudellisesti kannattavia. Metanolia on tuotettu synteetikaasusta tai biokaasusta. Biometanolin valmistus on kallis kemiallinen prosessi (Demirbas<sup>4</sup>).

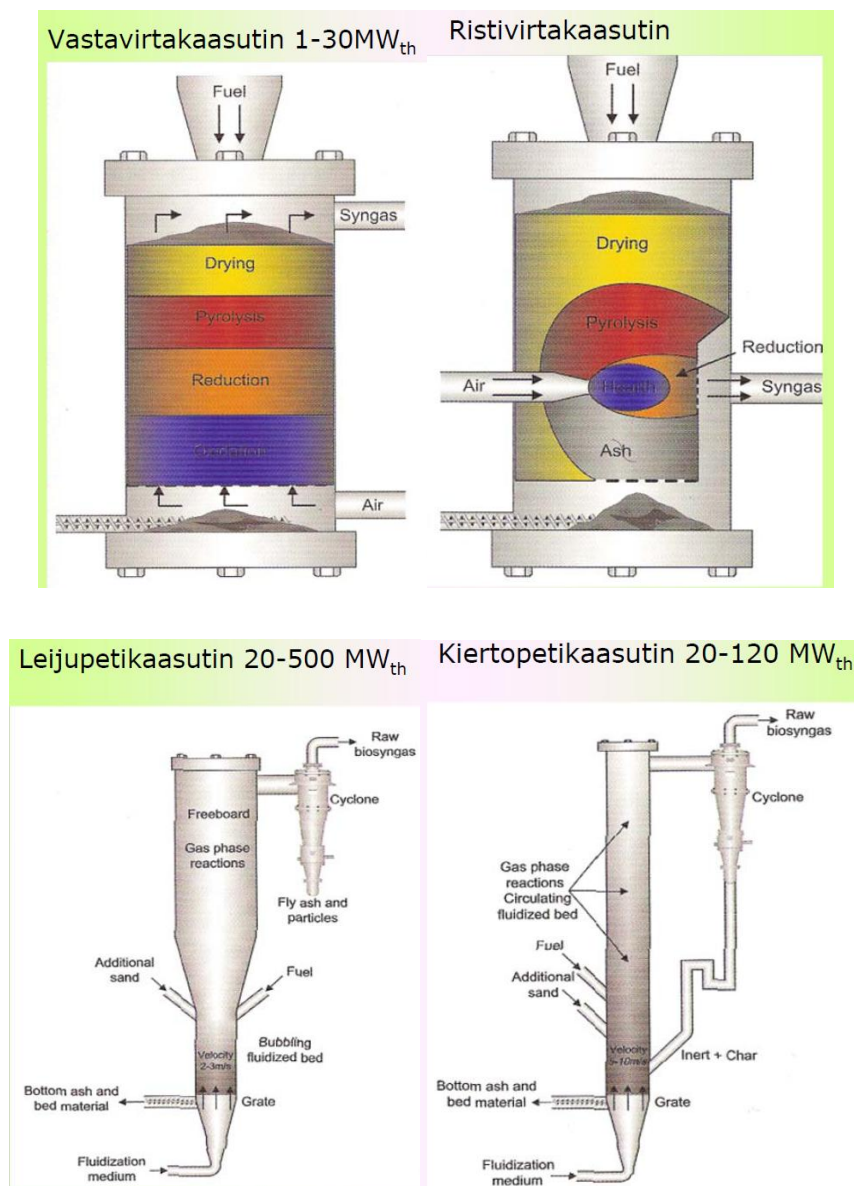
### **4 Biometanolin valmistus biomassasta**

Metanolia voidaan valmistaa biomassasta pääsääntöisesti viidellä eri prosessilla. Ensimmäisessä tapauksessa biomassasta valmistetaan ensin synteetikaasua, josta erilaisilla menetelmillä on mahdollista valmistaa metanolia. Toisessa tapauksessa metanolia voidaan valmistaa sellunkeiton sivutuotteena, jossa raaka-aineena käytetään mustalipeää. Kolmas tapa valmistaa biometanolia on reitti, jossa biokaasusta valmistetaan synteetikaasua. Neljäs keino metanolin valmistukseen biomassasta on puun pyrolyysi eli puun kuivatuslaus. Pyrolyysistä saadaan nestemäisiä tuotteita, joista voidaan erottaa metanolia. Viimeisessä prosessivaihtoehdossa valmistetaan ensin biomassasta synteetikaasua, joka sitten johdetaan Fischer–Tropsch-synteisiin.



#### 4.1 Synteesikaasu biomassasta

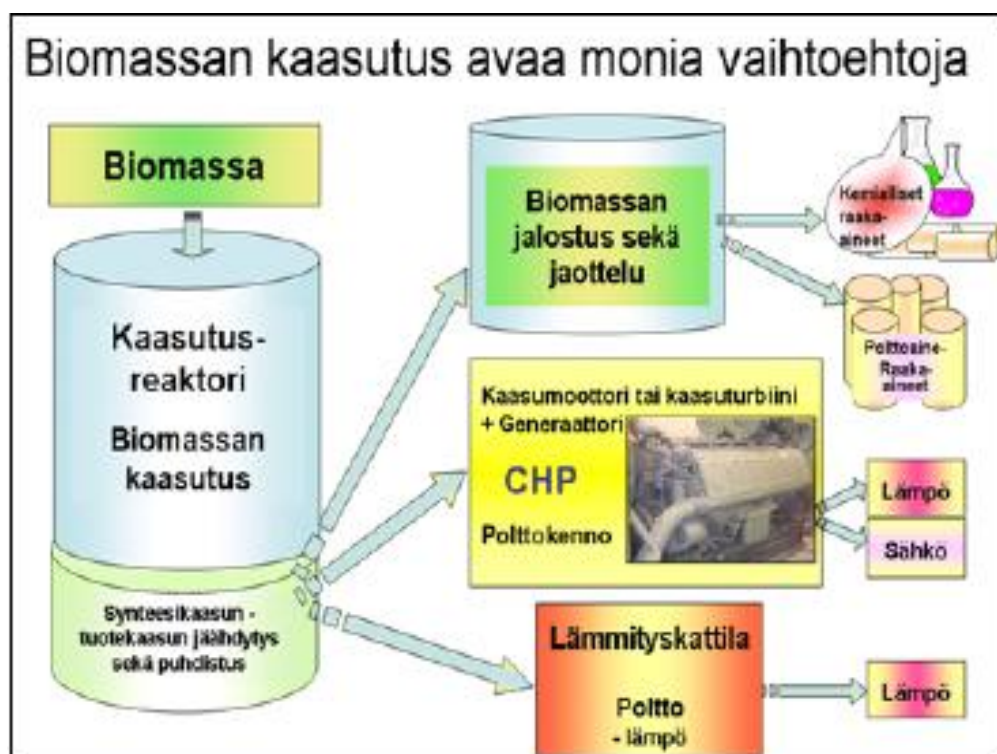
Biomassan kaasutus on eräs pyrolyysin muoto, josta saadaan synteesikaasua. Biomassan kaasutusreaktorissa hapensaantia rajoitetaan. Kaasutusreaktorista saadaan synteettistä kaasua eli synteesikaasua. Synteesikaasu koostuu pääasiassa hiilimonoksidista ja vedystä. Kaasutusreaktorista saatava kaasua on raakakaasua. Jotta raakakaasusta saataisiin tuotekaasua eli synteesikaasua on raakakaasu ensin suodatettava, pestävä sekä jäähdytettävä (Granö<sup>5</sup>, Granö<sup>6</sup>).



Kuva 2. Biomassan erilaiset kaasutinreaktorit (Granö<sup>6</sup>).

Suomalaiset edustavat maailman huippua biomassan kaasutukseen perustuvien toisen sukupolven liikenteen polttonesteteknologioiden kehityksessä.

Suomalaisten tutkimuksen kohteena oleva kaasutusprosessi pohjautuu leijukerroskaasutukseen, kaasujen kuumasuodatukseen sekä katalyyttiseen prosessointiin. Suomessa on UCGFunda-projekti, joka kuuluu Tekesin BioRefine-ohjelmaan. Projektia on toteuttamassa eri tutkimuslaitoksia. Projektin tavoitteena on laajentaa tietämystä sekä osaamista synteetikaasun valmistuksesta biomassasta (UCGFunda<sup>7</sup>).



Kuva 3. Kaasutuksesta saatavan synteetikaasun käytölle on paljon vaihtoehtoja (Granö<sup>5</sup>).

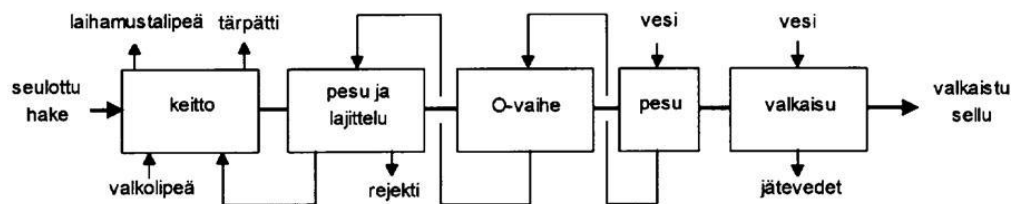
#### 4.2 Sellunkeiton sivutuote

Sellu- ja paperiteollisuus kuluttaa maailmanlaajuisesti suuria määriä biomassaa mukaan lukien kaarnan, puutähteet sekä mustalipeän. Biomassa on rajallinen luonnonvara, joten sitä pitää käyttää niin tehokkaasti kuin mahdollista. Johtuen siitä että nykyaikaisella sellu- ja paperiteollisuudella on vakiintunut infrastruktuuri käsitellä ja prosessoida biomassaa, on mahdollista luoda perusta tulevaisuuden kaasutusprosesseille perustuen biojalostamoiden kykyyn tuottaa sähköä, kemikaaleja tai biopolttoaineita sellu- ja paperiteollisuuden tuotteiden kanssa. Nykyisiä sellu- ja paperitehtaita parantamalla on mahdollisuus tuottaa sähköä tai biopolttoaineita (Naqvi *et al.*<sup>8</sup>).

Mustalipeä on valtava bioenergian lähde, varsinkin maissa joissa on paljon sellu- ja paperiteollisuutta. Mustalipeä on ligniinin ja käytettyjen kemikaalien seos, jota syntyy kemiallisen sellun keitosta (tunnetaan myös sulfaattimenetelmänä). Tavanomaisessa sellutehtaassa mustalipeä poltetaan soodakattilassa. Näin tuotetaan höyryä ja sähköä, sekä otetaan talteen keittokemikaaleja keitossa uudelleen käytettäväksi. Soodakattilan tekniikka on osoittautunut toimivaksi, mutta sillä on useita merkittäviä haittoja. Näitä ovat matala sähköntuotannon hyötysuhde, kuoreveden räjähdysvaara sekä rikkikaasupäästöt. Nykyään ollaan halukkaita kehittämään uusia teknologioita, kuten mustalipeän kaasutus, jotta vältettäisiin tavanomaisten soodakattiloiden haitat. Naqvi *et al.*<sup>8</sup> tutkivat kahta erilaista mustalipeän kaasutusmenetelmää, paineistettua mustalipeän kaasutusta (CBLG) sekä kuivaa mustalipeän kaasutusta käyttäen suoraa kaustisointia (DBLG). Näiden tarkoituksena on tuottaa metanolia.

#### **4.2.1 Tavanomainen selluprosessi**

Yleisin selluprosessi on kemiallinen selluprosessi, joka tunnetaan myös sulfaattimenetelmänä. Kemiallisessa selluprosessissa selluloosakuidut erotetaan ligniinistä (Naqvi *et al.*<sup>8</sup>). Prosessin päävaihe on keitto, jossa puuhake kyllästetään keittolipeällä. Puuhaketta keitetään 150–170 °C lämpötilassa hyvin alkalisissa olosuhteissa sulfidin läsnä ollessa. Syntynyt massa pestään eroon syntyneestä mustalipeästä. Pesty massa johdetaan happidelignifiointivaiheeseen, jossa massasta poistetaan jäännösligniiniä hapen ja alkalien avulla. Tämän jälkeen sellu valkaistaan käytössä olevilla valkaisukemikaaleilla, kuten esimerkiksi kloorilla ja/tai natrium hypokloriitilla. Käytettävät valkaisukemikaalit ovat tuotantolaitos kohtaisia. Valkaisuprosessissa happamat ja emäksiset vaiheet seuraavat toisiaan määrättyssä järjestyksessä eli sekvensseissä. Lopuksi valkaistu sellu kuivataan ennen paperitehtaalle kuljetusta (Seppälä *et al.*<sup>9</sup>, Knowpulp<sup>10</sup>).



Kuva 4. Sellun valmistuksen perustaseet (Dahl<sup>11</sup>).

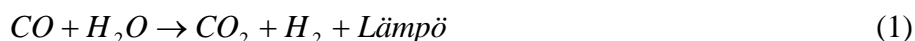
Energianäkökulmasta moderni sellutehdas on omavarainen kemikaalikierron ansiosta. Kaikki tarvittava höyry ja sähkö saadaan tuotetuksi mustalipeään liuenneesta ligniinistä. Nykyään on kuitenkin paljon kiinnostusta tuottaa myös muita arvokkaita ”energiatuotteita” (Naqvi *et al.*<sup>8</sup>).

Sellunkeitossa syntyy metanolia, kun ligniinin metoksyyliryhmät reagoivat alkalisissa olosuhteissa hydroksyyliyhymien kanssa. Metanolia syntyy noin 5-15 kg sellutonna kohden. Sulfaattiselluprosessissa metanolia syntyy noin 7 milj. tonnia vuodessa. Prosessissa syntyvä metanoli on likaista ja haisevaa, sekä sen puhdistus on hankalaa (Klemola<sup>12</sup>).

#### 4.2.2 Mustalipeän kaasutukseen pohjautuva metanolin tuotanto

Kaasuttimesta (CBLG tai DBLG) lähtevä synteetikaasu on kyllästetty vesihöyryllä. Vesihöyryyn on sitoutunut huomattavan suuri määrä lämpöenergiaa. Tämä energia voidaan ottaa talteen ja muodostaa keski- ja matalapaineista höyryä. Pienhiukkasina synteetikaasussa olevat alkalisuolat on myös tärkeä poistaa. Nämä molemmat toiminnot voidaan suorittaa yksikössä, jossa on yhdistetty kaasun jäähditys sekä hiukkasten erotus. Tällainen voisi olla esimerkiksi vastavirtatyypinen kaasun lauhdutin. Rikkikomponentit voidaan poistaa käyttäen uutta absorptiomenetelmää, jossa käytetään natriumkarbonaattiliuosta ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) liuottimena. Tämän absorptiomenetelmän ovat kehittäneet E. Dahlquist ja A. Jones. Rikkivety ( $\text{H}_2\text{S}$ ) absorboidaan kaasupesurissa, jossa se reagoi välittömästi natriumkarbonaattiliuoksen kanssa samalla, kun taas hiilidioksidi ( $\text{CO}_2$ ) reagoi erittäin hitaasti. Uusi absorptiomenetelmä mahdollistaa sen, että rikkivedyn absorptio on 20-kertainen verrattuna hiilidioksidin absorptioon (Naqvi *et al.*<sup>8</sup>).

Puhdistuksen jälkeen CBLG-systeemistä saadun synteetikaasun koostumus tarkistetaan hiilimonoksidin (CO) siirtoyksikössä. Yksikössä käytetään vesikaasun siirtoreaktiota, koska kaasu sisältää paljon hiilimonoksidia (CO) ja liian vähän vetyä (H<sub>2</sub>) metanolisynteesiä ajatellen. Vesikaasun siirtoreaktiosta saatu synteetikaasu sekoitetaan jäljellä olevaan ei-muutetun synteetikaasun kanssa ja lähetetään metanolisynteesiin (Naqvi *et al.*<sup>8</sup>).



DBLG - systeemistä saadusta synteetikaasusta ei tarvitse siirtää CO:ta, koska se sisältää enemmän H<sub>2</sub> kuin CO:a. Synteetikaasu paineistetaan noin 90 barin paineeseen metanolisynteesiä varten. Laitteisto sisältää yhden metanolireaktorin sekä tislauksyksikön puhdistusta varten. Reaktiot 2 ja 3 tapahtuvat metanolireaktorissa:



Metanolisynteesi on eksoterminen reaktio, joten se vapauttaa huomattavan määrän lämpöä. Tämä lämpö hyödynnetään keittimen syöttöveden esilämmityksessä. Lämmöstä tuotetaan myös tislauksosastolle matalapaineista höyryä. Tämä vähentää mustalipeän kaasutuksessa höyryverkoston kuormitustarvetta, sekä polttoaineen kulutusta voimakattilalla. Myös pieniä määriä palavia jätteitä, kuten palavia kaasuja ja nestemäisiä jätteitä, johdetaan täydentävinä polttoaineina metanolisynteesiltä voimakattilalle. Voimakattila tuottaa höyryä vastaamaan sellutehtaan lämmöntarvetta. Vastapainehöyryturbiinia käytetään sähkön tuottamiseen (Naqvi *et al.*<sup>8</sup>).

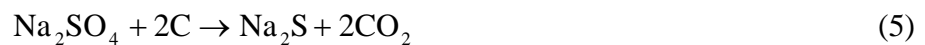
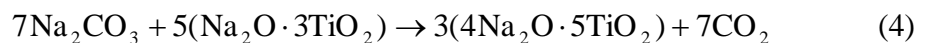
#### 4.2.3 Paineistettu mustalipeän kaasutus (CBLG)

Paineistetussa mustalipeän kaasutuksessa kaasutus tapahtuu 32 barin paineessa ja 950–1000 °C lämpötilassa, käyttäen happea tarvittavan lämmön tuottamiseen. Kaasutuspeti muodostuu natriumkarbonaatti- ja natriumsulfidipartikkeleista, joita syntyy kaasutuksen aikana. Korkealämpökaasuttimesta mustalipeän epäorgaaniset yhdisteet poistuvat kaasutuksesta sulana ja orgaaniset yhdisteet kaasuuntuvat

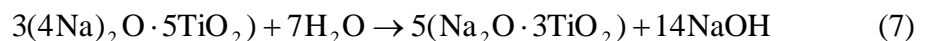
synteesikaasuksi, joka koostuu pääsääntöisesti hiilimonoksidista (CO), vedystä (H<sub>2</sub>) ja metaanista (CH<sub>4</sub>). Synteesikaasu ja sula virtaavat kaasuttimessa alaspäin (viipymäaika noin 5–10 s). Tämän jälkeen ne johdetaan jäähdytysliuottimeen, jossa ne myös erotetaan. Synteesikaasu ja sula jäähdytetään vielä jäähdytyslämpötilasta 220 °C:sta noin 90 °C:een injektoimalla lauhdetta jäähdytyslaitteistoon. Sula liukenee pesussa muodostaen viherlipeää. Viherlipeä pumpataan takaisin kaustisointiyksikköön, jossa siitä tuotetaan valkolipeää keittoprosessissa uudelleen käytettäväksi (Naqvi *et al.*<sup>8</sup>).

#### 4.2.4 Kuiva mustalipeän kaasutus käyttäen suoraa kaustisointia (DBLG)

Kuivassa mustalipeän kaasutuksessa, jossa käytetään suoraa kaustisointia, kaasutin korvaa soodakattilan lisäksi myös tavanomaisen kemikaalikierron titanaattikierrolla. Mustalipeä tuodaan titaanidioksidileijupedille kiertävässä leijupetikaasuttimessa. Kaasutuksen aikana sulfaatit muuttuvat sulfideiksi ja suurin osa sulfideista höyrystyy rikkivedyksi. Natriumkarbonaatti höyrystyy hiilidioksidiksi muodostaen Na<sub>2</sub>O·TiO<sub>2</sub>, joka tarkoittaa suoraa kaustisointia pedillä. Tämä johtaa monimutkaisen ja paljon energiaa vievän meesauunin pois jättämiseen kalsiumkarbonaatin (CaCO<sub>3</sub>) uudelleen poltosta. Näin ei normaalisti olisi tavanomaisessa talteenottokierrossa ja muissa kaasutustekniikoissa. DBLG-kaasutuksen pääreaktiot ovat 4, 5 ja 6.



Vedellä huuhtomisen aikana kaasuttimessa muodostunut natriumpentatitanaatti muuttuu natriumtrititanaatiksi sekä natriumhydroksidiksi (valkolipeä) reaktion 7 mukaisesti.



Natriumtrinitanaatti erotetaan valkolipeästä ja kierrätetään takaisin kaasuttimeen. Rikkilaiha valkolipeä johdetaan takaisin sellutehtaalle keitossa uudelleenkäytettäväksi. synteetikaasun rikkivety otetaan talteen selektiivisellä absorptiolla ja se voidaan käyttää rikkirikkaan vesivirran tuottamiseen (Naqvi *et al.*<sup>8</sup>).

### 4.3 Biokaasusta synteetikaasua

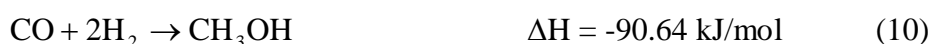
Ennen kuin moderni tuotantoteknologia kehittyi 1920-luvulla, metanolia oli saatu puuhiilen valmistuksen sivutuotteena. Tästä syystä metanoli oli yleisesti tunnettu nimellä puualkoholi (Demirbas<sup>4</sup>). Nykyään metanolia tuotetaan maailmanlaajuisesti lähinnä maakaasusta saadun synteetikaasun kautta. Samalla tavalla kuin maakaasusta voidaan myös biomassasta saadusta biokaasusta valmistaa synteetikaasua, joko höyryreformoinnilla tai osittaishapetuksella. Höyryreformoinnissa maa-/biokaasu reagoi katalyytin läsnä ollessa vesihöyryn kanssa reaktion 8 mukaisesti (Mäyrä<sup>13</sup>).



Höyryreformointireaktiota seuraa tavallisesti vielä siirtoreaktio 9, jolla voidaan muuttaa hiilimonoksidin ja vedyn suhdetta haluttuun suuntaan.



Synteetikaasusta valmistetaan metanolia metanolisynteetillä. Tyypillisesti katalysoitu metanolisynteesi on korkealämpötilainen sekä korkeapaineinen eksotermisen tasapainoon rajoittuva synteetireaktio. Metanolisynteesi etenee reaktioiden 10, 11 ja 12 mukaisesti.



Metanolisynteetissä on käytetty monia erilaisia katalyyttejä, kuten esimerkiksi Ni-pohjaiset valmisteet ja erilaiset Cu/ZnO-valmisteet. Pääsääntöisesti kuitenkin käytetään kupari-sinkkikatalyyttejä (Demirbas<sup>4</sup>).

#### 4.4 Puun pyrolyysistä saatavan nesteen tislauk

Yksi lupaavista keinoista tuottaa metanolia biomassasta on pyrolyysiprosessi. Pyrolyysi tarkoittaa biomassan kuumentamista ilman happea tai rajoitetulla hapensaannilla. Pyrolyysiä eli termokemiallista muuntamista kutsutaan myös kuivatislaukseksi tai lämmöllä muuntamiseksi. Puuntislausteollisuus käytti pyrolyysireaktoreita jo ennen kuin synteettinen prosessi kehitettiin 1927. Pyrolyysireaktoreissa tapahtuvaa prosessia kutsuttiin hajotustislaukseksi. Hajotustislauk suoritetttiin jakotislaukolonnissa korkeassa lämpötilassa (750–1350K). Puuhiili oli prosessin päätuote ja metanolin tuotanto oli noin 1–2 %:a tilavuudesta tai 6 gallonaa per tonni (Güllü ja Demirbas<sup>14</sup>)

Etikkahapon löytyminen pyrolyysiöljystä teki pyrolyysistä jälleen taloudellisesti houkuttelevan modernin teknologian. Pyrolyysiöljyn teollinen jalostaminen on sisältänyt useita vaikeuksia. Nestemäisten tuotteiden seos on erittäin monimutkainen. Se sisältää erityyppisiä kemikaaleja, jotka voivat reagoida keskenään niin, että öljy ei ole vakaa. Osaa seoksesta ei ole vielä edes tunnistettu. Lehtipuiden tislauksesta saadut kaupallisesti tärkeimmät tuotteet ovat etikkahappo, metanoli, terva sekä puuhiili. Etikkahappo tulee hemiselluloosan asetyyliryhmistä ja metanoli on jäljitetty tulevan hemiselluloosasta tai ligniinin metyyliiryhmistä tai mahdollisesti molemmista (Güllü ja Demirbas<sup>14</sup>).

Güllü ja Demirbas<sup>14</sup> tutkivat metanolin tuottamista biomassasta pyrolyysiprosessilla. Tutkimuksissa pyrolyysin alkulämpötilana käytettiin joka kerta 295 K, mutta lämpötila-alue muuttui. Pienimmillään alueeksi valittiin 295–475 K ja suurimmillaan 295–1275 K. Metanolin hyvän saannon kannalta oli pyrolyysistä tärkeä saada maksimaalinen nestemäisten tuotteiden saanto. Tämän saavuttamiseksi todettiin, että olisi hyvä valita matala lämpötila, korkea kuumennusnopeus sekä lyhyt kaasujen viipymisaika prosessissa.

#### 4.5 Metanolia biomassasta Fischer–Tropsch-synteessillä

Biomassasta saadun biosynteetikaasun käyttö hiilivetynteessissä on todettu olevan potentiaalinen tapa käyttää biomassaa. Viime aikoina ollaan ollu kiinnostuneita varsinkin Fischer–Tropsch-synteessin käytöstä synteettisten hiilivetyjen tuottamiseksi biomassasta. Biomassaa voidaan muuntaa

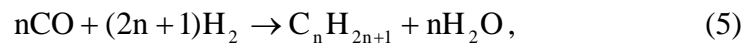
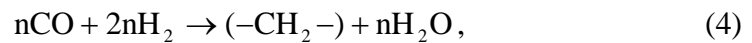


biosynteesikaasuksi ei-katalyyttisissä, katalyyttisissä sekä höyryn kaasutusprosesseissa. Biomassasta kaasutuksella saadun biosynteesikaasun koostumus on esitetty taulukossa I (Demirbas<sup>4</sup>).

Taulukko I Biomassasta kaasutuksella saadun biosynteesikaasun koostumus (vol-%). Kaasu ei sisällä vettä eikä typpeä (Demirbas<sup>4</sup>, Demirbas<sup>15</sup>).

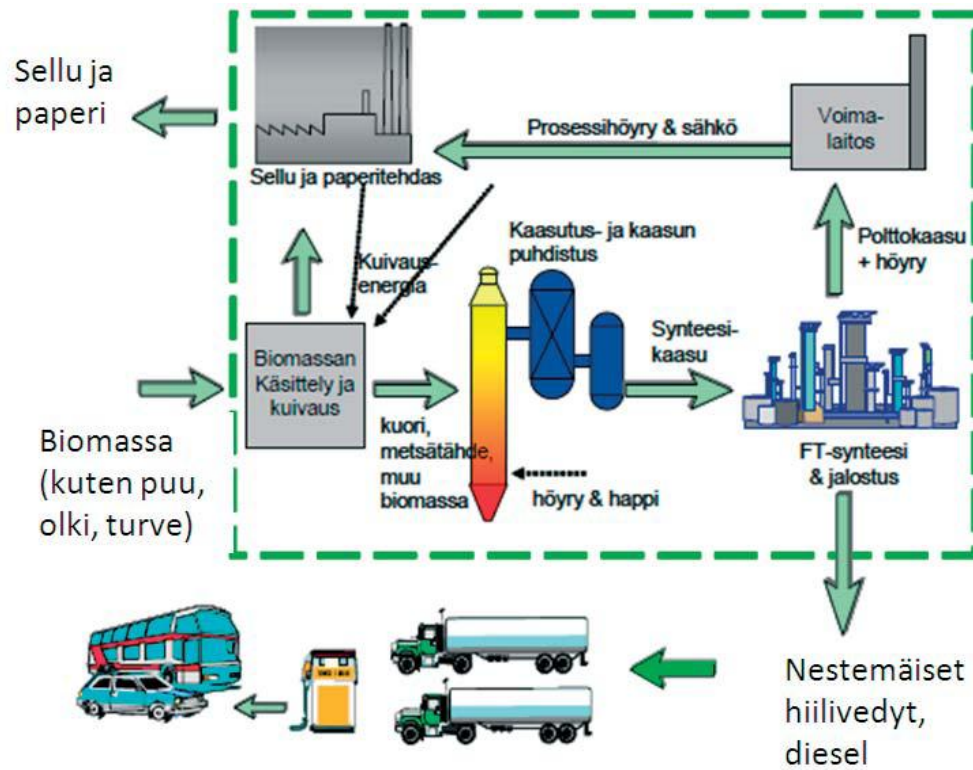
H <sub>2</sub>	CO	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>
22-32	28-36	8-11	21-30	2-4

FT-synteesin loivat vuonna 1923 saksalaiset tutkijat Franz Fischer ja Hans Tropsch. FT-synteesin päätavoite on pitkäketjuisten hiilivetyjen synteesi CO- ja H<sub>2</sub>-kaasuseoksesta. Fischer–Tropsch-synteesiä kuvaavat seuraavat FT-synteesin perusreaktiot:



jossa  $n$  on hiilivetyketjun kerkimääräinen pituus ja  $m$  on H<sub>2</sub> atomien määrä hiiltä kohden. Kaikki reaktiot ovat eksotermisiä. Tuotteina saadaan hiilivetyjä, kuten dieseliä ja kerosiinia sekä metanolia (Demirbas<sup>4</sup>).

Tyypilliset FT-synteesin toimintaolosuhteet ovat lämpötilavälillä 475–625 K sekä painevälillä 15–40 bar, riippuen tietysti prosessista. Nestemäisen tuotteen määrä ja laatu määräytyy reaktion lämpötilan, paineen, viipymäajan, reaktorityypin sekä käytettävän katalyytin mukaan (Demirbas<sup>4</sup>). Katalyyttejä ja reaktoreita on tutkittu laajasti nestefaasin FT-synteesille. Rautakatalyyteillä on korkeampi rikinsietokyky, ne ovat halpoja ja ne tuottavat enemmän olefiini- ja alkoholituotteita. Rautakatalyyttien elinikä on kuitenkin lyhyt ja kaupallisissa laitoksissa rajoittuu yleensä kahdeksaan viikkoon. Kuvassa 5 on esimerkkinä Fischer–Tropsch-synteesin liittäminen sellu/paperitehtaaseen (Reini ja Törmä<sup>16</sup>).



Kuva 5. Fischer-Tropsch-synteesin integrointi sellu/paperitehtaaseen (Reini ja Törmä<sup>16</sup>).

## 5 Biometanolin hyödyt ja haitat

Ainakin ensivaikutelmaltaan metanoli ei vaikuta lupaavalta autoissa käytettäväksi polttoaineeksi. Sen energiasisältö on 16 MJ/L, mikä on vain noin puolet bensiinin energiasisällöstä 32 MJ/L. Taulukossa II on nähtävissä eri polttoaineiden energiapitoisuuksia (Kemsley<sup>17</sup>).

Taulukko II Polttoaineiden energiapitoisuuksia (Kemsley<sup>17</sup>).

Polttoaine tyyppi	MJ/L (LHV-arvot)
Bensiini	32
Etanoli	21
Metanoli	16
E10 (10% etanolia ja 90% bensiiniä)	31
Diesel	36

Toisin sanoen tämä tarkoittaa myös, että metanolin litramääräinen kulutus on myös noin kaksinkertainen bensiinin kulutukseen nähden.



Kuva 6. Metanoli syövyttää autojen nykyisiä polttoainejärjestelmiä (Kemsley<sup>17</sup>).

Metanoli on nautittuna myrkyllistä ja etanolin tavoin se syövyttää nykyisiä polttoainetankkeja sekä putkien tiivisteitä (kuva 6) (Kemsley<sup>17</sup>).

## 6 Energiatehokkuus

Maa­vilmanlaajuisesti korjuutähteiden määrä vastaa kolmannesta maailman energiankulutuksesta. Bioenergian lähteet voidaan jakaa kahteen laajaan kategoriaan: (1) orgaaniset jätteet sekä jätteet ruoka- ja materiaalisektoreilta; ja (2) tiettyjen energiakasvien istutukset. Bioenergia joka on saatu biomassasta, jätteistä sekä energiakasveista, voidaan muuttaa moderneiksi energian kantajiksi kuten vedyksi, metanoliksi, etanoliksi tai sähköksi (Demirbas<sup>4</sup>).

Hasegawa *et al.*<sup>18</sup> tutkivat metanolin ja etanolin tuottamista puubiomassasta. Heidän tutkimuksensa pohjautui Japanin NEDO-organisaation (New Energy and Industrial Technology Development Organization) vuodesta 2004 lähtien tekemiin tutkimuksiin. Tutkimuksessa verrattiin metanolisynteesiä sekä etanolin käymistä. Taulukossa III nähdään tulokset, kun yksi tonni puubiomassaa (kosteuspitoisuus 15 %) muutettiin 290 litraksi etanolia tai 510 litraksi metanolia. Metanolin tuotannossa oli 30 % korkeampi energian tuotto sekä hiilen konversio kuin bioetanolin tuotannossa. Hasegawan *et al.*<sup>18</sup> tutkimustulosten mukaan biometanolin tuotannossa oli hiukan korkeampi energianmuuntotehokkuus kuin

bioetanolin tuotannossa. Tämä johtui siitä, että biometanolin tuotanto kuluttaa enemmän sähköä kuin bioetanolin tuotantoprosessi. Tulokset ovat kuitenkin varsin ristiriitaiset. Tulosten mukaan metanoliprosessissa kului huomattavasti enemmän energiaa kuin etanolin tuotannossa. Tuloksissa on kuitenkin saatu, että metanoliprosessi olisi tästä huolimatta tehokkaampi.

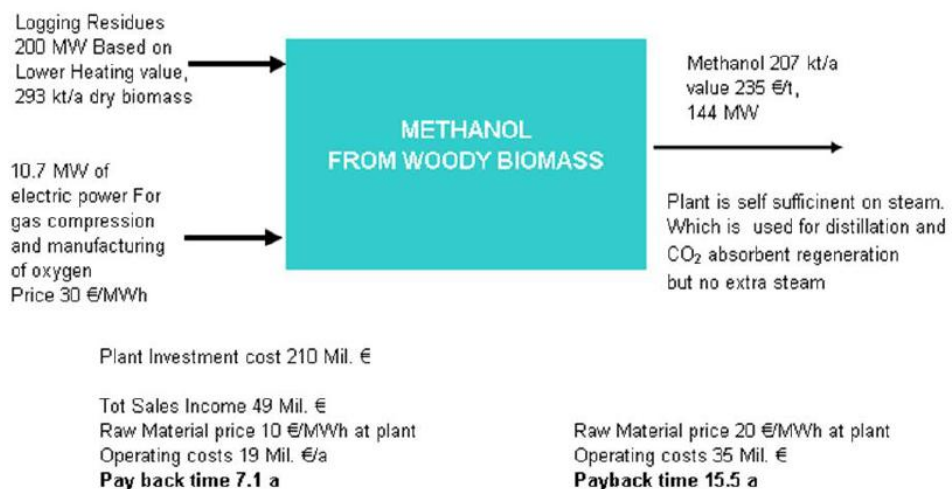
Taulukko III Biopolttoaineiden tuotanto (Hasegawa *et al.*<sup>18</sup>).

	Etanoli	Metanoli
Tuotanto		
Biopolttoaine *(L/t)	290	530
Energia**(GJ/t)	6.2	8.4
Kulutus		
Sähkö* (kWh/t)	82	536
Energia tehokkuus (%)	39	42
Hiilen konversio (%)	30	40

\* Biopolttoaineen määrä sekä energian ja sähkön määrä arvioitiin tonnille puubiomassaa.

\*\* Biopolttoaineen energiasisältö tuotettiin tonnista puubiomassaa.

Professori Olli Dahl<sup>11</sup> pohtii Puhtaat teknologiat -tutkimusryhmän kanssa tekemässään materiaalissa, mitä tuotteita metsäbiomassasta kannattaa valmistaa. Ryhmä on tehnyt tasetarkastelut CHP:lle (Combined Heat and Power), FT-dieselille, etanolille sekä metanolille. Metanolituotannon tasetarkastelu näkyy kuvassa 7.



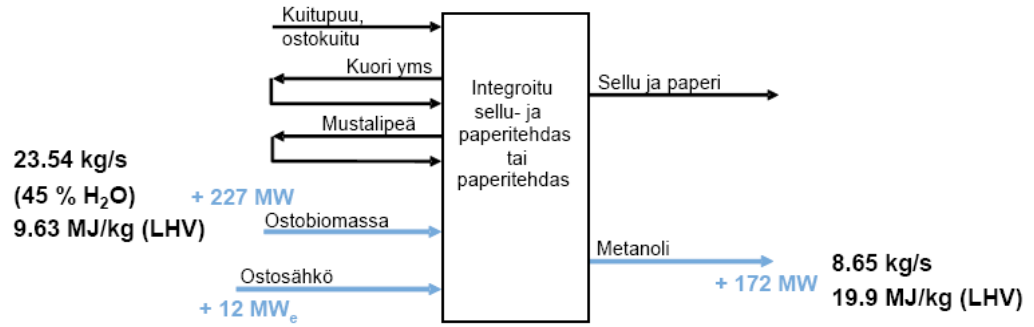
Kuva 7. Metanolin tuotanto metsäbiomassasta (Dahl<sup>11</sup>).

Dahlin ryhmineen tekemässä materiaalissa ilmaistaan, että jotta uusille mahdollisille biojalostamoille voidaan taata ”halvat” raaka-aineet sekä niiden hyvä saatavuus, tulisi jalostamot sijoittaa jo olemassa olevien sellu- ja paperitehtaiden läheisyyteen. Myös biojalostamoiden ylijäämäenergia tulisi käyttää tehokkaasti hyväksi joko tehtaalla tai yhteisössä. Kuvan IV yhteenvetotaulukosta voidaan havaita, että kaikin puolin järkevintä olisi tuottaa metsäbiomassasta energiaa. Tekniikka energian tuottamiseksi metsäbiomassasta on luotettavaa sekä tuotteella eli energialle on vakaat markkinat. Tuotteen takaisin maksuaika on energian tuotannossa hieman muita tuotteita pidempi, mutta sitten taas raaka-aineen hinnanvaihteluilla ei ole suurta vaikutusta tuotantoprosessin kannattavuuteen.

Taulukko IV Yhteenveto eri metsäbiomassasta tuotettujen tuotteiden kannattavuudesta (Dahl <sup>11</sup>).

	Energy	FT-diesel	Ethanol	Methanol
Reliability of technology	+++	--	++	-
Markets for products	+++	+++	++	+
Payback time	9.2	8.4	7.3	7.1
Effect of raw material price on process economics	- 0 +	--	--	-

VTT on tutkinut metanolin tuotannon integroimista sellu- tai paperitehtaaseen. Tällöin voimakattila korvattaisiin polttoaineteholtaan pienemmällä kattilalla, koska valtaosa tehtaan tarvitsemasta höyrystä saadaan biopolttonesteen tuotantolaitokselta sivutuotteena (Mäkinen *et al.*<sup>19</sup>).



Kuva 8. Metsäbiomassapohjaisen metanolin integroitu tuotanto metsäteollisuuden laitoksen yhteydessä (Mäkinen *et al.*<sup>19</sup>).

Kuvassa 8 nähdään metsäbiomassapohjaisen metanolin integroitu tuotanto metsäteollisuuden laitoksen yhteydessä. Kuvasta nähdään myös metanolin tuotannon aiheuttamat muutokset koko laitoksen massa- ja energiataseisiin, kun ostosähkön tarve on minimoitu (kaasutuksen polttoainetehto 267 MW). Kuvassa 9 on ilmoitettu metanolin raaka-aineen tuotannon ja polttoaineen jalostuksen primäärienergia- ja kasvihuonekaasutaselaskelmat. tuloksista havaitaan, että polttoainejalosteen valmistusprosessin primäärienergiapanos totetun polttoaineen energiasisältöä kohden oli metanolin valmistuksessa 16 % (Mäkinen *et al.*<sup>19</sup>).

#### Metanolin (hakkuutähdehakeesta) kasvihuonekaasutaseet

tähteen saanto	29	t_ka/ha			
metanolin saanto	0,68	t_methanol/t_ka_hake			
hakkeen toimituskosteus	45 %		45 %		45 %
hakkeen LHV toimituskosteudessa	17,7	MJ/kg_ka	17,8	MJ/kg_ka	17,7
metanolin lämpöarvo	19,7	MJ/kg			

Hakkuutähdekefju	Väivarasto		Risutukki		Irtorisu	
	Energia GJ /GJ_metanoli	Päästöt t CO2-ekv. /GJ_metanoli	Energia GJ /GJ_metanoli	Päästöt t CO2-ekv. /GJ_metanoli	Energia GJ /GJ_metanoli	Päästöt t CO2-ekv. /GJ_metanoli
Primaarienergiainput ja päästöt metanolitonnia kohden						
1 Paalaus	0,000	0,000	0,007	0,001	0,000	0,000
2 Nosto	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
3 Metsäkuljetus	0,005	0,000	0,003	0,000	0,005	0,000
4 Haketus	0,009	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000
5 Kaukokuljetus	0,010	0,001	0,011	0,001	0,016	0,001
6 Siirrot	0,003	0,000	0,003	0,000	0,002	0,000
7 Murskaus (sähkö)	0,000	0,000	0,002	0,000	0,001	0,000
8 Jalostus	0,164	0,005	0,164	0,005	0,164	0,005
9 metanolin varastointi ja jakelu	0,030	0,002	0,030	0,002	0,030	0,002
<b>YHTEENSÄ</b>	<b>0,221</b>	<b>0,009</b>	<b>0,220</b>	<b>0,009</b>	<b>0,219</b>	<b>0,009</b>

Kuva 9. Metanolin raaka-aineen ja polttoaineen jalostuksen primäärienergia- ja kasvihuonekaasutaselaskelmat (Mäkinen *et al.*<sup>19</sup>).

## 7 Johtopäätökset

Biopolttoaineiden valmistukseen Suomessa käytettävä biomassassa on pääsääntöisesti metsäteollisuuden jäteliemiä sekä puutähteitä. Biopolttoaineita tutkitaan maailmalla tällä hetkellä paljon. Energian kulutus on jatkuvasti kasvussa ja on huoli uusiutumattomien energialähteiden kuten öljyn loppumisesta.

Maailmalla sekä Suomessa mm. VTT on tutkinut biopolttoainetalostamon yhdistämistä sellu- ja paperitehtaan yhteyteen. Laitosten integroimisesta sekä prosessien toteutuksesta on monia suunnitelmia. Tutkimusten tavoitteena on biopolttoaineiden sekä sähkön ja lämmön yhteistuotanto samalla tuotantolaitoksella. Integroinnit voisivat tarjota kokonaishyötysuhteeltaan ja taloudellisuudeltaan järkeviä ratkaisuita. Laitosten yhdistämisillä saavutetaan korkea biomassan käyttöaste, jolloin energiahyötysuhde voisi olla jopa 90 prosenttia.

Biometanolia on kaavailtu yhdeksi mahdolliseksi bensiinin korvaajaksi tulevaisuudessa. Tuotettua biometanolia ei voida kuitenkaan käyttää sellaisenaan ajoneuvoissa polttoaineena, vaan sitä pitäisi jatkojalostaa. Tutkimusten valossa on tällä hetkellä kuitenkin havaittavissa olevan järkevämpää käyttää teollisuudessa biomassasta saatava energia lämmön ja sähkön tuotantoon, kuin liikennepolttoaineiden valmistukseen. Tuotantoteknologiat ovat jo valmiina sekä tuotteiden markkinat ovat taatut.

## Lähdeluettelo

1. Hellgren, M., Heikkinen, L., Suomalainen, L., *Energia ja ympäristö*, 2. painos, Hakapaino Oy, Helsinki, 1996, s. 31–32.
2. Demirbas, A.H., Demirbas, I., Importance of rural bioenergy for developing countries. *Energy Conversion and Management* **48**(2007), 24, 2386–2398.
3. Tekes, Mitä biomassa on?, [http://www.bioteknologia.info/etusivu/ymparisto/Biomassa/fi\\_FI/Mita\\_biomassa\\_on/](http://www.bioteknologia.info/etusivu/ymparisto/Biomassa/fi_FI/Mita_biomassa_on/) , 20.1.2011.
4. Demirbas, A., Progress and recent trends in biofuels, *Progress in energy and combustion science* **33**(2007), 1–18.
5. Granö, U-P., Jyväskylän yliopisto ja Kokkolan yliopistokeskus-Chydenius, HighBio-Interreg pohjoinen projekti info, [https://ciweb.chydenius.fi/project\\_files/HighBio%20projekti%20INFO/INFO%20HighBio%20F04.pdf](https://ciweb.chydenius.fi/project_files/HighBio%20projekti%20INFO/INFO%20HighBio%20F04.pdf), 26.3.2011.
6. Granö, U-P., Uudet energiaratkaisut Pohjanmaalla – seminaari, <http://www.chydenius.fi/yksikot/luonnontieteet/tutkimus/highbio-interreg-nord/puuperaisten-biomassojen-kaasutus-12-9-2008>, 21.2.2011.
7. UCGFunda-projekti, <http://www.vtt.fi/proj/ucgfunda/>, 26.3.2011.
8. Naqvi, M., Yan, J., Dahlquist, E., Bio-refinery system in pulp mill for methanol production with comparison of pressurized black liquor gasification and dry gasification using direct causticization, *Applied Energy* (2011).
9. Seppälä, M., Klemetti, U., Kortelainen, V-A., Lyytikäinen, J., Siitonen, H., Sironen, R., *Paperimassan valmistus*, 2. painos, Gummerus Kirjapaino Oy, Saarijärvi, 2004, s. 124–125.
10. Knowpulp tietokanta, [https://portti.lut.fi/f5-w-687474703a2f2f6b616e73692e63632e6c75742e6669\\$\\$/knowpulp/suomi/kps/ui/process/general/ui.htm?F5CH=H](https://portti.lut.fi/f5-w-687474703a2f2f6b616e73692e63632e6c75742e6669$$/knowpulp/suomi/kps/ui/process/general/ui.htm?F5CH=H), 22.2.2011.
11. Dahl O., Aalto yliopisto, Puhtaat teknologiat tutkimusryhmä, Biotuoteteollisuuden prosessien aine- ja energiavirrat, [https://noppa.tkk.fi/noppa/kurssi/puu-0.1100/luennot/Puu-0\\_1100\\_olli\\_dahlin\\_luento.pdf](https://noppa.tkk.fi/noppa/kurssi/puu-0.1100/luennot/Puu-0_1100_olli_dahlin_luento.pdf), 23.2.2011.
12. Klemola, Kimmo, LUT Kemia, kirjallinen tiedonanto, 2011
13. Mäyrä, P., Metanolisynteesin identifiointi koesuunnittelun ja simuloinnin avulla, kandidaatin työ, Oulun Yliopisto, 2009.



14. Güllü, D., Demirbas, A., Biomass to methanol via pyrolysis process, *Energy Conversion and Management* **42**(2001), 1349–1356.
15. Demirbas, A., *Biodiesel, A Realistic Fuel Alternative for Diesel Engines*, Springer London, 2008, s. 45–47.
16. Reini, K., Törmä, H.,  
<http://www.helsinki.fi/ruralia/julkaisut/pdf/Raportteja55.pdf>, 23.2.2011.
17. Kemsley, J., Methanol's Allure, *Chemical & Engineering news* **85**(2007), 49, 55–59.
18. Hasegawa, F., Yokoyama, S., Imou, K., Methanol or ethanol produced from woody biomass: Which is more advantageous? *Bioresource Technology* (2009).
19. Mäkinen, T., Soimakallio, S., Paappanen, T., Pahkala, K., Mikkola, H., Liikenteen biopolttoaineiden ja peltoenergian kasvihuonekaasutaseet ja uudet liiketoimintakonseptit, tiedote 2357, VTT, 2006, <http://www.vtt.fi/inf/pdf/tiedotteet/2006/T2357.pdf>, 12.3.2011.