

# Alkoholipolttoaineiden valmistus katalyyttisesti teollisista sivuvirroista

Tero Tuuttila, Kokkolan yliopistokeskus Chydenius

2010



# Sisällysluettelo

1. Johdanto .....	2
2. Alkoholipolttoaineet.....	3
1.1. Metanoli.....	4
1.2. Etanoli.....	4
1.3. Butanoli.....	5
3. Raaka-aineita teollisuuden sivuvirroista .....	5
1.4. Kuitu- ja kuoriliete.....	6
1.5. Elintarvikejäte.....	6
1.6. Glyseroli.....	7
1.7. Muita sivuvirtoja.....	7
4. Raaka-aineiden esikäsittely .....	8
1.8. Synteesikaasun valmistaminen .....	8
1.1.1. Biomassan kaasutus.....	8
2.1.1. Glyserolin hajottaminen .....	9
1.9. Biomassan hajottaminen sokereiksi.....	10
3.1.1. Hydrolyysi.....	10
4.1.1. Ylikriittiset nesteet .....	11
5. Alkoholien valmistaminen termokemiallisilla menetelmillä .....	12
1.10. Fischer-Tropsch-synteesi .....	12
1.11. Metanolisynteesi .....	13
1.12. Seosalkoholisynteesi.....	14
6. Alkoholien valmistaminen biologisilla menetelmillä .....	16
1.13. Biomassan fermentointi .....	16
1.14. Synteesikaasun fermentointi .....	17
7. Yhteenveto .....	18
8. Kirjallisuusviitteet .....	19

# 1. Johdanto

Polttoaineiden ja useiden teollisuuskemikaalien valmistaminen perustuu pitkälti fossiilisten eli uusiutumattomien luonnonvarojen hyödyntämiseen. Kysynnän kasvaminen, uusiutumattomien luonnonvarojen ehtyminen tulevaisuudessa sekä jatkuvasti kohoavat raaka-aineiden hinnat ohjaavat kehittämään uusia keinoja polttoaineiden saatavuuden turvaamiseksi. Lisäksi fossiilisten raaka-aineiden poltosta peräisin olevia hiilidioksidipäästöjä pyritään vähentämään ilmaston lämpenemistä rajoittavana tekijänä. Siksi hiiltä sisältävien uusiutuvien luonnonvarojen käyttöön perustuvia menetelmiä tutkitaan yhä kiivaammin ja uusiutuvien energialähteiden käyttöä pyritään jatkuvasti lisäämään muun muassa kansainvälisten sopimusten kautta. Fossiilisten luonnonvarojen käyttöön perustuville prosesseille ollaan etsimässä vaihtoehtoisia menetelmiä. Varsinkin toisen sukupolven liikennepolttoaineiden tuotannossa biomassa on tärkeässä roolissa, korvaamaan fossiilisista luonnonvaroista peräisin olevia polttoaineita.

Biomassa on ainoa uusiutuva hiiltä sisältävä raaka-aine ja sen käyttö energiantuotannossa tulee kasvamaan entistä voimakkaammin. Biomassaa voidaan käyttää lämmön- ja sähköntuotannon lisäksi raaka-aineena jalostettaessa nestemäisiä polttoaineita tai erilaisia kemikaaleja liikenteen ja teollisuuden kasvaviin tarpeisiin. Teollisuuden sivuvirroista syntyvä jäte muodostaa merkittävän biomassan lähteen. Jätteiksi luokiteltavien materiaalien muuntaminen liikennepolttoaineiksi on potentiaalinen ja erittäin mielenkiintoinen menetelmä hyödyntää ylijäävää ainesta. Kehittämällä uusia menetelmiä teollisuuden jätevirtojen hyödyntämiseksi energian tuotannossa, voidaan lisätä kestävän ja ympäristöystävällisemmän energian tuotantoa sekä vähentää syntyvän jätteen määrää.

Alkoholipolttoaineet soveltuvat varsinkin liikennepolttoaineiksi, ja ensimmäisen sukupolven alkoholipolttoaineet ovat jo kaupallisessa käytössä. Tällä hetkellä tutkimus keskittyy entistä enemmän toisen sukupolven polttoaineiden valmistamiseen. Toisen sukupolven polttoaineet ovat ympäristö kannalta edullisempia, koska ne valmistetaan ruoaksi kelpaamattomista raaka-aineista, eivätkä siksi kilpaile ruoantuotannon kanssa, kuten ensimmäisen sukupolven polttoaineet. Kaupalliset sovellukset toisen sukupolven polttoaineiden valmistamiseksi ovat kuitenkin vielä harvinaisia.

Alkoholipolttoaineilla on tavallisesti kolme käyttöaluetta. Alkoholeja voidaan käyttää: (1) korvaamaan bensiini polttomoottoreissa, (2) lisääineena nostamaan bensiinin oktaanilukua tai (3)

suoraan polttokennoissa sähköenergian tuotannossa. Tällä hetkellä metanolia ja etanolia käytetään joko suoraan polttoaineena tai lisäaineena polttoaineissa. Erityisen kiinnostavaksi alkoholipolttoaineeksi on nousemassa butanoli, koska se on ominaisuuksiltaan lähellä bensiiniä ja sitä voisi käyttää sellaisenaan nykyisissä moottoreissa korvaamaan bensiini. Sen valmistaminen on tällä hetkellä haasteellista verrattuna etanolin valmistamiseen, mutta parempien polttoaineominaisuuksiensa takia butanolille pyritään kehittämään kaupallisesti soveltuvia valmistusmenetelmiä. Uusien, taloudellisten ja tehokkaiden menetelmien kehittäminen vaatii pitkäjännitteistä ja intensiivistä tutkimusta.

## **2. Alkoholipolttoaineet**

Alkoholipolttoaineita voidaan käyttää bensiinin korvikkeena polttomoottoreissa ja polttokennoissa. Tyypillisesti polttoaineena käytettyjä alkoholeja ovat metanoli, etanoli, propanoli ja butanoli. Etanoli on eniten käytetty alhaisen myrkyllisyyden ja saatavuuden takia. Etanolia on käytetty moottoreissa jo 1900-luvun alussa ja sen käyttö polttoainevaihtoehtona lisääntyi 1970-luvun öljykriisin aikana. Alkoholeja on käytetty pääasiassa kolmesta syystä: korvaamaan bensiini polttomoottoreissa, fossiilipolttoaineen lisäaineena kohottamaan oktaanilukua tai suoraan polttokennoissa sähköenergian tuotannossa.<sup>1</sup> Taulukkoon 1 on koottu eri polttoaineiden ominaisuuksia.

Ensimmäisen sukupolven alkoholipolttoaineita (bioetanoli) on valmistettu erilaisista kasviperäisistä raaka-aineista. Niiden haittapuolena on, että niiden raaka-aineet ovat usein ruoaksi kelpaavia kasveja. Toisen sukupolven polttoaineet eivät kilpaile ruoantuotannon kanssa, koska ne valmistetaan ruoaksi kelpaamattomista raaka-aineista, kuten puusta, tai vähempiarvoisista materiaaleista, esimerkiksi erilaisista sivutuotteista tai jätteistä.

Taulukko 1. Polttoaineiden fysikaalisia ominaisuuksia.

<b>Polttoaine</b>	<b>Energiatiheys (MJ/l)</b>	<b>A/F-suhde*</b>	<b>RON**</b>	<b>MON***</b>	<b>Vesiliukoisuus (%)</b>
Bensiini	32	14.6	91 – 99	81 – 89	Merkityksetön
Diesel	35.5	14.7	-	-	Merkityksetön
n-Pentanoli	27.8	11.68	Alhainen	Alhainen	0
n-Butanoli	29.2	11.12	96	78	7
Etanoli	19.6	8.94	130	96	100
Metanoli	16	6.43	136	104	100

\*) Ilma-polttoaine -suhde (engl. air-to-fuel ratio)

\*\*) RON = tutkimuksen oktaaniluku (engl. research octane number)

\*\*\*) MON = moottorin oktaaniluku (engl. motor octane number)

## 1.1. Metanoli

Metanoli eli metyylialkoholi ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) on yksinkertaisin alkoholi. Se on vesiliukoinen, terveydelle haitallinen väritön, hajuton ja mauton, myrkyllinen neste. Se on myös metalliseoksia syövyttävä neste, mikä rajoittaa sen käyttöä moottoreissa. Metanolin energiatiheys on myös alkoholeista alhaisin (Taulukko 1). Suurin osa tämän hetkisestä metanolin tutkimuksesta keskittyy metanolin käyttöön polttokennoissa sähköenergian tuotoksi tai metanoli-bensiini -seoksen käyttöön moottoreissa.<sup>1</sup>

## 1.2. Etanoli

Etanoli ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ) on vesiliukoinen neste ja myrkyttömämpi sekä syövyttämättömämpi kuin muut alkoholipolttoaineet. Etanoli on tällä hetkellä yleisin alkoholipolttoaine. Sitä käytetään pääasiassa bensiinin kanssa sekoitettuna (10–85 %) polttomoottoreissa. Etanolia käytetään, koska: (1) sitä voidaan tuottaa uusiutuvasta biomassasta (vs. fossiilinen polttoaine), (2) se on myrkyttömämpi kuin muut alkoholipolttoaineet ja (3) ja sen poltossa syntyvät sivutuotteet ovat vähemmän myrkyllisiä kuin muiden alkoholipolttoaineiden poltossa syntyvät päästöt.<sup>1</sup>

### 1.3. Butanoli

Butanoli ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ) on monimutkaisin alkoholipolttoaine ja on myrkyllisempi kuin metanoli tai etanoli. Sillä on korkeampi tiheys kuin metanolilla ja etanolilla, mutta alhaisempi kuin vedellä. Butanoli käytetään yleensä liuottimena, mutta on erinomainen liikennepolttoaine vaihtoehto. Tällä hetkellä butanoli valmistetaan pääasiassa raakaöljystä, mutta sitä voidaan valmistaa myös fermentointimenetelmillä.

Butanolilla on etanoliiin verrattuna joitakin hyviä fysikaalisia ominaisuuksia, kuten korkeampi energiasisältö. Lisäksi sillä on alhaisempi höyrynpaine kuin metanolilla, etanolilla ja bensiinillä, mikä tarkoittaa, että butanolin haihtuminen aiheuttaa vähemmän ongelmia kuin muiden polttoaineiden, ja tekee niin siitä turvallisemman ja ympäristöystävällisemmän. Butanolin vesiliukoisuus on huomattavasti vähäisempi kuin etanolilla ja metanolilla. Butanoli sisältää 22 % happea, joten se sopii hyvin sekoitettavaksi bensiinin kanssa, puhtaamman palamisen aikaan saamiseksi. Se on vähemmän syövyttävää kuin metanoli ja etanoli ja sitä voidaankin hyödyntää suoraan nykyisissä polttoaineiden jakelujärjestelmissä ja bensiinimoottoreissa. Butanolin on arveltu korvaavan etanoli polttoaineseoksissa, mutta sen tuotanto on tällä hetkellä kalliimpaa.<sup>1,2</sup>

Butanolilla on neljä isomeeriä: *n*-butanoli, 2-butanoli, *i*-butanoli ja *t*-butanoli. *t*-butanoli on öljyteollisuuden tuote, eikä sitä ei voida valmistaa biologisesti. *n*-butanolia, 2-butanolia ja *i*-butanolia saadaan fermentoinnin tuotteena sokereista anaerobisella käymisellä, kun hiilihydraattiketjut pilkkoutuvat *Clostridium acetobutylicum* -suvun bakteerien avulla.<sup>2</sup>

### 3. Raaka-aineita teollisuuden sivuvirroista

Biomassan hyödyntäminen energiantuotannossa on lisääntymässä voimakkaasti tulevana vuosina. Eräs potentiaalinen energianlähde on teollisuuden sivuvirroista saatavat biomassaperäiset raaka-aineet. Näiden sivuvirtojen hyödyntäminen voidaan tehdä polttamalla raakamateriaali suoraan energiantuotantoyksiköissä. Vaihtoehtoinen tapa on käsitellä raaka-aine jatkojalostusta varten sopivalla tavalla, esimerkiksi hajottamalla biomassa termisesti kaasumaisiksi komponenteiksi tai kemiallisesti fermentoinnissa käytettäviksi sokereiksi. Tällä tavoin voidaan konvertoida

teollisuusprosesseissa syntyvää jätettä hyödyllisiksi ja arvokkaimmiksi tuotteiksi. Esimerkiksi Pohjanmaan alueella toimii paljon teollisuutta, joiden sivuvirtojen hyväksi käyttäminen voisi mahdollistaa esimerkiksi alkoholipolttoaineiden valmistamisen.

Teollisuuden sivutuotteiden jatkokäsittelyn avulla pyritään parantamaan sivuvirroista saatavan materiaalien arvoa verrattuna esimerkiksi polttamalla saatavaan hyötyyn. Konvertointimenetelmät ovat vielä useimmiten taloudellisesti kannattamattomia, mutta öljyvarojen ehtyminen ja siitä johtuvan fossiilisten polttoaineiden hintojen nousun myötä biomassasta jalostettujen polttoaineiden tuotannon kannattavuus paranee tulevaisuudessa.

#### **1.4. Kuitu- ja kuoriliete**

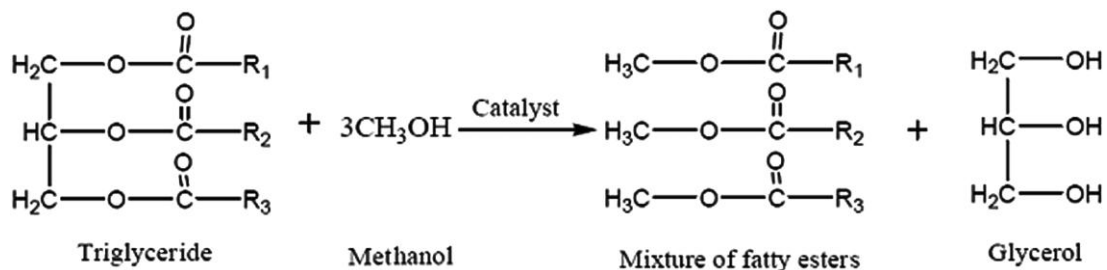
Sellutehtaalla syntyvästä kuitu- ja kuorilietteistä voidaan kaasuttamalla valmistaa synteetikaasua, jota voidaan edelleen käyttää alkoholipolttoaineiden valmistamisessa. Kokkolan yliopistokeskus Chydeniuksella on meneillään tutkimushankkeita, joissa tutkitaan lietteiden kaasuttamista ja saadun synteetikaasun ominaisuuksia.

#### **1.5. Elintarvikejäte**

Kokkolan yliopistokeskus Chydeniuksessa on tutkittu perunankuorien esikäsittelyä eri menetelmillä, joissa perunan sisältämä tärkkelys muutetaan monosakkarideiksi eli sokerien monomeereiksi, joita voidaan käyttää valmistettaessa alkoholeja fermentoinnin avulla. Lisäksi yhteistyössä Oulun yliopiston kanssa on tutkittu jäteperunapohjaisen bioetanolin valmistamista. Vastaavasti muitakin elintarviketeollisuudesta peräisin olevia bioraaka-aineita on mahdollista käyttää polttoaineiden valmistusprosesseissa.

## 1.6. Glyseroli

Ensimmäisen sukupolven biodiesel on kasvi- tai eläinrasvoista peräisin olevien rasvahappojen metyyliestereiden seos (FAME = Fatty Acid Methyl Ester). Biodieselin valmistuksessa kasvi- ja eläinrasvat (triglyseridit) vaihtoesteröidään metyyliestereiksi, jolloin esteröinnin sivutuotteena syntyy 1 mooli glyserolia 3 moolia metyyliesteriä kohtaan (Kuva 1). Glyserolia syntyy noin 10 % kokonaismäärästä. Eli valmistettaessa esim. 100 kg biodieseliä sivutuotteena saadaan n. 10 kg glyserolia. Glyseroli on käyttökelpoinen kemikaali, jota käytetään muun muassa elintarvikkeissa, kosmetiikassa, lääketeollisuudessa ja tupakkateollisuudessa. Biodieselin tuotannon kasvun seurauksena glyserolin tuotanto on kasvanut huomattavasti, mikä on johtanut siihen, että glyserolin hinta on nopeasti laskenut. Toisaalta sen hinta on niin korkea, ettei sen polttaminen energiantuotannossa ole järkevää. Ylituotannon estämiseksi on tutkimus tällä hetkellä keskittynyt etsimään keinoja konvertoida glyserolia arvokkaimmiksi tuotteiksi. Glyserolin markkina-arvoa on mahdollista lisätä valmistamalla siitä arvokkaampia kemikaaleja. Konvertoiminen voidaan suorittaa esimerkiksi synteetikaasun kautta erilaisilla katalyyttisillä menetelmillä polttoaineiksi tai teollisuudessa tarvittaviksi kemikaaleiksi.<sup>3</sup>



Kuva 1. Biodieselin valmistaminen vaihtoesteröinnin kautta.<sup>3</sup>

## 1.7. Muita sivuvirtoja

Maataloudessa muodostuvia lietteitä ja pelloilta tulevia olkia, sekä metsäteollisuuden hakkuujätteitä (mm. kannot, oksat, latvat) voidaan käyttää hyväksi kaasutusprosesseissa. Varsinkin hakkuujätteistä

ja puuteollisuuden sivuvirroista saadaan potentiaalista biomassaa energiantuotantoon. Tämän biomassan hyödyntäminen on kannattavaa, koska se ei kilpaile varsinaisen puuteollisuuden kanssa.

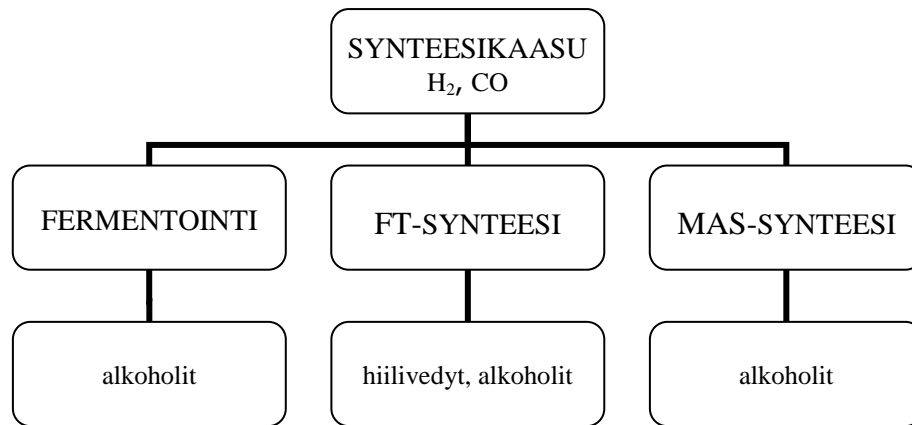
## **4. Raaka-aineiden esikäsittely**

Esikäsittelyllä tarkoitetaan tässä biomassaperäisten raaka-aineiden muuntamista joko synteetisikaasuksi tai lähtöaineen hajottamista sokeriksi. Synteetisikaasua voidaan käyttää katalyyttisissä menetelmissä valmistettaessa erilaisia nestemäisiä polttoaineita tai teollisuuskemikaaleja. Sokeriksi hajotettu biomassa sen sijaan soveltuu alkoholipolttoaineiden tuottamiseen fermentoinnin kautta.

### **1.8. Synteetisikaasun valmistaminen**

#### **1.1.1. Biomassan kaasutus**

Biomassan kaasutus on terminen prosessi, jossa biomassan orgaaniset yhdisteet hajotetaan korkeassa lämpötilassa ( $> 1200\text{ °C}$ ) synteetisikaasuksi, jonka pääkomponentit ovat hiilimonoksidi (CO) ja vetykaasu ( $\text{H}_2$ ). Alle  $1000\text{ °C}$ :een lämpötilassa syntyy tuotekaasua, joka voidaan käyttää joko suoraan polttamalla esimerkiksi yhdistetyissä lämmön- ja sähköntuotantolaitoksissa (CHP-laitokset) tai konvertoida lämpökrakkauksen avulla synteetisikaasuksi. Synteetisikaasu mahdollistaa erilaisten synteettisten liikennepolttoaineiden (mm. biodiesel, alkoholit, dimetyylieetteri) valmistamisen katalyyttisten menetelmien, kuten FT-synteetin, seosalkoholisynteetin (MAS) tai fermentoinnin avulla.<sup>4,5</sup> Kaaviossa 1 on esitetty kolme tärkeää synteetisikaasun konvertointireittiä alkoholeiksi.



Kaavio 1. Synteetikaasun konvertointi alkoholeiksi eri menetelmin.

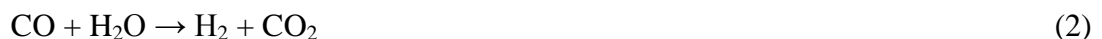
Kaasutus soveltuu periaatteessa minkä tahansa kiinteän biomateriaalin hajottamiseen. Tällä menetelmällä myös lignoselluloosapohjaisen biomassan ligniini, joka on vahvoja sidoksia muodostava polyfenoli, voidaan hajottaa synteetikaasuksi ja hyödyntää jatkojalostusvaiheessa. Monissa muissa prosesseissa ligniinin hyödyntäminen on hankalaa.

### 2.1.1. Glyserolin hajottaminen

Glyserolin hajottaminen synteetikaasuksi on mahdollista suorittaa usealla menetelmällä. Glyserolin *höyryreformointi* tapahtuu kaasufaasissa, tavallisesti normaali-ilmanpaineessa ja yli 400 °C:n lämpötilassa. Prosessissa muodostuu synteetikaasua, jonka H<sub>2</sub>/CO -moolisuhde on 1,33 (yhtälö 1).



Vesikaasun siirtoreaktion (WGS) avulla vetykaasun määrää (H<sub>2</sub>/CO-suhdetta) voidaan kasvattaa. Vesikaasun siirtoreaktiossa hiilimonoksidi reagoi veden kanssa vedyksi ja hiilidioksidiksi yhtälön 2 mukaisesti.<sup>6</sup>



Höyryreformoinnin muunnelmassa, *vesifaasireformoinnissa* (APR), glyseroli konvertoidaan synteetikaasuksi yhtälön 1 mukaisesti, jolloin H<sub>2</sub>/CO -moolisuhde on noin 1,3. Glyseroli on reaktiossa vesifaasissa. Konvertoiminen tapahtuu selektiivisesti ja hyvällä saannolla esimerkiksi Pt-,

Pd- tai Ni-Sn -katalyyttien avulla. Reaktiossa lämpötilaa voidaan pitää alhaisempana, mutta toisaalta se tarvitsee korkeamman paineen. Nämä olosuhteet suosivat vesikaasun siirtoreaktiota. APR-prosessi soveltuukin hyvin vetykaasun tuotantoon.<sup>6</sup>

Taloudellisesta näkökulmasta lähtöaineen konvertoiminen synteetikaasuksi tulisi tapahtua mahdollisimman alhaisessa lämpötilassa. Pt-Ru ja Pt-Re -metalliseoskatalyyttejä voidaan käyttää konvertoimaan glyseroli/vesi -seosta synteetikaasuksi jo 225 – 300 °C:een lämpötiloissa. Tavallisiin biomassan kaasutusmenetelmiin verrattuna lämpötilat ovat huomattavasti alhaisemmat.<sup>7</sup>

Glyserolin *kaasuttaminen ylikriittisessä vedessä* on eräs potentiaalinen menetelmä valmistaa synteetikaasua. Menetelmää voidaan käyttää ilman katalyyttiä, mutta parhaiten se toimii siirtymämetallin läsnä ollessa. Lämpötilan nostaminen 450 °C:sta 700 °C:een paransi glyserolin konversiota sekä muutti synteetikaasun koostumusta siten, että vedyn määrä suhteessa hiilimonoksidiin kasvoi ( $H_2/CO$ -moolisuhde n. 1).<sup>8</sup>

## **1.9. Biomassan hajottaminen sokereiksi**

Biomassa koostuu pääasiassa ligniinistä, erilaisista monosakkarideista (sokereista) sekä polysakkarideista, kuten selluloosasta, hemiselluloosasta ja tärkkelyksestä. Näitä biomassan polysakkarideja voidaan hajottaa helposti hyödynnettäviksi sokereiksi erilaisin kemiallisin ja fysiikallisin menetelmin.

### **3.1.1. Hydrolyysi**

Hydrolyysin avulla voidaan hajottaa biomassaa pienemmiksi yksiköiksi (sokereiksi), jolloin sitä voidaan käyttää valmistettaessa alkoholeja fermentoimalla. Biomassan hydrolyysi voi tapahtua joko happo- tai entsyymihydrolyysin avulla. Happohydrolyysissä biomateriaalia käsitellään kemiallisesti väkevän tai laimean hapon avulla. Käsittely väkevällä hapolla voidaan suorittaa alhaisissa lämpötiloissa hyvillä saannoilla. Väkevän hapon käyttäminen aiheuttaa kuitenkin prosessissa ongelmia, kuten laitteistojen syöpyminen sekä käytetyn hapon kierrätys sekä neutraloiminen.

Laimeita happoja käytettäessä etuna on suhteellisen matala hapon kulutus, mutta toisaalta menetelmä vaatii korkean lämpötilan. Lämpötilan nostaminen voi myös aiheuttaa sokereiden hajoamista ja laitteistojen korroosiota.<sup>9</sup>

Entsyymihydrolyysi on osoittautunut lupaavaksi menetelmäksi hajottaa biomassaa. Entsyymien katalysoima biomassan hajoaminen tapahtuu matalissa lämpötiloissa ja selektiivisesti. Entsyymien avulla saadaan sokereita paremmalla saannolla ja myrkyllisiä sivutuotteita syntyy vähemmän. Entsyymihydrolyysi vaatii toimiakseen kuitenkin raaka-aineen esikäsittelyn, jotta entsyymit pääsevät tunkeutumaan materiaalin kuituihin. Esikäsittelynä voidaan käyttää esimerkiksi höyryräjäytystä (höyryesikäsittely), joka tapahtuu joko happokatalyytin avulla tai ilman.<sup>9</sup> Menetelmässä materiaalin partikkelikokoa hajotetaan ja huokoskokoa suurennetaan kuumentamalla raaka-ainetta ensin nopeasti korkeapaineisen höyryn avulla, jonka jälkeen tapahtuu räjähdysmäinen paineen alentaminen.<sup>10</sup> Ioninestekäsittelyn (uutto) on havaittu nopeuttavan lignoselluloosa-materiaalin entsyymihydrolyysia ja parantavan siitä saatavien sokereiden saantoa verrattuna höyryesikäsittelyyn materiaaliin.<sup>11</sup> Näiden lisäksi on monia muitakin käyttökelpoisia esikäsittelymenetelmiä biomassan rakenteen rikkomiseksi.<sup>12</sup>

#### **4.1.1. Ylikriittiset nesteet**

Ylikriittisten nesteiden (Supercritical fluids, SCF) avulla voidaan hajottaa biomassaa. Ylikriittiset nesteet ovat yhdisteitä, jotka tietyn lämpötilan ja paineen yläpuolella eivät ole nestemäisessä eivätkä kaasumaisessa olomuodon välissä, vaan ns. ylikriittisenä nesteinä. Ylikriittisinä nesteinä käytetään tavallisesti vettä tai hiilidioksidia. Vedellä ylikriittisessä pisteessä lämpötila on 371 °C ja paine 220 bar. Ylikriittinen vesi hajottaa biomassan selluloosan nopeasti sokereiksi ja seokseksi orgaanisia öljyjä, happoja, alkoholeja ja metaania. Ylikriittisessä pisteessä  $H^+$  ja  $OH^-$  erottuvat vedestä ja liuottavat biomassaa hajottamalla selluloosan ja hemiselluloosan sidoksia pieniksi sokerimolekyyleiksi.<sup>13</sup>

## 5. Alkoholien valmistaminen termokemiallisilla menetelmillä

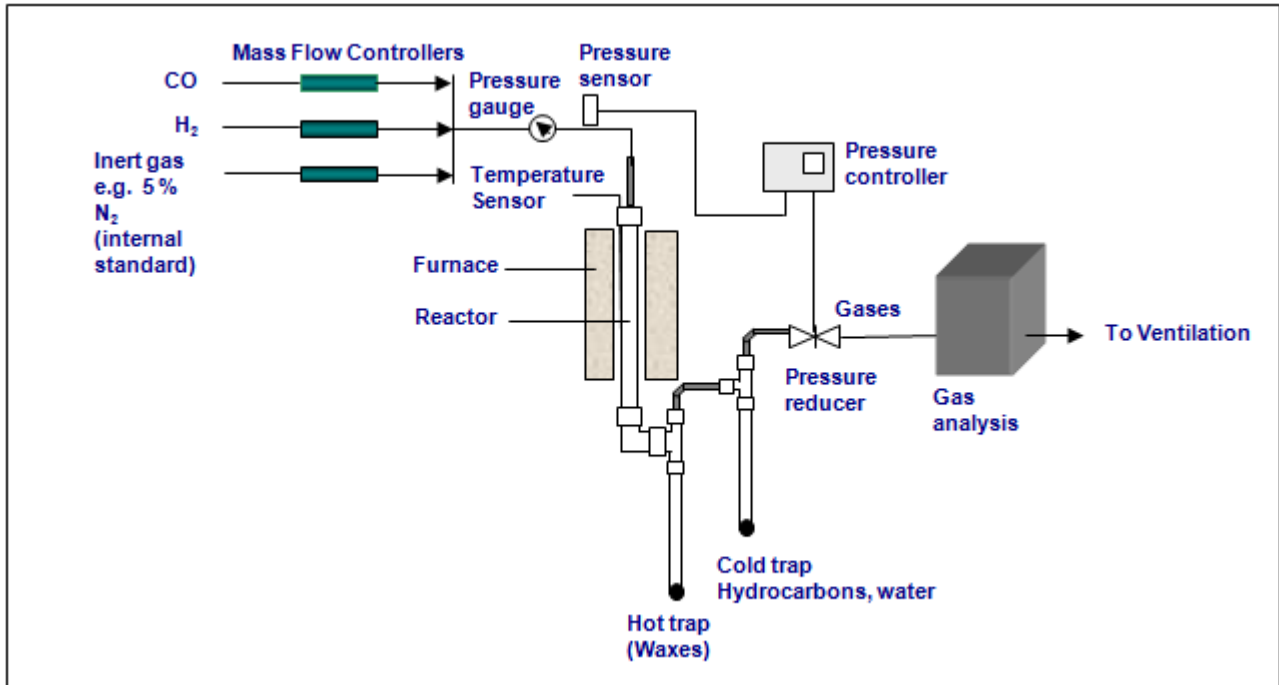
Termokemiallisilla menetelmillä tarkoitetaan biomassan termistä hajottamista synteetikaasuksi ja sen kemiallista jatkokäsittelyä erilaisiksi kemikaaleiksi. Nykyisin tutkitaan ensisijaisesti kolmea erilaista menetelmää valmistaa nestemäisiä alkoholipolttoaineita synteetikaasusta. Nämä ovat Fischer-Tropsch-synteesi, metanolisynteesi ja seosalkoholisynteesi.

### 1.10. Fischer-Tropsch-synteesi

Fischer-Tropsch-synteesi (FTS) on heterogeeninen pintakatalyyttinen polymerointiprosessi, missä reagoivana faasina toimii kaasufaasi (CO, H<sub>2</sub>). Fischer-Tropsch-reaktorissa kaasufaasi adsorboituu kiinteän katalyytin pintaan, missä hiilimonoksidin hydrogenaatio muodostaa CH<sub>2</sub>-monomeereja, jotka reagoivat edelleen muodostaen eripituisia ja funktionaalisia hiilivetyjä. Synteetikaasu (H<sub>2</sub>/CO) voidaan muuttaa rauta- tai kobolttikatalyytin avulla nestemäisiksi hiilivedyiksi korkeassa paineessa (10–50 bar) ja lämpötilassa (200–350 °C). Menetelmällä saadaan hiilivetyjä metaanista aina pitkäketjuisiin vahoihin. Fischer-Tropsch-synteesin päätuotteet ovat eripituisia alkaaneja sekä alkeeneja. Sivutuotteina saadaan oksygenaatteja eli happea sisältäviä hiilivetyjä, kuten alkoholeja, ketoneja, aldehydejä sekä karboksyylihappoja. Lopputuotetjakaumaan vaikuttavia seikkoja ovat muun muassa katalyytin valinta (selektiivisyys, aktiivisuus), synteetikaasun laatu, lämpötila, paine ja kaasun virtaus.<sup>14,15</sup> Sivutuotteina saatavien alkoholien saantojen parantaminen/maksimointi vaatii selektiivisten katalyyttien sekä reaktio-olosuhteiden kehittämistä. Katalyyttien selektiivisyyttä alkoholituotteita kohtaan voidaan parantaa kehittämällä katalyyttejä, joilla on mahdollisimman pieni hydrogenaatioaktiivisuus.

Kuvassa 2 on esitetty Kokkolan yliopistokeskus Chydeniuksessa olevan laboratoriomittakaavan FT-laitteiston kaaviokuva. Reaktiot tapahtuvat putkimaisessa ns. kiintopatjareaktorissa (fixed-bed reactor), joka on lämmitettävä ja paineistettava reaktori. Se on sijoitettu uunin sisälle. Reaktoriin johdetaan synteetikaasua, joka reagoi katalyytin avustuksella muodostaen erilaisia hiilivetyjä. Reaktiotuotteet kulkeutuvat kaasuvirran mukana reaktorista ulos, josta ne voidaan kerätä talteen. Pitkäketjuiset vahamaiset hiilivedyt kerääntyvät kuimaloukkuun ja vastaavasti kylmäloukkuun

kerääntyvät lyhyempiketjuiset helposti haihtuvat hiilivedyt. Kaasumaiset tuotteet kulkeutuvat kaasukromatografiin, jossa kaasun koostumus analysoidaan.

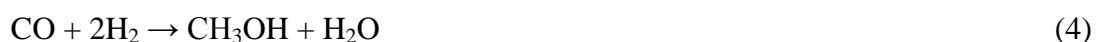


Kuva 2. Kaaviokuva Kokkolan yliopistokeskus Chydeniuksen Fischer-Tropsch-laitteistosta.

### 1.11. Metanolisynteesi

Metanoli valmistetaan nykyisin tavallisesti maakaasusta saadusta synteetikaasusta. Myös biomassaperäistä synteetikaasua voidaan käyttää, mutta tyypillisesti biomassasta peräisin olevan synteetikaasun vetypitoisuutta on lisättävä esimerkiksi höyryreformoinnin ja vesikaasun siirtoreaktion avulla. Sopiva  $H_2/CO$ -moolisuhde metanolisynteesiin on  $> 2$ .<sup>16</sup>

Metanolisynteesi on kahden eksotermisen reaktion yhdistelmä: vesikaasun siirtoreaktio (2) ja hiilidioksidin hydrogenaatio metanoliksi (3). Kokonaisreaktio on esitetty yhtälössä 4.



Metanolisynteesi tapahtuu parhaiten matalassa lämpötilassa ja korkeassa paineessa (220 – 300 °C, 50 – 100 bar). Tavallisesti reaktiossa käytetään Cu/ZnO –pohjaisia katalyyttejä.<sup>17</sup>

## 1.12. Seosalkoholisynteesi

Seosalkoholisynteesissä (Mixed Alcohol Synthesis, MAS tai Higher Alcohol Synthesis, HAS) synteesikaasusta voidaan valmistaa katalyytin avulla korkeampia seosalkoholeja (C<sub>2+</sub> alkoholit). Menetelmä muistuttaa Fischer-Tropsch- ja metanolisynteesiä. MAS-prosessi on menetelmä, jossa synteesikaasu reagoi paineistetussa reaktorissa korkeassa lämpötilassa muodostaen erilaisia alkoholeja. MAS:ssa pääreaktio on alkoholin muodostusreaktio (5). Sivureaktioita ovat hiilivetyjen muodostusreaktio (6) sekä vesikaasun siirtoreaktio (2).<sup>18</sup>



Alkoholeja syntyy, kun CO sitoutuu metallikatalyytin pintaan muodostaen asyyli-välituotteen, joka reagoi edelleen vedyn kanssa (hydrogenaatio) katalyytin pinnalla muodostaen alkoholimolekyylin. Ketju voi edelleen kasvaa ja muodostaa raskaampia alkoholeja. Tuotteet riippuvat käytetystä katalyytistä ja reaktio-olosuhteista.<sup>18</sup>

MAS-synteesissä käytettävät heterogeeniset katalyytit voidaan jakaa karkeasti jalometalli-pohjaisiin tai ei-jalometallipohjaisiin katalyytteihin. Jalometallipohjaiset katalyytit tuottavat pääasiassa etanolia ja koostuvat yleensä Rh-, Ru- tai Re-metallista ja tukiaineesta esim. SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, MgO, jne.<sup>18</sup> Jalometallipohjaisten katalyyttien käyttöä teollisuusmittakaavassa rajoittaa niiden korkea hinta. Tavallisimmat katalyytit ovat ei-jalometallikatalyyttejä, jotka on muokattu MAS-prosessiin metanoli- ja Fischer-Tropsch- sekä alkalimolybdeenikatalyyteistä (ADM). Yhteistä näille katalyyteille on, että ne sisältävät alkalimetallia. Katalyytit voidaan jakaa neljään ryhmään:<sup>19</sup>

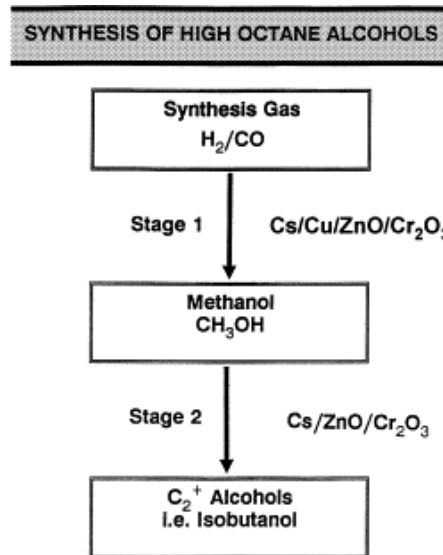
1. Alkali + ZnO/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Modifioitu metanolisynteesikatalyytti, korkea lämpötila/paine)
2. Alkali + Cu/ZnO tai Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Modifioitu metanolisynteesikatalyytti, matala lämpötila/paine)

3. Alkali + CuO/CoO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Mofifoidu FT-synteesikatalyytti)

4. Alkali + sulfidi, pääasiassa MoS<sub>2</sub>

Ryhmien 1 ja 2 katalyytit ovat metanolisynteesistä modifioituja katalyyttejä. Ryhmän 1 katalyytit ovat suunniteltu korkeassa lämpötilassa ja paineessa (300–425 °C; 12,5–30 bar) tapahtuviin reaktioihin. Prosessit tuottavat pääasiassa haaroittuneita primäärisiä alkoholeja. Kuparia sisältävät ryhmän 2 katalyytit toimivat prosesseissa, missä paine ja lämpötila ovat alhaisemmat (275–310 °C; 5–10 bar), antaen päätuotteeksi primäärisiä alkoholeja. Korkeammissa lämpötiloissa tapahtuu Cu-katalyytin sintrautuminen. FT-synteesikatalyytit (3) tuottavat prosessissa päätuotteena suoraketjuisia alkoholeja (260–340 °C; 6–20 bar). Prosessit, joissa katalyyttinä on alkali/MoS<sub>2</sub> tuottavat myös lineaarisia alkoholeja samankaltaisissa olosuhteissa (260–350 °C; 3–17,5 bar). Prosesseissa voidaan käyttää synteesikaasua, jonka H<sub>2</sub>/CO-moolisuhde on noin 1.<sup>19</sup>

MAS-prosessien kaupallistamista rajoittavat kuitenkin vielä tällä hetkellä katalyyttien suhteellisen alhainen aktiivisuus ja riittämätön selektiivisyys haluttuja tuotteita kohtaan, ankarat reaktioolosuhteet, heikko tuotejakauma sekä tuotteiden vaikea erotettavuus. Keskeisin tutkimuskohde onkin valmistaa entistä parempia katalyyttejä, jotka pystyvät selektiivisesti tuottamaan korkeampia alkoholeja riittävän suurella saannolla.<sup>18,19</sup> Mahdollisia MAS-prosessin parannuskeinoja voisivat olla lisäksi esimerkiksi pienempien alkoholien lisääminen synteesikaasuun, katalyyttipetien sijoittaminen peräkkäin prosessissa tai erilaisten reaktorien käyttö. Esimerkkinä kuvassa 3 on esitetty kaksivaiheinen katalyyttinen synteesi, jonka avulla synteesikaasun konversiota raskaammiksi alkoholeiksi saadaan kasvatettua (Kuva 3). Siinä ensimmäisessä vaiheessa syntyvä metanoli muutetaan katalyytin avulla raskaammiksi alkoholeiksi. Katalyytit ovat samassa reaktorissa, mutta eri lämpötiloissa. Menetelmä soveltuu isobutanolin valmistamiseksi.<sup>20</sup>



Kuva 3. Kaksivaiheinen katalyyttinen reitti synteetikaasun muuttamisesta raskaammiksi alkoholeiksi.<sup>20</sup>

## 6. Alkoolien valmistaminen biologisilla menetelmillä

Tavallinen esimerkki fermentointireaktiosta on etanolin valmistaminen. Fermentointi eli käyminen on biologinen menetelmä, jossa anaerobiset mikrobit muuntavat sokereita entsyymikatalysoiduissa reaktioissa alkoholeiksi. Alkoholeja voidaan valmistaa biomassasta hajottamalla biomassaa ensin sokereiksi ja sen jälkeen eli käymisprosessin avulla alkoholeiksi. Toinen fermentointireitti käyttää lähtöaineena synteetikaasua, joka mikrobien avulla muutetaan alkoholeiksi.

### 1.13. Biomassan fermentointi

*Etanolia* voidaan tuottaa sokeri- ja tärkkelyskasveista, kuten maissista ja viljasta fermentoinnin avulla. Etanolin tuotanto ruokabiomassasta on kuitenkin kyseenalaista. Lignoselluloosapohjainen etanoli-fermentointi-prosessi voi olla keino kohti halvempaa ja tehokkaampaa etanolin tuottoa. Halpa ja tehokas tekniikka on kuitenkin vielä kehitteillä, sillä lignoselluloosan hajottaminen sokereiksi on paljon haastavampaa kuin sokeri- ja tärkkelyskasvimassan. Massa täytyy ensin esikäsitellä ja sen jälkeen hajottaa happo- ja/tai entsyymihydrolyysin avulla sokereiksi.

Happokäsittely on kallista ja saastuttavaa, ja entsyymikäsittely kallista. Ylikriittiset nesteet voivat olla vaihtoehtoinen halpa ja nopea menetelmä muuttaa lignoselluloosat sokereiksi, jonka jälkeen ne voidaan fermentoida alkoholeiksi.<sup>13,21</sup> Etanolia tuotetaan fermentointiprosessissa yleensä hapettomissa oloissa, hiivojen (tai bakteerien) avulla. *Saccharomyces cerevisiae* eli tavallinen leivontahiiva on lupaavin mikro-organismi etanolin teollisessa tuotannossa.<sup>22</sup>

Viime aikoina kiinnostus *butanolin* käyttämiseen polttoaineena bensiinin korvaajana on lisääntynyt. Butanolia voidaan tuottaa hapettomissa oloissa bakteerien (*Clostridium acetobutylicum*) avulla asetonibutanoli-etanoli -prosessilla (ABE).<sup>1</sup> Yleisin biobutanolin valmistus prosessi onkin ABE-fermentointi. Fermentointi tapahtuu kahdessa vaiheessa ensin muuntamalla biomassa etikkahappoksi ja sitten voihapoksi ja sen jälkeen asetoniksi ja butanoliksi. Fermentoijina käytetään pääasiassa *Clostridium*-suvun bakteereita, jotka reagoivat hapettomissa olosuhteissa. Fermentointi bakteerien avulla on kuitenkin haastavaa ja vaihtoehtoisia/parannusmenetelmiä fermentointiin kehitetään, kuten esim. adsorptio, ioniset nesteet, neste-neste-uutto, ylikriittiset nesteet, jne.<sup>2</sup>

MixAlco<sup>TM</sup>-prosessi<sup>23</sup> on patentoitu menetelmä, jolla voidaan muuntaa mikä tahansa biohajoava materiaali fermentoinnin kautta seosalkoholipolttoaineiksi. Raaka-aineena voidaan käyttää esimerkiksi yhdyskuntajätteitä, teollisuuden biolietteitä ja selluloosapohjaista biomassaa. Prosessissa biomassa käsitellään ensin kalkilla ja fermentoidaan mikro-organismien avulla karboksylihapoksi ja edelleen neutraloinnin avulla karboksylaattisuoloiksi. Suolat muutetaan asetonin tai etikkahapon avulla primäärisiksi tai sekundäärisiksi alkoholeiksi. Prosessi soveltuu hyvin monenlaisille raaka-aineille eikä kalliita entsyymejä tarvita. Fermentointia ei tarvitse myöskään suorittaa steriileissä olosuhteissa.<sup>24</sup>

## 1.14. Synteesikaasun fermentointi

Koska lignoselluloosaperäisen materiaalin biokemiallinen esikäsittely fermentointiin ja polttoaineiksi on vaativaa ja kallista, houkutteleva vaihtoehto on synteesikaasun fermentointi polttoaineiksi. Monet mikro-organismit voivat käyttää synteesikaasua hiilen ja energian lähteenä ja tuottaa siitä muun muassa etanolia ja butanolia. Menetelmällä on monia etuja myös verrattuna metallikatalyyttiseen synteisiin, kuten biokatalyyttien spesifisyys, alhaisemmat energiakustannukset, parempi vastustuskyky katalyytin myrkyttymiselle ja riippumattomuus

synteesikaasun  $H_2/CO$  -suhteesta.<sup>25</sup> Menetelmällä saadaan hyödynnettyä myös lignoselluloosapohjaisten raaka-aineiden ligniini, joka muilla menetelmillä on hyvin ongelmallista hyödyntää.

## 7. Yhteenveto

Biomassa on hyvin monimuotoinen uusiutuva luonnonvara. Ainoana uusiutuvana vaihtoehtona biomassan käyttö energiantuotannossa tulee kasvamaan entistä voimakkaammin. Biomassaa voidaan lämmön- ja sähköntuotannon lisäksi käyttää raaka-aineena jalostettaessa moderneja synteettisiä nestemäisiä liikennepolttoaineita sekä erilaisia teollisuuskemikaaleja. Teollisuuden sivuvirroista syntyvä jäte muodostaa merkittävän biomassan lähteen. Syntyvien sivuvirtojen arvoa voidaan kasvattaa konvertoimalla jätteet arvokkaimmiksi kemikaaleiksi polttamisen sijaan. Eräs potentiaalinen keino hyödyntää sivuvirroista saatavaa biomassaa on hajottaa se termisesti synteesikaasuksi, josta voidaan katalyyttisen prosessin avulla tuottaa nestemäisiä polttoaineita tai teollisuuskemikaaleja.

Erilaiset alkoholit soveltuvat käytettäväksi suoraan polttomoottoreissa tai lisäaineina nostamaan polttoaineiden oktaanilukua. Etanolin valmistus on ollut tunnettua jo vuosituhansia ja sitä valmistetaan myös polttoaineeksi. Metanoli on toinen tavallinen alkoholi, mutta etanolia myrkyllisempi ja huonommin nykyisiin polttomoottoreihin soveltuva. Viime aikoina kiinnostus butanolin käyttämiseen polttoaineena on lisääntynyt. Butanoli soveltuu etanolia paremmin sekoitettavaksi bensiinin kanssa. Butanolin energiasisältö on bensiinin luokkaa ja sillä on muita käytön kannalta edullisia ominaisuuksia, kuten alhainen vesiliukoisuus ja puhtaampi palaminen. Lisäksi se höyrystyy bensiiniä tai etanolia vähemmän, mikä tekee siitä turvallisemman käyttää. Butanoli ei ole myöskään yhtä syövyttävää kuin etanoli, ja soveltuu suoraan käytettäväksi jakeluverkoissa. Butanolia pidetäänkin tällä hetkellä potentiaalisimpana vaihtoehtona korvaamaan bensiini polttoaineena tulevaisuudessa.

Alkoholit valmistetaan tavallisesti fermentoimalla mikrobien avustuksella. Fermentoinnissa mikrobit hajottavat sokereita, jolloin lopputuotteina saadaan alkoholeja, tyypillisesti etanolia. Mikrobit voivat käyttää raaka-aineena myös synteesikaasua. Alkoholeja voidaan valmistaa myös termokemiallisten menetelmien avulla. Synteesikaasun konvertoiminen nestemäisiksi alkoholeiksi

on potentiaalinen menetelmä valmistaa moderneja synteettisiä polttoaineita. Alkoholien valmistukseen soveltuvat katalyyttiset menetelmät ovat Fischer-Tropsch-synteesi, metanolisynteesi ja seosalkoholisynteesi.

Jotta toisen sukupolven alkoholipolttoaineiden valmistaminen saadaan taloudellisesti kannattavaksi, on paljon tutkimustyötä vielä tehtävä. Eräs tärkeimmistä tavoitteista on selektiivisten katalyyttien valmistaminen termo-kemiallisiin valmistusmenetelmiin. Tällä hetkellä katalyyttien aktiivisuus ja selektiivisyys eivät ole sillä tasolla, että kaupallistaminen voitaisiin aloittaa.

## 8. Kirjallisuusviitteet

1. Minteer S., (Ed.), *Alcoholic Fuels*. CRC Press, Boca Raton, USA, 2006.
2. Nigam P.S., Singh A., Production of liquid biofuels from renewable resources, *Prog. Energy Combust. Sci.* **37**, s. 52-68, 2011.
3. Pagliaro M., Rossi M., (Eds.), *The Future of Glycerol: New Uses of a Versatile Raw Materials*. RSC Publishing, Cambridge, UK, 2008.
4. Knoef H.A.M., (Ed.), *Handbook Biomass Gasification*, BTG biomass technology group BV, Enschede, 2005.
5. Anonymous. *Review of Technologies for Gasification of Biomass and Wastes*, NNFCC project 09/008, 2009.
6. Behr A., Eilting J., Irawadi K., Leschinski J., Lindner F., Improved utilization of renewable resources: New important derivatives of glycerol. *Green Chem.* **10**, s.13-30, 2008.
7. Soares R.R., Simonetti D.A., Dumesic J.A., Glycerol as a Source for Fuels and Chemicals by Low-Temperature Catalytic Processing, *Angew. Chem. Int. Ed.* **45**, s. 3982-3985, 2006.
8. Kersten S.R.A., Potic B., Prins W., Van Swaaij, W.P.M., Gasification of Model Compounds and Wood in Hot Compressed Water, *Ind. Eng. Chem. Res.* **45**, s. 4169-4177, 2006.
9. Galbe M., Zacchi G., A review of the production of ethanol from softwood, *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **59**, s. 618-628, 2002.
10. Mosier N., Wyman C., Dale B., Elander R., Lee Y.Y., Holtzapple M., Ladisch M., Features of promising technologies for pretreatment of lignocellulosic biomass, *Bioresour. Technol.* **96**, s. 673-686, 2005.
11. Zhu S., Use of ionic liquids for the efficient utilization of lignocellulosic materials, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **83**, s. 777-779, 2008.
12. Taherzadeh M., Karimi K., Pretreatment of Lignocellulosic Wastes to Improve Ethanol and Biogas Production: A Review, *Int. J. Mol. Sci.* **9**, s. 1621-1651, (2008).
13. Naik S.N., Goud V.V., Rout P.K., Dalai A.K., Production of first and second generation biofuels: A comprehensive review, *Renewable Sustainable Energy Rev.* **14**, s. 578-597, 2010.
14. Dry M.E., Present and future applications of the Fischer-Tropsch process, *Appl. Catal. A.* **276**, s. 1-3, 2004.
15. Dry M.E., The Fischer-Tropsch process: 1950-2000, *Catal Today* **71**, s. 227-241, 2002.

16. Balat M., Balat M., Kırtay E., Balat H., Main routes for the thermo-conversion of biomass into fuels and chemicals. Part 2: Gasification systems, *Energy Convers. Manage.* **50**, s. 3158-3168, 2009.
17. Huber G.W., Iborra S., Corma A., Synthesis of Transportation Fuels from Biomass: Chemistry, Catalysts, and Engineering, *Chem. Rev.* **106**, s. 4044-4098, 2006.
18. Fang K., Li D., Lin M., Xiang M., Wei W., Sun Y., A short review of heterogeneous catalytic process for mixed alcohols synthesis via syngas, *Catal. Today* **147**, s. 133-138, 2009.
19. Spath P.L., Dayton D.C., *Preliminary Screening - Technical and Economic Assessment of Synthesis Gas to Fuels and Chemicals with Emphasis on the Potential for Biomass-Derived Syngas*, NREL/TP-510-34929, 2003.
20. Herman R.G., Advances in catalytic synthesis and utilization of higher alcohols, *Catal. Today* **55**, s. 233-245, 2000.
21. Faaij A.P.C., Bio-energy in Europe: changing technology choices, *Energy Policy* **34**, s. 322-342, 2006.
22. Hahn-Hägerdal B., Karhumaa K., Fonseca C., Spencer-Martins I., Gorwa-Grauslund M., Towards industrial pentose-fermenting yeast strains, *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **74**, s. 937-953, 2007.
23. MixAlco Technology, [http://www.terrabon.com/mixalco\\_technology.html](http://www.terrabon.com/mixalco_technology.html), 20.7.2010.
24. Forrest A.K., Sierra R., Holtzapple M.T., Suitability of pineapple, Aloe vera, molasses, glycerol, and office paper as substrates in the MixAlco process™, *Biomass Bioenergy* **34**, s. 1195-1200, 2010.
25. Henstra A.M., Sipma J., Rinzema A., Stams A.J., Microbiology of synthesis gas fermentation for biofuel production, *Curr. Opin. Biotechnol.* **18**, s. 200-206, 2007.