



VAASAN AMMATTIKORKEAKOULU
UNIVERSITY OF APPLIED SCIENCES

Elias Hurskainen

SELLUTEOLLISUUS JA MÄNTYÖLJYN JALOSTUS POLTTOAINEEKSI

Tekniikka
2021

VAASAN AMMATTIKORKEAKOULU
Energia- ja ympäristötekniikka

Tekijä	Elias Hurskainen
Opinnäytetyön nimi	Selluteollisuus ja mäntyöljyn jalostus polttoaineeksi
Vuosi	2021
Kieli	Suomi
Sivumäärä	27 + 2 liitettä
Ohjaaja	Riitta Niemelä

Tässä opinnäytetyössä tutkitaan selluntuotannosta syntyvän mäntyöljyn jalostusta biopolttoaineeksi. Työn tarkoituksena on selvittää mäntyöljyn syntyminen selluntuotannossa, tutkia mäntyöljyn ominaisuuksia sekä tarkastella vetykäsittelymenetelmää.

Opinnäytetyössä tarkastellaan mäntyöljyn jalostamista tutkimusten ja kirjallisuuden avulla sekä biojalostamon konseptia. Tutkimuksessa kerrotaan vetykäsittelyn perusteita ja kuvataan tarkemmin UPM:n käyttämää vetykäsittelymenetelmää.

Tutkimuksessa havaitaan, että mäntyöljyn jalostaminen polttoaineeksi monimutkainen prosessi. Mäntyöljyllä on paljon jalostusarvoa polttoaineeksi, koska se on selluteollisuuden sivutuote ja sen hiilijalanjälki pienempi verrattuna fossiilista raaka-aineista ja kasviöljyistä valmistettujen polttoaineiden.

Avainsanat Selluteollisuus, mäntyöljy, vetykäsittely, biojalostamo

ABSTRACT

Author	Elias Hurskainen
Title	Pulp industry and processing of tall oil into fuel
Year	2021
Language	Finnish
Pages	27 + 2 Appendices
Name of Supervisor	Riitta Niemelä

This thesis investigates the refining of tall oil from pulp production into biofuel. The purpose of this work is to determine the formation of tall oil in pulp production, to study the properties of tall oil and to examine the hydrotreating method.

The thesis examines the refining of tall oil through research and literature, as well as the concept of a biorefinery. The study explains the basics of hydrotreating and describes in more detail the hydrotreating method used by UPM.

The conclusion of the thesis is that the processing of tall oil into fuel is a complex process. Tall oil has a great refining value as a fuel because it is a by-product of the pulp industry and its carbon footprint is smaller compared to fuels made from fossil raw materials and vegetable oils.

Keywords Pulp industry, tall oil, hydrotreating, biorefinery

SISÄLLYS

TIIVISTELMÄ

ABSTRACT

1	JOHDANTO.....	7
2	SELLUTEOLLISUUS JA SIVUTUOTTEET.....	8
	2.1 Sulfaattimenetelmä	9
	2.2 Kemikaalikierto	10
	2.3 Sivutuotteena mäntyöljyä.....	11
3	MÄNTYÖLJY	13
	3.1 Rasvahapot.....	14
	3.2 Hartsihapot	14
	3.3 Neutraalit komponentit	15
	3.4 Raakamäntyöljyn jalostus	15
	3.5 Vetykäsittely	16
	3.6 UPM Vetykäsittely menetelmä	19
4	BIOJALOSTAMOT SELLUTEOLLISUUDESSA	22
	4.1 Jalostamo konsepti	22
	4.2 Mäntyöljy biojalostamon raaka-aineena	23
	4.3 Bioöljyn potentiaali	24
5	JOHTOPÄÄTÖKSET JA POHDINTA	25
	LÄHTEET	26
	LIITTEET	28

KUVIO- JA TAULUKKOLUETTELO

Kuva 1. Sellun tuotanto suomessa. /4/.....	8
Kuva 2. Sulfaattimenetelmän prosessi. /8/	10
Kuva 3. Kemikaalien talteenoton vaiheet. /10/.....	11
Kuva 4. Mäntyöljyn synty prosessi. /12/	12
Kuva 5. Mäntyöljyn tärkeimmät rasvahapot. /13/	14
Kuva 6. Mäntyöljyn tärkeimmät hartsihapot. /13/	15
Kuva 7. Mäntyöljyn tärkeimmät sterolit. /13/.....	15
Kuva 8. Raakamäntyöljyn käsittely, johdetut tuotteet ja niiden käyttö. /11/.....	16
Kuva 9. Yksinkertaistettu prosessikaavio kaksivaiheiselle vetykäsittelylle. /18/ .	17
Kuva 10. Kaksoissidosten hydraus. /16/	18
Kuva 11. Hapen poisto reaktio. /16/	18
Kuva 12. UPM Vetykäsittely prosessi. /19/	19
Kuva 13. Puupohjaista raaka-ainetta käyttävät biojalostamot. /4/	23
Taulukko 1. Raakamäntyöljyn koostumus maantieteellisesti. /13/	13
Taulukko 2. Mäntyöljyn fyysiset ominaisuudet. /13/	13
Taulukko 3. Vetykäsittelyn parametrit. /20/	20
Taulukko 4. Vetykäsittelyn tulokset raakamäntyöljystä. /20/.....	21
Taulukko 5. Sellutehtaan biojalostamon rakentamiseen vaikuttavat tekijät. /21/	22

LIITELUETTELO

LIITE 1. Mäntyöljyn muokkausta koskevat tutkimukset.

LIITE 2. Mäntyöljyn muokkausta koskevat tutkimukset.

1 JOHDANTO

Tässä opinnäytetyössä käsitellään selluteollisuutta ja sen mahdollisuuksia tuottaa puuperäistä polttoainetta teollisuuden sivuvirtana. Sivutuotteista tärkeimmän mäntyöljyn ominaisuuksia ja asemaa uusiutuvana energianlähteenä. Tarkastelun kohteena on myös sen soveltuvuus biopolttoaineen tuotannossa biojalostamossa.

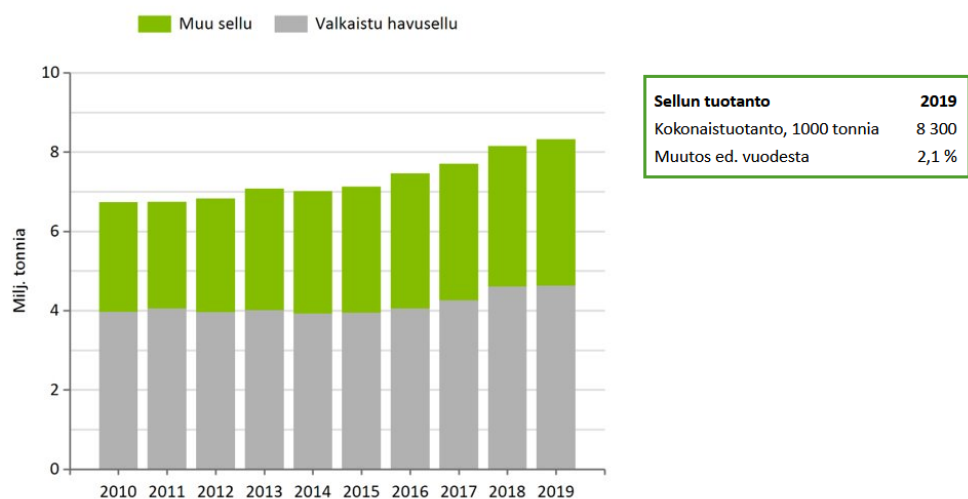
Puusta peräisin olevien aineiden jalostaminen polttoaineeksi on ajankohtainen tutkimuksen kohde. Tällä hetkellä puuteollisuudessa hyödynnetään biojalostamoita, joilla hyödynnetään teollisuuden tähteet kestäväksi energiaksi, kuten biopolttoaineeksi. Suomelle olisi tärkeää luoda omavarainen bioöljytuotanto. Suomen siirtyminen puuperäisiin biopolttoaineisiin mahdollistaisi vähemmän riippuvuuden öljyriippuvuudesta, jonka varassa Suomen tieliikenne toimii.

Tutkimuksen aineisto pohjautuu pääosin kirjallisuus tietoon ja tutkimuksiin mäntyöljyn vetykäsittelystä. Tarkastelussa tärkeimpänä on UPM:n käyttämä vetykäsittelymenetelmä, ja kuinka mäntyöljy soveltuu dieselpolttoaineeksi.

2 SELLUTEOLLISUUS JA SIVUTUOTTEET

Metsävaroja on teollisesti jalostettu sahatavaraksi ja paperituotteiksi 1800-luvun lopulta lähtöisin. Selluteollisuus on raakapuun jalostamista puukuiduista koostuvaksi kuitumateriaaliksi. Suomen metsäteollisuus käytti raakapuuta vuonna 2020 67,0 miljoonan kuutiometrin edestä, ja selluteollisuus siitä lähes puolet. Suomessa tuotettiin sellua noin 8 300 tonnia vuonna 2019. /1, 2, 3/

SELLUN TUOTANTO SUOMESSA



LÄHDE: Metsäteollisuus ry
6.2.2020



Kuva 1. Sellun tuotanto Suomessa. /4/

Metsä- ja energiateollisuudessa pystytään hyödyntämään puunjalostuksesta syntyvät sivuvirrat. Esimerkkinä tämän hetken sellutehtaat toimivat integroituina tuotantolaitoksina, joissa sellun tuottamisen rinnalla syntyviä jatkeita ohjataan kemikaalien tai energiantuotantoon. Puunjalostuksesta jääneitä sivuvirtoja pystytään hyödyntämään nykyisen tekniikan avulla myös biomassan ja puun uuteaineiden

avulla biopolttoaineiden valmistuksessa. Metsäteollisuudesta syntyviä sivutuotteita ja erilaisia puujätteitä käytettiin 26,2 miljoona kuutiometriä vuonna 2019. /1. 5/

2.1 Sulfaattimenetelmä

Sellun valmistus perustuu sulfaattimenetelmään (kraft pulp), joka on sellunvalmistuksessa ympäri maailmaa käytetyin menetelmä. Sellun valmistuksessa raakapuu kuoritaan ja haketetaan, jolla tehostetaan sellun keittymistä valkolipeä kemikaaliseoksessa. Puuhake keitetään natriumhydroksidi – ja sulfidiliuoksessa eli valkolipeän vaikuttavissa kemikaaleissa. Tällöin puun sidosaine eli ligniini pilkkoutuu ja saadaan sellukuitua. Puuaineksesta on irronnut prosessin aikana noin puolet. Lopuksi sellu pestään ja valkaistaan. Sulfaattimenetelmässä tuotetaan valkaistua sellua, jossa pystytään hyödyntämään mustalipeää kemikaalien ja energian takaisin- saamiseksi (Kuva 3). /6, 7, 8, 9/

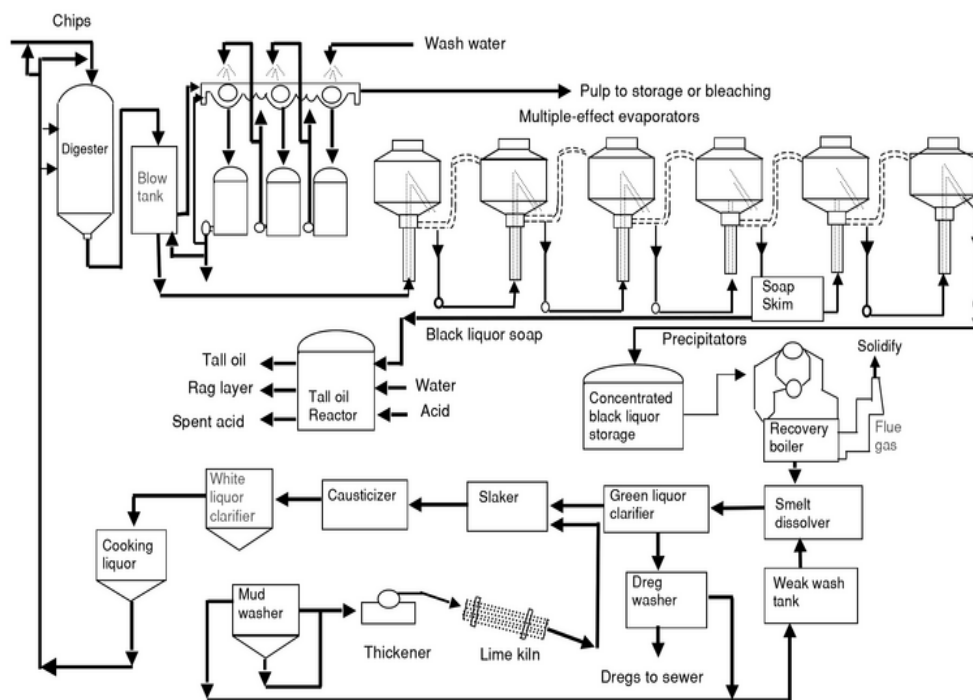


Figure 2.6 The kraft pulping process and the chemical and energy recovery cycle. Based on Smook (1992b).

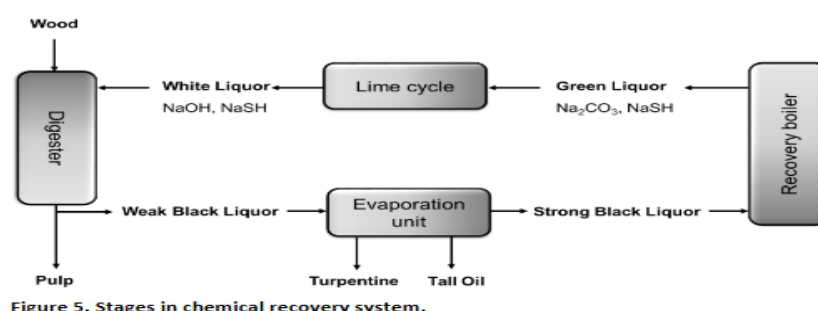
Kuva 2. Sulfaattisellun valmistusprosessi ja kemikaalien talteenottosysteemi. /8/

2.2 Kemikaalikierto

Sellunvalmistusprosessin jälkeen jää valkolipeän vaikutuksessa liuennutta puumateriaalia ja keittokemikaaleja. Tätä seosta kutsutaan mustalipeäksi. /9/ Mustalipeää hyödynnetään sellunvalmistusprosessin tarvittavan energian tuottamiseen. Mustalipeän hyödyntäminen on välttämätön toimenpide sulfaattisellun tuotannossa, jossa mustalipeän eri kemiallisia koostumuksia kierrätetään takaisin valkolipeäksi kolmivaiheisella menetelmällä:

1. Mustalipeän väkevöittäminen haihuttamossa, jossa alkuperäisen mustalipeän kuiva-ainepitoisuutta nostetaan 15–18 prosentista 60–80 prosenttiin, tässä vaiheessa syntyy arvokkaita sivutuotteita mäntyöljyä ja tärpättiä.

2. Toisessa vaiheessa väkevöitynyt mustalipeä poltetaan soodakattilassa, jonka sulat yhdisteet natriumkarbonaatti ja natriumsulfidi muodostuvat veteen liukenevaksi tuotteeksi muodostaen viherlipeää.
3. Viimeisessä vaiheessa soodakattilan syntyvästä sulasta liuotettu viherlipeä muutetaan valkolipeäksi kalkkia apua käyttäen ja kemikaalit saatetaan uuteen kiertoon. /10/



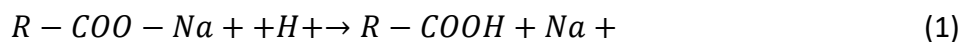
Kuva 3. Kemikaalien talteenoton vaiheet. /10/

2.3 Sivutuotteena mäntyöljyä

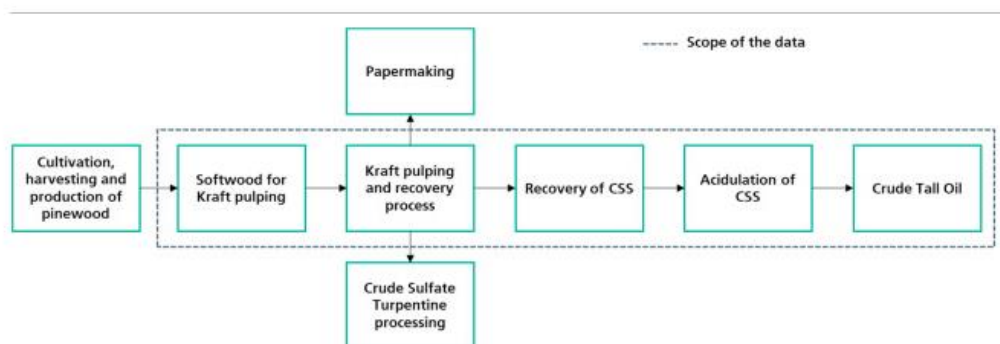
Mäntyöljyn tuotanto on tyypillisesti liitettyä kemikaalien talteenottosysteemiin sulfaattimenetelmässä sellun valmistusprosessissa. Tässä tapauksessa haihduttamossa syntyvän suovan käsittelyyn. Suopa on materiaali, josta raakamäntyöljy tuotetaan. /10/

Erittäin korkea emäksinen ympäristö sulfaattimenetelmässä johtaa mäntyöljyrasva- ja hartsihappojen liukoisten natriumsuolojen muodostumiseen suovaksi mustalipeään. Mustalipeän väkevyys on yleensä 15 % (w/w), jolloin suopa pysyy liuenneena. Kun väkevöityminen lisääntyy osa suovasta on liukenematonta, ja nousee mustalipeän pinnalle, mistä se pystytään kuorimaan ja hyödyntämään. Yleensä suopa saadaan parhaiten hyödynnettyä mustalipeän kuiva-ainepitoisuuden saavuttaessa 30 %. /10, 11/

Raakamäntyöljy (CTO) tuotetaan käsittelemällä kuorittu suopa vahvalla hapolla, joka on yleensä 90–95 % rikkihappoa. Rasva- ja hartsihappojen natriumsuola muutetaan niiden vastaaviksi vapaiksi karboksyylihappojen muotoihin, jota kuvataan seuraavalla kaavalla:



Kyseinen reaktio on suovan hapotus, johon kuuluu suovan keittäminen kiehumispisteeseen ja lisäämällä rikkihappoa. Reaktiossa muodostunut raakamäntyöljy on kevyin komponentti ja kerääntyy keittimen yläosaan. Raakamäntyöljy pumpataan ulos ja siirretään sen jatkokäsittelyyn. /10/



Kuva 4. Mäntyöljyn syntyprosessi. /12/

Talteen otettu raakamäntyöljy voidaan myydä sellaisenaan, tai jaotella ja puhdistaa edelleen sen halutun käyttö soveltuvuuden ja markkinamahdollisuuksien mukaan. Mäntyöljy on arvokkain syntyvä sivutuote sulfaattimenetelmässä, kun havupuusta tuotetaan sellua. Sillä on laajat käyttömahdollisuudet, kuten kemikaaleissa, pesuaineissa ja polttoaineeksi polttomoottoreihin vaihtoehtoiseksi öljyn lähteeksi. /10/

3 MÄNTYÖLJY

Raakamänty (CTO, Crude tall oil) koostuu pääasiallisesti rasvahapoista, hartsihapoista ja saippuoitumattomista aineista. Koostumus vaihtelee maantieteellisesti kuten myös sellu valmistuksessa käytettävän puulajin mukaan (Taulukko 1). Yleisesti ottaen muiden puulajien kuin mäntypuun käyttö sellunvalmistusprosessissa alentaa käytettävissä olevien rasva- ja hartsihappojen osuutta. Lisäksi itse raakamäntyöljyn saanti vaihtelee kausi- ja maantieteellisluontoisten muutosten mukaan, kuten esimerkiksi Etelä-Suomessa saanti on 40–50 kg / selluntonnia ja Pohjois-Suomessa 60 kg / selluntonnia kohden. /13/

Taulukko 1. Raakamäntyöljyn koostumus maantieteellisesti. /13/

Composition (wt.%)	South-eastern USA	Northern USA and Canada	Scandinavia
Resin acids	35–45	25–35	20–30
Fatty acids	45–55	50–60	50–60
Unsaponifiables	7–10	12–18	18–24

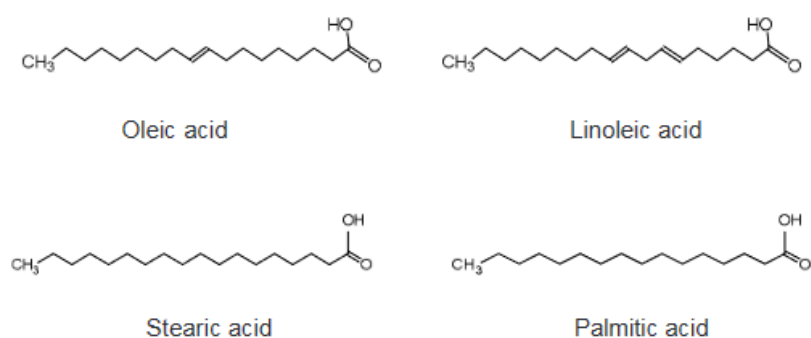
Mäntyöljy sisältää myös orgaanisia ja epäorgaanisia rikkiyhdisteitä, ja metalliepäpuhtauksia. Mäntyöljy liukenee alkoholeihin, estereihin, kloorattuihin liuottimiin ja mineraaliöljyyn. Mäntyöljyn fysikaaliset ominaisuudet, erityisesti viskositeetti ja tiheys vaihtelevat suuresti mäntyöljyn kemiallisen koostumuksen ja lämpötilan mukaan (Taulukko 2).

Taulukko 2. Mäntyöljyn fyysiset ominaisuudet. /13/

Boiling range temperature (at 1.33 KPa)	180–270°C
Heat of vaporization	290–330 KJ/kg
Specific heat	2.1–2.9 J/g
Heat of combustion	-(33000–38000)KJ/Kg
Density (at 20°C)	950–1020 Kg/m ³
Liquid viscosity (at 70°C)	25–40mm ² /s

3.1 Rasvahapot

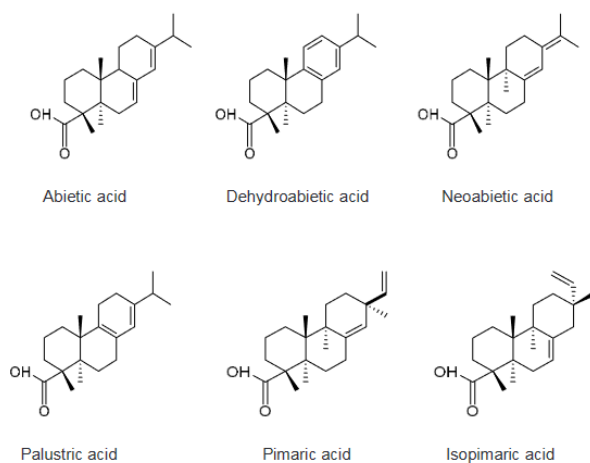
Rasvahapot ovat pitkäketjuisia monokarboksyylihappoja, joista rasvat ja öljyt muodostuvat, ja niitä löytyy lehti- että havupuissa. Mäntyöljyn rasvahapot muodostuvat pääasiassa 18 hiilen lineaarisia tyydyttyneistä ja tyydyttymättömistä ketjuista. Pääasiallisesti mäntyöljyssä esiintyy oleiinihappoa, linolihappoa, steariinihappoa ja palmitiinihappoa (Kuva 5). /13,14/



Kuva 5. Mäntyöljyn tärkeimmät rasvahapot. /13/

3.2 Hartsihapot

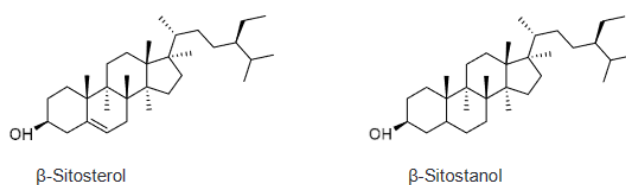
Hartsihapot ovat orgaanisten happojen seos, jotka ovat peräisin terpeenien hapetus ja polymerointireaktiosta, joita esiintyy havu- ja lehtipuissa. Päähartsihappo mäntyöljyssä abietiinihappo, mutta abietiinihapon johdannaisia sekä muita happoja, kuten pimaarihappoa löytyy huomattavia määriä (Kuva 6). /13,14/



Kuva 6. Mäntyöljyn tärkeimmät hartsihapot. /13/

3.3 Neutraalit komponentit

Neutraaleja yhdisteitä eli saippuoitumattomia ovat kasvisterolit, kasvistanolit, hiilivedyt ja korkeammat alkoholit. Merkittävät mäntyöljyssä esiintyvät kasvisterolia ja kasvistanolia ovat β -sitosteroli and β -sitostanoli. Sterolit ovat steroideja, jotka sisältävät hydroksiryhmän (Kuva 7). /13, 14/



Kuva 7. Mäntyöljyn tärkeimmät sterolit. /13/

3.4 Raakamäntyöljyn jalostus

Raakamänty voidaan jalostaa yksittäisiksi komponenteiksi tislamalla ja hyödyntämällä kemianteollisuudessa moniksi eri tuotteiksi (Kuva 8), tai käyttää polttoai-

neena sellunvalmistuksessa prosessissa meesauunissa. Uusia potentiaalisia ratkaisuja yleisen kannattavuuden parantamiseksi löytyy usein tapauksissa, joissa sellunvalmistuksen kemiallisilla sivutuotteilla on korkeampi markkina-arvo verrattuna lämpöarvoon, joka niistä voidaan saada talteen polttamalla sellunvalmistuksessa. Dieselpolttoaine on yksi potentiaalinen sovellus, koska dieselmoottorit vaativat polttoainetta, joka on paljon puhtaampaa ja tiukemmin määriteltyjä ominaisuuksia, verrattuna siihen, että poltettaisiin selluprosessissa. /15/

Processing	Products	Uses
Distilling	Tall Oil Fatty Acid (TOFA)	Fuel additive
		Alkyd resins
		Dimer acids
	Tall Oil Rosin (TOR)	Adhesives
		Paper size
		Printing ink
Distilled Tall Oil (DTO)	Rubber emulsifier	
Tall Oil Pitch (TOP)	Metal working fluid	
	Fuel oil, process fuel CTO distiller and other users	
	Food adhesive	
Tall Oil Heads (TOH)	Printing ink	
Direct energy use	Fuel oil, process fuel CTO distiller	
Refining	CTO	Process fuel for pulp mill lime kiln
Modifying/Mixing	Crude Tall Diesel (CTD) / Renewable diesel	Biofuel
	Suspension stabiliser	Drilling mud for petroleum extraction
Direct use	Additive in floatation processing plant	Phosphate mining and other mineral flotation applications
	CTO	Other small uses

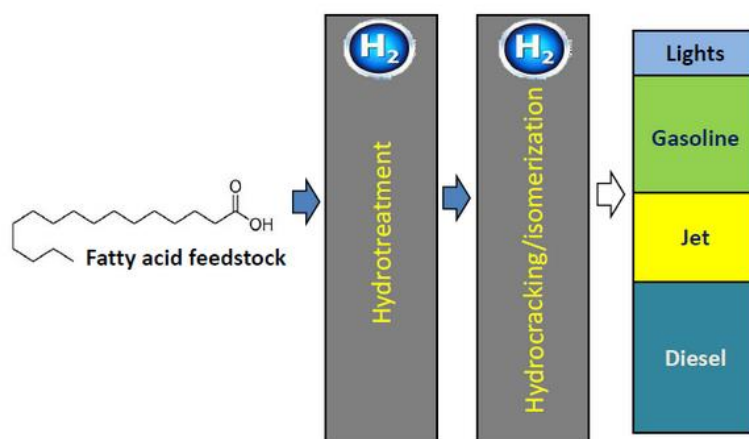
Kuva 8. Raakamäntyöljyn käsittely, johdetut tuotteet ja niiden käyttö. /11/

Tällä hetkellä puu- ja kemianteollisuuden aloilla toimivat UPM ja SunPine ovat ai-noat biopolttoaineen valmistajat, jotka hyödyntävät raakamäntyöljyä valmistaakseen drop-in polttoaineita. Sen tuotantoprosessi vaatii viimeisen jalostus vaiheen, joka sisältää vetäkäsittelyn, joka muuttaa mäntyöljyn biodieseliksi. /11/

3.5 Vetykäsittely

Tässä osiossa on tarkempi prosessikuvaus katalyyttisestä vetykäsittelystä, ja min-kälaista menetelmää UPM käyttää polttoainekomponenttien valmistamiseksi bio-peräisestä aineesta, tässä tapauksessa mäntyöljystä.

Katalyyttinen vetykäsittely on välttämätön petrokemian jalostusmenetelmä siinä käytettävien raaka-aineiden heteroatomien (S, N ja O) pitoisuuksien vähentämiseksi, jota on laajalti käytetty jalostamoiden syötteiden päivittämiseen ennen prosesseja kuten katalyyttinen reformointi, katalyyttinen krakkaus ja höyrykrakkaus. Vetykäsittelyn prosessit voidaan jakaa kahteen alaluokkaan. Ensimmäisen luokan kattaa HDO/HDS-menetelmät, jotka ovat tarkoitettuja rikin ja hapen poistamiseen raaka-aineista. Näiden komponenttien poistaminen tarkoittaa, että tuote molekyyleillä on parantuneet ominaisuudet polttoaineen kannalta. Toisen vaiheen tarkoitus on alkeenin isomerointi ja krakkaus mikä tuo biopolttoaineelle laadun, joka vastaa perinteistä fossiilista polttoainetta. /13, 16, 17, 18/

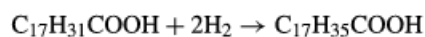
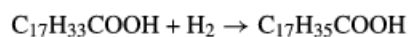
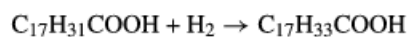


Kuva 9. Yksinkertaistettu prosessikaavio kaksivaiheiselle vetykäsittelylle. /18/

Aktiivisen katalyytin valinta on pää kriteeri korkean HDO-muunnoksen saavuttamiseksi teollisissa olosuhteissa monimutkaisista bioöljyistä. Raakamänty- ja mäntyöljyjakeiden katalyyttistä muokkaamista on tutkittu viime vuosina ja monia tutkimuksia on kehitelty patenttien muodossa (Liitteet 1, 2). Vetykäsittelyssä sulfonoidut NiMo- tai CoMo-katalyyttejä yhdessä (Al_2O_3) alumiinioksidin kanssa on käytetty teollisuudessa HDO/HDS-menetelmässä. Katalyyttisen vetykäsittelyn aikana hapettimet poistetaan erilaisilla hapenpoistoreiteillä, mitkä luovat laajan valikoiman hiilivetyjä, pääasiassa parafiinialueen. /13, 16/

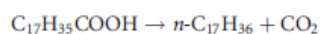
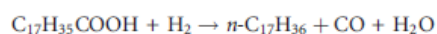
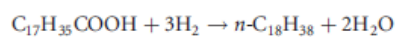
Vetykäsittely perustuu siis reaktioihin, jossa biologisen syötteen alkeenin kaksois-sidokset vedytetään tyydyttyneiksi sidoksiksi (Kuva 10). Biologisen syötteen molekyylit vedytetään hapen poistamiseksi ja loppu tuotteeksi saadaan n-parafiineja eli lineaarisia hiilivetyseoksia (Kuva 11). /16/

Hydrogenation:



Kuva 10. Kaksoissidosten hydraus. /16/

Deoxygenation:



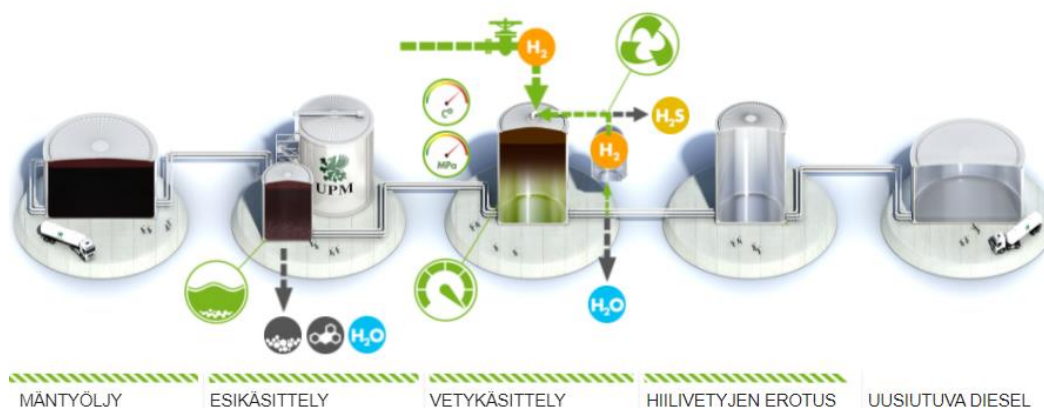
Kuva 11. Hapen poistoreaktio. /16/

Vaikka sulfonoidut NiMo- ja CoMo-katalyytit ovat tehokkaita katalysaattoreita vetykäsittelyyn, näiden katalyyttien käyttö useimpien biopohjaisten öljyjen HDO:ssa

ei ole ihanteellista, koska niihin on tarpeen syöttää rikkiyhdisteitä (H_2S tai DMDS) pitääkseen katalyytti sulfonoidussa muodossa. Rikkiä sisältämättömät jalometallikatalyytit deaktivoituvat kuitenkin voimakkaasti HDO:ssa, joten niitä ei ole tois-taiseksi tullut kaupalliseen käyttöön. Lisäksi mäntyöljyjen, kuten CTO:n tapauk-sessa sulfidoitujen katalyyttien käyttö vetykäsittelyssä on perusteltavissa, koska syötteessä on rikkiyhdisteitä. Mäntyöljyissä olevien rikkiyhdisteiden odotetaan reagoivan reaktioväliaineen vedyn kanssa ja tuottavan H_2S :ää. Tämä muodostu-nut H_2S on todennäköisesti hyödyllinen katalyytin säilyttämiseksi sen sulfiditilassa.
/13/

3.6 UPM-vetykäsittely menetelmä

UPM:n menetelmä perustuu polttoainekomponenttiseoksen valmistamiseen yh-dessä vaiheessa, jossa esikäsitelty mäntyöljy syötetään vetykäsittelyreaktoriin yh-dessä tuore- ja kiertovedyn kanssa, jossa käytettävä vahanpoistokatalyyttikerros NiW Al_2O_3 -kantajalla (HW). Toisin kuin NiMo- tai CoMo-katalyyteissä, tässä mene-telmässä hiilivedyt vedytetään, isomeroidaan ja krakataan yhdessä vaiheessa.



Kuva 12. UPM:n vetykäsittelyprosessi. /19/

Mäntyöljyn sterolirakenteiden pitkät alkeeniketjut, esimerkiksi 11 hiiliatomia si-sältävät ketjut krakkautuvat irti muodostaen C17-C20 parafiineja. Krakkausta ja isomerointia pystytään kontrolloimaan prosessimuuttujilla, kuten menetelmän

lämpötilalla, laimentamalla katalyyttia tai paineella. Vetykaasun määrää kontrolloidaan syötön määrän perusteella, joka mahdollistaa syötössä olevien tyydyttämättömien alkeenisidosten vedytyksen. /20/

Vetykäsittely tehdään lämpötiloilla 280–500 °C, tai edullisella välillä 330–430 °C, ja paine alueilla 30–200 baaria. /20/

Menetelmässä hyödynnetään kaavaa WHSV (massan tilavuusvirta katalyytin tilavuutta kohti), jossa syöttönopeus on suhteessa katalyytin määrään:

$$WHSV[h^{-1}] = \frac{V_{feed}[g/h]}{m_{catalyst}[g]} \quad (2)$$

Menetelmässä voi olla myös mahdollinen vetyviimeistelyvaihe (hydropolishing), jossa saadut polttoainekomponentti seos käsitellään katalyyteillä, kuten Pd-Pt/Al₂O₃ tai Pd-Pt/zeoliitti. Vetyviimeistelyvaihe poistaa komponenttien kaksoissidokset ja värin, jolloin saadaan stabiili tuote. /20/

Menetelmässä käytettävä esimerkki (Taulukko 3) käytettävän raakamäntyöljyn vetykäsittelyn parametreista.

Taulukko 3. Vetykäsittelyn parametrit. /20/

Syöttö	CTO (Näyte 1)
Rikkipitoisuus (%)	noin 1
Katalyytti	NiW/Al ₂ O ₃
Reaktiopaine (bar)	90
WHSV (h ⁻¹)	0,75 - 0,8
Kerroksen lämpötila (°C)	410
H ₂ -syöttö/ syöttö (NI/l)	735

Menetelmä tuottaa hiilivetyvirtoja, jonka tislauskäyrät vastaavat dieselin, bensiinin ja teollisuuspolttoaineiden tislauskäyriä. Menetelmällä saatu tuotetta voidaan käyttää polttoainekomponenttina tai sekoittaa muihin polttoaineisiin tai polttoainekomponentteihin. Lopulliset seokset vastaavat standardien mukaisia polttoai-

neominaisuuksia EN 590 JA EN 228. Dieselpolttoaineelle tärkeitä polttoaineominaisuuksia ovat setaaniluku, viskositeetti, alempi lämpöarvo, samepiste, tislaukäärä, hiilijäännös, tuhka ja jodiluku. /20/

Taulukko 4. Vetykäsittelyn tulokset raakamäntyöljystä. /20/

	Menetelmä	Tuote 1 näytteestä 1 (CTO)
Setaaniluku	EN ISO 4264	59,3
Setaani-indeksi	EN ISO 3405	61,2
Tislaus:		
Alkukiehumispiste (°C)		100,9
Talteen otettu 180:ssä (%(v/v))		12,5
Talteen otettu 250:ssä (%(v/v))		30,5
Talteen otettu 340:ssä (%(v/v))		92
Talteen otettu 350:ssä (%(v/v))		93
Loppukiehumispiste (°C)		381,7
Talteenotto (%(v/v))		97
Viskositeetti (mm ² /s)	EN ISO 3104	2,431
Samepiste (°C)	EN 23015	-6
Hiilijäännös (%m/m), 10% :ssa tislaukäärästä	EN ISO 10370	0,05

Tärkeimmät ominaisuudet liittyvät dieselin kylmäkäytettävyyteen ja syttyvyyteen. Polttoaineen toimivuus riippuu mm. samepisteestä/suodatettavuudesta, eli alin varastointilämpötila ja alin käyttölämpötila. Setaaniluku kertoo sen syttymisherkyyden moottorissa, mitä korkeampi sitä herkemmin se syttyy, taulukon tulosten kannalta luku on hyvä /20/.

4 BIOJALOSTAMOT SELLUTEOLLISUUDESSA

4.1 Jalostamo-konsepti

Biojalostamon-konsepti määrittää bioenergian, biopolttoaineiden ja biokemikaalien integroidun tuotannon edistyneen teknologisten erottamis- ja konversioprosessien avulla, joilla minimoidaan hiilen kiertokulun vaikutus. Biojalostamo hyödyntää metsä- ja maatalouden biomassaa raaka-aineena kaasumaisten ja neste-mäisten polttoaineiden, erikois- tai kulutushyödyke kemikaalien, tai muiden petrokemian jalostamoissa yleisesti tuotettujen tuotteiden tuottamiseen, joissa raaka-aineet ovat pääasiassa fossiilisia polttoaineita. /21/

Metsäteollisuuden tuotteita valmistavat tuotantolaitokset ovat ideaali perusta kehittää integroitu metsäteollisuuden biojalostamo. Laitokset, jotka nykyään tuottavat sellua, paperia ja puutuotteita on myös varusteltuja keräämään ja prosessoimaan biomassaa. Olemassa olevien tehtaiden ympärille voidaan rakentaa biokonversio tai lämpökemiallisia prosesseja bioenergian tuottamiseksi tai biotuotteiden valmistamiseksi sen sijaan että panostettaisiin ulkomaaninvestointeihin (greenfield investment). Integroidut biojalostamot ovat teollisuudenala, jolla suuri potentiaali lisätä tuotanto infrastruktuurinsa tuottavuutta ja kannattavuutta. /21/

Taulukko 5. Sellutehtaan biojalostamon rakentamiseen vaikuttavat tekijät. /21/

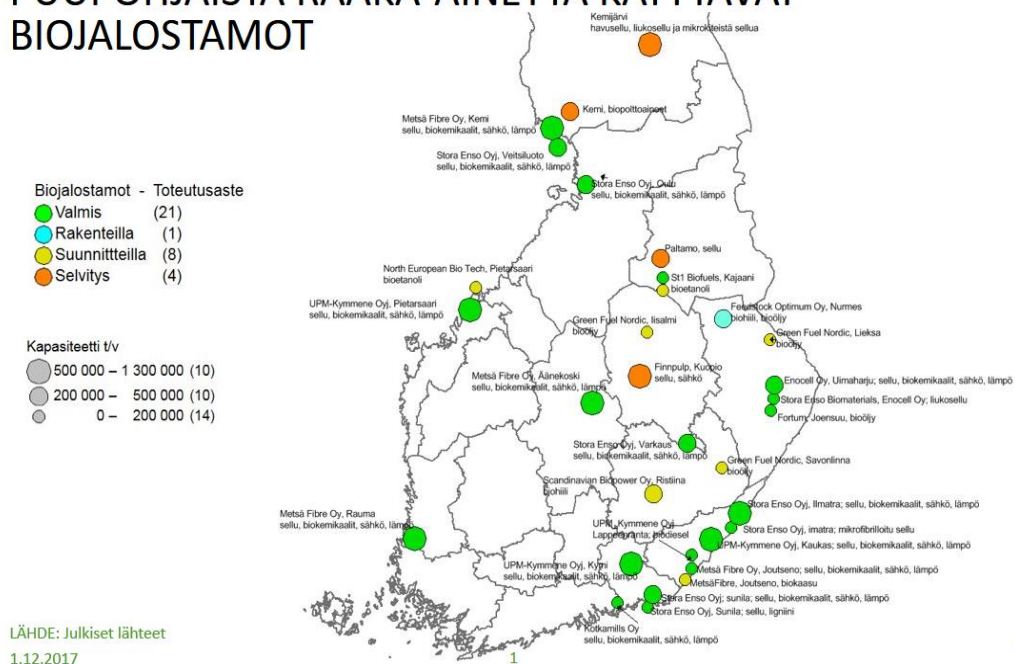
Table 1.1 Drivers for Pulp Mill Biorefining
<ul style="list-style-type: none"> • Economic pressures of pulp production • Reduce dependence on petroleum • Improve profits of the stagnant paper industry • Competition for biomass from the energy sector • Processing of large volumes of biomass • Infrastructure in place • Global incentives for fuels/chemicals from biomass (incentives, taxes, credits) • New efficient separation processes available

Biojalostamon kannalta, joka tuottaa biopolttoainetta, tärkeitä tekijöitä ovat öljyriippuvuuden vähentäminen, sopivan infrastruktuurin oleminen, uudet jalostusmenetelmät ja globaalit kannustimet tuottaa bioöljyä. Myös lait, kuten liikenteen

polttoaineita koskeva (446/2007, jakeluvelvoitelaki) joka edistää biopolttoaineiden käyttöä liikenteessä.

Valtioissa, joissa on paljon puuperäistä biomassaa, nähdään mahdollisuus hyödyntää luonnollisia bioresurssejaan uusilla tavoilla maksimaalisen arvon ja tuottavuuden saavuttamiseksi kestävyiden rajoissa. /21/ Esimerkkinä Suomeen on viime vuosina rakennettu ja suunniteltu useita suuren mittakaavan bioenergilaitoksia.

PUUPOHJAISTA RAAKA-AINETTA KÄYTTÄVÄT BIOJALOSTAMOT



Kuva 13. Puupohjaista raaka-ainetta käyttävät biojalostamot. /4/

4.2 Mäntyöljy biojalostamon raaka-aineena

Biopolttoaineen tuotannossa raaka-aineen syntyperä merkitsee suuresti. Mäntyöljy on selluntuotannon lähde, ja se ei kilpaile vastaavasti elintarviketeollisuuden kanssa kuten ensimmäisen sukupolven biopolttoaineet. Maatalouskasveista tuotettuihin polttoainesiin liittyy kestävyys riskejä, kuten ympäristö-, talous ja yhteiskunnallisia ongelmia. Mäntyöljy ei vaadi maatalousmaata, ja sillä on vain vähän suoraan vaikuttavia kestävyysriskejä. Mäntyöljy on yhteydessä selluntuotantoon ja ei lisää tarvittavan käyttöpuun määrää. /16, 22/

4.3 Bioöljyn potentiaali

Siirtyminen fossiilisista polttoaineista biopolttoaineisiin voidaan vahvasti perustella ilmasto hyödyllä. Esimerkkinä UPM:n mäntyöljystä jalostettu uusiutuva dieseltuote BioVerno laskee autoilun kasvihuonepäästöjä noin 80 prosenttia fossiilisiin polttoaineisiin verrattuna. Kyseinen luku on laskettu polttoaineen koko elinkaaren ajalta, tuotantoon ja raaka-aineisiin käytetty energia mukaan lukien. /23/ Toinen syy siirtyä biopolttoaineisiin on pyrkimys irtautua öljyriippuvuudesta.

5 JOHTOPÄÄTÖKSET JA POHDINTA

Tämän tutkimuksen aiheena oli tutkia mäntyöljyn syntyä, ominaisuuksia ja sen jalostus menetelmää käsitellen sen katalyyttistä muokkaamista vetykäsittelyllä. Tarkastelun pohjalta havaitaan, että mäntyöljyn jalostus on pitkälle viety prosessi, jossa katalyytilla on vaikutusta lopputuotteeseen. Jalostusta tarkasteltiin UPM:n oman vetykäsittelyn pohjalta, joka on miltei ainoita mäntyöljy peräisin biodieselin valmistajia. Mäntyöljy koostuu useista komponenteista, joten käytettävät menetelmät muuttuvat tutkimuksissa, joten tarkastelussa oli UPM:n menetelmä, jolla on saatu aikaan biopolttoainetta.

Tutkimuksessa käsiteltiin myös biojalostamon konseptia, ja miksi selluteollisuuden kannattaa mukautua siihen. Tutkimuksessa verrattiin mäntyöljyä raaka-aineena muihin yleisiin bioraaka-aineisiin, ja kuvattiin sen potentiaalia bioöljynä.

Mäntyöljystä saatavilla tuotteilla on kysyntää ympäri maailmaa. Tällä hetkellä CTO:n markkinat maailmalla on suhteellisen pienet sekä määrällisesti, että toimijoiltaan. On arvioitu, että 321 sellutehtaasta 148 tehtaalla on CTO:n tuotantolinja ja sen myötä valmistus potentiaali olisi luokkaa 1,85 miljoonaa tonnia. Tällä hetkellä ei edes puolella maailman sulfaattisellutehtaista, joilla CTO:n tuotantopotentiaali ei ole CTO-laitosta, mutta suurimmalla osalla Euroopan sellutehtaista on. Euroopalla olisi potentiaali tuottaa 700 000 tonnia CTO:ta. Globaalisti CTO:n jalostusteollisuus biopolttoaineen valmistuksessa käyttää noin 230 000 tonnia CTO:ta. /11/ Suurta vaikutusta globaalissa mittakaavassa mäntyöljy peräisellä biopolttoaineella ei luultavasti vielä tule olemaan, mutta uutena raaka-aineen lähteenä sen tuotantokaari on vähäpäästöisempi verrattuna kasviperäisiin öljyihin.

LÄHTEET

- /1/ Maa- ja metsätalousministeriö. Metsäteollisuus Suomessa. Viitattu 15.4.2021. <https://mmm.fi/metsat/puun-kaytto/metsateollisuus-suomessa>.
- /2/ UMP Pulp. Sellua vastuullisesti. Viitattu 15.4.2021. <https://www.upmpulp.com/fi/vastuullinen-sellu/mita-sellu-on>.
- /3/ Luonnonvarakeskus. Metsäteollisuuden puunkäyttö. 2021. Viitattu 15.4.2021 <https://stat.luke.fi/metsateollisuuden-puun-kaytto>.
- /4/ Metsäteollisuus. Tilastot. Viitattu 15.4.2021. <https://www.metsateollisuus.fi/tilastot>.
- /5/ UPM Biopolttoaineet. Kestävä valinta. Viitattu 20.4.2021. <https://www.upmbiofuels.com/fi/kestava-valinta/kestavat-raaka-aineet/>.
- /6/ UMP Pulp. Kuinka Sellua valmistetaan? <https://www.upmpulp.com/fi/vastuullinen-sellu/kuinka-sellua-valmistetaan/>.
- /7/ Suomen Metsäyhdistys. Sulfaattisellu (kraft pulp). <https://smy.fi/sanasto/sulfaattisellu-kraft-pulp/>.
- /8/ Bajpai. P. 2010. Environmentally Friendly Production of Pulp and Paper. John Wiley & Sons, Incorporated. New York.
- /9/ KnowPulp. Sellun keiton periaate. Viitattu 25.4.2021. https://www.knowpulp.com/www_demo_version/suomi/pulping/general/2_cooking/frame.htm.
- /10/ Dogaris, I., Henriksson, G. & Lindström, M. 2019. Tall Oil Solubility in Industrial Liquors. Energiforsk. Viitattu 25.4.2021. <https://energiforsk.se/media/26756/tall-oil-solubility-in-industrial-liquors-energiforskrapport-2019-582.pdf>.
- /11/ Peters, D. & Stojcheva, V. 2017. Crude tall oil low ILUC risk assessment. Ecofys. Viitattu 25.4.2021. <https://www.upmbiofuels.com/siteassets/documents/other-publications/ecofys-crude-tall-oil-low-iluc-risk-assessment-report.pdf>.
- /12/ Aryan, V & Kraft, A. 2021. The crude tall oil value chain: Global availability and the influence of regional energy policies. Journal of Cleaner Production. Viitattu 28.4.2021. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0959652620346606>.

/13/ Anthonykutty, J.M. 2015. Hydrotreating of tall oils on a sulfided NiMo catalyst for the production of base-chemicals in steam crackers. VTT Technical Research Centre of Finland Ltd. Viitattu 28.4.2021.

<https://www.vttresearch.com/sites/default/files/pdf/science/2015/S83.pdf>.

/14/ Wansbrough, H. 2011. Tall oil production and processing. NZIC (New Zealand Institute of Chemistry). Viitattu 29.4.2021.

<https://nzic.org.nz/app/uploads/2017/10/4G.pdf>.

/15/ Lee, SY., Hubbe, M. & Saka, S. 2006. Prospects for biodiesel as a byproduct of wood pulping – a review. BioResources. North Carolina State University. Viitattu 2.5.2021. https://bioresources.cnr.ncsu.edu/BioRes_01/BioRes_01_1/BioRes_01_1_150_171_Lee_HS_Biodiesel_from_Wood_Pulping.pdf.

/16/ Anthonykutty, J.M., Linnekoski, J., Harlin, A. & Lehtonen, J. (2015), Hydrotreating reactions of tall oils over commercial NiMo catalyst. Energy Sci Eng, 3: 286–299. Viitattu 10.5.2021. <https://doi.org/10.1002/ese3.70>.

/17/ Ross, J, R.H. 2012. Some Catalytic Reactions. Heterogeneous Catalysis. Viitattu 10.5.2021. <https://www.sciencedirect.com/topics/chemical-engineering/hydrotreating>.

/18/ ETIP Bioenergy. Hydrotreatment to HVO. Viitattu 10.5.2021.

<https://www.etipbioenergy.eu/value-chains/conversion-technologies/conventional-technologies/hydrotreatment-to-hvo>.

/19/ UPM Biofuels. Animation. Viitattu 11.5.2021.

https://www.upmbiofuels.com/siteassets/animation/animation_fi_full_document.html.

/20/ FI 125831 B. 2011. Menetelmä ja laitteisto hiilivetyjen valmistamiseksi.

UPM-Kymmene Corporation, Helsinki, Suomi. (Nousiainen, J., Knuutila, P. & Risänen, A.) 20105585. 15.04.2016. 34 s.

/21/ Bajpai P. 2013. Biorefinery in the Pulp and Paper Industry. San Diego: Elsevier Science & Technology.

/22/ Autoalan Tiedotuskeskus. Nestemäiset biopolttoaineet. Viitattu 20.5.2021.

https://www.aut.fi/tieliikenne/polttoaineet_ja_kayttovoimat/biopolttoaineet.

/23/ Mannonen S. 2013. Tulevaisuuden polttoaine valmistetaan puusta. Päättäjien Metsäakatemia. Viitattu 20.5.2021. https://smy.fi/wp-content/uploads/2014/10/PMA34_Jaakko-Nousiainen_teksti.pdf.

LIITTEET

LIITE 1

Table 1.3. Major studies reported for tall oil upgrading

	Conditions	Reference
Catalytic conversion of crude tall oil to fuels and chemicals over HZSM-5: Effect of co-feeding steam	Catalyst: HZSM-5 T= 370,380,390 and 405°C WHSV= 2.5 and 3.6h ⁻¹	(61)
Catalytic conversion of tall oil to chemicals and gasoline range hydrocarbons	Catalyst: HZSM-5 T= 350–520°C WHSV= 2.6–5.8h ⁻¹	(62)
Upgrading of tall oil to fuels and chemicals over HZSM-5 catalyst using various diluents	Catalyst: HZSM-5 T= 370–440°C	(63)
Catalytic transformation of tall oil into biocomponent of diesel fuel	Catalysts: NiMo/Al ₂ O ₃ and NiW/Al ₂ O ₃ -zeolite T= 360–380°C H ₂ Pr.= 5.5 MPa	(64)
Method and apparatus for preparing fuel components from crude tall oil	Catalyst: Commercial CoMo or NiMo for HDO Pt or Pd supported on SAPO/ZSM-23 for isomerization T= 280–400°C, H ₂ Pr.= 3–10 MPa	(65)
Conversion of crude tall oil to renewable feedstock for diesel range fuel compositions	Catalyst: Conventional hydrotreating catalyst T= 320–450°C	(40)

LIITE 2

Table 1.3. (Continued)

	Conditions	Reference
Production of diesel fuel from crude tall oil	Catalyst: Commercial NiMo T= 200–400°C H ₂ Pr.= 1.3–4.8 MPa	(67)
Process and apparatus for producing hydrocarbons from feedstocks comprising tall oil and terpene-compounds	Catalyst: NiW supported on Al ₂ O ₃ ,zeolite, zeolite-Al ₂ O ₃ T= 280–500°C H ₂ Pr.= 3–10 MPa	(68)
Hydroprocessing biomass feedstock of tall oil, converting to hydrocarbons in diesel fuels, separation and fractionation	Catalyst: NiMo or CoMo T=370–450°C H ₂ Pr.= 4–15 MPa LHSV= 0.5–5h ⁻¹	(69)
catalytic cracking of rosin	Catalyst: Silica-zirconia-alumina T= 350–500°C LHSV=0.4–1.2 ml/h	(70)
Hydrogenation/dehydrogenation reactions of rosin	Catalyst: NiMo/Al ₂ O ₃ , NiY-zeolite T= 350–450°C H ₂ Pr.= 7MPa	(59)
Conversion of the rosin acid fraction of crude tall oil into fuels and chemicals	Catalyst: Sulfided CoMo and NiMo H ₂ Pr.= 3 MPa	(60)