Aleksi Peteri

Fosforiepäpuhtauksien vaikutus katalyytin aktiivisuuteen leijupetiyksikössä

Metropolia Ammattikorkeakoulu

Insinööri (AMK)

Bio- ja kemiantekniikka

Insinöörityö

27.2.2024

Tiivistelmä

Tekijä:	Aleksi Peteri
Otsikko:	Fosforiepäpuhtauksien vaikutus katalyytin aktiivisuuteen leijupetiyksikössä
Sivumäärä:	43 sivua + 2 liitettä
Aika:	27.2.2024
Tutkinto:	Insinööri (AMK)
Tutkinto-ohjelma:	Bio- ja kemiantekniikka
Ammatillinen pääaine:	Kemian prosessitekniikka
Ohjaajat:	TkT Salla Likander TkT Sonja Kouva Lehtori Timo Laitinen

---

Tämän Neste Oyj:lle tehdyn insinöörityön tavoitteena oli tutkia valittua malliainetta käyttäen fosforin vaikutusta katalyytin aktiivisuuteen jatkuvatoimisessa leijupetiyksikössä. Työn aluksi tutustuttiin EU:n kehittyneille biopolttoaineille asettamiin kestävyyskriteereihin, kehittyneiden biopolttoaineiden tuotantoon soveltuviin raaka-aineisiin sekä niissä esiintyviin fosforiepäpuhtauksiin. Työssä tehtiin lisäksi kirjallisuusselvitys kokeelliseen tutkimukseen mahdollisesti soveltuvista fosforimalliaineista sekä kartoitettiin yleisimpiä katalyytin aktiivisuuteen vaikuttavia mekanismeja.

Työn aikana tehtiin noin kuukauden mittainen koeajo, jossa katalyytin aktiivisuuden muutoksia arvioitiin päivittäin seuraamalla heteroatomien (S, N, P, Ni, V ja Na) ja MCR:n poistoasteita ensin syötöllä ilman fosforimalliainetta ja sen jälkeen fosforimalliaineen kanssa. Työn tuloksena oli tarkoitus saada käsitys katalyytin aktiivisuuden muutoksista katalyytille kertyneen fosforin funktiona.

Koeajo aloitettiin raakaöljypohjaisella vakiosyötöllä ilman fosforimalliainetta. 7 päivän jälkeen syöttöön lisättiin haluttu määrä fosforimalliainetta, jolla ajettiin seuraavat 7 päivää. Koeajon viimeiset 15 päivää ajettiin syötöllä, jonka fosforipitoisuus oli kaksinkertainen verrattuna ensimmäiseen fosforia sisältäneeseen syöttöön. Tuotteista analysoitiin päivittäin heteroatomit, MCR, ja simuloitu tislaus, määritettiin konversio sekä laskettiin saanto. Lisäksi pohjatuotteesta määritettiin sedimentti.

Katalyytin aktiivisuudessa ei huomattu muutoksia ensimmäisen fosforimalliainetta sisältäneen syötön aikana. Ensimmäiset muutokset heteroatomien poistoasteissa huomattiin 3–4 päivää sen jälkeen, kun syötön fosforipitoisuus oli kaksinkertaistettu. Fosforin heikentävä vaikutus katalyytin kykyyn poistaa epäpuhtauksia syötöstä oli selvästi havaittavissa ajon loppupuolella. Fosforin huomattiin kuitenkin edistävän katalyytin krakkaavia ominaisuuksia, mikä voitiin nähdä konversion tasaisena kasvuna koeajon aikana.

Avainsanat: fosfori, kehittyneet biopolttoaineet, katalyytti, malliaine, leijupetireaktori

---

Tämän opinnäytetyön alkuperä on tarkastettu Turnitin Originality Check -ohjelmalla.

Abstract

Author:	Aleksi Peteri
Title:	Effect of Phosphorus Impurities on Catalyst Activity in an Ebullating-Bed Unit
Number of Pages:	43 pages + 2 appendices
Date:	27 February 2024
Degree:	Bachelor of Engineering
Degree Programme:	Biotechnology and Chemical Engineering
Professional Major:	Chemical Process Technology
Instructors:	Salla Likander, D.Sc. (Tech.) Sonja Kouva, D.Sc. (Tech.) Timo Laitinen, Senior Lecturer

---

The aim of this thesis commissioned by Neste Oyj was to investigate the effect of phosphorus on catalyst activity in a continuous ebullating bed unit using a selected model compound. An additional aim was to learn about the sustainability criteria set by the EU for advanced biofuels, the feedstocks suitable to produce advanced biofuels and the phosphorus impurities present in them. A literature survey was conducted to identify potential phosphorus model compounds suitable for experimental research and to identify the most common mechanisms affecting catalyst activity.

An experiment was run for about one month to evaluate the changes in catalyst activity by monitoring the heteroatoms (S, N, P, Ni, V ja Na) and MCR removal rates, first with no phosphorus compound and then with a phosphorus compound. The aim of this experiment was to gain an understanding of the changes in catalyst activity as a function of the phosphorus accumulated on the catalyst.

The experiment started with a crude oil-based standard feed without the phosphorus compound. After 7 days, the desired amount of phosphorus was added and then run for a further 7 days. The last 15 days of the experiment were run with a feed containing twice the phosphorus content of the previous feed. The products were analyzed daily for heteroatoms, MCR and simulated distillation. The conversion was determined, and the product yield was calculated. In addition, sediment was determined from the bottom product.

No changes in the catalyst activity were observed during the first phosphorus feed. The first changes in heteroatom removal rates were observed 3-4 days after doubling the phosphorus content of the feed. The effect of phosphorus on the catalytic removal of feed impurities was clearly noticeable towards the end of the run. However, phosphorus was found to contribute to the cracking properties of the catalyst, which could be seen as a steady increase in conversion during the test run.

Keywords: phosphorus, advanced biofuels, catalyst, model compound, ebullating-bed reactor

Sisällys

Lyhenteet

1 Johdanto 1

1.1 Työn tausta 1
1.2 Toimeksiantajayritys 2
1.3 Työn tarkoitus ja tavoite 3

2 Uusiutuvan energian direktiivit 4

3 Biopolttoaineet 7

3.1 Raaka-aineet biopolttoainetuotannossa 7
3.2 Kehittyneet raaka-aineet biopolttoainetuotannossa 8
3.3 Yleisimmät epäpuhtaudet raaka-aineissa 11
3.4 Fosforiepäpuhtaudet raaka-aineissa 12

4 Malliaineet fosforikomponenttien vaikutusten tutkimisessa 16

5 Katalyytit 17

5.1 Katalyyttien toiminta ja ominaisuudet 17
5.2 Katalyytin myrkyttyminen 21
5.3 Epäpuhtauksien kerrostuminen katalyytin pinnalle 23
5.4 Sintraantuminen 24
5.5 Haihtuvien komponenttien muodostuminen 25

6 Kokeellinen osuus 26

6.1 Koelaitteisto 26
6.2 Kokeellisen osan suoritus 29
6.3 Tulosten analysointi 30
6.3.1 Konversio ja saanto 31
6.3.2 Poistoasteet 32
6.3.3 Hiiltojäännös ja sedimentti 34

7 Yhteenveto 35

Lähteet 38

Liitteet

Liite 1: Esimerkkejä biomassoissa esiintyvistä fosforiyhdisteistä

Liite 2: Potentiaaliset kokeelliseen tutkimukseen soveltuvat fosforimalliaineet

Lyhenteet

HDM: *Hydrodemetallation*. Metallien poisto syötöstä vedyttämällä. Ilmiö, jossa metallit saostuvat katalyytin pinnalle korkeassa lämpötilassa ja vetypaineessa.

HDN: *Hydrodenitrogenation*. Typenpoisto vedyttämällä. Katalyytin pinnalla tapahtuva reaktio, jossa typpi reagoi vedyn kanssa korkeassa lämpötilassa haihtuviksi typpiyhdisteiksi.

HDS: *Hydrodesulfurization*. Rikinpoisto vedyttämällä. Katalyytin pinnalla tapahtuva reaktio, jossa rikki reagoi vedyn kanssa korkeassa lämpötilassa haihtuviksi rikkiyhdisteiksi.

HDMCR: *Removal of micro carbon residue*. Hiiltojäännöksen poisto vedyttämällä.

HTHP: *High temperature high pressure*. Erotintyyppi, jota operoidaan korkeassa lämpötilassa ja korkeassa paineessa.

ILUC: *Indirect land use change*. Epäsuoran maankäytön vaikutus. Ilmiö, jossa viljelysmaat siirtyvät sellaisiin paikkoihin, joissa on runsaasti hiilivarastoja kuten metsiin, soille ja kosteikoille.

LTHP: *Low temperature high pressure*. Erotintyyppi, jota operoidaan matalassa lämpötilassa ja korkeassa paineessa.

MCR: *Micro carbon residue*. Hiiltojäännös. Laboratoriotesti, jota käytetään määrittämään tietyissä olosuhteissa muodostuvan hiilipitoisen jäännöksen määrä.

RED II: *Renewable Energy Directive II*. Uusiutuvan energian direktiivi. Euroopan parlamentin ja neuvoston laatima direktiivi uusiutuvasta energiasta.

RED III: *Renewable Energy Directive III*. Uusiutuvan energian direktiivi. Päivitetty versio RED II -direktiivistä.

STP: *Standard Temperature and Pressure.* Standarditila, jossa lämpötila on 0 °C ja paine 100 kilopascalia (kPa).

1 Johdanto

1.1 Työn tausta

Ihmisen toiminta, erityisesti teollisuudessa ja liikenteessä on viime vuosikymmenten aikana lisännyt fossiilisten polttoaineiden kulutusta räjähdysmäisesti. Fossiilisten raaka-aineiden ehtyminen ja ilmaston lämpeneminen sekä siitä johtuvat merkittävät ympäristöongelmat ovat saaneet tutkijat ympäri maailmaa keskittymään vaihtoehtoisten energialähteiden ja prosessiteknologioiden kehittämiseen. Biopolttoaineilla kuten biodieselillä, bioetanolilla ja biokaasulla, on keskeinen rooli fossiilisten polttoaineiden riippuvuuden vähentämisessä teollisuudessa ja liikenteessä.

Euroopan unioni on asettanut jäsenvaltioilleen tavoitteita, joilla se pyrkii vähentämään fossiilisista raaka-aineista peräisin olevien energianlähteiden käyttöä ja sitä kautta ehkäisemään ilmaston lämpenemistä. Vuonna 2018 Euroopan unioni hyväksyi direktiivin (RED II -direktiivi) uusiutuvan energian käytön lisäämisestä Euroopassa vuosina 2021–2030. Direktiivillä on tarkoitus varmistaa, että Euroopassa vuoteen 2030 mennessä vähintään 14 % liikenteen käyttöön toimitettavasta energiasta on peräisin uusiutuvista lähteistä. Liikenteelle asetetusta 14 %:n tavoitteesta vähintään 3,5 % tulee olla tuotettu kehittyneistä raaka-aineista. Kehittyneiksi raaka-aineiksi luetaan RED II -direktiivin liitteen IX A-osassa listatut raaka-aineet. Direktiivin kokonaistavoitteena on lisätä uusiutuvan energian kulutus 32 %:iin vuoteen 2030 mennessä. Direktiivi asettaa biopolttoaineille tietyt kestävyyskriteerit, jotka niiden on täytettävä esimerkiksi raaka-aineiden ja päästöjen suhteen, jotta ne ovat oikeutettuja EU:n myöntämään taloudelliseen tukeen ja jotta ne voidaan laskea mukaan direktiivissä asetettuihin erityistavoitteisiin. [1.]

Kestävän energian kysynnän kasvaessa kehittyneet raaka-aineet, kuten lignoselluloosabiomassa (maatalousjätteet, metsäbiomassa, yhdyskuntajätteet ja energiakasvit), ovat nousemassa keskeiseksi raaka-aineeksi biopolttoaineiden

tuotannossa niiden paremman saatavuuden ja ympäristöystävällisyyden vuoksi. Pitkällä aikavälillä myös leväbiomassan uskotaan olevan yksi lupaavimmista raaka-aineista biopolttoaineiden tuotannossa muun muassa sen korkean lipidipitoisuuden ansiosta. [2, s. 1–2.] Kehittyneiden raaka-aineiden koostumus poikkeaa merkittävästi fossiilisista raaka-aineista. Kehittyneet raaka-aineet sisältävät runsaasti sellaisia yhdisteitä ja epäpuhtauksia, joiden vaikutusta polttoaineiden valmistusprosesseihin ja etenkin niissä käytettäviin katalyytteihin ei tarkasti tunneta. Tämän vuoksi raaka-aineiden koostumuksen tunteminen on tärkeää, jotta niitä voidaan hyödyntää tehokkaasti biopolttoaineiden tuotannossa. [3.]

1.2 Toimeksiantajayritys

Neste Oyj on suomalainen pörssiyhtiö, joka perustettiin vuonna 1948 turvaamaan Suomen öljyhuolto. Nesteellä on toimintaa ympäri maailmaa 16 eri maassa sekä jalostamot Suomessa, Alankomaissa, Singaporessa ja yhteistoiminnon kautta Yhdysvalloissa. Neste työllisti keskimäärin 5 200 ammattilaista vuonna 2022. Samana vuonna Nesteelle kertyi liikevaihtoa 25,7 miljardin euron edestä. Nesteestä on kasvanut vuosien saatossa yksi maailman johtavista uusiutuvien ja kiertotalousratkaisujen tarjoajista, ja se onkin maailman suurin jätteistä ja tähteistä jalostetun uusiutuvan dieselin ja uusiutuvan lentopolttoaineen valmistaja. Biopolttoaineiden lisäksi Neste tunnetaan korkealaatuisten öljytuotteiden edelläkävijänä, joka tarjoaa uusiutuvia ratkaisuja myös muovi- ja kemikaaliteollisuudelle. [4; 5.]

Neste on sitoutunut vähentämään asiakkaiden kasvihuonepäästöjä vuosittain vähintään 20 miljoonaa hiilidioksidiekvivalenttitonnia vuoteen 2030 mennessä. Lisäksi Nesteen tavoitteena on vähentää myytyjen tuotteiden käyttövaiheen päästöintensiteettiä 50 % vuoden 2020 tasosta vuoteen 2040 mennessä. Neste tekee osaltaan aktiivisesti töitä EU:n ja Suomen asettamien hiilineutraaliustavoitteiden eteen ja tavoittelee täysin hiilineutraalia tuotantoa vuoteen 2035 mennessä. Nesteen tavoitteena on luopua kokonaan fossiilisista polttoaineista 2030-luvun puoliväliin mennessä [6]. Tavoitteiden saavuttamiseksi Neste käyttää vuosittain monenlaisia kestävästi tuotettuja uusiutuvia raaka-aineita muun

muassa lentopetrolin ja tieliikenteen polttoaineiden tuotannossa. Jätteet ja tähteet käsittivät 95 % kaikista Nesteen uusiutuvista raaka-aineista maailmanlaajuisesti vuonna 2022. Neste käyttää myös jonkin verran vastuullisesti tuotettuja kasviöljyjä biopolttoaineiden tuotannossa. Vuonna 2022 kasviöljyjen osuus uusiutuvista raaka-aineista oli 5 % ja palmuöljyn osuus oli puolestaan 4 %. Nesteen tavoitteena oli luopua perinteisen palmuöljyn käytöstä vuoden 2023 loppuun mennessä. Neste uskoo jäte- ja jäännösraaka-aineiden osuuden pysyttelevän lähivuosina yli 90 %:ssa kaikista uusiutuvista raaka-aineista. Lyhyellä ja keskipitkällä aikavälillä Neste pyrkii lisäämään happoöljyjen, nesteytetyn muovijätteen, jätevedestä peräisin olevan rasvan sekä palmuöljytehtaiden jäteveden käyttöä. [4; 7, s. 91–97.]

Neste on kartoittanut uusia edistyksellisiä tapoja viljellä erilaisia öljykasveja biopolttoaineiden tuotantoa varten. Edistyneellä viljelyllä minimoidaan epäsuoran maankäytön muutoksen (ILUC) vaikutus, eikä viljely kilpaile elintarviketuotannon kanssa. [4; 7, s. 91–97.] ILUC-vaikutuksella tarkoitetaan ilmiötä tai prosessia, jossa polttoaineiden tuotantoon kasvatettavien raaka-aineiden viljelysmaat siirtyvät sellaisiin paikkoihin, joissa on runsaasti hiilivarastoja. Tällaisia paikkoja ovat esimerkiksi metsät, suot ja kosteikot [8, s. 3]. Pitkän aikavälin tähtäimellä levät sekä kiinteä yhdyskunta- ja lignoselluloosajäte ovat kaikki kestäviä vaihtoehtoja kehittyneiden biopolttoaineiden raaka-aineiksi tulevaisuudessa [7, s. 96].

1.3 Työn tarkoitus ja tavoite

Opinnäytetyö koostuu kirjallisesta ja kokeellisesta osasta. Kirjallisessa osassa tutustutaan RED II -direktiiviin ja sen asettamiin kestävyyskriteereihin etenkin liikenteen biopolttoaineiden tuotannossa käytettävien raaka-aineiden osalta. Työssä perehdytään erilaisiin direktiivin hyväksymiin kehittyneisiin raaka-aineisiin, niiden koostumukseen sekä yleisimpiin epäpuhtauksiin raaka-aineissa. Raaka-aineiden koostumuksen ja niissä ilmenevien epäpuhtauksien tunteminen auttaa kartoittamaan biopolttoaineiden tuotannossa käytettäviin katalyytteihin vaikuttavia riskitekijöitä. Fosforiepäpuhtaudet ovat tämän työn pääpaino, minkä vuoksi niihin keskitytään työssä tarkemmin. Lisäksi kirjallisuusosiossa

perehdytään kaupallisesti saatavilla oleviin fosforimalliaineisiin, jotka sopivat kokeelliseen tutkimukseen ja täyttävät malliaineelle asetetut kriteerit. Tällaisia kriteerejä ovat muun muassa erilaiset työhygieeniset aspektit sekä liukoisuus hiilivety-yhdisteisiin.

Opinnäytetyön kokeellisessa osiossa tutkittiin fosforin vaikutusta katalyytin aktiivisuuteen ennalta valitun malliaineen avulla. Kokeellinen työ koostui noin kuukauden mittaisesta koeajosta, joka suoritettiin Nesteen teknologiakeskuksessa sijaitsevalla jatkuvatoimisella koelaitteistolla. Työn tuloksena oli tarkoitus saada käsitys siitä, miten fosforin läsnäolo syötössä vaikuttaa katalyytin aktiivisuuteen. Työssä saatavat tutkimustulokset kasvattavat ymmärrystä katalyytin toiminnasta ja fosforiepäpuhtauksien vaikutuksesta katalyyttiin, mikä on tärkeä tieto Nesteen eri kehitysprojektien kannalta.

2 Uusiutuvan energian direktiivit

Euroopan parlamentti ja neuvosto loi vuonna 2018 direktiivin (EU) 2018/2001 uusiutuvista lähteistä peräisin olevan energian edistämisestä Euroopassa. Direktiivi, joka tunnetaan paremmin nimellä RED II -direktiivi, asettaa EU:n jäsenvaltioille tavoitteen, joka koskee uusiutuvista lähteistä peräisin olevan energian kulutuksen lisäämistä unionissa vuoteen 2030 asti. EU:n uusiutuvan energian kulutuksen kokonaistavoite vuoteen 2030 mennessä on 32 %. [1.]

RED II -direktiivin 25. artikla käsittelee energian kulutusta ja käyttöä liikennealalla EU:n jäsenvaltioissa. Artiklassa käydään läpi EU:n jäsenvaltioiden velvoitteita ja tavoitteita lisätä uusiutuvan energian käyttöä liikenteessä. RED II -direktiivi ohjeistaa jäsenmaita uusiutuvan energian laajentamiseen liikennealalle seuraavin säädöksin:

- Uusiutuvan energian velvoitteella kukin EU:n jäsenvaltio asettaa polttoaineen toimittajille velvollisuuden varmistaa, että uusiutuvan energian osuus liikennealan energian loppukulutuksesta saavuttaa 14 %:n rajan viimeistään vuoteen 2030 mennessä. Tavoitteeseen sovelletaan kunkin jäsenvaltion itse asettamaa suuntaa antavaa kehityskulkua.

- Kehittyneiden biopolttoaineiden ja biokaasun osuus uusiutuvan energian vähimmäisosuudesta tulee olla vähintään 0,2 % vuonna 2022, 1,0 % vuonna 2025 ja 3,5 % vuonna 2030.
- Jäsenvaltioilla on oikeus vapauttaa tai määrätä erilaisia velvoitteita polttoainetoimittajille ja energiantuottajille teknologia- ja kustannusnäkökohtien perusteella.
- Jäsenvaltioiden täytyy huomioida muuta kuin biologista alkuperää olevat uusiutuvat liikennepolttoaineet sekä kierrätetyt hiilipitoiset polttoaineet laskiessaan uusiutuvan energian vähimmäisosuutta, vaikka niitä hyödynnettäisiin tavanomaisten polttoaineiden välituotteina.
- Muuta kuin biologista alkuperää oleville uusiutuville liikennepolttoaineille asetetaan 70 %:n vähimmäisvaatimus kasvihuonepäästöjen vähentämisestä.
- Saavuttaakseen vähimmäisvaatimukset, jäsenvaltiot voivat toteuttaa toimenpiteitä, jotka kohdistuvat energiasisältöön, määriin tai kasvihuonepäästöjen vähentämiseen. [1.]

Direktiivi antaa jäsenvaltioille mahdollisuuden joustaa velvoitteiden ja tavoitteiden täytäntöönpanossa huomioiden eri jäsenvaltioiden teknologisen kehityksen ja raaka-aineiden saatavuuden. [1.] Joitakin direktiivin säädöksiä tullaan tarkastelemaan uudelleen RED III -direktiivin toimesta sen astuessa voimaan vuoden 2023 lopulla. RED III -direktiivin sisältöä ja vaikutusta RED II -direktiiviin käsitellään lyhyesti myöhemmin tässä luvussa.

RED II -direktiivi määrittelee joukon kestävyyskriteereitä, jotka biopolttoaineiden on täytettävä, jotta ne ovat oikeutettuja viranomaisten myöntämään taloudelliseen tukeen ja ne voidaan laskea mukaan direktiivin asettamaan 14 %:n tavoitteeseen. Biopolttoaineiden kasvihuonepäästöjen tulee olla vähintään 65 % pienemmät kuin vastaavien fossiilisista raaka-aineista valmistettujen polttoaineiden kasvihuonepäästöt. Biopolttoaineiden valmistuksessa käytettävien raaka-aineiden tuotanto ei saa kilpailla elintarvike- tai rehukasvien tuotannon kanssa esimerkiksi maaperästä tai vedestä. Lisäksi biopolttoaineiden täytyy saavuttaa pieni tai olematon ILUC-vaikutus. [1; 9, s. 5.] Biopolttoaineet voidaan luokitella kehittyneisiin biopolttoaineisiin, jos ne täyttävät RED II -direktiivin liitteen IX A-osan kriteerit polttoaineen tuotannossa käytettyjen raaka-aineiden alkuperästä. Tällaisia raaka-aineita ovat

- valoreaktoreissa tai maalla lammikoissa tuotetut levät
- yhdyskunta- ja teollisuusjätteen biomassaosuus
- biojäte, joka on peräisin kotitalouksista
- olki
- jätevesiliete ja eläinten lanta
- tyhjät palmuhedelmätertut ja palmuöljypuristamoiden jäteliete
- mäntypiki
- raaka glyseroli
- sokeriruokojäte
- rypäleiden puristejäännökset ja viinisakka
- pähkinän kuoret
- akanat, viljan kuoret
- maissitähkät, joista on poistettu jyvät
- metsätalouden ja -teollisuuden jätteiden biomassaosuus
- selluloosa, kun se on peräisin muusta kuin ruokakasveista
- muu lignoselluloosa lukuun ottamatta vaneri- ja sahatukkeja. [1.]

Yhdyskuntajätteen biomassaosuus ei käsitä kotitalousjätettä, johon sovelletaan kierrätystavoitteita. Teollisuusjätteen biomassaosuudella tarkoitetaan jätettä, joka ei sovellu uudelleenkäytettäväksi elintarvike- tai rehutuotannossa. Tähän lasketaan mukaan jätteet elintarvike- ja rehuteollisuudesta, vähittäis- ja tukkukaupasta sekä kalastus- ja vesiviljelyalalta. Direktiivissä mainituista raaka-aineista valmistettujen kehittyneiden biopolttoaineiden energiasisältö lasketaan kaksinkertaisena, kun pyritään saavuttamaan 14 %:n uusiutuvan energian tavoite kokonaisenergiankulutuksesta. [1.]

Euroopan unionin jäsenmaat, komissio ja parlamentti hyväksyivät vuonna 2023 (20.11.2023) esityksen uusiutuvan energian direktiivin muutoksista. Uuden direktiivin (RED III) yhtenä keskeisimmistä muutoksista voidaan pitää uusiutuvan sähkön lisäämistä osaksi RED II -direktiivin asettamia uusiutuvan energian tavoitteita ja velvoitteita. EU:n uusiutuvan energian yhteistavoite nousee 32 %:sta 42,5 %:iin vuodelle 2030. RED III -direktiivissä uusiutuvan energian osuus liikenteessä nostetaan aikaisemmasta 14 %:n energiaperusteisesta 29 %:n

energiaperusteiseen velvoitteeseen. Energiaperusteinen velvoite voidaan myös muuttaa kasvihuonekaasuperusteiseksi (KHK) velvoitteeksi, jolloin se on RED III -direktiivin asetuksen mukaan 14,5 %. Jäsenmaiden ei kuitenkaan tarvitse muuttaa jakeluvelvoitetta KHK-perusteiseksi, vaan KHK-perusteinen velvoite huomioidaan vain silloin, kun jäsenvaltio raportoi liikenteen uusiutuvan energian osuuden Euroopan komissiolle. [10, s. 9, 30–31.]

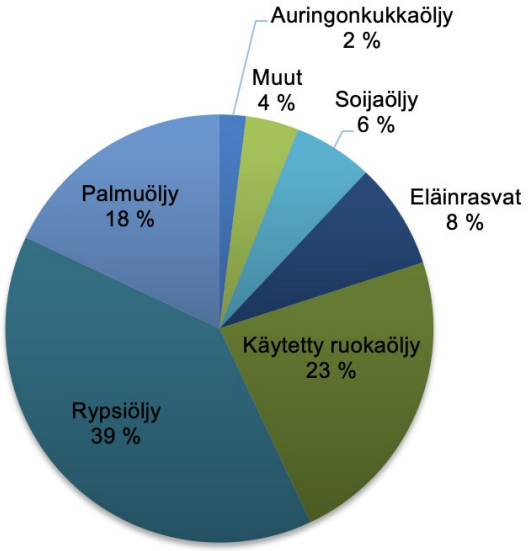
RED III -direktiivissä asetettu 29 %:n tavoite käsittää koko liikennesektorin (tie-, raide-, meri- ja lentoliikenne), kun RED II -direktiivissä asetettu 14 %:n tavoite käsitti vain tie- ja raideliikenteen. Kehittyneiden biopolttoaineiden velvoite nousee 3,5 %:sta 5,5 %:iin. Uudessa direktiivissä asetettu 5,5 %:n velvoite sisältää yhden prosenttiyksikön osuuden muuta kuin biologista alkuperää oleville polttoaineille. Tällaisia polttoaineita ovat uusiutuvasta sähköstä valmistetut polttoaineet (esimerkiksi uusiutuva vety), jotka täyttävät niille asetetut kestävyyskriteerit. [10, s. 30–31.]

3 Biopolttoaineet

Biopolttoaineet ovat nestemäisiä tai kaasumaisia polttoaineita, jotka ovat peräisin uusiutuvista raaka-aineista, kuten kasveista, levistä ja erilaisista jätteistä. Nestemäiset biopolttoaineet ovat kustannustehokas ja ympäristöystävällinen vaihtoehto fossiilisille polttoaineille. Lisäksi biopolttoaineet voivat tarjota ratkaisun myös muiden vaihtoehtoisten energianlähteiden, kuten aurinko- ja tuulivoiman kohtaamiin haasteisiin. Vaikka aurinko- ja tuulivoima ovat osaltaan merkittävässä roolissa vähentämässä riippuvuutta fossiilisista polttoaineista, eivät ne vielä pysty täysin korvaamaan etenkään liikenteessä käytettäviä polttoaineita, kuten lentopetrolia, dieseliä ja bensiiniä. [11, s. 1–2; 12.]

3.1 Raaka-aineet biopolttoainetuotannossa

Tällä hetkellä enemmistö liikenteen biopolttoaineista Euroopassa valmistetaan raaka-aineista, jotka ovat elintarvike- ja rehualalla hyödynnettävää soijaa, viljaa ja öljykasveja (kuva 1) [13].

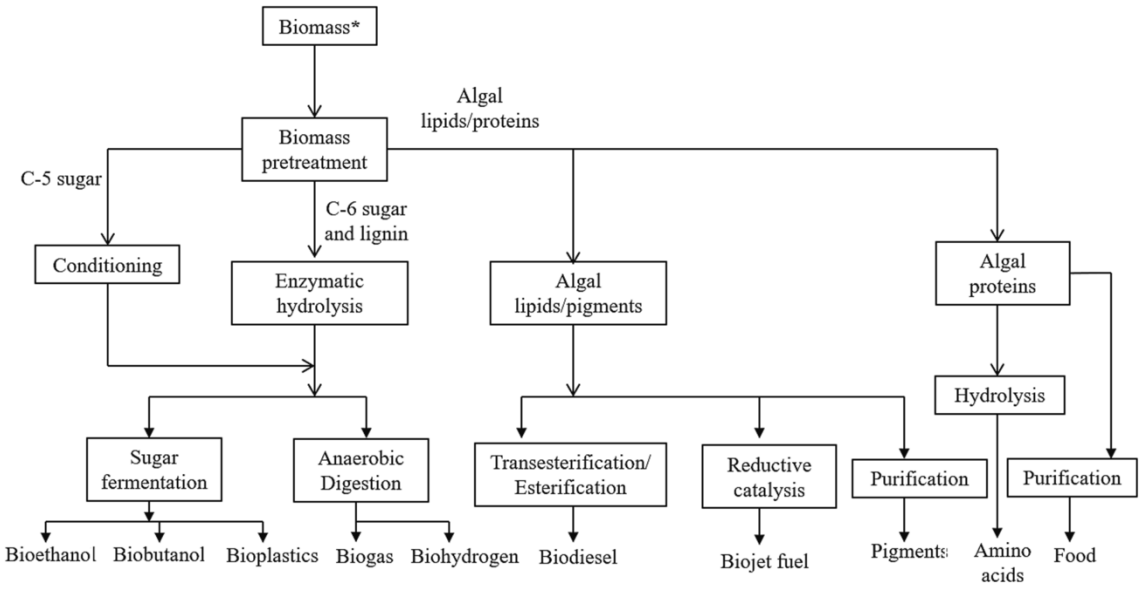


Kuva 1. Raaka-aineiden jakautuminen biodieselin tuotannossa EU:ssa ja Isossa-Britanniassa vuonna 2021 [muokattu 14, s. 28].

Eläinrasvat (8 %) ja käytetty ruokaöljy (23 %) edustivat hieman alle kolmasosaa käytetyistä raaka-aineista. Muut raaka-aineet (mäntypiki, mäntyöljy, rasvahappo) käsittivät 4 % kaikista käytetyistä raaka-aineista. Valtaosa tällä hetkellä käytetyistä raaka-aineista ovat ensimmäisen sukupolven raaka-aineita, eivätkä ne täytä RED II -direktiivin ehtoja kehittyneistä raaka-aineista. Tämän vuoksi niistä valmistettuja biopolttoaineita ei sisällytetä kehittyneille biopolttoaineille jaettavien vähimmäisosuuksien erityistavoitteisiin [8, s. 3; 15, s. 6].

3.2 Kehittyneet raaka-aineet biopolttoainetuotannossa

Kestävän energian kysynnän kasvaessa maailmanlaajuisesti lignoselluloosa ja leväbiomassa ovat herättäneet kiinnostusta potentiaalisena bioenergian raaka-aineena etenkin niiden korkean hiilihydraattipitoisuuden vuoksi. Kuvassa 2 on havainnollistettu joitain esimerkkejä siitä, kuinka biomassasta voidaan valmistaa erilaisia biopolttoaineita ja -kemikaaleja. [2, s. 1–2.]



Kuva 2. Biomassan oikeanlaisella esikäsittelyllä ja prosessoinnilla siitä voidaan valmistaa runsaasti erilaisia biopolttoaineita ja -kemikaaleja eri teollisuusalojen tarpeisiin [2, s. 2].

Lignoselluloosabiomassa (esimerkiksi maatalousjätteet, metsäbiomassa, yhdyskuntajätteet ja energiakasvit) on saanut paljon huomiota sen runsaan saatavuuden, rakenteellisen koostumuksen sekä ekologisten ja ympäristöllisten etujen vuoksi [2, s. 1–2]. Se on monipuolinen orgaaninen aines, jonka viisi pääkomponenttia ovat selluloosa, hemiselluloosa, ligniini, tuhka ja haihtuvat aineet. Näiden komponenttien pitoisuus kussakin raaka-aineessa vaihtelee biomassan alkuperän mukaan. [3; 16, s. 391.] Taulukossa 1 on esitetty kolmen suurimman lignoselluloosabiomassakategorian koostumukset.

Taulukko 1. Biomassaperäisten raaka-aineiden keskimääräiset koostumukset painoprosentteina (p-%) [muokattu 3].

Raaka-aineen koostumus	**Puubiomassa**	**Ruohobiomassa**	**Jätteet**
Peruskoostumus			
Haihtuvat komponentit	84,0	79,1	76,7
Tuhka	1,3	5,5	6,6
Kiinteä hiili	14,7	15,4	14,8
Alkuainekoostumus			
Vety	6,0	5,8	5,9
Hiili	50,7	47,4	46,0
Typpi	0,32	0,75	1,3
Happi	41,9	41,0	38,3
Rikki	0,03	0,10	0,15
Rakenteellinen koostumus			
Selluloosa	51,2	32,1	28,4
Hemiselluloosa	21,0	18,6	16,4
Ligniini	26,1	16,3	12,5

Taulukossa 1 esitetyt puuperäiset materiaalit sisältävät laajan valikoiman erilaisia puulajikkeita. Ruohobiomassa sisältää muun muassa maissin korjuujätteen, sokeriruokojätteen ja erilaiset ruohot. Jätteet koostuvat kiinteästä yhdyskuntajätteestä, rakennus- ja purkujätteestä sekä metsän harvennus- ja hakkuutähteistä. [3.]

Leväbiomassa koostuu pääosin hiilihydraateista, proteiineista ja lipideistä [17, s. 4]. Leväbiomassan (mukaan lukien mikro- ja makrolevät) etuja ovat sen korkea kasvunopeus sekä pienempi ligniinipitoisuus lignoselluloosabiomassaan verrattuna [2, s. 2]. Levien lipidipitoisuus vaihtelee 20–50 % ja voi ylittää jopa 80 %. Tämä vastaa 3–17 kertaa korkeampaa öljypitoisuutta verrattuna öljyä tuottaviin

maakasveihin [18, s. 5099; 19, s. 80]. Levien huomattavan korkeiden lipidipitoisuuksien vuoksi niitä pidetään yhtenä lupaavimmista raaka-aineista tulevaisuudessa biopolttoaineiden tuotannossa. [2, s. 2]. Leväbiomassan käyttö uusiutuvien biopolttoaineiden raaka-aineena on vielä tutkimusasteella muun muassa sen huonon kustannustehokkuuden sekä haastavien uutto-, korjuu-, kuivaus- ja prosessointivaiheiden vuoksi. Monet leväbiomassaa koskevat haasteet on pystytty ratkaisemaan teoreettisesti, mutta käytännön sovellukset biopolttoaineiden tuottamiseksi leväbiomassasta ovat vielä kesken. [20, s. 1–2.]

3.3 Yleisimmät epäpuhtaudet raaka-aineissa

Raaka-aineiden koostumuksen ymmärtäminen on tärkeää, jotta niistä voidaan tuottaa tehokkaasti biopolttoaineita [3]. Polttoaineisiin voi päätyä epäpuhtauksia niiden valmistukseen käytetyistä raaka-aineista. Epäpuhtauksien määrä ja laatu vaihtelee suuresti riippuen raaka-aineen alkuperästä. Epäpuhtaudet voivat päätyä raaka-aineisiin kasvin luonnollisen kasvun kautta, johon vaikuttavat ympäristötekijät kuten maaperän tyyppi, veden laatu ja ilmasto-olosuhteet. Lisäksi raaka-aineisiin päätyy usein epäpuhtauksia niiden keräämisen, käsittelyn ja kuljetuksen aikana, sekä lisäaineista, joita käytetään raaka-aineiden käsittelyssä. [21.]

Biomassa on monimutkainen heterogeeninen seos, joka koostuu pääosin orgaanisista ja vähemmässä määrin epäorgaanisista aineista. Se sisältää erilaisia kiinteitä ja nestemäisiä toisiinsa läheisesti liittyviä faaseja ja mineraaleja. Biomassan peruskomponentit ovat hiili, happi, vety, typpi ja rikki, jonka lisäksi siinä esiintyy pienempiä määriä muita alkuaineita, kuten Ca, K, Si, Mg, Al, Fe, P, Cl, Na, Mn ja Ti. [3; 22, s. 42; 23, s. 923]. Lähes kaikki biomassassa esiintyvät alkuaineet sekä niiden yhdisteet hiiltä ja vetyä lukuun ottamatta voivat toimia katalyyttimyrkkyinä katalysoiduissa biopolttoaineiden valmistusprosesseissa. Katalyyttimyrkkyjä sekä niiden vaikutusta katalyyttiin käsitellään enemmän luvussa 5.

Biomassan korkea kosteuspitoisuus aiheuttaa usein ongelmia biopolttoaineiden tuotanto- ja puhdistusprosessien aikana. Veden läsnäolo voi aiheuttaa katalyytin kulumista ja sen aktiivisuuden heikkenemistä. [24; 25, s. 3456–3457.] Etenkin kasvi- ja eläinrasvoissa sekä mikrolevissä esiintyvät alkyyliesterit sekä tri-, di-, ja monoglyseridit voivat reagoida raaka-aineissa esiintyvän veden kanssa muodostaen vapaita rasvahappoja. Vapaat rasvahapot ovat etenkin biodieselin tuotannossa ei-toivottuja yhdisteitä, sillä ne reagoivat emäskatalyytin kanssa muodostaen karboksyylihapposuoloja (saippuaa) ja vettä. Saippuoituminen vähentää biodieselin saantoa, lisää tuotteen viskositeettia, muodostaa emulsioita ja vaikeuttaa glyserolin erottamista biodieselistä. [18, s. 5099; 26, s. 4087.]

Kasvi- ja eläinrasvat sisältävät lisäksi muita epäpuhtauksia kuten mono- ja diglyseridejä, hapettuneita komponentteja (ketonit, aldehydit, alkoholit, peroksidit), fosfaatteja, estereitä ja vahoja. [27, s. 1–2; 28, s. 3625.]

3.4 Fosforiepäpuhtaudet raaka-aineissa

Fosfori on elintärkeä alkuaine niin ihmisille, eläimille kuin kasveillekin, ja sitä voidaankin löytää lähes kaikesta biomassasta. Erityisen korkeat fosforipitoisuudet on huomattu olevan levissä, maatalousjätteissä, jätevesilietteessä ja eläinbiomassassa. Fosforilannoitteiden käyttö nostaa etenkin ruohokasvien ja maataloudesta peräisin olevan biomassan fosforipitoisuutta. [16, s. 397; 29, s. 6907.] Taulukossa 2 on lueteltu fosforiyhdisteitä ja fosforin esiintymismuotoja, joita on pystytty todentamaan biomassasta. Taulukon 2 otsikointi ja esitystapa on pääosin lähteen 31 mukainen.

Taulukko 2. Biomassasta havaitut fosforin esiintymismuodot [muokattu 30, s. 5–9; 31, s. 5].

Faasi, mineraali, yhdiste, esiintyvyys	**Kaava**
1. Nestemäinen aines	
Anioni	P^-
Kalsiumfosfaatti	$Ca_3(PO_4)_2$
Vetyfosfaatti-ionit	HPO_4^{2-} , $H_2PO_4^-$
Fosforihappo	H_3PO_4
Metafosfaatti-ioni (rengasmainen)	$P_3O_9^{3-}$
Magnesiumfosfaatti	$Mg_3(PO_4)_2$
Fosfaatti-ionit	PO_4^{3-} , PO_4^{2-}
Pyrofosfaatti-ioni	$P_2O_7^{4-}$
2. Orgaaninen aines	
Kovalenttisesti tai ionisesti sidottu fosfori	
Orgaanisesti sidottu fosfori	
Adenosiinitrifosfaatti	$C_{10}H_{16}N_5O_{13}P_3$
Esterit	
Nukleiinihapot	PO_4^{3-}
Fosfolipidit	
Fytaatit	$C_6H_6[OPO(OH)_2]_6$ + Ca-Mg-K
Fytiinihappo	$C_6H_{18}O_{24}P_6$
Proteiinit	
Fytoferritiini	$(FeO.OH)_8.(FeO.OPO_3H_2)$
3. Epäorgaaninen aines	
Apatiitti	$Ca_5(PO_4)_3(F,Cl,OH)$, $Ca(PO_4)_3(F,Cl,OH)$
Rautafosfaatti	$FePO_4$
Hydroksyyliapatiitti	$Ca(PO_4)_3(OH)$
Kaliumdivetyfosfaatti	KH_2PO_4

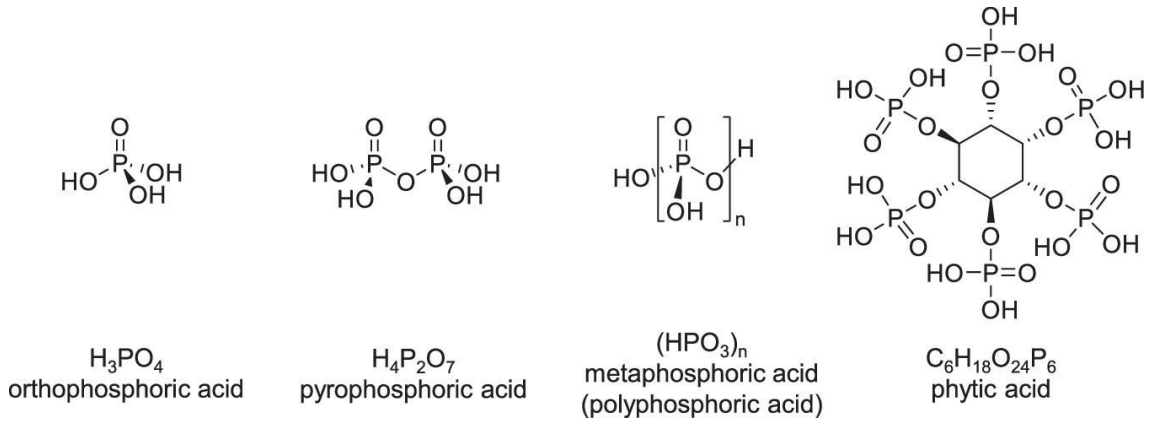
Faasi, mineraali, yhdiste, esiintyvyys	Kaava
3. Epäorgaaninen aines	
Dikaliumvetyfosfaatti	K_2HPO_4
Magnesium-kalsiumfosfaatti	$MgCaPO_4$
Mangaanifosfaatti	
Lannoitteet	
Fosforiepäpuhtaudet (maa-aines, lisäaineet, maalit ja muut)	

Biomassassa oleva nestemäinen faasi on mineralisoitunutta vesiliuosta, ja se koostuu pääasiassa kosteudesta sekä vähemmässä määrin fluidisulkeumista, jotka sisältävät erilaisia liuenneita anioneja ja kationeja, sekä varautumattomia yhdisteitä osana kiinteää faasia. Fosfori voi esiintyä kasveissa solunsisäisenä epäorgaanisena puskurina, tavallisesti vetyfosfaatti- (HPO_4^{2-}) ja divetyfosfaattioneina ($H_2PO_4^-$). Vetyfosfaatti voi myös liittyä orgaanisiin rakenteisiin muodostamalla estereitä ja pyrofosfaatteja. Fosfaatti-ionit (PO_4^{3-}) sen sijaan ovat pääasiallinen fosfaattiryhmä, jotka liittyvät biomassan orgaanisiin molekyyleihin. [29, s. 6908–6909; 31, s. 5–6.] Eräässä tutkimuksessa [32] määritettiin fosforiyhdisteitä levissä. Valtaosa fosforista esiintyi levissä epäorgaanisina fosfaatteina tai orgaanisina fosfomonoestereinä, kuten β-glyserofosfaattina, α-glyserofosfaattina ja ribonukleotidinä.

Biomassan epäorgaaninen aines koostuu fosforia sisältävistä yhdisteistä, jotka ovat usein lähtöisin maaperästä, lannoitteista tai biomassan prosessoinnissa käytetyistä lisäaineista. Esimerkiksi jätevesiliete saattaa sisältää runsaasti rauta- ja alumiinifosfaattia, joita käytetään saostusaineena jätevedenpuhdistamoilla [29, s. 6919; 31, s. 7].

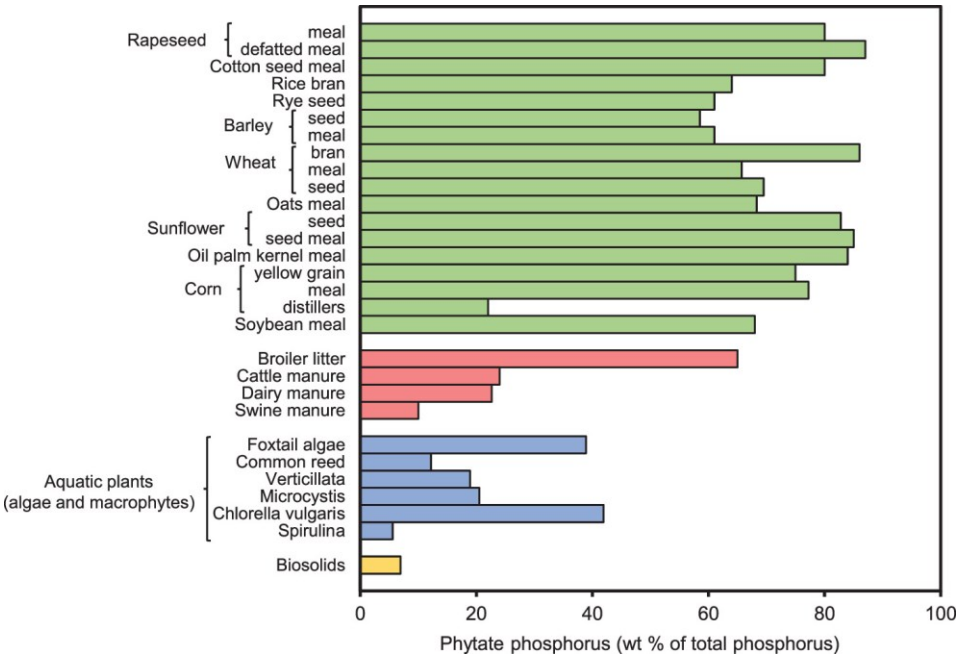
Solut muodostavat fosforiyhdisteitä, joista yleisimpiä ovat polyfosfaatti ja fytiinihappo. Polyfosfaatit muodostuvat kahdesta tai useammasta yhteen liittyneestä fosforihaposta. Yksinkertaisin polyfosfaatti on kuvassa 3 esitetty pyrofosforihappo, joka koostuu kahdesta yhteen liittyneestä fosforihaposta. Polyfosfaatteja

esiintyy usein yksinkertaisissa kasveissa (levät, sammaleet), joissa ne voivat muodostua tuhansista yhteen linkittyneistä fosforihappomolekyyleistä. [29, s. 6908–6909.]



Kuva 3. Biomassassa esiintyvien fosforiyhdisteiden rakennekaavoja [29, s. 6909].

Fosforiyhdisteet voivat olla pyrofosforihapon tapaan rakenteeltaan suhteellisen yksinkertaisia tai hieman monimutkaisempia kuten kuvassa 3 esitetty fytiinihappo, joka on yksi keskeisimmistä kasveissa esiintyvistä fosforiyhdisteistä. Fytiinihappo voi muodostaa fytaattisuolan metalli-ionien kuten kaliumin, magnesiumin ja kalsiumin kanssa. Kuvasta 4 voidaan nähdä, että fytaatit voivat sisältää jopa yli 80 % siemen- ja palkokasvibiomassassa esiintyvästä fosforista. Vesikasveissakin luku voi olla yli 40 %. [29, s. 6909–6910.] Fosforia esiintyy lisäksi biomassan orgaanisessa aineksessa liittyneenä muihin orgaanisiin yhdisteisiin kovalenttisillä sidoksilla ja ionisidoksilla. Tällaisia yhdisteitä ovat esimerkiksi alkaloidit, fytoferritiinit, nukleiinihapot, hiilihydraatit, fosfolipidit ja proteiinit. [30, s. 5–9; 31, s. 5.]



Kuva 4. Fytaateista peräisin olevan fosforin osuus kokonaisfosforimäärästä biomassoissa, joiden tiedetään sisältävän runsaasti fosforia. [29, s. 6910].

Liitteessä 1 on taulukoitu joitain yleisiä biomassasta löytyviä fosforia sisältäviä orgaanisia ja epäorgaanisia yhdisteitä, fosforin esiintymismuotoja sekä yhdisteiden rakennekaavoja.

4 Malliaineet fosforikomponenttien vaikutusten tutkimisessa

Biomassat ovat yleensä monimutkaisia raaka-aineita epähomogeenisen rakenteensa ja useiden erilaisten orgaanisten ja epäorgaanisten yhdisteiden vuoksi. Malliaineet ovat siksi hyödyllinen työkalu eri yhdisteiden käyttäytymisen ymmärtämiseen prosessin aikana. [29, s. 6948.]

Malliaine on kemiallinen yhdiste, jonka avulla voidaan saada tietoa rakenteeltaan monimutkaisempien yhdisteiden käyttäytymisestä erilaisissa olosuhteissa. Malliaine valitaan siten, että se edustaa mahdollisimman hyvin tutkittavan aineen rakennetta ja kemiallista koostumusta. Lisäksi malliaineen täytyy sopia fysikaalisilta ominaisuuksiltaan vallitseviin olosuhteisiin. Malliaineella voidaan

mallintaa joko kokonaista yhdistettä tai vain jotain yhdisteen osaa. [29, s. 6948; 33, s. 4241–4241.]

Työssä kartoitettiin kokeelliseen tutkimukseen sopivia kaupallisesti saatavilla olevia fosforimalliaineita. Malliaineita lähdettiin kartoittamaan sen perusteella, millaisia fosforiyhdisteitä on havaittu kehittyneiden biopolttoaineiden tuotantoon sopivista raaka-aineista. Tämän lisäksi otettiin huomioon muun muassa yhdisteiden terminen stabiilius, liukoisuus hiilivetyihin ja aromaattisiin yhdisteisiin sekä työhygieeniset aspektit kuten yhdisteiden toksisuus. Liitteessä 2 on taulukoituna joitain kaupallisesti saatavilla olevia fosforiyhdisteitä, joiden ominaisuudet täyttävät tässä työssä asetetut kriteerit. Fosforiyhdisteiden ominaisuuksien määrittämisen on oletettu tapahtuneen paineen osalta STP-olosuhteissa (eng. standard temperature and pressure), ellei taulukossa toisin mainita. Lisäksi kaikki taulukon yhdisteet ovat veteen liukenemattomia tai niiden liukoisuus veteen on olematon. Fosforiyhdisteille kirjatut ominaisuudet perustuvat kirjallisuudesta saatuihin tietoihin, eikä niitä ole testattu kokeellisesti osana tätä työtä.

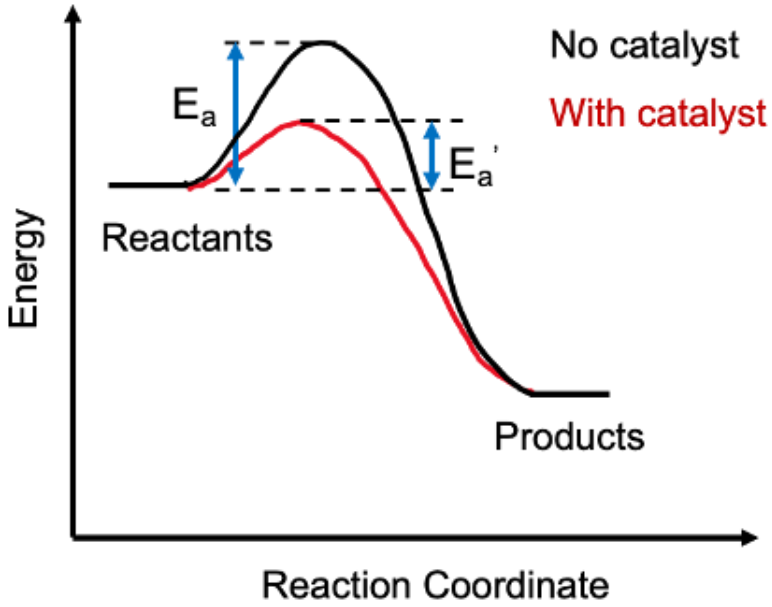
5 Katalyytit

Katalyytit ovat aina olleet avain kemiallisiin reaktioihin. Lähes kaikki luonnossa tapahtuvista reaktioista ovat mahdollisia, koska luonto on kehittänyt tuhansien vuosien aikana omat biokatalyytit, eli entsyymit. Kemianteollisuuden tuotteista jopa 75 prosenttia on tuotettu katalysoimalla ja uusissa kehittyneemmissä prosesseissa luku ylittää 90 prosenttia. Katalyytit ovat merkittävässä roolissa muun muassa päästöjen vähentämisessä. Hyvänä esimerkkinä voidaan pitää autojen katalysaattoreita, jotka eivät toimisi ilman katalyyttejä. Myös energiateollisuudessa savukaasujen puhdistamisessa ja öljynjalostuksen eri prosesseissa käytetään laajasti katalyyttejä. [34, s. 36–37.]

5.1 Katalyyttien toiminta ja ominaisuudet

Katalyytit määritellään usein aineiksi, jotka kiihdyttävät kemiallista reaktiota ilman, että ne itse kuluvat reaktiossa. Todellisuudessa jokaisen katalyytin

ominaisuudet muuttuvat käytön myötä ja niiden aktiivisuus laskee, minkä vuoksi katalyytti täytyy loppujen lopuksi joko vaihtaa tai regeneroida. Katalyytti nopeuttaa kemiallista reaktiota tarjoamalla reaktiolle energiaedullisemman vaihtoehtoisen reitin. Toisin sanoen katalysoidun reaktion aktivoitumisenergia on pienempi kuin se olisi ilman katalyyttiä. [34, s. 36–37, 410; 36, s. 6; 37, s. 17–18; 38, s. 10.] Kuvassa 5 on havainnollistettu aktivoitumisenergian käyttäytymistä katalysoidussa ja katalysoimattomassa reaktiossa.



Kuva 5. Aktivoitumisenergia katalysoidulle (punainen käyrä) ja katalysoimattomalle (musta käyrä) reaktiolle [35].

Katalysoiduissa prosesseissa olosuhteet, kuten lämpötilan ja paineen tarve ovat yleensä pienemmät, mikä johtaa pienempään energian kulutukseen. Katalysoimalla reaktiota ei kuitenkaan voida vaikuttaa reaktion tasapainon asemaan. Kemiallisten reaktioiden kiihdyttämisen lisäksi katalyyteillä on myös toinen tärkeä ominaisuus: niillä voidaan vaikuttaa reaktioiden selektiivisyyteen. Erilaisilla katalyyttijärjestelmillä voidaan lähtöaineista saada täysin erilaisia lopputuotteita. Tällainen kohdennettu reaktion hallinta on monesti teollisuuden näkökulmasta katalyytin aktiivisuutta tärkeämpää. [34, s. 36–37, 410; 36, s. 6; 37, s. 17–18; 38, s. 10.]

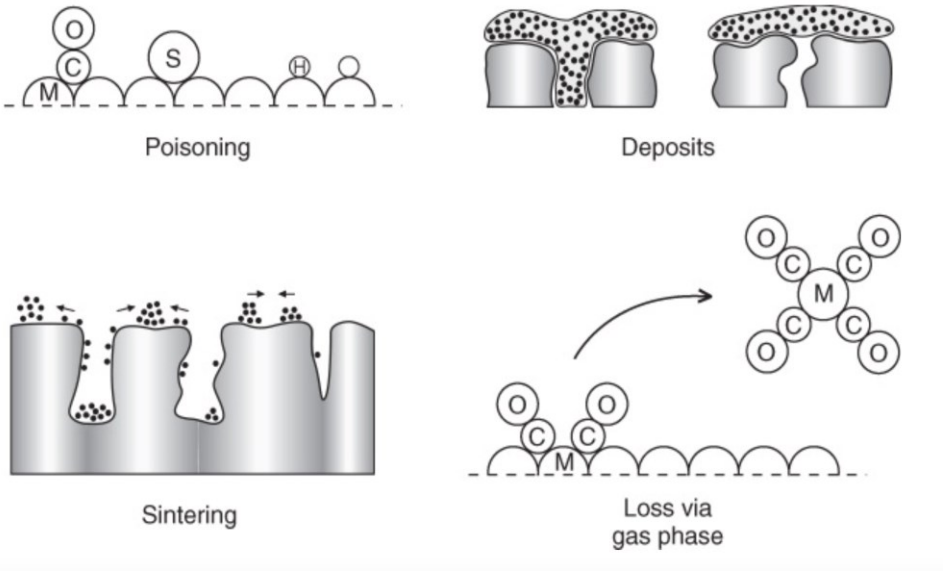
Katalyytit voidaan jakaa kahteen päätyyppiin: heterogeenisiin ja homogeenisiin katalyytteihin. Homogeeniset katalyytit ovat yleensä suhteellisen pieniä molekyylejä, jotka ovat liuenneena lähtöaineiden ja reaktiotuotteiden kanssa samaan faasiin. Ne koostuvat yleensä metallikeskuksesta, joka on ympäröity erilaisilla ligandeilla. Metallikeskuksia ja ligandeja vaihtelemalla homogeenisistä katalyyteistä voidaan tehdä hyvinkin selektiivisiä. Hyvästä selektiivisyydestä huolimatta homogeenisiä katalyyttejä on kaupallistettu melko vähän. Suurin syy heikkoon kaupallistamiseen on katalyytin homogeenisuus; katalyytti täytyy erottaa tuotteesta ja mahdollisesta liuottimesta reaktion jälkeen. Heterogeeniset katalyytit koostuvat tavallisesti metalleista tai metallioksideista ja toisin kuin homogeeniset katalyytit, heterogeeniset katalyytit ovat eri faasissa kuin lähtöaineet ja reaktiotuotteet. Tämä on yksi tärkeimmistä syistä heterogeenisten katalyyttien suurempaan kysyntään teollisuudessa, etenkin suurten kapasiteettien prosesseissa. Heterogeenisessä katalyysissä reaktio tapahtuu katalyytin pinnalla, minkä vuoksi katalyyteistä pyritään tekemään mahdollisimman huokoisia suuremman reaktiopinta-alan mahdollistamiseksi. Tässä työssä keskitytään pääsääntöisesti heterogeenisiin katalyytteihin. [34, s. 46–51; 37, s. 17–18; 36, s. 2–3; 38, s. 2–3; 39, s. vi-vii.]

Katalyytit suunnitellaan tiettyyn prosessiin, joissa kaikissa on omat edellytyksensä. Tämän vuoksi teollisilla katalyyteillä on tietyt vaatimukset. Tällaisia vaatimuksia voivat olla muun muassa

- aktiivisuus
- selektiivisyys
- regeneroitavuus
- riittävä lämpöstabiilius
- korkea puristuslujuus
- mekaanisen rasituksen kestävyys. [34, s. 214.]

Katalyyttien terminen, mekaaninen ja kemiallinen stabiilius määrää niiden käyttöiän teollisissa prosesseissa [34, s. 44]. Jotkut pysyvät aktiivisina vain muutaman minuutin ajan, kun taas toiset voivat kestää jopa yli 10 vuotta. Katalyytti voi menettää suorituskykynsä joko väliaikaisesti, jolloin se voidaan regeneroimalla

saada takaisin käyttöön, tai pysyvästi, jolloin katalyytti tulee vaihtaa kokonaan uuteen. [34, s. 227; 37, s. 73.] Katalyytin toimintakykyyn vaikuttavia mekanismeja on useita. Ne voidaan kuitenkin jakaa neljään yleisimpään mekanismiin: myrkyttyminen, kerrostumat, sintraantuminen ja haihtuvien komponenttien muodostuminen. [34, s. 229.] Jokainen neljästä mekanismista on esitetty kuvassa 6, ja niitä käsitellään tarkemmin myöhemmissä luvuissa.



Kuva 6. Merkittävimmät katalyytin toimintakykyyn vaikuttavat tekijät. Kuvassa kirjain M viittaa metalliin/katalyyttiin [34, s. 230].

Katalyyttien toimintakyvyn ylläpitäminen mahdollisimman pitkään on taloudellisesti erittäin tärkeää. Kustannukset prosessin pysäyttämisestä ja katalyytin vaihtamisesta maksavat teollisuudelle yhteensä miljardeja euroja vuosittain. Vaikka katalyytin suorituskyvyn heikkeneminen ajan myötä on väistämätöntä, suorituskyvyn heikkenemistä voidaan hidastaa tai lykätä, kun tunnetaan deaktivoitumiseen vaikuttavat fysikaaliset, kemialliset ja termiset ilmiöt [34, s. 227; 40, s. 17.]

5.2 Katalyytin myrkyttyminen

Katalyytin myrkyttyminen on lähtöaineiden ja epäpuhtauksien vahvaa kemisorptiota (kemiallinen adsorptio) katalyytin aktiivisiin kohtiin, jotka muuten olisivat käytössä katalyysissä. Se, toimiiko aine myrkkynä, riippuu siitä, miten voimakkaasti se adsorboituu katalyytille verrattuna muihin katalyytin aktiivisista paikoista kilpaileviin komponentteihin. Esimerkiksi happi toimii osana reaktiota eteenin hapetuksessa etyleenioksidiksi hopeakatalyytillä, mutta on haitaksi eteenin hydrauksessa nikkelikatalyytillä. [37, s. 77–78; 40, s. 18–20]. Reaktiotuotteet, jotka diffundoituvat hitaasti pois katalyytin pinnalta ja häiritsevät siten reaktion kulkua, eivät välttämättä ole katalyyttimyrkkyjä, vaan ne luokitellaan usein inhibiittoreiksi [34, s. 230]. Katalyyttimyrkyt voivat vaikuttaa monella eri tavalla katalyytin toimintakykyyn. Myrkyt voivat fyysisesti tukkia katalyytin aktiiviset reaktiokohdat. Katalyyttimyrkyn vahvat kemialliset sidokset voivat aiheuttaa muutoksia katalyytin pinnan elektronisessa rakenteessa siten, että katalyytti ei kykene adsorboimaan reagoivia aineita ja nopeuttamaan niiden reaktioita tuotteiksi. Myrkyt voivat myös aiheuttaa suuria muutoksia katalyytin pinnan geometriassa, mikä aiheuttaa muutoksia katalyyttisissä ominaisuuksissa. Katalyytin pinnan uudelleenjärjestely ja geometriset muutokset vaikuttavat erityisesti pintarakenteelle herkkiin reaktioihin. [37, s. 77–78; 40, s. 18–20.] Taulukossa 3 on lueteltu yleisiä katalyyttimyrkkyjä tietyille katalyyteille yleisissä teollisissa prosesseissa.

Taulukko 3. Katalyyttimyrkyt tietyille katalyyteille yleisissä teollisissa prosesseissa [muokattu 34, s. 231; 40, s. 19–20].

Katalyytti	**Prosessi**	**Katalyyttimyrkyt**
Alumiinisilikaatti, zeoliitti	Krakkaus	Orgaaniset emäkset, hiilivedyt, raskasmetallit
Nikkeli, platina, palladium	Hydraus, dehydraus	Rikkiyhdisteet, P, As, Zn, Hg, halidit, Pb, NH_3, C_2H_2
Nikkeli	Metaanin höyryreformointi, nafta	H_2S, As
Koboltti, rauta	Fischer-Tropsch-synteesi	H_2S, COS, As, NH_3, metallikarbonyylit
Jalometallit zeoliittikantajalla	Vetykrakkaus	NH_3, S, Se, Te, P
Platina, Palladium	Hiilimonoksidin ja hiilivetyjen hapetus	Pb, P, Zn, SO_2, Fe
Koboltti- ja molybdeenisuflidit	Maaöljyjäännöksen vetykäsittely	Asfalteenit, Typpiyhdisteet, Ni, V

Katalyyteissä usein käytetyt metallit ovat erityisen herkkiä tietynlaisille prosesseissa esiintyville epäpuhtauksille. Metallikatalyyttien kyky adsorboida muita aineita ja yhdisteitä perustuu niiden d-orbitaalien rakenteeseen. Katalyyttisesti aktiivisten metallien d-orbitaalit tarjoavat paikan, johon reagoivat molekyylit voivat adsorboitua, helpottaen sidosten rikkoutumista ja uusien sidosten muodostumista reaktion aikana. Ymmärrys metallikatalyyttien orbitaalien rakenteesta auttaa ymmärtämään niiden katalyyttistä käyttäytymistä sekä alttiutta katalyyttimyrkyille. [34, s. 232.]

Metallikatalyyttien myrkyt voidaan jakaa kolmeen ryhmään: ei-metallisiin ioneihin, metallisiin ioneihin ja tyydyttymättömiin molekyyleihin. Typpi- (N, P, As, Sb, Bi) ja happiryhmän (O, S, Se, Te) alkuaineiden ionit ovat yksi esimerkki ei-metallisista ioneista, ja ne ovat erityisen vahvoja katalyyttimyrkkyjä. Ionien myrkyllisyys riippuu niiden vapaista elektronipareista, jotka muodostavat semipoolisia sidoksia adsorboituessa katalyyttiin. Metalli-ionien myrkyllisyys riippuu taas

elektronien määrästä d-orbitaaleilla. Jos metallin d-orbitaali on tyhjä (esim. alkali- ja maa-alkalimetallit) tai se sisältää vähemmän kuin 3 elektronia, metalli ei toimi myrkkynä. Metallikatalyytit adsorboivat helposti tyydyttymättömiä molekyylejä, kuten olefiineja ja hiilimonoksidia. Jos adsorptio on irreversiibeli (palautumaton), tyydyttymättömät molekyylit toimivat katalyyttimyrkkyinä. Jos molekyylit hajoavat, tämä voi puolestaan johtaa katalyytin deaktivoitumiseen koksaamalla, jota käsitellään enemmän seuraavassa kappaleessa. [34, s. 227–237.]

5.3 Epäpuhtauksien kerrostuminen katalyytin pinnalle

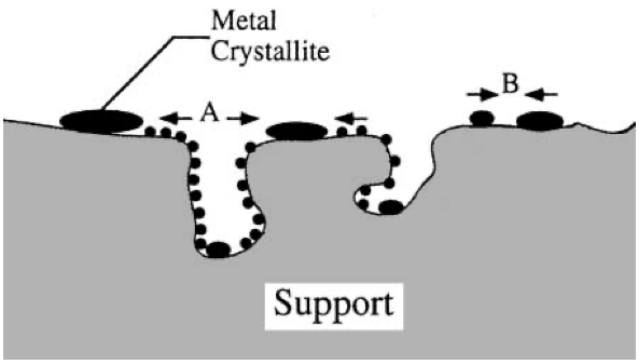
Epäpuhtauksien kerrostuminen katalyytin pinnalle on katalyyttimyrkkyjen ohella yksi merkittävimmistä katalyytin toimintakykyyn vaikuttavista ilmiöistä. Epäpuhtaudet kerrostuvat katalyytin pinnalle ja tukkivat sen huokoset vaikuttaen katalyytin aktiivisuuteen, selektiivisyyteen ja aineiden kuljetukseen katalyytin huokosista sisään ja ulos. Tärkein esimerkki kerrostumia aiheuttavista epäpuhtauksista ovat hiili ja koksi. Hiili muodostuu yleensä hiilimonoksidin hajotessa, kun taas koksi syntyy hiilivetyjen hajotessa tai kondensoituessa katalyytin pinnalle. Olosuhteet, joissa koksia muodostuu, määräävät koksin koostumuksen. Se voi koostua raskaista hiilivetyketjuista tai vain pääasiassa hiilestä, kuten grafiitista. Koksin pääasialliset lähtöaineet ovat olefiinit ja aromaattiset hiilivedyt, jotka voivat olla osa prosessin lähtöaineita tai muodostua prosessissa välituotteina. Koksaantumista tapahtuu korkeissa yli 200 °C:n lämpötiloissa. Katalyytit, joilla on hydraavia, dehydraavia tai happamia ominaisuuksia, muodostavat erityisen herkästi koksia. Tällaisia katalyyttejä ovat esimerkiksi zeoliitti- ja alumiinisilikaattikatalyytit. Koksiherkkiä reaktioita ovat muun muassa katalyyttinen krakkaus ja hydrolyysi. Koksin tarkka muodostumisprosessi näyttää kuitenkin riippuvan siitä, millaisesta reaktiosta on kyse. Koksin lisäksi erilaiset metallit voivat saostua/kerrostua katalyytin pinnalle. Metallit päätyvät prosessiin yleensä joko lähtöaineiden mukana, tai prosessissa käytettävien lisäaineiden, kuten vaahdonestoaineen seurauksena. Jotkut metallit, kuten nikkeli, vanadiini ja rauta voivat päätyä prosessiin organometallisina yhdisteinä. Näillä metalleilla ja niiden oksideilla on usein negatiivisia vaikutuksia katalyyttiin, sillä ne heikentävät katalyytin

aktiivisuutta sekä edesauttavat koksin muodostumista. [37, s. 81–82; 34, s. 234–236; 41, s. 241–243; 40, s. 25–34; 42, s. 2.]

Koksin muodostumista voidaan usein ehkäistä korkealla vedyn osapaineella, jolla vältetään hiilivetyjen dehydraus. Myös oikeanlainen katalyytti ja muut olosuhteet, kuten lämpötila ovat tärkeitä tekijöitä koksaantumisen ehkäisemisessä. Koksaantumisen seurauksena deaktivoitunut katalyytti voidaan joissain tapauksissa palauttaa lähes alkuperäiseen kuntoon regeneroimalla. [37, s. 81–82; 41, s. 241–242.]

5.4 Sintraantuminen

Sintraantuminen on ilmiö, jossa katalyytin aktiiviset metalliatomit tai erittäin pienet metallikiteet vaeltavat katalyyttipinnalla, minkä seurauksena metalliatomit ja -kiteet törmäävät ja sulautuvat yhteen muodostaen suurempia kiderakenteita. Kuvassa 7 on havainnollistettu kiderakenteiden muodostuminen sintrauksen seurauksena. [37, s. 76–77; 40, s. 34–38.]



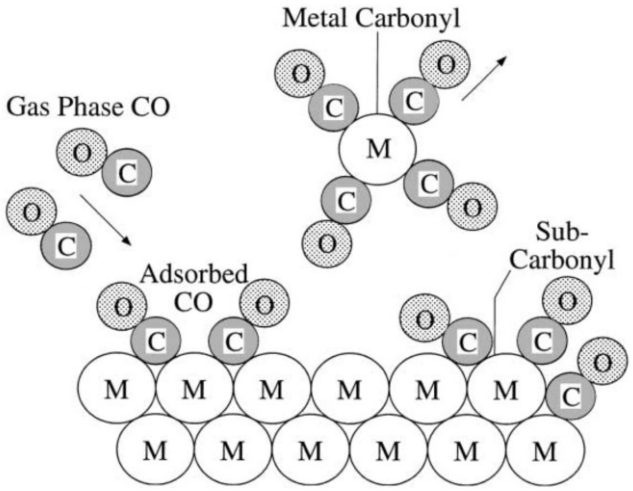
Kuva 7. Kiderakenteiden muodostuminen atomien (A) ja kristalliittien (B) vaeltaessa katalyytin pinnalla [40, s. 35].

Sintraantumisessa muodostuvien suurien kiderakenteiden vuoksi katalyytin aktiivinen pinta-ala pienenee, ja tämän seurauksena katalyytin aktiivisuus laskee. Sintraantumisen seurauksena tapahtuvat pintarakenteen muutokset voivat heikentää katalyytin selektiivisyyttä etenkin pintarakenteelle herkissä reaktioissa.

Sintrautumisnopeus kasvaa lämpötilan noustessa, kristalliittien koon pienentyessä ja kristalliittien kontaktin lisääntyessä. Lisäksi vesihöyryn läsnäolo yleensä kiihdyttää sintraantumista. Sintraantuminen on yleensä melko hidas prosessi kohtalaisissa lämpötiloissa, ja se on usein peruuttamatonta tai vaikeasti palautettavissa, minkä vuoksi sitä onkin helpompi estää kuin yrittää korjata sen seurauksena aiheutuneita vahinkoja jälkeenpäin. [37, s. 76–77; 41, s. 242; 40, s. 34–38.]

5.5 Haihtuvien komponenttien muodostuminen

Korkeissa lämpötiloissa tapahtuvat katalyyttiset prosessit voivat johtaa katalyytin aktiivisten komponenttien häviämiseen haihtumisen seurauksena. Haihtumista ei tapahdu pelkästään yhdisteillä, joiden tiedetään olevan helposti haihtuvia, vaan myös esimerkiksi metalleilla, jotka voivat reagoida haihtuviksi oksideiksi, klorideiksi tai karbonyyleiksi. Kaasujen, kuten hapen, hiilimonoksidin, rikkivedyn sekä halogeenien läsnäolo edesauttaa haihtuvien yhdisteiden muodostumista miedoissakin olosuhteissa. Esimerkiksi synteesikaasun metanoinnissa käytetyn nikkelikatalyyttipedin lämpötilan laskiessa alle 150 °C katalyytti häviää haihtuvan nikkelitetrakarbonyylin ($Ni(CO)_4$) muodostuessa (kuva 8). [34, s. 237; 40, s. 40–44.]



Kuva 8. Haihtuvan nikkelitetrakarbonyylin ($Ni(CO)_4$) muodostuminen nikkelikatalyytin pinnalle hiilimonoksidin läsnä ollessa [40, s. 42].

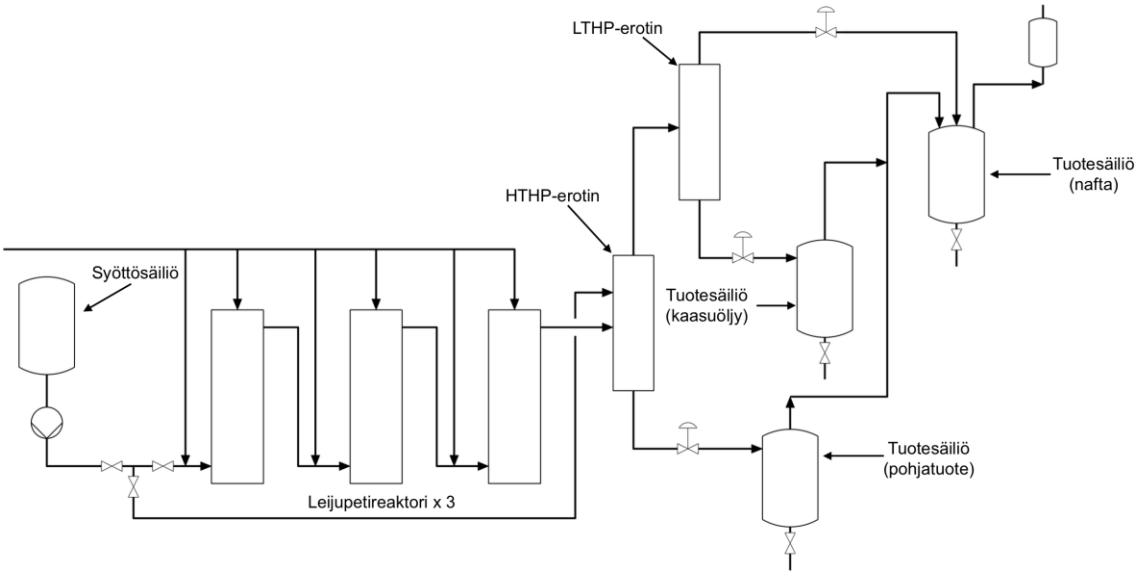
Vastaavasti molybdeeniä sisältävillä katalyyteillä liian korkea regenerointilämpötila voi johtaa haihtuvan molybdeenitrioksidin (MoO_3) muodostumiseen [34, s. 237].

6 Kokeellinen osuus

Opinnäytetyön kokeellinen osuus koostui noin kuukauden mittaisesta koeajosta. Koeajon tavoitteena oli mallintaa kehittyneiden biopolttoaineiden tuotannossa käytettävistä raaka-aineista löytyvien fosforiyhdisteiden vaikutusta katalyyttiin, tuotteisiin ja prosessin toimintakykyyn ennalta valitun fosforimalliaineen avulla. Katalyytin aktiivisuuden muutoksia arvioitiin seuraamalla heteroatomien poistoasteita ensin syötöllä ilman fosforimalliainetta ja sen jälkeen fosforimalliaineen kanssa.

6.1 Koelaitteisto

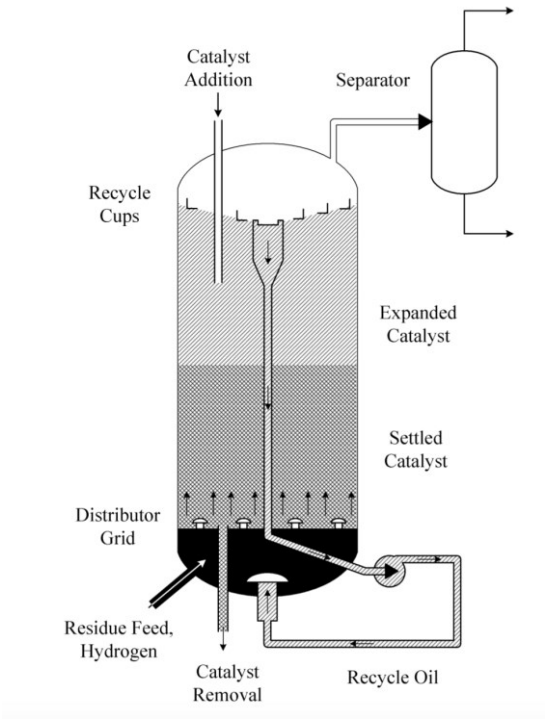
Koeajo suoritettiin jatkuvatoimisella koelaitteistolla toimeksiantajan tiloissa. Kuvassa 9 on esitetty yksinkertaistettuna työssä käytetyn koelaitteiston rakenne.



Kuva 9. Yksinkertaistettu kuva koeajossa käytetystä jatkuvatoimisesta koelaitteistosta. Syöttönä käytettiin raakaöljypohjaista vakiosyöttöä.

Koelaitteisto koostuu syöttösäiliöstä, kolmesta leijupetireaktorista, kahdesta erottimesta sekä kolmesta tuotesäiliöstä. Leijupetireaktorit on pakattu katalyytillä, jolla on kaksi pääasiallista tehtävää; edistää syötön krakkautumista sekä poistaa epäpuhtauksia syötöstä. Raakaöljypohjainen vakiosyöttö pumpataan prosessiin syöttösäiliöstä, josta se kulkee leijupetireaktoreihin. Reaktoreissa syöttö krakkautuu korkeassa lämpötilassa ja vetypaineessa kevyemmiksi tuotteiksi katalyytin läsnä ollessa. Katalyytti poistaa reaktorissa syötöstä myös epäpuhtauksia hydraamalla rikkiä ja typpeä, sekä sitomalla itseensä metalleja. Poistamalla epäpuhtauksia syötöstä saadaan tuotettua puhtaita ja korkealaatuisia tuotteita, jotka eivät ainoastaan täytä tuotteille laissa määrättyjä pitoisuusrajoja, vaan joiden haitallinen vaikutus ympäristöön on pienempi. Reaktoreissa krakattu syöttö ohjataan HTHP-erottimelle (eng. high temperature high pressure), jossa reaktiotuotteen raskas ja kevyt jae erotetaan toisistaan. Raskas jae ohjautuu tuotesäiliöön ja kevyt jae jatkaa matkaa LTHP-erottimelle (eng. low temperature high pressure). LTHP-erottimella kevyt jae erottuu vielä kahteen jakeeseen, kaasuöljyyn ja naftaan, josta molemmat tuotteet ohjataan omille tuotesäiliöilleen. Prosessissa muodostuvat kaasut ohjautuvat ilmastoinnin kautta ulos prosessista.

Leijupetireaktoreita käytetään laajasti öljynjalostuksessa etenkin pohjaöljyn krakkaukseen, ja sillä on useita etuja verrattuna vastaaviin kiintopetireaktoreihin. Kuvassa 10 on esitetty eräänlainen leijupetireaktori. Leijupetireaktoriin alhaalta pumpattava neste ja vetyrikas kiertokaasu nousevat ylöspäin katalyyttipedin läpi pitäen katalyytin jatkuvassa liikkeessä. Katalyytin jatkuva liike sekä reaktorissa kiertävä syöttö auttavat pitämään reaktorin sisälämpötilan vakaana. Tämä helpottaa reaktio-olosuhteiden pitämistä tasaisena ilman erillistä jäähdytystä. Katalyytin liike vähentää myös katalyytin sekä reaktioissa syntyvien epäpuhtauksien kasaantumista reaktorissa pienentäen painehäviön mahdollisuutta. Leijupetireaktorin katalyytti voi olla joko jatkuvasti vaihtuva tai helposti vaihdettavissa. Katalyytin kierrättäminen reaktorissa vähentää saannon ja tuotteen laadun vaihtelua toisin kuin kiinteäpetiyksikössä. Kiinteäpetiyksikössä katalyytin vanhentuminen ja deaktivoituminen heikentää tuotteen laatua ja johtaa konversion laskemiseen. [43, s. 96–100; 44, s. 210.]



Kuva 10. Esimerkki vetykrakkausprosesseissa käytetystä leijupetireaktorista [44, s. 211].

Syöttö ohjataan leijupetireaktorin sisälle reaktorin alapäästä ja pyritään jakamaan tasaisesti reaktorin poikkipinta-alalle sumuttimien ja jakolevyjen avulla. Syötön virtausta reaktorin sisällä säädetään kiertopumpulla. Syötön pinnan noustessa reaktorissa tarpeeksi korkealle, neste kerääntyy kartiomaiseen keruuastiaan, josta se kierrätetään pumppaamalla takaisin reaktorin alaosaan ja edelleen ylös katalyyttipedin läpi. Kartiomainen keruuastia sijaitsee reilusti katalyyttipedin yläpuolella. Tällä vältetään katalyytin joutuminen syötön kiertoon. [43, s. 96–100; 44, s. 210.]

Ensisijaisia katalyyttipedillä tapahtuvia reaktioita ovat vetykrakkaus ja hydraus sekä rikin ja typen poisto. Reaktorin korkea vedyn osapaine ja korkea lämpötila hajottavat organometalliyhdisteet. Tällöin osa metalleista adsorboituu katalyytin pinnalle; loput kulkevat katalyyttiosion läpi ja päätyvät tuotteeseen. Metallien kerääntyminen katalyytin pinnalle heikentää katalyytin aktiivisuutta, minkä vuoksi katalyytin aktiivisuustasoa pidetään yllä vaihtamalla katalyyttiä joko jatkuvatoimisesti tai ajoittain. Systeemin konversiota voidaan säädellä muun muassa

muuttamalla reaktorin sisälämpötiloja. Myös katalyytin aktiivisuus vaikuttaa saavutettavaan konversiotasoon. [43, s. 96–100; 44, s. 210.]

6.2 Kokeellisen osan suoritus

Ennen koeajoa reaktoreille ja koelaitteistolle suoritettiin tiiveystesti. Koeajo suoritettiin korkeassa paineessa (yli 100 baaria) ja lämpötilassa (350–450 °C), minkä vuoksi oli erityisen tärkeää, että koelaitteisto toimi oikein ja sitä oli turvallista operoida. Mahdolliset tiiveystestissä ilmenneet vuodot paikannettiin ja korjattiin ennen varsinaista koeajoa. Laitteistolla ei saa suorittaa koeajoa ennen kuin tiiveystesti on hyväksytty. Tiiveystesti suoritetaan yleensä 10 baaria operointipainetta korkeammassa paineessa. Tällä halutaan varmistaa, että koelaitteisto kestää itse koeajon ja on varmasti tiivis. Jos vuotoja kuitenkin ilmenee tai koelaitteisto menee epäkuntoon kesken koeajon, prosessi on ajettava alas hallitusti ja turvallisesti noudattaen koelaitteiston alasajoa varten laadittuja ohjeita.

Koeajoa varten reaktoreihin pakattiin katalyytti, jonka toimintakykyä haluttiin tutkia. Tässä työssä katalyyttinä toimi öljynjalostuksessa yleisesti käytetty sulfidoitu vetykrakkauskatalyytti. Ennen katalyytin reaktoreihin pakkaamista se punnittiin ja sen tilavuus mitattiin. Työssä ei käytetty tuorekatalyyttiä, vaan krakkausprosessin läpikäynyttä katalyyttiä, joka oli saavuttanut halutun vakiotilan. Tällä menetelmällä voitiin jäljitellä mahdollisimman tarkasti katalyytin todellista tilaa teollisen mittakaavan prosesseissa.

Koeajon ensimmäisessä vaiheessa syöttönä toimi raakaöljypohjainen vakiosyöttö, jonka kemialliset ja fysikaaliset ominaisuudet tunnettiin. Koeajo aloitettiin ajamalla prosessia vakiosyötöllä niin kauan, että prosessi stabiloitui. Jotta prosessin voitiin sanoa olevan stabiili, reaktorin sisälämpötilojen, poistoasteiden, konversion ja syöttövirtauksen täytyi saavuttaa vaaditut arvot sekä pysyä tasaisena muutaman päivän ajan. Prosessin tasaisuutta seurattiin päivittäisillä tuotesäiliöiden tyhjennyksillä ja tuotteista otettavilla näytteillä, joista määritettiin konversio sekä laskettiin tuotteiden saanto ja heteroatomien poistoaste. Poistoasteita varten tuotteista analysoitiin fosfori, rikki, typpi, nikkeli, vanadiini, natrium

ja hiiltojäännös (MCR). Lisäksi tuotteista määritettiin sedimenttipitoisuus ja simuloitu tislaus. Päivittäin kerättävistä tuotteista määritettiin myös prosessin sen hetkinen keskimääräinen syöttövirtaus, jota säädettiin tarvittaessa, jotta koeajolle asetettu syöttövirtauksen tavoite saavutettiin. Kun prosessi toimi tasaisesti, koeajoa jatkettiin muutaman päivän ajan, jotta saatiin vertailukelpoista dataa malliainetutkimusta varten.

Malliainesyötön pohjana toimi sama raakaöljypohjainen vakiosyöttö kuin koeajon ensimmäisessä vaiheessa. Malliainesyöttö valmistettiin sekoittamalla haluttu määrä ennalta valittua fosforimalliainetta syöttöön. Syötöstä tehtiin fosforin suhteen niin vahvaa, että fosforin vaikutus katalyyttiin voitiin nähdä selvästi. Koeajossa tutkittavan katalyytin ominaisuudet ja toimintakyky tunnettiin ennalta niin hyvin, että mahdollisten katalyytin aktiivisuuden muutoksien voitiin sanoa johtuvan syöttöön lisätystä fosforista, eikä esimerkiksi siitä, että katalyytti olisi jo valmiiksi toimintakyvytön. Malliainesyötön aikana prosessiolosuhteet pidettiin samoina kuin vertailuajon aikana. Katalyytin aktiivisuutta arvioitiin seuraamalla heteroatomien poistoasteita ja vertaamalla niitä koeajon ensimmäisen vaiheen tuloksiin. Jos merkittävää deaktivoitumista ei ollut havaittavissa noin viikon kuluttua malliaineajon aloituksesta, syötön fosforipitoisuutta nostettiin.

6.3 Tulosten analysointi

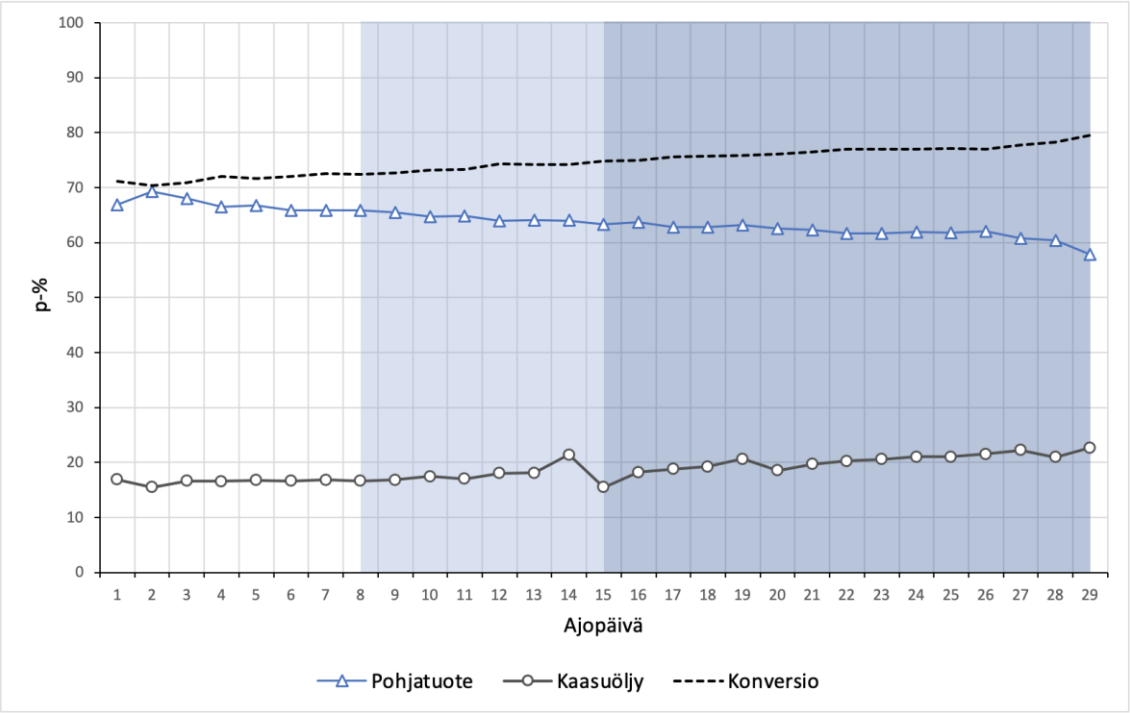
Katalyytin aktiivisuuden muutoksia seurattiin heteroatomien poistoasteista, tuotteiden saannosta ja konversiosta. Konversio kuvaa kemiassa suhdetta lähtöaineiden ja lopputuotteiden välillä. Toisin sanoen konversio kertoo, kuinka paljon lähtöaineista on reagoinut tuotteeksi. Tässä työssä on kyseessä krakkauskonversio, sillä prosessin tavoitteena on krakata syötöstä kevyempiä tuotteita. Saanto puolestaan kertoo tavoitellun tuotteen määrän. Poistoasteella kuvataan katalyytin kykyä poistaa epäpuhtauksia syötöstä. Tässä työssä poistoasteen yksikkönä toimii painoprosentti (p-%).

Työssä on tehty seuraavat olettamat:

- Kaiken fosforin, mikä ei ole päätynyt tuotteisiin, voi olettaa jäävän reaktoreihin.
- Analyysitulosten erot eivät johdu analyysin suorittajasta tai analyysimenetelmästä.
- Näytteidenottoajankohdat voidaan olettaa identtisiksi.
- Laitehäiriöistä johtuvat massataseen muutokset eivät ole merkittäviä.

6.3.1 Konversio ja saanto

Kuvassa 11 on esitetty tuotteiden saannon ja konversion kehittyminen painoprosentteina ajopäivän funktiona. Alle 200 °C:ssa kiehuvien jakeiden (nafta) saanto on jätetty kuvaajasta pois niiden suhteellisen pienen saannon (<0,1 p-%) vuoksi verrattuna kaasuöljyyn ja pohjatuotteeseen. Kuvaajan taustan väreillä havainnollistetaan fosforin pitoisuutta syötössä koeajon aikana. Valkoinen tausta kuvaa ajanjaksoa (päivät 1–7), jolloin syötössä ei ollut lisättyä fosforimalliainetta. Vaaleansininen tausta kuvaa ajanjaksoa (päivät 8–14), jolloin syötön fosforipitoisuus oli matala. Tummansininen tausta kuvaa koeajon ajanjaksoa (päivät 15–29), jolloin syötön fosforipitoisuus oli kaksinkertainen verrattuna ensimmäisen fosforia sisältävän syötön fosforipitoisuuteen. Harmaa käyrä kuvaa kaasuöljyn ja sininen käyrä pohjatuotteen saantoa painoprosentteina. Musta katkoviiva ilmentää konversion kehitystä koeajon aikana niin ikään painoprosentteina. Konversion voidaan nähdä kasvavan tasaisesti koeajon edetessä.



Kuva 11. Konversion ja tuotteiden saantojen kehittyminen koeajon edetessä.

Kuvaajasta (kuva 11) voidaan nähdä kaasuöljyn saannon kasvavan ja pohjatuotteen saannon laskevan odotusten mukaisesti. Ajopäivien 15 ja 16 kohdalla kaasuöljyn saanto poikkeaa selvästi muuten lineaarisesti kasvavasta käyrästä. Syynä tähän on LHTP-erottimen pintaa säätävän venttiilin toimintahäiriö, jonka seurauksena erottimen pinta laski liian alas. Toimintahäiriö vaikutti 15. ajopäivän saantoon kasvavasti, mikä voidaan nähdä piikkinä kaasuöljyn käyrässä 15. ajopäivän kohdalla. Vastaavasti 16. ajopäivän kohdalla kaasuöljyn saanto laskee hieman, koska osa kyseisen päivän saannosta kului erottimen pinnan tasaamiseen takaisin säädetylle tasolle.

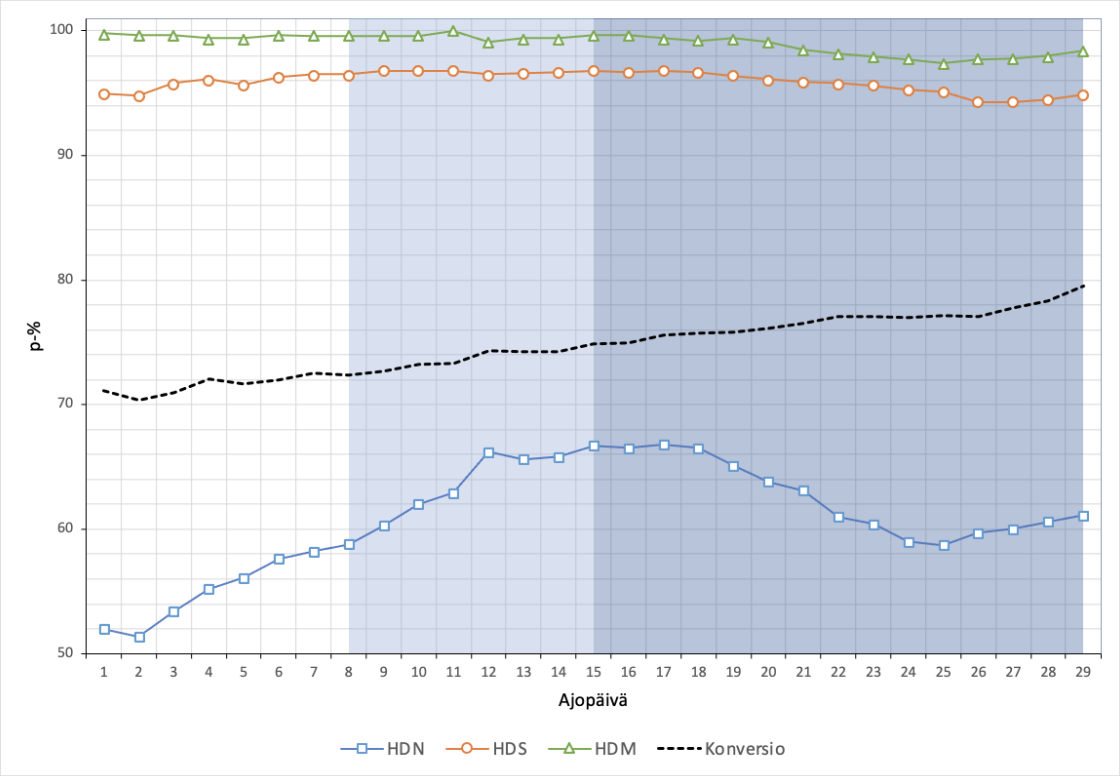
6.3.2 Poistoasteet

Kuvassa 12 on esitetty heteroatomien poistoasteiden ja konversion kehittyminen koeajon aikana. Kuvaajassa taustan eri värit havainnollistavat syötön fosforipitoisuutta kuvan 11 kuvaajan tavoin. Katalyytin aktiivisuuden heikentyessä sen epäpuhtauksien poistokyky huononee, mikä voidaan nähdä heteroatomien poistoasteiden laskuna. Typpi ja rikki poistetaan syötöstä vedyttämällä ne

haihtuviksi ammoniakki- (NH_3) ja rikkivety- (H_2S) yhdisteiksi katalyytin pinnalla. Metallit, kuten nikkeli ja vanadiini, saostetaan metallisulfideina (esim. Ni_xS_y) katalyytin pinnalle.

Konversio sekä rikinpoistoaste (HDS, eng. hydrodesulfurization) ja metallienpoistoaste (HDM, eng. hydrodemetallation) stabiloituvat kohtalaisen hyvin ennen fosforimalliaineen lisäämistä syöttöön. Typenpoistoaste (HDN, eng. hydrodenitrogenation) stabiloituu vasta hieman ennen koeajon puoliväliä. Ensimmäisellä fosforia sisältävällä syötöllä ajettaessa poistoasteissa ei tapahdu suuria muutoksia. Tästä voidaan päätellä katalyytin olevan vielä toimintakykyinen, eikä sen aktiivisuudessa ole tapahtunut muutoksia. Syötön fosforipitoisuuden kaksinkertaistuessa (ajopäivä 15) typen- ja rikinpoistoasteita kuvaavat käyrät lähtevät laskuun (ajopäivä 18). Metallienpoistoasteita kuvaava käyrä lähtee laskuun ajopäivänä 19. Poistoasteiden muutokset indikoi katalyytin aktiivisuuden heikkenemistä. Natriumin ja fosforin poistoasteet pysyivät lähes 100 p-%:ssa koko koeajon ajan, eikä niissä huomattu muutoksia, minkä vuoksi niiden poistoastekäyrät on jätetty kuvaajasta pois.

Poistoasteet sekä konversio lähtevät nousuun koeajon loppupuolella. Tämä voi johtua syöttövirtauksen muutoksista. Syöttövirtaus laski ajon viimeisinä päivinä alle tavoitellun alarajan. Hitaampi syöttövirtaus kasvatti katalyytin ja syötön kontaktiaikaa reaktorissa, mikä mahdollisti sen, että katalyytille jäi enemmän aikaa reagoida syötön kanssa. Tämä johtaa luonnollisesti poistoasteiden ja konversion nousuun. Se, ovatko syöttövirtauksessa tapahtuneet häiriöt perimmäinen syy poistoasteiden ja konversion muutoksiin ajon loppupuolella, vaatii asiaan perehtymistä ja tarkempaa tutkimista.

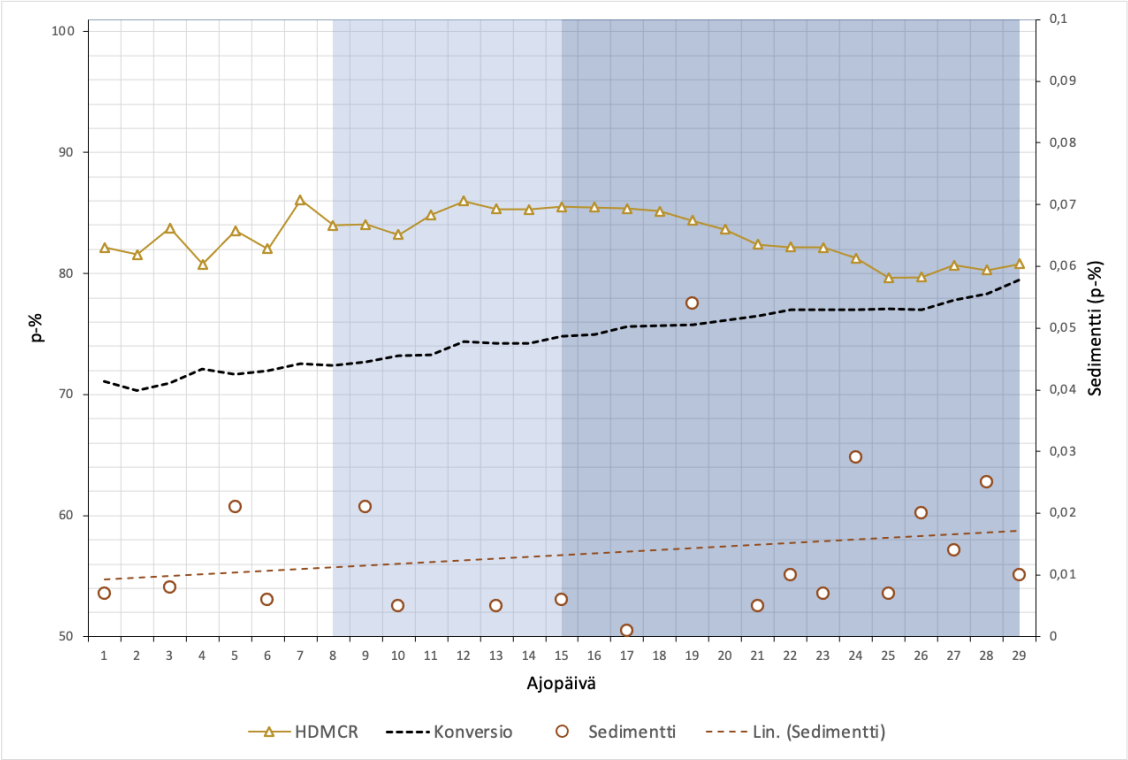


Kuva 12. Heteroatomien poistoasteet ja konversio ajan funktiona. HDN = typenpoistoaste, HDS = rikinpoistoaste ja HDM = metallien poistoaste.

Konversiokäyrä on piirretty poistoasteiden rinnalle kuvaajaan (kuva 12) havainnollistamaan poistoasteiden ja konversion kehittymistä koeajon edetessä. Poistoasteet viittaavat vahvasti siihen, että katalyytin kyky poistaa epäpuhtauksia syötöstä heikkenee, kun taas konversion kehitys indikoi fosforin kykyä edistää katalyytin krakkaavia ominaisuuksia.

6.3.3 Hiiltojäännös ja sedimentti

Hiiltojäännös poistuu syötöstä osittain krakkaamalla ja osittain kerääntymällä katalyytin huokosiin. Kuvassa 13 on esitetty hiiltojäännöksen poistoaste (HDMCR), sedimentti ja konversio. HDMCR-arvojen vaihtelu on melko suurta koeajon alkupuolella. Keskiarvollisesti tulokset pysyvät kuitenkin melko tasaisena. Ensimmäisen fosforia sisältävän syötön aikana hiiltojäännöksessä ei tapahdu merkittäviä muutoksia. Ajopäivänä 18 voidaan HDMCR-käyrän nähdä lähtevän laskuun, joka viittaa katalyytin deaktivoitumiseen.



Kuva 13. Hiiltojäännöksen (HDMCR) ja sedimentin kehittyminen koeajon aikana.

Sedimentin pitoisuus tuotteessa on esitetty kuvaajan toissijaisella akselilla. Vaikka sedimentin trendi on kasvava, työssä mitatut sedimenttipitoisuudet ovat normaaleja kyseiselle syötölle, eikä niistä voi tehdä luotettavia johtopäätöksiä fosforin vaikutuksesta sedimentin muodostumiseen.

7 Yhteenveto

Opinnäytetyön tavoitteena oli saada käsitys fosforin vaikutuksesta katalyytin toimintakykyyn ja aktiivisuuteen, tuotteisiin sekä prosessin toimintakykyyn jatkuvatoimisessa leijupetiyksikössä. Opinnäytetyön tuloksena syntyvää tietoa voidaan pitää tärkeänä yrityksen eri kehitysprojektien kannalta.

Työssä perehdyttiin EU:n asettamiin uusiutuvan energian tuotantoa ja kulutusta koskeviin säädöksiin ja tavoitteisiin RED II - ja RED III -direktiivien avulla. Säädösten ja tavoitteiden lisäksi työssä perehdyttiin direktiivien asettamiin

kestävyyskriteereihin etenkin kehittyneiden biopolttoaineiden tuotantoon soveltuvien raaka-aineiden osalta. Kehittyneissä raaka-aineissa esiintyvät epäpuhtaudet ja erityisesti fosforia sisältävät epäpuhtaudet olivat yksi työn tärkeistä tutkimuskohteista. Näiden lisäksi työssä kartoitettiin mahdollisia kokeelliseen tutkimukseen soveltuvia fosforimalliaineita sekä tutustuttiin katalyytin aktiivisuuteen vaikuttaviin mekanismeihin yleisellä tasolla.

Työn kokeellinen osuus saatiin suoritettua suunnitelmien ja aikataulun mukaisesti. Koeajon tuloksena saadusta datasta voitiin selvästi nähdä fosforin vaikutus katalyytin aktiivisuuteen. Työssä seurattiin heteroatomien poistoasteita, joiden muutoksista verrattuna referenssidataan voitiin tehdä johtopäätöksiä katalyytin aktiivisuudesta leijupetireaktoreissa. Ensimmäisen fosforimalliainetta sisältävän raakaöljypohjaisen vakiosyötön ei huomattu aiheuttavan katalyytin deaktivoitumista. Toisen samaa fosforimalliainetta sisältävän syötön fosforipitoisuus kaksinkertaistettiin verrattuna ensimmäiseen syöttöön. Tämän syötön aikana fosforin vaikutus katalyytin aktiivisuuteen nähtiin selvästi kaikista poistoasteista. Katalyytin kyky poistaa epäpuhtauksia syötöstä heikkeni 3–4 päivää sen jälkeen, kun syötöksi vaihdettiin enemmän fosforimalliainetta sisältävä syöttö. Tämän koeajon aikana fosforilla ei huomattu olevan vaikutusta sedimentin muodostumiseen prosessissa.

Fosforin heikentävä vaikutus katalyytin kykyyn poistaa epäpuhtauksia syötöstä oli ilmeinen. Sen sijaan konversion muutokset eivät olleet odotusten mukaiset. Konversio kasvoi tasaisesti koeajon alusta loppuun. Tämä viittaa siihen, että fosforilla ei ollut heikentävää vaikutusta katalyytin krakkaaviin ominaisuuksiin vaan päinvastoin fosfori näyttäisi edistävän niitä. Myös typenpoistoaste (HDN) käyttäytyi odotusten vastaisesti koeajon alussa. HDN stabiloitui vasta hieman ennen koeajon puoltaväliä. Tässäkin tapauksessa fosforilla saattaa olla vaikutusta mekanismiin, jolla katalyytti poistaa typpeä syötöstä. Kolmas epätavallinen huomio koeajon aikana oli poistoasteiden käyrissä tapahtunut muutos ylöspäin koeajon loppupuolella. Poistoasteiden muutoksen syy voi olla syöttövirtauksessa tapahtuneet muutokset, jolloin katalyytin ja syötön kontaktiaika kasvoi ja sitä kautta myös aika syötön ja katalyytin välisille reaktioille oli pidempi.

Fosforin vaikutus katalyytin krakkaaviin ominaisuuksiin vaatii tarkempaa perehtymistä asiaan, ennen kuin voidaan olla varmoja, että konversion kasvu johtui nimenomaan fosforin kyvystä edistää katalyytin krakkaavia ominaisuuksia. Myös HDN:n käyttäytyminen sekä poistoasteiden odottamattomat muutokset koeajon lopussa vaativat tarkempaa tutkimista ja perehtymistä asiaan, ennen kuin voidaan tehdä johtopäätöksiä muutosten perimmäisistä syistä.

Lähteet

1 Euroopan parlamentin ja neuvoston direktiivi. 2022. (EU) 2018/2001. 7.6.2022.

2 Zhang, Yue; Ding, Zheli; Shahadat Hossain; Md; Maurya, Rupesh; Yang, Yulu; Singh, Vijai; Kumar, Deepak; Salama, El-Sayed; Sun, Xinwei; Sindhu, Raveendran; Binod, Parameswaran; Zhang, Zengqiang & Kumar Awasthi, Mukesh. 2022. Recent advances in lignocellulosic and algal biomass pretreatment and its biorefinery approaches for biochemicals and bioenergy conversion. Bioresource Technology. Vol. 367, s. 1–12.

3 Williams, C. Luke.; Emerson, Rachel M. & Tumuluru, Jaya Shankar. 2017. Biomass Compositional Analysis for Conversion to Renewable fuels and Chemicals. Teoksessa Tumuluru, Jaya Shankar (ed.). Biomass Volume Estimation and Valorization for Energy. Lontoo; IntechOpen.

4 Nesteen strategia. 2023. Verkkoaineisto. Neste Oyj. <https://www.neste.fi/konserni/tietoa-meista/strategia>. Luettu 6.11.2023.

5 Change runs on renewables. 2023. Verkkoaineisto. Neste Oyj. <https://www.neste.fi/sites/neste.fi/files/FI_Yritysesite_2023.pdf>. 12.7.2013. Luettu 6.11.2023.

6 Sieppi, Susanna. 2023. Neste's crude oil refinery in Finland to be gradually transformed into a renewables and circular solutions refining hub. Verkkoaineisto. Neste Oyj. <https://www.neste.com/releases-and-news/sustainability/nestes-crude-oil-refinery-finland-be-gradually-transformed-renewables-and-circular-solutions>. 20.12.2023. Luettu 15.1.2024.

7 Biofuels barometer. 2020. Verkkoaineisto. EurObserv'ER. <https://www.eurobserv-er.org/category/all-biofuels-barometers/>. 16.9.2020. Luettu 15.10.2023.

8 Neste sustainability report 2022. Verkkoaineisto. Neste Oyj. <https://www.neste.com/sustainability/reporting#fb9f3eec>. 3.3.2023. Luettu 25.10.2023.

9 A look into the maximum potential availability and demand for low-carbon feedstocks/fuels in Europe (2020–2050) (literature review). 2019. Verkkoaineisto. Concawe. <https://www.concawe.eu/wp-content/uploads/Feedstocks-1.pdf>. 30.3.2019. Luettu 15.10.2023.

10 Sipilä, Esa; Lilja, Anna; Poikolainen, Henna; Ogata, Tomi & Kalliovalkama, Siiri. 2023. Liikenteen uusiutuvien polttoaineiden jakeluvelvoitejärjestelmän uudistaminen: RED III direktiivimuutoksen kansallinen toteutus ja vaikutusarviot. Verkkoaineisto. Valtionneuvosto. <http://urn.fi/URN:ISBN:978-952-383-011-0>. 31.8.2023. Luettu 5.11.2023.

11 Matsuda, Hirotaka & Takeuchi, Kazuhiko. 2018. Introduction. Teoksessa Takeuchi, Kazuhiko; Shiroyama, Hideaki; Saito, Osamu & Matsuura, Masahiro (ed.). Biofuels and Sustainability. Tokio: Springer Japan.

12 DOE Explains…Biofuels. Verkkoaineisto. U.S. Department of Energy. <https://www.energy.gov/science/doe-explainsbiofuels>. Luettu 21.11.2023.

13 Espí, Enrique; Ribas, Íñigo; Díaz, Carlos; & Sastrón, Óscar. 2020. Feedstocks for Advanced Biofuels. Teoksessa Llamas, Bernardo; Ortega Romero, Marcelo F. & Sillero, Eugenia (ed.). Sustainable Mobility. Lontoo: IntechOpen.

14 Calderón, Cristina; Geelen, Jérémie & Jossart, Jean-Mark. 2022. Bioenergy Europe Statistical Report 2022. Biofuels for Transport. Bryssel: Bioenergy Europe.

15 Ambaye, Teklit Gebregiorgis; Vaccari, Mentore; Bonilla-Petriciolet, Adrián; Prasad, Shiv; van Hullebusch Eric D & Rtimi, Sami. 2021. Emerging technologies for biofuel production: A critical review on recent progress, challenges, and perspectives. Journal of Environmental Management. Vol. 290, s. 1–16.

16 Vassilev, Stanislav V.; Vassileva, Christina G.; Song, Yun-Cai; Li, Weng-Ying & Feng, Jie. 2017. Ash contents and ash-forming elements of biomass and their significance for solid biofuel combustion. Fuel. Vol. 208, s. 377–409.

17 Halder, Pobitra & Azad Abul Kalam. 2019. Recent trends and challenges of algal biofuel conversion technologies. Teoksessa Azad Abul Kalam & Rasul Mohammad (ed.). Advanced Biofuels. Sawston: Woodhead Publishing.

18 Elgharbawy, Abdallah C.; Sadik, Wagih A.; Sadek, Olfat M. & Kasaby, Mosaad A. 2021. A review on biodiesel feedstocks and production technologies. Journal of the Chilean Chemical Society. Vol. 66, s. 5098–5109.

19 Avagyan, Armen B. & Singh, Bhaskar. 2019. Biodiesel: Feedstocks, Technologies, Economics and Barriers. E-kirja. Springer.

20 Yaashikaa, P.R.; Keerthana Devi, M.; Senthil Kumar, P. & Pandian, E. 2022. A review on biodiesel production by algal biomass: Outlook on lifecycle assessment and techno-economic analysis. Fuel. Vol. 324, part C, s. 1–13.

21 Jaleta Dirbeba, Meheretu & Werkelin, Johan. 2022. Challenging Biomass Feedstocks for Energy and Chemicals. Teoksessa Samer, Mohamed (ed.). Biomass, Biorefineries and Bioeconomy. Lontoo: IntechOpen.

22 Vassilev, Stanislav V.; Baxter, David; Andersen, Lars K. & Vassileva, Christina G. 2012. An overview of the composition and application of

biomass ash. Part 1. Phase-mineral and chemical composition and classification. Fuel. Vol. 105, s. 40–76.

23 Vassilev, Stanislav V.; Baxter, David; Andersen, Lars K. & Vassileva, Christina G. 2009. An overview of the chemical composition of biomass. Fuel. Vol. 89, s. 913–933.

24 Irmak, Sibel. 2019. Challenges of Biomass Utilization for Biofuels. Teoksessa Abomohra, Abdelfatah (ed.). Biomass for Bioenergy - Recent Trends and Future Challenges. Lontoo: IntechOpen.

25 Atadashi, I. M.; Aroua, M. K.; Abdul Aziz, A. R. & Sulaiman N.M.N. 2012. The effects of water on biodiesel production and refining technologies. Renewable and Sustainable Energy Reviews. Vol. 16, s. 3456–3470.

26 Huber, George W.; Iborra, Sara & Corma, Avelino. 2006. Synthesis of Transportation Fuels from Biomass: Chemistry, Catalysts and Engineering. Chemical Reviews. Vol. 106, s. 4044–4098.

27 Gharby, Said. 2022. Refining Vegetable Oils: Chemical and Physical Refining. The Scientific World Journal. Vol. 2022, s. 1–10.

28 Berrios, M.; Martín, M. A; Chica, A. F. & Martín, A. 2011. Purification of biodiesel from used cooking oil. Teoksessa Yan, J. (ed.). Applied Energy 2011, s. 3625–3631. Amsterdam: Elsevier.

29 Lidman Olsson, Emil O.; Glarborg, Peter; Dam-Johansen, Kim & Wu, Hao. 2023. Review of Phosphorus Chemistry in the Thermal Conversion of Biomass: Progress and Perspectives. Energy & Fuels. Vol. 37, s. 6907–6998.

30 Vassilev, Stanislav V.; Baxter, David; Andersen, Lars K; Vassileva, Christina G. & Morgan, Trevor J. 2011. An overview of the organic and inorganic phase composition of biomass. Fuel. Vol. 94, s. 1–33.

31 Vassilev, Stanislav V.; Vassileva, Christina G. & Bai, Jin. 2023. Content, modes of occurrence, and significance of phosphorous in biomass and biomass ash. Journal of the Energy Institute. Vol. 108, s. 1–18.

32 Feng, Weiying; Li, Cuicui; Zhang, Chen; Liu, Shasha; Song, Fanhao; Guo, Wenjing; He, Zhongqi; Li, Tingting & Chen, Haiyan. 2018. Characterization of phosphorus in algae from a eutrophic lake by solution 31P nuclear magnetic resonance spectroscopy. Lomnology. Vol. 20, s. 163–171.

33 Lahive, Ciaran W.; Kamer, Paul C. J.; Lancefield, Christopher S. & Deuss, Peter J. 2020. An Introduction to Model Compounds of Lignin Linking Motifs; Synthesis and Selection Considerations for Reactivity Studies. ChemSusChem. Vol. 13, s. 4238–4265.

34 Hagen, Jens. 2015. Industrial Catalysis: A Practical Approach. E-kirja. John Wiley & Sons, Incorporated.

35 Catalysts & Activation Energy. Verkkoaineisto. ChemTalk. <https://chemistrytalk.org/catalysts-activation-energy/>. Luettu 22.1.2024.

36 Nørskov, Jens K.; Studt, Felix; Abild-Pedersen, Frank & Bligaard, Thomas. 2014. Fundamental Concepts in Heterogeneous Catalysis. E-kirja. John Wiley & Sons, Incorporated.

37 Twigg, Martyn V. 1989. Catalyst Handbook. CRC Press LLC.

38 Macquarrie, Duncan. 2010. Fine Chemicals Synthesis Through Heterogenized Catalysts: Scopes, Challenges and Needs. Teoksessa Barbaro, Pierluigi & Liguori, Francesca (ed.). Heterogenized Homogeneous Catalysts for Fine Chemicals Production. Dordrecht: Springer.

39 Cole-Hamilton, David J. 2010. Foreword: So Why Do We Need Supported Catalysts? Teoksessa Barbaro, Pierluigi & Liguori, Francesca (ed.). Heterogenized Homogeneous Catalysts for Fine Chemicals Production. Dordrecht: Springer.

40 Bartholomew, Calvin H. 2001. Mechanisms of catalyst deactivation. Teoksessa Hargreaves, Justin (ed.). Applied Catalysis A: General, s. 17–60. Amsterdam: Elsevier.

41 Gruia, Adrian. 2006. Recent Advances in Hydrocracking. Teoksessa Hsu, Chang Samuel & Robison, Paul R (ed.). Practical Advances in Petroleum Processing. New York: Springer.

42 Vogt, Eelco T.C.; Fu, Donglong; & Weckhuysen, Bert M. 2023. Carbon Deposit Analysis in Catalyst Deactivation, Regeneration, and Rejuvenation. Angewante Chemie International Edition. Vol. 62, s. 1–32.

43 Parkash, Surinder. 2003. Refining Processes Handbook. E-kirja. Elsevier Science & Technology.

44 Robinson, Paul R. & Dolbear, Geoffrey E. 2006. Hydrotreating and Hydrocracking: Fundamentals. Teoksessa Hsu, Chang Samuel & Robison, Paul R (ed.). Practical Advances in Petroleum Processing. New York: Springer.

45 Rumble, John R. (ed.). 2023. CRC Handbook of Chemistry and Physics. 104th ed. Boca Raton: CRC Press/Taylor & Francis.

46 van Hoogevest, Peter; Tiemessen, Harry; Metselaar, Josbert M.; Drescher, Simon & Fahr, Alfred. 2021. The Use of Phospholipids to Make Pharmaceutical Form Line Extensions. European Journal of Lipid Science and Technology. Vol. 123, s. 3.

47 Phosphoenolpyruvic acid. Verkkoaineisto. CAS Common Chemistry. <https://commonchemistry.cas.org/detail?cas_rn=138-08-9>. Luettu 17.11.2023.

48 Dihydroxyacetone phosphate. Verkkoaineisto. CAS Common Chemistry. <https://commonchemistry.cas.org/detail?cas_rn=57-04-5>. Luettu 17.11.2023.

49 Phosphoric acid. Verkkoaineisto. CAS Common Chemistry. <https://commonchemistry.cas.org/detail?cas_rn=7664-38-2>. Luettu 17.11.2023.

50 Pyrophosphoric acid. Verkkoaineisto. CAS Common Chemistry. <https://commonchemistry.cas.org/detail?cas_rn=2466-09-3>. Luettu 17.11.2023.

51 Glucose 6-phosphate. Verkkoaineisto. CAS Common Chemistry. <https://commonchemistry.cas.org/detail?cas_rn=56-73-5>. Luettu 17.11.2023.

52 Ribose 5-(dihydrogen phosphate). Verkkoaineisto. CAS Common Chemistry. <https://commonchemistry.cas.org/detail?cas_rn=3615-55-2>. Luettu 17.11.2023.

53 Triphenylphosphine. 2023. Verkkoaineisto. European Chemicals Agency. <https://echa.europa.eu/brief-profile/-/briefprofile/100.009.124>. Päivitetty 31.10.2023. Luettu 15.11.2023.

54 Tributyl phosphate. 2023. Verkkoaineisto. European Chemicals Agency. <https://echa.europa.eu/brief-profile/-/briefprofile/100.004.365>. Päivitetty 12.9.2023. Luettu 15.11.2023.

55 Tris(2-ethylhexyl) phosphate. 2023. Verkkoaineisto. European Chemicals Agency. <https://echa.europa.eu/brief-profile/-/briefprofile/100.001.015>. Päivitetty 20.9.2023. Luettu 15.11.2023.

56 Triphenyl phosphite. 2023. Verkkoaineisto. European Chemicals Agency. <https://echa.europa.eu/brief-profile/-/briefprofile/100.002.645>. Päivitetty 16.9.2023. Luettu 15.11.2023.

57 3,9-Bis(2,4-dicumylphenoxy)-2,4,8,10-tetraoxa-3,9-diphosphaspiro [5.5]undecane. 2023. Verkkoaineisto. European Chemicals Agency. <https://echa.europa.eu/brief-profile/-/briefprofile/100.102.049>. Päivitetty 27.6.2023. Luettu 15.11.2023.

58 O,O'-dioctadecylpentaerythritol bis(phosphite). 2023. Verkkoaineisto. European Chemicals Agency. <https://echa.europa.eu/brief-profile/-/briefprofile/100.021.161>. Päivitetty 1.11.2023. Luettu 15.11.2023.

59 Distearyl pentaerythritol diphosphite. Verkkoaineisto. CAS Common Chemistry. <https://commonchemistry.cas.org/detail?cas_rn=3806-34-6>. Luettu 17.11.2023.

60 Phenyl bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-phosphine oxide. 2023. Verkkoaineisto. European Chemicals Agency. <https://echa.europa.eu/brief-profile/-/briefprofile/100.102.189>. Päivitetty 18.8.2023. Luettu 15.11.2023.

61 Methyldiphenylphosphine. Verkkoaineisto. CAS Common Chemistry. <https://commonchemistry.cas.org/detail?cas_rn=1486-28-8>. Luettu 17.11.2023.

62 Methyldiphenylphosphine. Verkkoaineisto. National Center for Biotechnology Information. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Methyldiphenylphosphine>. Luettu 17.11.2023.

63 1,4-Bis(diphenylphosphino)butane. Verkkoaineisto. CAS Common Chemistry <https://commonchemistry.cas.org/detail?cas_rn=7688-25-7>. Luettu 17.11.2023.

64 1,4-Bis(diphenylphosphino)butane. Verkkoaineisto. National Center for Biotechnology Information. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/1_4-Bis_diphenylphosphino_butane>. Luettu 17.11.2023.

65 2-Ethylhexyldiphenyl phosphate. 2023. Verkkoaineisto. European Chemicals Agency. <https://echa.europa.eu/brief-profile/-/briefprofile/100.013.625>. Päivitetty 30.9.2023. Luettu 17.11.2023.

66 Cresyl diphenyl phosphate. 2023. Verkkoaineisto. Chemical Book. <https://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty_EN_CB5187360.htm>. Päivitetty 13.10.2023. Luettu 17.11.2023.

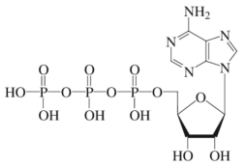
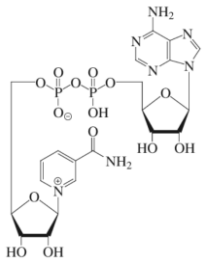
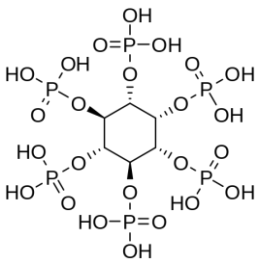
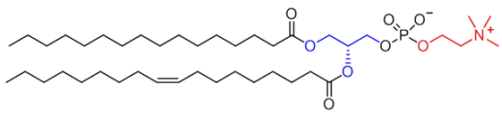
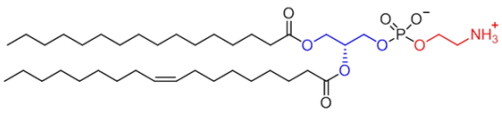
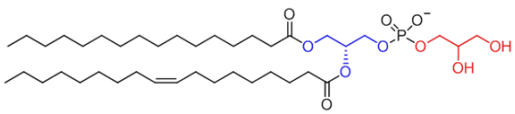
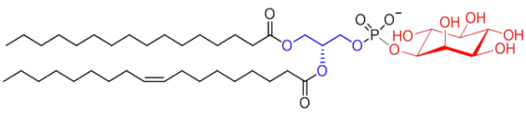
67 Diphenyl methylphenyl phosphate. 2021. Verkkoaineisto. Thermo Fisher Scientific. <https://assets.thermofisher.com/DirectWebViewer/private/document.aspx?prd=ALFAA42092~~PDF~~MTR~~CLP1~~EN~~2021-02-12%2014:41:08~~Diphenyl%20methylphenyl%20phosphate%20%20mixture%20of%20isomers~~>. Päivitetty 11.2.2021. Luettu 17.11.2023.

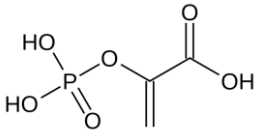
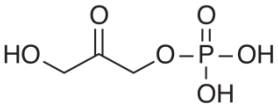
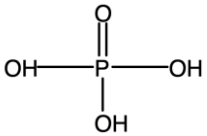
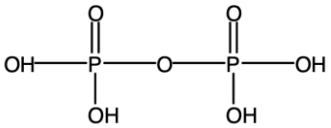
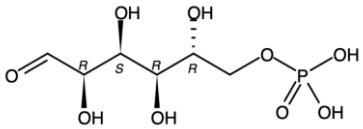
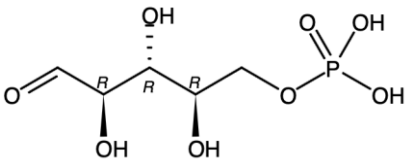
68 Tris(2,4-di-tert-butylphenyl) phosphite. 2023. Verkkoaineisto. European Chemicals Agency. <https://echa.europa.eu/brief-profile/-/briefprofile/100.046.084>. Päivitetty 1.12.2023. Luettu 12.12.2023.

69 Tris(2,4-di-tert-butylphenyl) phosphite. Verkkoaineisto. CAS Common Chemistry. <https://commonchemistry.cas.org/detail?cas_rn=31570-04-4>. Luettu 12.12.2023.

Esimerkkejä biomassoissa esiintyvistä fosforiyhdisteistä

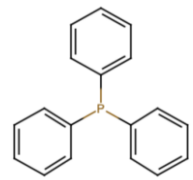
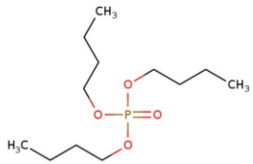
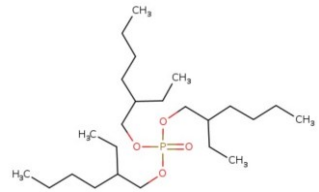
Taulukko 1. Biomassoissa yleisesti esiintyviä fosforiyhdisteitä.

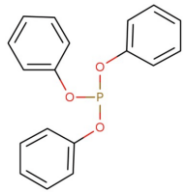
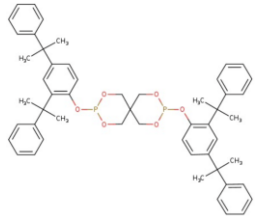
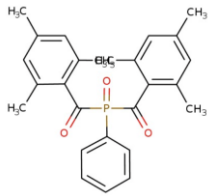
Nimi	Rakennekaava	Kuvan lähde
Adenosiinitrifosfaatti		[45, s. 7]
Nikotiiniamidiadeniinidinuk-leotidi		[45, s. 123]
Fytiinihappo ja fytaatit (Ca-, Mg-, K-suolat)		[29]
Fosfatidyylikoliini (PC)		[46]
Fosfatidyylietanoliamiini (PE)		[46]
Fosfatidyyliglyseroli (PG)		[46]
Fosfatidyyliinositoli (PI)		[46]

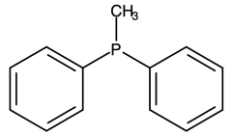
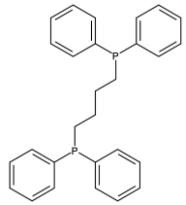
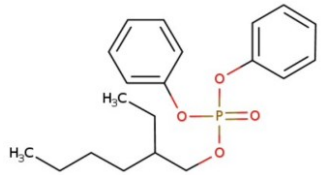
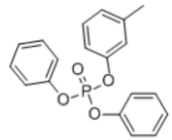
Nimi	**Rakennekaava**	**Kuvan lähde**
Fosfoenolipalorypälehappo		[47]
Dihydroksiasetonifosfaatti		[48]
Fosforihappo		[49]
Pyrofosforihappo		[50]
Glukoosi 6-fosfaatti		[51]
Riboosi-5-fosfaatti		[52]

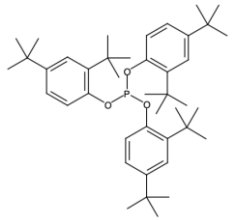
Potentiaaliset kokeelliseen tutkimukseen soveltuvat fosforimalliaineet

Taulukko 2. Kaupallisesti saatavilla olevia fosforiyhdisteitä, jotka ovat potentiaalisia malliainetutkimukseen.

CAS no.	Kauppanimi	Moolimassa (g/mol)	Kiehumispiste (C°)[1]	Leimahdus-piste (C°)[1]	Sulamis-piste (C°)[1]	LogP[2]	Rakennekaava	Lähde
603–35–0	Triphenylphosphine	262,29	377	180	80	5,0		[53]
126–73–8	Tributyl phosphate	266,31	289	152	-80	4,0		[54]
78–42–2	Tris(2-ethylhexyl) phosphate	434,63	215	170	-74	6,3		[55]

CAS no.	Kauppanimi	Moolimassa (g/mol)	Kiehumispiste (C°)[1]	Leimahdus-piste (C°)[1]	Sulamis-piste (C°)[1]	LogP[2]	Rakennekaava	Lähde
101–02–0	Triphenyl phosphite	310,28	386	172	22–144	6,6		[56]
154862–43–8	3,9-Bis(2,4-dicumylphe-noxy)-2,4,8,10-tetraoxa-3,9-diphospha-spiro [5.5]undecane	852,97	N/A	N/A	221	6,0		[57]
3806–34–6	O,O'-dioctadecyl pen-taerythritol bis(phos-phite)	733,03	310	N/A	62	16,4		[58; 59]
162881–26–7	Phenylbis(2,4,6-tri-methylbenzoyl) phosphineoxide	418,46	168	N/A	127–131	5,8		[60]

CAS no.	Kauppanimi	Moolimassa (g/mol)	Kiehumispiste (C°)[1]	Leimahdus-piste (C°)[1]	Sulamis-piste (C°)[1]	LogP[2]	Rakennekaava	Lähde
1486–28–8	Methyldiphenylphosphi-ne	200,22	284	>110	117–118	3,1		[61; 62]
7688–25–7	1,4-Bis(diphenylphoshino) butane	426,47	N/A	N/A	130–137	6,6		[63; 64]
1241–94–7	2-Ethylhexyldiphenyl phosphate	362,4	232	224	-30	5,9		[65]
26444–49–5	Diphenyl p-totyl phosphate	340,31	390	232	-38	4,5		[66; 67]

CAS no.	Kauppanimi	Moolimassa (g/mol)	Kiehumispiste (C°)[1]	Leimahdus-piste (C°)[1]	Sulamis-piste (C°)[1]	LogP[2]	Rakennekaava	Lähde
31570–04–4	Tris(2,4-di-tert-bu-tylphenyl) phosphite	646,92	400	N/A	185–189	18,0		[68; 69]

1 Yhdisteiden ominaisuuksien määrittäminen oletetaan tapahtuneen paineen osalta STP-olosuhteissa, ellei toisin mainita.

2 Taulukossa esiintyvät yhdisteet ovat veteen liukenemattomia, tai liukoisuuden voidaan sanoa olevan olematon.

N/A = Tietoa ei ole saatavilla.