



TEKNILLINEN TIEDEKUNTA

**LIGNOSELLULOOSAPOHJAISEN BIOÖLJYN
HYDRODEOKSYGENOINTIPROSESSIN
KÄSITTEELLINEN SUUNNITTELU**

Salla Ala-Kokko

PROSESSITEKNIikka

Diplomityö

Maaliskuu 2023

TIIVISTELMÄ

Lignoselluloosapohjaisen bioöljyn hydrodeoksygenointiprosessin käsitteellinen suunnittelu

Salla Ala-Kokko

Oulun yliopisto, Prosessitekniikan tutkinto-ohjelma

Diplomityö 2023, 113 s.

Työn ohjaajat yliopistolla: Ville Tuppurainen, Juha Tanskanen

Lignoselluloosapohjainen bioöljy on lupaava raaka-aine hyödynnettäväksi öljynjalostuksessa, sillä lignoselluloosaa on saatavilla runsaasti ja useita eri jätevirtoja voidaan käyttää bioöljyn lähteenä. Samalla biopohjaisten polttoaineiden kehittäminen on keino vähentää riippuvuutta öljyperäisistä luonnonvaroista ja vastata jatkuvasti lisääntyvään energian tarpeeseen. Kuitenkin monet bioöljyn ominaisuudet aiheuttavat haasteita sen hyödyntämisessä jalostuksessa. Bioöljyn korkea happipitoisuus on yksi suurimmista haasteista sen hyödyntämisessä. Hapen poistaminen on mahdollista bioöljyn hydrodeoksygenointiprosessin (HDO) avulla, jonka tavoitteena on poistaa happea bioöljystä vetenä antamalla sen reagoida vedyn kanssa. Työssä esiteltiin myös slurry-reaktorien toimintaperiaatteet sekä muutama esimerkki slurry-reaktoreista, joilla nähdään potentiaalia käytettäväksi bioöljyn HDO-käsittelyprosessissa.

Kokeellisessa osiossa bioöljyä mallinnettiin valittujen mallikomponenttien avulla ja rakennettiin Aspen Plus -ohjelmistoon bioöljyn HDO-käsittelyä mallintava malli. Kokeellisessa osiossa muodostettiin arvio siitä, missä järjestyksessä eri mallikomponenttien HDO-reaktiot tapahtuvat suhteessa toisiinsa. Tämän jälkeen pyrittiin reaktorimallia muokkaamalla saavuttamaan ulostulon tila, jossa lopputuotteen bulkkiominaisuudet vastaavat kirjallisuudessa esitettyjä arvoja. Reaktorin jälkeen tuote erotettiin kaasu-neste-erotuksessa kolmeen eri tuotefaasiin. Tässä työssä tarkasteltiin pääasiassa HDO- ja kaasunmuodostusreaktioiden etenemisasteiden aikaan saamia muutoksia tuotevirroissa suhteessa deoksygenointiasteeseen (DOD) ja vedyn kulutukseen. Lisäksi tarkasteltiin syötön vedyn ylimäärän vaikutusta näihin tuloksiin.

Työssä tarkasteltavia mittareita olivat tuotevirtausten saannot, virtaussuhteet ja tuotefaasien sisältämät yhdisteet. Öljytuotteen kohdalla keskityttiin tarkemmin löytämään vastaavuus kirjallisuudessa esitettyihin bulkkiominaisuuksiin, kuten lämpöarvot ja alkuainekoostumus. Lisäksi asetettiin tavoitteeksi HDO-käsittelylle vähintään 5-m% happipitoisuuden kuivassa öljypitoisessa tuotevirrassa.

Rakennetun mallin avulla saavutettiin korkea hapenpoistoaste sekä öljytuotteelle kirjallisuutta vastaavat lämpöarvot. Samoin öljytuotteen molaarinen O/C-suhde vastasi kirjallisuudessa esitettyjä arvoja. Kuitenkin öljytuotteen molaarinen H/C-suhde oli merkittävästi suurempi kirjallisuudessa esitettyihin arvoihin verrattuna. Lisäksi havaittiin reaktorimallin näillä valituilla mallikomponenteilla ja reaktioilla yliarvioivan merkittävästi bioöljyn orgaanisten komponenttien liukoisuutta vesituotteeseen, joka sai aikaan öljytuotteen matalan saannon miedoissa HDO-olosuhteissa. Ankarissa HDO-olosuhteissa malli yliarvioi syntyvän kaasutuotteen määrää ja öljytuotteen saanto jäi matalaksi. Öljytuotteeseen päätyvän hiilen määrä vastasi kirjallisuudessa esitettyjä arvoja. Kaasutuotteeseen päätyi merkittävä määrä hiilivetyjä ja erityisesti metaanin pitoisuus oli korkea hiilidioksidin pitoisuuden jäädessä matalaksi. Öljytuotteen lämpöarvoille saavutettiin kirjallisuutta vastaavat arvot kaikissa käsitellyissä tapauksissa.

Asiasanat: Lignoselluloosapohjainen bioöljy, hydrodeoksygenointi, prosessin soveltuvuus, katalyyttinen lietereaktori

ABSTRACT

Conceptual process design of lignocellulosic based bio-oil hydrodeoxygenation

Salla Ala-Kokko

University of Oulu, Degree Programme of Process Engineering

Master's thesis 2023, 113 pp.

Supervisors at the university: Ville Tuppurainen, Juha Tanskanen

Lignocellulose-based bio-oil is a promising raw material to be utilized in oil refining since lignocellulose is abundantly available and several different waste streams can be used as a source of bio-oil. Developing bio-based fuels is a way to reduce the dependence on oil-based natural resources and to meet the continuously increasing energy demand. However, the high oxygen content of bio-oil is a challenge in its utilization. Removing oxygen is possible with the help of the bio-oil hydrodeoxygenation process (HDO). This work also presented the operating principles of slurry reactors, which demonstrated the potential in the HDO treatment process of bio-oil.

This study developed a model in Aspen Plus software to simulate the HDO treatment of bio-oil using selected model components. In the experimental section, an estimation was made of the order in which the HDO reactions of different model components occurred relative to each other. The reactor model was modified to achieve a case where the bulk properties of the final product corresponded to literature values. After the reactor, the product was separated into three different phases in a gas-liquid separator. The changes in product streams with respect to deoxygenation degree (DOD) and hydrogen consumption caused by the fractional conversions of HDO and gas formation reactions were examined, as well as the effect of excess hydrogen in the feed. The metrics examined were product yields, flow ratios, and the compounds present in the product phases. The study aimed to achieve a minimum 5-mol% oxygen content in the dry oil-rich product stream for HDO treatment and match the bulk properties presented in the literature, such as heating values and elemental composition of the oil product.

The developed model achieved a high degree of oxygen removal and heating values, amount of carbon and O/C ratios that matched the literature for the oil product. However, the molar H/C ratio of the oil product was significantly higher than the values presented in the literature. The reactor model overestimated the solubility of organic components in the water product, leading to low oil product yield in mild HDO conditions. In severe HDO conditions, the model overestimated the amount of gas product formed, resulting in low oil yield. The gas product contained a significant amount of hydrocarbons, and especially the methane content was high, with a low carbon dioxide content. Heating values of the oil product were achieved that matched the literature in all cases examined.

Keywords: lignocellulosic based bio-oil, hydrodeoxygenation, process feasibility, catalytic slurry reactor

ALKUSANAT

Diplomityön tarkoituksena oli tutkia bioöljyn hyödyntämistä öljyn jalotuksessa bioöljyn hydrodeoksygenointiprosessia kuvaavan Aspen Plus -simulointiohjelmistolla kehitetyn mallin avulla. Työ tehtiin osana Business Finlandin ja kumppaniyritysten rahoittamaa Catalytic Slurry Hydrotreatment (CaSH) -hanketta (43992/31/2020). Diplomityö on tehty syyskuun 2022 ja maaliskuun 2023 välisenä aikana Kemiallisen prosessitekniikan tutkimusyksikössä.

Haluan kiittää työni ohjaajina toimineita väitöskirjatutkija Ville Tuppurasta ja professori Juha Tanskasta neuvoista työn aikana sekä erityisesti Ville Tuppurasta kattavasta pohjatyöstä ja tärkeistä opeista simuloinnin ja tulosten käsittelyn toteuttamisen suhteen.

Lopuksi haluan kiittää perhettäni ja erityisesti puolisoani Arttua tuesta opintojeni aikana, sekä poikaani Eeliä motivaatiosta diplomityön loppuun saattamiseen.

Oulu, 15.03.2023

Salla Ala-Kokko

SISÄLLYSLUETTELO

TIIVISTELMÄ	1
ABSTRACT	3
ALKUSANAT	5
SISÄLLYSLUETTELO.....	6
MERKINNÄT JA LYHENTEET	8
1 JOHDANTO	13
2 BIOÖLJY	16
2.1 Bioöljy yleisesti.....	16
2.2 Bioöljyn ominaisuudet	16
2.2.1 Viskositeetti	17
2.2.2 Happamuus	18
2.2.3 Reaktiivisuus.....	18
2.3 Bioöljyn alkuainekoostumus.....	19
2.4 Bioöljyn sisältämät yhdisteet	21
2.4.1 Veden merkitys.....	22
2.4.2 Orgaaniset yhdisteet.....	23
2.4.3 Bioöljyn koostumukseen vaikuttavat tekijät.....	23
3 HDO TEKNOLOGIAT	25
3.1 Bioöljyn hyödyntäminen polttoaineena	25
3.2 HDO olosuhteet ja lähtöaineet	25
3.3 Reaktiot	27
3.3.1 Aromaattisten yhdisteiden HDO.....	28
3.3.2 Yksi- ja kaksivaiheinen HDO-reaktio.....	30
3.4 Lopputuotteet ja vaatimukset	33
3.4.1 Bioöljyn hyödyntäminen.....	36
4 SLURRY REAKTORI	39
4.1 Slurry-reaktorityypit.....	41
4.1.1 Sekoitussäiliöreaktori.....	42
4.1.2 Kuplakolonnireaktori.....	42
4.1.3 Silmukkareaktori.....	43
4.1.4 Kolmifaasinen leijukerrosreaktori	44
4.1.5 Imuputkireaktori	45
5 KATALYYSIT	46

5.1.1	Deaktivoituminen.....	47
5.1.2	Katalyytin erotus, kierrätys ja regenerointi.....	48
5.1.3	Katalyytit HDO:ssa.....	50
6	BIOÖLJYN HDO-KÄSITTELYPROSESSIN SIMULOINTI.....	53
6.1	Bioöljyn koostumus	53
6.2	Mallin rakentaminen	55
6.2.1	Mallin ominaisuudet	55
6.2.2	Simulointiympäristö.....	56
6.2.3	Laskenta	58
6.3	Reaktioiden etenemisasteet.....	59
6.4	Suorituskykymittarit.....	62
6.5	Tulokset perustapauksissa.....	64
6.5.1	Öljytuote	67
6.5.2	Vesituote	70
6.5.3	Kaasumainen tuote.....	71
6.5.4	Yhteenvedo.....	72
6.6	SRK-aineominaisuusmallin vaikutus ensimmäisessä kaasu-neste-erotuksessa....	73
6.6.1	Öljytuote	74
6.6.2	Vesituote	78
6.6.3	Kaasumainen tuote.....	79
6.6.4	Yhteenvedo.....	80
7	KAASUJEN MUODOSTUS	82
7.1	Vedyn ylimäärän muutos	82
7.1.1	Öljytuote	83
7.1.2	Kaasutuote	87
7.1.3	Vesituote	88
7.1.4	Yhteenvedo.....	89
7.2	Dekarboksylointi- ja dekarbonylointireaktiot	90
7.2.1	Öljytuote	93
7.2.2	Vesituote	97
7.2.3	Kaasutuote	98
7.2.4	Yhteenvedo.....	100
8	JOHTOPÄÄTÖKSET JA SUOSITUKSET	102
9	YHTEENVETO	104
	LÄHDELUETTELO	107

MERKINNÄT JA LYHENTEET

CaSH	Catalytic Slurry Hydrotreatment -projekti
CFP	katalyyttinen nopea pyrolyysi (catalytic fast pyrolysis)
C_j	hiilen jakautuminen tuotefaasien välillä
DegDO	deoksygenointiaste
DOD	deoksygenointiaste
FCC	leijukatalyyttinen krakkaus (fluid catalytic cracking)
GO	kaasuöljy (gas oil)
HDO	hydrodeoksygenointi (hydrodeoxygenation)
HHV	ylempi lämpöarvo (higher heating value)
H/C	moraarinen vety/hiili-alkuainesuhde
k	höyrystymisen entalpian korjauskerroin vakio paineessa
LHV	alempi lämpöarvo (lower heating value)
m%	massaprosentti
mol%	mooliprosentti
\dot{m}_i	komponentin i massavirtaama
\dot{m}_{kok}	kokonaismassavirtaama
\dot{n}_i	komponentin i moolivirtaama
O_{dry}	hapen massaosuus kuivassa öljytuotteessa
O/C	molaarinen happi/hiili-alkuainesuhde
ppm	miljoonasosa (parts per million)
RSTOIC	stoikiometrinen reaktorimalli Aspen Plus -ohjelmistossa
SRK	Soave-Redlich-Kwong -aineominaisuusmalli
TAN	kokonaishappopitoisuus (total acid number)
THF	tetrahydrofuraani
V%	tilavuusprosentti
VGO	tyhjiökaasuöljy (vacuum gas oil)
w_C	hiilen massaosuus
w_O	hapen massaosuus
QHHV	lämpövirtaama ylemmän lämpöarvon laskemiseksi

QLHV	lämpövirtaama alemman lämpöarvon laskemiseksi
C-C	hiilen ja hiilen välinen yksinkertainen kovalenttinen sidos
C-O	hiilen ja hapen välinen yksinkertainen kovalenttinen sidos
C-OH	hiilen ja hydroksyyli­ryhmän välinen sidos
C-O-C	eetterisidos
C=C	hiilen ja hiilen välinen kovalenttinen kaksoissidos
C=O	hiilen ja hapen välinen kovalenttinen kaksoissidos

1 JOHDANTO

Biopohjaiset polttoaineet ovat keino vastata koko ajan lisääntyvään energian tarpeeseen ja samalla ne vähentävät riippuvuutta öljyperäisistä luonnonvaroista. Lignoselluloosa on lupaava raaka-aine hyödynnettäväksi öljynjalostuksessa, koska sitä esiintyy luonnossa runsaasti ja on hyvin saatavilla myös useista eri jätevirroista, kuten teollisuus-, maatalous- ja yhdyskuntajätteistä sekä jätevesilietteistä. (Talmadge et al. 2014; De et al. 2015) Lignoselluloosapohjaisten bioöljyjen hyödyntäminen olemassa olevissa öljynjalostamoissa helpottaisi niiden käyttöönottoa uusiutuvien biopolttoaineiden tuotannossa (Talmadge et al. 2014). Tässä työssä bioöljyllä viitataan biomassan pyrolyysissa syntyviin öljytuotteisiin.

Bioöljyn monet ominaisuudet aiheuttavat haasteita sen hyödyntämisessä jalostuksessa. (Talmadge et al. 2014) Bioöljy sisältää merkittävän määrän happea sekä jonkin verran muita epäpuhtauksia, jotka tulee poistaa ennen hyödyntämistä. Lisäksi bioöljyn hyödyntämiselle asettavat haasteita sen korkea happamuus, viskositeetti, reaktiivisuus ja huono sekoittuvuus perinteisten polttoöljyjen kanssa. (Talmadge et al. 2014; Dabros et al. 2018) Lainsäädäntö ja standardit rajoittavat öljytuotteen happipitoisuutta, happamuutta ja sen sisältämien yhdisteiden pitoisuuksia, kuten karboksyylihapojen, bentseenin, epäorgaanisten yhdisteiden ja noen määrää. Lainsäädäntö asettaa rajat bensiinin seassa käytettävien öljyjen kiehumispisteille, oktaaniluvulle sekä liukoisuudelle eri liuottimiin. Kuitenkin esimerkiksi alkoholeja, estereitä ja eettereitä on todistetusti mahdollista käyttää polttoaineissa onnistuneesti. (Talmadge et al. 2014)

Hydrodeoksygenointi (HDO) eli hapen poistaminen vetenä vedyn avulla on mahdollinen ratkaisu valmistaa bioöljystä polttoaineeksi soveltuvaa tuotetta (Talmadge et al. 2014). Bioöljyn HDO-käsittely on todettu tehokkaaksi keinoksi saavuttaa korkea saanto nestemäiselle tuotteelle ja kasvattaa lähtöaineen H/C-suhdetta (De et al. 2015). Hapen poistamisella on positiivinen vaikutus myös muihin bioöljyn ominaisuuksiin ja useimmiten myös rikki- ja typpiepäpuhtaudet saadaan poistettua bioöljystä HDO-käsittelyn aikana (Talmadge et al. 2014). HDO-prosessin tarkka reaktiomekanismi riippuu monista ominaisuuksista, kuten bioöljyn koostumuksesta, reaktio-olosuhteista sekä käytetystä katalyytistä (Dabros et al. 2018). Bioöljyn korkea vesipitoisuus aiheuttaa haasteita deaktivoimalla jalostusprosessissa käytettäviä katalyyttejä, jonka vuoksi veden

poistaminen on erityisen tärkeää (Talmadge et al. 2014). Kuitenkin HDO-prosessin edellyttämät äärimmäiset olosuhteet ja vedynkulutuksen aiheuttamat korkeat kustannukset etenkin korkeilla deoksygenointiasteilla (DOD) asettavat haasteita bioöljyn hyödyntämiselle öljynjalostuksessa (De et al. 2015).

HDO-käsittely suoritetaan usein useammassa vaiheessa, jolloin käytettyjen reaktorien lämpötilaa kasvatetaan asteittain, jotta happi saadaan poistettua mahdollisimman tehokkaasti myös kaikista stabiilimmista yhdisteistä (Dabros et al. 2018). Kaksivaiheisessa prosessissa hapen poisto ja öljytuotteen saanto tehostuvat merkittävästi yksivaiheiseen prosessiin verrattuna (Si et al. 2017). Lisäksi muodostuneen kaksin- ja kaasun määrät pienenevät, kun matalien lämpötilojen käyttö vähentää epäsuotuisia polymerisoitumisreaktioita (Dabros et al. 2018; Qu et al. 2021). Deoksygenointiaste vaikuttaa voimakkaasti lopputuotteen koostumukseen ja sen sisältämien orgaanisten yhdisteiden sekä hapen määrään. Käsitelty bioöljyä voidaan mahdollisesti hyödyntää joko yksin tai sekoitettuna syötteen joukkoon tavanomaisessa polttoainetuotannossa käytettävässä leijukatalyyttisessä krakkauksessa (FCC). (Talmadge et al. 2014) Orgaanisten yhdisteiden hydraus halutaan kuitenkin suorittaa selektiivisesti välttämällä tyydyttymättömien yhdisteiden täydellistä hydrausta (De et al. 2015). Lisäksi deoksygenointiasteen kasvaessa kasvaa myös vedyn kulutus (Dabros et al. 2018).

Tässä työssä bioöljyn koostumusta mallinnetaan eri yhdisteryhmiä edustavien mallikomponenttien avulla ja muodostetaan arvio siitä, missä järjestyksessä bioöljyn mallikomponenttien HDO-reaktiot tapahtuvat suhteessa toisiinsa. Kokeellisessa osiossa rakennetaan Aspen Plus -ohjelmistoon bioöljyn HDO-käsittelyprosessin toimintaa kuvaavan mallin, jota muokkaamalla pyritään saavuttamaan tuote, joka vastaa ominaisuuksiltaan kirjallisuudessa esitettyjä arvoja. Reaktiotuote jakautuu kolmeen eri tuotefaasiin, joiden saantoja, virtaussuhteita ja koostumuksia tarkastellaan suhteessa deoksygenointiasteeseen ja vedyn kulutukseen. Tarkasteltavina mittarein käytetään myös öljytuotteen lämpöarvoja ja alkuainekoostumusta. Tässä työssä tavoitteeksi asetetaan alle 5 m% happipitoisuus kuivassa öljytuotteessa.

Tässä työssä keskitytään tarkastelemaan bioöljyn orgaanisten komponenttien HDO- ja kaasunmuodostusreaktioiden etenemisasteiden vaikutusta lopputuotteen ominaisuuksiin. Lisäksi tarkastellaan syötetyn vedyn määrän vaikutusta tuloksiin. Reaktorina Aspen Plus -mallissa käytetään stoikiometristä reaktorimallia (RSTOIC). Työssä esitellään myös

slurry-reaktorin toimintaperiaatteet, joka voidaan nähdä potentiaalisena reaktoriyypinä käytettäväksi HDO-prosessissa. Slurry-reaktorin avulla pystytään käsittelemään suuria nestemääriä kerrallaan ja se soveltuu käytettäväksi kolmefaasisille systeemeille. (Calderón and Ancheyta 2017; Sinnott and Towler 2020) Lisäksi slurry-reaktori mahdollistaa katalyytin jatkuvan regeneroinnin ja lisäämisen systeemiin, josta on hyötyä katalyytin deaktivoituessa esimerkiksi bioöljyn sisältämän veden vaikutuksesta (Li 2017).

2 BIOÖLJY

2.1 Bioöljy yleisesti

Bioöljyä voidaan valmistaa lukuisista eri lähteistä peräisin olevasta biomassasta joko pyrolyysillä tai termokemiallisella nesteyttämällä (Guedes et al. 2014). Kun bioöljy valmistetaan biomassasta pyrolyysireaktiolla, lopputuotteena syntyy tiivistymättömiä kaasuja, kiinteää hiiltä ja nestettä. Pyrolyysireaktiossa syntyvät nesteet ovat soveltuvien syötejalostamoille verrattuna muihin pyrolyysin lopputuotteisiin ja tästä syystä nesteen saanto reaktiossa pyritään maksimoimaan. (Talmadge et al. 2014) Termokemiallisessa, ilman katalyyttejä toimivassa pyrolyysissä tuotettua nestettä kutsutaan pyrolyysiöljyksi. Nestettä, joka on valmistettu sellaisessa prosessissa, joka hyödyntää bioöljyn katalyyttejä pyrolyysin lisäksi, kutsutaan katalyyttiseksi pyrolyysiöljyksi (CFP). (Ambursa et al. 2021) Tässä työssä bioöljyllä viitataan molempiin pyrolyysiöljyihin termokemiallisessa nesteytyksessä muodostettujen öljyjen jäädessä käsittelyn ulkopuolelle.

Biomassa koostuu selluloosasta, hemiselluloosasta, ligniinistä, tuhkasta ja uuteaineista, ja sen koostumuksella on merkittävä vaikutus siitä valmistettavan bioöljyn koostumukseen, kun eri lähtöaineista muodostuu pyrolyysireaktiossa erilaisia hapetettuja lopputuotteita. Biomassan tarkka koostumus vaihtelee käytettävän biomassalähteen mukaan, kun puuperäinen biomassa sisältää enemmän ligniiniä sekä vähemmän hemiselluloosaa, tuhkaa ja uuteaineita kasviperäiseen biomassaan verrattuna. Myös kaarnasta tuotettu bioöljy eroaa koostumukseltaan puuperäisestä bioöljystä. (Talmadge et al. 2014)

2.2 Bioöljyn ominaisuudet

Bioöljy on ominaisuuksiltaan tummanruskeaa, vapaasti virtaavaa nestettä. Bioöljyn viskositeetti on korkea, mutta suuruus vaihtelee huomattavasti sen sisältämän vesipitoisuuden ja koostumuksen mukaan. Bioöljy sisältää runsaasti happea, jonka läsnäolo tekee siitä hyvin polaarisen, jonka takia se ei sekoitu hyvin perinteisiin polttoöljyihin. Bioöljyn lämpöarvo massaperusteisesti tarkasteltuna, on pienempi, kuin dieselin vastaava arvo. Bioöljyllä on kuitenkin huomattavasti korkeampi tiheys, jolloin tilavuuteen suhteutettuna lämpöarvo on korkea. (Dabros et al. 2018) Bioöljyn

perusominaisuudet verrattuna dieseliin ja raskaaseen polttoöljyyn on esitetty taulukossa 1. Seuraavissa kappaleissa käsitellään bioöljyn ominaisuuksista viskositeettia, happamuutta ja reaktiivisuutta tarkemmin.

Taulukko 1. Bioöljyn, dieselin ja raskaan polttoöljyn perusominaisuudet (Dabros et al. 2018).

Fysikaalinen ominaisuus	Bioöljy	Diesel	Raskas polttoöljy
Stabiilius	Ei	Kyllä	Kyllä
Viskositeetti (40–50 °C) [cSt]	13-100	1,9–4,5	140–380
Tiheys (15–40 °C) [kg/L]	1,1-1,3	0,82–0,85	0,96–1,02
pH	2,4-3,2	-	-
HHV [MJ/kg]	16-21	43	38–41
Leimahduspiste [°C]	50-100	≥52	65–100
Jähmepiste [°C]	-36 - -9	-20	15–21
Sekoittuvuus orgaanisiin liuottimiin (Talmadge et al. 2014)	Huono		

2.2.1 Viskositeetti

Bioöljyn viskositeetti on huoneenlämmössä suurempi kuin raakaöljyn. Tämä aiheuttaa jonkin verran ongelmia sen hyödyntämisessä polttoaineena. Kuitenkin viskositeetti on vahvasti riippuvainen lämpötilasta ja tietyllä lämpötila-alueella bioöljyn viskositeetti on samansuuruinen polttoöljyn kanssa, joka mahdollistaa bioöljyn kuljettamisen putkistossa. Bioöljyt tulee säilyttää matalissa lämpötiloissa, jotta niiden viskositeetti pysyisi matalana. Bioöljyn viskositeettiin vaikuttaa sen koostumus ja etenkin sen vesipitoisuus. On todettu, että biomassan korkealla ligniinipitoisuudella on positiivinen vaikutus molekyylipainoon ja viskositeettiin. Lisäksi öljyn kevyiden tuotteiden talteenoton määrä sekä bioöljyn varastoinnin ja käsittelyn aikana tapahtuva ikääntyminen ja polymeroituminen vaikuttavat viskositeetin arvoon kasvattavasti. (Talmadge et al. 2014)

Bioöljyn viskositeettia voidaan laskea sekoittamalla sitä erilaisten liuottimien, dieselin tai muiden polttoaineiden kanssa. Näillä keinoin voidaan vähentää myös muiden epäsuotuisten ominaisuuksien kuten happamuuden, epästabiiliuden, hiukkaspitoisuuden, lämpöarvon tai haihtuvuuden aiheuttamia ongelmia. (Talmadge et al. 2014)

2.2.2 Happamuus

Bioöljy on hapanta, joka johtuu pääosion fenolisista yhdisteistä ja haihtuvista hapoista sekä jossain määrin rasva- ja hartsihapoista, fenoleista ja sokereista. Bioöljyn pH on tyypillisesti luokkaa 2–3 (Talmadge et al. 2014) ja sitä käytetään usein indikaattorina korrodoivuudelle ja happamuudelle bioöljyjen tapauksessa (Sharifzadeh et al. 2019). Bioöljyjen happopitoisuutta voidaan kuvata myös TAN-arvolla, joka kuvaa sitä määrää kaliumhydroksidia milligrammoina, joka vaaditaan neutralisoimaan yhden öljygramman sisältämät hapot (Oasmaa et al. 2010). Bioöljyjen TAN on usein 90–100 luokkaa, mutta toisinaan jopa 200 bioöljyn koostumuksesta riippuen. Bioöljyn korkea happamuus aiheuttaa korroosio-ongelmia, erityisesti hiiliteräkseen, joka on ongelmallista jalostuksen kannalta. Korkeammissa lämpötiloissa korrodoivuus kasvaa ja tästä syystä bioöljy tulee varastoida matalissa lämpötiloissa. (Talmadge et al. 2014) Korroosio-ongelmien takia varastointimateriaaleilta vaaditaan happokestävyyttä (Dabros et al. 2018).

2.2.3 Reaktiivisuus

Bioöljyllä on heikko stabiilius ja sen fysikaalisilla ja kemiallisilla ominaisuuksilla on taipumus muuttua ajan saatossa. Varastoinnin aikana bioöljy siirtyy kohti termodynaamista tasapainotilaansa ja bioöljyn koostumuksen muuttuessa, eivät myöskään sen ominaisuudet pysy vakiona. (Talmadge et al. 2014) Myös polymerisoitumista on havaittu tapahtuvan bioöljyn varastoinnin aikana, joka aiheuttaa molekyylipainon, tiheyden ja viskositeetin kasvua (Dabros et al. 2018). Bioöljyn ikääntymisen seurauksena tapahtuvat muutokset voivat olla myös matalan lämpötilan krakkautumista tai fenolien hapettavaa kytkeytymistä (Sharifzadeh et al. 2019). Bioöljyssä tapahtuvat kemialliset reaktiot voivat saada aikaan muutoksia yhteisliukoisuuksissa, kevyiden kaasujen muodostumista sekä kasvattaa vesipitoisuutta ja saada muodostumaan uusia faaseja, joilla on negatiivinen vaikutus esimerkiksi tukkeutumien muodostumisen kannalta (Talmadge et al. 2014). Lämpöhajoamisen aste voidaan havaita molekyylipainoa tarkastelemalla (Sharifzadeh et al. 2019).

Epästabiili luonne ja reaktiivisuus johtuvat suurelta osin bioöljyn suuresta happipitoisuudesta ja sitä sisältävistä funktionaalisista ryhmistä. Joidenkin yhdisteiden kohdalla taipumus reaktioihin on toisia suurempi. Esimerkiksi aldehydit ja ketonit ovat haastavia yhdisteitä reaktiivisuutensa vuoksi ja polymeroituvat ja kondensoituvat varastoinnin aikana helposti ja lisäksi ovat taipuvaisia muodostamaan koksia lämmitettäessä jo 80 °C lämpötilassa. Myös pyrolyysin välituotteina esiintyvät levoglukosaani ja sellobiosaani aiheuttavat polymerisoitumista, koksen muodostusta sekä vaikeuttavat katalyytin toimintaa ja lyhentävät sen käyttöikä. (Dabros et al. 2018)

Bioöljyn ikääntyminen ja heikko stabiilius öljyperäisiin polttoöljyihin verrattuna rajoittavat sen käyttömahdollisuuksia. Ikääntymistä ja sen vaikutuksia voidaan kuitenkin hidastaa optimaalisten varastointiaikojen ja -lämpötilojen avulla. On nimittäin tiedossa, että suurin osa ikääntymisestä tapahtuu ensimmäisten kolmen varastointikuukauden aikana ja matalissa lämpötiloissa sekä ikääntymisen ja polymerisoitumisen vaikutusten on todettu olevan pienempiä. (Talmadge et al. 2014) Myös korkealla vedyn osapaineella on todettu olevan positiivinen vaikutus stabiloimaan bioöljyn reaktiivisia yhdisteitä ja tästä syystä bioöljyjen varastointiolosuhteilta vaaditaan usein korkeaa vedyn osapainetta ja matalaa lämpötilaa. Yksinkertaisia oksygenaatteja on pyritty stabiloimaan myös aldolikondensaation ja nestefaasiketonisaation avulla. (Dabros et al. 2018)

2.3 Bioöljyn alkuainekoostumus

Bioöljy sisältää runsaasti hiiltä, noin 44–58 m% ja vetyä 5,5–7,2 m%. Tämä määrä on prosentuaalisesti huomattavasti pienempi verrattuna dieselin ja raskaan polttoöljyn koostumukseen. (Dabros et al. 2018) Bioöljyn laatua voidaan tarkastella H/C-suhdeluvun avulla, jota pyritään kasvattamaan vetykäsittelyn aikana vastaamaan perinteisen polttoöljyn ja dieselin H/C-suhdetta. Lämpöarvo kasvaa vedyn osuuden kasvaessa bioöljyssä HDO:n seurauksena. (Talmadge et al. 2014)

Bioöljy sisältää happea noin 30–60 m% ja sitä esiintyy siinä lukuisina eri yhdisteinä. Happi on peräisin happipitoisista yhdisteistä, joita esiintyy runsaasti biomassassa ja tarkemmin ne ovat peräisin kasvien soluseinästä. (Talmadge et al. 2014) Ligniinipitoisen biomassan happipitoisuus on pienempi verrattuna biomassaan, joka sisältää enemmän muuta selluloosaa ja hemiselluloosaa (Dabros et al. 2018). Monet bioöljyn jalostuksen näkökulmasta haitallisista kemiallisista ja fysikaalisista ominaisuuksista johtuvat hapen

läsnäolosta ja sen poistamisella on positiivinen vaikutus tuotteen haihtuvuuteen, sekä bioöljyn happamuuteen (Talmadge et al. 2014). Hapen läsnäolo tekee bioöljystä hyvin polaarisin, jonka vuoksi se ei sekoitu hyvin perinteisiin polttoöljyihin. Happipitoisuus myös laskee merkittävästi bioöljyn ylempää lämpöarvoa. Bioöljyn laatua voidaan tarkastella O/C-suhdeluvun avulla, joka pyritään saamaan mahdollisimman pieneksi vastaamaan perinteisen polttoöljyn ja dieselin ominaisuuksia, joissa happea ei juurikaan esiinny. (Dabros et al. 2018) Hapen määrän vähentyessä bioöljyn sisältämät fenolit muuttuvat liukoisemmiksi hiilivetyihin. Bioöljyn sisältämä happi pyritään poistamaan siitä HDO:n avulla. (Talmadge et al. 2014)

Bioöljy sisältää myös muita epäpuhtauksia, jotka aiheuttavat haasteita sen käytölle. Typpi, rikki ja kloori aiheuttavat katalyyttien pilaantumista ja lisäksi kloorilla on myös korroosiota aiheuttava vaikutus. (Talmadge et al. 2014) Myös alkalimetallit, jotka ovat bioöljyn tapauksessa käytännössä kalium ja natrium, aiheuttavat katalyyttien pilaantumista ja tämän lisäksi lyhentävät niiden elinaikaa (Dabros et al. 2018). Polttoainestandardi edellyttää matalat rikki- ja typpipitoisuudet ja myös siitä syystä ne tulee poistaa ennen bioöljyn hyödyntämistä. Rikki ja typpiepäpuhtaudet pyritään poistamaan hapen tavoin vetykäsittelyn avulla. (Talmadge et al. 2014) Bioöljyssä on myös pieniä määriä pyrolyysistä peräisin olevaa hiiltynyttä materiaalia sekä vahamaisia ja suuren molekyylipainon yhdisteitä, joilla on yhteys uuden faasin muodostukseen bioöljyn varastoinnin aikana (Dabros et al. 2018). Kuitenkin pyrolyysin lämpötilasta riippuen, hiiltynyt materiaali koostuu lähinnä hiilestä, jota voidaan hyödyntää prosessin lämmityksessä (Talmadge et al. 2014).

Bioöljyssä esiintyvät kiintoainehiukkaset voivat osaltaan aiheuttaa sen ikääntymistä. Osa näistä kiintoaineista syntyy todennäköisesti tiivistymisen ja ikääntymisen aikana, mutta suurin osa niistä on peräisin pyrolyysivaiheesta. Hiukkaset aiheuttavat katalyyttien deaktivoitumista ja niillä on myös muita haitallisia vaikutuksia, kuten viskositeetin kasvattaminen ja polymeroituminen, sekä lisäksi ne voivat aiheuttaa linjojen tukkiutumista ja pumppujen rikkoutumista. Kiintoaineet suodattamalla viskositeetin muutokset on huomattu jäävän pienemmiksi, sillä ne voivat katalysoida epäsuotuisia reaktioita. Öljyn kuumasuodatuksella on havaittu olevan hyötyä sekä hiukkaspitoisuuden vähentämisessä, että stabiiliuden parantamisessa. (Talmadge et al. 2014) Bioöljyn, dieselin ja raskaan polttoöljyn koostumuksen on esitetty taulukossa 2.

Taulukko 2. Bioöljyn, dieselin ja raskaan polttoöljyn koostumus (Dabros et al. 2018).

Fyysinen ominaisuus	Bioöljy	Diesel	Raskas polttoöljy
Hiili [m%]	44-58	86	85-86
Vety [m%]	5,5-7,2	13	11-12
Happi [m%]	35-50	0	0-0,1
Typpi [m%]	0-0,2	-	0,3
Rikki [m-ppm]	<400	10-500	10000-21000
Tuhka [m%]	0-0,2	0-0,01	0,03-0,1
Vesi [m%]	15-30	0-0,001	0,1-7

2.4 Bioöljyn sisältämät yhdisteet

Bioöljyssä esiintyy paljon eri yhdisteitä, joista yksittäisten yhdisteiden osuus on siinä usein pieni (Talmadge et al. 2014). Bioöljyn sisältö voidaan jakaa karkeasti veteen, orgaanisiin yhdisteisiin ja korkean molekyylipainon yhdisteisiin. Korkean molekyylipainon yhdisteet sisältävät dimeerit, trimeerit, oligomeerit sekä ligniinin, selluloosan ja hemiselluloosan pyrolyysituotteita. (Dabros et al. 2018) Korkean molekyylipainon yhdisteiden osuus on 15–20 m%. Veden osuus on bioöljyssä suurin, noin 15–30 m% ja orgaanisten yhdisteiden osuus bioöljystä on yhteensä noin 60 m%. Kuitenkaan jopa 20 % bioöljyn koostumuksesta ei olla pystytty määrittämään. Vaikka tarkka bioöljyn koostumus on edelleen tuntematon, tämän osuuden haihtumattoman, veteen liukenemattoman ja eetteriin liukoisen luonteen perusteella on voitu tehdä päätelmiä sen alkuperästä ja pystytty esittämään arvioita siinä esiintyvien eri tyyppien osuuksista. (Talmadge et al. 2014) Bioöljyn sisältämät yhdisteryhmät ja niiden arvioidut osuudet on esitetty taulukossa 3.

Taulukko 3. Eri yhdisteiden osuus puuperäisessä bioöljyssä (Oasmaa et al. 2010).

Yhdiste	Osuus [m%]
Vesi	23,9
Sokerit	34,4
Aldehydit ja ketonit	15,4
Hapot	4,3
Alkoholit	2,2
Matalan molekyylipainon ligniini	13,4
Korkean molekyylipainon ligniini	2,0
Uuttoaineet	4,4

2.4.1 Veden merkitys

Veden osuus bioöljystä on suuri, tavanomaisesti 15–30 %, mutta toisinaan sitä saattaa olla jopa 60 % (Dabros et al. 2018). Bioöljyssä esiintyvä vesi on peräisin biomassan kosteudesta ja pyrolyysissä tapahtuvista dehydraatioreaktioista. Korkea vesipitoisuus on nimetty suurimmaksi ongelmaksi bioöljyn hyödyntämisessä jalostamoissa. Vesi aiheuttaa haittaa prosessin kannalta tärkeille katalyyteille. Veden läsnäololla on positiivinen vaikutus viskositeettiin, mutta sen voidaan katsoa kumoutuvan molekyylipainon kasvaessa vesipitoisuuden mukana. Tavanomaisilla vesipitoisuuksilla bioöljyyn ei erotu erillistä vesifaasia vetysidosten vaikutuksesta. (Talmadge et al. 2014) Kuitenkin ajan myötä bioöljyn vesipitoisuus voi nousta, joka saa faasit erottumaan toisistaan (Dabros et al. 2018).

Veden poistaminen on olennaista bioöljyn hyödyntämisen kannalta ja se suoritetaan vetykäsittelyn avulla. Tavanomainen tislaukset ei sovellu veden poistamiseen bioöljystä, sillä kohonnut lämpötila saa bioöljyssä aikaan polymeroitumisreaktion, joka aiheuttaa kiinteän jäännöksen muodostumisen. Tästä syystä vesi pyritään poistamaan bioöljystä HDO:n avulla. (Dabros et al. 2018) Myös molekyylipainon kasvulla tislauksen aikana on vaikutus kiinteän jäännöksen muodostumiseen (Talmadge et al. 2014).

2.4.2 Orgaaniset yhdisteet

Bioöljyn koostumusta voi olla hyödyllistä tarkastella ryhmittelemällä sen sisältämät komponentit funktionaalisten ryhmien perusteella. Orgaaninen sisältö voidaan jakaa karkeasti aromaatteihin, karbonyyliyhdisteisiin, hiilihydraatteihin, alkyyleihin ja metoksideihin tai hydroksideihin. Pääasialliset orgaaniset yhdisteet bioöljyssä ovat karboksyylihapot, hiilihydraatteihin kuuluvat sokerit, aromaateiksi luokitellut fenolit sekä hydroksialdehydit ja -ketonit. Yleisimmin bioöljyssä esiintyy hydroksiasetaldehydiä, etikkahappoa, muurahaishappoa, asetolia, glyoksaalia, levoglukosaania ja sellobiosaania. (Talmadge et al. 2014)

Koostumus vaihtelee biomassan alkuperän ja koostumuksen perusteella. Hemiselluloosasta ja selluloosasta muodostuu pyrolyysissä alhaisen molekyylipainon alkoholeja, happoja, estereitä, eettereitä, aldehydejä, ketoneja, mutta myös furaaniyhdisteitä sekä sokereita ja anhydrosokereita. Ligniinin pyrolyysi tuottaa fenoleja ja alkyylifenoleja, metyyliaryylieettereitä ja guajakoleja. Biomassasta peräisin olevilla uuteaineilla voi olla suuri merkitys bioöljyn ominaisuuksille, ja tästä syystä niiden poistaminen liuottimien avulla on usein hyödyllistä. Uuteaineiden määrä ja laatu riippuu bioöljyn alkuperästä ja ne voivat olla rasva-alkoholeja ja – happoja, lipidejä, terpeenejä, terpanoideja, hartsi- ja orgaanisia happoja, elditoleja, vapaita sokereja, sokerioligomeerejä ja epäorgaanisia ioneja. (Talmadge et al. 2014)

Kun orgaanisten komponenttien sisältämä happi poistuu HDO-reaktiossa vetenä, bioöljyn stabiilius kasvaa. Kuitenkin ongelmaksi saattaa muodostua bioöljyn pyrolyyttinen ligniini, kun sen termisen stabiilius ja haihtumaton luonne tekevät sen stabiloimisesta tai poistamisesta vaikeaa. (Oh et al. 2015)

2.4.3 Bioöljyn koostumukseen vaikuttavat tekijät

Kuten aiemmin mainittiin, on biomassan alkuperällä suuri merkitys bioöljyn koostumukseen. Hemiselluloosasta ja selluloosasta muodostuu usein keskimääräisesti matalamman molekyylipainon orgaanisia lopputuotteita, kun taas ligniinin läsnäolo saa aikaan keskimääräisesti suuremman molekyylipainon tuotteita. (Talmadge et al. 2014) Aiemmin myös mainittiin ligniinin saavan aikaan matalamman happipitoisuuden bioöljyssä, ja siitä johdetut aromaattit ovat stabiilimpia, eivätkä reagoi yhtä herkästi. Tästä voidaankin päätellä, että verrattuna selluloosa- ja hemiselluloosaperäisiin johdannaisiin,

ovat ligniiniperäiset aromaattiset oksygenaattit vähemmän haitallisia bioöljyn laadulle jalostuksen näkökulmasta. (Dabros et al. 2018)

Pyrolyysin olosuhteet ja muut mahdolliset bioöljyn esikäsittelymenetelmät vaikuttavat bioöljyn tarkempaan koostumukseen ja eri yhdisteiden pitoisuuksiin siinä ja nestefaasin maksimoiminen on osasy bioöljyn kemiallisen koostumuksen monimutkaisuuteen. Koostumukseen vaikuttavia tekijöitä ovat käytetty lämpötila, kuumentamisnopeusprofiili ja viipymäaika, kun esimerkiksi korkeammassa lämpötilassa tuotetun öljyn määrä saa aikaan suuremman konsentraation fenolisia yhdisteitä. Lisäksi biomassassa esiintyvällä maa-alkalimetallien määrällä on vaikutus bioöljyn koostumukseen. (Talmadge et al. 2014)

3 HDO TEKNOLOGIAT

3.1 Bioöljyn hyödyntäminen polttoaineena

Kun bioöljyä käytetään sellaisenaan dieselmootoreissa, on havaittu ongelmia syttyvyyden kanssa. Yksi syy, miksei bioöljyä voida käyttää sellaisenaan, on sen epästabiili luonne. Lisäksi on raportoitu koxinmuodostus-, korroosio- ja tukkeutumisongelmista. (Dabros et al. 2018) Bioöljyn polaarisen luonteen aiheuttama huono sekoitettavuus perinteisen polttoöljyjen kanssa estää sen laimennuksen öljyllä, ja lisäksi bioöljyn reaktiivisuus on este sen tislaukselle. Myös bioöljyn komponenttien liukenemattomuus orgaanisiin liuottimiin vaikeuttaa sen prosessointia yhdessä raakaöljyn kanssa. (Talmadge et al. 2014) Heikot sekoitusominaisuudet aiheuttavat haasteita bioöljyn käyttämisessä nykyisen infrastruktuurin kanssa (Funkenbusch et al. 2019). Nämä ongelmat tekevät bioöljyn käsittelystä välttämätöntä ennen sen hyödyntämistä. Käsittelyn tarkoitus on poistaa orgaanista happea, nostaa H/C-suhdetta ja pienentää keskimääräistä molekyylipainoa. (Talmadge et al. 2014) Kuitenkin bioöljyn prosessoiminen nestemäiseksi polttoaineeksi on haastavaa ja vaatii katalyyttisiä teknologioita kustannustehokkaan prosessin luomiseksi (De et al. 2015).

3.2 HDO olosuhteet ja lähtöaineet

Vetykäsittelyn perimmäinen tarkoitus on poistaa epäpuhtauksia bioöljystä. Nämä epäpuhtaudet ovat lähinnä happea, rikkiä ja typpeä. (Talmadge et al. 2014) HDO vetykäsittelyn osana keskittyy hapen poistoon ja siinä hapen määrä syötteenä on tarkoitus alentaa syötteen happipitoisuus alle yhden prosentin (Dabros et al. 2018). HDO-käsittely ei kuitenkaan muuta merkittävästi bioöljyn molekyylijakaumaa tai kiehumisaluetta. Muita vetykäsittelyn muotoja ovat hydraus, dekarboksylaatio, hydrogenolyysi, hydrokrakkaus ja dehydraatio. (Sharifzadeh et al. 2019)

HDO:ta pidetään tehokkaimpana keinona bioöljyjen jalostuksessa hiilivedyiksi H/C-suhdetta parantamalla ja prosessin saanto nestemäiseksi polttoaineeksi on todistettu olevan korkea. Prosessin tavoitteena on poistaa mahdollisimman paljon happea kuluttaen samalla mahdollisimman pienen määrän vetyä. Tavoitteena on kuitenkin välttää tyydyttymättömien yhdisteiden täydellistä hydrausta ja suurin haaste selektiivisyyden

kannalta liittyikin siihen, että HDO halutaan suorittaa ilman aromaattisten renkaiden hydrausta. (De et al. 2015) Haasteita esiintyy myös koksen muodostumisen ja hiilen hajotuksen muodossa, mutta kaikista nimetyin ongelma on korkea vedyn kulutus ja sen korkea hinta (Sharifzadeh et al. 2019).

Bioöljyjen vetykäsittely suoritetaan korkeassa, yli 100 atm paineessa ja maltillisissa 350–450 °C lämpötiloissa (Talmadge et al. 2014). Toisessa lähteessä HDO-prosessi ilmoitetaan suoritettavan 250–400 °C lämpötilassa. Kuitenkaan 450 °C korkeampia lämpötiloja ei suosita, sillä niissä hydrausreaktiosta tulee epäsuotuisa. Lisäksi koksenmuodostustaipumus lisääntyy merkittävästi lämpötilan noustessa ja kuumien pisteiden muodostumisen todennäköisyys kasvaa reaktioiden ollessa hyvin eksotermisia. Bioöljyn reaktiivisuuden kasvu lämpötilan mukana riippuu sen koostumuksesta, kun ligniiniperäiset oksygenaatit reagoivat pienemmissä määrin selluloosa- ja hemiselluloosaperäisiin yhdisteisiin verrattuna. (Dabros et al. 2018) Korkeammassa operointilämpötiloissa bioöljyn happamuus vähenee, kun happamat yhdisteet pelkistyvät (Talmadge et al. 2014). Tavanomaisesti HDO:ssa käytetään pitkää viipymäaika mahdollisimman korkean deoksygenointiasteen saavuttamiseksi (Dabros et al. 2018).

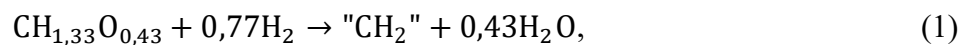
H/C-suhde kasvaa vedyn kulutuksen mukana (Dabros et al. 2018). Tavanomaisesti vedyn kulutus bioöljyn HDO-reaktiossa on suuri ja se vaihtelee välillä 200–800 Nm³/m³ (Talmadge et al. 2014). Vedyn kulutus vaikuttaa prosessin kustannuksiin merkittävästi ja siihen voidaan vaikuttaa operointilämpötilan ja vedyn osapaineen valinnalla. HDO:n vedynkulutukseen vaikuttaa merkittävästi myös bioöljyn alkuperä ja koostumus, kun bioöljyn vähiten reaktiiviset komponentit eli esimerkiksi fenoliset yhdisteet vaativat suuren vedynkulutuksen HDO:ssa, kun reaktio niiden tapauksessa tapahtuu hydrauksen kautta. Vedyn kulutus kasvaa deoksygenointiasteen mukana, joka johtuu eri yhdisteiden erilaisista reaktiivisuudesta ja vedyn kulutuksesta. (Dabros et al. 2018) Näin ollen myös lopputuotteelta vaaditulla deoksygenointiasteella on suuri merkitys vedyn kulutukseen kokonaisuudessaan HDO-prosessin aikana (Talmadge et al. 2014).

Vedyn paineella on suuri merkitys HDO:ssa tapahtuviin reaktioihin tasapainotilan mukaisesti. HDO-prosessissa käytetään vedyn paineena usein 100–300 bar stabiloimaan reaktiiviset yhdisteet, varmistamaan katalyytin toiminta ja hillitsemään koksen muodostusta. (Dabros et al. 2018) Vedyn paineella on myös merkitys cis-trans-isomeerien muodostumisen kannalta, sekä homogeenisen kaksoissidosiirtymän

tapahtumisessa. Toisaalta katalyytin läsnäolo vähentää vedyn osapaineen merkitystä. (Hočevar et al. 2017) Korkean vedyn paineen prosessi on jonkin verran monimutkaisempi verrattuna prosessiin, joka operoi matalammalla vedyn paineella (Dabros et al. 2018). HDO-prosessin edellyttämät äärimmäiset olosuhteet sekä kalliit vetyvirrat asettavatkin haasteita sen hyödyntämiselle bioöljyn jalostuksessa (De et al. 2015). Myös HDO-reaktioiden eksotermisen luonne on riski termiseen karkaantumiseen, jos hapetus pyritään suorittamaan täydellisesti (Dabros et al. 2018).

3.3 Reaktiot

Bioöljyn jalostus suoritetaan HDO-prosessin avulla, jossa bioöljyn sisältämän ylimääräisen hapen annetaan reagoida vedyn kanssa. Prosessin tarkoituksena on poistaa happi vedyn avulla bioöljyn orgaanisista yhdisteistä, niin että se poistuu bioöljystä vetenä, ja jäljelle jää deoksygenoitu tuote eli stabiili hiilivetytuote. Yksinkertaistettu bioöljyn keskimääräiseen alkuainejakaumaan perustuva HDO-reaktio on kuvattu reaktiossa (1):



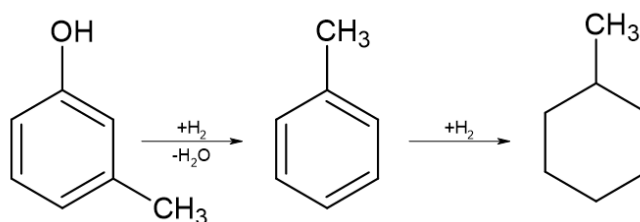
jossa "CH₂" on täysin deoksygenoitu hiilivetytuote. (Dabros et al. 2018). Bioöljyn yhdisteiden reaktiivisuus voidaan yksinkertaistetusti katsoa seuraavan käänteisesti happisidoksen dissosiaatioenergiaa, jolloin aromaattisen- ja hydroksyyli-ryhmän sidokset on vahvin ja samalla stabiilein. Seuraavaksi stabiilein on sidokset, jossa happi yhdistää aromaattisen alifaattisen ryhmän, ja sen jälkeen alifaattisen ja hydroksyyli-ryhmän muodostama sidokset. Vastaavasti sidokset, jossa happi yhdistää kaksi alifaattista ryhmää on heikoin ja reaktiivisin. Fenolisten yhdisteiden stabiilius selittyy tämän teorian avulla sekä aromaattisen renkaan stabiilivalla luonteella. Myös muiden yhdisteiden läsnäolo häiritsee fenolien hapen poistoa niiden ollessa enemmän suotuisia HDO-reaktiolle. Fenolisten yhdisteiden kohdalla onkin epäilty, voiko käsittelyä suorittaa niin, että reaktio kulkisi suoraa reittiä, kun reitti vaatii vahvan hiilen ja hapen välisen sidoksen katkaisun. Joka tapauksessa fenolisten yhdisteiden HDO-käsittely kuluttaa runsaasti vetyä onnistuessaan. Myös yksinkertaisen selluloosapohjaisten oksygenaattien reaktiivisuus selittyy samalla sidosten dissosiaatioenergiaa pohjautuvalla teoriolla. (Dabros et al. 2018)

HDO-reaktion mekanismi voi olla C-O, C=O tai C=C sidosten hydraus, C-C, sidoksen katkaisu, C-OH-ryhmän dehydraus, C-O-C-sidoksen hydrogenolyysi tai kondensaatio. Tärkeimmät reaktiot HDO-prosessissa poistavat öljyn sisältämää happea vetenä. (Attia et al. 2020) Tarkka reaktiomekanismi riippuu monista ominaisuuksista, kuten reaktorityypistä, reaktio-olosuhteista, käytetystä katalyytistä ja sen ominaisuuksista, liuottimesta sekä mahdollisten inhibiittorien tai myrkkujen läsnäolosta. Myös bioöljyn monimutkainen koostumus tekee sen reaktiivisuuden tarkemmasta määrittämisestä haastavaa. (Dabros et al. 2018; Attia et al. 2020) Vaikka kaikkia välituotteita ei olla pystytty havaitsemaan, niiden läsnäolo voidaan todeta olevan välttämätön muiden havaittujen yhdisteiden perusteella. Esimerkiksi sykloheksanolin läsnäolo välituotteena voidaan todeta siitä muodostuvien tuotteiden kuten sykloheksaanin perusteella. (Funkenbusch et al. 2019) Kuitenkaan tarkan reaktiomekanismin tunteminen ei ole välttämätöntä teollisen prosessin kehittämisessä, eikä sitä ole vielä toistaiseksi pystytty selvittämään bioöljyn HDO-reaktioille (Dabros et al. 2018). Seuraavaksi käydään läpi joidenkin yleisimpien yhdistetyyppien käyttäytymistä HDO-reaktiossa.

3.3.1 Aromaattisten yhdisteiden HDO

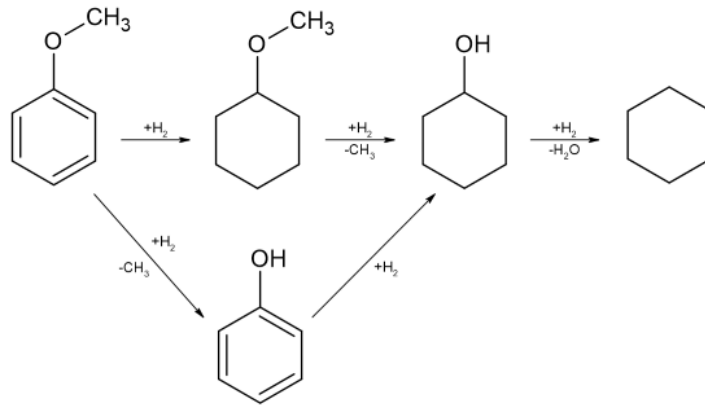
Kuten aiemmin jo todettiin, aromaattisen ryhmän läsnäololla yhdisteessä on sitä stabiloiva vaikutus. Tästä syystä aromaattisten yhdisteiden reagoiminen HDO:ssa vaatii korkeamman energian. Myös aromaattiseen renkaaseen kiinnittyneellä funktionaalisella ryhmällä on merkitystä esimerkiksi hydroksiryhmän muodostaessa eetteriryhmää vahvemman sidoksen. Aromaattisten yhdisteiden yksivaiheinen HDO-reaktio on haastava ja toisinaan vain kaksivaiheinen reaktio on mahdollinen, kun aromaattisen osan tyydyttyminen vaaditaan sidoksen heikentämiseen, jotta happi saataisiin irrotettua yhdisteestä. Lisää yksi- ja kaksivaiheisista prosesseista on kerrottu osiossa 3.3.2. Bioöljyssä esiintyviä aromaattisia yhdisteitä ovat mm. happivapaat yhdisteet, kuten bentseenit ja tolueni, erilaiset fenoliyhdisteet, kategolit, guajakolit ja syringolit (Dabros et al. 2018). Aromaattisia yhdisteitä käytetään usein mallikomponenttina kuvaamaan bioöljyn HDO-prosessissa tapahtuvia reaktioita yleisesti. Usein bioöljyn aromaattisten yhdisteiden HDO-reaktioita mallinnetaan käyttäen tiettyjä malliyhdisteitä. (Kim et al. 2019) Seuraavaksi esitellään fenolin, anisolin, m-kresolin ja guajakolin HDO-reaktiot pääpiirteissään.

Guajakolista voidaan mahdollisesti valmistaa HDO:lla sykloheksaania, bentseeniä tai fenoleita (Kim et al. 2019). Guajakolin reaktio on hyvin anisolin kaltainen ja siinäkin sykloheksaani on yksi päätuotteista (Funkenbusch et al. 2019). Myös käytetyt katalyytit vaikuttavat tapahtuviin reaktioihin ja esimerkiksi guajakolista muodostuu samoissa olosuhteissa eri tuotteita katalyytistä riippuen. Kun käytössä $\text{ReS}_2/\text{SiO}_2$ -katalyytti, guajakolista muodostuu fenoleita, bentseeniä, syklobentseeniä ja sykloheksaania. Kun katalyyttinä käytetään $\text{ReS}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$:ta, tuotteet koostuvat fenolista ja katakolista. Molemmat tapahtumat on operoitu $300\text{ }^\circ\text{C}$ lämpötilassa ja 5 MPa paineessa. (Sharifzadeh et al. 2019) M-kresolista voidaan valmistaa HDO:lla tolueenia ja metyyliisykloheksaania (Kim et al. 2019). M-kresolin tapauksessa on ehdotettu, että se reagoisi suoraa reittiä tolueeniksi, josta kuitenkin muodostuisi nopeasti renkaan tyydyttymisellä metyyliisykloheksaania. Nopea muutos metyyliisykloheksaaniksi selittäisi tolueenin matalan pitoisuuden koko reaktion ajan. Toinen mahdollinen selitys olisi tasapainoreaktio. (Funkenbusch et al. 2019) M-kresolille ehdotettu HDO-reaktio on esitetty kuvassa 1.



Kuva 1. M-kresolin HDO-reaktio (mukaiillen Funkenbusch et al. 2019).

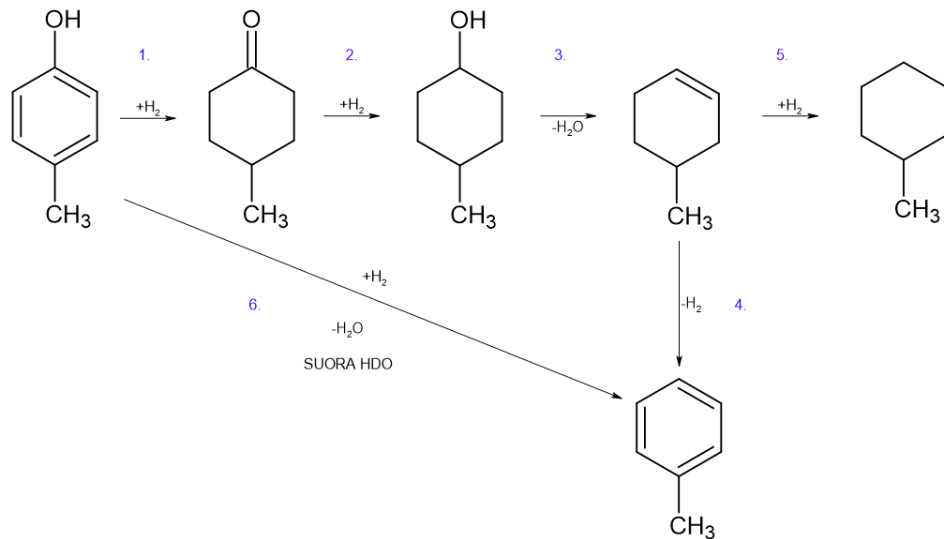
Anisolin on todettu muuttuvan sykloheksanoliksi fenolin tai metoksisykloheksaanin kautta demetylaation ja rengasryhmän tyydyttymisen avulla. Tämän jälkeen sykloheksanolista muodostuu lopulta sykloheksaania HDO:lla. Lämpötilan noustessa HDO-reaktio saadaan kulkemaan loppuun. Fenolin on ehdotettu muuttuvan sykloheksaaniksi sykloheksanolin kautta, niin että HDO ja renkaan tyydyttyminen tapahtuvat samanaikaisesti. Toisessa mallissa on ennustettu sykloheksaanin muodostuvan sykloheksanolista syklohekseenin kautta. (Funkenbusch et al. 2019) Anisolin hapen muodostava sidos metyyliryhmän kanssa on heikompi verrattuna aromaattiin muodostuvaan sidokseen, josta syystä fenolin kautta kulkeva reaktioreitti on suositumpi (Saidi et al. 2014). Anisolille ja fenolille ehdotettu HDO-reaktio on esitetty kuvassa 2.



Kuva 2. Anisolin ja fenolin HDO-reaktio (mukaillen Funkenbusch et al. 2019).

3.3.2 Yksi- ja kaksivaiheinen HDO-reaktio

HDO-prosessi voidaan suorittaa kahta eri reittiä, joko suoraan HDO:n reittiä tai vaihtoehtoisesti hydrauksen kautta. Prosessi voidaan siis suorittaa joko yhdessä, kahdessa tai useammassa vaiheessa. Reaktiivisille yhdisteille, kuten yksinkertaisille oksygenaateille ja furaaneille, on tyypillistä C-C- tai C-O-sidosten suora katkeaminen ja yksivaiheinen HDO-reaktio. Stabiilimmat yhdisteet voivat reagoida joko yksi- tai kaksivaiheisen reaktion kautta. Korkea operointilämpötila ja pieni vedyn osapaine suosii suoraa HDO-reaktiota. Kuitenkin stabiilimpien yhdisteiden tapauksessa vaatimus lämpötilalle on suurempi ja hyvin stabiileille yhdisteille kaksivaiheinen HDO on toisinaan ainoa mahdollinen reitti. Esimerkiksi fenolit saattavat katalyytistä riippuen vaatia aromaattisen renkaan tyydyttymisen ennen HDO:ta, jotta hiilen ja hapen välinen sidos heikkenisi. (Dabros et al. 2018) Seuraavaksi käydään läpi yksi- ja kaksivaiheisen prosessin vaiheet tarkemmin käyttämällä esimerkkinä p-kresolin HDO-reaktiota tolueeniksi. Kokonaisuudessaan sekä suora, että useampivaiheinen HDO-reaktio p-kresolille on esitetty kuvassa 3.

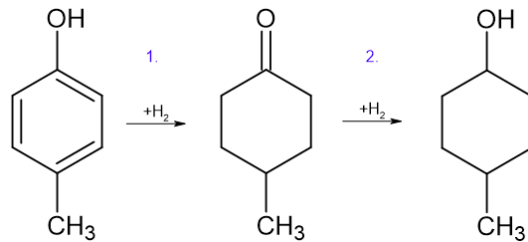


Kuva 3. P-kresolin suora ja monivaiheinen HDO-reaktio (mukaillen Guo et al. 2017).

Kaksivaiheisessa prosessissa käytetään kahta reaktoria, joista ensimmäisen lämpötila on huomattavasti matalampi kuin toisen reaktorin (Elliott and Baker 1989). Kaksivaiheinen prosessi saa poistettua hapen oksygenaateista jopa 99 % asti ja prosessin saanto paranee jopa 30–55 % hapen poiston asteen yksivaiheiseen HDO-prosessiin verrattuna (Si et al. 2017). Tämä selittyy sillä, että happi saadaan poistettua kaikista eri oksygenaateista, kun bioöljyn reaktiiviset yhdisteet voidaan stabiloida asteittain ja niiden hapenpoisto voidaan kohdistaa eri lämpötiloihin oikeiden katalyyttien avulla (Dabros et al. 2018). Näin useampivaiheisen jatkuvan HDO-prosessin avulla saadaan vähennettyä myös syntyvän kaksin ja kaasun määrää (Qu et al. 2021). Esimerkki kaksivaiheisesta HDO-reaktiosta p-kresolille on esitetty kuvissa 4–6. Ensimmäinen reaktori operoi noin 150 °C–280 °C ja seuraava reaktori 350 °C–400 °C lämpötilassa. (Talmadge et al. 2014)

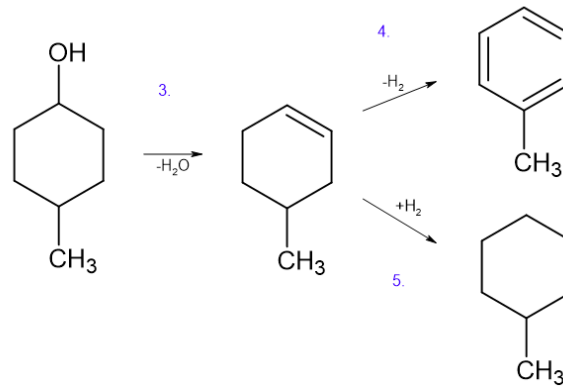
Ensimmäisen vaiheen tarkoitus on stabiloida kaikista reaktiivisimmat yhdisteet. Tämä tapahtuu, kun hydrauksessa aromaattiset yhdisteet tai yhdisteiden kaksoissidokset tyydyttyvät vedyn vaikutuksesta. Samalla yhdisteiden tyydyttyminen kasvattaa H/C-suhdetta. (Dabros et al. 2018) Ensimmäisessä vaiheessa bioöljyn yhdisteistä muodostuu monomeerisia fenolisia yhdisteitä ja matalan molekyylipainon ligniinijohdannaisia. Näin kasvatetaan vedyn ja hiilen tehollista suhdetta, jolloin kaksin muodostus ja katalyytin deaktivoituminen vähenee. Lisäksi vedyn ja hiilen tehollinen suhde saa aikaan sen, että myöhemmissä vaiheissa aromaattisia yhdisteitä, alkeeneja, hiilimonoksidia ja hiilidioksidia muodostuu enemmän. Kaksivaiheisen prosessin aikana on todettu tapahtuvan jonkin verran kaksin muodostumista, reaktorin tukkeutumista ja katalyytin

deaktivoitumista. Tästä syystä uudelleen polymerisoitumisen ja kaksin kertymisen ehkäisemiseksi ensimmäisessä vaiheessa suositetaan matalia, alle 200 °C lämpötiloja. (Qu et al. 2021) Esimerkki ensimmäisessä vaiheessa tapahtuvista reaktioista p-kresolille on esitetty kuvassa 4. Aluksi ensimmäisessä hydruuksessa (1.) p-kresolista muodostuu metyylysykloheksanonia, josta toisen hydruuksen jälkeen (2.) metyylysykloheksanolia. (Guo et al. 2017)



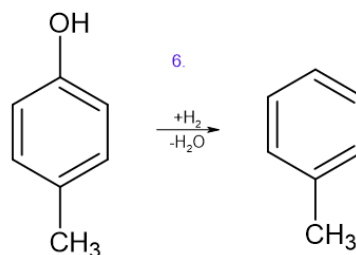
Kuva 4. P-kresolin HDO-käsittelyn ensimmäisessä vaiheessa tapahtuvat reaktiot (mukaillen Guo et al. 2017).

Kaksivaiheisen HDO-prosessin toisessa vaiheessa ensimmäisen vaiheen tuotteista muodostetaan naftaa ja aromaattisia hiilivetyjä (Qu et al. 2021). Siinä hapen poisto suoritetaan kaikista stabiileimmille yhdisteille, kuten tulenkestäville fenolisille yhdisteille (Dabros et al. 2018). Tässä vaiheessa tapahtuukin suurin osa HDO:n hapen poistosta (Talmadge et al. 2014). Esimerkkireaktio p-kresolin HDO-käsittelyn toisesta vaiheesta on esitetty kuvassa 5, jota tarkastelemassa huomataan, että toisessa vaiheessa ensimmäisen vaiheen lopputuotteelle metyylysykloheksanolille suoritetaan aluksi veden poisto (3.), jossa muodostuu metyylysyklohekseeniä. Tämän jälkeen suoritetaan vedyn poisto (4.), josta saadaan lopputuote tolueni. Kuten kuvasta nähdään, vaihtoehtoisesti metyylysyklohekseenille tapahtuu hydraus (5.), jolloin saadaan aikaan toinen tuote metyylysykloheksaani. (Guo et al. 2017)



Kuva 5. P-kresolin HDO-käsittelyn toisessa vaiheessa tapahtuvat reaktiot (mukaiillen Guo et al. 2017).

Suorassa reaktiossa oksygenaatin happea sisältävä funktionaalinen ryhmä reagoi vedyn kanssa, jolloin siitä lohkeaa vettä ja muodostuu happivapaa hiilivety (Dabros et al. 2018). Esimerkki suorasta p-kresolin HDO-reaktiosta tolueniksi esitetty kuvassa 6, jossa toluenia voidaan muodostaa lähtöaineesta yhdessä prosessivaiheessa (Guo et al. 2017). Yksivaiheiselle prosessille on kuitenkin tyypillistä biöljyn lämmityksessä tapahtuva polymerisoituminen ja kaksin muodostuminen, kun reaktiivisia komponentteja käsitellään liian korkeassa lämpötilassa. Tämän seurauksena stabiilimpien yhdisteiden hapen poisto estyy, kun kaksin muodostuminen deaktivoi katalyytit nopeasti ja aiheuttaa tukoksia reaktorissa. Yksivaiheinen prosessi onkin todettu toimimattomaksi kaupallisiin sovelluksiin siinä ilmenevien ongelmien takia. (Dabros et al. 2018)



Kuva 6. P-kresolin suora HDO-reaktio fenoliksi (mukaiillen Guo et al. 2017).

3.4 Lopputuotteet ja vaatimukset

Vetykäsittelyn aste vaikuttaa voimakkaasti lopputuotteen koostumukseen ja esimerkiksi 8–10 m% happipitoisuudella tuote sisältää vielä huomattavan määrän

karboksyylihapoja, fenoleita, eettereitä ja karbonyyliyhdisteitä. Kuitenkin vetykäsittelyn voimakkuutta kasvattaessa hapen määrä vähenee. Vetykäsittelyn voimakkuuden mukana kasvaa fenoliyhdisteiden määrä ja kun happipitoisuus on alle 5 %, koostuvat jotkin bioöljyn fraktiot lähinnä fenolisista yhdisteistä. Esimerkiksi edellä mainituista tuotteista aryylietterit muuttuvat vetykäsittelyn edetessä fenoleiksi ja karbonyyli- ja karboksyyliyhdisteet eliminoituvat. Hapen poistaminen vedyn avulla on kallista ja kustannukset nousevat eksponentiaalisesti, mitä pienempään hapen osuuteen pyritään, erityisesti alle 2 % lukemissa. Tästä syystä hapen läsnäolo polttoaineissa tuntuu houkuttavalta vaihtoehdolta, kun bioöljyssä hapen määrä on suuri. Kuitenkin lainsäädäntö ja standardit rajoittavat sitä, kuinka paljon happea tai muita yhdisteitä polttoaineet saavat sisältää. (Talmadge et al. 2014)

Bensiinissä käytettyjen yhdisteiden edellytys on korkea oktaaniluku, pieni vesiliukoisuus ja suuri liukoisuus hiilivetyihin. Lisäksi bioöljyn hapetettujen yhdisteiden hyödyntäminen bensiinissä vaatii niiden kiehumispisteen olevan välillä 25–185 °C. Kuitenkin korkeamman kiehumispistevälin, 185–225 °C komponentteja voidaan hyödyntää noin 10 V% osuudella. Dieselissä hyödynnettävien komponenttien kiehumispisteväli on jonkin verran korkeampi, 145–300 °C tai 200–350 °C, riippuen sen käyttöpaikan ilmastosta. Suihkumoottoreissa käytettyjen polttoaineiden laatustandardit ja lainsäädännölliset vaatimukset ovat edellisiä tiukempia. Näissä polttoaineissa voidaan hyödyntää ainoastaan niihin erikseen hyväksytyjä komponentteja, joka edellyttäisi hintavaa bioöljyn täydellistä hydrausta. Etenkin aromaattisten yhdisteiden muodostama noki rajoittaa bioöljyn hyödyntämistä suihkumoottoreiden polttoaineissa ja aromaattisille yhdisteille onkin erikseen asetettu niissä 25 V% sekoitusrajoitus. Kiehumispisteväli on suihkumoottoripolttoaineille 180–300 °C. (Talmadge et al. 2014)

Myös happamuudelle on määritetty tietty sallittu arvo, jolloin standardin mukaan sekoitteen TAN on oltava alle 0,6 riippumatta, minkä öljypohjaisen syötön kanssa käsitelty bioöljy sekoitetaan. Hapen määrä raakaöljyssä on usein alle 1 m%, ja siihen pyritään myös käsitellyn bioöljyn tapauksessa. Myös epäorgaanisten yhdisteiden läsnäoloa käsitellyssä bioöljyssä pyritään rajaamaan vastaamaan raakaöljyn sisältöä, jossa niiden määrä on hyvin pieni. Oksygenaateilla on aromaattisina yhdisteinä alhainen setaaniluku, joka rajoittaa niiden sekoittamista polttoaineisiin vain tiettyyn määrään asti, ja oksygenaatteja voidaan mahdollisesti sekoittaa ainoastaan noin 1000 ppm dieselin tai bensiinin sekaan. Kemialliset vaatimukset riippuvat tuotteen kemiallisesta

koostumuksesta ja jos sen happi-, rikki- ja typpipitoisuus pysyy alle 1000 ppm ja tuote on pääasiassa hiiltä ja vetyä, niin vaatimukset markkinoille pääsyyn ovat todennäköisesti pienemmät kuin oksygenaateille. (Talmadge et al. 2014)

Tiettyjen funktionalisten ryhmien läsnäoloa polttoaineissa on rajoitettu tiettyihin pitoisuuksiin ja joidenkin ryhmien läsnäoloa ei todennäköisesti tulla hyväksymään pienimmissäkään määrin. Esimerkiksi huonon hiilivetyihin liukoisuuden ja korroosion vuoksi karboksyylihappojen läsnäoloa ei hyväksytä kuin korroosioindikaattorina. Myös bentseenin määrä polttoaineissa on rajoitettu olevan enintään 1,3 V%. Hartsin muodostustaipumuksen vuoksi aldehydit ja ketonit eivät mahdollisesti sovellu polttoaineisiin. On myös huomioitava sen mahdollisuus, että tiettyjen yhdisteiden määrää polttoaineissa tullaan rajoittamaan tulevaisuudessa. On nimittäin osoitettu, että esimerkiksi aromaattisten yhdisteiden läsnäololla on yhteys syntyneiden pienhiukkaspäästöjen ja sekundaarisen orgaanisen aerosolin määrään, ja tulevaisuuden pitoisuusrajoituksia on ennustettu säädettävän etenkin näille yhdisteille. Tästä esimerkkinä toimii myös metyyli-tert-butyylieetteri, jonka käyttö polttoaineissa on kielletty Yhdysvalloissa sen heikon biohajoavuuden takia. Polttoaineissa käytettyjen yhdisteiden ympäristövaikutuksia on siis tarkasteltava myös tästä näkökulmasta. Lainsäädännöllisten vaatimusten lisäksi on tärkeä saavuttaa polttoaine- ja koneteollisuuden hyväksyntä ja varmistaa, että polttoaineen käsitteleminen on turvallista ja, että se on yhteensopiva jo olemassa olevien moottoreiden, säiliöiden ja jakelijoiden kanssa. (Talmadge et al. 2014)

Estereitä, eettereitä ja alkoholeja on pystytty hyödyntämään polttoaineissa menestyksekkäästi. Anisoli, metyylianisoli ja furaanit täyttävät bensiiniin hyödyntämisen vaatimukset kiehumispisteen rajoista, korkeasta oktaaniluvusta, sopivasta liukoisuudesta, ja ne voidaankin nähdä potentiaalisina yhdisteinä sekoittaa bensiinin kanssa. Myös metyyliaryylieettereillä on monia hyvä ominaisuuksia ja monet niistä voivat mahdollisesti soveltua hyödynnettäväksi polttoaineissa. Näistä etenkin 2,5-dimetyylifuraani, 2-metyylifuraani, metyylianisoli ja anisoli ovat esitelty hyvin soveltuviksi komponenteiksi. (Talmadge et al. 2014) Dimetyylifuraanista tekee potentiaalisen komponentin myös sen korkea energiasisältö (Kim et al. 2019). Dieselin kiehumispistealueelle sisältyy vielä enemmän yhdisteitä, joiden hyödyntäminen siinä olisi periaatteessa mahdollista. Kuitenkin tulee huomioida kaikkien näiden yhdisteiden

olevan aromaattisia yhdisteitä ja sisältävän runsaasti happea, joka rajoittaa niiden hyödyntämistä polttoaineissa edellä esitellyistä syistä. (Talmadge et al. 2014)

Pienen molekyylipainon happipitoiset yhdisteet muuttuvat vetykäsittelyssä pienen molekyylipainon hiilivedyiksi ja jos niitä halutaan hyödyntää polttoaineissa, vaativat ne jonkinlaisen oligmeroinnin molekyylipainon lisäämiseksi. Yleisesti on ilmoitettu, että alkoholeja, estereitä ja eettereitä voidaan käyttää polttoaineissa. (Talmadge et al. 2014) Bioöljystä on mahdollista jalostaa HDO:n avulla ominaisuuksiltaan naftan kaltaisia jakeita, joka on mahdollista integroida olemassa oleviin jalostamoihin, jolloin päästään hyödyntämään niiden teknistä osaamista ja saavuttamaan etuja mittakaavan suhteen. Kuitenkin näissä prosesseissa vedyn suuri kulutus on merkittävä ongelma ja mahdollinen osittainen ratkaisu tähän voisi olla operointi vähintään kahdessa vaiheessa. (Sharifzadeh et al. 2019)

3.4.1 Bioöljyn hyödyntäminen

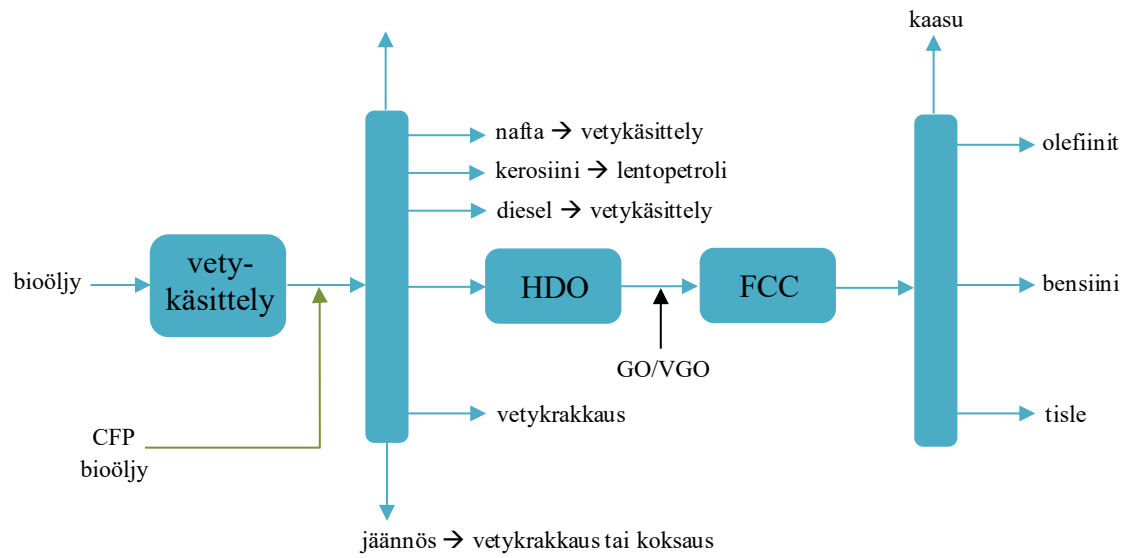
Huomattavasti yksinkertaisempaa olisi käyttää bioöljyä sellaisenaan ilman esikäsitelyä. On mainittu, että jopa 10 % käsittelemätöntä bioöljyä voitaisiin mahdollisesti sekoittaa leijukatalyyttisen krakkauksen (FCC) syötteen joukkoon tavanomaisessa polttoainetuotannossa. Kuitenkin tätä suuremman osuuden on todettu johtavan huomattavaan kaksin muodostumiseen ja pienempään saantoon kevyille tuotteille ja olefiineille. Lisäksi katalyyttien nopea deaktivoituminen sekä bioöljyn happamuus ja vesipitoisuus ovat haaste puhtaan bioöljyn hyödyntämisessä. Tästä syystä bioöljyn prosessointi on välttämätöntä sen tehokkaan hyödyntämisen kannalta. Bioöljyn käyttö sellaisenaan sekoittamatta sitä mihinkään ei ole kannattavaa myöskään siitä näkökulmasta, että sitä tuotetaan huomattavasti vähemmän kuin pienen tai keskisuuren polttoainetta tuottavan laitoksen tarve raaka-aineelle on. (Talmadge et al. 2014)

Bioöljyn hyödyntämistä osana syötettä leijukatalyyttisessä krakkauksessa on tutkittu paljon sen soveltuessa monille erilaisille syötteille katalyyttejä ja prosessiolosuhteita muokkaamalla. Bioöljyn hyödyntämisessä tässä vaiheessa prosessia on nähty monia toteuttamiskelpoisia strategioita, joissa bioöljy käsitellään joko yksin tai yhdessä sekoitettuna öljyperäisen kaasuöljyn (GO) tai tyhjiökaasuöljyn (VGO) kanssa. Bioöljyn sekoittamisella tyhjiökaasuöljyn kanssa leijukatalyyttisessä krakkauksessa on nähty lupaavia tuloksia, kun krakkauksessa saavutetaan suurempi saanto kevyille

lopputuotteille verrattuna puhtaalla tyhjiökaasulla suoritettuun krakkaukseen. Käytettäessä HDO-käsiteltyä bioöljyä yhdessä tyhjiökaasuöljyn kanssa leijukatalyyttisessä krakkauksessa, saavutetaan lähes happivapaa tuote ilman merkittävää kaksin muodostumista. On todettu, että jopa 20 % osuudella syötössä käsitelty öljy ei vaikuta merkittävästi leijukatalyyttisen krakkauksen tuotteena saatavan bensiinijakeen laatuun. Kuitenkin hapen poistaminen leijukatalyyttisessä krakkauksessa saa usein aikaan suuremman määrän aromaatteja ja olefiinejä, kuin tavallisesti operoitaessa ilman bioöljyä. Eräässä tutkimuksessa havaittiin bioöljyn ja kaasuöljyn yhteiskäytöllä vetykäsittelyssä olevan myös rikin poistoa hankaloittava vaikutus. (Talmadge et al. 2014)

Kaksivaiheisessa prosessissa suoritetaan kaksi tislausta, joiden tuotteet sekoitetaan erikseen sopivan öljypohjaisen materiaalin kanssa, tai siirretään jatkokäsittelyyn seuraavaan yksikköön. Toinen vaihe suoritetaan usein kustannusten säästämiseksi sille bioöljyjakeelle, joka vaatii jatkokäsittelyä vähentämään sen happamuutta ja parantamaan sekoituvuutta. Katalyyttiselle pyrolyysiöljylle vakava HDO-käsittely ei ole yhtä välttämätöntä kuin tavanomaiselle pyrolyysiöljylle. Esimerkiksi leijukatalyyttisessä krakkauksessa hyödynnettävä katalyyttinen pyrolyysiöljy (CFP) ei tarvitse ensimmäistä vetykäsittelyä kaksivaiheisessa prosessissa, vaan se voidaan lisätä sellaisenaan ensimmäisen fraktiointiin ennen varsinaista HDO-käsittelyä. (Talmadge et al. 2014) Bioöljyn ja CFP-bioöljyn kaksivaiheinen HDO-prosessi on esitetty kuvassa 7.

Bioöljyjen käyttämistä osana leijukatalyyttisen krakkauksen yhteydessä olevan vetykäsittelyn syötettä ei olla kuitenkaan tutkittu kovin laajasti ja tulokset vaihtelevat tutkimusten ja reaktio-olosuhteiden mukaan. Myös bioöljyn mallikomponenteilla on huomattu olevan vaikutus tuloksiin. Muissa jalostamon toiminnoissa bioöljyn hyödyntämistä osana syöttöä on tutkittu hyvin vähän. Bioöljyn integroimiseksi osaksi tavanomaista polttoainetuotantoa, on tärkeä tuntea sen vaikutukset kaikissa yksikköoperaatioissa sekä tuotteissa. (Talmadge et al. 2014)



Kuva 7. Kaksivaiheinen HDO-prosessi (mukaiillen Talmadge et al. 2014).

4 SLURRY REAKTORI

Slurry-reaktorien käyttö teollisuudessa on suhteellisen yleistä ja tavanomaisesti niitä käytetään öljyteollisuudessa painavien fraktioiden vetykrakkauksessa (Calderón and Ancheyta 2017). Slurry-reaktori soveltuu hyvin käytettäväksi kolmefaasisille systeemeille, jotka sisältävät sekä neste- kiinteä-, että kaasufaasit (Sinnott and Towler 2020). Slurry-reaktorien on todettu soveltuvan myös kevyiden fraktioiden vetykäsittelyyn niiden saavuttaessa korkean konversion tavanomaisiin kiintopetireaktoreihin verrattuna. Kuitenkin konversioon voi vaikuttaa takaisinsekoittumisen aikaansaamat eroavaisuudet komponenttien viipymäajoissa, kun jo reagoineet komponentit sekoittuvat syötteen kanssa. (Calderón and Ancheyta 2017)

Slurry-reaktoreissa katalyytti lisätään kiinteässä muodossa, jolloin siitä ja nesteestä muodostuu niin kutsuttu slurry (Sinnott and Towler 2020). Lisätyt katalyyttipartikkelit ovat kooltaan noin 0,05–0,10 mm. Pienen hiukkaskoon etuna on suuri pinta-ala, josta on hyötyä reaktion katalysoimisessa. Sekoitustehokkuus rajoittaa käytetyn katalyytin määrää ja tästä syystä sallittu määrä vaihtelee reaktorikohtaisesti. (Inglezakis and Pouloupoulos 2006) Slurry-reaktorin edellyttämä katalyytin määrä on pieni ja sitä voidaan lisätä systeemiin jatkuvasti (Calderón and Ancheyta 2017). Tämä mahdollistaa myös katalyytin jatkuvan regeneroinnin katalyytin deaktivoitumisen tapahtuessa, jonka vuoksi slurry-reaktorit ovat hyvä valinta nopeasti kuluvalle katalyytille. Toisaalta slurry-reaktoreissa katalyytit tapaavat kulua suhteellisen nopeasti. (Li 2017) Katalyytin pysyminen astiassa onkin nimetty slurry-reaktorin heikkoudeksi (Inglezakis and Pouloupoulos 2006). Lisäksi jos valmiiseen tuotteeseen kulkeutuu katalyyttia, on sen poisto monimutkaista ja aiheuttaa lisäkustannuksia (Li 2017).

Slurry-reaktorin lämpökapasiteetti on korkea ja sen avulla lämpötilan hallinta on yksinkertaista, sillä sekä lämmön talteenotto, että siirtäminen onnistuvat nopeasti. Stabiilit lämpötilaolot on helppo toteuttaa käsiteltäessä suuria nestemääriä kerralla ja sama lämpötila on saavutettavissa kaikkialla reaktorissa. (Inglezakis and Pouloupoulos 2006) Slurry-reaktori soveltuukin hyvin hydrodeoksygenoinnin tapaisille eksotermisille reaktioille, sen operoinnin ollessa lähes isotermistä (Calderón and Ancheyta 2017). Slurry-reaktorien sisällä on mahdollista käyttää tarvittaessa lämmönvaihtimia lämpötilan viilentämisessä (Inglezakis and Pouloupoulos 2006). Levylämmönvaihtimien käyttö

soveltuu slurry-reaktorien yhteyteen, kunhan välien tukosriski on eliminoitu. Kuitenkaan sisäisten kelojen käyttöä ei suositella, sillä slurrit aiheuttavat eroosiota. (Sinnott and Towler 2020)

Slurry-reaktorien kapasiteetti on suuri niiden kyetessä käsittelemään suuria nestemääriä kerrallaan. Kuitenkin suuri nesteen osuus kiintoaineeseen nähden voi reaktiivisissa systeemeissä aiheuttaa sekundääristen tuotteiden muodostumista. (Calderón and Ancheyta 2017) Slurry-reaktorin tapauksessa on tärkeää huomioida nesteen talteenotto ja erotus kaasufaasista, sillä jonkin verran nestettä saattaa kulkeutua sen mukana. Tavoitteena on saada neste laskeutumaan nestepinnan yläpuolella olevaan tilaan, jotta se voidaan palauttaa takaisin reaktoriin. Pienellä kaasuvirtauksella laskeutuminen tapahtuu itsestään, mutta suurella virtauksella apuna voidaan käyttää vaakasuoraa laskeutusallasta. Jos nestekomponentit ovat haihtuvia, myös tuuletuslauhdutin voi olla hyödyksi talteenotossa. (Sinnott and Towler 2020)

Slurry-reaktori edellyttää jonkin sekoitusmuodon suspension ylläpitämiseksi, mutta myös lämmönsiirron tehostamiseen (Inglezakis and Pouloupoulos 2006). Kaasun läsnäolo vähentää ulkoisen sekoituksen tarvetta, kun kaasukuplat sekoittavat nestettä etenkin suurilla kaasunopeuksilla (Sinnott and Towler 2020). Tästä syystä myös kiinteää katalyyttiä voidaan käyttää näiden reaktorien tapauksessa enemmän, kuin ulkoiseen sekoitukseen perustuvissa reaktoreissa. Lisäksi ulkoinen sekoitin kuluttaa paljon energiaa. Pienten katalyyttipartikkelien ansiosta sisäisen diffuusion resistanssi on matala ja tästä syystä diffuusiota tapahtuu slurry-reaktoreissa enemmissä määrin, kuin kiintopetireaktorien tapauksessa. (Inglezakis and Pouloupoulos 2006) Slurry-reaktorien etuna onkin niiden pieni massansiirron vastus ja kaasun pieni painehäviö (Calderón and Ancheyta 2017; Li 2017).

Jos systeemi sisältää ulkoisen pumppukierron, niin katalyyttien suodattuminen pois kuolleiden kohtien vaikutuksesta tulee estää sijoittamalla neste vaihtimen putkien sisäpuolelle. Lisäksi pumppuja valittaessa on tärkeää huomioida niiden soveltuvan slurry-reaktorien yhteyteen. (Sinnott and Towler 2020) Ulostulolinjoihin sijoitetut laitteet, kuten seulat, voivat tukkeutua ja olla epäluotettavia (Inglezakis and Pouloupoulos 2006). Erotuksen yhteydessä nesteen suuren siirtymänopeuden takia vaahtoamisenestoaineen käyttö voi olla toisinaan tarpeen (Sinnott and Towler 2020). Kun ennen ensimmäistä

HDO-vaihetta suoritetaan ioninvaihto ja puhdistus, saadaan selvästi pienempi pitoisuus metalliepäpuhtauksille bioöljyssä (Si et al. 2017).

Slurry-reaktorien rakenne on yksinkertainen ja niiden operoiminen on joustavaa (Calderón and Ancheyta 2017). Slurry-reaktoria voidaan käyttää sekä jatkuvan, että puolijatkuvan systeemin tapauksessa (Li 2017). Myös panosmainen reaktori on mahdollinen, kun slurry pysyy paikallaan reaktorissa, eikä virtaa sen läpi, kuten muissa edellä mainituissa reaktorityypeissä (Inglezakis and Pouloupoulos 2006). Kuitenkin slurry-reaktorit ovat kalliita (Li 2017) ja reaktorien toimintaa on edelleen kehitettävä, jotta HDO-prosessi saadaan yhteensopivaksi nykyisen infrastruktuurin kanssa, ja että sen taloudellinen kannattavuus paranisi (De et al. 2015). Tällä hetkellä suurimmat ongelmat reaktorien kohdalla infrastruktuuriin integroimisessa ovat heikot sekoitusominaisuudet ja ikääntyminen (Funkenbusch et al. 2019).

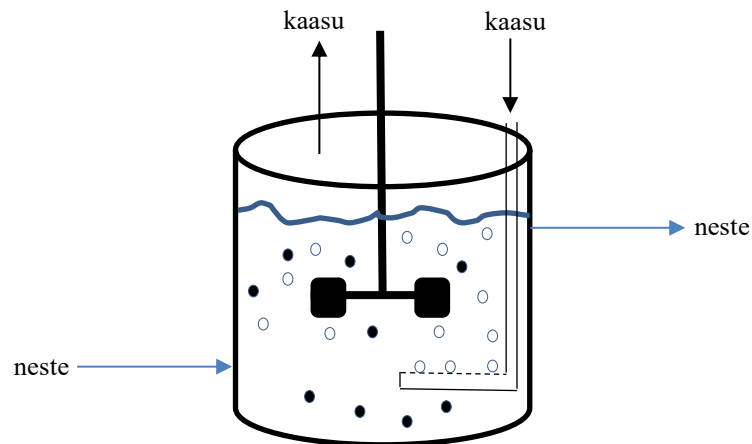
Slurry-reaktorien mallinnus on haastavaa ja siksi matemaattisia malleja slurry-reaktoreille on tarjolla niukasti (Calderón and Ancheyta 2017). Kemialliset reaktiot, virtausjärjestelmän tyyppi, massan ja energiansiirto faasien välillä sekä mahdollinen diffuusio tekevät slurry-reaktorien mallinnuksesta haastavaa (Calderón and Ancheyta 2017). Todennäköisesti suurempi yhdisteiden määrä aiheuttaa lisää mallinnuksen monimutkaisuutta entisestään (Calderón and Ancheyta 2017). Bioöljyn monimutkainen koostumus on haaste, kun HDO-reaktioille yritetään luoda tarkkaa ennustavaa kineettistä mallia (Sharifzadeh et al. 2019). Massansiirtonopeutta kaasusta nesteeseen voidaan ennustaa samoilla korrelaatioilla kuin sekoitussäiliön tapauksessa (Sinnott and Towler 2020). Ulkoiset lämpötilagradientit voidaan jättää usein slurry-reaktorien tapauksessa huomiotta, kun korkea lämmönsiirtonopeus johtaa vain pieneen lämpötilaeroon hiukkasten ja nesteen välillä (Inglezakis and Pouloupoulos 2006).

4.1 Slurry-reaktorityypit

Slurry-reaktoreita on eri tyyppisiä, jotka poikkeavat toisistaan rakenteeltaan, ja niiden sisällä neste- ja kaasuvirrat kulkevat eri nopeuksia. Tästä syystä myös reaktorien virtausominaisuudet poikkeavat toisistaan merkittävästi. (Li 2017) Seuraavaksi esitellään tarkemmin muutaman erilaisen slurry-reaktorityypin toimintaa.

4.1.1 Sekoitussäiliöreaktori

Sekoitussäiliöreaktorissa kaasu nousee pintaa kohti sen jälkeen, kun se on syötetty reaktorin pohjalta kaasun jakajan kautta. Reaktori on tavanomaista pienempi, sen korkeuden suhde halkaisijaan on kolminkertainen ja sen rakenne on jonkin verran monimutkaisempi muihin reaktoreihin verrattuna. Reaktorissa toimii mekaaninen sekoitin, jonka tehtävänä on hajottaa kuplat ja parantaa näin kaasun jakautumista. Sekoitin myös pitää kiinteät hiukkaset ja nesteen suspendoituneena. Vaikka reaktori on tavanomaista pienempi, nesteen osuus ja rajapinnan ala ovat huomattavasti suurempia muihin reaktorityyppisiin verrattuna. (Li 2017) Myös reaktorissa käytettävien kiinteiden partikkelien määrä on rajoitettu noin 5 V% (Inglezakis and Pouloupoulos 2006). Tehonkulutus on kuitenkin suuri sekoitussäiliöreaktorin tapauksessa. Kun kiinteä katalyytti lisätään systeemiin, lisää se monimutkaisuutta muodostaessaan nesteen kanssa suspension. Kuitenkin muuten kolmen faasin malli toimii vastaavasti kuin kahden faasin malli. (Li 2017) Tässä työssä mallinnetaan sekoitussäiliöreaktoria. Sekoitussäiliöreaktorin rakenne on esitetty kuvassa 8.

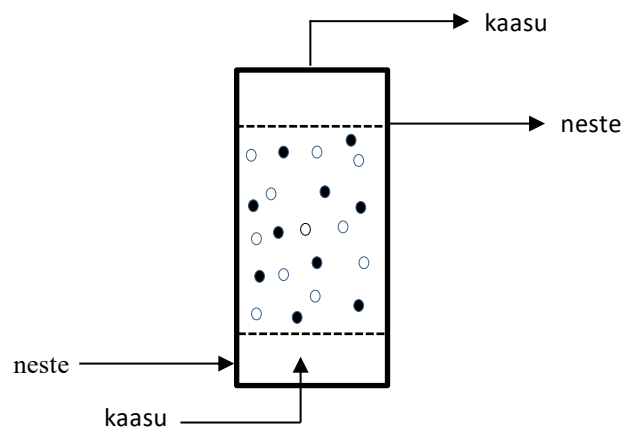


Kuva 8. Sekoitussäiliöreaktorin rakenne (mukaihen Inglezakis & Pouloupoulos, 2006).

4.1.2 Kuplakolonnireaktori

Kuplakolonnireaktorissa sekä kaasun että nesteen syöttö tapahtuu reaktorin pohjalta. Kuplakolonnireaktori on täytetty nesteellä ja kuplat nousevat reaktorissa ylöspäin lopulta saavuttaen reaktorin yläosan. Kuplakolonnireaktorissa kaasun aikaansaama nesteen virtaus pitää kiinteän katalyytin suspendoituneena. Kuplakolonnireaktori on rakenteeltaan hyvin yksinkertainen ja kiinteän katalyytin lisääminen systeemiin

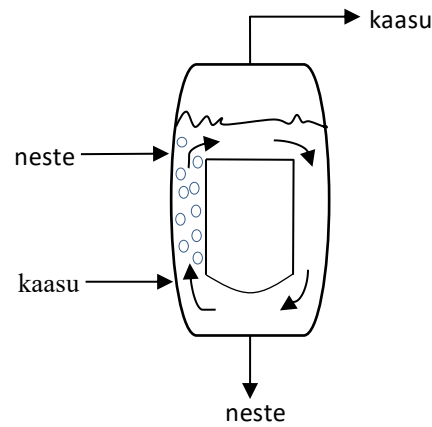
ainoastaan monimutkaistaa systeemiä jonkin verran, reaktorin toiminnan pysyessä muutoin ennallaan. Li, 2017) Yksinkertainen rakenne tekee myös reaktorin puhtaana pidosta helppoa (Inglezakis and Poulopoulos 2006). Kuplakolonnireaktorin avulla voidaan käsitellä suuria nestemääriä (Li 2017) ja myös kiinteiden partikkelien maksimimäärä on suuri verrattuna sekoitussäiliöreaktoriin, eli jopa yli 30 V%. Reaktorin aineen- ja energiansiirto-ominaisuudet ovat hyvät ja sen operointi on joustavaa. (Inglezakis and Poulopoulos 2006) Kuitenkin reaktorin heikkoutena on sen suhteellisen pieni rajapinnan ala, suuri kaasun painehäviö, eikä reaktori myöskään sovellu reaktioille, joissa massan siirtoa on tarve kontrolloida (Li 2017). Suuria haasteita on havaittu myös skaalauksen suhteen (Inglezakis and Poulopoulos 2006). Kuplakolonnireaktorin perusrakenne on esitetty kuvassa 9.



Kuva 9. Kuplakolonnireaktorin rakenne (mukaillen Inglezakis & Poulopoulos, 2006).

4.1.3 Silmukkareaktori

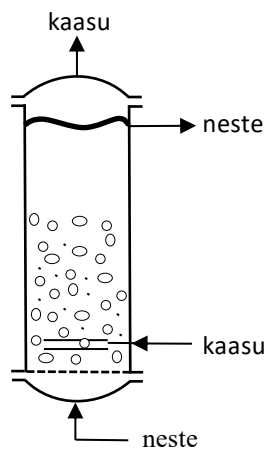
Slurry-reaktori voidaan toteuttaa silmukkareaktorina, jolloin neste kiertää U-kirjaimen mallisessa reaktorissa tiheyseron luoman hydraulisen gradientin vaikutuksesta. Kaasu syötetään reaktorin toisen puolen pohjalta ja kulkee nousuputkessa nesteen läpi kuplina ja erottuu siitä sen yläosassa. (Sinnott & Towler, 2020) Silmukkareaktorissa kiertoputki saa fluidin virtaamaan nopeasti, joka kasvattaa massansiirtoa. Nesteen virtaus pitää myös kiintoaineet suspendoituneena. (Li 2017) Silmukkareaktorin rakenne on esitetty kuvassa 10.



Kuva 10. Silmukkareaktorin rakenne (mukaillen Sinnott & Towler, 2020).

4.1.4 Kolmifaasinen leijukerrosreaktori

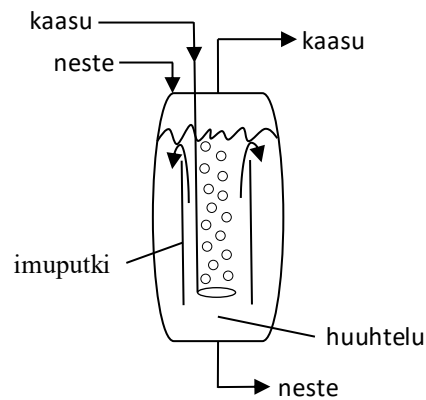
Kolmen faasin leijukerrosreaktorissa neste ja kiinteä katalyytti muodostavat yhdessä leijukerroksen, joka sijaitsee nesteestä koostuvan alueen alapuolella ja ne voidaan silmällä erottaa toisistaan. Neste syötetään reaktoriin sen pohjalta jakajan kautta ja nesteen syöttönopeus kasvattaa nestepinnan korkeutta. Nesteen virtauksella on suuri merkitys suspension ylläpidossa, sillä liian matalalla syöttönopeudella katalyyteistä ei saada muodostettua pysyvää leijukerrosta. Kaasun läsnäolo syötössä kiihdyttää kiinteiden hiukkasten liikettä ja saa aikaan hämärämmän rajan leijukerroksen ja nestekerroksen välillä ja kaasun vaikutuksesta myös leijukerros jää alemmaksi. (Li 2017) Kolmifaasisen leijukerrosreaktorin rakenne on esitetty kuvassa 11.



Kuva 11. Kolmifaasisen leijukerrosreaktorin rakenne (mukaillen Li, 2017).

4.1.5 Imuputkireaktori

Eräs vaihtoehto on käyttää imuputkireaktoria, jossa kaasu syötetään reaktorin keskellä olevan nousuputkeen, jossa se nousee ja poistuu reaktorin yläosassa. Neste taas virtaa alaspäin putken ja seinämän välisessä tilassa ja poistuu reaktorin pohjalta. Imuputkireaktorissa hyödynnetään kaasun nopeaa virtausta nesteen sekoittamisesta, jolloin ulkopuoliselle sekoittimelle ei ole tarvetta. (Sinnott and Towler 2020) Imuputkireaktorin rakenne on esitetty kuvassa 12.



Kuva 12. Imuputkireaktorin rakenne (mukaillen Sinnott & Towler, 2020).

5 KATALYYTIT

Katalyytin tarkoitus on tehostaa prosessia kulkemaan tiettyjen lopputuotteiden suuntaan selektiivisesti ja tehdä prosessista taloudellisempi ja kompaktimpi. Hyvän katalyytin ominaisuuksiin kuuluu stabiilius ja selektiivisyys, mutta myös riittävä aktiivisuus ja HDO:n tapauksessa matala vedyn kulutus. (Sharifzadeh et al. 2019) Katalyytin tulee olla selektiivinen siitäkkin syystä, ettei se suorittaisi täydellistä hydrausta tyydyttyneille yhdisteille. HDO-prosessin onnistumisen kannalta on välttämätöntä valita oikeanlaiset katalyytit. (De et al. 2015) Kuitenkin bioöljyn monimutkaisten koostumuksen ja reaktioiden tapauksessa on haastavaa löytää nämä kaikki ominaisuudet täyttävä katalyytti ja useimmiten pyritään jonkinlaiseen kompromissiin kriteerien välillä. Monimutkaisuutta lisää katalyytin ja prosessin olosuhteiden vaikutus, kuten käytetty reaktorityyppi, katalyytin läpi kulkevan bioöljyn nopeus sekä käytetty operointipaine ja -lämpötila. (Sharifzadeh et al. 2019) HDO:ssa käytettyjen katalyyttien suhteen onkin kohdattu jonkin verran haasteita (Qu et al. 2021).

Useimmiten heterogeeniset katalyytit ovat suositumpi vaihtoehto katalysoiduissa prosesseissa (Sinnott & Towler, 2020). Homogeenisillä katalyyteillä on kuitenkin monia hyviä ominaisuuksia, kuten korkeampi reaktionopeus ja miedot operointiolosuhteet. Ne pystyvät myös paremmin saavuttamaan katalysoiman kohteensa. (Luo et al. 2020) Homogeenisten katalyyttien tapauksessa tulee kuitenkin ottaa huomioon mahdollisten autokatalysoitujen reaktioiden aiheuttamat turvallisuusriskit (Sinnott and Towler 2020). Homogeenisten katalyyttien kohdalla ongelmaksi nousee myös niiden erotus tuotteesta, joka vaikeuttaa niiden kaupallistamista (Luo et al. 2020). Yleisesti ottaen voidaan katsoa, että homogeenisten katalyyttien on oltava niin edullisia, ettei niitä ole tarve taloudellisista syistä kierrättää tai vaihtoehtoisesti niin stabiileja, että kestävät talteenotto-prosessin vaativat olosuhteet (Sinnott and Towler 2020). Kiinteän katalyytin käsittely ja säilytys on homogeenista katalyyttiä helpompaa ja lisäksi sen etuna on sen helppo erotus fluidista, joka mahdollistaa sen kierrätyksen. Suurimmassa osassa katalyyttisiä prosesseja käytetäänkin tästä syystä kiinteää katalyyttiä. Kuitenkin pilaantuminen ja deaktivoituminen on suuri ongelma huokoisten kiinteiden katalyyttien tapauksessa. (Sinnott and Towler 2020) Heterogeenisten katalyyttien on todettu olevan myös tehokkaita HDO-reaktiolle (Luo et al. 2020). Tässä projektissa käytetään kiinteää katalyyttiä.

Myös käytetyn katalyytin hiukkaskoolla on merkitystä, sillä pienten kiinteiden hiukkasten erottaminen nestefaasista reaktion jälkeen on haastavampaa kuin suurien. Kuitenkin suurella hiukkaskoolla tulee ottaa huomioon katalyytin tehokkuustekijä ja mahdollinen hankaus. Suurella hiukkaskoolla voi tapahtua myös sisäistä diffuusiota, joka on otettava huomioon. (Calderón and Ancheyta 2017) HDO:ssa käytettyjen katalyyttien toimintaa on kehitettävä, jotta prosessi saataisiin yhteensopivaksi nykyisen infrastruktuurin kanssa ja sen taloudellinen kannattavuus paranisi (De et al. 2015).

5.1.1 Deaktivoituminen

Koksin muodostumisen on todettu olevan pääsiallinen katalyytin deaktivoitumistekijä bioöljyn tapauksessa (Oh et al. 2015). Kuitenkin reaktion tapahtumapaikka vaikuttaa siihen, millä vakavuudella katalyytin deaktivoituminen muuttaa HDO-reaktioiden reaktionopeuksia (Sharifzadeh et al. 2019). Koksin muodostumisen lisäksi katalyyttien deaktivoitumista aiheuttaa veden läsnäolo. Vesi aiheuttaa deaktivoitumisen joko hajottamalla katalyytin tukimateriaalin tai estämällä halutut reaktiot vaikuttamalla aktiiviseen faasiin. Oksidi-, sulfidi-, fosfidi- ja karbidipohjaisilla katalyyteillä on kaikilla todettu tapahtuvan deaktivoitumista veden vaikutuksesta. (Dabros et al. 2018)

HDO-reaktiossa katalyytin deaktivoituminen koksin muodostuksen vaikutuksesta perustuu siihen, että polymerisoitumisessa ja polykondensoitumisessa muodostuneet polyaromaatit kerääntyvät katalyytin pinnalle, jonka seurauksena katalyytin huokokset tukkiutuvat ja aktiiviset kohdat peittyvät (Cheng et al. 2016). Katalyytin deaktivoituminen tapahtuu asteittain ja aluksi tapahtuu koksin kerääntyminen, jota seuraa metallien kerääntyminen ja lopulta huokosten tukkeutuminen. Bioöljyn koksinmuodostustaipumus on fossiilisia öljyjä voimakkaampi niille tyypillisten polymerisoitumisreaktioiden vaikutuksesta. (Dabros et al. 2018) Bioöljyn koostumus vaikuttaa sen koksinmuodostustaipumukseen, kun esimerkiksi tyydyttymättömät hiilivedyt ja useamman happiatomin sisältävät oksygenaatit ovat taipuvaisia muodostamaan enemmän koksia (Cheng et al. 2016). Lisäksi orgaanisten happojen läsnäolo bioöljyssä aiheuttaa muiden bioöljyn komponenttien hajoamista, joka lisää riskiä koksin muodostumiseen (Dabros et al. 2018).

Katalyyttien välillä on eroja koksin muodostumisen aiheuttaman deaktivoitumisen suhteen ja esimerkiksi jalometallikatalyytit deaktivoituvat tavanomaisia

metallikatalyyttejä hitaammin (Oh et al. 2015). Katalyytin kantajamateriaalin suuri huokoskoko on riski voimakkaammalle koksen muodostumiselle (Qu et al. 2021). Näiden lisäksi eräs syy koksen muodostumiselle on HDO:ssa käytettävien katalyyttien happamuus. Lewisin happo aiheuttaa kemisorptiota katalyytin pinnalla ja Brønstedin happo saa aikaan polymerisoitumiseen taipuvaisten karbokationien muodostumisen vedyn luovutuksen kautta. (Dabros et al. 2018) Kuitenkin katalyyttien happamuus on tietyssä määrin välttämätöntä reaktion kannalta ja siksi on määritettävä optimiarvo katalyytin happamuudelle. Myös stabiilimman katalyytin käyttäminen ehkäisee koksen muodostumista. (Cheng et al. 2016) Happokatalyytti on tärkeä poistaa tuotteesta myös ympäristövaikutusten välttämiseksi (Luo et al. 2020).

Koksen muodostumiseen voidaan vaikuttaa myös operointiolosuhteiden avulla, kun suurella vedyn paineella ja matalammalla operointilämpötilalla on positiivinen vaikutus koksen muodostumiseen reaktiossa. Matalammassa lämpötilassa polymeroitumis- ja polykondensoitumisreaktioita tapahtuu vähemmän. (Cheng et al. 2016) Deaktivoitumisen tapahtuessa asteittain on myös lämpötilan nostaminen asteittain todettu hyödylliseksi tavaksi säilyttää katalyytin kokonaisaktiivisuus ja ylläpitää katalyytin toimintaa niin, että katalyytin korvaaminen tai regenerointi voidaan suorittaa verrattain myöhemmässä vaiheessa (Dabros et al. 2018). Vedyn paineen vaikutus koksen muodostumiseen selittyy tyydyttymättömien yhdisteiden kyllästämiseen stabiilimpaan muotoon, jolloin koksia ei pääse muodostumaan. Myös kaksivaiheisen prosessin suosiminen koksen muodostumisen hillitsemisessä perustuu reaktiivisten yhdisteiden stabiloimiseen, kuten jo aiemmin osiossa 3.3.2 esitettiin. (Cheng et al. 2016) Laskemalla bioöljyn virtausnopeutta katalyytin läpi voidaan vähentää koksen muodostumista (Dabros et al. 2018). Myös sokereiden, vetyä luovuttavien liuottimien ja jätevoiteluöljyn läsnäololla on nähty koksen muodostumista pienentäviä vaikutuksia (Cheng et al. 2016).

5.1.2 Katalyytin erotus, kierrätys ja regenerointi

Katalyyttien tehokkuus putoaa ja raskaan öljytuotteen saanto pienenee jokaisen käyttökerran jälkeen HDO-käsittelyn aikana (Oh et al. 2015). Operointiolosuhteita muokkaamalla katalyytin elinikää voidaan pidentää huomattavasti, ja se onkin pääasiallinen keino estää katalyytin deaktivoitumista (Dabros et al. 2018). Kuitenkin katalyytin deaktivoitumisen tapahduttua on varmistettava, että se joko käytetään uudelleen, regeneroidaan tai poistetaan käytöstä turvallisesti (Sinnott and Towler 2020).

Katalyyttien regenerointi tai kierrätys on tärkeää etenkin operointikustannusten kannalta (Cheng et al. 2016). Kierrättämisen tarpeellisuuteen vaikuttaa kuitenkin katalyytin arvo ja arvokkaiden, esimerkiksi jalometalleja sisältävien katalyyttien kierrätys tulee suorittaa huolellisesti, ettei tuotetta mene hukkaan (Sinnott and Towler 2020). Etenkin metallikatalyytit ovat kalliita ja tästä syystä niiden uudelleenkäyttö ja kestävyys on tärkeää (Oh et al. 2015). Edullisia ja runsaasti esiintyviä katalyyttejä on taas usein yksinkertaisempi hyödyntää kertakäyttöisinä ja vaihtaa ne vasta tarpeen tullen (Dabros et al. 2018).

Eräässä systeemissä on tutkittu menetelmää, jossa suoritetaan ainoastaan katalyytin dekantointi, liuotinpesu ja kuivaus uudelleenkäyttöä varten. Huomataan kuitenkin katalyytin käytön rajoittuvan muutamaan käyttökertaan saannon laskiessa merkittävästi. Katalyytin deaktivoituminen johtuu tässä tapauksessa suurelta osin hiilen kertymisestä katalyytin aktiivisiin kohtiin, joka edistää myös koksien muodostumista. (Oh et al. 2015) Tästä syystä katalyytin regenerointi on oleellinen osa prosessin tehokkuuden säilyttämiseksi. Katalyytin regenerointi aloitetaan liuotinpesulla ja kuivauksella, jonka jälkeen se kalsinoidaan happea sisältävällä kaasulla koksien poistamiseksi. Lopuksi pelkistetään tyypeä sisältävällä kaasulla. (Cheng et al. 2016)

Slurryn ylläpito edellyttää nesteen poistamista reaktorista. Kuitenkin katalyyttipartikkelien ollessa dispergoituneena nesteeseen, on ne erotettava toisistaan jollain menetelmällä. Erotus voidaan suorittaa joko reaktorin sisä- tai ulkopuolella ja irrotettu katalyytti voidaan poistaa käytöstä tai palauttaa reaktoriin. Myös katalyytin mahdollinen kantajamateriaali vaikuttaa erotuksen yksinkertaisuuteen. Ilman kantajaa katalyytti hajoaa helposti pieniin osiin, joka vaikeuttaa erotusta ennestään tukkimalla suodattimen huokokset. Kantajan läsnäolo saa aikaan myös suuremman hankauksenkestävyyden. (Wang et al. 2007) Kiinteän ja nesteen erotusmenetelmät voidaan jakaa kahteen eri luokkaan, jotka ovat suodatus ja partikkelien laskeutus tai erotus voimakenttää hyödyntäen (Pierson 2001).

Suodatuksessa kiinteän ja nesteen seos erotetaan väliaineen avulla neste faasin virratessa sen läpi ja kiinteän jäädessä väliaineen pinnalle tai sisälle. Suodatus voidaan suorittaa painovoiman, paineen, keskipakovoiman tai imun vaikutuksesta. Jos suodatus halutaan suorittaa pienen hiukkaskoon kiintoaineille, tulee käyttää erityisiä pienemmän huokosten tai aukkokokojen materiaaleja, kuten membraaneja tai kudottuja kankaita. Kuitenkin

toisinaan hyvin pienen hiukkaskoon partikkeleille suodatus ei ole taloudellisesti mahdollinen vaihtoehto. Imua hyödyntävien laskeutusmenetelmien yhteydessä saattaa tapahtua myös kavitaatiota matalan käyttöpaineen vaikutuksesta. (Holdich et al. 2000) Suodatus ei myöskään aina sovellu jatkuvaan tai automatisoituun tuotantoon (Pierson 2001). Lisäksi suodatus on yleisesti hintavampi ratkaisu laskeutusta hyödyntäviin erotusmenetelmiin verrattuna (Holdich et al. 2000).

Laskeutuksessa kiinteän ja nesteen erotuksessa hyödynnetään painovoimaa, keskipakoisvoimaa, magneettista voimaa tai elektrostaattista voimaa. Painovoiman avulla laskeutuksen käyttö on suositeltavaa etenkin, kun käsitellään suurta, jatkuvaa nestevirtausta. Painovoima ja keskipakoisvoima käyttävät hyväkseen kiinteän ja nesteen välisiä tiheyseroja, ja tiheyseron ollessa liian pieni, ei näiden menetelmien käyttö ole mahdollista. Tehostettu laskeutus nesteen ja kiinteän tiheyseroa kasvattamalla tai keskipakoisvoimalla tehostettuna toimii etenkin pienten, pehmeiden, kokoonpuristuvien kiintoaineiden tapauksessa, kun hiukkaset eivät sovellu suodatukseen, eikä painovoimalla erottaminen ole mahdollista. Esimerkki keskipakoisvoimaa hyödyntävistä sovelluksista ovat hydro syklonit. Myös suodatuksen yhdistäminen laskeutuksen kanssa on mahdollista. (Holdich et al. 2000) Magneettikenttää hyödyntävien menetelmien avulla voidaan suspensiosta poistaa ferromagneettiset hiukkaset. Erityisen vahvaa magneettikenttää hyödyntävien menetelmien avulla voidaan saavuttaa tehokas erotus jopa suurella nestevirtauksella, saaden aikaan vain pienen painehäviön. Kuitenkin tällainen menetelmä on hyvin hintava. (Svarovsky 2001)

5.1.3 Katalyytit HDO:ssa

Hyvien katalyyttien puute on nähty HDO-prosessin heikkoutena ja uusien helposti kierrätettävien ja samalla tehokkaiden katalyyttien kehittäminen on tärkeä osa prosessin parantamista (Qu et al. 2021). Bioöljyn happipitoisuuden ollessa huomattavasti tavanomaisia polttoöljyjä korkeampi, eroavat näiden prosessien katalyyttien vaatimukset merkittävästi toisistaan. Lisäksi HDO:ssa käytettävän katalyytin on tärkeä kestää veden läsnäoloa. (Dabros et al. 2018) Toimivana sovelluksena bioöljyn HDO-reaktiossa voitaisiin nähdä kustannustehokkaiden ja yksinkertaisten katalyyttien yhdistäminen kehittyneempiin korkean aktiivisuuden ja stabiiliuden katalyytteihin. Etenkin aromaattisten renkaiden hydraamattomuuden vaatimus tekee bifunktionaalisista katalyyteistä houkuttelevia vaihtoehtoja. Näiden katalyyttien kohdalla on kuitenkin

tärkeä tuntee tarkasti katalyytin aktiiviset kohdat sekä C-O-sidoksen katkeamisen reaktiomekanismi. (De et al. 2015)

Erään lähteen mukaan mainitaan, että bioöljyn HDO-reaktiossa voidaan käyttää katalyytteinä joko perinteisiä NiMo ja CoMo-katalyyttejä, kiinteitä happokatalyyttejä tai jalometallipohjaisia katalyyttejä eri tukimateriaaleilla (Oh et al. 2015). Kuitenkin toisen lähteen mukaan teollisuudessa tavanomaisesti käytetyt Co-Mo-Ni-pohjaiset katalyytit eivät sovellu HDO prosessiin koksen muodostuksesta ja veden pilaantumisesta aiheutuneen nopean deaktivoitumisen takia. Tavanomaiset metallikatalyytit taas aiheuttavat suurta vedyn kulutusta, vaikka ovatkin aktiivisuudeltaan hyviä. (De et al. 2015) Bioöljyn korkea vesipitoisuus rajoittaa myös tavanomaisesti petrokemian teollisuudessa tukimateriaalina käytettävän alumiinioksidin hyödyntämistä bioöljyn jalostuksessa (Talmadge et al. 2014). Tavallisesti slurry-reaktoreilla suoritettua vetykäsittelyä käytetään katalyytteinä tukemattomia siirtymämetallisulfideja (Bellussi et al. 2013). Kuitenkin bioöljyn HDO-reaktiosta slurry-reaktorissa on saatavilla ainoastaan niukasti tietoa ja erilaisia katalyyttien toimintaa on kokeiltu.

Esimerkiksi tutkittaessa Ru/C-katalyytin käyttöä eugenolin HDO:lle slurry-reaktorissa on saavutettu lupaavia tuloksia (Bjelić et al. 2018). Myös Pt/C-, Pt/Al₂O₃-, Ni/Al₂O₃- ja Cu/Al₂O₃-katalyyttejä on tutkittu aromaattisten ligniinijohdannaisten HDO-reaktiossa, erityisesti C-C-sidoksen ja eetterisidosten katkaisemiseksi (Bjelić et al. 2020). Tutkittaessa pyrolyysiöljyn HDO:ta slurry-panosreaktorissa, huomataan Pt/Al₂O₃-katalyytin suosivan aromaattisille ligniinijohdannaisille renkaan tyydyttymistä ja sivuryhmien poistamista, kun taas Pd/C-katalyytin suosivan renkaan täydellistä tyydyttymistä ennen kuin hapenpoisto voi tapahtua (Funkenbusch et al. 2019). Lisäksi eräässä tutkimuksessa pyrolyysiöljyn HDO slurry-panosreaktorissa Rh/ZrO₂-katalyytin avulla sai aikaan lähes 100 % konversion sekä täydellisen hapenpoiston guajakolin HDO-reaktiossa (He et al. 2019). ReS₂-pohjaisten katalyyttien käyttöä on tutkittu bioöljyn HDO-reaktiossa ja ReS₂/SiO₂- ja ReS₂/Al₂O₃-katalyyttien avulla on saavutettu korkea aktiivisuus guajakolin HDO-reaktiolle slurry-sekoitussäiliöreaktorissa (Sepúlveda et al. 2012). Kuusihiilisten sekundaaristen alkoholien ja ketonien HDO-reaktiossa slurry-reaktorissa myös sulfidoidun NiMo/Al₂O₃-katalyytin avulla on saavutettu nopeaa vedynsiirtoa hydroauksen ja hydroksylaation muodossa (Hočevár et al. 2017). Kuitenkin slurry-sekoitussäiliöreaktorissa NiMo/Al₂O₃- katalyytin avulla suoritettua kokeessa on

huomattu, että epäsuotuisat dekarboksylaatio- ja oligomerisointireaktiot kilpailevat levuliinihapon HDO-reaktion kanssa (Grilc and Likozar 2017).

6 BIOÖLJYN HDO-KÄSITTELYPROSESSIN SIMULOINTI

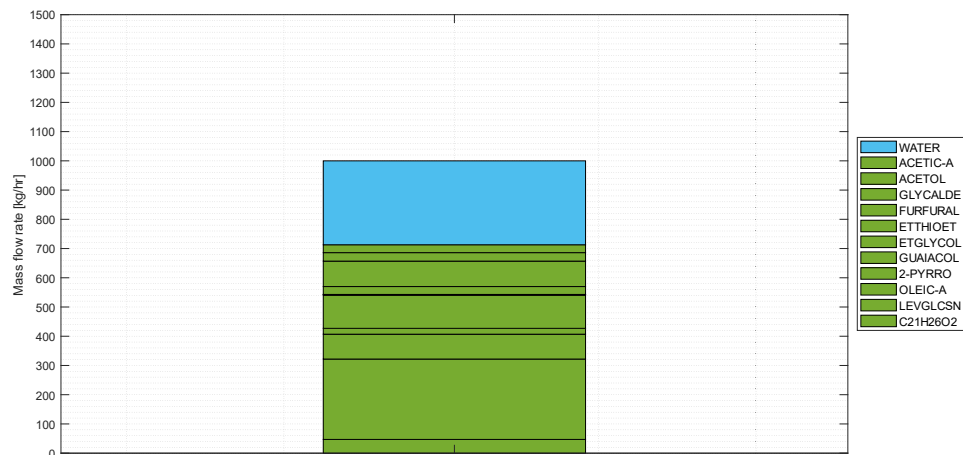
6.1 Bioöljyn koostumus

Tässä työssä bioöljyn koostumusta on mallinnettu mallikomponenttien avulla, joista jokainen yksittäinen mallikomponentti on valittu edustamaan bioöljyssä esiintyviä yhdistetyyppejä. Nämä mallikomponentit ja HDO-reaktion tuotteet on valittu pitkälti seuraten kirjallisuudessa esitettyjä malleja. (Tews et al. 2014; Dutta et al. 2015; Onarheim et al. 2015) Syötteenä käytetyn bioöljyn mallinnuksessa käytetyt mallikomponentit ja niiden komponenttikohtaiset massavirtaamat virrassa BIO-OIL on esitetty taulukossa 4 ja kuvassa 13 puhtaiden aineiden kiehumispisteiden mukaisessa järjestyksessä. Valitut mallikomponentit seuraavat hyvin VTT:n aiemman työssä esitettyjä mallikomponentteja (Onarheim et al. 2015). Kuitenkin tästä poiketen korkean molekyylipainon ligniinin mallikomponenttina käytetty National Renewable Energy Laboratory:n mallin mukaisesti 4-metoksi-4-heksoksi-trans-stilbeeniä eli $C_{21}H_{26}O_2$ (Dutta et al. 2015). Bioöljyn koostumus taas on peräisin toisesta raportista (Tews et al. 2014). Mallinnetun kuivan bioöljyn alkuainekoostumus on esitetty kuvassa 14. Bioöljy sisältää 54,9 m% hiiltä, 7,3 m% vetyä, 37,3 m% happea, 0,5 m% typpeä ja 0,04 m% rikkiä. Myös bioöljyn lämpöarvot on esitetty alla kuvassa 15.

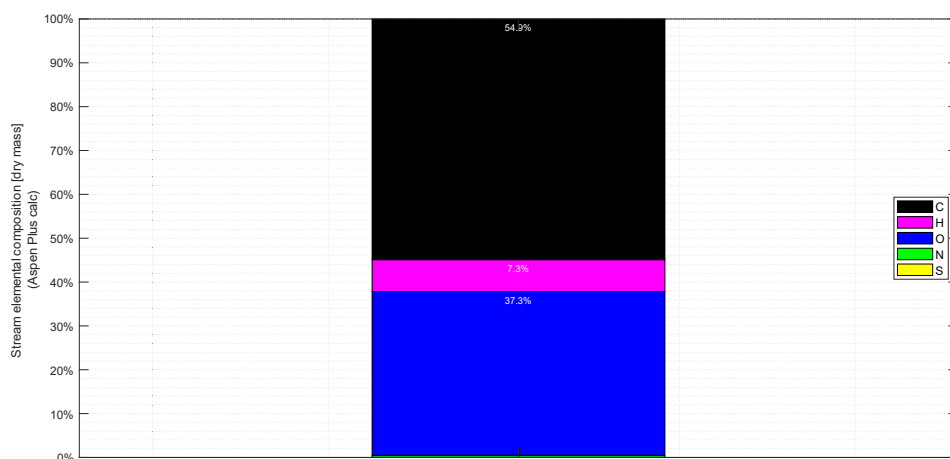
Taulukko 4. Mallinnettavan bioöljyn koostumus

Funktionaalinen ryhmä	Mallikomponentti	Osuus [m%]	CAS-numero
-	vesi	28,7	7732-18-5
orgaaniset hapot	etikkahappo	2,7	64-19-7
alkoholit	etyleeniglykoli	0,1	107-21-1
alkoholit/ketonit	asetoli	2,9	116-09-6
aldehydit	glykolialdehydi	8,7	141-46-8
matalan molekyyli­massan ligniini	guajakoli	11,4	90-05-1
sokerijohdannaiset	levoglukosaani	27,5	498-07-7
furaanit	furfuraali	2,7	98-01-1

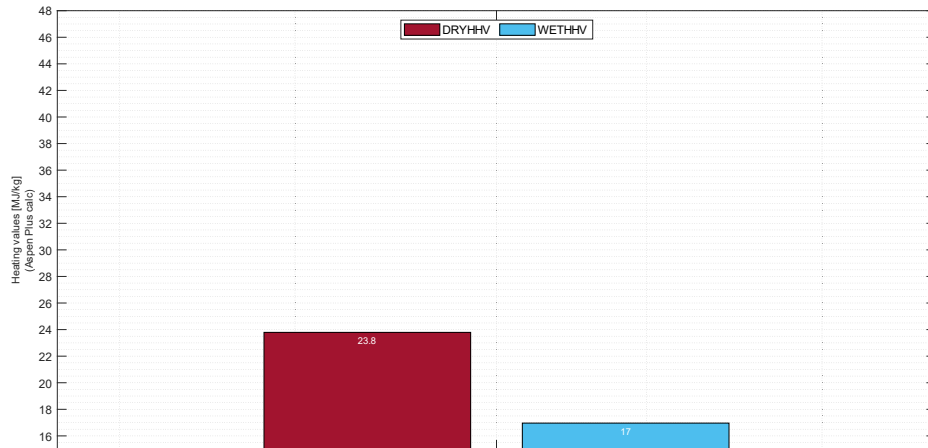
Funktionaalinen ryhmä	Mallikomponentti	Osuus [m%]	CAS-numero
uuteaineet	oleiinihappo	8,5	112-80-1
rikkiyhdisteet	etyyli-tioetanoli	0,1	110-77-0
typpiyhdisteet	2-pyrrolidoni	2	616-45-5
korkean molekyylipainon ligniini	$C_{21}H_{26}O_2$	4,7	35135-44-5



Kuva 13. Bioöljyn komponenttikohtaiset massavirtaamat simuloinneissa.



Kuva 14. Bioöljyn alkuainekoostumus.



Kuva 15. Bioöljyn lämpöarvot.

6.2 Mallin rakentaminen

6.2.1 Mallin ominaisuudet

Systemissä esiintyy kaksi nestefaasia, josta syystä aineominaisuusmalliksi valitaan UNIQUAC Henry-komponenteilla. Henry-komponentteja ovat H_2 , CO , CO_2 , CH_4 , N_2 , SO_2 , O_2 , etaani ja propaani. Reaktorissa puolestaan käytetään aineominaisuusmallina Soave-Redlich-Kwong-mallia (SRK), sillä siinä käytettävät korkeat paineet eivät sovellu käytettäväksi aktiivisuuskerroinmallin kanssa.

UNIQUAC-binääriparametreina pyritään ensisijaisesti käyttämään parametrejä, jotka ovat muodostettu käyttäen Redlich-Kwong-tilanyhtälöä. Ensisijaisesti käytetään parametreja APV VLE-RK-tietopankista, jonka jälkeen NIST VLE-RK parametreja. Jos kokeellisia parametreja ei ole saatavilla, käytetään kirjallisuudesta otettuja ideaalikaasuhöyryn tilanyhtälöllä arvioituja parametreja (APV VLE-LIT). Jos tietopankista ei löydy tietoa parametreja varten, estimoidaan ne UNIFAC:in avulla. Kuitenkin ennen estimointia pyritään hyödyntämään mahdolliset neste-neste-tasapainolle tarkoitetut parametrit (LLE-Aspen ja LLE-LIT) sekä ideaalikaasu- ja Hayden-O'Connell kaasu-tilanyhtälöiden avulla muodostetut parametrit (VLE-IG ja VLE-HOC), joiden jälkeen voidaan käyttää muita NIST:in muodostamia parametreja vastaavassa järjestyksessä, jos APV:n muodostamia parametreja ei ole saatavilla.

6.2.2 Simulointiympäristö

Syötteenä käytetyn bioöljyn lämpötilana pidetään 30 °C ja 1 bar painetta. Bioöljyä syötetään systeemiin 1000 kg/h massavirtauksella. Vetyä syötetään samassa paineessa, 25 °C lämpötilassa, noin 250 kg/h nopeudella, joka on 10-kertainen ylimäärä syötetyn bioöljyyn mooliperustaiseen virtaukseen nähden. Bioöljy, vety ja kierrätetty kaasuvirtaus sekoitetaan toisiinsa, lämmitetään 150 °C lämpötilaan ja paineistetaan 175 bar paineeseen, jonka jälkeen syötetään reaktoriin.

Mallissa käytetään reaktorina yksinkertaista RSTOIC-reaktoria, jonka aineominaisuusmallina käytetään SRK-mallia. Kyseinen tilanyhtälömalli valitaan siitä syystä, että aktiivisuuskerroin malli ei sovellu tähän tapaukseen simuloinnissa käytetyn korkean paineen ja lämpötilan vuoksi. Reaktorissa määritetään tapahtuvan seuraavat reaktiot, esitettynä taulukossa 5. Mallinnetut reaktiot on muodostettu itse Catalytic Slurry Hydrotreatment -hankkeen (CaSH) aikana lukuun ottamatta korkean molekyylipainon ligniiniä, jonka reaktio on mallinnettu kirjallisuuden perusteella (Dutta et al. 2015).

Taulukko 5. Reaktiostoikiometriat.

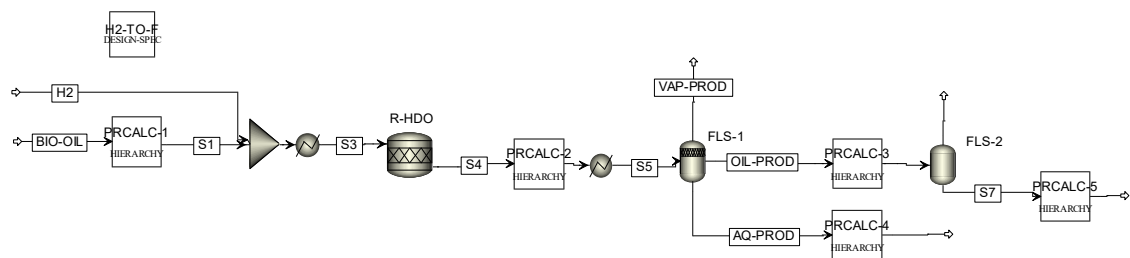
Reaktio
etikkahappo + 3 H ₂ → C ₂ H ₆ + 2 H ₂ O
glykoaldehydi + H ₂ → etyleeniglykoli
etyleeniglykoli + 2 H ₂ → C ₂ H ₆ + 2 H ₂ O
asetoli + 3 H ₂ → propaani + 2 H ₂ O
guajakoli + 3 H ₂ → bentseeni + CH ₄ + 2 H ₂ O
C ₂₁ H ₂₆ O ₂ + 8H ₂ → C ₁₄ H ₂₀ + n-C ₆ + 2 H ₂ O + CH ₄
levoglukosaani + 7 H ₂ → n-C ₆ + 5 H ₂ O
furfuraali + 4 H ₂ → 2-metyyli-THF + H ₂ O
oleiinihappo + 4 H ₂ → n-C ₁₈ + 2 H ₂ O
etyyli-tioetanoli + 3 H ₂ → H ₂ S + H ₂ O + 2 C ₂ H ₆
pyrrolidoni + 4 H ₂ → NH ₃ + H ₂ O + n-butaani

Reaktio
oleiinihappo \rightarrow CO ₂ + heptadekeeni
etikkahappo \rightarrow CO ₂ + CH ₄
glykoaldehydi + H ₂ \rightarrow CO + CH ₄ + H ₂ O

Mallissa on lisätty käytettyjen komponenttien joukkoon hiilimonoksidia ja hiilidioksidia dekarboksylaatio- ja dekarbonylaatioreaktioiden lopputuotteeksi. Mallinnetut dekarboksylaatioreaktiot etikkahapolle, oleiinihapolle ja dekarbonylaatioreaktio glykoaldehydille on esitetty taulukossa 5, joista happojen reaktiossa hiilidioksidia ja hiilimonoksidi on peräisin glykoaldehydin reaktiosta. Kirjallisuuden perusteella huomataan kaasutuotteen hiilidioksidipitoisuuden olevan kaksi kertaa hiilimonoksidia suurempi (Jahromi and Agblevor 2018), jonka perusteella hapon dekarboksylaatioreaktioiden etenemisasteet asetetaan hiilimonoksidin dekarbonylaatioreaktion etenemisastetta suuremmaksi, niin että sopiva suhde voidaan saavuttaa.

Reaktorin jälkeisen tuotevirran kaasu-neste-neste-erotukseen käytetään Aspen Plus -ohjelmiston FLASH3-mallia, jonka monikomponenttinen faasitasapaino lasketaan UNIQU-RK aineominaisuusmallin perusteella. Erotus suoritetaan isotermissesti 45 °C lämpötilassa ja 175 bar paineessa. Ensimmäinen nestemäinen ulostulovirta eli vesituote (AQ-PROD) sisältää valtaosan reaktiotuotteen vedestä sekä jonkin verran siihen liuenneita komponentteja. Toinen nestemäinen ulostulovirta eli öljytuote (OIL-PROD) koostuu lähinnä bioöljylähtöisistä sekä HDO-reaktiossa syntyneistä orgaanisista komponenteista. Öljyvirta johdetaan ensimmäisen erotuksen jälkeen toiseen kaasu-neste-erotukseen 25 °C lämpötilassa ja 1 atm paineessa, jonka tarkoituksena on saavuttaa koetuloksia vastaavat olosuhteet huoneenlämmössä ja normaalissa ilmanpaineessa niin, että kaasuun liuenneena olevat yhdisteet eivät häiritsisi laskentaa. Öljytuotteen tapauksessa käsitellään tuloksissa usein toisen kaasu-neste-erotuksen öljymäistä ulostuloa (S7). Tuloksissa keskitytään tarkastelemaan orgaanisten komponenttien jakautumista kolmen ulostulovirran kesken, sekä virtojen tarkempia koostumuksia. Tarkastellaan tarkemmin öljytuotteen alkuainepitoisuutta, van Krevelen-kuvaajia sekä lämpöarvoja.

Kolmas ensimmäisen kaasu-neste-erotuksen ulostulovirta on kaasutuote, joka koostuu lähinnä systeemiin syötetystä vedystä, reaktiossa muodostuneista kevyistä hiilivedyistä sekä hiilidioksidista ja -monoksidista. Kaasutuote johdetaan tämän työn puitteissa systeemistä pois mallinnuksen yksinkertaistamiseksi. Kun kierrätysvirta halutaan huomioida, johdetaan kaasumainen lopputuote (VAP-PROD) takaisin reaktorin syöttöön. Tässä työssä tulokset on saatu mallista, johon ei ole sisällytetty kierrätysvirtaa kaasutuotteen erotuksen jälkeen. Lisäksi tulosten vertailussa hyödynnetty kokeellinen data operoi ilman kierrätysvirtaa, jolloin vertailu onnistui paremmin ilman sen käyttöä mallissa. Tuloksissa tarkastellaan kaasuvirran saantoa ja virtaussuhdetta suhteessa muihin ensimmäisen kaasu-neste-erotuksen tuotteisiin. Lisäksi kappaleessa 7 tarkastellaan erilaisten kaasunmuodostusreaktioiden vaikutusta näihin suureisiin, sekä kaasun tarkempaan koostumukseen hiilimonoksidin, hiilidioksidin, metaanin sekä muiden hiilivetyjen suhteen. Kokonaisuudessaan rakennettu malli on esitetty kuvassa 16.



Kuva 16. Rakennettu malli.

6.2.3 Laskenta

Kaikille tässä työssä käytetyille komponenteille ei löydy puhtaan aineen palamisentalpia-arvoja, joihin Aspenin oma lämpöarvolaskenta nojaa. Tästä syystä lämpöarvolaskenta pohjautuu tässä työssä puhtaiden aineiden muodostumisentalpioihin reaktorin yli, jotka saadaan laskettua manuaalisesti PROPCALC-hierarkioissa RSTOIC-yksikköjen avulla. Laskennan avulla lasketaan monia bioöljyn bulkkiominaisuuksia useissa eri vaiheissa. Laskenta suoritetaan bioöljyn syötölle (BIO-OIL), reaktorin ulostulovirralla (S4), ensimmäisen kaasu-neste-erotuksen öljy- ja vesituotevirroille (OIL-PROD ja AQ-PROD) sekä toisen kaasu-neste-erotuksen jälkeiselle öljyvirralle (S7).

RSTOIC-reaktorimalleihin syötetään stoikiometrinen määrä puhdasta happea ja generoidaan veden polttoreaktiot tarkasteltaville virroille, joissa ei ole mukana kiinteitä

komponentteja. Palamistuotteena syntyvä pieni määrä typpioksidia korjataan erillisessä RSTOIC-mallissa typrikaasuksi ja vapaaksi hapeksi. Näissä reaktiossa vapautuvan reaktioveden höyrystämiseen vaadittava lämpövirta (MJ/h) jaetaan tarkasteltavan vesivapaan virran kokonaismassavirtaamalla \dot{m}_{kok} (kg/h). Tarkasteltavan reaktioveden on kuitenkin säilyttävä nestemäisessä muodossa 25 °C lämpötilassa ja 1 atm paineessa. Tuloksena saadaan alempi lämpöarvo kuiva-aineessa, (LHV (kuiva), MJ/kg). Ylempi lämpöarvo kuiva-aineessa (HHV (kuiva), MJ/kg) lasketaan lisäämällä lämpövirtaan poltossa vapautuvan veden lauhduttamisessa vapautuva lämpövirta jakamalla tulos tarkasteltavan virran vesivapaalla kokonaismassavirtaamalla \dot{m}_{kok} . Tämä lähestymistapa on mallinnettu kirjallisuudesta saatua esimerkkiä hyväksi käyttäen (Dutta et al. 2015).

Lasketaan ylemmät ja alemmat lämpöarvot (MJ/kg) määrälle tuhkattomalle virralle yhtälöiden 1–4 avulla:

$$\text{HHV (kuiva)} = \frac{Q_{\text{HHV}}}{\dot{m}_{\text{kok}}}, \quad (1)$$

$$\text{LHV (kuiva)} = \frac{Q_{\text{LHV}}}{\dot{m}_{\text{kok}}}, \quad (2)$$

$$\text{HHV (märkä)} = \text{HHV (kuiva)} * \left(1 - \frac{\dot{m}_{\text{vesi}}}{\dot{m}_{\text{kok}}}\right), \quad (3)$$

$$\text{LHV (märkä)} = \text{LHV (kuiva)} \left(\frac{100 - \frac{\dot{m}_{\text{vesi}}}{\dot{m}_{\text{kok}}}}{100}\right) - k * \frac{\dot{m}_{\text{vesi}}}{\dot{m}_{\text{kok}}}, \quad (4)$$

joissa Q_{HHV} ja Q_{LHV} ovat lämpövirtoja (MJ/h), \dot{m}_{kok} kyseisen virran kokonaismassavirtaama, \dot{m}_{vesi} on veden massavirtaama kyseisessä virrassa, ja $k=0,02443$ eli höyrystymisen entalpien korjauskerroin vakioaineessa ja 25 °C lämpötilassa, MJ/kg per 1 m% kosteutta (Alakangas et al. 2016).

6.3 Reaktioiden etenemisasteet

Kokeellisessa osiossa pyritään saavuttamaan reaktorimallia muokkaamalla ulostulon tila, jossa lopputuotteen bulkkiominaisuudet vastaavat kirjallisuudessa ilmoitetun ja kokeellisessa osuudessa määritetyn bioöljyn ominaisuuksia. Tämän työn puitteissa

keskitytään RSTOIC-reaktorissa tapahtuvien reaktioiden etenemisasteiden muokkaamiseen. Tässä tapauksessa RSTOIC-reaktorin ajaminen ja tulosten saaminen simuloinneissa edellyttää etenemisasteen syöttömäärittelyjen asettamisen jokaiselle tarkasteltavalle reaktiolle vapausasteiden määrän täyttämiseksi. Näille etenemisasteille pyritään näin ollen muodostamaan alustavat lukuarvot, jotka kuvastavat todellisuudessa tapahtuvia suhteellisia eroja bio-öljyn komponenttien reaktiivisuudelle vetykäsittelyolosuhteissa.

Tuloksissa seurattavia ominaisuuksia ovat muun muassa tuotefaasien virtaussuhteet, saannot, sekä niiden sisältämät yhdisteet. Öljytuotteen tapauksessa keskitytään tarkastelemaan tarkemmin myös lämpöarvoja, sekä kuivan tuotteen alkuainekoostumusta ja alkuaineiden suhteita toisiinsa. Verrataan tuloksia eri tapauksissa suhteessa saavutettuun deoksygenointiasteeseen sekä reaktion vedyn kulutukseen. Tavoitteeksi tässä työssä on asetettu alle 5 m% happipitoisuus kuivassa öljyvirrassa.

Vertaillaan lämpötiloja, joissa eri yhdisteiden HDO-reaktiot on esitetty tapahtuvan ja pyritään muodostamaan jakauma sille, millaisissa HDO-olosuhteissa valitut mallikomponentit reagoivat suhteessa toisiinsa. Kirjallisuudessa levoglukosaanin HDO-reaktion on esitetty tapahtuvan noin 80–180 °C lämpötilassa eli muita mallikomponentteja selvästi miedommissa olosuhteissa. Korkeamman moolimassan orgaaniset hapot, joihin mallikomponenttina käytetty oleiinihappo lukeutuu, ovat taas hyvin stabiileja ja reagoivat vasta noin 380 °C lämpötilassa, eli muita mallikomponentteja jonkin verran ankarammissa HDO-olosuhteissa. (Yin et al. 2016) Furimskyn (2000) mukaan furaanien HDO-reaktio arvioidaan tapahtuvan vasta 350 °C lämpötilassa (Furimsky 2000; Attia et al. 2020), jonka voidaan olettaa vastaavan suunnilleen furfuraalin käyttäytymistä. Korkeamman molekyylipainon ligniini, eli tässä tapauksessa $C_{21}H_{26}O_2$, reagoi hieman tätä matalammassa, noin 325 °C lämpötilassa (Yin et al. 2016). Guajakolin HDO-reaktion on taas esitetty edellyttävän jopa yli 300 °C lämpötilan (Attia et al. 2020).

Joidenkin mallikomponenttien tapauksessa kirjallisuudesta ei löytynyt selvää tietoa reaktiivisuudesta eri HDO-olosuhteissa. Kuitenkin hydroksiketoneja edustavan asetolin ja hydroksialdehydejä edustavan glykoaldehydin funktionaalisia rakenteita vertailemalla, voidaan päätellä tapahtuvan keskenään suunnilleen samoissa olosuhteissa. Tätä tukee myös se, että aldehydien ja ketonien HDO-reaktion on ilmoitettu tapahtuvan keskenään

samoissa olosuhteissa (Elliott 2007; Yin et al. 2016). Lisäksi asetolin, etikkahapon ja guajakolin etenemisasteet käyttäytyvät suurin piirtein samalla tavalla eri HDO-olosuhteissa (Jahromi and Agblevor 2018). Tämän perusteella asetetaan asetolin ja glykoaldehydinin HDO-reaktioiden etenemisasteeksi vain hieman etikkahapon etenemisastetta pienempi arvo, kun karboksyylihapon HDO-reaktio tapahtuu noin 290 °C lämpötilassa (Elliott 2007; Attia et al. 2020). Alkoholit, eli tässä tapauksessa etyleeniglykoli, on vielä jonkin verran näitä yhdisteitä reaktiivisempi, kun sen HDO-reaktio tapahtuu noin 270 °C lämpötilassa (Elliott 2007; Yin et al. 2016).

Myös rikki- ja typpipitoisten yhdisteiden käyttäytymisestä HDO-olosuhteissa löytyi kirjallisuudesta hyvin niukasti tietoa. Näitä ryhmiä edustavien mallikomponenttien etenemisasteiden suhde verrattuna muihin bioöljyn orgaanisiin yhdisteisiin pääteltiin vertailemalla typen määrän muutosta lämpötilan funktiona verrattuna muiden yhdisteiden konversioihin. Tämän perusteella typpipitoisten yhdisteiden konversio asettuu miedoissa HDO-olosuhteissa suunnilleen samalle tasolle etikkahapon ja asetolin kanssa, jonka perusteella päätellään etenemisaste etyyli-tioetaanille. (Jahromi and Agblevor 2018) Pyrrolidoni asetetaan reagoimaan typpipitoisten yhdisteiden kanssa samassa suhteessa.

Edellisen perusteella muodostetaan reaktioille etenemisasteet suhteessa toisiinsa. Ensimmäisessä tapauksessa asetetaan kaikkien reaktioiden etenemisasteeksi nolla ja viimeisessä tapauksessa asetetaan kaikki reaktiot käymään loppuun asti, niin että voidaan tarkastella puhtaan lähtöaineen sekä tuotteen käyttäytymistä kaasu-neste-erotuksessa ja vertailla tuloksia näiden tapausten kesken. Muissa tapauksissa kasvatetaan tai lasketaan reaktioiden etenemisasteita samassa suhteessa toisiinsa nähden, lukuun ottamatta rikki- ja typpipitoisten yhdisteiden etenemistä. Rikki- ja typpipitoisten yhdisteiden pitoisuus bioöljyssä on hyvin pieni ja tämän perusteella oletetaan näitä edustavien mallikomponenttien, eli etyyli-tioetanolin ja pyrrolidonin, etenemisasteen kehittyvän HDO-olosuhteiden ankaroituessa hitaammin muihin mallikomponentteihin verrattuna. Tämä ilmiö näkyy myös tarkastellessa typen määrän muutosta HDO-lämpötilan suhteen (Jahromi and Agblevor 2018). Ensimmäisessä vaiheessa jätetään dekarboksylointi- ja dekarbonylointi-reaktiot vielä toistaiseksi tarkastelun ulkopuolelle. Reaktorissa tapahtuvien reaktioiden ja niiden etenemisasteet jokaisessa käsitellyssä tapauksessa on esitetty taulukossa 6.

Taulukko 6. Reaktiot ja niiden etenemisasteet.

Reaktio	Case 0	Case 1	Case 2	Case 3	Case 4	Case 5	Case 6
etikkahappo + 3 H ₂ → C ₂ H ₆ + 2 H ₂ O	0	0,20	0,30	0,39	0,79	1	1
glykoaldehydi + H ₂ → etyleeniglykoli	0	0,19	0,28	0,38	0,76	1	1
etyleeniglykoli + 2 H ₂ → C ₂ H ₆ + 2 H ₂ O	0	0,23	0,34	0,46	0,92	1	1
asetoli + 3 H ₂ → propaani + 2 H ₂ O	0	0,19	0,28	0,38	0,76	1	1
guajakoli + 3 H ₂ → bentseeni + CH ₄ + 2 H ₂ O	0	0,18	0,27	0,36	0,72	1	1
C ₂₁ H ₂₆ O ₂ + 8H ₂ → C ₁₄ H ₂₀ + n-C ₆ + 2 H ₂ O + CH ₄	0	0,14	0,21	0,28	0,56	0,84	1
levoglukosaani + 7 H ₂ → n-C ₆ + 5 H ₂ O	0	0,48	0,71	0,95	1	1	1
furfuraali + 4 H ₂ → 2-metyyli-THF + H ₂ O	0	0,10	0,15	0,20	0,40	0,59	1
oleiinihappo + 4 H ₂ → n-C ₁₈ + 2 H ₂ O	0	0,05	0,08	0,10	0,20	0,30	1
etyyli-tioetanoli + 3 H ₂ → H ₂ S + H ₂ O + 2 C ₂ H ₆	0	0,19	0,28	0,38	0,45	0,53	1
pyrrolidoni + 4 H ₂ → NH ₃ + H ₂ O + n-butaani	0	0,19	0,28	0,38	0,45	0,53	1

6.4 Suorituskykymittarit

HDO-reaktion eteneminen ilmoitetaan tuloksissa öljytuotteen happipitoisuuteen sekä deoksygenointiasteeseen (DOD) suhteutettuna. DOD lasketaan yhtälön (5) perusteella:

$$\text{DOD (\%)} = 1 - \frac{w_{\text{O,kuiva,öljytuote}}}{w_{\text{O,kuiva,bioöljy}}} * 100 \%, \quad (5)$$

missä $w_{\text{O,öljytuote}}$, kuvaa hapen massaosuutta (m%) toisesta kaasu-neste-erotuksesta saadussa öljytuotteesta (S7) ja $w_{\text{O,bioöljy}}$ syötteenä käytetyssä bioöljyssä (BIO-OIL). Toisena mittarina HDO-reaktion etenemisessä käytetään vedyn kulutusta märkää bioöljyn massavirtausta kohden (mol/kg), joka lasketaan yhtälön (6) osoittamalla tavalla.

$$\text{H}_2 \text{ kulutus} = \frac{\dot{n}_{\text{H}_2, \text{syöttö}} - \dot{n}_{\text{H}_2, \text{reaktiotuotteet}}}{\dot{m}_{\text{bioöljy}}}, \quad (6)$$

missä \dot{n}_{H_2} on vedyn moolivirtaama reaktorin sisäänmenossa (S3) ja reaktion ulostulossa (S4) ja $\dot{m}_{\text{bioöljy}}$ on bioöljyn märkä massavirtaama (BIO-OIL). HDO-reaktion tuote jakautuu öljy- vesi- ja kaasufaasiin toisessa kaasu-neste-erotuksessa 25 °C lämpötilassa ja 1 atm paineessa. Eri tuotefaasien virtaussuhteet on laskettu yhtälön (7) perusteella,

$$\text{Virtaussuhde} = \frac{\dot{m}_{\text{vedytön, märkä, } j}}{\dot{m}_{\text{vedytön, märkä, S4}}} * 100 \%, \quad (7)$$

missä j on virta AQ-PROD, VAP-PROD tai OIL-PROD ja $\dot{m}_{\text{vedytön}}$ on vedytön kokonaismassavirtaama [kg/h] kyseisessä tapauksessa. Kaikkien kolmen faasin massavirtauspohjaiset saannot suhteutettuna syötetyn bioöljyn massaan on laskettu yhtälön (8) perusteella,

$$\text{Saanto} = \frac{\dot{m}_{\text{märkä, } j}}{\dot{m}_{\text{märkä, BIO-OIL}}} * 100 \%, \quad (8)$$

missä j on virta AQ-PROD, VAP-PROD tai S7 ja \dot{m} on kokonaismassavirtaama [kg/h]. Öljysaannon suhteen tarkastellaan toisen kaasu-neste-erotuksen jälkeistä öljyvirtaa (S7), kun taas muut mittarit keskittyvät ensimmäisen kaasu-neste-erotuksen tuotevirtoihin. Hiilen jakautuminen C_j eri tuotefaasien välillä on määritetty suhteessa bioöljyn hiilimassavirtaamaan (BIO-OIL), kuten yhtälössä (9) on esitetty:

$$C_j = \frac{w_{C, \text{kuiva, } j} \cdot \dot{m}_{\text{kok, kuiva, } j}}{w_{C, \text{kuiva, bioöljy}} \cdot \dot{m}_{\text{kok, kuiva, BIO-OIL}}}, \quad (9)$$

jossa virta j on OIL-PROD, AQ-PROD tai VAP-PROD, $w_{C, \text{kuiva, } j}$ on kyseisen tuotefaasin hiilen pitoisuus massaosuutena ja \dot{m}_{kok} on kokonaismassavirtaama [kg/h].

Öljytuotteen ominaisuuksia kuvataan usein sen sisältämien alkuaineiden suhtena. Mooliperusteinen O/C-alkuainesuhde kuivassa öljytuotteessa lasketaan yhtälön (10) osoittamalla tavalla:

$$\text{O/C-alkuainesuhde} = \frac{\dot{n}_{O, \text{kuiva, } j}}{\dot{n}_{C, \text{kuiva, } j}}, \quad (10)$$

missä virta j on OIL-PROD, \dot{n}_O on hapen moolivirtaama ja \dot{n}_C hiilen moolivirtaama kyseisessä virrassa. Toinen käytetty mittari on mooliperusteinen H/C-alkuainesuhde kuivassa öljytuotteessa, joka lasketaan yhtälön (11) perusteella:

$$\text{H/C-alkuainesuhde} = \frac{\dot{n}_{H,\text{kuiva},j}}{\dot{n}_{C,\text{kuiva},j}}, \quad (11)$$

missä \dot{n}_H on vedyn moolivirtaama kyseisessä virrassa.

6.5 Tulokset perustapauksissa

Eri tapauksissa saadut tulokset tuotteiden virtaussuhteille, saannoille, hiilen jakautumiselle eri tuotteiden kesken, DOD-arvoille ja vedyn kulutukselle on esitetty taulukossa 7. Tuloksia tarkastellessa on otettava huomioon, että tilanteissa, jossa HDO-reaktioita ei vielä tapahdu, näyttää DOD-arvo hyvin suurelta. Verrattaessa tuotejakaumaa kirjallisuudessa esitettyihin arvoihin, voidaan huomata jo pienillä deoksygenointiasteilla öljyfaasin virtaussuhteen jäävän liian pieneksi, kun esimerkiksi kirjallisuudessa öljyfaasin virtaussuhteeksi on esitetty keskimäärin 40 m%, silloin kun deoksygenointiaste on noin 75 %. Tällöin kirjallisuudessa ilmoitettu vesifaasin virtaussuhde on 35–40 m%, joka on huomattavasti pienempi osuus verrattuna taulukossa 7. esitettyyn arvoon. Tällöin kuitenkin kaasufaasin virtaussuhde on linjassa kirjallisuusarvojen kanssa. (Wildschut et al. 2009; Xu et al. 2013) Myös tarkastellessa tuotefaasien saantoja suhteessa kirjallisuusarvoihin deoksygenointiasteella 73–77 %, voidaan huomata öljyn saannon jäävän hieman liian pieneksi ja vesifaasin saannon olevan huomattavasti korkeampi, kun kirjallisuudessa öljysaannoksi on ilmoitettu 20–40 m% (märkä) ja vesifaasin saannoksi 20–25 m% (märkä). Kaasufaasin saannon tapauksessa kirjallisuudessa on esitetty hyvin toisistaan poikkeavia arvoja noin 17–27 m% (märkä), joka on huomattavasti matalampi kuin tässä tapauksessa laskettu arvo kaasufaasin saannolle samoilla HDO-asteilla. (Mukundan et al. 2020) Kuitenkin on huomioitava, että tuloksissa kaasun saantoon lukeutuu suuri ylimäärä vetyä, joka päättyy kaikki kaasufaasiin ja näin kaasufaasin saanto jää hyvin korkeaksi, vaikka dekarboksylaatio- ja dekarbonylaatiosreaktioissa syntyviä hiilidioksidia ja hiilimonoksidia ei vielä ole otettu huomioon.

Suuremmilla deoksygenointiasteilla öljyn virtaussuhde on edelleen liian pieni kirjallisuuteen verrattuna, kun öljyn kirjallisuudessa sen arvoksi on ilmoitettu keskimäärin 35–40 m%, mutta toisinaan jopa 60 m%. Tällöin vesifaasin virtaussuhde jää edelleen merkittävästi liian suureksi verrattuna kirjallisuusarvoihin, kun siellä sen arvoksi on esitetty noin 30–42 m%. Myös kaasufaasin keskimääräinen virtaussuhde vaikuttaa

olevan hieman liian suuri, kun kirjallisuudessa sen arvoksi on ilmoitettu 5–14 m%. (Wildschut et al. 2009; Xu et al. 2013)

Kirjallisuudessa esitettyihin arvoihin verrattuna hiilen määrä öljytuotteessa suurilla deoksygenointiasteilla on merkittävästi pienempi, kun taas kaasuun päätyy merkittäviä määriä hiiltä kirjallisuuteen verrattuna, kun kaasufaasiin päätyvän hiilen osuuden kuuluisi kirjallisuuden mukaan pysyä keskimäärin alle 10 m% ja olla öljyssä vähintään 80 m%. Myös miedoissa olosuhteissa öljyyn päätyvän hiilen määrä jää matalaksi ja kaasufaasin hiilipitoisuus on liian korkea verrattuna kirjallisuusarvoihin. Vesifaasiin hiilestä päätyy taas lähteestä ja deoksygenointiasteesta riippuen noin 4–15 m%. Matalilla deoksygenointiasteilla veteen päätyvän hiilen määrä on merkittävästi suurempi kirjallisuuteen verrattuna, mutta HDO-reaktion edetessä hiilen osuus vesifaasissa vastaa paremmin kirjallisuuden arvoja. (Wildschut et al. 2009; de Miguel Mercader et al. 2011; Benés et al. 2019; Chen et al. 2021)

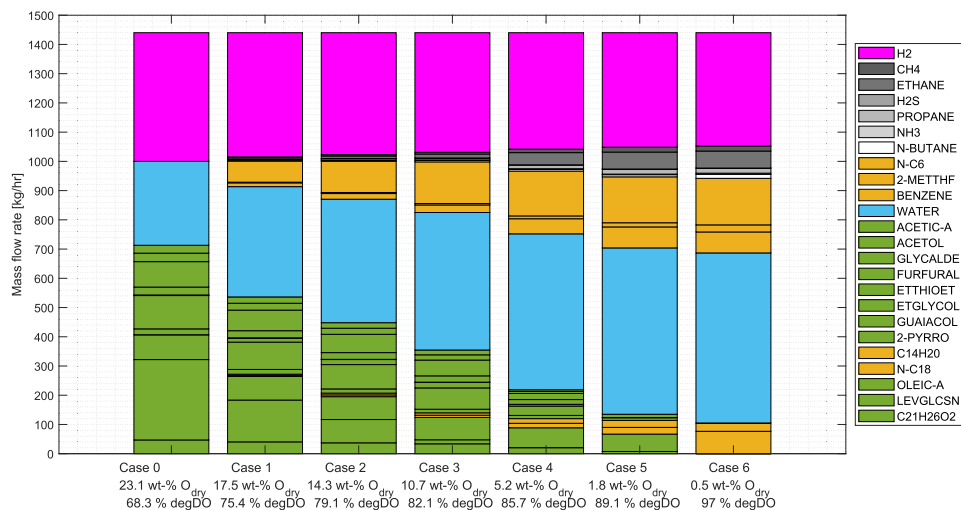
Taulukko 7. Tuotefaasien virtaussuhteet, saannot ja hiilen jakautuminen niiden välillä.

Reaktio	Case 0	Case 1	Case 2	Case 3	Case 4	Case 5	Case 6
DOD (%)	68,3	75,7	79,6	82,6	86,2	89,5	97,1
H ₂ kulutus (mol/kg)	0	7,6	11,4	15,4	20,8	24,1	26,0
Tuotteen virtaussuhde (m%)							
Öljy	13,8	17,3	20,2	23,8	27,4	29,2	28,8
Vesi	85,9	76,5	71,8	66,8	59,5	55,5	55,6
Kaasu	0,3	6,2	8,0	9,4	13,1	13,1	15,7
Tuotefaasin saanto (m%)							
Öljy	13,8	17,6	20,7	24,6	28,6	30,7	30,4
Vesi	85,9	77,7	73,4	68,8	62,0	58,2	58,5
Kaasu	44,3	48,7	49,9	50,5	53,4	55,1	55,2
Hiilen jakautuminen tuotteisiin							

Reaktio	Case 0	Case 1	Case 2	Case 3	Case 4	Case 5	Case 6
Öljy	29,6	35,1	41,9	50,4	59,5	64,8	65,8
Vesi	73,1	52,0	41,2	29,7	12,4	2,3	0,5
Kaasu	0	12,8	16,8	19,9	28,1	32,9	33,7

HDO-reaktiotuohteen (S4) komponenttikohtaiset massavirtaamat on esitetty kuvassa 17. puhtaiden aineiden kiehumispisteiden mukaisessa järjestyksessä. Bioöljyn sisältämät orgaaniset yhdisteet on merkitty kuvassa vihreällä värillä, kun taas tuotteeksi määritellyt yhdisteet keltaisella. Harmaa väri taas kuvastaa kevyitä tuotteita, jotka kiehuvat alle 22 °C lämpötilassa. Kuvasta voidaan huomata lähtöaineen määrän vähentyvän HDO-reaktion edetessä samalla, kun veden ja tuotteeksi määriteltujen painavampien sekä kevyempien yhdisteiden määrä kasvaa. Vedyn määrä tuotteessa pysyy reaktion edetessä lähes vakiona, ja sitä kuluu vain vähän verrattuna sen kokonaismäärään, joka selittyy vedyn suurella ylimäärällä syötössä. Kirjallisuuteen verrattuna vedyn kulutus vastaa siellä esitettyjä arvoja miedoissa HDO-olosuhteissa eli 5–15 mol/kg (märkä) (Elkasabi et al. 2014; Pucher et al. 2014). Korkeampien deoksygenointiasteiden tapauksessa vedyn kulutus asettuu suunnilleen samaan suuruusluokkaan eli 20–40 mol/kg (märkä) (Xu et al. 2013).

Tarkemmin yhdisteiden sekä alkuaineiden jakautuminen eri tuotefaasien kesken on esitetty seuraavissa kappaleissa yksi tuotevirta kerrallaan.



Kuva 17. HDO-reaktiotuotteen (S4) komponenttikohtaiset massavirtaamat.

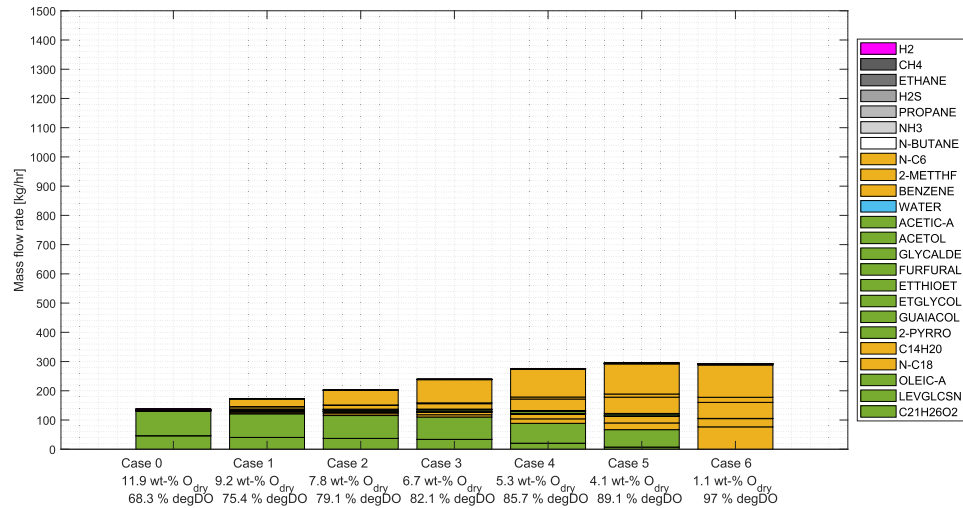
6.5.1 Öljytuote

Tarkastellaan öljymäisen tuotteen ominaisuuksia tarkemmin HDO-reaktion edetessä. Öljymäisen tuotteen komponenttikohtaiset massavirtaamat on esitetty kuvassa 18. Tässä vaiheessa öljymäisellä tuotteella viitataan virtaan, joka on erotuksen jälkeen muutettu huoneenlämpöiseksi normaaliin ilmanpaineeseen, siihen liuenneiden aineiden poistamiseksi, eli virtaan S7. Voidaan huomata, että öljytuote sisältää pääasiassa orgaanisia yhdisteitä, joista miedommissa HDO-olosuhteissa suurin osa on lähtöaineena käytettävän bioöljyn sisältämiä yhdisteitä. HDO-reaktion edetessä tuotekomponenttien osuus öljyssä kasvaa ja samalla öljyfaasin saanto kasvaa.

Veden osuus tuotteen öljyfaasissa on tulosten perusteella hyvin matala (1,1–0,2 m%) tarkastelluissa tapauksissa 1–6 ja veden pitoisuus öljyssä laskee nopeasti, kun valtaosa siitä päätyy vesituotteeseen. Kirjallisuudessa öljytuotteen vesipitoisuus vaihtelee merkittävästi eri lähteiden välillä. Myös kirjallisuudessa öljytuotteen vesipitoisuudeksi on esitetty 0–1,5 m%, joka vastaa nyt saatuja tuloksia. (Wildschut et al. 2009; Xu et al. 2013; Mukundan et al. 2020) Kuitenkin usein kirjallisuudessa miedoissa HDO-olosuhteissa öljytuotteen vesipitoisuus on usein hieman korkeampi (2,8–7,3 m%) (Schmitt et al. 2018; Benés et al. 2019; Shafaghat et al. 2019). Tämän perusteella voidaan olettaa mallin aliarvioivan jonkin verran veden kerääntymistä öljytuotteeseen mietojen HDO-olosuhteiden tapauksessa.

Miedoissa HDO-olosuhteissa massavirtauksen suuruus on hyvin pieni verrattuna kuvan 17 kokonaistuotevirtaaman orgaanisten komponenttien määrään. Tämä sama ilmiö voidaan nähdä myös tarkasteltaessa taulukon 7. öljyysaantoja ja tuotejakaumaa. Tämä selittyy sillä, että vesifaasiin päätyy huomattava määrä orgaanista ainesta, etenkin miedoissa HDO-olosuhteissa valitulla aineominaisuusmallilla ja valituilla simuloinnin olosuhteilla. Lisäksi hiilen pieni määrä öljyfaasissa selittyy tällä ilmiöllä. Kuitenkin deoksygenointiasteen suuruuteen vaikuttaa nimenomaan öljyfaasin orgaanisten komponenttien määrä, joka aiheuttaa epävarmuutta tämän mittarin käyttämiseen etenkin miedoissa olosuhteissa, kun suuri osa orgaanisesta aineksestä päätyy muualle kuin öljytuotteeseen. Deoksygenointiasteen kasvaessa myös kokonaismassavirtaaman suuruus kasvaa öljyvirtauksessa ja samalla suurempi osa tuotteen orgaanisesta aineksestä päätyy

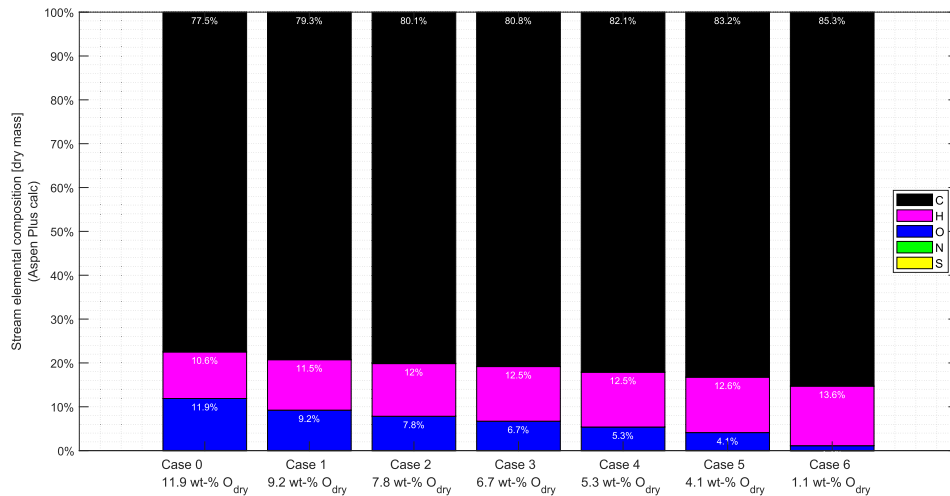
öljyfaasiin vesifaasiin sijaan. Kuitenkin myös suurempien deoksygenointiasteiden tapauksessa öljyn virtaussuhteen on todettu jäävän liian pieneksi kirjallisuuteen verrattuna ja hiiltä kerääntyminen öljyfaasiin on edelleen liian vähäistä. Tämä selittyy ainakin osittain kaasufaasiin päätyvistä kevyemmistä tuotekomponenteista, jota tarkastellaan myöhemmin osiossa 6.5.3.



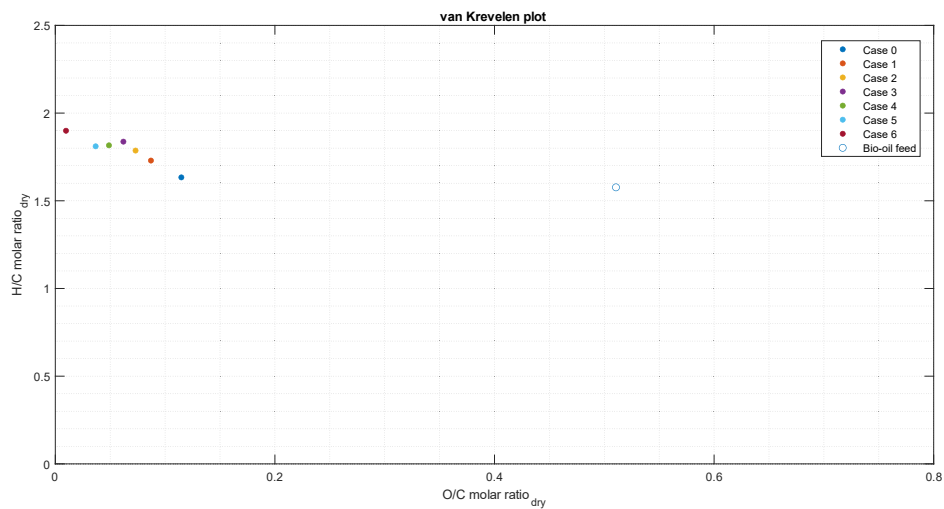
Kuva 18. Öljytuotteen (S7) komponenttikohtaiset massavirtaamat.

Toisen kaasu-neste-erotuksen kuivan öljytuotteen (S7) alkuainekoostumus on esitetty kuvassa 19. Öljytuotteen hapen määrä pienenee deoksygenointiasteen kasvaessa. Samalla öljyn happipitoisuuden vähentyessä, sen vety- ja hiilipitoisuus kasvavat. Kuitenkin voidaan huomata happipitoisuuden olevan hyvin matala jo tilanteissa, joissa HDO-reaktiota ei vielä tapahdu ollenkaan, tai niiden määrä on vähäinen. Tämä selittyy sillä, että öljytuotteen saanto on tällöin hyvin pieni ja suuri osa orgaanisista yhdisteistä päätyy vesifaasiin, kuten osiossa 6.5.2 on esitetty. Tämä vaikuttaa tulosten käsittelyyn merkittävästi laskennallisen HDO-arvon sekä tuotekokeman kautta. Alkuaineiden suhteita voidaan tarkastella tarkemmin kuvassa 20. esitetyn van Krevelen-kuvaajan avulla. Kirjallisuuteen verrattuna bioöljyn öljytuotteen molaarinen H/C-suhte on jonkin verran suurempi, kun kirjallisuudessa öljytuotteen H/C-suhteen arvoksi on esitetty noin 1–1,45. Kuitenkin kirjallisuudessa ilmoitettu öljytuotteen O/C-suhte on suunnilleen samaa suuruusluokkaa simuloinnin tulosten kanssa. (Wildschut et al. 2009; Xu et al. 2013; Pucher et al. 2014) Taulukossa 7 tarkasteltu hiilen jakautuminen tuotefaasien välillä selittää nämä tulokset, mutta lisäksi mallinnetun öljytuotteen korkeaan molaariseen H/C-

suhteeseen voi vaikuttaa muun muassa todellisen bioöljyn suurempi aromaattisuus ja kaksoissidosten määrä valittuihin mallikomponentteihin verrattuna.

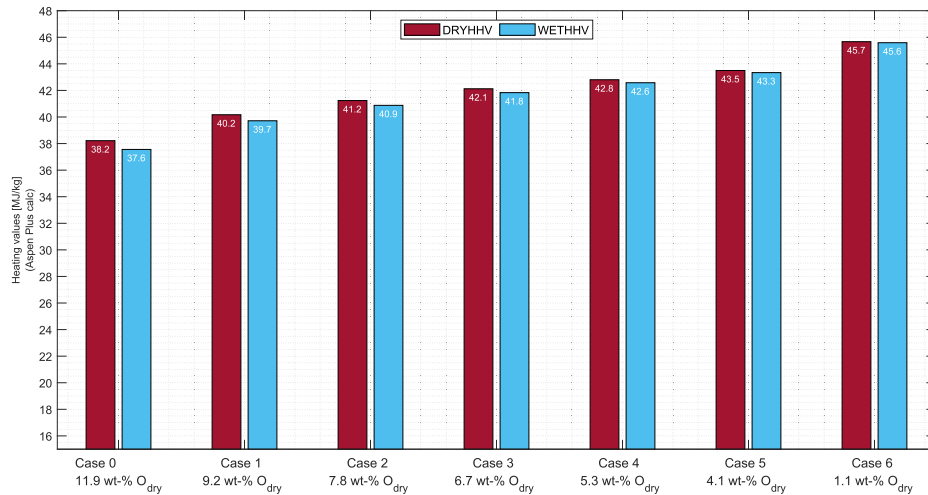


Kuva 19. Öljytuotteen (S7) alkuainekoostumus.



Kuva 20. Öljytuotteen (S7) van Krevelen-kuvaaja.

Ylemmät lämpöarvot kuivalle ja vesipitoiselle bioöljylle on esitetty kuvassa 21. Kirjallisuuteen verrattuna vesipitoisen bioöljyn lämpöarvot vastaavat hyvin kirjallisuudessa ilmoitettuja arvoja kaikissa tarkastelluissa tapauksissa (Wildschut et al. 2009; de Miguel Mercader et al. 2011; Xu et al. 2013; Mukundan et al. 2020).



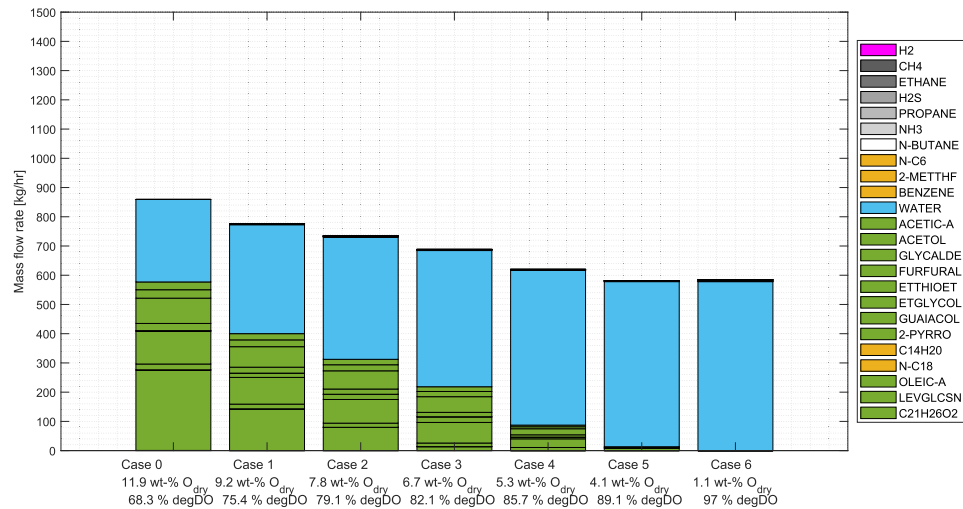
Kuva 21. Öljytuotteen (S7) lämpöarvot.

6.5.2 Vesituote

Toisen nestemäisen tuotevirran (AQ-PROD) eli vesifaasin koostumus on esitetty kuvassa 22. Voidaan huomata, että etenkin miedoissa HDO-olosuhteissa vesifaasiin päätyy merkittäviä määriä orgaanisia komponentteja ja vesipitoisuus jää suhteellisen matalaksi. Kirjallisuudesta löytyy jonkin verran viitteitä siitä, että vesifaasiin päätyy jonkin verran bioöljyn sisältämiä orgaanisia yhdisteitä miedoissa HDO-olosuhteissa. Kuitenkin kirjallisuusviitteisiin nojaten voidaan olettaa, että malli yliarvioi jonkin verran orgaanisten komponenttien päätymistä vesifaasiin, kun kirjallisuudessa miedoissa HDO-olosuhteissa vesituotteen vesipitoisuudeksi on ilmoitettu noin 67–92 m%. (Wildschut et al. 2009; Schmitt et al. 2018; Benés et al. 2019; Mukundan et al. 2020)

Orgaanisten yhdisteiden päätyminen vesifaasiin selittää myös osiossa 6.5 havaitut vesifaasin korkean saannon ja virtaussuhteen. Myös suuri hiilen määrä vesifaasissa näissä tapauksissa selittyy tällä ilmiöllä. Orgaanisten komponenttien päätyminen vesifaasiin selittää osaltaan öljyfaasin matalan saannon ja kuvassa 18 havaitut matalat kokonaismassavirtaukset öljyfaasin tapauksessa miedoissa HDO-olosuhteissa. Kuitenkin HDO-reaktion edetessä orgaanisten yhdisteiden määrä vesifaasissa vähenee ja ankarissa HDO-olosuhteissa vesifaasi koostuu lähes ainoastaan vedestä. Tällöin myös hiilen kerääntyminen vesifaasiin vastaa paremmin kirjallisuudessa esitettyjä arvoja. Kuitenkin vesituotteen virtaussuhde on edelleen jonkin verran korkeampi verrattuna kirjallisuudessa

esitettyihin arvoihin. On kuitenkin huomioitava, että myös syötön vesipitoisuudella on merkitystä vesituotteen virtaussuhteisiin ja saantoon.



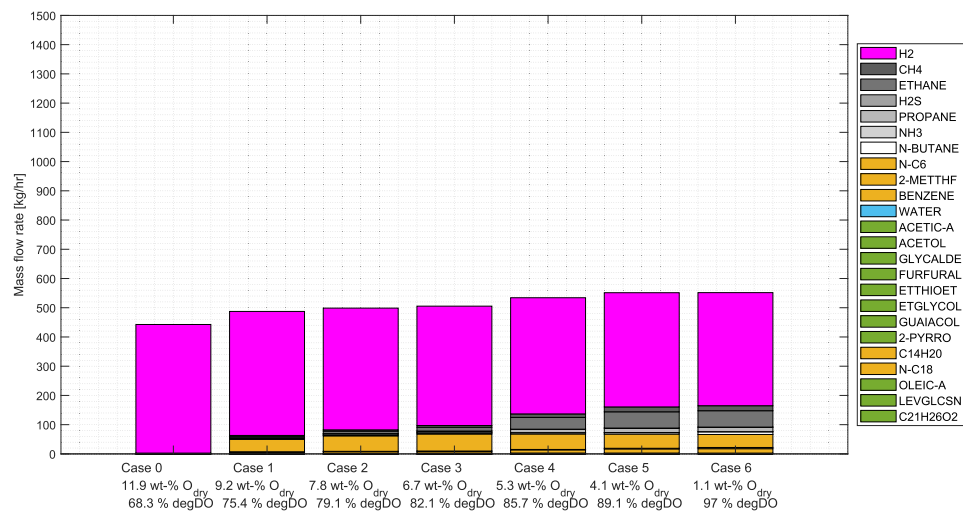
Kuva 22. Vesituotteen (AQ-PROD) komponenttikohtaiset massavirtaamat.

6.5.3 Kaasumainen tuote

HDO-reaktion kaasumaisen tuotteen (VAP-PROD) komponenttikohtaiset massavirtaamat on esitetty kuvassa 23. Suurin osa HDO-prosessissa syntyvästä kaasusta on vetykaasua, jota syötetään prosessiin ylimäärin. Kuitenkin heti ensimmäisten HDO-reaktioiden tapahtuessa, voidaan kaasussa havaita myös kevyitä ja keskiraskaita tuotekomponentteja. Tämä selittää myös osiossa 6.5 tehdyn havainnon hiilen kertymisestä kaasufaasiin, vaikka miedoissa olosuhteissa kaasutuotteen virtaussuhde verrattuna muihin tuotteisiin onkin linjassa kirjallisuusarvojen kanssa. Kaasufaasin suuri saanto kirjallisuusarvoihin verrattuna selittyy syötön suurella vety-ylimäärällä, joka päättyy kaasutuotteeseen. HDO-reaktion edetessä tuotekomponenttien määrä kaasufaasissa kasvaa, joka selittää suuremman kaasufaasin virtaussuhteen kirjallisuusarvoihin verrattuna ja suhteellisen suuren hiilipitoisuuden.

Metaani on selvästi yleisin hiilivety HDO-reaktion kaasutuotteessa. Seuraavaksi eniten kaasufaasi sisältää kaksi hiiltä sisältäviä, mutta vain hyvin vähän raskaampia hiilivetyjä ja jotka nekin sisältävät useimmiten korkeintaan kolme tai neljä hiiliatomia. Kuitenkin kaasufaasin koostumus vaihtelee voimakkaasti kirjallisuuslähteestä riippuen, joten tarkempaa arvioita hiilivetyjen määrälle on vaikea asettaa (Wildschut et al. 2009; Schmitt

et al. 2018; Ly et al. 2019; Mukundan et al. 2020). Kuvassa 23 voidaan huomata C₆-yhdisteiden määrän kaasufaasissa olevan suhteellisen korkea, miedoilla HDO-asteilla jopa suurempi kuin etaanin ja metaanin osuus kaasussa. HDO:n ankaruuden kasvaessa C₆-yhdisteiden määrä pysyy kuitenkin suunnilleen samana, kun taas etaanin määrä kasvaa merkittävästi. Tämän perusteella C₆-hiilivetyjen määrä kaasufaasissa on selvästi liian suuri. Kirjallisuudessa on kuitenkin viitteitä siihen, että hiiliyhdisteiden kertymiseen kaasufaasiin voi mahdollisesti vaikuttaa suuri vedyn ylimäärä syötössä bioöljyä kohden (French et al. 2010).



Kuva 23. Kaasutuotteen (VAP-PROD) komponenttikohtaiset massavirtaamat.

6.5.4 Yhteenveto

Tuloksia tarkastellessa huomataan deoksygenointiasteen saavuttavan hyvin korkeita arvoja siitä huolimatta, ettei HDO-reaktioita vielä tapahdu. Tästä johtuen deoksygenointiaste ei ole kovinkaan hyvä suorituskyky mittari kuvaamaan todellista hapen poistumista orgaanisista yhdisteistä tilanteissa, joissa HDO-reaktioiden todellinen eteneminen ei ole vielä suurta. Vedyn kulutus kuitenkin vastaa suunnilleen kirjallisuudessa esitettyjä arvoja kaikissa käsitellyissä tapauksissa. Öljytuotteen molaarinen O/C suhde vastaa kirjallisuutta, kun taas molaarinen H/C-suhde on kirjallisuutta suurempi. Tämä selittyy mahdollisesti hiilen jakautumisella tuotefaasien kesken sekä mallikomponenteista rakennetun bioöljyn erilaisella aromaattisuudella ja kaksoissidosten määrällä todelliseen bioöljyyn verrattuna.

Öljytuotteen virtaussuhde ja saanto ovat merkittävästi kirjallisuudessa esitettyjä arvoja pienemmät ja vesituotteen määrä on taas merkittävästi liian suuri. Samoin hiilen määrä öljyfaasissa on kirjallisuutta pienempi. Tämä selittyy sillä, että suuri osa bioöljyn orgaanisista komponenteista päätyy vesituotteeseen orgaanisen tuotteen sijaan mietojen HDO-olosuhteiden tapauksessa. Tällöin vesituotteeseen päätyvän hiilen määrä on liian suuri ja veden osuus vesituotteessa kirjallisuutta pienempi. Suuremmilla deoksygenointiasteilla hiilen määrä vesituotteessa vastaa hyvin kirjallisuusarvoja. Myös öljytuotteen vesipitoisuus on kirjallisuudessa esitettyjä arvoja matalampi miedoissa HDO-olosuhteissa, kun taas ankarammissa olosuhteissa arvot vastaavat hyvin kirjallisuutta.

Kaasutuotteen virtaussuhde vastaa kirjallisuudessa esitettyjä arvoja. Kaasutuotteen saanto taas on jonkin verran kirjallisuudessa esitettyjä arvoja suurempi. Dekarboksylointi- ja dekarbonylointireaktiot ovat tässä tilanteessa jätetty tarkastelun ulkopuolelle, joten suuri kaasumäärä selittyy kevyiden orgaanisten komponenttien kerääntymisellä kaasutuotteeseen. Tämä näkyy myös hiilen suurena määränä kaasufaasissa kaikissa käsitellyissä tapauksissa. Vedyn suuri ylimäärä syötössä nostaa laskennallista kaasutuotteen saantoa, kun myös vedyn massaosuus kaasussa otetaan laskuissa huomioon. Vedyn ylimäärällä on kuitenkin mahdollisesti vaikutus orgaanisten komponenttien kerääntymiseen kaasutuotteeseen (French et al. 2010).

6.6 SRK-aineominaisuusmallin vaikutus ensimmäisessä kaasu-neste-erotuksessa

Aineominaisuusmallin valinta ei ole aina yksiselitteinen ja nyt mallinnetussa tilanteessa ensimmäisessä kaasu-neste-erotuksessa käytettävät korkeat paineet voisivat ohjata myös käyttämään Soave-Redlich-Kwong-tilanyhtälömallia (SRK). Tarkastellaan, kuinka SRK-aineominaisuusmallin valinta ensimmäisessä kaasu-neste-erotuksessa vaikuttaa simuloinnin tuloksiin verrattuna osiossa 6.5 esitettyyn tapaukseen, jossa käytetään UNIQU-RK-aineominaisuusmallia. Tuloksien massapohjaiset virtaussuhteet, saannot ja hiilen jakautuminen eri tuotefaasien kesken on esitetty taulukossa 8. Muutos ei vaikuta reaktoriin, joten vedyn kulutus pysyy muutoksen jälkeen samana. Kuitenkin deoksygenointiaste laskee edelliseen tapaukseen verrattuna, kun öljytuotteen happipitoisuus kasvaa bioöljyn orgaanisten komponenttien liuetessa siihen vesifaasin sijaan.

Taulukko 8. Tuotefaasien virtaussuhteet, saannot ja hiilen jakautuminen niiden välillä. SRK-aineominaisuusmalli ensimmäisessä kaasuneste-erotuksessa (45 °C, 175 bar)

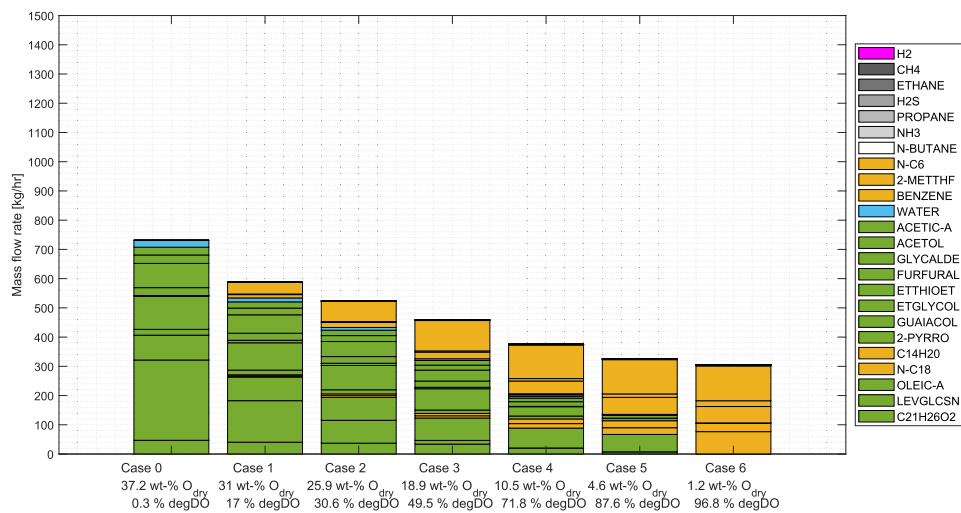
Reaktio	Case 0	Case 1	Case 2	Case 3	Case 4	Case 5	Case 6
DOD (%)	0,3	17,0	30,6	49,5	71,8	87,6	96,8
Vedyn kulutus (mol/kg)	0	7,6	11,4	15,4	20,8	24,1	26,0
Tuotteen virtaussuhde (m%)							
Öljy	73,1	58,3	51,8	45,3	37,1	32,3	30,5
Vesi	26,6	37,1	42,5	48,1	52,1	54,0	54,9
Kaasu	0,3	4,6	5,7	6,5	10,8	13,8	14,6
Tuotefaasin saanto (m%)							
Öljy	73,1	59,2	53,1	46,8	38,7	33,9	32,2
Vesi	26,6	37,7	43,5	49,6	54,3	56,6	57,8
Kaasu	44,3	47,1	47,5	47,6	51,0	53,5	54,0
Hiilen jakautuminen tuotteisiin							
Öljy	99,4	89,3	86,1	83,2	75,8	70,6	69,3
Vesi	0,5	1,6	2,5	3,5	1,6	0,2	0
Kaasu	0,1	9,2	11,5	13,3	22,6	29,2	30,7

6.6.1 Öljytuote

Öljytuotteen (S7) komponenttikohtaiset massavirtaamat on esitetty kuvassa 24, josta voidaan huomata, että SRK-mallin käyttäminen ensimmäisessä kaasuneste-erotuksessa saa aikaan sen, että bioöljyn orgaaniset komponentit päätyvät tässä tapauksessa öljyfaasiin vesituotteen sijasta. Tämä näkyy myös öljyfaasin saannossa ja virtaussuhteessa, etenkin pienillä deoksygenointiasteilla, jotka molemmat ovat miedoissa HDO-olosuhteissa huomattavasti suuremmat kuin osiossa 6.5 esitetystä tapauksesta, jossa ensimmäisessä kaasuneste-erotuksessa käytettiin UNIQ-RK-mallia. Tällöin

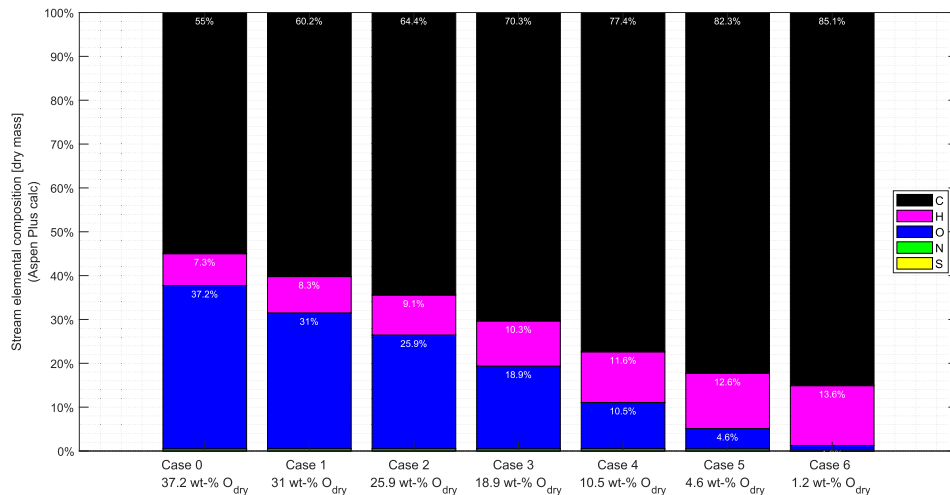
kirjallisuudessa öljytuotteen virtaussuhteeksi on ilmoitettu noin 40 m%, joka on merkittävästi pienempi kuin tuloksissa saatu arvo (Wildschut et al. 2009; Xu et al. 2013). Myös saannon arvo on merkittävästi suurempi kuin kirjallisuudessa ilmoitettu 20–40 m% (märkä) (Mukundan et al. 2020). Voidaan nähdä viitteitä siitä, että malli yliarvioi öljytuotteeseen päätyvien orgaanisten komponenttien määrän matalilla deoksygenointiasteilla. Myös ankarammissa olosuhteissa öljytuotteen tuotevirtauksen arvot kasvavat hieman edelliseen tapaukseen verrattuna. Virtaussuhteiden tulokset ovat lähellä myös kirjallisuudessa esitettyjä arvoja 35–40 m%, mutta kirjallisuudessa esitetyistä suuremmista öljysaannoista jäädyään kauas (Wildschut et al. 2009; Xu et al. 2013). Miedoissa olosuhteissa saantoa kasvattaa kuvassa 24 nähtävä orgaanisten komponenttien korkea liukoisuus öljytuotteeseen, josta syystä saanto ja virtaussuhteet kasvavat etenkin näissä olosuhteissa verrattuna edelliseen tapaukseen, jossa merkittävä osa orgaanisista komponenteista liukenee vesifaasiin.

Kuitenkin samalla myös veden osuus öljytuotteessa (2,3–0,4 m%) tapauksissa 1–6 kasvaa jonkin verran osiossa 6.5.1 esitettyihin tuloksiin verrattuna erityisesti mietojen HDO-olosuhteiden tapauksessa. Nyt veden pitoisuus öljytuotteessa vastaa paremmin kirjallisuudessa esitettyjä arvoja myös miedoissa HDO-olosuhteissa (Schmitt et al. 2018; Benés et al. 2019; Shafaghat et al. 2019).

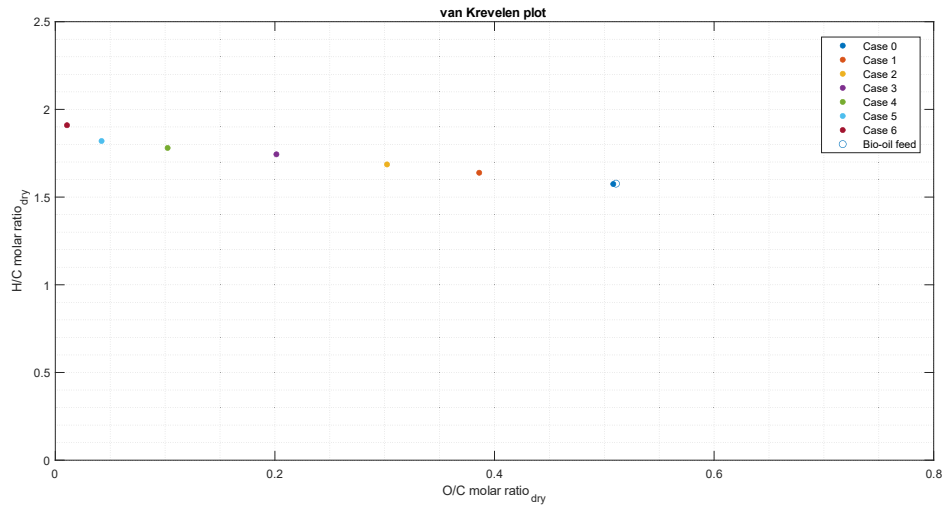


Kuva 24. Öljytuotteen (S7) komponenttikohtaiset massavirtaamat. SRK-aineominaisuusmalli ensimmäisessä kaasu-neste-erotuksessa (45 °C, 175 bar)

Kun öljytuotteen virtaussuhde ja saanto kasvavat merkittävästi erityisesti mietojen HDO-olosuhteiden tapauksessa, päätyy myös huomattavasti suurempi määrä hiiltä öljytuotteeseen osiossa 6.5 esitettyyn tapaukseen verrattuna. Miedoissa HDO-olosuhteissa öljytuotteeseen päätyvän hiilen määrä ylittää kirjallisuudessa esitetyn 80 m% alarajan, mutta ankarammissa olosuhteissa öljytuotteeseen päätyvän hiilen osuus laskee samaan tapaan saannon ja virtaussuhteiden kanssa (Wildschut et al. 2009; de Miguel Mercader et al. 2011; Benés et al. 2019; Chen et al. 2021). Tuloksia tarkastellessa on myös huomioitava, että orgaanisten komponenttien päätyessä öljytuotteeseen vesituotteen sijaan, muuttuvat myös deoksygenointiasteiden arvot merkittävästi etenkin miedoissa HDO-olosuhteissa. Tämä huomataan myös kuvassa 25 esitetystä öljytuotteen alkuainepitoisuudessa sekä kuvassa 26 esitetystä van Krevelen-kuvaajassa. Öljytuotteen molaarinen O/C-suhde kasvaa merkittävästi kaikissa käsitellyissä tapauksissa edelliseen tapaukseen verrattuna, mutta arvot vastaavat kirjallisuusarvoja kyseisillä deoksygenointiasteilla. Öljytuotteen molaarisessa H/C suhteessa ei tapahdu muutoksia, ja se on edelleen merkittävästi kirjallisuusarvoja suurempi kaikissa tarkastelluissa tapauksissa. (Wildschut et al. 2009; Xu et al. 2013; Pucher et al. 2014) Kaikista pienimpien deoksygenointiasteiden tapauksessa kirjallisuudesta ei löytynyt vertailukelpoista tietoa bioöljyn van Krevelen kuvaajalle.

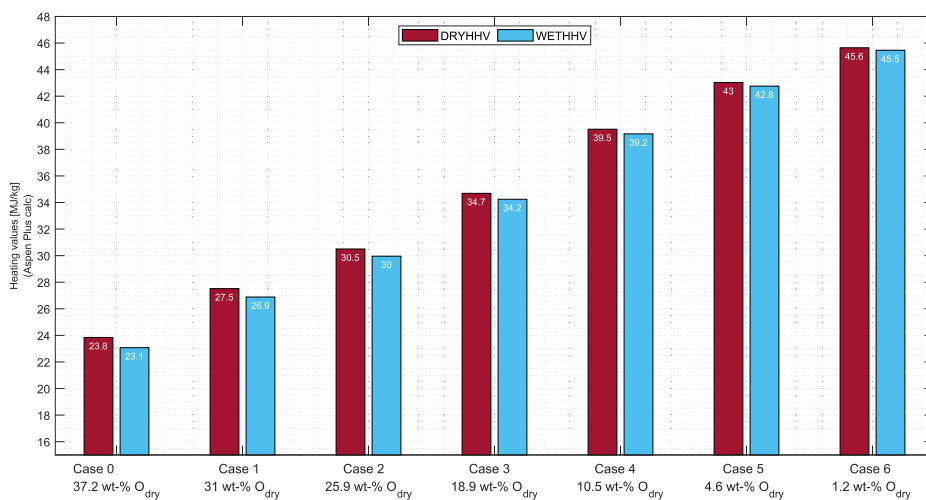


Kuva 25. Öljytuotteen (S7) alkuainepitoisuus. SRK-aineominaisuusmalli ensimmäisessä kaasu-neste-erotuksessa (45 °C, 175 bar)



Kuva 26. Öljytuotteen (S7) van Krevelen-kuvaaja. SRK-aineominaisuusmalli ensimmäisessä kaasu-neste-erotuksessa (45 °C, 175 bar)

Kuvassa 27 esitetyt kuivat ja märät lämpöarvot kasvavat merkittävästi miedommissa HDO-olosuhteissa edelliseen tapaukseen verrattuna ja myös korkeampien deoksygenointiasteiden tapauksessa lämpöarvot kasvavat hieman. Tulokset vastaavat hyvin kirjallisuudessa esitettyjä tuloksia tapauksissa 4–6 (Wildschut et al. 2009; de Miguel Mercader et al. 2011; Xu et al. 2013; Mukundan et al. 2020). Tätä pienempien deoksygenointiasteiden tapauksissa kirjallisuudesta ei löydy vertailtavia tuloksia.

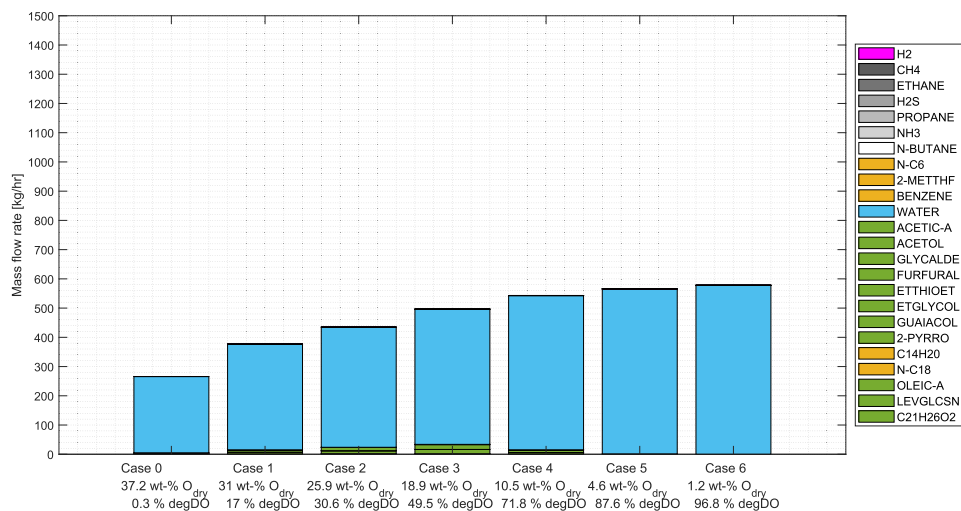


Kuva 27. Öljytuotteen (S7) lämpöarvot. SRK-aineominaisuusmalli ensimmäisessä kaasu-neste-erotuksessa (45 °C, 175 bar)

6.6.2 Vesituote

Komponenttien määrä vesifaasissa on esitetty kuvassa 28, josta voidaan nähdä vesituotteeseen liuenneiden orgaanisten komponenttien määrän todella pieni UNIQ-RK-ominaisuusmenetelmää käyttävään malliin verrattuna. Taulukkoa 8 tarkastellessa voidaan huomata, että vesituotteen virtaussuhde ja saanto laskevat merkittävästi etenkin mietojen HDO-olosuhteiden tapauksessa. Tämä näkyy myös siinä, että hiiltä päätyy vesifaasiin ainoastaan todella pieni määrä, joka on merkittävä muutos osiossa 6.5 käsiteltyyn tapaukseen verrattuna.

Kirjallisuuteen verrattuna veden virtaussuhde vastaa kirjallisuudessa esitettyjä arvoja 30–42 m% miedoissa HDO-olosuhteissa. Kuitenkin korkeammilla deoksygenointiasteilla veden virtaussuhteen arvo nousee suhteellisen korkeaksi, kun kirjallisuudessa sen arvoksi on ilmoitettu 35–40 m%. (Wildschut et al. 2009; Xu et al. 2013) Vesituotteen saannoksi on ilmoitettu kirjallisuudessa 20–25 m% (märkä) miedoissa HDO-olosuhteissa, joka on huomattavasti matalampi nyt saatuihin tuloksiin verrattuna (Mukundan et al. 2020). Myös vesituotteen vesipitoisuus on merkittävästi korkeampi kuin kirjallisuudessa esitetty 67–92 m% miedoissa HDO-olosuhteissa. (Wildschut et al. 2009; Schmitt et al. 2018; Benés et al. 2019; Mukundan et al. 2020), joka tukee päätelmää, että malli yliarvioi jonkin verran orgaanisen aineksen päätymistä öljytuotteeseen. Myös kirjallisuudessa vesituotteeseen päätyvän hiilen osuudeksi on ilmoitettu 4–15 m% (Wildschut et al. 2009; de Miguel Mercader et al. 2011; Benés et al. 2019) viittaa siihen, että tässä tapauksessa vesituotteeseen päätyvien orgaanisten komponenttien määrä on liian pieni.

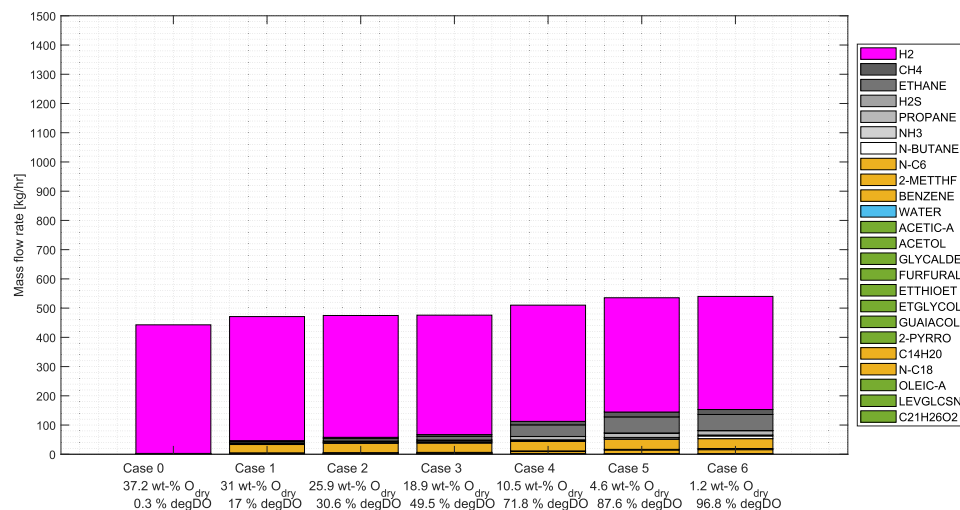


Kuva 28. Vesituotteen (AQ-PROD) komponenttikohtaiset massavirtaamat. SRK-aineominaisuusmalli ensimmäisessä kaasu-neste-erotuksessa (45 °C, 175 bar)

6.6.3 Kaasumainen tuote

Kaasutuotteen virtaussuhde laskee hieman verrattuna osiossa 6.5 esitettyyn tapaukseen ja kirjallisuuteen verrattuna virtaussuhde vastaa hyvin kirjallisuudessa esitettyjä arvoja 5–14 m% (Wildschut et al. 2009; Xu et al. 2013). Myös kaasutuotteen saanto laskee hieman edelliseen tapaukseen verrattuna, mutta kirjallisuuteen verrattuna kaasutuotteen saanto on hyvin korkea, kun siellä sen arvoksi on ilmoitettu noin 17–27 m% (märkä) (Mukundan et al. 2020). Saantoon on kuitenkin laskettu mukaan myös kaasutuotteen vedyn määrä, jota on käytössä suuri ylimäärä.

Myös hiiltä päätyy jonkin verran vähemmän kaasutuotteeseen edelliseen tapaukseen verrattuna ja kirjallisuuteen verrattuna kaasutuotteeseen päätyvän hiilen osuus on hyvin korkea ankarilla HDO-asteilla, kun sen pitäisi pysyä keskimäärin alle 10 m%. Miedoissa HDO-olosuhteissa hiilen jakautuminen kaasutuotteeseen vastaa hyvin kirjallisuudessa esitettyjä arvoja. (Wildschut et al. 2009; de Miguel Mercader et al. 2011; Benés et al. 2019; Chen et al. 2021) Tarkastelemalla kuvassa 29 esitettyjä kaasutuotteen komponenttikohtaisia massavirtaamia, havaitaan kaasutuotteen C₆-yhdisteiden pitoisuuden olevan pienempi osiossa 6.5.3 esitettyyn tapaukseen verrattuna. Kuitenkin C₆-yhdisteiden pitoisuus kaasutuotteessa on edelleen merkittävästi kirjallisuudessa esitettyjä arvoja korkeampi. (Wildschut et al. 2009; Schmitt et al. 2018; Ly et al. 2019; Mukundan et al. 2020)



Kuva 29. Kaasutuotteen (VAP-PROD) komponenttikohtaiset massavirtaamat. SRK-aineominaisuusmalli ensimmäisessä kaasu-neste-erotuksessa (45 °C, 175 bar)

6.6.4 Yhteenveto

Öllyfaasin saanto ja virtaussuhde kasvavat merkittävästi erityisesti mietojen HDO-olosuhteiden tapauksessa osiossa 6.5 esitettyyn tapaukseen verrattuna samaan aikaan, kun vesi- ja kaasutuotteiden saanto ja virtaussuhde laskevat. Tällöin myös hiilen määrä öljytuotteessa kasvaa ja jakaantuu enemmän kirjallisuuden osoittamalla tavalla edelliseen tapaukseen verrattuna. Kuitenkin öljytuotteen määrä miedoissa HDO-olosuhteissa on liian suuri kirjallisuuslähteisiin verrattuna. Tällöin vesituotteen määrä on jonkin verran pienempi kirjallisuuteen verrattuna. Myös öljytuotteen sisältämän veden määrä on jonkin verran matalampi edelliseen tapaukseen verrattuna, joka vastaa paremmin kirjallisuudessa esitettyjä arvoja. Vesituotteen vesipitoisuus miedoissa HDO-olosuhteissa on taas kirjallisuusarvoihin verrattuna korkea, joka tukee päätelmää, että malli yliarvioi jonkin verran orgaanisen aineksen päätymistä öljytuotteeseen.

Ankarissa HDO-olosuhteissa öljy- ja vesituotteiden virtaussuhteet ja saannot kasvavat hieman ja vastaavat suhteellisen hyvin kirjallisuudessa esitettyjä arvoja. Myös veden pitoisuus öljyfaasissa vastaa kirjallisuutta. Kaasutuotetta taas muodostuu jonkin verran enemmän kuin kirjallisuudessa on osoitettu kaikissa käsitellyissä olosuhteissa. Kaasutuotteen virtaussuhde vastaa suunnilleen kirjallisuusarvoja ja sen saannon suuri määrä selittyy ainakin osittain suurella vedyn määrällä kaasutuotteessa, jota ei huomioida virtaussuhteiden tapauksessa. Kaasutuotteeseen päätyvän hiilen määrä on pienempi kuin edellisessä osiossa esitettyssä tapauksessa, mutta määrä on kuitenkin edelleen liian suuri. Tämä selittyy kevyiden orgaanisten komponenttien kulkeutumisella siihen. Erityisesti C₆-hiilivetyjen pitoisuus kaasussa on merkittävästi kirjallisuusarvoja suurempi.

Öljytuotteen molaarisessa H/C-suhteessa ei tapahdu merkittäviä muutoksia edelliseen tapaukseen verrattuna ja sen arvo on edelleen kirjallisuusarvoja suurempi kaikissa tarkastelluissa tapauksissa. Öljytuotteen molaarinen O/C-suhde taas kasvaa edelliseen tapaukseen verrattuna ja vastaavat hyvin kirjallisuudessa esitettyjä arvoja. Samoin öljytuotteen lämpöarvot vastaavat kirjallisuusarvoja, vaikka kasvavatkin merkittävästi edelliseen tapaukseen verrattuna.

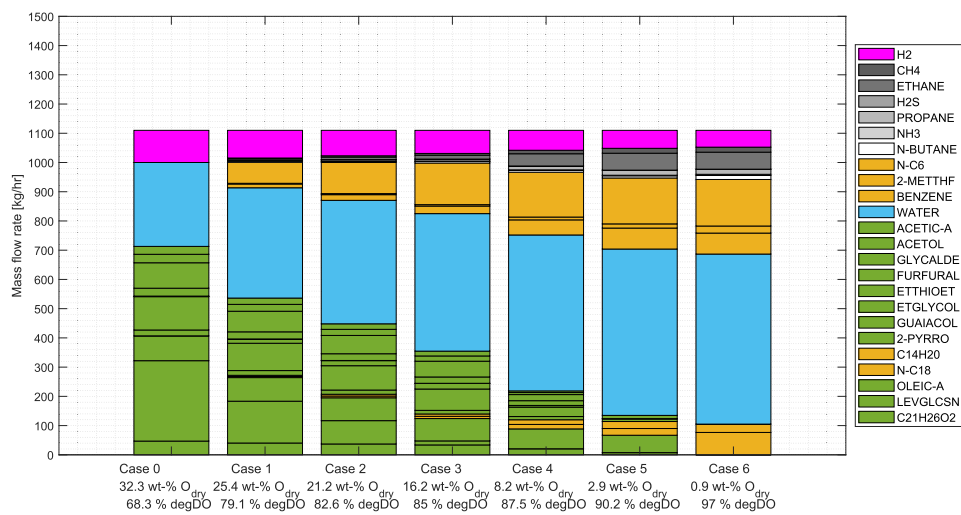
SRK-mallin voidaan nähdä kuvaavan systeemiä suhteellisen hyvin ankarien HDO-olosuhteiden tapauksessa. Kuitenkin miedoissa olosuhteissa malli aliarvioi orgaanisen aineksen liukenemista vesipitoiseen nestevirtaan. Tästä syystä valitaan käytettäväksi UNIQ-RK-aineominaisuusmalli ensimmäisessä kaasu-neste-erotuksessa tulevissa osioissa.

7 KAASUJEN MUODOSTUS

7.1 Vedyn ylimäärän muutos

Osiossa 6.5.3 nähtiin viitteitä siitä, että kokeellisten tulosten C₆-hiilivetyjen määrä kaasufaasissa on kirjallisuuteen verrattuna suuri. Kirjallisuudessa on kuitenkin havaittu, että vedyn ylimäärän pienentäminen voisi parantaa C₆-hiilivetyjen ajautumista öljytuotteeseen, kaasutuotteen sijaan. (French et al. 2010) Muutoksella vedyn syöttömäärässä voisi olla mahdollisesti myös öljytuotteen saantoa kasvattava vaikutus, joka jäi osiassa 6.5 suoritetuissa kokeissa matalaksi. Tämän perusteella suoritetaan koe, jossa vetykaasun mooliperusteista suhdetta märkää bioöljysyöttöä kohden pienennetään neljäsosaan edellisestä (10:1 → 2,5:1).

Reaktorin ulostulon (S4) komponenttikohtaiset massavirtaamat on esitetty kuvassa 30, josta nähdään, ettei vedyn määrän pienentäminen vaikuta reaktiossa syntyvien yhdisteiden osuuksiin. Muutos ei myöskään vaikuta vedyn kulutukseen. Tuotefaasien virtaussuhteet, saannot ja hiilen jakautuminen tuotteiden välillä on esitetty taulukossa 9.



Kuva 30. HDO-reaktiotuotteen (S4) komponenttikohtaiset massavirtaamat. Pienempi vetykaasun mooliperusteinen suhde märkää bioöljysyöttöä kohden (2,5:1)

Taulukko 9. Tuotefaasien virtaussuhteet, saannot ja hiilen jakautuminen niiden välillä. Pienempi vetykaasun mooliperusteinen suhde merkkää bioöljyisyyttä kohden (2,5:1).

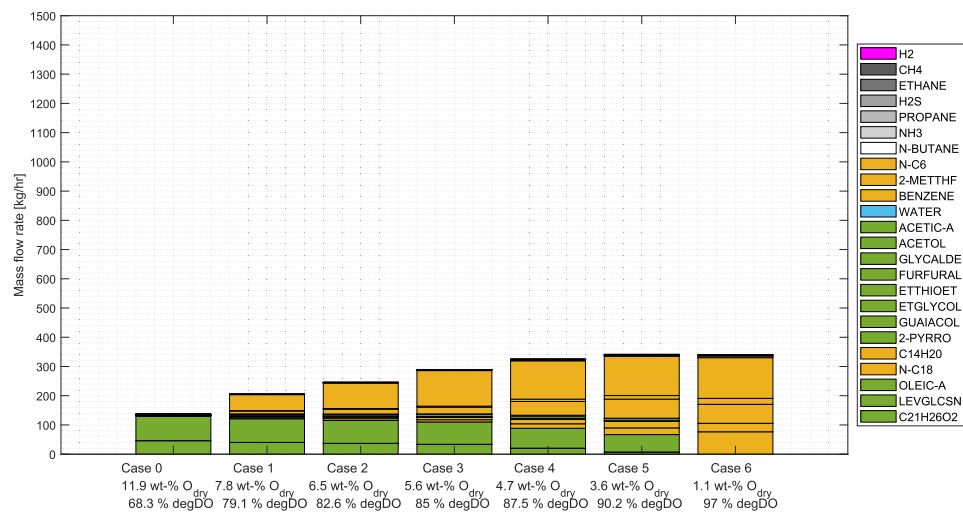
Reaktio	Case 0	Case 1	Case 2	Case 3	Case 4	Case 5	Case 6
DOD (%)	68,3	79,1	82,6	85,0	87,5	90,2	97,0
Vedyn kulutus (mol/kg)	0	7,6	11,4	15,4	20,8	24,1	26,0
Tuotteen virtaussuhde (m%)							
Öljy	13,8	20,7	24,9	29,4	33,9	36,3	36,1
Vesi	86,1	76,8	72,0	67,0	59,7	55,6	55,7
Kaasu	0,1	2,5	3,1	3,6	6,5	8,1	8,2
Tuotefaasin saanto (m%)							
Öljy	13,8	21,1	25,5	30,4	35,4	38,2	38,1
Vesi	86,1	78,0	73,7	69,1	62,2	58,4	58,7
Kaasu	11,1	11,9	11,8	11,5	13,4	14,5	14,3
Hiilen jakautuminen tuotteisiin							
Öljy	26,9	42,7	52,3	62,8	74,0	80,7	82,1
Vesi	73,1	52,1	41,3	29,7	12,4	2,2	0,5
Kaasu	0	5,2	6,4	7,5	13,7	17,1	17,5

7.1.1 Öljytuote

Taulukkoa 9 tarkastellessa, öljyn saannon voidaan huomata kasvavan merkittävästi osiossa 6.5 esitettyyn tapaukseen verrattuna. Kuitenkin saanto jää edelleen hieman matalaksi, kun kirjallisuudessa öljysaannoksi on miedommassa HDO-olosuhteissa ilmoitettu 20–40 m% (märkä) (Mukundan et al. 2020). Myös öljytuotteen virtaussuhde kasvaa verrattuna edellisiin tuloksiin. Kuitenkin kirjallisuuteen verrattuna pienemmällä deoksygenointiasteilla öljytuotteen virtaussuhteen arvo jää edelleen liian pieneksi, kun kirjallisuudessa sen suuruudeksi on ilmoitettu noin 40 m%. Mahdollinen selitys tälle on

bioöljyn orgaanisen aineksen suuri määrä vesituotteessa. Ankarammissa HDO-olosuhteissa öljytuotteen virtaussuhde vastaa paremmin kirjallisuudessa ilmoitettua 35–40 m%. (Wildschut et al. 2009; Xu et al. 2013) Myös kuvassa 31 esitettyjen öljytuotteen komponenttikohtaisten massavirtaamien perusteella voidaan huomata öljytuotteiden massavirtausten kasvavan osiossa 6.5.1 esitettyyn verrattuna kaikissa käsitellyissä tapauksissa, kun C₆-yhdisteitä ajautuu enemmän öljytuotteeseen kaasutuotteen sijaan.

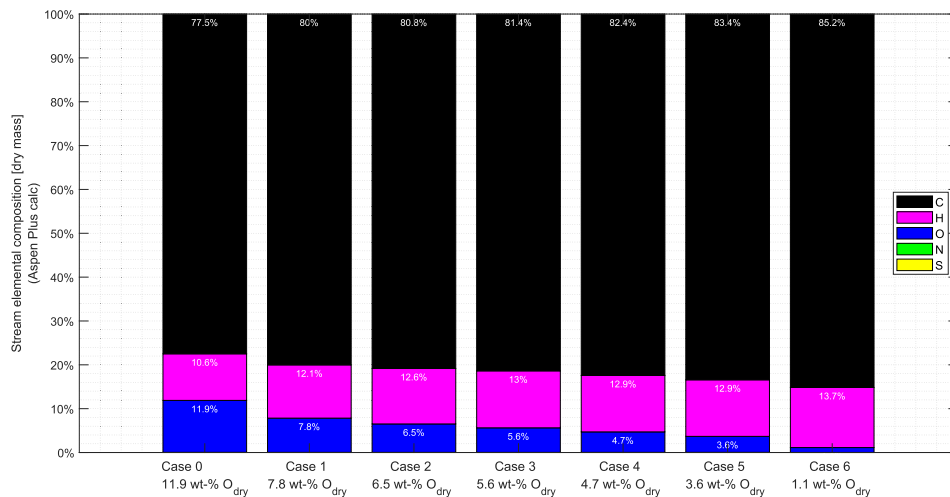
Veden määrä öljytuotteessa (0,8–0,2 m%) laskee jonkin verran erityisesti mietojen HDO-asteiden tapauksessa, ja on edelleen hyvin matala kaikissa tapauksissa 1–6. Edelleen vesipitoisuus on jonkin verran kirjallisuutta matalampi miedoissa HDO-olosuhteissa, kun taas ankarissa olosuhteissa tulokset vastaavat hyvin kirjallisuudessa esitettyjä arvoja. (Wildschut et al. 2009; Xu et al. 2013; Schmitt et al. 2018; Benés et al. 2019; Shafaghat et al. 2019; Mukundan et al. 2020) Tämän perusteella oletetaan mallin edelleen aliarvioivan jonkin verran veden kerääntymistä öljytuotteeseen mietojen HDO-olosuhteiden tapauksessa samoin kuin osiossa 6.5.1.



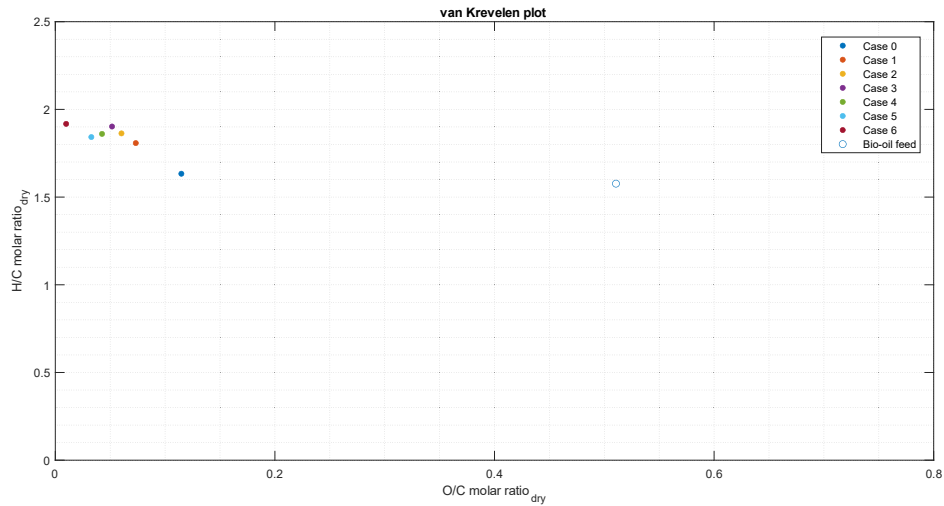
Kuva 31. Öljytuotteen (S7) komponenttikohtaiset massavirtaamat. Pienempi vetykaasun mooliperusteinen suhde merkkää bioöljyisyyttä kohden (2,5:1).

Taulukossa 9 esitettyjä arvoja ja kuvassa 32 esitettyä kuivan öljytuotteen alkuainekoostumusta tarkastellessa nähdään öljyyn päätyvän hiilen määrän kasvavan edelliseen tapaukseen verrattuna. Tämä on linjassa öljytuotteen saannon ja virtaussuhteen kasvun kanssa. Myös kuvassa 33 esitetty van Kreleven-kuvaaja kertoo öljytuotteen molaarisen O/C-suhde pienenevän vedyn ylimäärän muutoksen myötä osiossa 6.5.1

esitettyyn tapaukseen verrattuna, kun öljytuotteen happipitoisuus laskee ja hiilipitoisuus kasvaa. Kirjallisuuteen verrattuna molaarinen O/C-suhde vastaa kuitenkin edelleen kirjallisuudessa esitettyjä arvoja. Öljytuotteen molaarinen H/C-suhde kasvaa hieman edellisiin tuloksiin verrattuna ja on merkittävästi suurempi kuin kirjallisuudessa esitetyt arvot (1–1,4) näillä deoksygenointiasteilla. (Wildschut et al. 2009; Xu et al. 2013; Pucher et al. 2014) Öljytuotteeseen päätyvän hiilen osuus on edelleen liian pieni, etenkin miedoissa HDO-olosuhteissa, kun kirjallisuudessa sen arvoksi on esitetty vähintään 80 m% (Wildschut et al. 2009; Xu et al. 2013), joka selittyy orgaanisten komponenttien liukoisuudella vesituotteeseen öljytuotteen sijaan. Öljytuotteen hapen massaosuus laskee hieman verrattuna aiempiin tuloksiin, jolloin myös deoksygenointiasteet kasvavat, joka tulee ottaa huomioon tuloksia tarkastellessa.

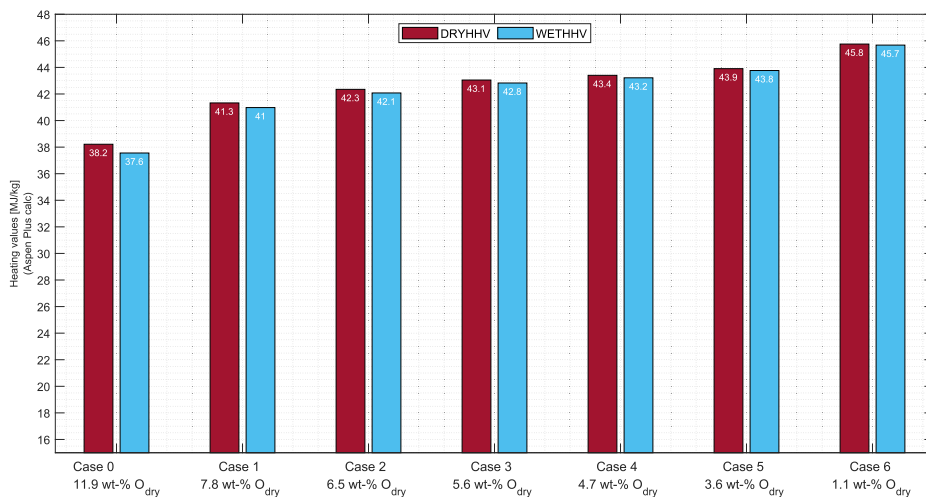


Kuva 32. Öljytuotteen (S7) alkuainekoostumus. Pienempi vetykaasun mooliperusteinen suhde merkkää bioöljyisyyttä kohden (2,5:1).



Kuva 33. Öljytuotteen (S7) van Krevelen kuvaaja. Pienempi vetykaasun mooliperusteinen suhde merkkää bioöljysyöttöä kohden (2,5:1).

Kuvassa 34 esitetyjä öljytuotteen kuivia ja märkiä lämpöarvoja tarkastellessa huomataan, että vedyn syöttömäärän muutos nostaa hieman öljytuotteen lämpöarvoja osiossa 6.5.1 esitettyyn tapaukseen verrattuna etenkin miedoissa HDO-olosuhteissa. Lämpöarvojen tulokset vastaavat hyvin kirjallisuusarvoja kaikissa tarkastelluissa tapauksissa (Wildschut et al. 2009; de Miguel Mercader et al. 2011; Xu et al. 2013; Mukundan et al. 2020).

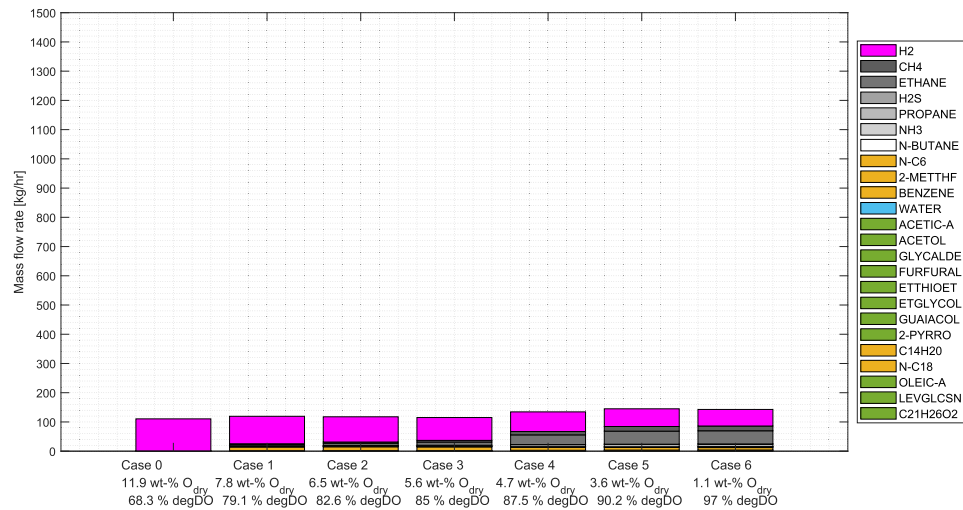


Kuva 34. Öljytuotteen (S7) lämpöarvot. Pienempi vetykaasun mooliperusteinen suhde merkkää bioöljysyöttöä kohden (2,5:1).

7.1.2 Kaasutuote

Osiossa 6.5 käsiteltyyn tapaukseen verrattuna, voidaan huomata kaasutuotteen saannon pienenevän merkittävästi. Saantojen laskenta on suoritettu ottamalla huomion myös vedyn määrä, jolloin kaasufaasin saanto laskee merkittävästi, kun vedyn ylimäärää lasketaan. Kuitenkin kaasufaasin saanto on jonkin verran kirjallisuusarvoja pienempi, joka vaihtelee välillä 17–27 m% (märkä) (Mukundan et al. 2020). Myös kaasutuotteen virtaussuhteissa nähdään saman suuntainen muutos vedyn ylimäärää pienentäessä ja saannon tavoin virtaussuhteen arvo jää hieman alle keskiarvoisten kirjallisuusarvojen, joka mahdollisesti selittyy sillä, ettei dekarboksylaatio- ja dekarbonylaatioreaktioita ole otettu tarkastelussa vielä huomioon. Kuitenkin kaasutuotteen virtaussuhteille kirjallisuudessa esitettyjen arvojen välillä esiintyy muutenkin paljon hajontaa (5–14 m%) ja tämän suuntaisiakin tuloksia on havaittu. (Wildschut et al. 2009; Xu et al. 2013)

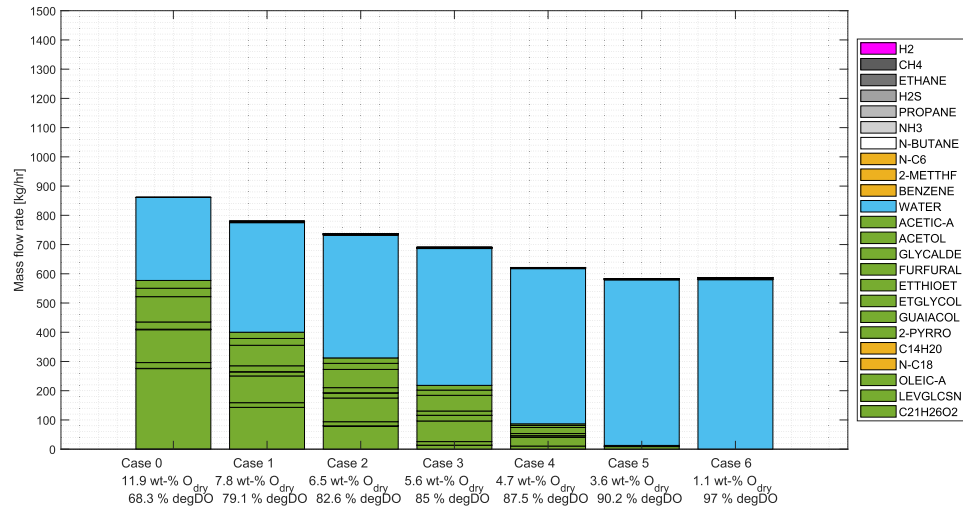
Hiilen jakautumista tarkastellessa voidaan huomata hiilen kerääntyvän merkittävästi enemmän öljytuotteeseen kaasutuotteen sijaan. Kuitenkin kaasutuotteeseen päätyvän hiilen määrä on edelleen jonkin verran kirjallisuusarvoja suurempi erityisesti ankarissa HDO-olosuhteissa, jossa sen määräksi on ilmoitettu enintään 10 m% (Wildschut et al. 2009; Xu et al. 2013). Kuvassa 35 on esitetty kaasutuotteen komponenttikohtaiset massavirtaamat, jota tarkastellessa huomataan, että vedyn ylimäärän pienentäminen syötössä kasvattaa merkittävästi C₆-yhdisteiden ajautumista öljytuotteeseen kaasutuotteen sijaan. Tämä selittää osaltaan myös kasvaneet öljysaannot ja virtaussuhteet sekä hiilen kerääntymisen öljyfaasiin ja kasvaneen deoksygenointiasteen. Kuitenkin etenkin ankarammissa HDO-olosuhteissa etaanin määrä kaasutuotteessa korostuu, kun kirjallisuuden perusteella metaanin osuus HDO-öljyssä on merkittävästi etaania suurempi (Wildschut et al. 2009; Schmitt et al. 2018; Ly et al. 2019; Mukundan et al. 2020). Tämä selittää osaltaan myös kaasutuotteeseen päätyvän hiilen suuren määrän.



Kuva 35. Kaasutuotteen (VAP-PROD) komponenttikohtaiset massavirtaamat. Pienempi vetykaasun mooliperusteinen suhde märkää bioöljysyöttöä kohden (2,5:1).

7.1.3 Vesituote

Vesituotteen virtaussuhteessa, saannossa tai hiilen kerääntymisessä vesifaasiin ei tapahdu merkittäviä muutoksia edelliseen tapaukseen verrattuna. Näin ollen vesituotteen virtaussuhde ja saanto jäävät edelleen merkittävästi kirjallisuusarvoja korkeammaksi, kun kirjallisuudessa vesifaasin virtaussuhteeksi on ilmoitettu deoksygenointiasteesta riippuen 30–42 m% ja saannoksi 20–25 m% (märkä) (Wildschut et al. 2009; Xu et al. 2013; Mukundan et al. 2020). Vesituotteen komponenttikohtaiset massavirtaamat on esitetty kuvassa 36, josta nähdään bioöljyn orgaanisten yhdisteiden päätyvän edelleen vesifaasiin etenkin miedoissa HDO-olosuhteissa. Tämä selittää osaltaan näissä tapauksissa myös öljytuotteen matalan virtaussuhteen ja saannon. Myös vesituotteen vesipitoisuus pysyy muuttumattomana osiossa 6.5.2 esitettyihin tuloksiin verrattuna ja on edelleen liian pieni kirjallisuudessa esitettyihin arvoihin 67–92 m% verrattuna (Wildschut et al. 2009; Schmitt et al. 2018; Benés et al. 2019; Mukundan et al. 2020).



Kuva 36. Vesituotteen (AQ-PROD) komponenttikohtaiset massavirtaamat. Pienempi vetykaasun mooliperusteinen suhde märkää bioöljyisyyttä kohden (2,5:1).

7.1.4 Yhteenveto

Pienemmällä vetymäärällä operoitaessa öljytuotteen saanto, virtaussuhteet ja hiilen kerääntyminen öljyfaasiin kasvavat kaikissa tarkastelluissa tapauksissa, etenkin miedoissa olosuhteissa osiossa 6.5 esitelyyn tapaukseen verrattuna. Kaasutuotteen tapauksessa taas virtaussuhteet, saannot ja hiilen kerääntyminen pienenevät. Tämä kaikki selittyy ainakin osittain sillä, että C₆-yhdisteitä ajautuu suurempi määrä öljytuotteeseen. Öljyn saanto, virtaussuhteet ja hiilen kerääntyminen öljytuotteeseen jäävät edelleen kirjallisuusarvoja matalammiksi mietojen HDO-olosuhteiden tapauksessa, joka selittyy bioöljyn orgaanisten yhdisteiden liukoisuudella vesituotteeseen öljytuotteen sijaan. Ankarissa HDO-olosuhteissa öljyn virtaussuhde ja vesipitoisuus vastaavat kirjallisuudessa esitetyjä arvoja.

Öljytuotteen molaariset O/C- ja H/C-suhteet pienenevät samalla kun hiilen määrä öljytuotteessa kasvaa. Öljytuotteen molaarinen O/C-suhde vastaa edelleen kirjallisuudessa esitetyjä arvoja kaikissa käsitellyissä tapauksissa. Öljytuotteen molaarinen H/C-suhde on taas merkittävästi suurempi kuin kirjallisuudessa esitetyt arvot näillä deoksygenointiasteilla. Lämpöarvojen tulokset vastaavat hyvin kirjallisuusarvoja kaikissa tarkastelluissa tapauksissa. Veden määrä öljytuotteessa laskee edelliseen tapaukseen verrattuna ja malli aliarvioi edelleen öljytuotteen vesipitoisuutta mietojen HDO-olosuhteiden tapauksessa.

Kaasufaasin saanto ja virtaussuhteet jäävät hieman kirjallisuusarvoja pienemmäksi, joka selittyy ainakin osittain sillä, ettei dekarboksylointi- ja dekarbonylointireaktioita ole tässä vaiheessa vielä huomioitu. Lisäksi vedyn pienempi ylimäärä syötössä vaikuttaa kaasutuotteen koostumukseen. Kirjallisuudessa esitetyt arvot myös vaihtelevat paljon eri lähteiden välillä ja tämän kaltaisiakin tuloksia on saavutettu joissain tapauksissa. Hiilen määrä kaasutuotteessa on jonkin verran kirjallisuutta suurempi etenkin ankarissa HDO-olosuhteissa, joka selittyy ainakin osittain kaasutuotteen suurella etaanipitoisuudella etenkin ankarien HDO-olosuhteiden tapauksessa. Vesituotteen virtaussuhteet, saannot ja siihen kerääntyvän hiilen määrä pysyvät vakiona edelliseen tapaukseen verrattuna. Näin ollen vesituotteen virtaussuhde ja saanto jäävät edelleen merkittävästi kirjallisuusarvoja korkeammaksi, joka selittyy bioöljyn orgaanisten yhdisteiden liukoisuudella vesifaasiin etenkin miedoissa HDO-olosuhteissa.

7.2 Dekarboksylointi- ja dekarbonylointireaktiot

Oletetaan, että dekarboksylointi- ja karbonylointireaktioiden suhdetta HDO-reaktioihin voidaan arvioida hiilidioksidin ja hiilimonoksidin pitoisuutta tarkkailemalla. Mallinnetaan hiilidioksidin ja hiilimonoksidin muodostumisreaktioita kolmella reaktiolla, joissa oleiinihapon ja etikkahapon dekarboksylointireaktiossa muodostuu hiilidioksidia ja glykoaldehydin dekarbonylointireaktiossa hiilimonoksidia. Pienennetään glykoaldehydin HDO-reaktion etenemisasteita lineaarisesti ja kasvatetaan dekarbonylointireaktion etenemisasteita sen verran, että dekarbonylointireaktioissa syntyvien hiilimonoksidin pitoisuudet asettuvat kirjallisuudessa ilmoitetulle tasolle. Kirjallisuudessa hiilimonoksidin mooliosuudeksi kaasussa on ilmoitettu 60–80 % deoksygenointiasteilla noin 2–6 %, joka saavutetaan suhteellisen pienellä muutoksella glykoaldehydin etenemisasteissa (Wildschut et al. 2009; Ly et al. 2019; Mukundan et al. 2020).

Hiilidioksidin määrä tuotekaasussa on kirjallisuuden perusteella huomattavasti hiilimonoksidia korkeampi, joten syntyvän hiilidioksidin määrän maksimoimiseksi, sekä etikkahapon, että oleiinihapon HDO-reaktioiden etenemisasteeksi asetetaan nolla. Sen sijaan muutetaan dekarboksyylaatioreaktioiden etenemisasteita niin, että hiilidioksidipitoisuus tuotekaasussa kasvaa deoksygenointiasteen kasvaessa. Kuitenkin voidaan huomata, että hiilidioksidin tapauksessa etikka- ja oleiinihapon dekarboksyylaatioreaktioiden tuottama hiilidioksidi ei riitä saavuttamaan haluttua

hiilidioksidipitoisuus kaasussa, eli kirjallisuudessa ilmoitettu 40–90 % (Wildschut et al. 2009; Ly et al. 2019; Mukundan et al. 2020). Lisäksi glykoaldehydin ja etikkahapon dekarbonyloitireaktiot tuottavat kummatkin metaania, jonka määrä kaasufaasissa on jo valmiiksi korkea. Korjataan tätä lisäämällä reaktio, jossa metaani reagoi veden kanssa hiilidioksidiksi ja vedyksi, ja säädetään tämän reaktion etenemisaste sellaiseksi, että hiilidioksidin määrä on paremmin linjassa kirjallisuusarvojen kanssa ja samalla metaanin osuus kaasutuotteessa saadaan laskettua halutulle tasolle.

Lisäksi korjataan öljytuotteen ja kaasutuotteen saantoa ja hiilen kerääntymistä niiden kesken lisäämällä reaktio, jossa aiemmin pitkälti kaasufaasiin päätyvä etaani reagoi öljyfaasiin liukoiseksi $C_{14}H_{20}$:ksi ja vedyksi. Tämän muutoksen avulla hiilen kerääntyminen kaasufaasiin saadaan pysymään lähelle kirjallisuudessa ilmoitettua 10 m% ja öljyfaasiin yli 80 m%. (Wildschut et al. 2009; Xu et al. 2013; Mukundan et al. 2020) Suhteutetaan tämän reaktion konversio ankarissa HDO-olosuhteissa ja käytetään samaa arvoa myös muissa käsitellyissä tapauksissa tilanteen yksinkertaistamiseksi. Reaktioiden etenemisasteet tässä tapauksessa on esitetty taulukossa 10. Tuloksina saadut tuotefaasien virtaussuhteet, saannot ja hiilen jakautuminen eri tuotefaasien välillä on esitetty taulukossa 11 ja HDO-reaktiotuotteen komponenttikohtaiset massavirtaamat on esitetty kuvassa 37.

Taulukko 10. Reaktiot ja niiden etenemisasteet. Dekarboksylointi- ja dekarbonylointi sekä koostumusta korjaavat reaktiot huomioitu.

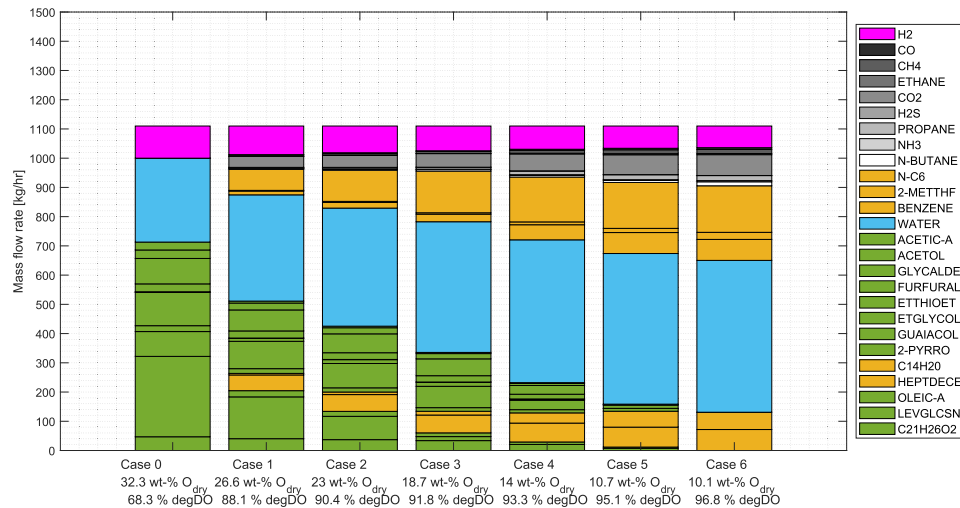
Reaktio	Case 0	Case 1	Case 2	Case 3	Case 4	Case 5	Case 6
etikkahappo + 3 H ₂ → C ₂ H ₆ + 2 H ₂ O	0	0	0	0	0	0	0
glykoaldehydi + H ₂ → etyleeniglykoli	0	0,14	0,21	0,28	0,57	0,85	0,85
etyleeniglykoli + 2 H ₂ → C ₂ H ₆ + 2 H ₂ O	0	0,23	0,34	0,46	0,92	1	1
asetoli + 3 H ₂ → propaani + 2 H ₂ O	0	0,19	0,28	0,38	0,76	1	1
guajakoli + 3 H ₂ → bentseeni + CH ₄ + 2 H ₂ O	0	0,18	0,27	0,36	0,72	1	1
C ₂₁ H ₂₆ O ₂ + 8H ₂ → C ₁₄ H ₂₀ + n-C ₆ + 2 H ₂ O + CH ₄	0	0,14	0,21	0,28	0,56	0,84	1
levoglukosaani + 7 H ₂ → n-C ₆ + 5 H ₂ O	0	0,48	0,71	0,95	1	1	1
furfuraali + 4 H ₂ → 2-metyyli-THF + H ₂ O	0	0,1	0,15	0,2	0,4	0,59	1

Reaktio	Case 0	Case 1	Case 2	Case 3	Case 4	Case 5	Case 6
oleiinihappo + 4 H ₂ → n-C ₁₈ + 2 H ₂ O	0	0	0	0	0	0	0
etyyli-tioetanoli + 3 H ₂ → H ₂ S + H ₂ O + 2 C ₂ H ₆	0	0,19	0,28	0,38	0,45	0,53	1
pyrrolidoni + 4 H ₂ → NH ₃ + H ₂ O + n-butaani	0	0,19	0,28	0,38	0,45	0,53	1
oleiinihappo → CO ₂ + heptadekeeni	0	0,75	0,80	0,85	0,9	0,95	1
etikkahappo → CO ₂ + CH ₄	0	0,75	0,80	0,85	0,9	0,95	1
glykoaldehydi + H ₂ → CO + CH ₄ + H ₂ O	0	0,04	0,06	0,08	0,2	0,85	1
7 etaani → C ₁₄ H ₂₀ + 11 H ₂	0,90	0,90	0,90	0,90	0,90	0,90	0,90
CH ₄ + 2 H ₂ O → CO ₂ + 4 H ₂	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50

Taulukko 11. Tuotefaasien virtaussuhteet, saannot ja hiilen jakautuminen niiden välillä. Dekarboksylointi- ja dekarbonylointi sekä koostumusta korjaavat reaktiot huomioitu.

Reaktio	Case 0	Case 1	Case 2	Case 3	Case 4	Case 5	Case 6
DOD (%)	68,3	80,0	83,8	86,4	90,5	94,4	96,8
Vedyn kulutus (mol/kg)	0	6,4	9,6	12,9	15,3	17,1	18,0
Tuotteen virtaussuhde (m%)							
Öljy	13,8	19,9	24,2	28,9	34,6	38,2	38,7
Vesi	86,1	74,5	69,5	64,2	56,8	51,8	50,8
Kaasu	0,1	5,6	6,3	6,9	8,5	10	10,5
Tuotefaasin saanto (m%)							
Öljy	13,8	20,2	24,7	29,7	35,7	39,5	40,2
Vesi	86,1	75,4	70,8	65,8	58,6	53,6	52,6
Kaasu	11,1	15,4	15,5	15,4	16,7	17,9	18,2
Hiilen jakautuminen tuotteisiin							

Reaktio	Case 0	Case 1	Case 2	Case 3	Case 4	Case 5	Case 6
Öljy	26,9	42,1	51,8	62,4	75,6	84,3	85,8
Vesi	73,1	50,9	40,2	28,8	13,2	2,7	0,6
Kaasu	0	7,0	8,1	8,8	11,1	13,0	13,7



Kuva 37. HDO-reaktiotuotteen (S4) komponenttikohtaiset massavirtaamat. Dekarboksylointi- ja dekarbonylointi sekä koostumusta korjaavat reaktiot huomioitu.

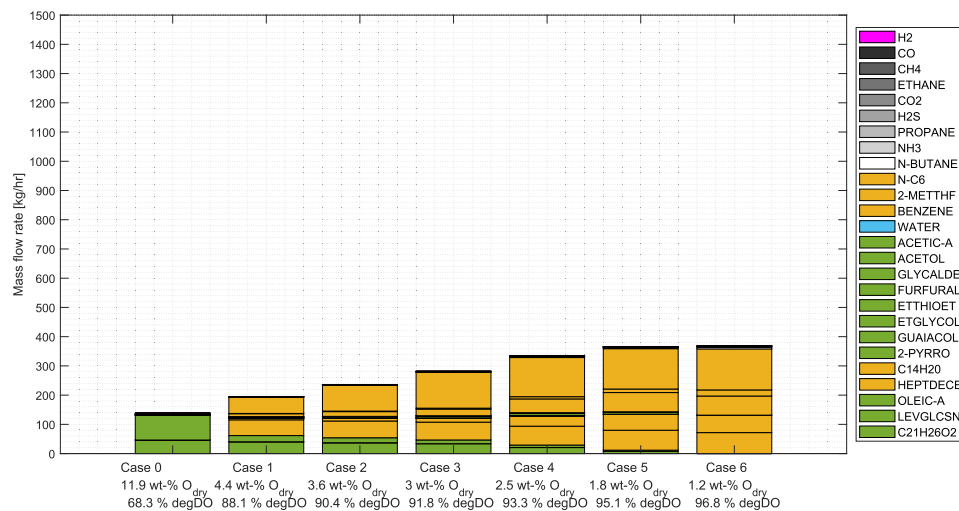
7.2.1 Öljytuote

Taulukon 11 arvoja tarkastellessa havaitaan vedyn kulutuksen laskevan edellisiin tapauksiin verrattuna kaikissa käsitellyissä tapauksissa merkittävästi. Korkeammilla deoksygenointiasteilla vedyn kulutuksen voidaan huomata olevan jonkin verran liian pieni, kun kirjallisuudessa sen arvoksi on esitetty noin 20–40 mol/kg (märkä) (Xu et al. 2013). Kuitenkin miedoissa olosuhteissa kirjallisuusarvot 5–15 mol/kg (märkä) vastaavat nyt saatuja tuloksia (Elkasabi et al. 2014; Pucher et al. 2014).

Öljytuotteen virtaussuhteen ja saannon huomataan laskevan hieman osiossa 7.1 tarkasteltuun tapaukseen verrattuna miedoissa HDO-olosuhteissa. Tällöin öljytuotteen virtaussuhde ja saanto jäävät edelleen liian pieneksi kirjallisuusarvoihin verrattuna, joissa öljytuotteen virtaussuhteeksi on ilmoitettu noin 40 m% ja saannoksi 20–40 m% (märkä) (Wildschut et al. 2009; Xu et al. 2013; Mukundan et al. 2020). Tämä selittyy kuitenkin

edelleen bioöljyn orgaanisen aineksen kerääntymisellä vesifaasiin. Ankarissa HDO-olosuhteissa öljytuotteen virtaussuhde ja saanto kasvavat jonkin verran edelliseen tapaukseen verrattuna. Tällöin virtaussuhde on lähellä kirjallisuudessa ilmoitettua arvoa 35–40 m%, mutta myös jopa 60 m% virtaussuhdelukemia on havaittu, joista tulokset jäävät vielä kauas (Wildschut et al. 2009; Xu et al. 2013). Öljytuotteen komponenttikohtaiset massavirtaamat on esitetty kuvassa 38. Pienet muutokset öljytuotteen virtaussuhteissa, saannoissa ja hiilen kerääntymisessä selittyvät kaikki heptadekeenin ja $C_{14}H_{20}$:n ajautumisella öljytuotteeseen. Myös hiilidioksidia päätyy öljyyn pieniä määriä. Samaan aikaan $n-C_{18}$ ja etaanin osuus öljytuotteessa pienenee edelliseen tapaukseen verrattuna.

Veden massaosuus öljytuotteessa tapauksissa 1–6 (0,5–0,2 m%) laskee edelleen edellisiin tapauksiin verrattuna ja on entistä matalampi kirjallisuudessa esitettyihin arvoihin verrattuna miedoissa HDO-olosuhteissa. Ankarissa olosuhteissa tulokset vastaavat kirjallisuudessa esitettyjä arvoja. (Wildschut et al. 2009; Xu et al. 2013; Schmitt et al. 2018; Benés et al. 2019; Shafaghat et al. 2019; Mukundan et al. 2020) Voidaan olettaa mallin edelleen aliarvoivan veden kerääntymistä öljyfaasiin näissä tapauksissa.

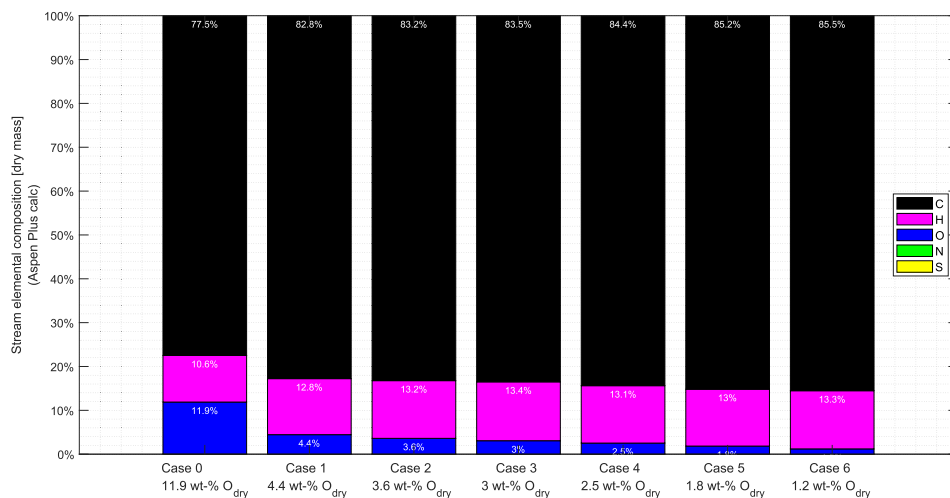


Kuva 38. Öljytuotteen (S7) komponenttikohtaiset massavirtaamat. Dekarboksylointi- ja dekarbonylointi sekä koostumusta korjaavat reaktiot huomioitu.

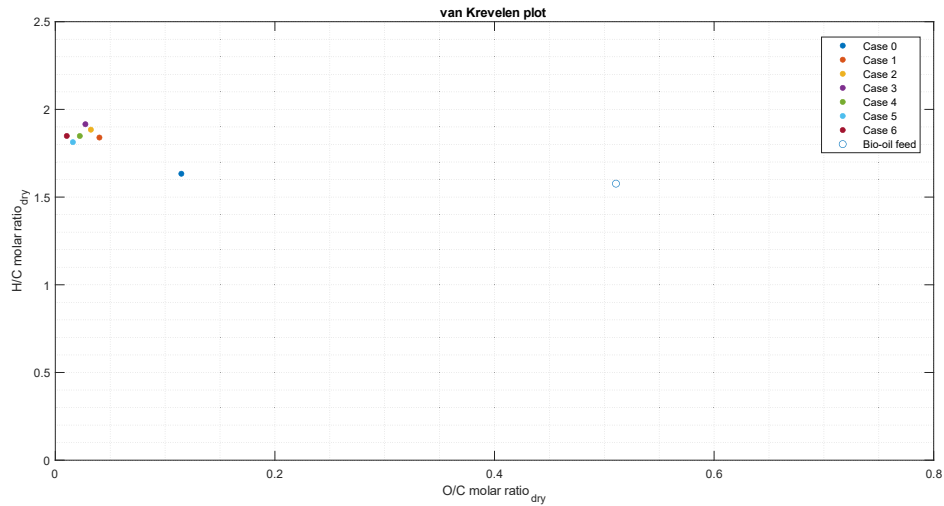
Kuten kuvassa 39 esitetystä öljytuotteen alkuainepitoisuudesta ja taulukosta 11 voidaan havaita, hiilen määrä öljytuotteessa kasvaa osiossa 7.1 esitettyihin tuloksiin verrattuna etenkin ankarissa HDO-olosuhteissa. Miedoissa HDO-olosuhteissa hiiltä kerääntyy

öljytuotteeseen hieman vähemmän, kuin edellisessä tapauksessa. Kirjallisuuteen verrattuna hiilen määrä vastaa hyvin siellä ilmoitettua arvoa yli 80 m% ankarammissa HDO-olosuhteissa. Miedoissa HDO-olosuhteissa hiilen saanto öljytuotteeseen jää matalaksi kirjallisuuteen verrattuna, joka sekkin selittyy orgaanisten komponenttien liukoisuudella vesifaasiin öljytuotteen sijaan. (Wildschut et al. 2009; de Miguel Mercader et al. 2011; Benés et al. 2019; Chen et al. 2021)

Kuten kuvassa 40 esitetystä van Krevelen kuvaajasta huomataan, öljytuotteen molaarinen H/C-suhde pysyy suuruusluokaltaan samana edelliseen tapaukseen verrattuna, mutta öljytuotteen molaarinen O/C-suhde laskee hieman, kun hapen määrä öljytuotteessa pienenee. Tällöin myös deoksygenointiasteet kasvavat, joka tulee ottaa huomioon tuloksia tarkastellessa. Kirjallisuuteen verrattuna öljytuotteen molaarinen O/C-suhde vastaa kirjallisuudessa esitettyjä arvoja. Öljytuotteen molaarinen H/C-suhde on kuitenkin edelleen kirjallisuusarvoihin verrattuna korkea, kun siellä sen suuruudeksi on esitetty noin 1–1,4. (Wildschut et al. 2009; Xu et al. 2013; Pucher et al. 2014)

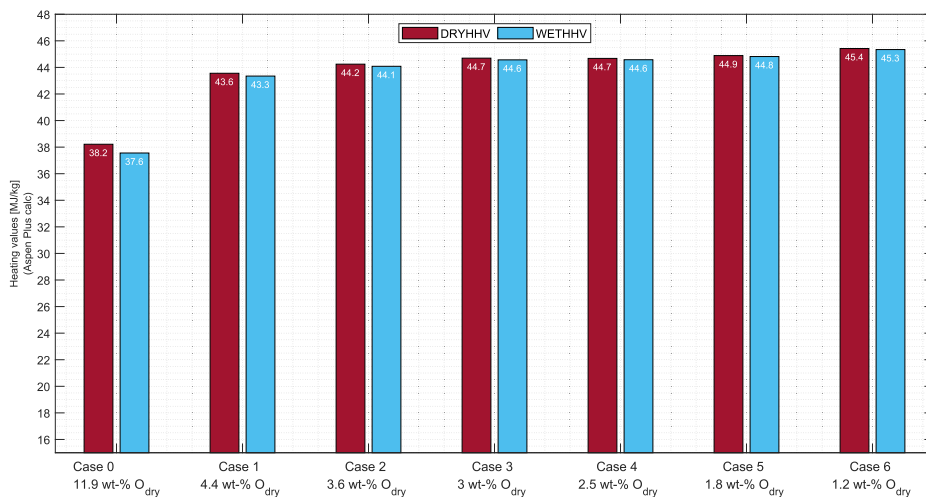


Kuva 39. Öljytuotteen (S7) alkuainepitoisuus. Dekarboksylointi- ja dekarbonylointi sekä koostumusta korjaavat reaktiot huomioitu.



Kuva 40. Öljytuotteen (S7) van Krevelen-kuvaaja.

Ylemmät lämpöarvot kuivalle ja vesipitoiselle bioöljylle on esitetty kuvassa 41. ja niiden huomataan laskevan jonkin verran kaikissa tarkastelluissa tapauksissa edellisen osion tuloksiin verrattuna. Kirjallisuuteen verrattuna vesipitoisen bioöljyn lämpöarvot vastaavat hyvin kirjallisuudessa ilmoitettuja arvoja kaikissa tarkastelluissa tapauksissa (Wildschut et al. 2009; de Miguel Mercader et al. 2011; Xu et al. 2013; Mukundan et al. 2020).

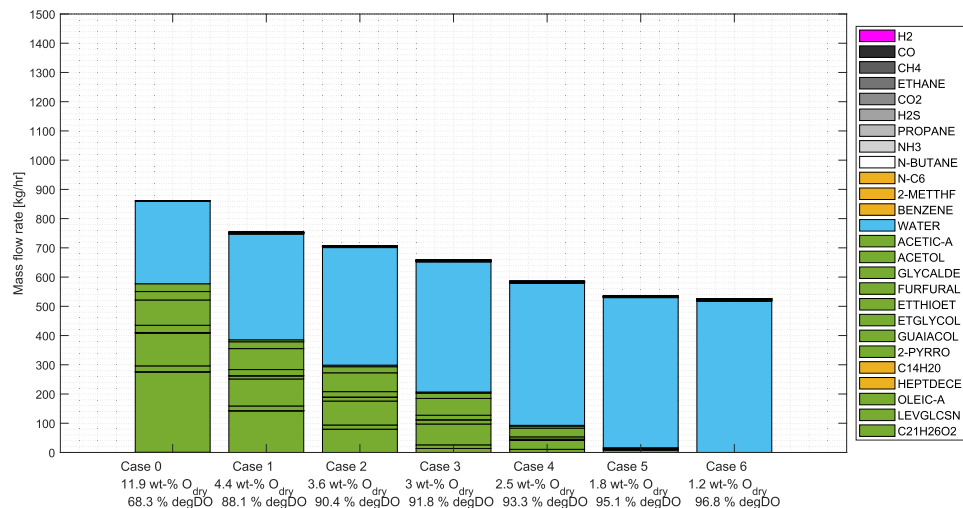


Kuva 41. Öljytuotteen (S7) lämpöarvot. Dekarboksylointi- ja dekarbonylointi sekä koostumusta korjaavat reaktiot huomioitu.

7.2.2 Vesituote

Vesituotteen virtaussuhde ja saanto laskevat jonkin verran osiassa 7.1 esitettyihin tuloksiin verrattuna, etenkin korkeilla deoksygenointiasteilla. Kuitenkin vesituotteen virtaussuhde ja saanto ovat edelleen liian korkeita kaikissa käsitellyissä tapauksissa kirjallisuusarvoihin verrattuna, kun virtaussuhteeksi on ilmoitettu 30–42 m% ja saannoksi 20–25 m% (märkä) (Wildschut et al. 2009; Xu et al. 2013; Mukundan et al. 2020). Suurin ero nähdään mietojen HDO-olosuhteiden tapauksessa, kun suuri osa bioöljyn orgaanisesta aineksesta päätyy vesituotteeseen. Hiilen kerääntyminen vesituotteeseen laskee hieman miedoissa HDO-olosuhteissa, mutta ankarissa HDO-olosuhteissa hiiltä kerääntyy vesituotteeseen hieman enemmän, kuin edellisessä tapauksessa. Miedoissa olosuhteissa hiilen määrä vesifaasissa on edelleen liian suuri. Kuitenkin ankarissa HDO-olosuhteissa hiilen määrä vesituotteessa on linjassa kirjallisuudessa esitettyjen arvojen kanssa (4–15 m%). (Wildschut et al. 2009; de Miguel Mercader et al. 2011; Benés et al. 2019)

Pienet muutokset vesituotteen virtaussuhteissa ja saannoissa selittyvät hiilidioksidin liukenemisella vesituotteeseen ja HDO-reaktioiden muutosten aikaan saamalla glykoaldehydin suuremmalla pitoisuudella tuotteessa. Kuitenkin kuvassa 42 esitettyä vesituotteen komponenttikohtaisia massavirtaamia tarkastellessa voidaan huomata, että suuressa kuvassa vesifaasin koostumus pysyy muuttumattomana osiassa 7.1.3 esitettyyn tapaukseen verrattuna etenkin miedoissa HDO-olosuhteissa. Suurilla deoksygenointiasteilla vesituote koostuu pääasiassa vedestä ja sen massaosuus vesituotteessa laskee hieman edelliseen tapaukseen hiilen massaosuuden kasvaessa.



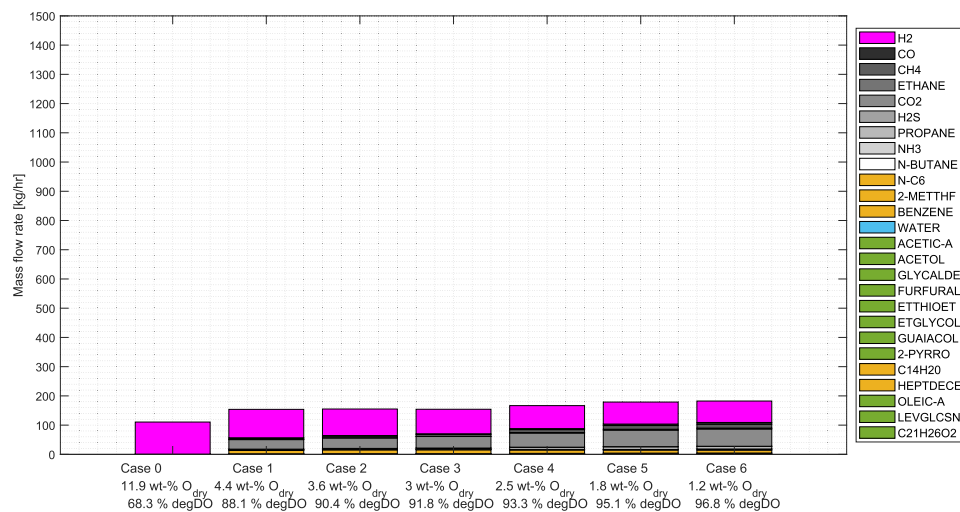
Kuva 42. Vesituotteen (AQ-PROD) komponenttikohtaiset massavirtaamat. Dekarboksylointi- ja dekarbonylointi sekä koostumusta korjaavat reaktiot huomioitu.

7.2.3 Kaasutuote

Kaasutuotteen virtaussuhde ja saanto kasvavat jonkin verran verrattuna osiossa 7.1 esitettyihin tuloksiin erityisesti ankarissa HDO-olosuhteissa. Kirjallisuudessa kaasun virtaussuhteeksi on esitetty 5–14 m%, joka on linjassa nyt saatujen tulosten kanssa (Wildschut et al. 2009; Xu et al. 2013). Miedoissa HDO-olosuhteissa kaasutuotteen saanto vaihtelee paljon välillä 17–27 m% (märkä), joka on hieman suurempi, kuin tuloksissa saavutettu saanto kaasulle (Mukundan et al. 2020). Hiiltä kerääntyy miedoissa HDO-olosuhteissa hieman enemmän edelliseen tapaukseen verrattuna, kun taas ankarissa HDO-olosuhteissa kaasufaasiin kulkeutuvan hiilen määrä laskee merkittävästi. Miedoissa HDO-olosuhteissa kaasufaasin kulkeutuvan hiilen osuus vastaa kirjallisuudessa esitettyä arvoa alle 10 m%. Kuitenkin korkeampien deoksygenointiasteiden tapauksessa tulokset ovat edelleen liian suuria kirjallisuusarvoihin verrattuna. (Wildschut et al. 2009; de Miguel Mercader et al. 2011; Benés et al. 2019; Chen et al. 2021)

Kaasutuotteen komponenttikohtaiset mooliosuudet on esitetty taulukossa 12. Tapauksessa, jossa HDO-reaktiota ei tapahdu, koostuu vedytön kaasutuote pääasiassa vedestä, kun kaasutuotteita ei vielä muodostu. Kuvassa 43 esitetyistä kaasutuotteen komponenttikohtaisista massavirtaamista voidaan kuitenkin nähdä, että veden määrä on hyvin pieni verrattuna vedyn määrään. Hiilidioksidia muodostuu prosessissa etikkahapon ja oleiinihapon dekarbonylaatioreaktioissa. Kuitenkin reaktioissa muodostuneen hiilidioksidin määrä on hyvin pieni ja vasta huomioimalla metaanin korjaava reaktio hiilidioksidiksi, saadaan hiilidioksidin pitoisuus vedyttömässä kaasutuotteessa nostettua 44–55 m%, joka vastaa kirjallisuudessa esitettyjä korkeammilla deoksygenointiasteilla. Käytettäessä samaa konversiota kyseiselle reaktiolle kaikissa käsitellyissä tapauksissa, voidaan huomata, että miedoissa HDO-olosuhteissa hiilidioksidipitoisuus ei yllä kirjallisuudessa ilmoitettuun arvoon 80–90 m%. (Wildschut et al. 2009; Ly et al. 2019; Mukundan et al. 2020) Kuitenkin tässäkin tapauksessa on huomioitava deoksygenointiasteen käyttö mittarina, kun suuri osa orgaanisesta tuotteesta päättyy vesifaasiin ja todellinen hapen poisto bio-öljyn orgaanisista komponenteista HDO-reaktioilla jää hyvinkin matalaksi.

Hiilimonoksidin osuudeksi saadaan noin 4–7 m%, joka vastaa hyvin kirjallisuudessa esitettyjä arvoja, kun hiilimonoksidin määrä nousee reaktion edetessä (Wildschut et al. 2009; Ly et al. 2019; Mukundan et al. 2020). Metaanin osuus kaasutuotteesta vaihtelee merkittävästi kirjallisuuslähteiden välillä. Ankarissa HDO-olosuhteissa metaanin pitoisuus vastaa suurin piirtein kirjallisuudessa esitettyjä arvoja. (Wildschut et al. 2009) Kuitenkin pienempien deoksygenointiasteiden tapauksessa kirjallisuudessa on esitetty huomattavasti pienempiä osuuksia metaanille (Ly et al. 2019; Mukundan et al. 2020). Muiden hiilivetyjen osuus kaasutuotteesta on kaikissa käsitellyissä tapauksissa suurempi kirjallisuuteen verrattuna, jossa niiden osuudeksi on ilmoitettu keskimäärin 3–11 m% (Wildschut et al. 2009; Ly et al. 2019; Mukundan et al. 2020). Tämä selittyy osittain sillä, että C₆-yhdisteitä ajautuu edelleen jonkin verran kaasutuotteeseen. Etaanin reaktio C₁₄H₂₀:ksi pienentää kaasufaasiin päätyneiden hiilivetyjen kokonaismäärää, kun sen osuus kaasussa jää matalaksi. Kuitenkin myös kevyempiä hiilivetyjä on edelleen liikaa kaasufaasissa kirjallisuuteen verrattuna. Tästä päätellen malli yliarvioi selvästi hiilivetyjen päätymistä kaasufaasiin.



Kuva 43. Kaasutuotteen (VAP-PROD) komponenttikohtaiset massavirtaamat. Dekarboksylointi- ja dekarbonylointi sekä koostumusta korjaavat reaktiot huomioitu.

Taulukko 12. Yhdisteiden mooliosuudet vedyttömässä kaasutuotteessa (mol%). Dekarboksylointi- ja dekarbonylointi sekä koostumusta korjaavat reaktiot huomioitu.

Reaktio	Case 0	Case 1	Case 2	Case 3	Case 4	Case 5	Case 6
CO	0	3,7	4,3	4,7	5,3	6,4	7,2
CH ₄	0	20,8	22,1	23,3	26,5	21,7	27,9
CO ₂	0	55,0	52,8	51,6	47,6	45,7	45,4
H ₂ O	97,5	2,6	2,2	1,9	1,4	1,2	1,1
Muut hiilivedyt	0	17,7	18,2	18,2	19,0	18,3	17,9

7.2.4 Yhteenveto

Dekarboksylointi- ja dekarbonylointireaktiot, sekä koostumusta korjaavat reaktiot huomioimalla saavutetaan paljon toivottuja ominaisuuksia tuotteelle erityisesti ankarissa HDO-olosuhteissa. Vedyn kulutus laskee jonkin verran kaikissa käsitellyissä tapauksissa verrattuna osioon 7.1, mikä selittyy sillä, että osa lisätyistä reaktioista (taulukko 10) ei kuluta vetyä ja osaa osiossa 6.5 käytettyjen HDO-reaktioiden etenemisasteita madallettiin tähdättäessä kirjallisuutta vastaavaan kaasutuotteen koostumukseen. Miedoissa HDO-olosuhteissa öljytuotteen matalat saannot johtuvat suurelta osin bioöljyn orgaanisten komponenttien liukoisuudesta vesituotteeseen. Ankarammissa olosuhteissa kaasuun päätyvien orgaanisten komponenttien suuri osuus laskee öljyn saantoa.

Osiossa 7.1 esitettyyn tapaukseen verrattuna öljytuotteen saanto, virtaussuhteet ja hiilen määrä laskevat hieman miedoissa HDO-olosuhteissa, ja kasvavat ankarammissa olosuhteissa. Miedoissa olosuhteissa öljytuotteen virtaussuhteet, saannot ja hiilen määrä jäävät jonkin verran liian pieniksi, kun taas ankarissa olosuhteissa ne vastaavat kirjallisuusarvoja. Kaasun saanto ja virtaussuhteet kasvavat merkittävästi erityisesti ankarissa HDO-olosuhteissa. Kaasutuotteen virtaussuhteet ovat myös linjassa kirjallisuuden kanssa kaikissa käsitellyissä tapauksissa. Kaasun saanto jää jonkin verran liian korkeaksi miedoissa HDO-olosuhteissa. Kuitenkin kaasutuotteen määrää korjataan etaanin reaktiolla C₁₄H₂₀:ksi, jonka vaikutuksesta öljytuotteen määrä kasvaa kaasun määrän pienentyessä.

Edellisen perusteella voidaan nähdä mallin tuottavan liikaa kaasua ja liian vähän öljyä kaikissa käsitellyissä tapauksissa. Myös hiiltä kerääntyy öljytuotteeseen liian vähän miedoissa HDO-olosuhteissa. Öljytuotteen molaarinen O/C-suhde vastaa kirjallisuudessa esitettyjä arvoja. Kuitenkin molaarinen H/C-suhde on liian suuri kirjallisuudessa esitettyihin arvoihin verrattuna kaikissa käsitellyissä tapauksissa. Myös öljytuotteen lämpöarvot vastaavat kirjallisuudessa esitettyjä arvoja kaikissa tarkastelluissa tapauksissa.

Kaasun hiilimonoksidipitoisuus vastaa kirjallisuudessa esitettyjä arvoja kaikissa esitetyissä tapauksissa. Kaasun hiilidioksidipitoisuus jää liian pieneksi miedoissa HDO-olosuhteissa, kun taas metaanin pitoisuus on liian suuri. Ankarissa olosuhteissa hiilidioksidi- ja metaanipitoisuus vastaavat kirjallisuudessa esitettyjä arvoja. Tässä tapauksessa ero selittyy sillä, että korjaustarkoituksessa lisätyn metaanin reaktion hiilidioksidiksi etenemisaste arvioitiin ankarissa olosuhteissa, ja tätä arviota käytettiin myös muissa tapauksissa. Kuitenkin korjaavan reaktion tarve kertoo sen, että metaania muodostuu merkittävästi kirjallisuutta enemmän, kun taas hiilidioksidin osuus jää matalaksi. Lisäksi malli yliarvioi hiilivetyjen päätymistä kaasutuotteeseen, ja tuloksissa esitetty määrä on kirjallisuusarvoja suurempi huolimatta etaanin korjaavasta reaktiosta $C_{14}H_{20}$:ksi. Myös hiilen kerääntyminen kaasutuotteeseen on liian suuri kirjallisuuteen verrattuna ankarissa HDO-olosuhteissa, vaikka laskeekin osiossa 7.1 esitettyyn tapaukseen verrattuna. Miedoissa olosuhteissa hiilen kerääntyminen kaasutuotteeseen taas kasvaa ja vastaa paremmin kirjallisuusarvoja.

Vesituotteen saanto ja virtaussuhteet laskevat erityisesti ankarien HDO-olosuhteiden tapauksessa, mutta vesituotetta muodostuu kuitenkin liikaa kirjallisuuteen verrattuna. On kuitenkin huomioitava, että syötetyn bioöljyn vesipitoisuudella voi olla huomattava vaikutus näiden laskennallisten suorituskykymittareiden lukuarvoihin. Hiilen kerääntyminen vesituotteeseen laskee hieman miedoissa HDO-olosuhteissa, mutta ankarissa HDO-olosuhteissa hiiltä kerääntyy vesituotteeseen hieman enemmän kuin edellisessä tapauksessa. Miedoissa olosuhteissa hiilen määrä vesifaasissa on edelleen korkea, joka selittyy siihen päätyneillä orgaanisilla yhdisteillä. Kuitenkin ankarissa HDO-olosuhteissa hiilen määrä vesituotteessa vastaa kirjallisuudessa esitettyjä arvoja. Öljyn vesipitoisuutta tarkkailemalla voidaan olettaa mallin edelleen aliarvoivan veden kerääntymistä öljyfaasiin miedoilla HDO-olosuhteilla.

8 JOHTOPÄÄTÖKSET JA SUOSITUKSET

Työn aikana suoritettujen tutkimusten perusteella voidaan osoittaa, että työn aikana rakennettu ja kehitetty Apen Plus- simulointimalli, sekä mallikomponentit, joilla bioöljyä mallinnettiin, kuvasivat suhteellisen hyvin todellisen bioöljyn käyttäytymistä HDO-käsittelyssä. Mallin avulla saavutettiin korkea hapenpoistoaste bioöljylle ja molaarinen O/C-suhde ja lämpöarvot vastaavat kirjallisuudessa esitettyjä arvoja. Kuitenkin molaarinen H/C-suhde on liian suuri verrattuna kaikissa käsitellyissä tapauksissa. Mahdollisesti bioöljysyöttöä ja HDO-öljytuotetta mallintavat mallikomponentit poikkeavat todellisista bio- ja HDO-öljystä sen sisältämien kaksoissidosten määrän ja aromaattisuuden suhteen, joka voisi olla yksi seuraavaksi tarkasteltavista mittareista tarkennettaessa mallinnettujen bio- ja HDO-öljyn koostumusta. Seuraavassa vaiheessa olisi myös hyödyllistä muodostaa tislauksikäyrät öljytuotteelle ja mahdollisesti tämän tiedon perusteella kehittää bioöljyä kuvaavia mallikomponentteja ja niiden HDO-reaktioita vastaamaan todellisuutta vastaavia kiehumisalueita.

Orgaanisten yhdisteiden jakautuminen eri tuotteiden välillä ei kuvaa täysin todellisuutta miedoissa HDO-olosuhteissa, jolloin vesituotteeseen päätyy liian paljon orgaanisia komponentteja valitulla aineominaisuusmallilla. Tämä näkyy näissä tilanteissa hiilen kerääntymisenä vesituotteeseen öljytuotteen sijaan, vesituotteen matalana vesipitoisuutena, vesituotteen korkeana saantona, sekä öljytuotteen matalana saantona. Ankarissa HDO-olosuhteissa vesituotteeseen päätyvän hiilen osuus vastaa kirjallisuudessa esitettyjä arvoja. On kuitenkin otettava huomioon, että bioöljyn vesipitoisuutta laskemalla on mahdollista laskea myös muodostuvan vesituotteen määrää. Öljytuotteen vesipitoisuutta tarkkailemalla voidaan havaita mallin aliarvoivan jonkin verran veden kerääntymistä öljyfaasiin miedoilla HDO-olosuhteilla.

Ankarissa HDO-olosuhteissa kaasuun päätyvien orgaanisten komponenttien määrä on liian suuri. Tämä näkyy kaasutuotteen suurena virtaussuhteena ja hiilen kerääntymisenä kaasutuotteeseen etenkin ankarissa HDO-olosuhteissa. Kaasutuote sisältääkin vielä merkittävän määrän hiilivetyjä, joka laskee myös öljytuotteen saantoa. Simuloinneissa hiilivetyjen ajautumiseen kaasutuotteeseen voitaisiin mahdollisesti vaikuttaa mallireaktioiden etenemisasteita ja kaasu-neste-erotuksen olosuhteita muokkaamalla. Kuitenkin öljytuotteen saanto, virtaussuhde ja hiilen kerääntyminen vastaavat suunnilleen

kirjallisuusarvoja. Tässä tapauksessa ero miedoissa ja ankarissa tapauksissa selittyy sillä, että koostumusta korjaavan reaktion etenemisaste asetettiin työssä ankarien HDO-olosuhteisen mukaiseen vakiolukuarvoon. Tämän korjaavan reaktion etenemisaste olisi hyödyllistä määrittää uudelleen mietojen HDO-asteiden tapauksessa.

Simulointimalli toteutettiin käyttäen Aspen Plus -simulointiohjelmiston RSTOIC-reaktorimallia, jossa simuloinnin käyttäjän tulee määrittellä yksittäisen reaktion stoikiometria ja asettaa sen etenemisaste. Yksittäisistä reaktioista ja niiden etenemisasteista muodostuu reaktorimallin ulostulo. Valitun simulointitavan metodologiseksi eduksi voidaan lukea erityisesti mallin yksinkertainen toteutettavuus Aspen Plus -simulointiympäristöön konseptuaalisen prosessisuunnittelun alkuvaiheissa, missä täsmällistä reaktioteknistä informaatiota on usein saatavissa vain vähän. Kuitenkin vaatimus stoikiometrian määrittelystä on tässä työssä metodologisesti merkittävimpien haasteiden joukossa valitulla simulointitavalla, jolla pyritään rajattujen mallikomponenttien ja -reaktioiden avulla mallintamaan todellisen bioöljyn vetykäsittelyn tilannetta, jossa yksittäisiä todellisia komponentteja on läsnä satoja ja niiden täsmällisiä pitoisuuksia ei tiedetä.

Tämänhetkinen työssä kehitetty bioöljyn HDO-käsittelyn prosessimalli edellyttää korjaavien reaktioiden läsnäolon tasaamaan öljy- ja kaasutuotteiden suhdetta sekä kaasun koostumusta. Kaasun koostumuksessa etaanin ja metaanin pitoisuudet ovat merkittävästi kirjallisuutta korkeammat, kun taas hiilidioksidin pitoisuus jää matalaksi. Hiilimonoksidin pitoisuus saadaan asettumaan kirjallisuutta vastaaviin lukemiin työssä kehitetyn mallin avulla. Kehittämällä edelleen bio- ja HDO-öljyn koostumusta mallintavia mallikomponentteja tai niiden mallireaktioita HDO-prosessissa, voisi olla mahdollista saavuttaa jonkin verran tiivistetympi HDO-prosessin mallireaktioiden joukko, jolla pystyttäisiin silti kuvaamaan riittäväällä tarkkuudella todellista bioöljyn vetykäsittelyä. Öljytuotteen saantoa voisi olla mahdollista kasvattaa muun muassa kierrätysvirran avulla.

9 YHTEENVETO

Lignoselluloosapohjaisen bioöljyn käyttö kestävämpänä polttoaineena on keino vähentää riippuvuutta öljyperäisistä luonnonvaroista ja vastata lisääntyvään energian tarpeeseen. Kuitenkin bioöljyn korkea happipitoisuus aiheuttaa haasteita sen hyödyntämiselle öljynjalostuksessa. Työn kirjallisuusosassa esiteltiin bioöljyn ominaisuuksia ja slurry-reaktorien peruseräaatteet, joilla nähdään potentiaalia käytettäväksi bioöljyn hydrodeoksygenointiprosessissa (HDO). Tämän työn kokeellisessa osiossa rakennettiin HDO-prosessia mallintava malli Aspen Plus -ohjelmistoon bio- ja HDO-öljyä mallintavien mallikomponenttien avulla.

Kokeellisessa osiossa muodostettiin arvio siitä, miten eri yhdisteryhmien HDO-reaktiot etenevät suhteessa toisiinsa. HDO-reaktiotuote erotettiin kaasu-neste-erotuksessa kolmeen eri tuotefaasiin. Työn tavoitteena oli löytää sopivat etenemisasteet HDO-prosessissa tapahtuville reaktiolle, joilla voitaisiin saavuttaa kirjallisuutta vastaavat tuotekajauma ja bulkkiominaisuudet öljytuotteelle. Kokeellisessa osuudessa tarkasteltiin myös, miten ensimmäisen kaasu-neste-erotuksen aineominaisuusmallin valinta (osio 6.6), syötössä käytetty vedyn ja bioöljyn moolisuhde (osio 7.1) sekä dekarboksylointi- ja dekarbonylointi-reaktiot (osio 7.2) vaikuttivat tuotekajumaan ja orgaanisten komponenttien jakautumiseen tuotteiden kesken.

Osiossa 6.5 simuloituissa tapauksissa havaittiin merkittävän osan bioöljyn orgaanisista komponenteista päätyvän vesituotteeseen mietojen HDO-olosuhteiden tapauksessa. Myös kaasutuotteeseen ajautuvien kevyiden orgaanisten komponenttien määrä oli suuri kaikilla tarkastelluilla deoksygenointiasteilla. Tämä näkyi hiilen kerääntymisenä vesi- ja kaasutuotteisiin öljytuotteen sijaan, sekä öljytuotteen matalina saantona ja virtaussuhteena. Kaasutuotteen virtaussuhteet vastasivat kirjallisuudessa esitettyjä arvoja, vaikka dekarboksylointi- ja dekarbonylointi-reaktioita ei tässä vaiheessa vielä huomioitu, jonka perusteella voitiin olettaa kaasua muodostuvan liikaa. Vesituotteen virtaussuhde ja saanto olivat liian suuret kaikissa tarkastelluissa tapauksissa, ja vesituotteen vesipitoisuus oli liian matala miedoissa HDO-olosuhteissa. On kuitenkin huomioitava, että myös bioöljyn vesipitoisuudella on vaikutusta vesituotteen virtaussuhteisiin ja saantoon.

SRK-aineominaisuusmalli ensimmäisessä kaasu-neste-erotuksessa sai aikaan suuremman saannon ja virtaussuhteen öljytuotteelle erityisesti miedoissa HDO-olosuhteissa, kun

aiemmin vesituotteeseen päätynyt orgaaninen aines ajautui nyt öljytuotteeseen. Kuitenkin miedoissa HDO-olosuhteissa malli aliarvioi huomattavasti orgaanisen aineksen ajautumista vesituotteeseen, kun vesituotteen määrä jäi matalaksi ja sen vesipitoisuus oli korkea kirjallisuuteen verrattuna. Tämän seurauksena todettiin UNIQ-RK-aineominaisuusmallin soveltuvan paremmin tähän käyttötarkoitukseen. Ankarissa HDO-olosuhteissa tuotteiden virtaussuhteet vastasivat suunnilleen kirjallisuusarvoja ja tällöin SRK-malli kuvasi suhteellisen hyvin bioöljyn HDO-käsittelyn toimintaa. Kuitenkin C₆-hiilivetyjen pitoisuus kaasutuotteessa oli merkittävästi korkeampi kirjallisuuslähteisiin verrattuna kaikissa käsitellyissä tapauksissa, sekä UNIQ-RK- että SRK-aineominaisuusmalleilla. Öljytuotteen molaarinen O/C-suhde ja lämpöarvot kasvoivat edelliseen tapaukseen verrattuna ja vastasivat hyvin kirjallisuusarvoja, mutta molaarinen H/C-suhde oli edelleen suurempi kuin kirjallisuudessa esitetyt arvot.

Pienemmällä vedyn määrällä operoitaessa öljytuotteen saanto ja virtaussuhteet kasvoivat erityisesti miedoissa HDO-olosuhteissa, joka johtui siitä, että C₆-yhdisteitä ajautui enemmän öljytuotteeseen. Tästä syystä myös kaasutuotteen tapauksessa virtaussuhteet ja saannot pienenivät ja hiiltä kerääntyi enemmän öljytuotteeseen kaasutuotteen sijaan. Malli kuitenkin aliarvioi jonkin verran syntyvän kaasun määrää, kun dekarboksylaatio- ja dekarbonylaatioreaktioita ole otettu tarkastelussa vielä huomioon. Lisäksi hiilivetyjen, ja erityisesti etaanin pitoisuus kaasutuotteessa oli edelleen merkittävä. Mietojen HDO-olosuhteiden tapauksessa syntyvän öljytuotteen saanto, virtaussuhteet sekä hiilen kerääntyminen öljytuotteeseen jäivät edelleen kirjallisuusarvoja matalammiksi, koska orgaaniset yhdisteet liukenivat vesituotteeseen öljytuotteen sijaan. Vedyn ylimäärän muutoksella ei ollut merkittävää vaikutusta vesituotteen ominaisuuksiin. Ankarissa HDO-olosuhteissa öljyn virtaussuhde ja vesipitoisuus vastasivat kirjallisuudessa esitettyjä arvoja. Öljytuotteen molaarinen H/C-suhde oli edelleen kirjallisuusarvoja suurempi ja öljytuotteen molaarinen O/C-suhde ja lämpöarvot vastasivat edelleen kirjallisuusarvoja kaikissa käsitellyissä tapauksissa.

Dekarboksylointi- ja dekarbonylointi-reaktiot yhdessä koostumusta korjaavien reaktioiden kanssa paransivat mallin vastaavuutta kokeelliseen kirjallisuusdataan nähden, erityisesti ankarissa HDO-olosuhteissa. Miedoissa olosuhteissa öljytuotteen matala saanto johtui edelleen pääosin bioöljyn orgaanisten komponenttien liukoisuudesta vesituotteeseen, joka näkyi myös vesituotteeseen kulkeutuvan hiilen kirjallisuutta suurempana määränä. Ankarissa olosuhteissa öljy- ja vesituotteiden virtaussuhteet,

saannot ja hiilen jakautuminen näissä tuotteissa kesken vastasivat suunnilleen kirjallisuusarvoja. Kuitenkin kaasuun päätyvien orgaanisten komponenttien suuri osuus laskee öljyn saantoa jonkin verran. Öljytuotteen molaarinen O/C-suhde ja lämpöarvot vastasivat tässäkin tapauksessa kirjallisuudessa esitettyjä arvoja. Kuitenkin molaarinen H/C-suhde oli liian suuri kaikissa käsitellyissä tapauksissa.

Kaasutuotteen määrää korjattiin etaanin reaktiolla $C_{14}H_{20}$:ksi, jonka vaikutuksesta öljytuotteen määrä kasvoi kaasun määrän pienentyessä. Dekarboksylointi- ja dekarbonylointireaktioiden, sekä metaanin korjaavan reaktion hiilidioksidiksi avulla pyrittiin saavuttamaan kirjallisuutta vastaava koostumus kaasutuotteelle. Ankarissa HDO-olosuhteissa kaasun koostumus vastasi kirjallisuudessa esitettyjä arvoja, mutta miedoissa HDO-olosuhteissa hiilidioksidin pitoisuus jäi liian matalaksi, kun taas metaanin pitoisuus oli liian suuri. Dekarboksylointi- ja dekarbonylointireaktiot huomioimalla myös kaasun määrä kasvoi ja malli yliarvioi edelleen kaasutuotteen saantoa, sekä hiilivetyjen kerääntymistä kaasutuotteeseen ankarissa HDO-olosuhteissa. Tämä kuitenkin selittyy sillä, että metaanin korjausreaktion etenemisaste arvioitiin ankarissa olosuhteissa.

Kehitetyn Aspen Plus -mallin avulla saavutettiin korkea hapenpoistoaste bioöljylle ja valitut mallikomponentit ja rakennettu malli kuvasivat suhteellisen hyvin todellisen bioöljyn käyttäytymistä HDO-prosessissa. Bioöljyn orgaanisten komponenttien ajautuminen vesituotteeseen miedoissa HDO-olosuhteissa ja hiilivetyjen ajautuminen kaasutuotteeseen ankarissa HDO-olosuhteissa asettavat haasteen mallin hyödyntämiselle kuvaamaan bioöljyn HDO-käsittelyä. Kuitenkin mahdollisesti mallikomponentteja ja niiden HDO-reaktioita voitaisiin kehittää mm. vastaamaan todellisia kiehumispistealueita tislauskäyrien perusteella tulosten parantamiseksi. Myös kierrätysvirran lisääminen, mallikomponenttien aromaattisen luonteen ja kaksoissidosten määrän tarkistaminen sekä bioöljyn vesipitoisuuden laskeminen voisivat toimia keinoina saavuttaa korkeampi saanto öljytuotteelle ja pienempi virtaussuhde vesituotteelle.

LÄHDELUETTELO

- Alakangas, E., Hurskainen, M., Laatikainen-Luntama, J. and Korhonen, J., 2016. *Suomessa käytettävien polttoaineiden ominaisuuksia* [online]. Available from: <http://urn.fi>.
- Ambursa, M. M., Juan, J. C., Yahaya, Y., Taufiq-Yap, Y. H., Lin, Y. C. and Lee, H. V., 2021. A review on catalytic hydrodeoxygenation of lignin to transportation fuels by using nickel-based catalysts. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*.
- Attia, M., Farag, S. and Chaouki, J., 2020. Upgrading of oils from biomass and waste: Catalytic hydrodeoxygenation. *Catalysts*.
- Bellussi, G., Rispoli, G., Landoni, A., Millini, R., Molinari, D., Montanari, E., Moscotti, D. and Pollesel, P., 2013. Hydroconversion of heavy residues in slurry reactors: Developments and perspectives. *Journal of Catalysis*, 308, 189–200.
- Benés, M., Bilbao, R., Santos, J. M., Alves Melo, J., Wisniewski, A. and Fonts, I., 2019. Hydrodeoxygenation of Lignocellulosic Fast Pyrolysis Bio-Oil: Characterization of the Products and Effect of the Catalyst Loading Ratio. *Energy and Fuels*, 33 (5), 4272–4286.
- Bjelić, A., Grilc, M. and Likozar, B., 2018. Catalytic hydrogenation and hydrodeoxygenation of lignin-derived model compound eugenol over Ru/C: Intrinsic microkinetics and transport phenomena. *Chemical Engineering Journal*, 333, 240–259.
- Bjelić, A., Likozar, B. and Grilc, M., 2020. Scaling of lignin monomer hydrogenation, hydrodeoxygenation and hydrocracking reaction micro-kinetics over solid metal/acid catalysts to aromatic oligomers. *Chemical Engineering Journal*, 399.
- Calderón, C. J. and Ancheyta, J., 2017. Dynamic Modeling and Simulation of a Slurry-Phase Reactor for Hydrotreating of Oil Fractions. *Energy and Fuels*, 31 (5), 5691–5700.

- Chen, D., Rout, K. R., Yeboah, I., Li, Y. and Rajendran, K., 2021. Tandem hydrodeoxygenation catalyst system for hydrocarbons production from simulated bio-oil: Effect of C-C coupling catalysts. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 60 (5), 2136–2143.
- Cheng, S., Wei, L., Zhao, X. and Julson, J., 2016. Application, deactivation, and regeneration of heterogeneous catalysts in bio-oil upgrading. *Catalysts*.
- Dabros, T. M. H., Stummann, M. Z., Høj, M., Jensen, P. A., Grunwaldt, J. D., Gabrielsen, J., Mortensen, P. M. and Jensen, A. D., 2018. Transportation fuels from biomass fast pyrolysis, catalytic hydrodeoxygenation, and catalytic fast hydrolysis. *Progress in Energy and Combustion Science*.
- De, S., Saha, B. and Luque, R., 2015. Hydrodeoxygenation processes: Advances on catalytic transformations of biomass-derived platform chemicals into hydrocarbon fuels. *Bioresource Technology*.
- Dutta, A., Sahir, A., Tan, E., Humbird, D., Snowden-Swan, L. J., Meyer, P., Ross, J., Sexton, D., Yap, R. and Lukas, J., 2015. *Process Design and Economics for the Conversion of Lignocellulosic Biomass to Hydrocarbon Fuels: Thermochemical Research Pathways with In Situ and Ex Situ Upgrading of Fast Pyrolysis Vapors* [online]. Available from: www.pnl.gov.
- Elkasabi, Y., Mullen, C. A., Pighinelli, A. L. M. T. and Boateng, A. A., 2014. Hydrodeoxygenation of fast-pyrolysis bio-oils from various feedstocks using carbon-supported catalysts. *Fuel Processing Technology*, 123, 11–18.
- Elliott, D. C., 2007. Historical developments in hydroprocessing bio-oils. *Energy and Fuels*.
- Elliott, D. C. and Baker, E. G., 1989. Process for upgrading biomass pyrolyzates.
- French, R. J., Hrdlicka, J. and Baldwin, R., 2010. Mild hydrotreating of biomass pyrolysis oils to produce a suitable refinery feedstock. *Environmental Progress and Sustainable Energy*, 29 (2), 142–150.

- Funkenbusch, L. L. T., Mullins, M. E., Salam, M. A., Creaser, D. and Olsson, L., 2019. Catalytic hydrotreatment of pyrolysis oil phenolic compounds over Pt/Al₂O₃ and Pd/C. *Fuel*, 243, 441–448.
- Furimsky, E., 2000. *Catalytic hydrodeoxygenation*. Applied Catalysis A: General.
- Grilc, M. and Likozar, B., 2017. Levulinic acid hydrodeoxygenation, decarboxylation and oligmerization over NiMo/Al₂O₃ catalyst to bio-based value-added chemicals: Modelling of mass transfer, thermodynamics and micro-kinetics. *Chemical Engineering Journal*, 330, 383–397.
- Guedes, A. C., Amaro, H. M., Sousa-Pinto, I. and Malcata, F. X., 2014. Chapter 10 - Applications of Spent Biomass. In: Pandey, A., Lee, D.-J., Chisti, Y., and Soccol, C. R., eds. *Biofuels from Algae* [online]. Amsterdam: Elsevier, 205–233. Available from: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780444595584000103>.
- Guo, T., Xia, Q., Shao, Y., Liu, X. and Wang, Y., 2017. Direct deoxygenation of lignin model compounds into aromatic hydrocarbons through hydrogen transfer reaction. *Applied Catalysis A: General*, 547, 30–36.
- He, Y., Bie, Y., Lehtonen, J., Liu, R. and Cai, J., 2019. Hydrodeoxygenation of guaiacol as a model compound of lignin-derived pyrolysis bio-oil over zirconia-supported Rh catalyst: Process optimization and reaction kinetics. *Fuel*, 239, 1015–1027.
- Hočevár, B., Grilc, M., Huš, M. and Likozar, B., 2017. Mechanism, ab initio calculations and microkinetics of hydrogenation, hydrodeoxygenation, double bond migration and cis–trans isomerisation during hydrotreatment of C₆ secondary alcohol species and ketones. *Applied Catalysis B: Environmental*, 218, 147–162.
- Holdich, R. G., Rushton, W. and Ward, A. S., 2000. 1 - Solid liquid separation technology. In: *Solid-Liquid Filtration and Separation Technology*. Wiley-VCH, 1–34.
- Inglezakis, V. J. and Pouloupoulos, S. G., 2006. 3 - Heterogeneous Processes and Reactor Analysis. In: Inglezakis, V. J. and Pouloupoulos, S. G., eds. *Adsorption, Ion Exchange*

and Catalysis [online]. Amsterdam: Elsevier, 57–242. Available from: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780444527837500033>.

Jahromi, H. and Agblevor, F. A., 2018. Hydrodeoxygenation of Aqueous-Phase Catalytic Pyrolysis Oil to Liquid Hydrocarbons Using Multifunctional Nickel Catalyst. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 57 (39), 13257–13268.

Kim, S., Kwon, E. E., Kim, Y. T., Jung, S., Kim, H. J., Huber, G. W. and Lee, J., 2019. Recent advances in hydrodeoxygenation of biomass-derived oxygenates over heterogeneous catalysts. *Green Chemistry*, 21 (14), 3715–3743.

Li, S., 2017. Multiple-Phase Reactors. In: *Chemical Reaction Engineering*. Elsevier, 405–444.

Luo, B., Li, R., Shu, R., Wang, C., Zhang, J. and Chen, Y., 2020. Boric acid as a novel homogeneous catalyst coupled with Ru/C for hydrodeoxygenation of phenolic compounds and raw lignin oil. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 59 (39), 17192–17199.

Ly, H. V., Kim, J., Hwang, H. T., Choi, J. H., Woo, H. C. and Kim, S. S., 2019. Catalytic hydrodeoxygenation of fast pyrolysis bio-oil from saccharina Japonica alga for bio-oil upgrading. *Catalysts*, 9 (12).

de Miguel Mercader, F., Groeneveld, M. J., Kersten, S. R. A., Geantet, C., Toussaint, G., Way, N. W. J., Schaverien, C. J. and Hogendoorn, K. J. A., 2011. Hydrodeoxygenation of pyrolysis oil fractions: Process understanding and quality assessment through co-processing in refinery units. *Energy and Environmental Science*, 4 (3), 985–997.

Mukundan, S., Sriganesh, G. and Kumar, P., 2020. Upgrading Prosopis juliflora to biofuels via a two-step pyrolysis – Catalytic hydrodeoxygenation approach. *Fuel*, 267.

Oasmaa, A., Elliott, D. C. and Korhonen, J., 2010. Acidity of biomass fast pyrolysis bio-oils. *Energy and Fuels*, 24 (12), 6548–6554.

- Oh, S., Hwang, H., Choi, H. S. and Choi, J. W., 2015. The effects of noble metal catalysts on the bio-oil quality during the hydrodeoxygenative upgrading process. *Fuel*, 153, 535–543.
- Onarheim, K., Solantausta, Y. and Lehto, J., 2015. Process simulation development of fast pyrolysis of wood using aspen plus. *Energy and Fuels*, 29 (1), 205–217.
- Pierson, H. G. W., 2001. 7 - The selection of solid separation equipment liquid. *In: Solid-Liquid Separation*. 512–525.
- Pucher, H., Schwaiger, N., Feiner, R., Pucher, P., Ellmaier, L. and Siebenhofer, M., 2014. Catalytic hydrodeoxygenation of dehydrated liquid phase pyrolysis oil. *International Journal of Energy Research*, 38 (15), 1964–1974.
- Qu, L., Jiang, X., Zhang, Z., Zhang, X. G., Song, G. Y., Wang, H. L., Yuan, Y. P. and Chang, Y. L., 2021. A review of hydrodeoxygenation of bio-oil: Model compounds, catalysts, and equipment. *Green Chemistry*.
- Saidi, M., Samimi, F., Karimipourfard, D., Nimmanwudipong, T., Gates, B. C. and Rahimpour, M. R., 2014. Upgrading of lignin-derived bio-oils by catalytic hydrodeoxygenation. *Energy and Environmental Science*.
- Schmitt, C. C., Reolon, M. B. G., Zimmermann, M., Raffelt, K., Grunwaldt, J. D. and Dahmen, N., 2018. Synthesis and regeneration of nickel-based catalysts for hydrodeoxygenation of beech wood fast pyrolysis bio-oil. *Catalysts*, 8 (10).
- Sepúlveda, C., Escalona, N., García, R., Laurenti, D. and Vrinat, M., 2012. Hydrodeoxygenation and hydrodesulfurization co-processing over ReS₂ supported catalysts. *Catalysis Today*, 195 (1), 101–105.
- Shafaghat, H., Kim, J. M., Lee, I. G., Jae, J., Jung, S. C. and Park, Y. K., 2019. Catalytic hydrodeoxygenation of crude bio-oil in supercritical methanol using supported nickel catalysts. *Renewable Energy*, 159–166.
- Sharifzadeh, M., Sadeqzadeh, M., Guo, M., Borhani, T. N., Murthy Konda, N. V. S. N., Garcia, M. C., Wang, L., Hallett, J. and Shah, N., 2019. The multi-scale challenges

of biomass fast pyrolysis and bio-oil upgrading: Review of the state of art and future research directions. *Progress in Energy and Combustion Science*.

Si, Z., Zhang, X., Wang, C., Ma, L. and Dong, R., 2017. An overview on catalytic hydrodeoxygenation of pyrolysis oil and its model compounds. *Catalysts*.

Sinnott, R. and Towler, G., 2020. Design of Reactors and Mixers. In: *Chemical Engineering Design*. Elsevier, 1039–1146.

Svarovsky, L., 2001. 1 - Introduction to solid-liquid separation. In: Svarovsky, L., ed. *Solid-Liquid Separation (Fourth Edition)* [online]. Oxford: Butterworth-Heinemann, 1–29. Available from: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780750645683500250>.

Talmadge, M. S., Baldwin, R. M., Bidy, M. J., McCormick, R. L., Beckham, G. T., Ferguson, G. A., Czernik, S., Magrini-Bair, K. A., Foust, T. D., Metelski, P. D., Hetrick, C. and Nimlos, M. R., 2014. A perspective on oxygenated species in the refinery integration of pyrolysis oil. *Green Chemistry*.

Tews, I., Onarheim, K., Beckman, D., Zhu, Y., Solantausta, Y., Drennan, C. v, Elliott, D. C. and Snowden-Swan, L. J., 2014. *Biomass Direct Liquefaction Options: TechnoEconomic and Life Cycle Assessment*.

Wang, T., Wang, J. and Jin, Y., 2007. Slurry reactors for gas-to-liquid processes: A review. *Industrial and Engineering Chemistry Research*.

Wildschut, J., Mahfud, F. H., Venderbosch, R. H. and Heeres, H. J., 2009. Hydrotreatment of fast pyrolysis oil using heterogeneous noble-metal catalysts. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 48 (23), 10324–10334.

Xu, X., Zhang, C., Liu, Y., Zhai, Y. and Zhang, R., 2013. Two-step catalytic hydrodeoxygenation of fast pyrolysis oil to hydrocarbon liquid fuels. *Chemosphere*, 93 (4), 652–660.

Yin, W., Kloekhorst, A., Venderbosch, R. H., Bykova, M. v., Khromova, S. A., Yakovlev, V. A. and Heeres, H. J., 2016. Catalytic hydrotreatment of fast pyrolysis liquids in

batch and continuous set-ups using a bimetallic Ni-Cu catalyst with a high metal content. *Catalysis Science and Technology*, 6 (15), 5899–5915.