

Kolmivaiheisen pyrolyysiprosessin mallintaminen

Asseri Laitinen
Pro gradu -tutkielma
Soveltava kemia
Kemian laitos
Jyväskylän yliopisto
25.5.2015

Tiivistelmä

Ilmastonmuutoksen hillitsemiseksi tulee fossiilisten polttoaineiden käyttöä vähentää joko energiaa säästämällä tai korvaamalla fossiiliset luonnonvarat uusiutuvilla energialähteillä, kuten biomassalla tai aurinkoenergialla. Biomassan energiakäytöllä Suomessa on pitkä historia erityisesti mustalipeän polton kautta, mutta myös uusia tapoja hyödyntää bioenergiaa on viime vuosikymmeninä syntynyt. Yksi niistä on biomassan pyrolyysi.

Hitaassa pyrolyysissä biomassaa lämmitetään 200 – 700 °C:ssa kymmeniä minutteja hitaalla lämmitysnopeudella ilman hapen läsnäoloa. Lämpöhajoamisen myötä biomassasta alkaa vapautua haihtuvia aineita, joita ovat nesteeksi tiivistyvä pyrolyysiöljy sekä pyrolyysikaasut. Jäljelle jäävä jäännöshiili eli biohiili on kivihiilimäinen usein polttoaineena hyödynnettävä tuote. Bioöljy voidaan jalostaa polttoaineeksi tai kemikaaleiksi ja pyrolyysikaasut hyödynnetään usein energiana.

Pyrolyysi voidaan jakaa monivaiheiseksi erottamalla siitä kuivaus- ja torrefiointivaiheet. Kuivauksessa tuore biomassaa saatetaan täysin kuivaksi. Torrefioinniksi kutsutaan pyrolyysiä alle 300 °C:en lämpötiloissa, jolloin tuotteina saadaan torrefioitua puuta ja torrefiointiöljyä sekä –kaasuja. Monivaiheinen pyrolyysi alentaa pyrolyysin energiankulutusta sekä parantaa pyrolyysistä saatavan bioöljyn laatua vähentämällä sen happamuutta.

Työssä rakennetun mallin avulla määritettiin kolmivaiheisen pyrolyysiprosessin massa- ja energiavirrat. Mallissa reaktoriin syötettiin 2 kg tuoretta mäntyä, josta kuivausvaiheen jälkeen saatiin tuotteena 1 kg kuivaa puuta. Lämpötilassa 260 °C suoritettuna torrefioinnin kiintosaanto oli 0,84 kg torrefiointiöljyn 0,13 kg ja kaasujen 0,04 kg. Hapan torrefiointiöljy sekä torrefiointikaasut johdettiin ulos prosessista ja torrefioitu puu pyrolysoitiin 450 °C:ssa, jolloin muodostui biohiiltä 0,28 kg, pyrolyysiöljyä 0,35 kg ja pyrolyysikaasuja 0,37 kg kiloa torrefioitua puuta kohti. Kuivausvaihe kulutti energiaa 3260 kJ/kg-tuore puu ja torrefiointi 619 kJ/kg-kuiva puu. Pyrolyysivaihe sen sijaan oli eksoterminen ja tuotti lämpöä 1904 kJ/kg-torrefioitu puu. Kokonaisuudessaan prosessi kulutti energiaa 1975 kJ/kg-tuoretta puuta biohiilisaannon ollessa 24 %, öljysaannon 42 % ja kaasusaannon 35 %.

Esipuhe

Tämä pro gradu –tutkielma suoritettiin Jyväskylän yliopistossa kemian laitoksella soveltavan kemian osastolla. Ohjaajana toimi professori Jukka Konttinen. Kiitän Jukkaa gradupaikan tarjoamisesta sekä avusta tutkielman kirjoittamisessa. Erikseen haluan myös kiittää työni tarkastajaa professori Raimo Alénia useista neuvoista sekä avusta työn viimeistelemissä. Myös kouvolaalainen bioenergia-alan yritys Feedstock Optimum Oy ansaitsee kiitokseni mielenkiintoisen gradutyön mahdollistamisesta. Elämä ei ole pelkkiä opintoja ja kaikki te, jotka olette minua opintojeni aikana tukeneet, hauskuuttaneet ja kuunnelleet, olette kiitokseni ansainneet.

Sisällysluettelo

Tiivistelmä	i
Esipuhe	ii
Sisällysluettelo	iii
1 Johdanto	1
2 Kirjallisuuskatsaus	3
2.1 Biomassa energialähteenä	3
2.2 Puun ominaisuudet	4
2.3 Torrefiointi	6
2.3.1 Torrefioitu puu.....	7
2.3.2 Torrefiointiöljy	8
2.4 Pyrolyysi	9
2.4.1 Biohiili	10
2.4.2 Kaasut.....	13
2.4.3 Bioöljy.....	14
2.4.4 Lämpötilat	16
2.4.5 Energiantarve	16
3 Mallinnus	19
3.1 Kokeelliset taustat	20
3.1.1 Torrefiointi	20
3.1.2 Pyrolyysi	23
3.1.3 Reaktiolämpö	25
3.2 Polttoaineen ominaisuudet	25
3.2.1 Kemiallinen koostumus.....	25
3.2.2 Lämpöarvo	25
3.2.3 Muodostumislämpö.....	27

3.2.4 Entalpia	28
4 Kolmivaiheisen pyrolyysiprosessin mallinnus	30
4.1 Kuivauksen mallinnus	31
4.2 Torrefioidin mallinnus	32
4.3 Pyrolyysin mallinnus.....	33
5 Tulokset ja tulosten tarkastelu	36
5.1 Kuivaus	36
5.2 Torrefioidin tulokset	37
5.3 Pyrolyysin tulokset	42
5.3.1 Pyrolyysin energiantarve.....	46
5.3.2 Biohiilen saanto.....	46
5.3.3 Haihtuvien aineiden saanto	47
5.4 Koko pyrolyysiprosessi	50
6 Yhteenveto.....	52
Kirjallisuusluettelo.....	54

1 Johdanto

Huoli niin globaalin ilmastonmuutoksen vaikutuksista kuin öljyvarojen saatavuuden vähenemisestä ovat johtaneet etsimään vaihtoehtoja fossiilisille polttoaineille. Fossiiliset polttoaineet aiheuttavat ilmastonlämpenemistä niiden poltossa vapautuvien kasvihuonekaasujen takia. Fossiilisten polttoaineiden käyttöön voi vaikuttaa joko hillitsemällä energian loppukäyttöä eli energiaa säästävillä toimenpiteillä tai korvaamalla fossiilisia energialähteitä uusiutuvilla energiamuodoilla, kuten bioenergialla tai tuulivoimalla. Ilmastonmuutoksen hillitsemiseksi EU on asettanut tavoitteita kasvihuonekaasupäästöjen alentamiselle. Vuonna 2007 asetettiin tavoitteeksi alentaa kasvihuonekaasupäästöjä 20 %:lla vuoteen 2020 mennessä verrattuna vuoden 1990 tasoon.¹ Lisäksi uusiutuvien energialähteiden osuus tuotetusta energiasta tulisi vuonna 2020 olla 20 %. Vuonna 2013 asetettiin uusi tavoite:² kasvihuonekaasupäästöjen alentaminen 40 %:lla vuoteen 2030 mennessä. Suomella on lisäksi omat tavoitteensa uusiutuvien energialähteiden käytön lisäämisessä. Maa tavoittelee uusiutuvan energian kattavan 38 % tuotetusta energiasta vuonna 2020.³

Bioenergia on yksi uusiutuvista energiamuodoista. Sen käyttö ajatellaan hiilidioksidineutraaliksi, sillä uusi, kasvava biomassa sitoo ilmacehstä aina saman määrän hiilidioksidia kuin, mitä sen polttamisessa syntyy. Bioenergia nähdään tärkeänä tekijänä muutosvaiheessa öljyriippuvaisesta yhteiskunnasta uusiutuvaan energiaan pohjautuvaan yhteiskuntaan.⁴ Kotimaisen biomassan käyttö lisää myös energiaomavaraisuutta ja riippumattomuutta ulkomaisesta tuontienergiasta, kuten öljystä ja kivihielestä.^{5,6}

Suomessa uusiutuvien energialähteiden käyttö on nojautunut suurelta osin bioenergiaan, kuten mustalipeän polttoon sulfaattimassateollisuudessa ja puun pien- tai voimalaitospolttoon. Näiden perinteisten energiantuotantomenetelmien rinnalle ja osittain niiden tilalle on alettu kehittää uusia tapoja tuottaa hiilidioksidineutraalia energiaa biomassasta. Yksi perinteinen tapa tuottaa energiaa ja kemikaaleja puusta on pyrolyysi⁷, joka on biomassan palamisessa toinen osavaihe biomassan kuivumisen jälkeen. Pyrolyysissä biomassa hajoaa lämpötilan vaikutuksesta haihtuviksi aineiksi, kuten hiilidioksidiksi ja hiilimonoksidiksi sekä tervoiksi, jotka palamisprosessissa syttyvät myöhemmin palamaan. Pyrolyysivaihe voidaan eristää myös omaksi kokonaisuudekseen. Tällöin pyrolyysiprosessi koostuu reaktorista, jonka lämpötilaa

nostetaan 300 – 900 °C:seen ilman hapettavaa ainetta. Pyrolyysissä syntyy pyrolyysiöljyä eli pääosin tervaa, pyrolyysikaasuja sekä jäännöshiiltä eli biohiiltä. Alle 300 °C:ssa prosessia kutsutaan torrefioinniksi.⁸

Perinteisesti pyrolyysiä on käytetty grillihiilen sekä tervan valmistukseen. Viime vuosikymmeninä kiinnostus pyrolyysiä ja torrefiointia kohtaan on noussut, sillä niistä saatavat kiintotuotteet (torrefioitu puu ja biohiili) ovat käsittelemätöntä biomassaa arvokkaampia polttoaineita energiakäytössä ja nestetuotteena saatava bioöljy on jatkojalostettavissa polttoaineeksi tai kemikaaleiksi.⁶

Tämä pro gradu –tutkielma perustuu kouvolaalaisen Feedstock Optimum (FSO) Oy:n kolmivaiheiseen pyrolyysiprosessiin. FSO:n tavoitteena on tuottaa korkealaatuista biohiiltä sekä bioöljyä. Työssä mallinnetaan prosessin massa- ja energiatasapainot. Kirjallisuuskatsauksessa tarkastellaan pyrolyysin sekä torrefioinnin tuotteiden, kuten torrefioidun puun, torrefiointiöljyn, biohiilen ja bioöljyn ominaisuuksia sekä niiden syntyprosesseja.

Tässä työssä mallinnettava pyrolyysiprosessi on hitaan pyrolyysin kolmivaiheinen prosessi, joka koostuu kuivauksesta, torrefioinnista ja varsinaisesta pyrolyysistä. Kuivausvaiheessa prosessin käyttöaineena toimiva haketettu ja esikuivattu suomalainen puu kuivataan täysin kuivaksi 115 – 145 °C:ssa. Kuiva puu syötetään 30 – 60 minuutiksi 230 – 290 °C:ssa toimivaan torrefiointireaktoriin, jossa puusta alkaa vapautua haihtuvia aineita.⁸ Viipymääjasta ja reaktorin lämpötilasta riippuen haihtuvia aineita syntyy 10 – 40 % kuivan puun massasta. Jäljelle jäävä torrefioitu puuhiili syötetään varsinaisessa pyrolyysilämpötilassa toimivaan pyrolyysireaktoriin. Mallinnettava lämpötilaväli on 350 – 650 °C, jossa puuhiilen saanto on 20 – 45 % laskien lämpötilan kasvaessa. Pyrolyysissä syntyy myös haihtuvia aineita: nesteeksi tiivistymättömiä haihtuvia yhdisteitä eli kaasuja 35 – 55 % ja nesteeksi tiivistyvää ainesta eli bioöljyä 30 – 35 %.

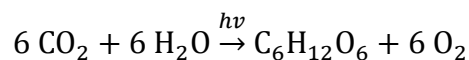
Prosessin tärkeimmät tuotteet ovat pyrolyysivaiheesta saatava puuhiili sekä bioöljy, jotka ovat hyödynnettävissä esimerkiksi voimalaitosten polttoaineena tai jatkojalostettavissa muun muassa liikennepolttoaineiksi.⁶ Torrefioinnissa syntyvä torrefiointiöljy on mahdollista hyödyntää erottamalla siitä arvokas etikkahappo. Torrefiointi ja pyrolyysivaiheessa syntyvät kaasut hyödynnetään prosessienergiana.

2 Kirjallisuuskatsaus

2.1 Biomassa energialähteenä

Biomassa on suurimman osan ihmishistoriasta ollut ainoa ihmisten hyödynnettävissä oleva energialähde. Myöhemmin on opittu hyödyntämään myös vesivoimaa ja tuulivoimaa. Vasta teollisen vallankumouksen aikaan 1800-luvulla alettiin energiantuotantoon käyttää ensiksi kivihiiltä ja myöhemmin 1900-luvun kuluessa myös öljyä, jotka ovat kumpikin uusiutumattomia luonnonvaroja niiden pitkän syntyprosessin johdosta.⁹ Näiden energialähteiden laajan suosion perustana noista ajoista tähän päivään asti on ollut niiden hyvä lämpöarvo ja suhteellisen helppoa ja laajasta saatavuudesta johtuen alhainen hinta. Viime vuosikymmeninä fossiilisten polttoainevarojen on kuitenkin todettu olevan riittämättömät¹⁰ ja lisäksi niiden käytön on havaittu kiihdyttävän ilmastonmuutosta.

Biomassassa auringon säteilyenergia on muutettu varastoituu muotoon fotosynteesin avulla (kuva 2.1). Kasvit muuntavat auringon säteilyenergian kemialliseksi energiaksi, jota ne käyttävät kasvuunsa.⁷ Ylimääräinen kemiallinen energia varastoidaan hiilihydraatteina, jotka ovat hyödynnettävissä energiana.



Kuva 2.1. Kasvien fotosynteesissä ilman hiilidioksidi (CO₂) ja maaperän vesi (H₂O) muuttuvat auringon säteilyenergian avulla glukoosiksi (C₆H₁₂O₆) ja hapeksi (O₂).

Suomessa suurin osa uusiutuvasta energiasta tuotetaan biopolttoaineilla.¹¹ Tämä on ollut perinteisesti paperintuotannon sivutuotteena syntyvän mustalipeän polton ansiota. Siitä saatua energiaa on käytetty paperiteollisuuden eri prosesseissa. 1990-luvulta lähtien myös lämpö- ja voimalaitoksissa on alettu käyttää entistä enemmän biomassaa energiantuotantoon. Suomen uusiutuvien energialähteiden käytön osuus oli vuonna 2013 31 % energian kokonaiskulutuksesta. Puupolttoaineilla tuotettiin 79 % uusiutuvasta energiasta. Metsäteollisuuden jäteliemien ja energiantuotannon puupolttoaineiden osuudet olivat 33 % ja 32 % uusiutuvan energian kulutuksesta. Puun pienkäytön osuus oli 14 %.

Biomassan mahdollisuudet tulevaisuuden energianlähteenä ovat laajat.⁷ Biomassaa voidaan muuttaa käytettäväksi energiaksi monin eri tavoin, kuten polttamalla, pyrolysoimalla tai kaasuttamalla ja prosessituotteiden jatkokäytöllä, joita voivat olla poltto tai jalostus vaikkapa biodieseliksi, -kaasuksi tai -etanoliksi. Biomassasta saa eri menetelmin tehtyä myös kemikaaleja.

Biomassan edut energiakäytössä ovat sen vähäiset ympäristövaikutukset, nopea uusiutuvuus ja laaja saatavuus.⁵ Kivihiileen tai vaikkapa turpeeseen verrattuna bioenergialla on etu ympäristövaikutusten suhteen. Bioenergian käyttö lasketaan hiilidioksidineutraaliksi biomassan nopean uusiutuvuuden takia: biomassan energiakäytössä syntyneiden hiilidioksidipäästöjen kasvihuonevaikutuksen ajatellaan kumoutuvan uuden biomassan syntymisessä. Lisäksi biomassan, erityisesti puun poltossa syntyy hyvin vähän rikkipäästöjä ja typen oksidien päästötkin ovat suhteellisen matalat verrattuna fossiilisiin polttoaineisiin.⁵ Biomassaa on saatavilla tasaisesti lähes kaikkialla maailmassa. Sen paikallisuus lisää alueiden energiaomavaraisuutta, riippumattomuutta tuontienergiasta ja vähentää energiantuotannon haavoittuvuutta, kun energiansaanti ei ole riippuvainen muutamasta massiivisesta laitoksesta. Lisäksi bioenergian käyttö lisää paikallistasolla työllisyyttä.¹²

Varsinkin helposti saatavilla olevien öljyvarojen alentuessa lähivuosikymmeninä tarvitaan tilalle uusia energialähteitä.¹⁰ Bioenergia nähdäänkin tärkeimpänä energianlähteenä muutosvaiheessa öljypohjaisesta yhteiskuntarakenteesta uusiutuville energialähteille pohjautuvaan energiatalouteen. Kivihiilen ja öljyn käyttöön nojautuneet voimalaitokset ja infrastruktuuri ovat helpommin mukautettavissa bioenergian käyttöön kuin esimerkiksi kokonaan aurinko- ja tuulivoimaan pohjautuvan yhteiskunnan rakentaminen.⁴

2.2 Puun ominaisuudet

Puu koostuu suurimmalta osin kolmesta pääkomponentista:^{13,14} selluloosasta, hemiselluloosista ja ligniinistä. Eniten puussa on selluloosaa, lajista riippuen 40 – 45 % kuiva-aineesta. Selluloosa ((C₆H₁₀O₅)_n) on pitkäketjuinen glukoosipolymeeri eli polysakkaridi, joka koostuu (1→4)-β-glukopyranoosiyksiköistä. Hemiselluloosat koostuvat erilaisista monosakkaridiyksiköistä muodostuneista polysakkarideista; pääkomponentteinaan ksylaani, glukomannaani ja galaktaani. Hemiselluloosakoostumus

ja -pitoisuus vaihtelevat eri puulajeilla. Havupuissa hemiselluloosapitoisuus on matalampi (25 – 28 %) kuin lehtipuissa (37 – 40 %). Havupuissa hemiselluloosat koostuvat pääosin glukomannaanista, kun taas lehtipuut sisältävät pääosin ksylaania. Selluloosan ja hemiselluloosien sidosaineena puussa toimivaa ligniiniä on havupuissa 24 – 33 % ja lehtipuissa 16 – 25 %. Ligniini on amorfinen aine, joka koostuu fenyylipropaaniyksiköistä, jotka ovat liittyneet toisiinsa pääosin eetteri- ja hiili-hiili – sidoksin.

Edellä mainittujen pääkomponenttien lisäksi puu sisältää maksimissaan 5 % uuteaineita¹³, kuten terpeenejä, rasvoja ja vahoja, pieniä määriä erilaisia mono- ja disakkarideja sekä alle prosentin verran epäorgaanisia yhdisteitä.

Suurimman osan puusta, noin 99 %, muodostaa kolme alkuainetta:¹³ hiili, vety ja happi (taulukko 2.1). Niiden massaprosenttiosuudet ovat noin 50 %, 6 % ja 40 % vaihdellen eri puulajeilla. Loppuosa on epäorgaanisia yhdisteitä. Typpipitoisuus on energiakäytössä yleisillä puulajeilla alle 0,2 % ja rikkipitoisuus alle 0,05 %. Puun kosteuspitoisuus on tuoreena 50 – 60 %. Haihtuvia yhdisteitä puussa on 84 – 88 % ja jäännöshiiltä 11 – 15 % kuiva-aineesta.

Taulukko 2.1. Eräiden Suomessa käytettävien puupolttoaineiden alkuainepitoisuudet.^{5,15}

Puulaji	C (%)	H (%)	O (%)	N (%)	S (%)	Tuh- ka (%)	Haih- tuvat (%)	HHV (MJ/kg)
Kokopuuhake ¹⁵	51,8	6,10	41,19	0,30	0,01	0,60	80,0	20,89
Metsätähdehake ¹⁵	51,3	6,10	40,85	0,40	0,02	1,33	79,3	20,67
Koivu ⁵	48,8	6,0	44,2	0,5	0,01	0,5	-	20,0

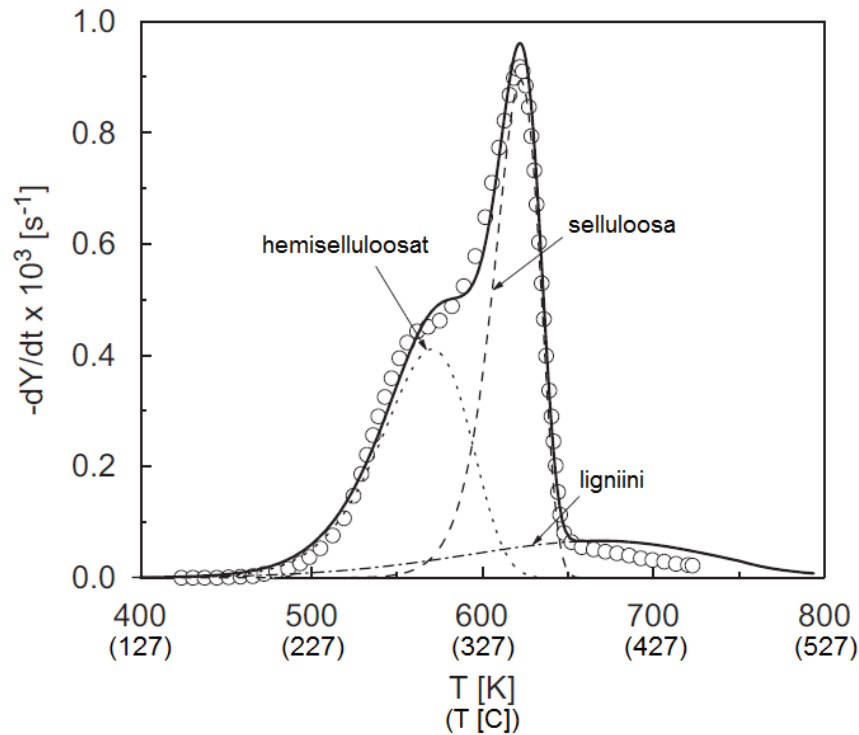
Puun heikkous polttoaineena on sen alhainen energiatiheys, 18 – 20 MJ/kg kuiva-aineessa, mikä johtuu korkeasta happipitoisuudesta verrattuna fossiilisiin polttoaineisiin.^{13,16} Puun korkea kosteuspitoisuus aiheuttaa lisäksi sen, että voimalaitokselle saapuvan puun lämpöarvo on vielä tätäkin alhaisempi. Korkea kosteuspitoisuus johtaa puun mätänemiseen varastoitessa. Kuivaamisen jälkeenkin se saattaa ottaa kosteuden takaisin itseensä. Puun alhainen irtotiheys ja heterogeeninen ulkomuoto aiheuttavat ongelmia ja lisäkustannuksia sen kuljetuksessa, varastoinnissa ja

käsittelyssä. Puun fysikaaliset ominaisuudet aiheuttavat muun muassa sen, että se on vaikeasti jauhattavissa.⁸

Puun energiasisältöä ja fyysisiä ominaisuuksia voidaan kohottaa esikäsittelemällä, jotka laskevat puun kosteus- ja happipitoisuutta sekä muuttavat sen fysikaalisia ominaisuuksia.^{5,8} Biomassan kuivauksella saadaan kosteuspitoisuus laskemaan. Puun torrefiointi ja pyrolyysi vähentävät kosteuden lisäksi myös puun happipitoisuutta, mikä samalla nostaa sen energiatiheyttä ja lämpöarvoa. Nämä menetelmät myös muuttavat puun fysikaalisia ominaisuuksia, jolloin jäljelle jäävän jäännöshiilen irtotiheys kasvaa ja jauhautuvuus paranee. Sivutuotteina syntyy kaasuja ja nesteitä, joita voidaan hyödyntää energiana tai jatkojalostaa polttoaineiksi.

2.3 Torrefiointi

Torrefiointi on termokemiallinen prosessi, jossa lämmitetään biomassaa ilman happea alhaisessa lämpötilassa (200 – 300 °C).⁸ Torrefioinnilla pyritään biomassan ominaisuuksien parantamiseen kuivattamalla biomassaa ja vähentämällä sen hapetusastetta, jolloin saadaan hyvälaatuista kiintotuotetta.^{8,17} Biomassan torrefioinnissa hajoavat lähinnä sen reaktiivisimmat polymeerit eli hemiselluloosayhdisteet (kuva 2.2), jotka muodostavat haihtuvia aineita eli nesteeksi tiivistyvää torrefiointiöljyä, joka koostuu vedestä ja orgaanisista hapoista sekä torrefiointikaasuja, kuten hiilidioksidia ja hiilimonoksidia. Eri hemiselluloosayhdisteillä on eroja reaktiivisuudessa, jolloin eri puulajien torrefiointi eroaa toisistaan. Esimerkiksi havupuun torrefioinnissa muodostuu vähemmän haihtuvia yhdisteitä kuin lehtipuun torrefioinnissa.



Kuva 2.2. Pyökin eri komponenttien hajoamisnopeudet eri lämpötiloissa (lämmitysnopeudella 5 K/min)¹⁸. Symbolit kuvaavat kokeellisia arvoja ja yhtenäinen viiva mallinnettua hajoamista.

2.3.1 Torrefioitu puu

Puun torrefioinnin päätuote on torrefioitu puu, jonka kosteuspitoisuus ja happi/hiili(O/C)-suhde ovat alhaisempia verrattuna tuoreeseen puuhun.¹⁹ Torrefioidun puun väri vaihtelee vaaleanruskeasta tummanruskeaan riippuen torrefioinnin olosuhteista, pääosin lämpötilasta ja viipymääjasta. Kiintoaineen saanto on tyypillisesti 70 – 90 %, mutta voi vaihdella välillä 50 – 99 %. Torrefioidun puun saantoon vaikuttaa torrefioinnin lämpötilan ja viipymääjan lisäksi puulaji. Matalan lämpötilan (225 °C) ja lyhyen viipymääjan (30 min) männyn torrefioinnissa syntyy haihtuvia aineita vain muutaman prosentin verran, kun taas korkeassa lämpötilassa (280 °C) ja pidemmällä viipymääjalla (60 min) torrefioitu koivu tuottaa jäännöshiiltä vain noin 65 %.

Torrefiointi parantaa puun useita ominaisuuksia, kuten kuivattaa puuta sekä vähentää hapen määrää, mikä kasvattaa puun energiatiheyttä ja lämpöarvoa.^{17,20,21} Puun ylempi lämpöarvo kohoaa torrefioinnin myötä 5 – 20 % ja on torrefioinnin jälkeen keskimäärin 19 – 23 MJ/kg.

Pääosa puun sisältämästä kosteudesta höyrystyy lämpötilan noustessa yli 100 °C:seen. Torrefioinnissa lämpötilat ovat kuitenkin korkeammat, jolloin myös biomassaan sitoutunut vesi poistuu laskien puun kosteustasapainoa 30 – 40 %.^{21,22} Torrefioinnin myötä puu muuttuu hydrofiilisestä hydrofobiseksi, jolloin varastointi helpottuu puun hajoamisen vähentyessä. Torrefioidun biomassan jauhaminen vie vähemmän energiaa kuin tuoreen biomassan ja sen partikkelikokojakauma on homogeeninen, jolloin sen käyttö korvaamaan kivihiltä voimalaitoksissa on mahdollista.^{20,23,24} Torrefiointi kasvattaa myös puun irtotiheyttä, jolloin kuljetuskustannukset pienenevät.

Paitsi korvaamaan kivihiltä, torrefioitua puuta voi käyttää myös esimerkiksi kaasutuksessa.⁸ Raaka puu on termisesti epästabiilia, minkä takia se tuottaa suuren määrän tervoja kaasuntuessaan. Tervojen hajotus vaatii korkean kaasutuslämpötilan (> 800 °C), vaikka puun optimaalisin kaasutuslämpötila olisi alle 700 °C. Korkea O/C-suhde ja kosteuspitoisuus vaativat ylihappamista kaasutuksessa, mikä aiheuttaa lämpöhäviöitä. Torrefiointi vähentää huomattavasti näitä häviöitä ja parantaa kaasutuksen tehokkuutta.^{8,23} Couhertin *et al.*²⁵ kokeissa 1400 °C:ssa kaasutettu torrefioitu puu tuotti enemmän tuotekaasua kuivaa puuta kohden kuin käsittelemätön kuiva puu. Hallin¹⁶ mukaan torrefiointi yhdistettynä kaasutukseen tai polttoon vähentää koko prosessin hiilidioksidipäästöjä selvästi.

2.3.2 Torrefiointiöljy

Torrefioidun puun lisäksi torrefiointiprosessi tuottaa haihtuvia yhdisteitä, jotka jaotellaan kaasuihin ja nesteeksi tiivistyviin.⁸ Haihtuvien yhdisteiden saanto kasvaa torrefioinnin lämpötilan ja viipymääjan kasvaessa ja on tyypillisesti 10 – 30 %. Haihtuvien aineiden lämpöarvo on 5 – 16 MJ/m³ riippuen biomassan kosteuspitoisuudesta reaktoriin syötettäessä.²⁶ Haihtuvat aineet voidaan hyödyntää polttamalla ne, jolloin saadaan lämpöenergiaa torrefiointiprosessiin.

Torrefioinnissa syntyviä kaasuja ovat hiilidioksidi, hiilimonoksidi sekä vähäisissä määrin metaani ja vetykaasu.⁸ Kaasumaisten yhdisteiden saanto torrefioinnissa on selvästi nestemäistä saantoa pienempi, enintään viisi prosenttia.

Nesteeksi tiivistyvä aines eli torrefiointiöljy on hapanta nestettä, jonka päätuote on vesi.⁸ Lisäksi torrefiointiöljy sisältää useita orgaanisia happoja, jotka muodostuvat hemiselluloosien hajotessa torrefioinnin lämpötiloissa. Happamien yhdisteiden koostumus vaihtelee eri puulajien välillä. Lehtipuut, kuten paju, tuottavat eniten

etikkahappoa ksylaanin asetyyliryhmien hajoamisen myötä, kun taas havupuiden torrefioinnissa syntyy eniten muurahaishappoa. Lehtipuun torrefioinnissa etikkahapon jälkeen seuraavaksi eniten syntyy metanolia, muurahaishappoa ja maitohappoa. Havupuulla järjestys muurahaishapon jälkeen on maitohappo, metanoli ja etikkahappo.

Hemiselluloosien hajoamisessa muodostuvat orgaaniset hapot ovat haittana pyrolyysissä syntyvässä bioöljyssä.²⁷ Hapan pyrolyysiöljy on syövyttävää, jolloin sitä tulee jatkokäsitellä ennen useimpia loppukäyttökohteita. Monivaiheisessa pyrolyysissä torrefiointivaihe voidaan erottaa omaksi osakseen, jolloin torrefioinnissa syntyvät happamat nesteet saadaan erotettua lopullisesta pyrolyysiöljystä. Tällöin pyrolyysiöljyn laatu paranee happamuuden vähentyessä ja energiasisällön kasvaessa. Varsinkin lehtipuun torrefioinnissa syntyvä etikkahappo voidaan yrittää hyödyntää esimerkiksi torjunta-aineena erottamalla se torrefiointiöljystä.

2.4 Pyrolyysi

Pyrolyysi on aineen palamisessa ja kaasutuksessa kuivumisen jälkeen ensimmäisenä tapahtuva termokemiallinen prosessi, jossa aine hajoaa lämpötilan vaikutuksesta haihtuviksi aineiksi.⁷ Pyrolyysi voidaan myös erottaa omaksi kokonaisuudekseen. Tällöin pyrolyysillä tarkoitetaan orgaanisen aineksen, kuten kivihiilen, puun tai vaikkapa oljen, termokemiallista hajoamista eri yhdisteiksi ilman hapen läsnäoloa tai hyvin vähähappisessa happi-ilmakehässä lämpötilan ollessa vähintään 300 °C.¹⁴ Pyrolyysissä orgaanisen aineksen suuret, monimutkaiset molekyylit hajoavat pienemmiksi ja yksinkertaisemmiksi molekyyleiksi.⁷

Puuta pyrolysoitaessa sen sisältämät selluloosa, hemiselluloosat ja ligniini muuttuvat eri kaasuiksi (pääosin CO₂, CO, H₂, CH₄, C₂H₂, C₂H₄, C₂H₆ ja bentseeni), nesteiksi (terva ja muut pitkäketjuiset hiilivedyt sekä vesi) ja jäännöshiileksi (puuhiili).⁷ Näiden komponenttien osuuksia pyrolyysituotteessa voi säädellä pyrolyysiprosessin lämpötilaa ja lämmitysnopeutta muuttamalla (taulukko 2.2).^{5,8,29} Puuhiilen osuus lopputuotteessa saadaan korkeimmaksi matalilla pyrolyysilämpötiloilla ja hitaalla lämmityksellä.³⁰ Matalissa lämpötiloissa esimerkiksi ligniinin hajoaminen on vähäistä, jolloin sitä jää hajoamatta jäännöshiileen. Hidas lämmitys sen sijaan mahdollistaa haihtuvien yhdisteiden sekundaarireaktiot takaisin hiileksi.³¹ Sen sijaan nopealla lämmityksellä korkeisiin lämpötiloihin saadaan neste- ja kaasufraktioiden osuudet hallitseviksi.³²

Korkeissa lämpötiloissa lämpökrakkaus johtaa puuaineksen hajoamiseen haihtuviksi yhdisteiksi. Sekundaariset puuhiilen hajoamisreaktiot sekä tervojen lämpökrakkaus edistävät kaasujen muodostumista. Nopea lämmitys yhdistettynä erittäin lyhyeen viipymäaikaan tuottaa haihtuvia yhdisteitä, jotka eivät ehdi hajota pienemmiksi molekyyleiksi, jolloin syntyy runsaasti pyrolyysinesteitä.³³

Taulukko 2.2. Eri pyrolyysityyppien olosuhteet ja saannot^{5,8,29}

Tyyppi	Olosuhteet			Saanto (%)	
	Lämpötila, lämmitysnopeus	Viipymäaika	Jäännöshiili	Kaasu	Bioöljy
Torrefiointi ⁸	200 – 300 °C 5 – 20 °C/min	10 – 60 min	70 – 90	1 – 5	10 – 25
Nopea pyrolyysi ⁵	< 650 °C 1000 °C/s	0,5 – 5 s	15 – 25	10 – 20	60 – 75
Hidas pyrolyysi ^{5,29}	< 500 °C 5 – 20 °C/min	5 – 30 min	35	35	30
Kaasutus ^{5,8,29}	800 – 1200 °C	sekunteja	10	85	5

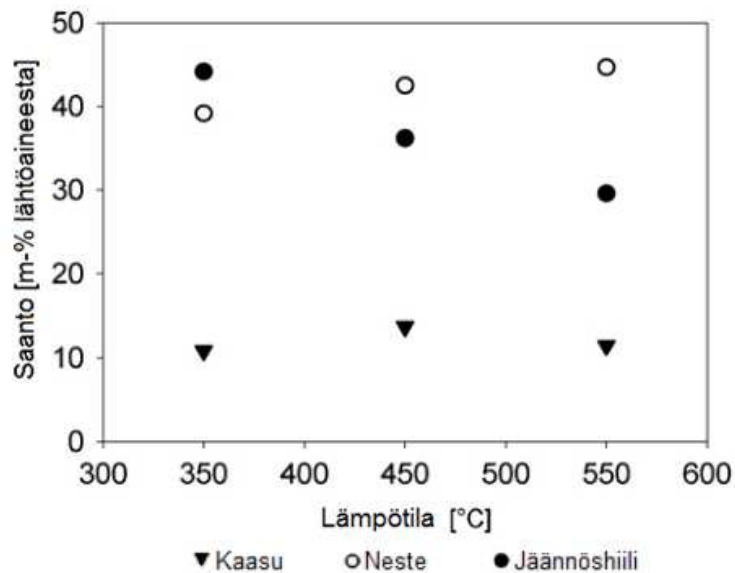
Hitaassa pyrolyysissä viipymääjan kasvattaminen nostaa jäännöshiilen saantoa.³⁴ Tämä selittyy jatkuvassa pyrolyysissä sillä, että ”vanha”, reaktorissa oleva kuuma puuhiili absorboi juuri syötetyn puun kaasumaisia yhdisteitä paremmin itseensä korkean viipymääjan ja lämpötilan yhteisvaikutuksessa. Kaasu- ja nestesaantoihin viipymääjan muutos ei sen sijaan vaikuta. Yleisesti viipymäaika tulisi pitää kaupallisissa laitoksissa suhteellisen alhaisena, jotta prosessi pysyy tehokkaana.⁶

2.4.1 Biohiili

Hitaan pyrolyysin päätuotteena saatava kiintoainne eli biohiili on kuiva, kivihiilimäinen polttoaine, jolla on puuta korkeampi lämpöarvo (> 30 MJ/kg).^{6,35,36} Kiinnostus puuhiiltä kohtaan on noussut viime aikoina. Puuhiilellä pystyy raakapuuta paremmin korvaamaan

kivihiiltä kivihiilivoimaloissa, sillä puu- ja kivihiilen ominaisuudet (kuivuus ja jauhautuvuus) ovat samanlaiset. Sitä voidaan käyttää suoran polttoaineena hyödyntämisen lisäksi metallurgiassa pelkistimenä, lannoitteena maaperässä tai aktiivihiihiadsorbenttina. Biohiili voidaan myös jatkojalostaa sitä arvokkaammiksi polttoaineiksi.

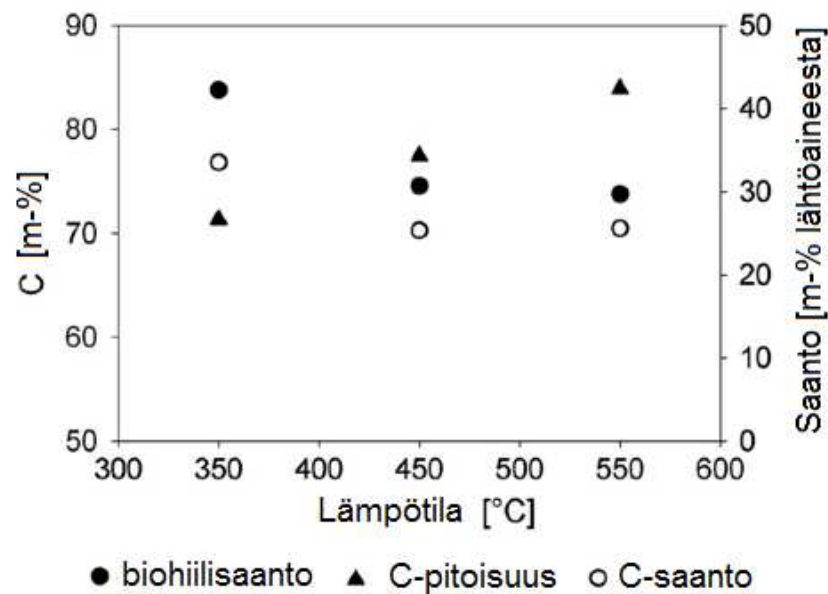
Puuhiilen saanto on suurimmillaan hitaassa pyrolyysissä, jossa lämpötilat eivät nouse yli 500 °C:en ja lämmitysnopeus on alhainen (taulukko 2.2). Pyrolyysilämpötila korreloi negatiivisesti jäännöshiilen saantoon. Mašekin *et al.*³² tutkimuksissa lämmitysnopeudella 8 °C/min ja tunnin viipymäajalla pyrolysoidun havupuuhakkeen jäännöshiilen saanto laski arvosta 44 % arvoon 30 % loppulämpötilan noustessa arvosta 350 °C arvoon 550 °C (kuva 2.3).



Kuva 2.3. Havupuuhakkeen pyrolyysissä saatavat tuotteet kolmessa eri lämpötilassa.³²

Lämpötilan noustessa jäännöshiilen hiilipitoisuus kasvaa reilusti (kuva 2.4).³² Pyrolyysissä polttoaineesta vapautuvat lähinnä vety ja happi. Antal & Gronlin³⁷ mukaan lämmitysnopeudella 10 °C/min 500 °C:ssa pyrolysoidun pyökin hiili-, vety- ja happipitoisuudet ovat 79 %, 17 % ja 3 %, kun taas käsittelemättömän pyökin vastaavat pitoisuudet ovat 47 %, 48 % ja 4 %. Hapen määrän laskiessa kasvaa jäännöshiilen lämpöarvo.⁶ Vaikka alhaisissa lämpötiloissa jäännöshiilen saanto on suuri, ei saatu tuote ole arvokasta lämpösisällön suhteen. Puuhiilen saantoa korreloi positiivisesti puun ligniinipitoisuus, sillä ligniini pyrolysoituu heikosti, kun taas hemiselluloosat ja

selluloosa hajoavat pyrolyysilämpötiloissa lähes täysin.³⁷ Myös pyrolyysiprosessin painetta nostamalla saadaan puuhiilen saantoa korkeammaksi.



Kuva 2.4. Mašekin *et al.*³² männylle tekemien pyrolyysikokeiden biohiilen saanto ja biohiilen hiilipitoisuus sekä puhtaan hiilen saanto lämmitysnopeudella 8 °C/min.

Biohiilellä on useita käyttökohteita. Hyödynnettäessä biohiili polttoaineena sen etuja ovat puuta korkeampi lämpöarvo, energiatihedyn kasvun kautta vähäisempi kuljetustilan tarve, hiilen hyvä jauhavuus pienempään palakokoon ja stabiilisuus varastoitaessa. Käyttö polttoaineena onkin tällä hetkellä biohiilen yleisin ja mielenkiintoa herättävin käyttökohde.⁶ Pyrittäessä fossiilisten polttoaineiden käytön vähentämiseen on biohiili nähty potentiaalisena korvaajana esimerkiksi kivihiilelle voimalaitoksissa. Biohiili on jauhettavissa kivihiilen tavoin ja siten mahdollista käyttää kivihiiivoimalaitoksissa korvaamaan kivihiiiltä osittain tai jopa kokonaan. Kuljetuskustannukset ovat korkeamman energiasisällön ja kosteuden puuttumisen vuoksi biohiilellä huomattavasti alhaisemmat kuin puulla.⁶ Biohiilen heikko biohajoavuus mahdollistaa sen varastoinnin ulkoilmassa, jolloin varastoja ja siiloja ei tarvita.

Biohiiltä voi käyttää metallurgiassa pelkistimenä kaksin sijaan.³⁸ Raudan valmistuksessa alhainen tuhka- ja rikkipitoisuus ovat biohiilen etuja koksiin verrattuna ympäristöllisten näkökohtien lisäksi. Biohiilen huono puoli sen sijaan on sen koksia heikompi mekaaninen kestävyys varsinkin suurissa masuuneissa.

Biohiilestä voi vesihöyryllä tai hiilidioksidilla kevyesti korkeassa lämpötilassa (800 – 950 °C) hapettamalla saada korkealaatuista aktiivihiiltä.⁶ Aktiivihiiltä käytetään kaasun ja nesteiden puhdistukseen orgaanisista ja epäorgaanisista yhdisteistä esimerkiksi vedenpuhdistuksessa tai kaasusuodattimissa. Biohiilestä valmistettu aktiivihiili suodattaa hyvin orgaanisia yhdisteitä, mutta epäorgaanisille yhdisteille suodatusteho on heikko. Biohiili toimii aktiivihiilikatalyyttinä tervoja hajottavissa reaktioissa. Esimerkiksi Brandtin *et al.*³⁹ suunnittelema kaksivaiheinen pyrolyysi- ja kaasutinprosessi tuottaa tehokkaasti tervoista puhdistettua tuotekaasua. Ensimmäisessä reaktorissa tapahtuu pyrolyysi, jonka tuotteet ovat biohiili sekä haihtuvat aineet, sisältäen kaasut ja tervayhdisteet. Kaasutusreaktoriin johdetaan kaikki pyrolyysin tuotteet, jolloin tervat hajoavat korkean lämpötilan (1100 °C) ja biohiilen vaikutuksesta.

Maa- ja metsätaloudessa biohiili toimii maanparantajana.³⁵ Luonnollisen metsäpalon tai ihmisten toteuttaman metsämaan kaskeamisen myötä maaperään siirtyy ravinteita jäljelle jääneiden hiiltyneiden puiden ja tuhkan myötä. Biohiilen käytöllä viljelyssä pyritään samalla tavalla lisäämään maaperään hiiltynyttä puuta, joka luovuttaa ravinteita maaperään ja voi aktiivihiilen tavoin adsorboida maaperän epäpuhtauksia ja täten puhdistaa maaperää. Biohiili sitoo myös maaperän hiiltä ja vähentää näin kasvihuonekaasujen vapautumista ilmakehään.

2.4.2 Kaasut

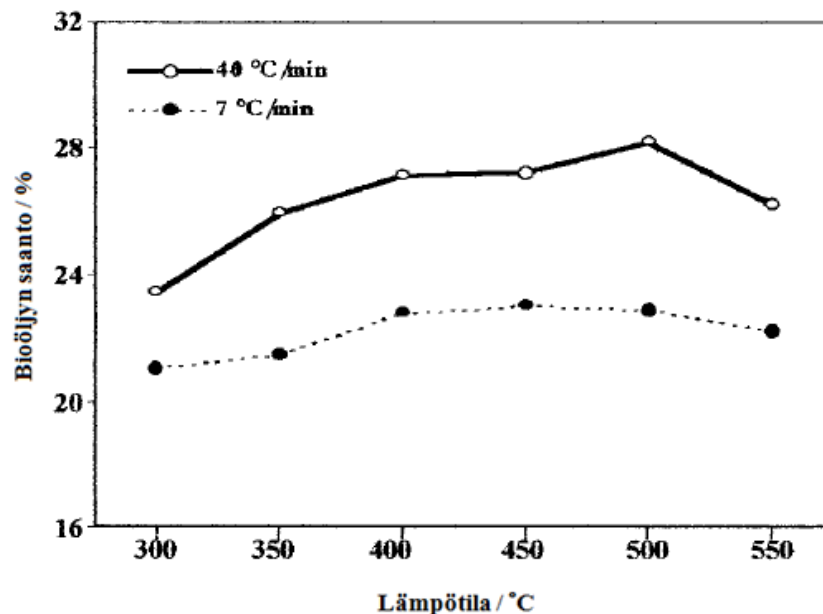
Pyrolyysissä syntyy kahdentyyppisiä haihtuvia yhdisteitä:⁴⁰ nesteeksi tiivistyviä yhdisteitä ja kaasuja. Pyrolyysikaasut muodostuvat enimmäkseen yhdisteistä CO₂, CO, H₂ ja CH₄ sekä pienistä määristä yhdisteistä C₂H₄ ja C₂H₆. Kaasutus on paras tapa hyvälaatuisen tuotekaasun tuottoon. Pyrolyysi sen sijaan tapahtuu hapettomissa olosuhteissa, jolloin kaasuuntuminen ei ole täydellistä. Hitaassa pyrolyysissä päästään noin 35 %:n kaasusaantoon, kun se esimerkiksi kaasutuksessa on yli 80 %.

Hidas pyrolyysi tuottaa kaasua, jonka alempi lämpöarvo vaihtelee välillä 3 – 15 MJ/m³.⁴¹⁻⁴⁴ Pyrolyysikaasujen lämpöarvo on verrattavissa kaasutuksen tuotekaasun lämpöarvoon, joka vaihtelee välillä 4 – 20 MJ/m³ kaasutustavasta riippuen. Vertailun vuoksi esimerkiksi maakaasun alempi lämpöarvo on noin 37 MJ/m³. Koska pyrolyysikaasujen osuus on suhteellisen pieni ja niiden lämpöarvo suhteellisen alhainen, hyödynnetään ne useimmiten energiana pyrolyysiprosessissa.

2.4.3 Bioöljy

Pyrolyysissä syntyviä haihtuvia yhdisteitä jäähdytettäessä tiivistyy osa yhdisteistä nesteiksi.⁴⁵ Syntynttä nestettä kutsutaan bio- tai pyrolyysiöljyksi. Bioöljy sisältää suuren määrän yhdisteitä koostuen vedestä ja tervaksi luokiteltavista yhdisteistä. Bioöljyn vesipitoisuus on 15 – 30 %, mutta se ei kuitenkaan ole vesiliukoinen. Bioöljy liukenee sen sijaan orgaanisiin liuottimiin, kuten metanoliin ja asetoniin. Bioöljy ei liukene öljypohjaisiin tuotteisiin.

Bioöljyn ylempi lämpöarvo on 16 – 21 MJ/kg riippuen käytetystä biomassasta ja prosessiolosuhteista.⁴⁶ Arvo on noin puolet raskaan polttoöljyn lämpöarvosta (40 MJ/kg). Bioöljyn saanto hitaassa pyrolyysissä kasvaa aluksi, mutta noin 500 °C:en kohdalla se alkaa laskea, kun tervojen hajoaminen alkaa (kuva 2.5).^{33,47} Tyypillinen bioöljyn saanto on 20 %:sta jopa 50 %:in. Bioöljyä voi hyödyntää energiana tai siitä voi jatkojalostaa kemikaaleja tai polttoaineita.



Kuva 2.5. Männyn hitaan pyrolyysin bioöljyn saannot kahdella eri lämmitysnopeudella.³³

Bioöljyn koostumus vaihtelee pyrolyysin lämpötilan mukaan.³⁴ Alhaisemmissa pyrolyysilämpötiloissa (450 – 550 °C) nestetuote koostuu muun muassa levoglukosaanista, etikkahaposta, metanolista, pentanaalista ja furfuraalista. Korkeammassa lämpötiloissa esiintyy muun muassa asetonia, fenolia, bentseeniä ja

tolueenia. Alhaisissa lämpötiloissa esiintyvät yhdisteet ovat primaari- ja sekundaariluokan tervoja, kun taas korkeammassa lämpötiloissa muodostuu korkeamman tason tervoja. Cordell *et al.*⁴⁸ luokittelivat bioöljyn sisältämät yhdisteet seitsemään kategoriaan: anhydrosokereihin, karboksyylihappoihin, aldehydeihin, ketoneihin ja alkoholeihin, furaaneihin, fenoleihin sekä polyaromaattisiin hiilivetyihin.

Basun⁷ mukaan tervat ovat biomassan termokemiallisissa prosesseissa, kuten pyrolyysissa, kaasutuksessa sekä poltossa syntyviä monimutkaisia ja useimmiten aromaattisia yhdisteitä, jotka voivat tiivistyä kylmiin pakokanaviin. Neeftin *et al.*⁴⁹ mukaan tervoiksi luetaan kaikki pyrolyysin ja kaasutuksen tuotekaasun yhdisteet, joiden molekyylipaino on bentseeniä ($M_{C_6H_6} = 78,11 \text{ g/mol}$) suurempi. Tervayhdisteitä muodostuu erilaisia eri lämpötiloissa ja viipymäajoissa. Muodostuminen alkaa lämpötilassa 300 – 320 °C selluloosan lämpökrakkauksen myötä.⁸ Milne *et al.*⁵⁰ luokittelivat tervat primaarisiin, sekundaarisiin ja tertiaarisiin tervoihin. Alhaisissa lämpötiloissa muodostuu primaaritervoja, jotka alkavat hajota kaasuiksi noin 500 °C:ssa sekä muodostaa sekundaarisiä tervoja. Tertiaariyhdisteitä alkaa syntyä yli 600 °C:ssa.

Pyrolyysissä syntyvät tervat voidaan nähdä joko tarpeellisena tai haitallisena.⁴¹ Hyödynnettäessä tervat bioöljynä saadaan niiden sisältämä korkea lämpösisältö talteen. Sen sijaan kondensoimatta jätetyt tervat voivat puhdistamattomana aiheuttaa suuria haittoja laitteistossa, jos pyrolyysin haihtuvia yhdisteitä lähdetään jatkojalostamaan tai polttamaan kaasuturbiinissa tai –moottorissa.⁷

Bioöljyllä on korkea happipitoisuus.⁵¹ Lähes jokainen bioöljyn sisältämä yhdiste sisältää happea.⁴⁵ Varastoinnin aikana erityisesti aldehydrit ja ketonit reagoivat näitä suuremmiksi molekyyleiksi, mikä kasvattaa bioöljyn viskositeettia. Viskositeetin kasvun lisäksi bioöljyn haihtuvien aineiden määrä laskee ja faasit alkavat erottua varastoinnin aikana. Bioöljy on erittäin hapanta, sen pH on 2 – 3.⁵² Korkean happamuuden takia se on syövyttävää, jolloin varastointiin ja käyttöön tulee kiinnittää erityistä huomiota. Edellä mainituista syistä johtuen bioöljyä ei useinkaan käytetä sellaisenaan, vaan sen hyödyntäminen vaatii jatkojalostusta.

Pyrolyysiöljyn laatua voi parantaa muun muassa hydrodeoksinoinnilla, katalyyttisellä krakkauksella tai höyryreformoinnilla.⁵² Nämä menetelmät vaativat luotettavat ja monimutkaiset välineet, eikä niiden tulos ole aina toivottu. Myös bioöljyn saanto vähenee jatkokäsittelyn myötä.

Bioöljyn laatua voi nostaa myös torrefioinnilla. Torrefiointi esikäsitteilynä vähentää suoraan pyrolyysiöljyn orgaanisten happojen määrää sekä lisää arvokkaiden hiilivetyjen määrää ja sitä myötä kasvattaa bioöljyn energiasisältöä.^{27,53} Lisäksi puun torrefiointi alentaa pyrolyysissä syntyvän bioöljyn happipitoisuutta, jolloin bioöljyn jatkokäsittely on entistä helpompaa ja öljy on stabiilimpaa.⁵¹ Erottamalla torrefiointi- ja pyrolyysivaihe toisistaan voidaan torrefioinnin aikana syntyneet erittäin happamat öljyjakeet ottaa talteen ennen pyrolyysiä, jolloin pyrolyysiöljyn laatu paranee.

2.4.4 Lämpötilat

Puun pyrolyysi alkaa noin 200 °C:ssa ja hidastuu selvästi lämpötilaan 450 – 500 °C mennessä (kuva 2.2).^{14,40,54} Hitaan pyrolyysin lämpötila ei useinkaan nouse yli 500 °C:en. Sen sijaan nopeassa pyrolyysissä loppulämpötila saattaa olla jopa 900 °C.

Tuoreen puun pyrolyysissä tapahtuu aluksi kosteuden haihtumista. Puu on täysin kuiva noin 160 °C:ssa ja tämän jälkeen alkaa hemiselluloosan hajoaminen.¹⁴ Hemiselluloosista noin 80 % hajoaa lämpötilavälillä 220 – 315 °C.⁵⁴ Pyrolyysiä alle 300 °C:en lämpötiloissa kutsutaan torrefioinniksi. Tämän jälkeen alkaa hemiselluloosaa pidempiketjuisen selluloosan hajoaminen, joka saavuttaa huippunsa 355 °C:ssa ja päättyy noin 400 °C:ssa, jolloin lähes kaikki selluloosa on muuttunut haihtuviksi aineiksi. Selluloosan ja hemiselluloosien sidosaineena toimiva ligniini pyrolysoituu eri tavalla kuin muut komponentit. Ligniinin pyrolyysi on heikkoa alkaen alle 200 °C:sta ja jatkuen aina 900 °C:seen asti, jolloin ligniinistä on hajoamatta edelleen lähes 50 %.

2.4.5 Energiantarve

Kokeelliset tutkimukset tarjoavat laajan vaihtelun pyrolyysin entalpian arvolle vaihdellen endotermisestä 610 kJ/kg:sta eksotermiseen – 1720 kJ/kg:aa.⁵⁵ Pyrolyysiprosessin entalpia on vaikea määrittää muun muassa siksi, että sen mittaus riippuu vahvasti käytetystä biomassasta, lämpötila-alueesta ja mittaustavasta.⁵⁶ Lisäksi pyrolyysiprosessi on kokonaisuudessaan erittäin monimutkainen sisältäen useita reaktioita. Mallinnettaessa pyrolyysiä riippuu entalpian arvo esimerkiksi mallinnettavista yhdisteistä ja reaktioista sekä prosessiolosuhteista.

Yleisesti käsitetään, että pyrolyysi pitää sisällään sekä endo- että eksotermisiä reaktioita. Useiden lähteiden^{6,14,57-59} mukaan biomassan pyrolyysissä tapahtuu ensimmäisenä

endotermisiä reaktioita lämpötilan ollessa alle 250 - 300 °C, minkä jälkeen reaktiot muuttuvat eksotermisiksi.

Chen *et al.*⁵⁶ mallinsivat tuoreessa tutkimuksessaan pyrolyysin energiantarpeen muuttuvissa lämpötilaolosuhteissa eri polttoaineilla, jolloin tuloksia voidaan hyvin hyödyntää pyrolyysiprosessin mallintamisessa. Tuloksina ilmoitettiin pyrolyysin energiantarve konvertoituneen biomassan funktiona. Tutkimuksen perusteella esimerkiksi mäntykuoren pyrolyysi on endotermistä, kunnes noin 55 % lähtöaineesta on konvertoitunut tuotteiksi, jolloin pyrolyysi muuttuu eksotermiseksi. Tyypillisessä hitaan pyrolyysin prosessissa tilanne vastaisi prosessin muuttumista eksotermiseksi noin 350 °C:ssa.³⁷

Pyrolyysin eri reaktiot vapauttavat tai sitovat energiaa eri tavoin. Biomassan hajoaminen kaasuksi, tervoksi ja jäännöshiileksi perustuu endotermisiin reaktioihin, kun taas tervojen sekundaarireaktiot kaasuksi ja jäännöshiileksi käsittävät eksotermisiä reaktioita.⁶⁰ Biomassan eri komponenttien hajoamisen entalpiat poikkeavat eri lämpötiloissa.⁵⁴ Hemiselluloosien ja ligniinin hajoaminen on eksotermistä noin 500 °C:seen asti, kun taas selluloosan hajoaminen on endotermistä. Yli 500 °C:ssa selluloosan pyrolyysi muuttuu eksotermiseksi ja muiden komponenttien endotermiseksi.

Pyrolyysin energiankulutukseen voimakkaasti vaikuttava tekijä on pyrolysoitavan polttoaineen kosteus. Esimerkiksi suomalaisen tuoreen puun kosteuspitoisuus vaihtelee välillä 40 – 60 %.¹³ Käytännössä polttoaineen voi kuivata pyrolyysireaktiossa, mutta yleensä tehokkaampaa ja toimintavarmempaa on kuivata se ennen pyrolyysilaitokseen syöttöä.⁶

Pyrolyysiprosessin muuttuvat reaktio-olosuhteet voidaan käyttää hyödyksi monivaiheisella pyrolyysillä, jolloin etuna on lämmitysenergian säästö ja haihtuvien yhdisteiden määrän lisääntyminen lopputuotteessa.^{57,60} Monivaiheisessa pyrolyysissä biomassaa lämmitetään prosessin alkuvaiheessa, jolloin pyrolyysireaktioiden summa on endoterminen. Lämmitys voidaan lopettaa noin 300 °C:ssa, minkä jälkeen kokonaisreaktio muuttuu eksotermiseksi.^{56,58,59} Eksotermisissä reaktioissa vapautuva lämpö saa prosessin lämpötilan kohoamaan hitaasti 400 – 450 °C:seen, mutta käytännön tilanteissa lämmitystä tulee jatkaa vielä 300 °C:en jälkeenkin, jotta viipymääjat eivät kasvaisi liian suuriksi ja lämmön jakautuminen reaktorissa olisi tasaista. Oyedun *et al.*⁶¹

mukaan monivaiheisella pyrolyysillä voidaan säästää pyrolyysiin kuluva energiasta 25 – 38 % viipymääjan kasvaessa 37 – 50 %.

3 Mallinnus

Termokemiallisten prosessien matemaattisella mallinnuksella pyritään vähäisin kustannuksin ennustamaan ja optimoimaan prosessin kulkua ja mahdollisia raja-arvoja sekä riskikohtia.⁷ Mallinnuksen tulee pohjautua aina kokeellisiin tutkimuksiin ja mallinnusten tulosten tulee vastata hyväksyttävien virherajojen puitteissa kokeellisia arvoja, jotta mallinnusta voidaan pitää luotettavana.⁶²

Kokeellinen testaus antaa usein tarkempaa tietoa kuin tietokonemallit.⁷ Käytännön tapahtumia ei aina pysty yksinkertaisesti mallintamaan teoreettisesti eivätkä mallit pysty aina huomioimaan prosessin riskikohtia, kuten esimerkiksi tervojen aiheuttamia ongelmia energiantuotantolaitteissa. Kokeelliset testit antavat kuitenkin vain suppeaa tietoa prosessista ja vain niillä arvoilla, joilla asiaa on testattu. Jos muuttujien arvoja, kuten lämpötilaa tai syötettävän polttoaineen koostumusta, vaihdetaan, eivät kokeellisten testien tulokset ole enää luotettavia.⁶² Samalla tavalla kokeelliset tulokset eivät välttämättä enää päde, kun mittakaava muuttuu esimerkiksi laboratoriotasolta voimalaitostasolle. Samantyyppisen testin uusiminen eri muuttujien arvoilla on kallista ja vie aikaa. Tässä kohtaa kokeellisen testauksen avuksi tulee tietokoneella tehtävä mallinnus.

Matemaattisessa tietokonemallinnuksessa prosessin eri muuttujien arvoja pystytään muuttamaan sujuvasti ja eri prosessiolosuhteita testaamaan nopeasti, halvalla ja riskittömästi. Esimerkiksi kokeellisesti testaamattomia ääritilanteita, kuten kaasuttimen toimintaa erittäin korkeassa lämpötilassa tai paineessa, voidaan ennustaa mallinnuksella ilman, että aiheutetaan käytännön kokeiden riskialttiita olosuhteita.

Yhteenvetona matemaattinen mallinnus:⁶²

- on kokeellista testausta huomattavasti halvempaa,
- voidaan sisällyttää myös alueisiin, jotka ovat vaikeita tai mahdottomia saavuttaa kokeellisesti, kuten erittäin korkeat lämpötilat, tai joiden tunnetaan aiheuttavan epävarmuutta kokeellisesti mitattuna,
- voidaan ulottaa kokeellisia rajoitteita laajemmalle alueelle,
- voi parantaa ja täydentää kokeellisten tulosten ymmärrettävyyttä,

- voi ohjata myöhemmin tehtäviä kokeellisia testejä turvalliseen ja haluttuun suuntaan,
- mahdollistaa halvemman ja nopeamman siirtymän esimerkiksi laboratoriomittakaavasta valmiiseen voimalaitokseen, kun välivaiheita ei tarvita ja
- matemaattinen malli on helposti muokattavissa, jos aiheesta saadaan uutta tietoa kokeellisista tuloksista tai muualta kirjallisuudesta, ja laajennettavissa, jos prosessiin tulee uusia osakokonaisuuksia.

Matemaattisen mallin tulee pohjautua vahvasti kokeellisiin tuloksiin ja mallia voidaan myös kehittää uusien koetulosten pohjalta. Toisaalta malli ohjaa ja ennustaa kokeellisia tuloksia, jolloin mallin ja käytännön välillä on tiukka side. Tärkeää onkin löytää hyvä tasapaino mallinnuksen ja kokeellisuuden välillä, jotta prosessin toimintaa pystytään ennustamaan riittävän tarkasti, mutta yksinkertaisesti.

Tässä työssä mallinnetaan kolmivaiheista pyrolyysiprosessia, jossa puu kuivataan, torrefioidaan ja pyrolysoidaan. Prosessin päätuotteet ovat lopussa saatava biohiili sekä torrefiointi- ja pyrolyysiöljyt. Sivutuotteena syntyy torrefiointi- ja pyrolyysikaasuja, joilla katetaan prosessin omaa energiantarvetta.

3.1 Kokeelliset taustat

Jotta rakennettavasta matemaattisesta mallista saadaan luotettava, tulee mallin pohjautua kokeellisiin tuloksiin aihealueelta. Kokeelliset tulokset, kuten polttoaineen koostumus sekä torrefiointi- ja pyrolyysiolosuhteet, kerättiin alan kirjallisuudesta.

3.1.1 Torrefiointi

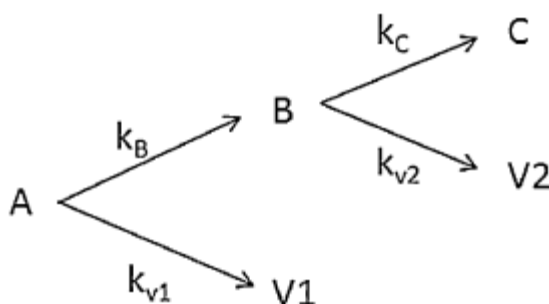
Torrefiointia on tutkittu ja mallinnettu kirjallisuudessa muun muassa Shangin *et al.*⁶³ ja Prinsin⁸ toimesta. Shang *et al.*⁶³ mallinsivat männyn kiintoainesaantoa jatkuvassa torrefiointireaktorissa. Prins⁸ teki torrefiointikokeita sekä havupuulla (lehtikuusi) että lehtipuulla (paju) (taulukko 3.1). Kiintoainesaannon mallinnuksen hän suoritti pajun torrefiointitulosten pohjalta. Torrefiointin haihtuvien aineiden muodostumisen Prins⁸ taulukoi sekä havu- että lehtipuun osalta.

Taulukko 3.1. Pajun ja lehtikuusen alkuaineanalyysit ja muut ominaisuudet⁸.

Puulaji	C	H	O	N	Tuhka	Haihtuvat yhdisteet	O/C-suhde	HHV	LHV
								(kuiva)	(kuiva)
m-% kuiva-aineesta								MJ/kg	
Paju	47,2	6,0	45,2	0,4	1,2	82,7	0,72	18,3	17,0
Lehtikuusi	48,8	6,1	44,9	0,1	0,1	82,8	0,69	19,5	18,2

Shangin *et al.*⁶³ kokeissa polttoaineena käytettiin kuivattua ja hakettua mäntyä (*Pinus sylvestris*), jota torrefioitiin 250 – 300 °C:ssa kahdella eri lämmitysnopeudella 10 ja 50 °C/min. Tutkimuksessa ei suoritettu männyn alkuaineanalyysiä, kuten Prins⁸ oli tehnyt, vaan ainoastaan likimääräisanalyysi sekä puun pääkomponenttien, selluloosan, hemiselluloosien ja ligniinin osuuksien määrittäminen.

Shang *et al.*⁶³ käyttivät männyn torrefioinnin mallintamiseen kaksivaiheista mekanismia (kuva 3.1). Tuore biomassa (A) hajoaa välituotteeksi (B), joka reagoi lopuksi torrefioituksi biomassaksi (C). Molemmassa vaiheissa syntyy myös haihtuvia yhdisteitä (V1 ja V2).



Kuva 3.1. Biomassan torrefioinnin mallintamisen kaksivaiheinen mekanismi, jossa A on lähtöaine, B, välituote, C torrefioitu lopputuote, V1 ja V2 haihtuvia aineita ja k:t reaktioiden nopeudet.

Kiintoaineiden muodostumisnopeuksille voidaan muodostaa seuraavanlaiset differentiaaliyhtälöt:

$$\frac{\partial[A]}{\partial t} = -(k_B + k_{v1})[A], \quad (3.1a)$$

$$\frac{\partial[B]}{\partial t} = k_B[A] - (k_C + k_{v2})[B], \quad (3.1b)$$

$$\frac{\partial[C]}{\partial t} = k_c[B], \quad (3.1c)$$

missä k_i (1/s) on reaktion i reaktionopeusvakio. Samanlaiset differentiaaliyhtälöt voisi muodostaa myös haihtuville aineille V_1 ja V_2 .

Integroimalla edellä mainitut ensimmäisen kertaluvun differentiaaliyhtälöt saadaan torrefiointijäännökselle yhtälö:

$$\frac{Y_{torr}}{m_{kuiva\ puu}} = \frac{Y_{torr,\infty}}{m_{kuiva\ puu}} + \lambda_1 e^{-K_1 t_{torr}} + \lambda_2 e^{-K_2 t_{torr}}, \quad (3.2)$$

missä Y_{torr} on torrefioinnin kiintoainejäännös, $Y_{torr,\infty} = \frac{k_B k_C}{K_1 K_2}$ on torrefioinnin kiintosaanto äärettömän pitkän ajanjakson jälkeen, $m_{kuiva\ puu}$ (kg) kuivatun puun massa, t_{torr} (s) torrefioinnin viipymäaika,

$$\lambda_1 = 1 + \frac{k_B K_1 - k_B k_C}{K_1 (K_2 - K_1)}, \quad \lambda_2 = \frac{-k_B K_2 + k_B k_C}{K_2 (K_2 - K_1)}, \quad K_1 = k_B + k_{v1} \quad \text{ja} \quad K_2 = k_C + k_{v2}.$$

Reaktionopeuksien arvojen ratkaisemista varten Shang *et al.*⁶³ määrittivät termogravimetrisesti torrefiointireaktion kineettiset parametrit A (1/s) ja E_a (J/mol) kullekin reaktiolle (taulukko 3.2). Sijoittamalla arvot Arrheniuksen yhtälöön, saatiin reaktionopeuksien, k_i , arvot kullekin reaktiolle.

$$\ln k_i = \ln A - \frac{E_a}{RT_{torr}} \quad (3.3)$$

$$\Rightarrow k_i = A e^{\frac{-E_a}{RT_{torr}}}, \quad (3.4)$$

missä A on yhtälön taajuustekijä (1/s), E_a reaktion aktivaatioenergia (J/mol), R molaarinen kaasuvakio ja T_{torr} torrefioinnin loppulämpötila.

Taulukko 3.2. Taajuustekijän A ja aktivaatioenergian E_a arvot kaksivaiheisen torrefiointireaktion kullekin osareaktiolle

	A (1/s)	E_a (J/mol)
k_B	77,14	46 854
k_{v1}	$2,68 \cdot 10^8$	122 110
k_C	$1 \cdot 10^{-5}$	0,0061
k_{v2}	$5,75 \cdot 10^4$	94 396

Loppuosa torrefioinnin tuotteista on haihtuvia aineita:

$$Y_{vol} \cdot m_{kuiva\ puu} = m_{kuiva\ puu} - Y_{torr} \cdot m_{kuiva\ puu} \quad (3.5)$$

missä Y_{vol} on torrefioinnin haihtuvien aineiden osuus saannosta.

Haihtuvien aineiden koostumusta ei Shangin *et al.*⁶ eikä Prinsin⁸ toimesta mallinnettu, mutta niiden muodostumisen eri lämpötiloissa Prinsin⁸ kuitenkin esitti pylväsdiagrammina, josta tulokset on hyödynnettävissä. Prinsin⁸ suoritti lehtikuuselle neljä eri torrefiointitestiä (taulukko 3.3). Lämmitysnopeus oli kokeissa 10 – 20 °C/min. Puun partikkelikoko oli 0,7 – 2 mm ja partikkelin massa 2 – 10 mg. Testit suoritettiin lämpötilavälillä 200 – 290 °C niin, että näytteet lämmitettiin aina lähtölämpötilasta 200 °C, josta tarkkailu aloitettiin, viiteen eri loppulämpötilaan. Viipymäaika loppulämpötilassa vaihteli 10 minuutista 50 minuuttiin.

Taulukko 3.3. Prinsin⁸ suorittamien lehtikuusen torrefiointikokeiden olosuhteet ja haihtuvien aineiden saannot (%-kuivasta puusta)

Testi #	1	2	3	4
Loppulämpötila (°C)	230	250	270	290
Viipymäaika	50	30	15	10
Vesi, H ₂ O	0,95	1,5	3,2	5,9
Muurahaishappo, HCOOH	0,3	0,65	1,0	2,2
Etikkahappo, CH ₃ COOH	0,05	0,15	0,35	1,45
Metanoli, CH ₃ OH	0,1	0,15	0,25	2,0
Maitohappo, C ₃ H ₆ O ₃	0,0	0,05	0,25	2,3
Furfuraali, C ₅ H ₄ O ₂	0,05	0,2	0,3	0,5
Hydroksiasetoni, C ₃ H ₆ O ₂	0	0,05	0,1	0,65
Hiilidioksidi, CO ₂	0,3	0,7	1,2	1,95
Hiilimonoksidi, CO	0,05	0,15	0,2	0,5

3.1.2 Pyrolyysi

Pyrolyysia on mallintanut kirjallisuudessa muun muassa Sharma *et al.*⁶⁴ sekä Neves *et al.*⁴⁷ Sharman *et al.*⁶⁴ tutkimuksessa mallinnettavat haihtuvat pyrolyysiyhdisteet ovat CO, CO₂, H₂, H₂O, kevyet hiilivedyt ja raskaat hiilivedyt eli tervat. Kevyet hiilivedyt koostuvat pääosin metaanista (CH₄), mutta myös pienestä määrästä etyleeniä (C₂H₄),

jolloin Sharma *et al.*⁶⁴ mallinsivat kevyitä hiilivetyjä bruttokaavalla $C_{1,16}H_4$:nä. Tervejen molekyylikaavaksi oletettiin Raglandin *et al.*⁶⁵ tavoin $C_6H_{6,2}O_{0,2}$.

Haihtuvien yhdisteiden mallintamiseen Sharma *et al.*⁶⁴ käyttivät Borosonin *et al.*⁶⁶ kokeellisia tuloksia lämpötilariippuvaisesta hiilimonoksidin (CO) ja kevyiden hiilivetyjen (pääosin CH_4) sekä vesihöyryn (H_2O) suhteesta hiilidioksidiin (CO_2) pyrolyysituotteessa.

$$\frac{Y_{CO}}{Y_{CO_2}} = e^{-1,845 + \frac{7730,3}{T_{pyr}} - \frac{5019898}{T_{pyr}^2}}, \quad (3.6)$$

$$\frac{Y_{ME}}{Y_{CO_2}} = 5 \cdot 10^{-16} T_{pyr}^{5,06}, \quad (3.7)$$

$$\frac{Y_{H_2O}}{Y_{CO_2}} = 1, \quad (3.8)$$

missä Y_i on tuotteen i massaosa ja T_{pyr} pyrolyysin loppulämpötila kelvineinä (K).

Biohiilen saannon mallintamiseen Sharma *et al.*⁶⁴ käyttivät tietoa kunkin puun komponentin eli selluloosan, hemiselluloosien ja ligniinin ominaisista jäännöshiilisaannoista pyrolyysissä. Kun tietty puulaji sisältää tietyn määrän kutakin komponenttia ja kunkin komponentin ominainen hiiltyneen jäännöksen määrä pyrolyysissä tunnetaan, saadaan summaamalla koko puun hiilijäännös pyrolyysissä. Jäännöshiilen määrä pysyy tällä laskentatavalla vakiona lämpötilasta ja lämmitysnopeudesta riippumatta, mikä Sharman *et al.*⁶⁴ mukaan pitää paikkaansa lämmitysnopeuksilla, jotka ovat alle 100 °C/min eli hitaassa pyrolyysissä. Kuitenkin useiden lähteiden^{32,37} mukaan pyrolyysin jäännöshiilen saanto riippuu vahvasti lämpötilasta myös alhaisilla lämmitysnopeuksilla (kuva 2.3).

Neves *et al.*⁴⁷ keräsivät puun pyrolyysiä käsittelevistä kokeellisista tutkimuksista tietoa, jonka pohjalta mallinnettiin muun muassa pyrolyysin massa- ja energiatasapainoja. Neves *et al.*⁴⁷ muodostivat kaavan jäännöshiilen määrälle lämpötilan funktiona:

$$Y_C = 0,106 + 2,43 * e^{-0,66 * 10^{-2} T} \quad (3.9)$$

3.1.3 Reaktiolämpö

Torrefioinnissa ja pyrolyysissä reaktorit tulee lämmittää torrefioinnin tai pyrolyysin tavoitelämpötilaan. Lämmitys suoritetaan usein ulkoisesti ja kun reaktoriolosuhteet oletetaan adiabaattisiksi, torrefiointi- ja pyrolyysireaktorin vaatiman lämpöenergian määrä saadaan laskettua seuraavalla tavalla:⁶⁴

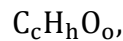
$$Q_{\text{torr/pyr}} = \sum_i n_i [h_f^0 + \Delta H_{298}^T]_{i,\text{tuotteet}} - \sum_i n_i [h_f^0 + \Delta H_{298}^T]_{i,\text{lähtöaineet}}, \quad (3.10)$$

missä $Q_{\text{torr/pyr}}$ (kJ) on torrefiointiin tai pyrolyysin tarvittava lämpöenergian määrä, n_i (mol) kunkin lähtöaineen tai tuotteen mooliosuus, $h_{f,i}^0$ (kJ/mol) aineen i muodostumisentalpia ja $\Delta H_{298,i}^T$ (kJ/mol) aineen i entalpian muutos lämpötilassa T verrattuna referenssilämpötilaan (298,15 K).

3.2 Polttoaineen ominaisuudet

3.2.1 Kemiallinen koostumus

Puun mallinnuksessa sen kemiallinen koostumus voidaan ilmoittaa perustuen alkuaineanalyysin tuloksista saataviin alkuaineiden suhteisiin puussa. Hiilen määrä (c) saa arvon yksi ja vety (h) sekä happi (o) ilmoitetaan suhteessa hiilen määrään:



$$c = \frac{C_{\%}}{M_C} \cdot \frac{M_C}{C_{\%}} = 1 \quad (3.11)$$

$$h = \frac{H_{\%}}{M_H} \cdot \frac{M_C}{C_{\%}} \quad (3.12)$$

$$o = \frac{O_{\%}}{M_O} \cdot \frac{M_C}{C_{\%}} \quad (3.13)$$

$C_{\%}$, $H_{\%}$ ja $O_{\%}$ ovat hiilen, vedyn ja hapen massaosuudet puun kuiva-aineessa ja M_C , M_H sekä M_O kyseisten alkuaineiden moolimassat.

3.2.2 Lämpöarvo

Polttoaineen lämpöarvolla tarkoitetaan polttoaineen täydellisessä palamisessa vapautuvan lämmön määrää. Tietyn polttoaineen tietyn erän lämpöarvo pystytään määrittämään kokeellisesti pommikalorimetrillä. Lämpöarvo on kuitenkin huomattavan

riippuvainen polttoaineen kosteudesta, jolloin esimerkiksi eri aikaan voimalaitokselle saapuvan saman puulajin lämpöarvot vaihtelevat. Tämän takia biomassan lämpöarvo kannattaa mallinnuksessa laskea tietyillä korrelaatiokaavoilla. Yinin⁶⁷ kehittämä korrelaatiokaava (3.14) antaa biomassan lämpöarvon perustuen biomassan alkuainesuhteisiin.

$$\text{HHV} = 0,2949C_{\%} + 0,825H_{\%}, \quad (3.14)$$

missä HHV (MJ/kg) on biomassan ylempi lämpöarvo, $C_{\%}$ (%) ja $H_{\%}$ (%) biomassan hiili- ja vetypitoisuudet prosentteina kuiva-aineesta.

Tuotteen poltossa muodostuva lämpö riippuu siitä, missä lämpötilassa tuote hyödynnetään. Ylempi lämpöarvo ottaa huomioon myös poltossa syntyneen vesihöyryn tiivistymisessä vapautuvan lämmön. Alempi lämpöarvo sen sijaan olettaa tuotteiden lämpötilan olevan korkeampi kuin veden höyrystymispiste, jolloin vesi on kaasufaasissa.

Aineen alempi lämpöarvo saadaan laskettua kaavalla 3.15:

$$\text{LHV}_{\text{tuote}} = \frac{\sum_i m_i \cdot \text{LHV}_i}{m_{\text{tuote}}}, \quad (3.15)$$

missä $\text{LHV}_{\text{tuote}}$ (MJ/kg) on kolmivaiheisessa pyrolyysiprosessissa syntyvän tuotteen, kuten torrefiointiöljyn tai pyrolyysikaasun alempi lämpöarvo, m_i (kg) tuotteen osakomponentin, kuten torrefiointiöljyn etikkahapon tai pyrolyysikaasun metaanin massa ja LHV_i (MJ/kg) sen lämpöarvo sekä m_{tuote} (kg) koko tuotteen, kuten torrefiointiöljyn massa. Ilman jakamista tuotteen massalla saadaan kunkin tuotteen lämpösisältö kilogrammaa lähtöainetta kohti.

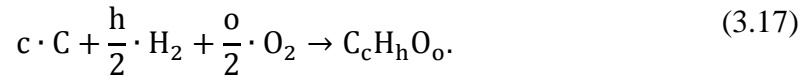
Alempi lämpöarvo saadaan ylemmästä lämpöarvosta vähentämällä siitä veden höyrystymiseen kuluva energia kaavan 3.16 tavoin:

$$\text{LHV}_i = \text{HHV}_i - n_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \Delta H_{\text{vap,H}_2\text{O}}, \quad (3.16)$$

missä $n_{\text{H}_2\text{O}}$ (mol) on tuotteen i täydellisessä palamisessa syntyvän vesihöyryn stoikiometrinen määrä.

3.2.3 Muodostumislämpö

Yhdisteen muodostumislämmöllä tarkoitetaan sitä lämmön määrää, joka vaaditaan muodostamaan yhdisteen vaatimat sidokset alkuaineista. Puulle tämä tarkoittaa kemiallisen rakenteen, $C_cH_hO_o$, muodostumista hiilestä, vedystä ja hapesta seuraavasti:⁶⁸



Muodostumislämmön saa laskettua Hessin lain avulla (taulukko 3.5). Hessin lain mukaan reaktion muodostumislämpö saadaan jakamalla reaktio osareaktioihin, joiden muodostumislämmöt tunnetaan ja summaamalla sopivin etumerkein nämä tunnetut muodostumislämmöt. Reaktio (3.17) saadaan siis rakennettua kolmen osareaktion avulla: (3.17a) hiilen hapettuminen hiilidioksidiksi, (3.17b) vedyn hapettuminen vesihöyryksi sekä (3.17c) biomassan hapettuminen hiilidioksidiksi ja vedeksi.

Taulukko 3.5. Biomassan muodostumislämmön laskemiseen tarvittavat Hessin lain vaatimat reaktiot.

Osareaktio	
$c \cdot C + c \cdot O_2 \rightarrow c \cdot CO_2$	3.17a
$\frac{h}{2} \cdot H_2 + \frac{h}{4} \cdot O_2 \rightarrow \frac{h}{2} \cdot H_2O$	3.17b
$C_cH_hO_o + (c + \frac{h}{4} - \frac{o}{2}) \cdot O_2 \rightarrow c \cdot CO_2 + h \cdot H_2O$	3.17c
$c \cdot C + \frac{h}{2} \cdot H_2 + \frac{o}{2} \cdot O_2 \rightarrow C_cH_hO_o$	3.17

Hiilen ja vedyn palamisen (reaktiot 3.17a ja 3.17b) muodostumislämmöt saadaan taulukkoarvoina⁶⁹ (liite 1). Reaktion 3.17c muodostumislämpö on yhtä kuin biomassan korkeampi lämpöarvo (HHV). Biomassan muodostumislämpö (reaktio 3.17) saadaan yhtälön 3.18 avulla.

$$h_{f,3.17} = h_{f,3.17a} + h_{f,3.17b} - h_{f,3.17c}, \quad (3.18)$$

missä $h_{f,i}$ (kJ/mol) on reaktion 3.17, 3.17a, 3.17b tai 3.17c muodostumislämpö.

3.2.4 Entalpia

Energiavirtojen laskemiseen matemaattisessa mallissa tarvitaan muun muassa prosessissa käytettävien ja syntyvien aineiden entalpien muutokset. Entalpien muutos tarkoittaa aineen sisältämää lämpöä tietyssä lämpötilassa verrattuna referenssilämpötilaan, joka on useimmiten huoneenlämpötila ($T_{ref} = 298,15 \text{ K}$). Entalpien muutos riippuu lämpötilan lisäksi kunkin aineen ominaislämpökapasiteetista. Ominaislämpökapasiteetti on riippuvainen lämpötilasta ja sille on johdettu seuraavanlainen yhtälö:⁶⁹

$$\frac{c_p(T)}{R} = a_i + b_i T + c_i T^2 + d_i T^3 + e_i T^4, \quad (3.19)$$

missä R on yleinen kaasuvakio ($8,314 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$), T on aineen lämpötila ja a_i, b_i, c_i, d_i sekä e_i aineen lämpötilariippuvaisen ominaislämpökapasiteetin määrittävät vakiot.

Entalpialle pätee kaava:

$$\frac{dH_i}{dT} = n_i * c_p(T), \quad (3.20)$$

josta integroimalla saadaan

$$\int_{H(T_{ref})}^{H(T)} dH_i = n_i \int_{T_{ref}}^T c_p(T) dT, \quad (3.21)$$

jolloin sijoittamalla kaava (3.19) kaavaan (3.21) ja integroimalla saadaan

$$\Delta H_i = n_i * R * \left[a_i(T - T_{ref}) + \frac{1}{2} b_i(T^2 - T_{ref}^2) + \frac{1}{3} c_i(T^3 - T_{ref}^3) + \frac{1}{4} d_i(T^4 - T_{ref}^4) + \frac{1}{5} e_i(T^5 - T_{ref}^5) \right], \quad (3.22)$$

missä ΔH_i (kJ/mol) on entalpien muutos aineen loppulämpötilan ja referenssilämpötilan välillä, n_i (mol) on aineen määrä mooleina, T (K) on aineen loppulämpötila ja T_{ref} (K) referenssilämpötila.

Kaikkien työssä käytettyjen yhdisteiden massan ja moolimäärän välillä on yhteys

$$n = \frac{m}{M}, \quad (3.23)$$

missä n (mol) on yhdisteen moolimäärä, m (g) yhdisteen massa grammoina ja M (g/mol) yhdisteen taulukkoarvona saatava moolimassa.

Ominaislämpökapasiteetin määrittävät vakiot a , b , c , d ja e useimmille tunnetuille yhdisteille löytää alan kirjallisuudesta⁶⁹ (liite 1). Sen sijaan eri biomassalaaduille, kuten puulle tai puuhiilelle, ei ole olemassa ominaislämpökapasiteetin taulukkoarvoja. Tämän takia eri biomassalaaduille on määritetty kokeellisesti eri ominaislämpökapasiteetin arvoja.

Puun ominaislämpökapasiteetti riippuu sekä lämpötilasta että puun kosteudesta. Siksi puun ominaislämpökapasiteetti määritetään usein kuivalle ja kostealle puulle erikseen. Ragland & Aertsin⁶⁵ arvio puun ominaislämpökapasiteetista on seuraavanlainen:

$$C_{p,tuore\ puu} = \frac{C_{p,kuiva\ puu} + 0,01 MC C_{p,H_2O}}{1 + 0,01 MC} + A_c \left(\frac{\text{kJ}}{\text{kg} \cdot \text{K}} \right), \quad (3.24)$$

$$C_{p,kuiva\ puu} = 0,1031 + 0,003867 T \left(\frac{\text{kJ}}{\text{kg} \cdot \text{K}} \right), \quad (3.25)$$

missä T (K) on puun lämpötila, MC (%) puun kosteusprosentti, C_{p,H_2O} 4,18 kJ/(kg·K) ja A_c :lle pätee kaava

$$A_c = MC(b_1 + b_2 \cdot T + b_3 \cdot MC), \quad (3.26)$$

missä $b_1 = -0,06191$, $b_2 = 2,36 \cdot 10^{-4}$ ja $b_3 = -1,33 \cdot 10^{-4}$ ovat vakioita.

Chen *et al.*⁵⁶ määrittivät pyrolyysikokeisiinsa liittyen muutaman eri puulajin ja niistä pyrolyysissä syntyvien puuhiilien ominaislämpökapasiteetit. Männynkuorelle, jonka tuhkaton alkuainesuhde vastaa kokopuumäntyä, laskettiin seuraavanlaiset ominaislämpökapasiteetin arvot:

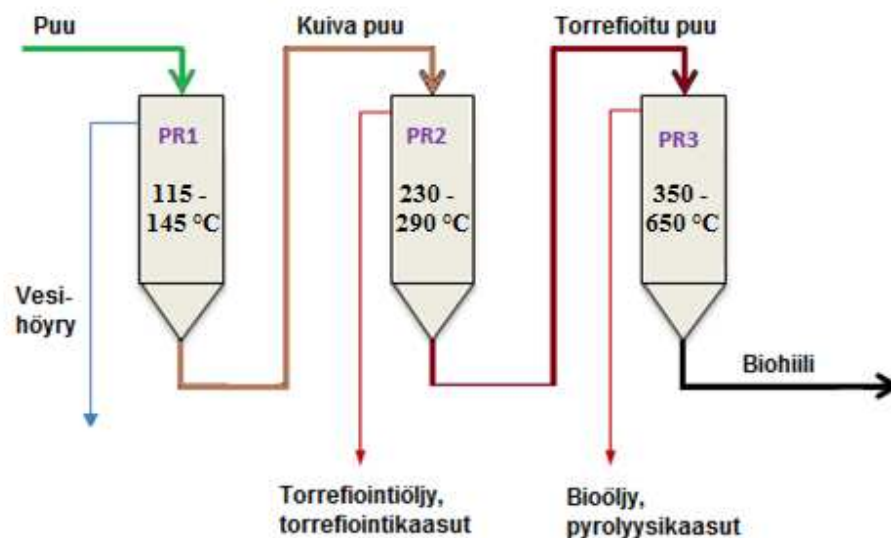
$$C_{p,puu} = 0,08968 + 0,00350 T \left(\frac{\text{kJ}}{\text{kg} \cdot \text{K}} \right) \quad (3.27)$$

$$C_{p,puuhiili} = 0,10001 + 0,00323 T \left(\frac{\text{kJ}}{\text{kg} \cdot \text{K}} \right) \quad (3.28)$$

4 Kolmivaiheisen pyrolyysiprosessin mallinnus

Työssä mallinnettiin kolmivaiheinen pyrolyysiprosessi. Prosessissa tuotettiin puusta kolmivaiheisen pyrolyysin kautta biohiiltä ja bioöljyä. Kolmivaiheisen prosessin vaiheet olivat kuivaus, torrefiointi ja pyrolyysi.

Ensimmäisessä reaktorissa sinne syötetty haketettu saapumistilainen puu kuivui täysin lämpötilassa 115 – 145 °C (kuva 4.1). Reaktorissa syntyvä vesihöyry johdettiin ulos reaktorista. Kuivunut puuhake kuljetettiin toiseen reaktoriin, jossa tapahtui puun torrefiointi alhaisessa lämpötilassa (230 – 290 °C). Torrefioinnissa syntyvä hapan haihtuvien aineiden seos johdettiin ulos reaktorista. Siitä voitiin tiivistää hapan torrefiointiöljy ja jäljelle jäävä kaasu voitiin hyödyntää energiana. Torrefiointi tuotti myös kiintoainetta eli torrefioitunutta puuta. Torrefioitu puuhake syötettiin kolmanteen reaktoriin, jossa tapahtui varsinainen puun pyrolyysi. Mallinnettava lämpötilaväli oli 350 – 650 °C. Pyrolyysireaktorista saatiin nestemäistä bioöljyä, pyrolyysikaasuja sekä kiintosaantona biohiiltä.



Kuva 4.1. Kolmivaiheisen pyrolyysiprosessin kaaviokuva.

Mallinnettavana lähtöaineena käytettiin taulukossa 2.1 mainittua männyn kokopuuhaketta, sillä männyn voitiin olettaa olevan todennäköisin Suomessa käytettävistä puupolttoaineista. Biomassaa mallinnettiin kappaleessa 3.2.1 mainitulla tavalla $C_cH_hO_o$:na, jotta malli pysyisi yksinkertaisena. Oletus on validi, sillä hiili, vety ja happi muodostavat yli 99 % puun koostumuksesta.¹³

4.1 Kuivauksen mallinnus

Kolmivaiheisen pyrolyysiprosessin ensimmäisessä reaktorissa lämpötila oli 115 – 145 °C. Lämpötila oli siis niin alhainen, ettei itse orgaanisen aineksen hajoamista ehtinyt tapahtua. Sen sijaan ensimmäisessä reaktorissa puun kosteus höyrystyi eli puu kuivui ja oletettiin, että ensimmäisestä reaktorista poistuessaan puu oli täysin kuivaa. Kuivattukin puu sisältää kuitenkin aina käytännössä 7 – 10 % biomassan sitoutunutta kosteutta⁸, mutta tässä työssä puu oletettiin mallin yksinkertaistamiseksi kuivausvaiheen jälkeen täysin kuivaksi.

Biomassan kuivaus mallinnettiin siten, että kostea puu lämmitettiin referenssilämpötilasta (25 °C) ensimmäisen reaktorin mallinnettavaan käyttölämpötilaan (115 – 145 °C). Kuivausreaktorista saatiin kuivaa puuta kaavan 4.1 mukaisesti

$$m_{kuiva\ puu} = \frac{MC}{100} * m_{kosteaa\ puu} \quad (4.1)$$

missä $m_{kuiva\ puu}$ (kg) on kuivauksesta tulleen puun massa, MC (%) puun kosteusprosentti ja $m_{kosteaa\ puu}$ (kg) tuoreen puun massa.

Kuivauslämpötilassa puussa oleva vesi höyrystyi vesihöyryksi, johon tarvittiin veden höyrystymisentalpian verran energiaa. Kuivaukseen tarvittavan lämpöenergian, Q_{kuiv} (kJ/mol), määrä saatiin kaavalla 4.2:

$$Q_{kuiv} = \Delta H_{vap,H_2O} + \Delta H_{298,puu}^{T_{kuiv}} \quad (4.2)$$

missä $\Delta H_{vap,H_2O} = 40,65$ kJ/mol on veden höyrystymislämpö⁷⁰ ja $\Delta H_{25,puu}^{T_{kuiv}}$ (kJ/mol) tuoreen puun entalpian muutos lämpötilassa T_{kuiv} (K) verrattuna referenssilämpötilaan $T_{ref}(298,15$ K).

Kuivauksen mallinnus suoritettiin niin, että torrefioinnin ja pyrolyysin saannot saatiin yhtä kilogrammaa kuivaa ja tuhkatonta puuhaketta kohden. Tämän takia, kun oletettiin puun kosteusprosentin olevan 50, lähtöaineeksi tarvittiin 2 kg kuivaukseen menevää tuoretta puuta.

4.2 Torrefioinnin mallinnus

Kuivausvaiheen jälkeen seuraavana oli pyrolyysiprosessin toinen vaihe, torrefiointi. Torrefiointivaiheessa reaktoriin syötettiin 1 kg täysin kuivunutta puuta ja sieltä saatiin torrefioitua puuta, torrefiointiöljyä ja torrefiointikaasuja. Torrefioitua puuta mallinnettiin laskuissa tavallisena puuna kemiallisen koostumuksen osalta, koska alhaisissa torrefiointilämpötiloissa (230 – 290 °C) puun koostumus ei ole ehtinyt muuttua vielä merkittävästi.^{19,37} Torrefioidun puun muodostumislämmön ja ominaislämpökapasiteetin arvot saatiin kaavoista (3.15) ja (3.25).

Torrefioinnin mallinnus suoritettiin tässä työssä niin, että kiintoainesaannon mallintamiseen käytettiin Shangin *et al.*⁶³ männyn torrefioinnin mallintamisen kaavoja (3.1a – 3.4). Loppuosa torrefioidusta puusta muuntui haihtuviksi aineiksi, joiden kokonaissaanto saatiin vähennyslaskulla kiintoainesaannon perusteella kaavan (3.5) tavalla.

Haihtuvien aineiden koostumuksen mallintamiseen rakennettiin malli Prinsin⁸ kokeellisten tulosten pohjalta. Mallin muodostamiseen käytettiin lehtikuusen torrefioinnin haihtuvien aineiden tuloksia (taulukko 3.3), jotka piirrettiin Origin Pro 9:llä kuvaajaan, johon sovitettiin käyrä kunkin komponentin määrästä eri lämpötilassa välillä 230 – 290 °C.

Sijoittamalla torrefiointireaktioon liittyvät yhdisteet kaavaan (3.10), saatiin yhtälö, joka antoi torrefiointireaktorin vaatiman lämpöenergian määrän:

$$\begin{aligned}
Q_{torr} = & [Y_{torr.puu} \cdot h_{f,kuiva\ puu}^0 + n_{CH_3COOH} \cdot h_{f,CH_3COOH}^0 + n_{HCOOH} \\
& \cdot h_{f,HCOOH}^0 + n_{CH_3OH} \cdot h_{f,CH_3OH}^0 + n_{C_3H_6O_3} \cdot h_{f,C_3H_6O_3}^0 \\
& + n_{C_5H_4O_2} \cdot h_{f,C_5H_4O_2}^0 + n_{C_3H_6O_2} \cdot h_{f,C_3H_6O_2}^0 + n_{H_2O} \\
& \cdot h_{f,H_2O}^0 + n_{CO} \cdot h_{f,CO}^0 + n_{CO_2} \cdot h_{f,CO_2}^0] + [n_{torr.puu} \\
& \cdot \Delta H_{298,kuiva\ puu}^{T_{torr}} + n_{CH_3COOH} \cdot \Delta H_{298,CH_3COOH}^{T_{torr}} \\
& + n_{HCOOH} \cdot \Delta H_{298,HCOOH}^{T_{torr}} + n_{CH_3OH} \cdot \Delta H_{298,CH_3OH}^{T_{torr}} \\
& + n_{C_3H_6O_3} \cdot \Delta H_{298,C_3H_6O_3}^{T_{torr}} + n_{C_5H_4O_2} \cdot \Delta H_{298,C_5H_4O_2}^{T_{torr}} \\
& + n_{C_3H_6O_2} \cdot \Delta H_{298,C_3H_6O_2}^{T_{torr}} + n_{H_2O} \cdot \Delta H_{298,H_2O}^{T_{torr}} + n_{CO} \\
& \cdot \Delta H_{298,CO}^{T_{torr}} + n_{CO_2} \cdot \Delta H_{298,CO_2}^{T_{torr}}] \\
& - (m_{kuiva\ puu} \cdot h_{f,kuiva\ puu}^0 + n_{kuiva\ puu} \\
& \cdot \Delta H_{298,kuiva\ puu}^{T_{kuiv}}) \text{ (kJ)} \tag{4.3}
\end{aligned}$$

Komponenttien ylemmät lämpöarvot sekä muodostumislämmöt kerättiin kirjallisuudesta⁶⁹⁻⁷² ja on esitetty liitteessä 1. A lämpöarvot laskettiin kaavoilla (3.15) ja (3.16).

Mallin tuloksia prosessien lämpöenergian tarpeelle verrattiin Chenin *et al.*⁵⁶ muodostamaan yhtälöön männynkuoren hitaan pyrolyysin lämpöenergian tarpeelle

$$Q_{torr/pyr} = 3,5324 \cdot (1 - \frac{Y_{torr}}{pyr}) - 1,6909 \text{ (kJ/kg)}. \tag{4.4}$$

4.3 Pyrolyysin mallinnus

Pyrolyysin mallinnus suoritettiin tässä työssä pääosin Sharman *et al.*⁶⁴ mallin pohjalta. Pyrolyysiprosessin mallinnettaviksi tuotteiksi valittiin hiili (C), hiilimonoksidi (CO), hiilidioksidi (CO₂), metaani (CH₄), vety (H₂), vesihöyry (H₂O) ja terva, jotka ovat useiden lähteiden^{34,64} mukaan pyrolyysin päätuotteet. Pyrolyysissä syntyy usein metaanin lisäksi myös pieniä määriä muita lyhytketjuisia hiilivetyjä, mutta niiden määrä on usein niin alhainen⁶⁵, että tässä työssä mallin yksinkertaistamiseksi niiden mallintaminen sivuutettiin. Pyrolyysin mallinnus suoritettiin lämpötilavälillä 350 – 650 °C.

Pyrolyysin lähtöaineena käytettiin kemiallisen koostumuksen osalta mallin yksinkertaistamiseksi käsittelemätöntä, kuivattua puuta, vaikka puu onkin esikäsitelty torrefioinnin myötä.

Tässä työssä jäännöshiilen saantoa päädyttiin mallintamaan eri tavalla kuin Sharman *et al.*⁶⁴ tutkimuksissa, sillä he oletivat puuhiilen saannon olevan pyrolyysissä vakio lämpötilasta riippumatta. Neves *et al.*⁴⁷ keräsivät tutkimuksiinsa niin hitaan kuin nopean pyrolyysin tuloksia, mutta käytti lopulta yhtälön 3.9 rakentamiseen ainoastaan nopean pyrolyysin tuloksia. Nevesin *et al.*⁴⁷ taulukoimien tulosten sekä muun muassa Şensöz & Canin³³ mukaan jäännöshiilen saanto hitaassa pyrolyysissä on kuitenkin vähintään 5 %-yksikköä suurempi kuin nopeassa pyrolyysissä. Näiden tulosten perusteella arvioitiin konservatiivisesti hitaan pyrolyysin jäännöshiilen saannon olevan ainakin 5 %-yksikköä korkeampi kuin nopean pyrolyysin. Tämän takia kaavaan 3.9 lisättiin yksi termi, jolla saatiin kaava vastaamaan paremmin hitaan pyrolyysin jäännöshiilen saantoa:

$$Y_C = 0,05 + 0,106 + 2,43 * e^{-0,66*10^{-2}T} \quad (4.5)$$

Kaavan 4.5 ensimmäinen termi, 0,05, nostaa siis pyrolyysin jäännöshiilen saantoa viidellä %-yksiköllä. Tässä työssä pyrolyysivaiheeseen tultaessa osa alkuperäisestä biomassasta oli kuitenkin kulunut jo torrefiointivaiheessa, jolloin kaavan 4.5 ensimmäisen termin vaikutus on vähäisempi kuin 5 %-yksikköä.

Pyrolyysin kiintotuotetta mallintamaan valittiin puhdas hiili, jotta malli pysyisi tarpeeksi yksinkertaisena, vaikkakin pyrolyysin jäännöshiilessä on aina jonkin verran myös vetyä ja happea sekä epäorgaanisia yhdisteitä varsinkin alhaisissa lämpötiloissa.³⁷ Pyrolyysin kaasutuote muodostuu yhdisteistä CO, CO₂, CH₄ ja H₂. Nestesaannon muodostivat nesteeksi tiivistyvät vesihöyry sekä pitkäketjuiset hiilivedyt eli tervat. Terveiden keskimääräiseksi molekyylikaavaksi valittiin Raglandin *et al.*⁶⁵ tavoin C₆H_{6,2}O_{0,2}.

Pyrolyysin massatasapainon laskemisen pohjana käytettiin kaavaa 4.6.

$$C_c H_h O_o = n_{char} C + n_{CO} CO + n_{CH_4} CH_4 + n_{CO_2} CO_2 + n_{H_2} H_2 \quad (4.6) \\ + n_{H_2O} H_2O + n_{tar} C_6 H_{6,2} O_{0,2},$$

missä C_cH_hO_o on kuivan ja tuhkattoman puun koostumus ja *n* on kunkin komponentin moolimäärä, kun pyrolyysiprosessin lähtöaineena on 1 kg kuivaa puuhaketta.

Kaava 4.6 voitiin jaotella kunkin reagoivan alkuaineen mukaan omiksi kaavoikseen:

$$c = n_{char,ash\ free} + n_{CO} + n_{CO_2} + n_{CH_4} + 6 n_{tar} \quad (4.7)$$

$$h = 4 n_{CH_4} + 2 n_{H_2} + 2 n_{H_2O} + 6,2 n_{tar} \quad (4.8)$$

$$o = n_{CO} + 2 n_{CO_2} + n_{H_2O} + 0,2 n_{tar} \quad (4.9)$$

Ratkaistavana oli seitsemän muuttujaa (C, CO, CO₂, CH₄, H₂, H₂O sekä C₆H_{6,2}O_{0,2}). Yhtälöryhmän ratkaisuun tarvitaan aina yhtä monta kaavaa kuin muuttujia. Kaavojen 4.7, 4.8 ja 4.9 lisäksi oli käytössä neljä kaavaa (3.6, 3.7, 3.8 ja 4.5), jotka määrittivät tuotteiden saantojen välisiä suhteita. Muuttujat ratkaistiin Microsoft Excelin Ratkaisin – apuohjelmalla.

Sijoittamalla pyrolyysiin liittyvät yhdisteet kaavaan 3.10, saatiin yhtälö, joka antaa pyrolyysireaktorin vaatiman lämpöenergian määrän:

$$\begin{aligned} Q_{pyr} = & [n_C \cdot h_{f,C}^0 + n_{CO} \cdot h_{f,CO}^0 + n_{CO_2} \cdot h_{f,CO_2}^0 + n_{CH_4} \cdot h_{f,CH_4}^0 + n_{H_2} \cdot h_{f,H_2}^0 \\ & + n_{H_2O} \cdot h_{f,H_2O}^0 + n_{C_6H_6O_{0,2}} \cdot h_{f,C_6H_6}^0] \\ & + [n_C \cdot \Delta H_{298,C}^{T_{pyr}} + n_{CO} \cdot \Delta H_{298,CO}^{T_{pyr}} + n_{CO_2} \cdot \Delta H_{298,CO_2}^{T_{pyr}} + n_{CH_4} \\ & \cdot \Delta H_{298,CH_4}^{T_{pyr}} + n_{H_2} \cdot \Delta H_{298,H_2}^{T_{pyr}} + n_{H_2O} \cdot \Delta H_{298,H_2O}^{T_{pyr}} + n_{C_6H_6O_{0,2}} \\ & \cdot \Delta H_{298,C_6H_6}^{T_{pyr}}] \\ & - (m_{torr.puu} \cdot h_{f,kuiva\ puu}^0 + n_{torr.puu} \\ & \cdot \Delta H_{298,kuiva\ puu}^{T_{torr}}) \text{ (kJ)}. \end{aligned} \quad (4.10)$$

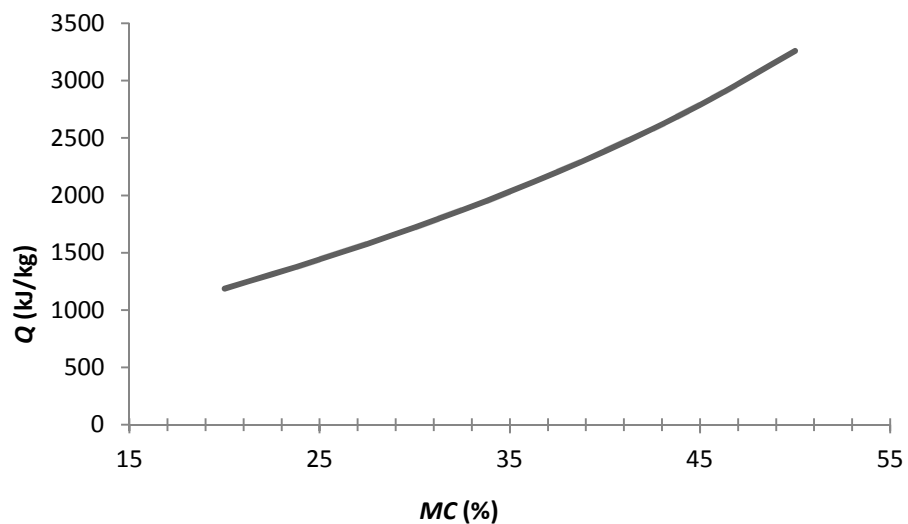
5 Tulokset ja tulosten tarkastelu

5.1 Kuivaus

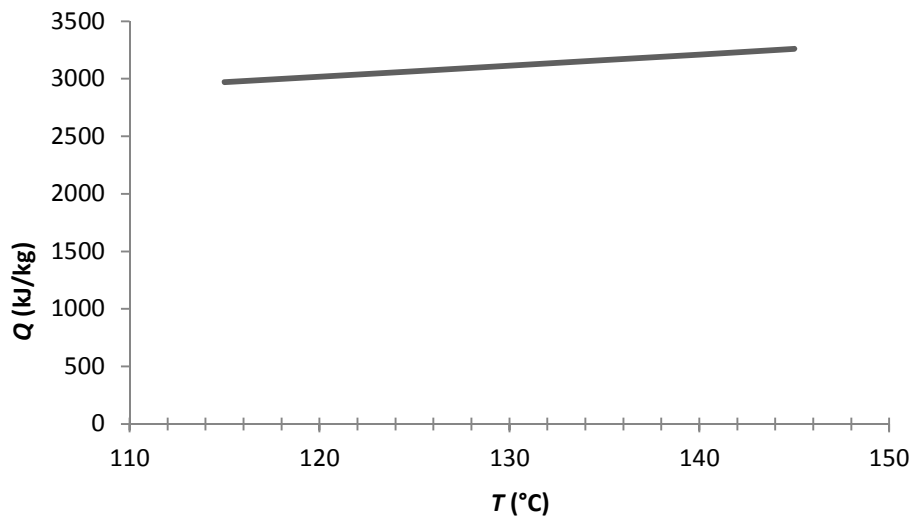
Kun prosessin lähtöaineeksi otettiin 2 kg mäntyhaketta, jonka kosteusprosentti oli 50, saatiin kuivausvaiheen tuotteena 1 kg täysin kuivattua mäntyhaketta.

Kaavalla 4.3 laskettu kuivauksen energiantarve riippui vahvasti polttoaineen kosteudesta sekä heikosti kuivausreaktorin lämpötilasta (kuva 5.1 ja 5.2). Polttoaineen kosteuden kaksinkertaistuminen lähes kolminkertaisti kuivaukseen tarvittavan lämpöenergian määrän.

Kuivan puun alemmaksi lämpöarvoksi laskettiin kaavojen 3.14 – 3.16 avulla 17.95 MJ/kg.



Kuva 5.1. Polttoaineen kosteuden vaikutus kuivauksen energiankulutukseen kuivausreaktorin lämpötilan ollessa 145 °C.

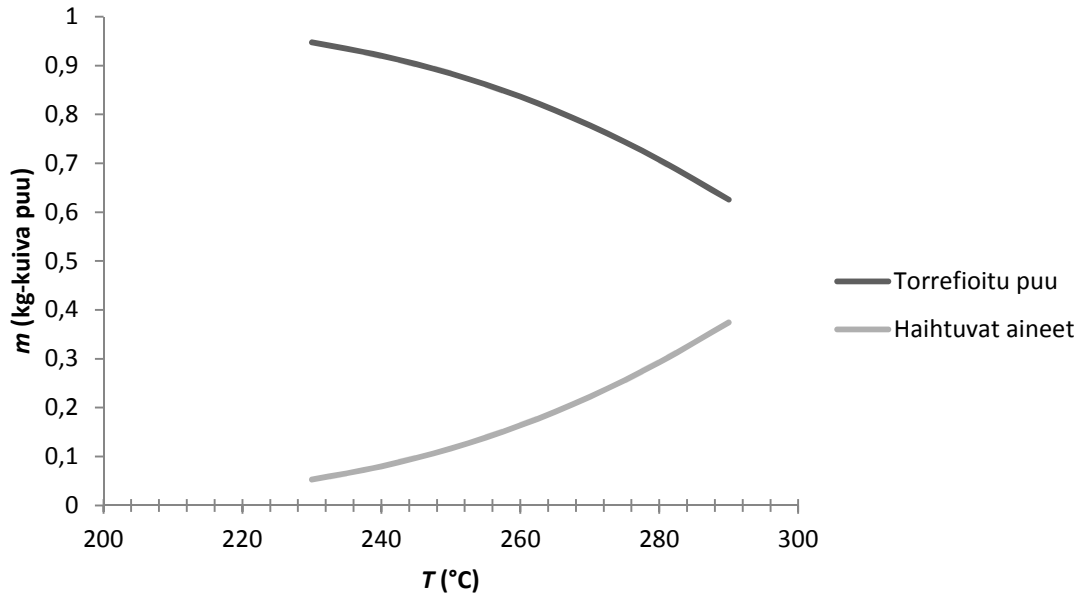


Kuva 5.2. Kuivausreaktorin lämpötilan vaikutus kuivauksen energiankulutukseen polttoaineen kosteusprosentin ollessa 50.

5.2 Torrefiointin tulokset

Puuaineksen hajoaminen alhaisissa torrefiointilämpötiloissa oli mallin mukaan hyvin vähäistä, 230 °C:ssa vasta alle 10 % puusta oli torrefioitunut, kun taas yli 280 °C:ssa puusta oli torrefioitunut jo lähes 40 % viipymääjan ollessa 30 minuuttia (kuva 5.3). Kasvatettaessa viipymääika 60 minuuttiin torrefioitun puun saanto laski 260 °C:ssa 84 %:sta 79 %:in ja 290 °C:ssa 63 %:sta 52 %:in.

Torrefiointin haihtuvien aineiden mallintamiseksi piirrettiin Origin Pro 9:llä taulukossa 3.3 esitetyistä tuloksista epälineaariset sovitukset kullekin haihtuvalle yhdisteelle erikseen (liite 2). Käyrien yhtälöiden avulla saatiin laskettua kunkin haihtuvan aineen määrä eri torrefiointilämpötiloissa lämpötilavälillä 230 – 290 °C (taulukko 5.1).

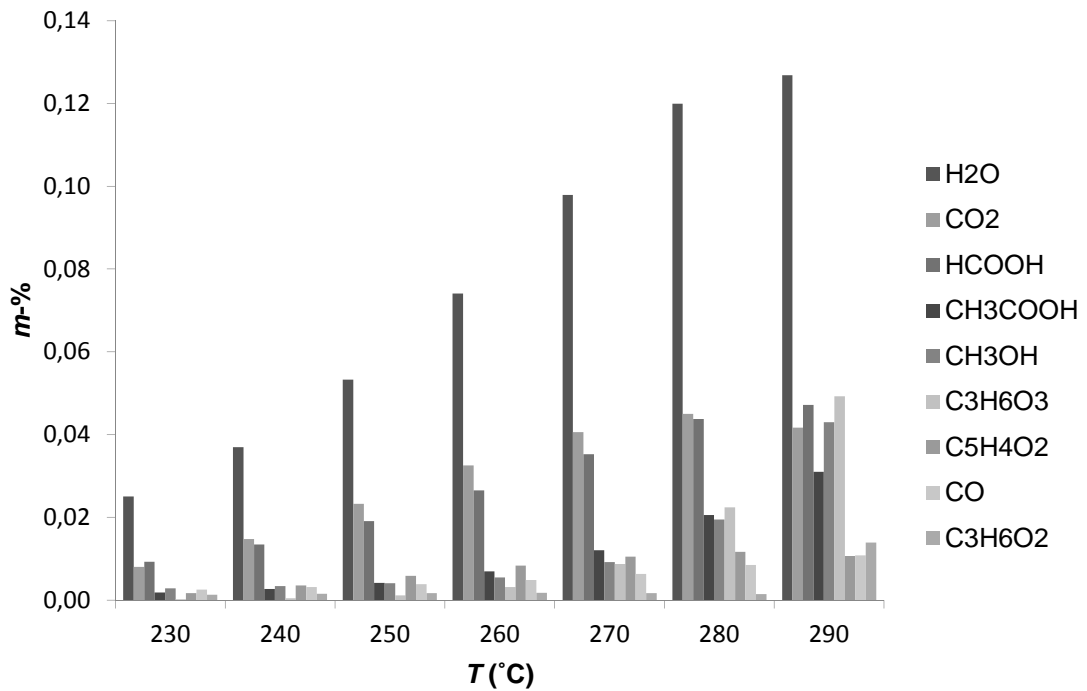


Kuva 5.3. Torrefioinnin tuotteet lämpötilavälillä 230 – 290 °C viipymääjan ollessa 30 minuuttia.

Taulukko 5.1. Torrefioinnin (230 – 290 °C) haihtuvien aineiden lämpötilasta riippuvien muodostumiskäyrien yhtälöt (muotoa $Y_{vol.,i} = a + be^{kT_{torr}}$).

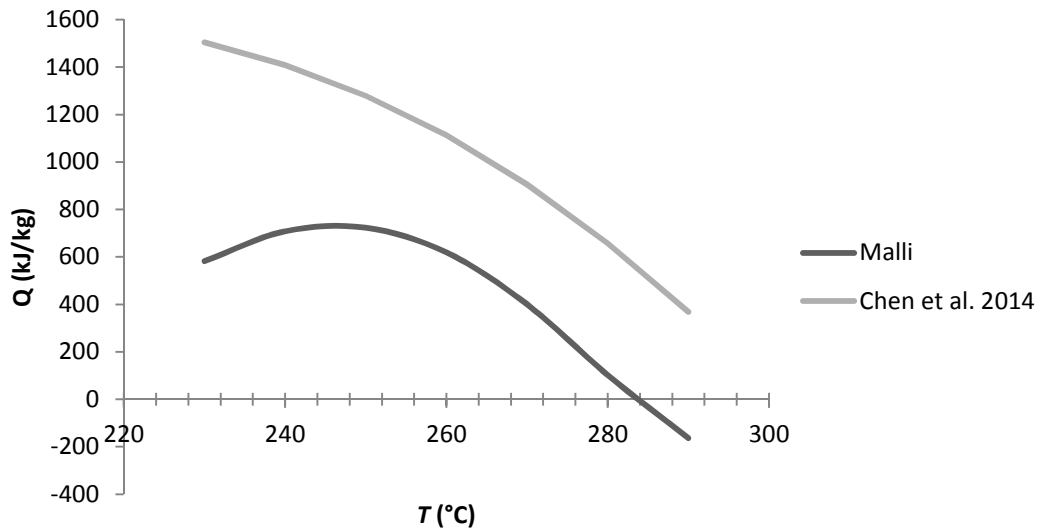
Yhdiste	Käyrän yhtälö ($m\%$)	R^2
Vesi, H_2O	$0,449 + 1,02 \cdot 10^{-9} e^{0,0398 T_{torr}}$	0,973
Muurahaishappo, $HCOOH$	$0,196 + 7,50 \cdot 10^{-11} e^{0,0426 T_{torr}}$	0,981
Etikkahappo, CH_3COOH	$0,055 + 3,44 \cdot 10^{-19} e^{0,0761 T_{torr}}$	0,997
Metanoli, CH_3OH	$0,106 + 4,01 \cdot 10^{-30} e^{0,1213 T_{torr}}$	0,998
Maitohappo, $C_3H_6O_3$	$0,004 + 3,90 \cdot 10^{-27} e^{0,1095 T_{torr}}$	1,000
Furfuraali, $C_5H_4O_2$	$-0,284 + 3,97 \cdot 10^{-4} e^{0,0135 T_{torr}}$	0,967
Hydroksiasetoni, $C_3H_6O_2$	$0,05 + 9,54 \cdot 10^{-237} e^{0,9641 T_{torr}}$	0,967
Hiilidioksidi, CO_2	$-0,657 + 2,30 \cdot 10^{-4} e^{0,0166 T_{torr}}$	0,999
Hiilimonoksidi, CO	$0,090 + 8,24 \cdot 10^{-19} e^{0,0724 T_{torr}}$	0,904

Havupuun torrefioinnin haihtuvista aineista suurin osa oli vesihöyryä (kuva 5.4). Kaasuja muodostui hiilidioksidia ja hiilimonoksidia, joista hiilidioksidia huomattavasti enemmän. Loput haihtuvista aineista oli nesteeksi tiivistyviä happoja eli torrefiointiöljyä, joista havupuun torrefioinnissa syntyi eniten muurahaishappoa (HCOOH). Arvokkaamman etikkahapon saanto oli havupuun torrefioinnissa alhainen; tämän työn mallissa noin puolet muurahaishapon saannosta.



Kuva 5.4. Havupuun torrefioinnin mallinnettu haihtuvien aineiden koostumus eri lämpötiloissa viipymäajalla 30 minuuttia.

Kaavalla 4.3 laskettu torrefioinnin energiantarve kasvoi aluksi arvosta noin 600 kJ/kg 230 °C:ssa arvoon yli 700 kJ/kg 250 °C:ssa (kuva 5.5). Tämän jälkeen energiankulutus kääntyi laskuun ja torrefioinnin kokonaisreaktiot muuttuivat eksotermisiksi noin 285 °C:ssa. Torrefioinnin tuotteiden lämpöarvot on esitetty taulukossa 5.2.



Kuva 5.5. Torrefioinnin energiantarve mallin ja vertailun kirjallisuuden⁵⁶ mukaan.

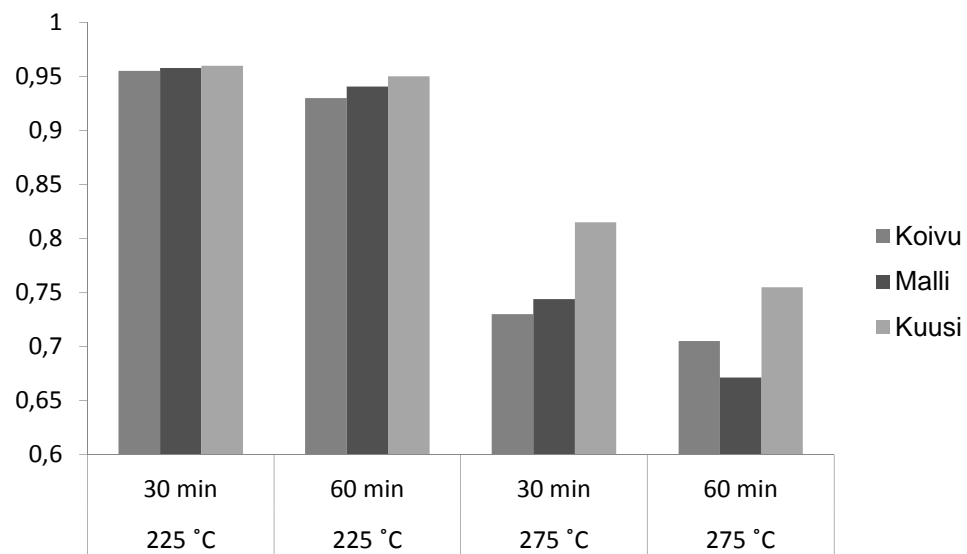
Taulukko 5.2. Torrefiointiprosessin ($T_{\text{torr}} = 260 \text{ °C}$, $t_{\text{torr}} = 30 \text{ min}$) tuotteiden lämpöarvot laskettuna kaavoilla 3.14 – 3.16.

Tuote	LHV _{tuote} (MJ/kg)	Lämpösisältö / kg-kuivaa puuta (MJ)
Torrefioitu puu	20,73	17,34
Torrefiointiöljy	11,50	0,601
Torrefiointikaasu	1,31	0,049

Mikäli mallissa käytettäväksi torrefiointilämpötilaksi valittiin 260 °C torrefioidun puun saanto oli 84 % ja haihtuvien aineiden 16 %. Torrefioitu puu syötettiin seuraavaan reaktoriin pyrolysoitavaksi. Torrefiointiöljyä syntyi tässä lämpötilassa 13 % ja kaasuja 4 % ja ne johdettiin ulos prosessista.

Matemaattisen mallin pohjalta saadut tulokset tulee todentaa luotettaviksi vertailemalla niitä kokeellisiin tuloksiin, jotka on saatu samoissa olosuhteissa kuin mallissa käytetyt. Torrefioinnin tapauksessa tärkeitä parametrejä ovat biomassan laatu, viipymäaika ja loppulämpötila.

Tapasvi *et al.*¹⁹ tekivät makro-TGA torrefiointikokeita koivulla sekä kuusella. Kuvan 5.6 mukaan mallin mukainen torrefioinnin kiintosaanto oli varsinkin korkeissa lämpötiloissa selvästi lähempänä koivun eli lehtipuun torrefioinnin kiintosaantoa kuin kuusen eli havupuun torrefioinnin kiintosaantoa. Tämän työn malli ennusti siis torrefioinnin olevan todellista voimakkaampaa. Tämä voi johtua siitä, että mallin muodostamiseen käytetyssä Shangin *et al.*⁶³ artikkelissa malli oli rakennettu korkeamman lämmitysnopeuden torrefioinnin pohjalta kuin mitä vertailun kirjallisuuden torrefiointikokeissa oli käytetty. Shang *et al.*⁶³ muodostivat mallinsa lämmitysnopeuksiltaan 10 °C/min ja 50 °C/min torrefioinnin tulosten pohjalta. Lämmitysnopeudella 10 °C/min torrefioitiin puuta kahdessa eri loppulämpötilassa, 250 ja 260 °C, kun taas lämmitysnopeudella 50 °C/min torrefioitiin viidessä eri loppulämpötilassa, 250, 260, 270, 280 ja 290 °C:ssa. Täten korkeammalla lämmitysnopeudella oli enemmän painoarvoa mallin muodostumiseen ja sitä myötä malli ennusti vahvempaa torrefiointia kuin vaikkapa vertailukirjallisuus.



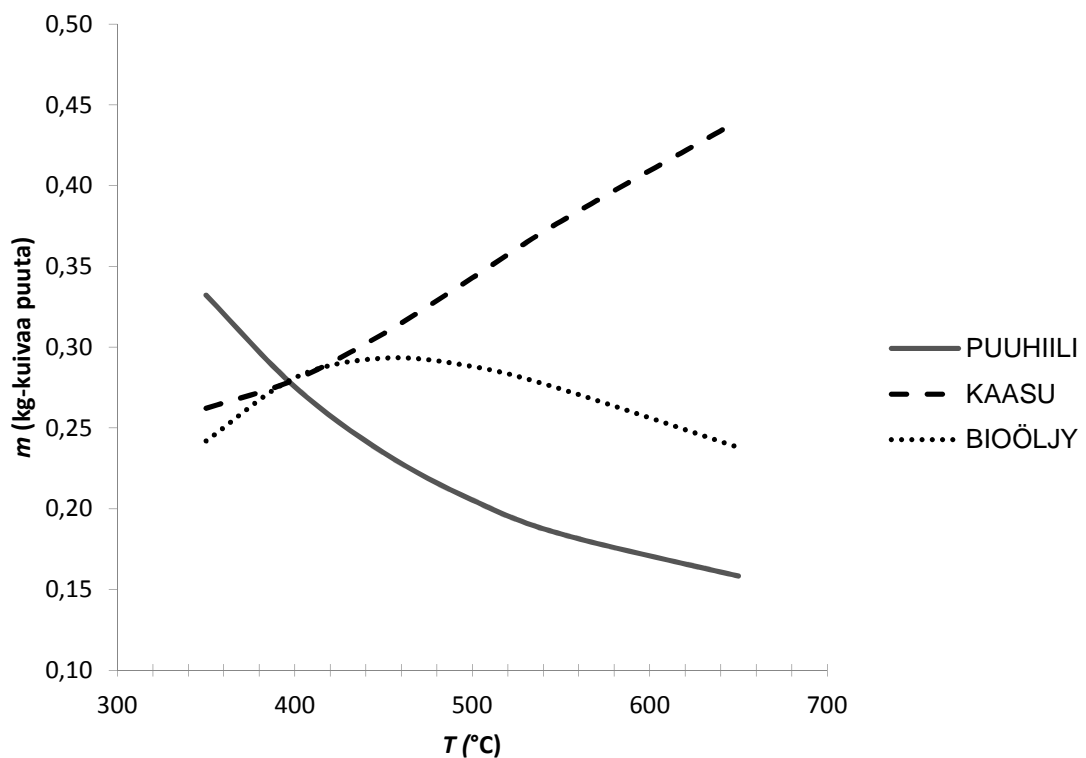
Kuva 5.6. Mallinnetun torrefioinnin puuhiilen saannon vertailu Tapasvin *et al.*¹⁹ koivun ja kuusen torrefioinnin kiintosaantoihin kahdessa eri lämpötilassa ja viipymääjassa.

Torrefiointi oli mallin mukaan endotermistä aina 285 °C:seen asti, minkä jälkeen torrefiointi muuttui eksotermiseksi (kuva 5.5). Verrattuna kirjallisuuteen⁵⁶ mallin ennustama torrefioinnin energiankulutus oli hieman kirjallisuutta alhaisempaa. Sen sijaan, kuten kuvasta 5.5 nähdään, mallin antaman energiankulutuksen kehitys oli samanlaista kirjallisuuden kanssa: kummassakin torrefioinnin energiankulutus laski lämpötilan kasvaessa. Lisäksi olosuhteiden muuttuminen endotermisistä eksotermisiksi

tapahtui kummassakin mallissa noin 300 °C:ssa, mikä vaikuttaa mallinnuksen asettamat rajat huomioon ottaen järkevältä.

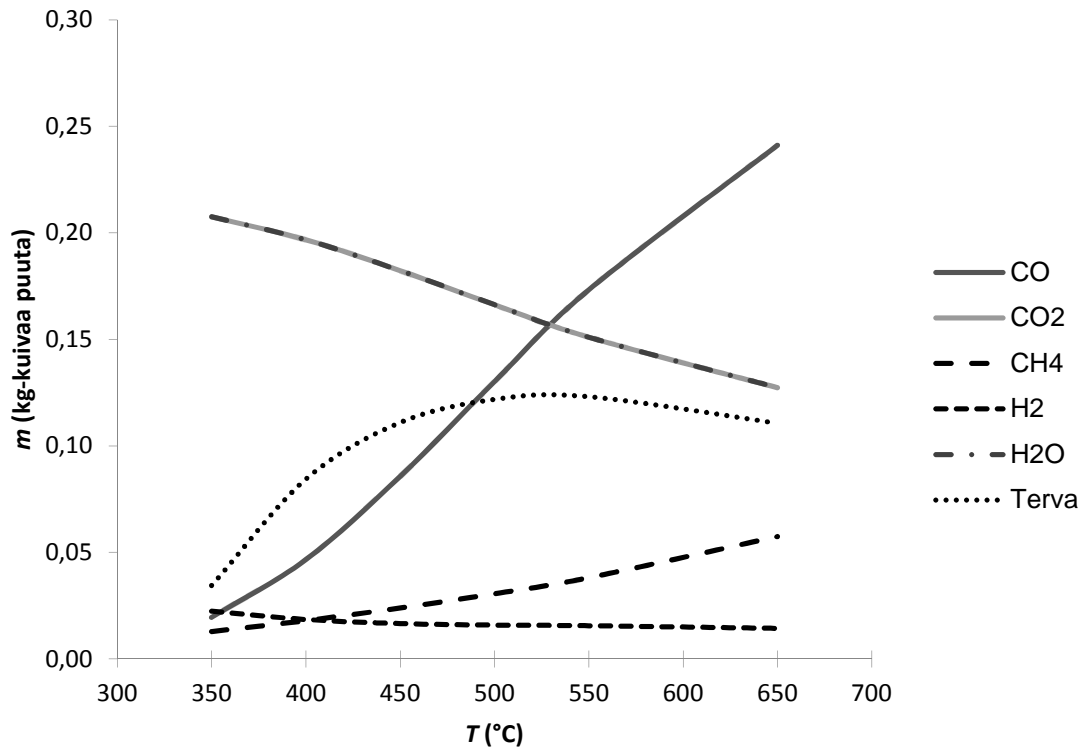
5.3 Pyrolyysin tulokset

Puuhiilen saanto laski mallin mukaan lämpötilavälillä 350 – 650 °C 33 %:sta 16 %:in kuivasta, tuhkattomasta puusta (kuva 5.7). Kaasusaanto kasvoi 26 %:sta 44 %:in. Nestesaanto kasvoi aluksi 24 %:sta 29 %:in, kunnes 500 °C:ssa saanto alkaa laskea ja oli 650 °C:ssa taas 24 %.



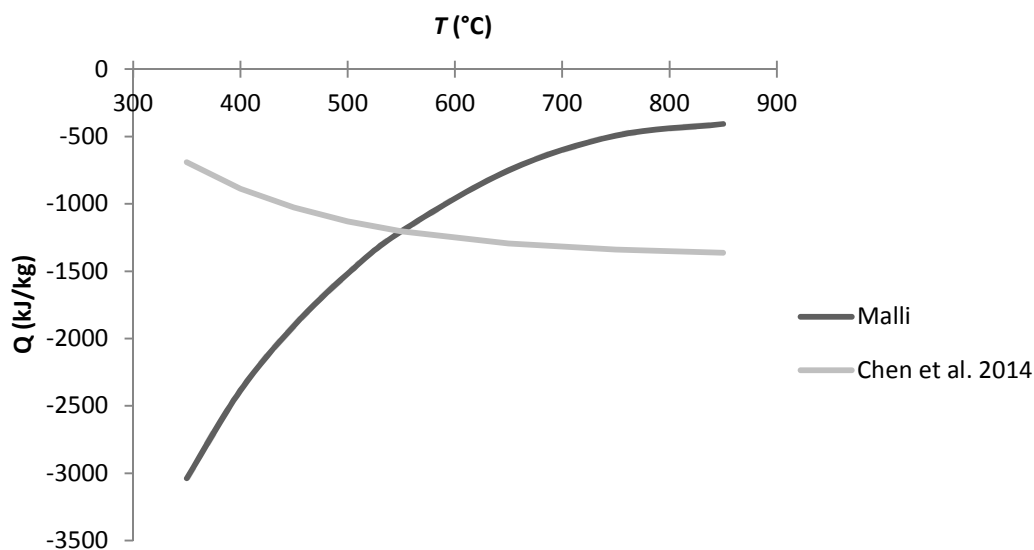
Kuva 5.7. 260 °C:ssa torrefioidun ($t = 30$ min) puuhakkeen pyrolyysin eri tuotteiden saanto lämpötilan muuttuessa.

Matalissa lämpötiloissa haihtuvista aineista suurin saanto oli vesihöyryllä ja hiilidioksidilla (kuva 5.8). Lämpötilan noustessa yli 500 °C:en hiilimonoksidi alkoi olla päätuote. Tervojen saanto kasvoi lämpötilan noustessa aina noin 500 °C:seen asti, minkä jälkeen tervojen lämpökrakkauksen myötä niiden määrä alkoi hiljalleen vähentyä. Mallinnetussa pyrolyysiprosessissa syntyi myös pieniä määriä metaania ja vetyä.



Kuva 5.8. Haihtuvien aineiden koostumus eri lämpötiloissa.

Kaavalla 4.10 laskettu pyrolyysin entalpia oli matalissa lämpötiloissa voimakkaasti eksotermista (kuva 5.9). Esimerkiksi 400 °C:ssa pyrolyysin entalpia oli -2400 kJ/kg. Eksotermisyys väheni lämpötilan kasvaessa ja oli 650 °C:ssa noin -750 kJ/kg. Pyrolyysin tuotteiden lämpöarvot on esitetty taulukossa 5.3.



Kuva 5.9. Pyrolyysin energiantarve mallin ja vertailun kirjallisuuden⁵⁶ mukaan.

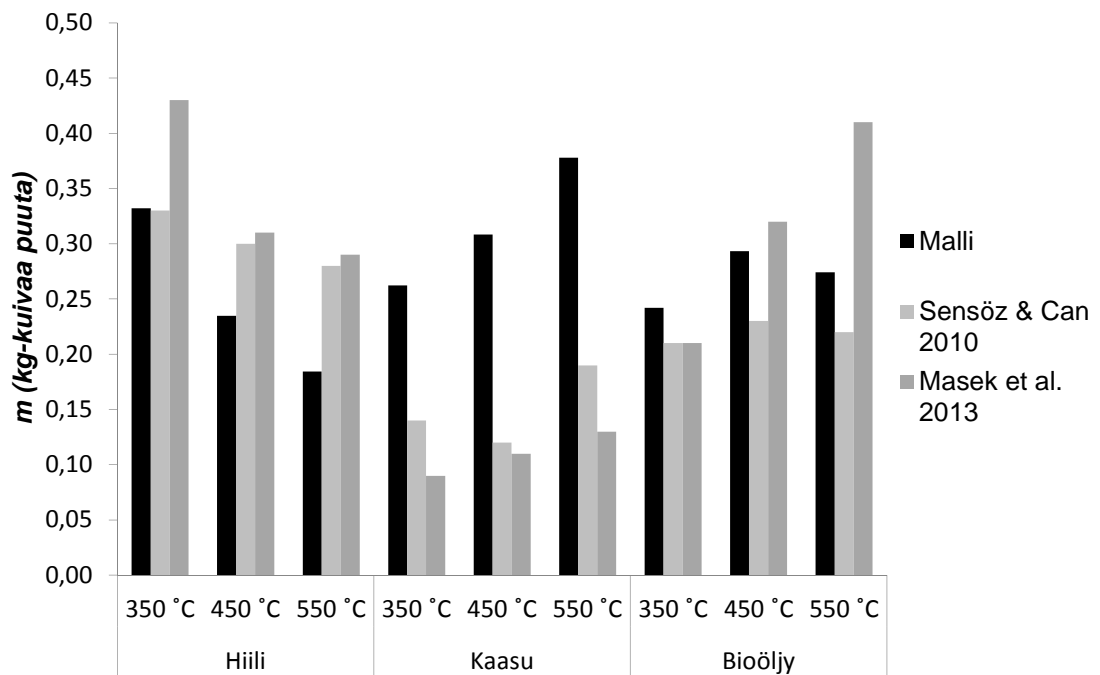
Taulukko 5.3. Pyrolyysiprosessin ($T_{\text{pyr}} = 450 \text{ }^{\circ}\text{C}$) tuotteiden lämpöarvot laskettuna kaavoilla 3.14 – 3.16.

Tuote	LHV _{tuote} (MJ/kg)	Lämpösisältö / kg-kuivaa puuta (MJ)
Biohiili	24,93	5,78
Pyrolyysiöljy	14,60	4,28
Pyrolyysikaasut	13,25	4,09

Tyypillisesti hitaassa pyrolyysissä puuhiilen saanto laskee ja kaasusaanto kasvaa lämpötilan noustessa. Bioöljyn saanto kasvaa matalissa lämpötiloissa, mutta alkaa tervojen hajoamisen myötä korkeammissa lämpötiloissa laskea tuottaen kaasua.⁴⁷ Tällainen kehitys oli havaittavissa myös tämän työn mallin tuloksissa.

Kuvassa 5.10 on vertailtu muodostetun mallin pyrolyysituotteille antamia tuloksia kahden muun hitaan pyrolyysin kokeen tuloksiin. Şensöz & Can³³ käyttivät hitaan pyrolyysin (7 °C/min) kokeissaan turkkilaista mäntyä (*Pinus brutia*) ja Mašek *et al.*³² mäntyhaketta lämmitysnopeuden ollessa 8 °C/min. Şensöz & Canilla³³ viipymäaika loppulämpötilassa oli vähintään 30 minuuttia tai niin kauan, ettei kaasua enää

muodostunut ja Mašekilla *et al.*³² 60 minuuttia, jonka jälkeen reaktorin annettiin viilentyä noin tunnin. Tämän työn mallissa pyrolyysin viipymäaikaa ei otettu huomioon.



Kuva 5.10. Muodostetun mallin sekä kahden vertailukirjallisuuden pyrolyysikokeen tuloksien vertailua.

Edellä mainittujen kokeiden saannot eivät yltäneet 100 %:n, vaan kummassakin vertailuartikkelissa esiintyi selviä häviöitä haihtuvien aineiden keräyksessä. Kokonaissaannot olivat 65 – 85 %. Tämän työn mallin ja näiden tutkimusten tuloksia ei ollut siis mahdollista täysin vertailla keskenään, mutta varsinkin eri tuotteiden saantojen kehittymistä voi tarkkailla. Myös puuhiilen saannon voitiin olettaa pitävän molemmissa vertailtavissa kokeissa paikkaansa, sillä se on helposti otettavissa talteen ja mitattavissa.

Şensöz & Canilla³³ pyrolyysituotteiden (hiili, kaasu ja bioöljy) kehittyminen oli samanlaista tämän työn mallin kanssa, mutta Mašekilla *et al.*³² nestesaanto kasvoi reilusti tutkitulla lämpötilavälillä 350 – 550 °C (kuva 5.10). Useiden tutkimusten mukaan nestesaannon kasvu taittuu 500 – 600 °C:ssa. Siten nestesaanto saattaisi Mašekin *et al.*³² koejärjestelyssä laskea vasta yli 600 °C:ssa, jolloin tervojen hajoaminen voimistuu. Tämän työn mallissa sekä Şensöz & Canin³³ kokeissa bioöljyn saanto on korkeimmillaan noin 500 °C:ssa, jonka jälkeen saanto vähenee. Şensöz & Canin³³ kokeissa kaasusaannossa tapahtui epätavallinen lasku 450 °C:ssa, mutta seuraavassa tutkitussa lämpötilassa saanto oli taas kasvanut selvästi.

5.3.1 Pyrolyysin energiantarve

Kuvassa 5.9 on vertailtu tässä tutkimuksessa tehdyn mallin ennustamaa pyrolyysin energiantarvetta Chenin *et al.*⁵⁶ muodostaman männyn kuoren pyrolyysin mallin määrittämään pyrolyysin energiantarpeeseen. Molemmat mallit ennustivat pyrolyysin olevan eksotermista. Tässä työssä muodostettu malli ennusti pyrolyysin entalpian olevan vahvasti eksotermista alhaisissa lämpötiloissa, ja että eksotermisyys väheni selvästi lämpötilan kasvaessa. Chenin *et al.*⁵⁶ mallissa pyrolyysin energiantarpeen vaihtelut lämpötilan funktiona olivat huomattavasti pienempiä ja kehitys päinvastaista: alhaisissa lämpötiloissa pyrolyysi oli heikosti eksotermista eksotermisyyden kasvaessa hiukan lämpötilan noustessa.

Yleisesti ottaen, kuten kappaleessa 2.4.5 todettiin, pyrolyysin entalpian ennustaminen ja laskeminen eri olosuhteissa ja eri lähtöaineille on vaikeaa. Tässä työssä laskettua pyrolyysin energiantarvetta verrattiin männyn kuoren hitaan pyrolyysin tuloksiin. Vertailussa tutkimuksessa poikkesi pyrolyysin lähtöaineen lisäksi hieman myös prosessiolosuhteet muun muassa lämmitysnopeuden osalta. Pyrolyysin energiantarpeen ennustamisessa virhettä aiheutti myös tämän työn mallinnuksessa tehdyt oletukset ja yksinkertaistukset, kuten pyrolyysin kiintotuotteen oletaminen puhtaaksi hiileksi. Vaikka tämän oletuksen vaikutusta pyrolyysin entalpian laskemiseen pyrittiin vähentämään muun muassa laskemalla puhtaan hiilen ominaislämpö ja muodostumisentalpia puuhiilelle määritetyillä vastaavilla kokeellisilla arvoilla, ei pyrolyysin entalpian tuloksia saatu vastaamaan kirjallisuuden lukemia. Pyrolyysin entalpian määrityksen haasteellisuuden vuoksi mallin ennustamasta pyrolyysin energiankulutuksen käytöksestä ei tule vetää liian vahvoja johtopäätöksiä. Malli ennusti kuitenkin kirjallisuuden⁵⁶ tavoin pyrolyysin olevan eksotermista – vaikkakin kehitys on päinvastaista.

5.3.2 Biohiilen saanto

Mallin mukaan biohiilen saanto laski pyrolyysilämpötilan kasvaessa. Myös kirjallisuuden³³ mukaan biohiilen saanto laskee lämpötilan noustessa puun primaarisen hajoamisen kiihtyessä ja jo muodostuneen puuhiilen sekundaarisen hajoamisen myötä. Tässä työssä rakennetun mallin ennustama puuhiilen saanto oli kirjallisuudessa tavattavia lukemia enintään 10 %-yksikköä alhaisempi (kuva 5.10). Tämän selitti muun muassa se, että puuhiilen saannon ennustamiseen käytetty yhtälö oli tehty nopean

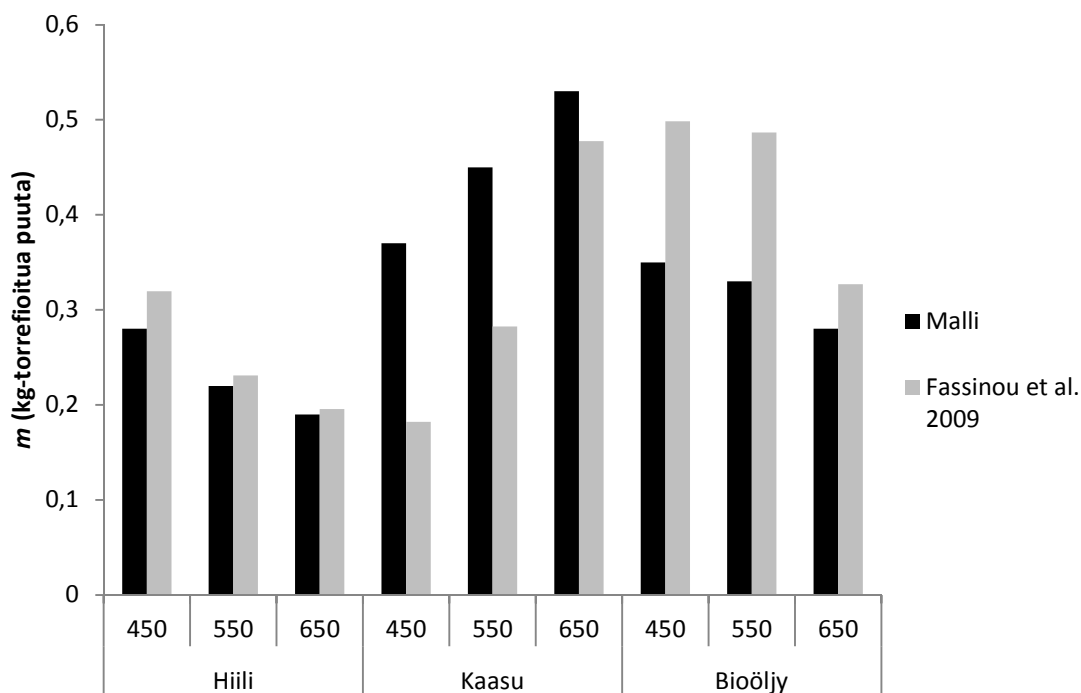
pyrolyysin tulosten pohjalta ja vaikka sitä korjattiin (kaava 3.9), korjaus oli varsin maltillinen ja karkea. Lisäksi pyrolyysin kiintoainesantoa mallinnettiin tässä työssä puhtaana hiilenä (C), eikä pyrolyysihiilenä, joka sisältää hiilen lisäksi usein myös vetyä ja happea. Vedyn ja hapen määrä vähenee pyrolyysilämpötilan kasvaessa³², mutta varsinkin tässä työssä mallinnetuissa lämpötiloissa pyrolysoitu puuhiili sisälsi vielä vetyä ja happea. Kuten kuvassa 2.4 on esitetty, puhtaan hiilen saanto pyrolyysissä on varsinaisen puuhiilen saantoa 5 – 10 %-yksikköä alhaisempi.

Kuten aiemmin kappaleessa 4.3 todettiin, viipymääjan kasvattaminen lisää pyrolyysin jäännöshiilen saantoa. Vertailuissa artikkeleissa viipymääjat olivat yli 30 minuuttia. Varsinkin Mašekin *et al.*³² pyrolyysikokeiden viipymäaika oli pitkä, 60 minuuttia. Vaikka tämän työn malli ei ottanut huomioon viipymäaikaa, tunnin viipymäaikaa voitiin pitää jo pitkänä normaalin pyrolyysin viipymääjan ollessa noin puoli tuntia. Şensöz & Canillakin³³ viipymäaika oli aina vähintään 30 minuuttia.

Pyrolyysiä edeltävällä torrefioinnilla ei näyttäisi olevan merkittävää vaikutusta puuhiilen saantoon.^{53,73} Ren *et al.*⁵³ totesivat torrefioinnin laskevan pyrolyysihiilen saantoa noin 1 %-yksiköllä alhaisilla, alle puolen tunnin viipymääjoilla lämpötilasta riippumatta. Wannapeera *et al.*⁷³ huomasivat vasta monen tunnin torrefioinnin nostavan puuhiilen saantoa pyrolyysissä.

5.3.3 Haihtuvien aineiden saanto

Muodostetun pyrolyysimallin neste- ja kaasusaantojen entistä varmemmaksi todentamiseksi päätettiin mallin tuloksia vertailla vielä yhteen kirjallisuuden kokeeseen, jossa pyrolyysituotteiden kokonaissaanto oli 100 %. Fassinou *et al.*³⁴ tekivät männylle (*Pinus pinaster*) hitaan pyrolyysin (lämmitysnopeutta ei mainittu) kokeita lämpötilavälillä 450 – 750 °C, joista vertailuun otettiin lämpötilojen 450 – 650 °C tulokset (kuva 5.11). Kuvan 5.11 tämän työn mallin tulokset ovat kilogrammaa pyrolyysituotetta kilogrammaa torrefioitua puuta kohti, jolloin tämän työn mallissa tapahtuva torrefioinnin aiheuttama puun vähenemä ei haittaa pyrolyysitulosten vertailua.



Kuva 5.11. Muodostetun mallin sekä Fassinoun *et al.*³⁴ suorittaman männyn pyrolyysikokeen tuotteiden vertailua.

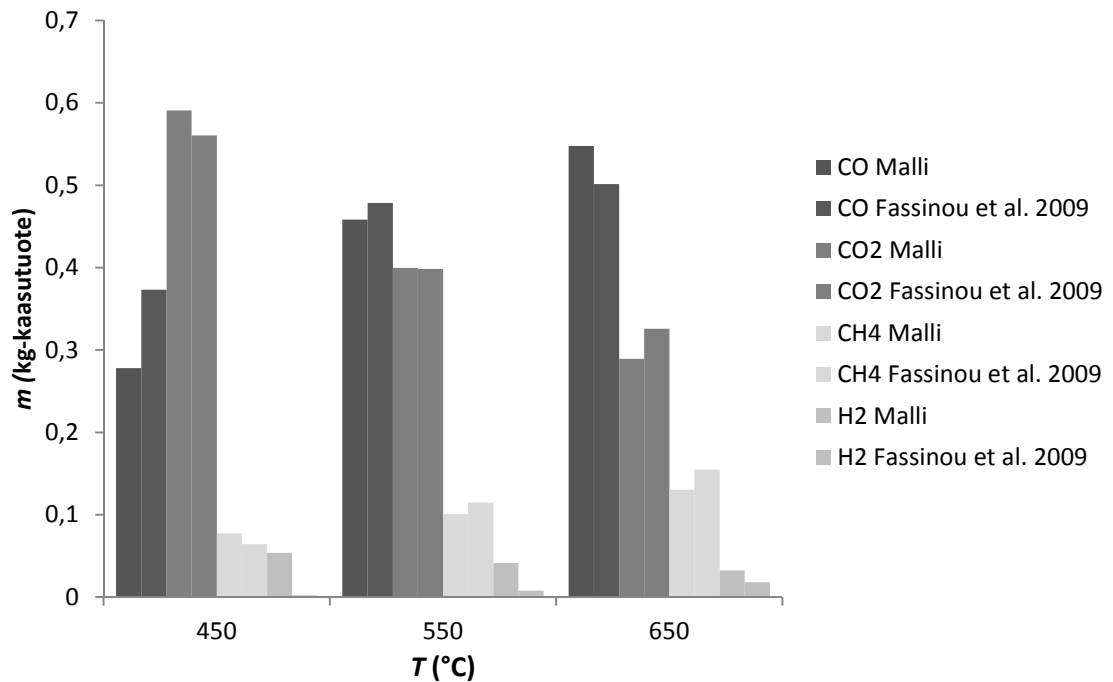
Mallin ennustama bioöljyn saanto oli alhaisempi kuin Fassinoun *et al.*³⁴ kokeissa (kuva 5.11). Kuitenkin Fassinoun *et al.*³⁴ tulokset bioöljyn saannolle olivat jonkin verran muuta kirjallisuutta korkeampia. Esimerkiksi Nevesin *et al.*⁴⁷ keräämissä useiden kymmenien hitaan pyrolyysin kokeiden tuloksissa bioöljyn saanto oli korkeimmillaan lämpötilan ollessa noin 500 °C, jolloin nestesaanto oli keskimäärin noin 40 %. Samassa lämpötilassa bioöljyn saanto oli pienimmillään yli 30 % eli tämän työn malli ennusti bioöljyn saannon kokonaisuudessaan alhaisemmaksi kuin muut hidasta pyrolyysiä käsittelevät kokeet. Toisaalta Wannapeeran *et al.*⁷³ mukaan jo lyhytkin (30 min) puun torrefiointi vähentää pyrolyysissä syntyvän tervan ja vesihöyryn määrää. Myös Ren *et al.*⁵³ totesivat bioöljyn saannon laskevan pyrolyysissä, jos polttoaineena on torrefioitu puu. Täten voidaan todeta, että malli ennusti hyvin torrefioidun puun pyrolyysin nestesaannon käyttäytymistä.

Kaasun määrän kasvu lämpötilan noustessa selittyi korkeissa lämpötiloissa tapahtuvalla lämpöhajoamisella. Erityisen voimakkaasti kaasun määrä kasvoi lämpötilan noustessa yli 600 °C:en, jolloin tervojen hajoaminen tuottaa runsaasti kaasumaisia yhdisteitä.⁴⁷ Tämän työn tuloksissa kaasun saanto oli korkeampaa kuin kirjallisuudessa.^{32-34,47} Kaasusaannon tulosta vääränsi kiintoainesannon arvioiminen puhtaaksi hiileksi, jolloin

suurempi osa lähtöaineesta oli muuntunut muiksi yhdisteiksi kuin puuhiileksi. Lisäksi vertailussa olevissa kokeissa^{32,33} ei oltu kaikkea kaasua saatu varastoitua ja mitattua, vaan häviöitä oli tapahtunut, jolloin niiden kaasusaanto oli alhaisempi kuin todellisuudessa.

Kunkin kaasukomponentin osuutta koko kaasusaannosta eri lämpötiloissa verrattiin kirjallisuusarvoihin (kuva 5.12). Mallin tuloksia vertailtiin Fassinoun *et al.*³⁴ pyrolyysikokeiden tuloksiin, jotka oli taulukoitu tarkasti kahden desimaalin tarkkuudella. Kuvan 5.12 tulokset osoittavat, että malli arvioi tarkasti hiilimonoksidin, hiilidioksidin ja metaanin suhteelliset osuudet kaasutuotteessa. Sen sijaan vedyn käyttäytyminen mallissa oli hieman epätarkkaa, sillä sen määrä laski tarkastelulla lämpötilavälillä. Vetyä kuuluisi syntyä pyrolyysissä vasta haihtuvien aineiden hajotessa⁷⁴, jolloin sen osuuden tulisi olla alhaisissa lämpötiloissa erittäin pieni ja toisaalta kasvaa hieman lämpötilan noustessa, mikä ei tämän työn mallissa toteutunut. Hiilidioksidin suhteellinen osuus oli aluksi suuri, mutta laski lämpötilan noustessa, jolloin hiilidioksidi alkaa hapettaa muun muassa tervoja ja lyhyitä hiilivetyjä.⁴⁷ Tämän johdosta hiilimonoksidin osuus alkoi kasvaa ja ohitti hiilidioksidin osuuden noin 530 °C:ssa. (kuva 5.8) Metaanin osuus kasvoi tämän työn mallissa vähitellen lämpötilan noustessa tervojen hajoamisen myötä, mikä vastasi kirjallisuudessa havaittuja tuloksia.

Torrefiointi vaikuttaa kaasumaisten aineiden muodostumiseen.^{53,73} Kirjallisuuden mukaan torrefiointi laskee hiilidioksidin ja nostaa sekä metaanin että vedyn saantoa pyrolyysissä. Korkeissa lämpötiloissa malli näytti kuvan 5.12 perusteella toteuttavan nämä ehdot hiilidioksidille ja metaanille, sen sijaan 450 °C:ssa tilanne oli päinvastainen. Vedyn määrä oli mallissa kaikissa vertailuissa lämpötiloissa kirjallisuusarvoa korkeampi (kuva 5.12).



Kuva 5.12. Pyrolyysissä syntyvien kaasukomponenttien vertailua kirjallisuusarvoihin.

5.4 Koko pyrolyysiprosessi

Kokonaisuudessaan tässä työssä mallinnettu pyrolyysiprosessi, jossa 2,00 kg kosteudeltaan 50-%:nen puu kuivattiin 145 °C:ssa, torrefioitiin 260 °C:ssa viipymäajalla 30 minuuttia ja pyrolysoitiin 450 °C:ssa, tuotti pyrolyysihiiltä 0,24 kg, torrefiointi- ja pyrolyysikaasuja 0,35 kg, torrefiointi- ja pyrolyysiöljyä 0,42 kg ja vesihöyryä 1,00 kg (taulukko 5.4). Koko prosessin energiantarve oli 1975 kJ kilogrammaa kostea puuta kohti.

Taulukko 5.4. Kolmivaiheisen pyrolyysiprosessin tuotteet sekä prosessin energiantarve, kun lähtöaineena on 2,00 kg puuta, jonka kosteuspitoisuus on 50 %.

Prosessi \ Tuote	Kuiva puu (kg)	Puuhiili (kg)	Kaasu (kg)	Öljy (kg)	Energia (MJ)
Kuivaus (145 °C)	1,00	-	-	-	3,26
Torrefiointi (260 °C)	-	0,84	0,04	0,13	0,619
Pyrolyysi (450 °C)	-	0,24	0,31	0,29	- 1,90
Lopputuote	-	0,24	0,35	0,42	1,98
LHV (MJ)	17,95	5,78	4,88	4,14	

6 Yhteenveto

Tässä pro gradu – tutkielmassa muodostettiin matemaattinen malli kuivauksesta, torrefioinnista ja pyrolyysistä koostuvan puun kolmivaiheisen hitaan pyrolyysin prosessin massa- ja energiataseiden ennustamiseen. Mallin ennustama massatase vastasi hyvin kirjallisuuden arvoja etenkin pyrolyysivaiheen osalta. Havupuun torrefioinnin massavirtoja malli ei täysin onnistunut ennustamaan.

Energiavirtojen mallintamisen tulokset poikkesivat kirjallisuusarvoista. Pyrolyysiprosessin energiataselaskelmissa tulee muistaa aiemmin mainittu pyrolyysin entalpian määrittämisen haasteellisuus. Prosessia olisikin hyvä testata kokeellisesti esimerkiksi laboratoriomittakaavassa, jotta energiataseen määrittämiseen saataisiin tarkkuutta ja varmuutta.

Matalan lämpötilan (< 270 °C) torrefioinnissa kiintoainehäviö on vähäistä, noin 20 %, mutta siinä saadaan puun happamat yhdisteet eroteltua ja täten estetään niiden kertyminen pyrolyysiöljyyn. Torrefioitu puu pyrolysoidaan, jolloin saadaan biohiiltä (30 %), pyrolyysiöljyä (35 %) ja pyrolyysikaasuja (40 %), jotka yhdessä torrefiointikaasujen kanssa ovat hyödynnettävissä energiana. Pyrolyysiöljystä voidaan jalostaa polttoaineita tai kemikaaleja ja biohiiltä voidaan käyttää muun muassa polttoaineena kivihiilen sijaan.

Pyrolyysiöljyn laadun paranemisen lisäksi monivaiheisen pyrolyysin etuja on mahdollinen lämmitysenergian säästö prosessin vaiheistamisen ansiosta. Muodostetun mallin perusteella pyrolyysiprosessi on alle 300 °C:ssa endotermistä ja yli 300 °C:ssa eksotermistä. Täten kolmivaiheisessa pyrolyysiprosessissa voidaan säästää energiaa erottamalla endotermiset kuivaus- ja torrefiointivaiheet varsinaisesta pyrolyysiprosessista, joka tässä työssä ennustettiin olevan eksotermisen prosessi eli se ei vaadi jatkuvaa lämpöenergian lisäystä tapahtuakseen. Pyrolyysissä muodostuvan lämpöenergian lisäksi koko prosessin energian tarvetta saadaan tyydytettyä torrefiointi- ja pyrolyysikaasujen hyödyntämisellä energiana.

Monivaiheista torrefiointi- ja pyrolyysiprosessia ei ole suoraan mallinnettu kirjallisuudessa. Jotta työssä esitetyn monivaiheisen pyrolyysiprosessin massa- ja energiavirrat saatiin ennustettua mahdollisimman hyvin, työssä yhdisteltiin useita

kirjallisuudesta kerättyjä matemaattisia malleja sekä torrefioinnille että pyrolyysille. Tämä sekä tietyt mallin yksinkertaistukset aiheuttivat epävarmuutta tuloksiin, mutta kokonaisuudessaan työssä rakennettu malli ennusti erityisesti massavirtojen suhteen tämäntyyppistä monivaiheista hidasta pyrolyysiä hyvin. Suoraa vertailua vastaavaan koejärjestelyyn ei pystytty kuitenkaan suorittamaan, mikä lisää tulosten epävarmuutta.

Kirjallisuusluettelo

1. Euroopan komission tiedonanto: Eurooppa 2020, Älykkään, kestävän ja osallistavan kasvun strategia. <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=COM:2010:2020:FIN:FI:PDF> Bryssel 3.3.2010. (luettu 7.12.2014)
2. Euroopan komission Vihreä Kirja, Ilmasto- ja energiapolitiikan puitteet vuoteen 2030. <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/FI/TXT/PDF/?uri=CELEX:52013DC0169&from=EN> Bryssel 27.3.2013. (luettu 7.12.2014)
3. Eurooppa 2020 –strategia, Suomen kansallinen ohjelma kevät 2012. http://ec.europa.eu/europe2020/pdf/nd/nrp2012_finland_fi.pdf Valtiovarainministeriön julkaisuja 16a/2012. (luettu 7.12.2014)
4. J. Klinger, E. Bar-Ziv ja D. Shonnard, Kinetic study of aspen during torrefaction, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **2013**, 104, 146 – 152.
5. R. Zanzi, *Pyrolysis of Biomass*, väitöskirja, Royal Institute of Technology, Department of Chemical Engineering and Technology, Chemical Technology, Tukholma, Ruotsi, **2001**.
6. M. Rautiainen, M. Havimo ja K. Gruduls, *Biocoal Production, Properties and Uses*, The Development of the Bioenergy and Industrial Charcoal (Biocoal) Production (Report of BalBiC –project cb46), Unigrafia Viikki, Infokeskus, Helsinki, **2012**, 28 s.
7. P. Basu, *Biomass Gasification and Pyrolysis: Practical Design and Theory*, Academic Press, USA, **2010**, 552 s.
8. M.J. Prins, *Thermodynamic Analysis of Biomass Gasification and Torrefaction*, väitöskirja, Technische Universiteit Eindhoven, Alankomaat, **2005**.
9. B.F. Towler, *The Future of Energy*, 1. painos, Academic Press, Waltham, USA **2014**, 390 s.
10. D.L. Greene, J.L. Hopson ja J. Li, Have we run out of oil yet? Oil peaking analysis from an optimist's perspective, *Energy Polic*, **2006**, 34, 515 – 531.
11. Suomen virallinen tilasto (SVT): Energian hankinta ja kulutus [verkkojulkaisu]. ISSN=1799-795X. Helsinki: Tilastokeskus (luettu 30.3.2015).
12. A. Villa ja P. Saukkonen, *Bioenergia 2020, Arvioita kasvusta työllisyydestä ja osaamisesta*, Työ- ja elinkeinoministeriön julkaisuja 6/2010, **2010**, 68 s.

13. E. Alakangas, *Suomessa käytettävien polttoaineiden ominaisuuksia*, VTT Tiedotteita 2045, Otamedia Oy, Espoo, **2000**, 172 s.
14. S. Sinha, A. Jhalani, M.R. Ravi ja A. Ray, Modelling of pyrolysis in wood: A review, *SESI Journal*, **2000**, 10(1), 41 – 62.
15. C. Wilén, A. Moilanen ja E. Kurkela, *Biomass feedstock analyses*, VTT Publications 282, VTT Offsetpaino, Espoo, **1996**, 25 s.
16. W.J. Hall, Assessment of carbon dioxide emissions reductions achievable by using torrefaction, *Journal of the Energy Institute*, **2012**, 85(2), 103 – 113.
17. T. Keipi, H. Tolvanen, L. Kokko ja R. Raiko, The effect of torrefaction on the chlorine content and heating value of eight woody biomass samples, *Biomass Bioenergy*. **2014**, 66, 232 – 239.
18. M.G. Grønli, G. Várhegyi ja C. Di Blasi, Thermogravimetric analysis and devolatilization kinetics of wood, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2002**, 41, 4201 – 4208.
19. D. Tapasvi, R. Khalil, Ø. Skreiberg, K-Q. Tran ja M. Grønli, Torrefaction of Norwegian birch and spruce: An experimental study using macro-TGA, *Energy & Fuels*, **2012**, 26, 5232 – 5240.
20. D. Agar ja M. Wihersaari, Bio-coal, torrefied lignocellulosic resources e Key properties for its use in co-firing with fossil coal - Their status, *Biomass Bioenerg.*, **2012**, 44, 107 – 111.
21. J.J. Chew ja V. Doshi, Recent advances in biomass pretreatment – Torrefaction fundamentals and technology, *Renew. Sust. Energ. Rev.*, **2011**, 15(8), 4212 – 4222.
22. A. Sarvaramini, G.P. Assima ja F. Larachi, Dry torrefaction of biomass – Torrefied products and torrefaction kinetics using the distributed activation energy model, *Chem. Eng. J.*, **2013**, 229, 498 – 507.
23. F. Weiland, M. Nordwaeger, I. Olofsson, H. Wiinikka ja A. Nordin, Entrained flow gasification of torrefied wood residues, *Fuel Process. Technol.*, **2014**, 125, 51 – 58.
24. V. Repellin, A. Govin, M. Rolland ja R. Guyonnet, Energy requirement for fine grinding of torrefied wood, *Biomass Bioenerg.*, **2010**, 34, 923 – 930.
25. C. Couhert, S. Salvador ja J.-M. Commandré, Impact of torrefaction on syngas production from wood, *Fuel*, **2009**, 88, 2286 – 2290.

26. P.C.A. Bergman, A.R. Boersma, R.W.R. Zwart ja J.H.A. Kiel, Torrefaction for biomass co-firing in existing coal-fired power stations, *ECN-C—05-013*, **2005**, 61 s.
27. A.A. Boateng ja C. A. Mullen, Fast pyrolysis of biomass thermally pretreated by torrefaction, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **2013**, *100*, 95 – 102.
28. F. Thurner ja U. Mann, Kinetic investigation of wood pyrolysis, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **1981**, *20*, 482 – 488.
29. T. Bridgwater, *Biomass Pyrolysis*, IEA Bioenergy Task 24: Pyrolysis of biomass, **2007**, 19 s.
30. C. Di Blasi, Modeling chemical and physical processes of wood and biomass pyrolysis, *Progress in Energy and Combustion Science*, **2008**, *34*, 47 – 90.
31. G.D. Ripberger, J.R. Jones, A.H.J. Paterson ja R. Holt, Temperature regime of secondary char forming reactions in the pyrolysis of radiata pine, *Chemeca 2013: Challenging Tomorrow*, Barton, ACT: Engineers Australia, **2013**: 124 – 129.
32. O. Mašek, P. Brownsort, A. Cross ja S. Sohi, Influence of production conditions on the yield and environmental stability of biochar, *Fuel*, **2013**, *103*, 151 – 155.
33. S. Şensöz ja M. Can, Pyrolysis of pine (*Pinus brutia* Ten.) chips: 1. Effect of pyrolysis temperature and heating rate on the product yields, *Energy Sources*, **2002**, *24*, 347 – 355.
34. W.F. Fassinou, L. Van de Steene, S. Toure, G. Volle ja P. Girard, Pyrolysis of *Pinus pinaster* in a two-stage gasifier: Influence of processing parameters and thermal cracking of tar, *Fuel Process. Technol.*, **2009**, *90*, 75 – 90.
35. D.C. Cruz Ceballos, *Production of Bio-Coal and Activated Carbon from Biomass*, Pro gradu –tutkielma, The School of Graduate and Postdoctoral Studies, The University of Western Ontario, Graduate Program in Engineering Science, Department of Chemical and Biochemical Engineering, **2013**.
36. F. Ronsse, S. van Hecke, D. Dickinson ja W. Prins, Production and characterization of slow pyrolysis biochar: influence of feedstock type and pyrolysis conditions, *GCB Bioenergy*, **2013**, *5*, 104 – 115.
37. M.J. Antal, Jr. ja M. Grønli, The Art, Science, and Technology of Charcoal Production, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2003**, *42*, 1619 – 1640.
38. R.C. Gupta, Woodchar as a sustainable reductant for ironmaking in the 21st century, *Miner. Process. Extr. Metall. Rev.*, **2003**, *24* (3 – 4), 203 – 231.

39. P. Brandt, E. Larsen ja U. Henriksen, High tar reduction in a two-stage gasifier, *Energy & Fuels*, **2000**, *14*, 816 – 819.
40. P. Giudicianni, G. Cardone ja R. Ragucci, Cellulose, hemicellulose and lignin slow steam pyrolysis: Thermal decomposition of biomass components mixtures, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **2013**, *100*, 213 – 222.
41. N. Anderson, J.G. Jones, D. Page-Dumroese, D. McCollum, S. Baker, D. Loeffler ja W. Chung, A comparison of producer gas, biochar, and activated carbon from two distributed scale thermochemical conversion systems used to process forest biomass, *Energies*, **2013**, *6*, 164 – 183.
42. A.K. Hossain ja P.A. Davies, Pyrolysis liquids and gases as alternative fuels in internal combustion engines – A review, *Renew. Sust. Energ. Rev.*, **2013**, *21*, 165 – 189.
43. Y. Yang, J.G. Brammer, A.S.N. Mahmood ja A. Hornung, Intermediate pyrolysis of biomass energy pellets for producing sustainable liquid, gaseous and solid fuels, *Bioresour. Technol.*, **2014**, *169*, 794 – 799.
44. A. Paethanom, P. Bartocci, B.D. Alessandro, M.D. Amico, F. Testarmata, N. Moriconi, K. Slopiecka, K. Yoshikawa ja F. Fantozzi, A low-cost pyrogas cleaning system for power generation: Scaling up from lab to pilot, *Applied Energy*, **2013**, *111*, 1080 – 1088.
45. D. Mohan, C.U. Pittman Jr. ja P. H. Steele, Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: A critical review, *Energy & Fuels*, **2006**, *20*, 848 – 889.
46. W.F. Fassinou, L. Van de Steene, K.K. Blaise ja T. Siaka, Prediction of pyrolysis oils higher heating value with gas chromatography–mass spectrometry, *Fuel*, **2012**, *96*, 141 – 145.
47. D. Neves, H. Thunman, A. Matos, L. Tarelho ja A. Gómez-Barea, Characterization and prediction of biomass pyrolysis products, *Prog. Energy Combust. Sci.*, **2011**, *37*, 611 – 630.
48. M. Cordella, C. Torri, A. Adamiano, D. Fabbri, F. Barontini ja V. Cozzani, Bio-oils from biomass slow pyrolysis: A chemical and toxicological screening, *J. Hazard. Mater.*, **2012**, *231* – 232, 26 – 35.
49. J.P.A. Neeft, H.A.M. Knoef, U. Zielke, K. Sjöström, P. Hasler, ja P.A. Simell, *Guideline for sampling an analysis of tar and particles in biomass producer gas*, Version 3.1. Energy project EEN5-1999-00507 (tar protocol), **1999**, 61 s.

50. T.A. Milne, R.J. Evans ja N. Abatzoglou, *Biomass Gasifier "Tars": Their Nature, Formation, and Conversion*, National Renewable Energy Laboratory, Colorado, USA, **1998**, 68 s.
51. J. Meng, J. Park, D. Tilotta ja S. Park, The effect of torrefaction on the chemistry of fast-pyrolysis bio-oil, *Bioresour. Technol. y*, **2012**, *111*, 436 – 446.
52. Q. Zhang, J. Chang, T. Wang ja Y. Xu, Review of biomass pyrolysis oil properties and upgrading research, *Energ. Convers. Manage.* **2007**, *48*, 87-92.
53. S. Ren, H. Lei, L. Wang, Q. Bu, S. Chen, J. Wu, J. Julson ja R. Ruan, The effects of torrefaction on compositions of bio-oil and syngas from biomass pyrolysis by microwave heating, *Bioresour. Technol.*, **2013**, *135*, 659 – 664.
54. H. Yang, R. Yan, H. Chen, D. H. Lee ja C. Zheng, Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis, *Fuel*, **2007**, *86*, 1781 – 1788.
55. Y. Haseli, J. A. van Oijen ja L. P. H. de Goeij, Modeling biomass particle pyrolysis with temperature-dependent heat of reactions, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **2011**, *90*, 140 – 154.
56. Q. Chen, R. Yang, B. Zhao, Y. Li, S. Wang, H. Wu, Y. Zhuo ja C. Chen, Investigation of heat of biomass pyrolysis and secondary reactions by simultaneous thermogravimetry and differential scanning calorimetry, *Fuel*, **2014**, *134*, 467 – 476.
57. A.O. Oyedun, K.L. Lam ja C.W. Hui, Charcoal production via multistage pyrolysis, *Chin. J. Chem. Eng.*, **2012**, *20*(3), 455 – 460.
58. W. Emrich, *Handbook of Charcoal Making, The Traditional and Industrial Methods*, D. Reidel Publishing Company, Dordrecht, Alankomaat, **1985**, 253 s.
59. C.A. Koufopoulos ja N. Papayannakos, Modelling of the pyrolysis of biomass particles. Studies on kinetics, thermal and heat transfer effects, *Can. J. Chem. Eng.*, **1991**, *69*(4), 907 – 915.
60. K.-Y. Cheung, K.-L. Lee, K.-L. Lam, T.-Y. Chan, C.-W. Lee ja C.-W. Hui, Operation strategy for multi-stage pyrolysis, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **2011**, *91*, 165 – 182.
61. A.O. Oyedun, K.L. Lam, T. Gebreegziabher ja C.W. Hui, Optimization of multi-stage pyrolysis, *Appl. Therm. Eng.*, **2013**, *61*, 123 – 127.
62. M.L. de Souza-Santos, *Solid Fuels Combustion and Gasification. Modeling, Simulation and Equipment Operation*, Marcel Dekker Inc., New York, USA, **2004**, 365 s.

63. L. Shang, J. Ahrenfeldt, J.K. Holm, L.S. Bach, W. Stelte ja U.B. Henriksen, Kinetic model for torrefaction of wood chips in a pilot-scale continuous reactor, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **2014**, *108*, 109 – 116.
64. A.K. Sharma, M.R. Ravi ja S. Kohli, Modelling product composition in slow pyrolysis of wood, *SESI Journal*, **2006**.
65. K.W. Ragland ja D.J. Aerts, Properties of wood for combustion analysis, *Bioresour. Technol.*, **1991**, *37*, 161 – 168.
66. M.L. Boroson, J.B. Howard, J.P. Longwell ja W.A. Peters, Product yields and kinetics from the vapor phase cracking of wood pyrolysis tars, *AIChE J.*, **1989**, *35*(1), 120 – 128.
67. C.-Y. Yin, Prediction of higher heating values of biomass from proximate and ultimate analyses, *Fuel*. **2011**, *90*, 1128 – 1132.
68. Z.A. Zainal, R. Ali, C.H. Lean ja K.N. Seetharamu, Prediction of performance of a downdraft gasifier using equilibrium modeling for different biomass materials, **2001**, *42*, 1499 – 1515.
69. B.E. Poling, J.M. Prausnitz ja J.P. O'Connell, *The Properties of Gases and Liquids*, 5. painos, The McGraw-Hill Companies, New York, USA, **2001**, 768 s.
70. W.M. Haynes, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 91. Painos, CRC Press, Boca Raton, Florida, USA, **2010**, 2610 s.
71. O. Meyerhof, Die Verbrennungswarme der Milchsäure, *Biochem. Z.*, **1922**, *129*, 594 – 604.
72. F. Avramescu ja D.A. Isagescu, Heats of combustion of mono- and difurfurylidene acetone, *Rev. Roum. Chim.*, **1978**, *23*, 655 – 659.
73. J. Wannapeera, B. Fungtammasan ja N. Worasuwanarak, Effects of temperature and holding time during torrefaction on the pyrolysis behaviors of woody biomass, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **2011**, *92*, 99 – 105.
74. J. Deng, G.-J. Wang, J.-H. Kuang, Y.-L. Zhang ja Y.-H. Luo, Pretreatment of agricultural residues for co-gasification via torrefaction, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. **2009**, *86*, 331-337.

Liite 1. Yhdisteiden muodostumislämmöt, ominaislämpökapasiteettien vakiot sekä ylempät lämpöarvot.

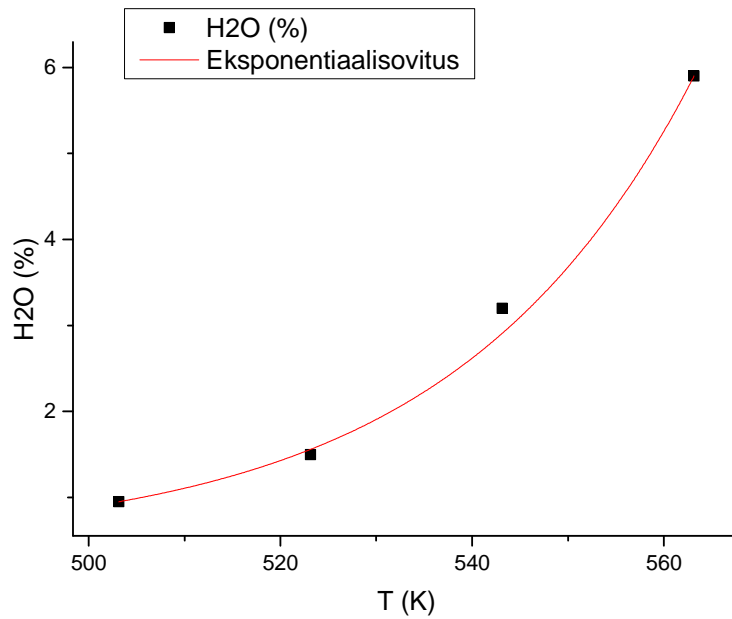
Liitetaulukko 1. Työssä käytettyjen yhdisteiden moolimassat⁷⁰ (M), muodostumislämmöt⁶⁹ (H_f°) sekä ylempät lämpöarvot^{70,71,72} (HHV).

Yhdiste	M (g/mol)	H_f° (kJ/kmol)	HHV (kJ/mol)
CO	28,01	-110530	283
CO ₂	44,009	-393510	0
CH ₄	16,043	-74520	890,8
H ₂	2,016	0	285,8
H ₂ O	18,015	-241810	0
C ₆ H _{6,2} O _{0,2} (terva)	81,5154	82880	3267,6
CH ₃ COOH	60,052	-432250	874,2
HCOOH	46,025	-378600	254,6
CH ₃ OH	32,042	-200940	726,1
C ₃ H ₆ O ₃	90,078	-571000	1362,8
C ₅ H ₄ O ₂	96,085	-151000	2339
C ₃ H ₆ O ₂	74,079	-445900	1592,2

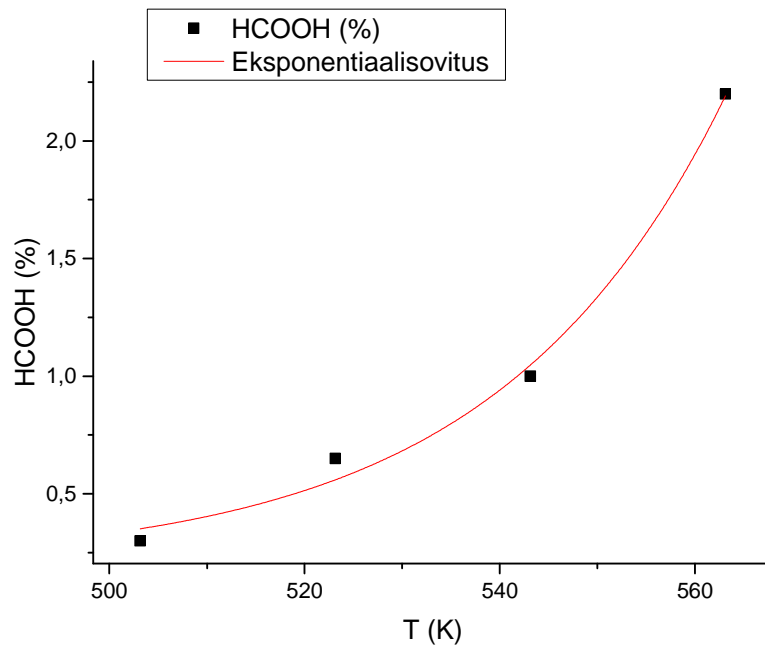
Liitetaulukko 2. Ominaislämpökapasiteetin yhtälön (3.19) ($\frac{c_p(T)}{R} = a_i + b_i T + c_i T^2 + d_i T^3 + e_i T^4$) laskemiseen tarvittavat vakiot⁶⁹ työssä käytetyille yhdisteille.

Yhdiste	(J/(mol·K))				
	a	b	c	d	e
CO	3,912	-3,91E-03	1,18E-05	-1,30E-08	5,15E-12
CO ₂	3,259	1,36E-03	1,50E-05	-2,37E-08	1,06E-11
CH ₄	4,568	-8,98E-03	3,63E-05	-3,41E-08	1,09E-11
H ₂	2,883	3,68E-03	-7,72E-06	6,92E-09	-2,13E-12
H ₂ O	4,395	-4,19E-03	1,41E-05	-1,56E-08	6,32E-12
C ₆ H ₆ (terva)	3,551	-6,18E-03	1,44E-04	-1,98E-07	8,23E-11
CH ₃ COOH	4,375	-2,40E-03	6,76E-05	-8,76E-08	3,48E-11
HCOOH	3,809	1,57E-03	3,59E-05	-4,41E-08	1,67E-11
CH ₃ OH	4,714	-6,99E-03	4,21E-05	-4,44E-08	1,54E-11
C ₃ H ₆ O ₃	4,242	1,44E-02	3,39E-05	-4,93E-08	1,93E-11
C ₅ H ₄ O ₂	3,816	-1,05E-02	1,25E-04	-1,69E-07	7,02E-11
C ₃ H ₆ O ₂	4,242	1,44E-02	3,39E-05	-4,93E-08	1,93E-11

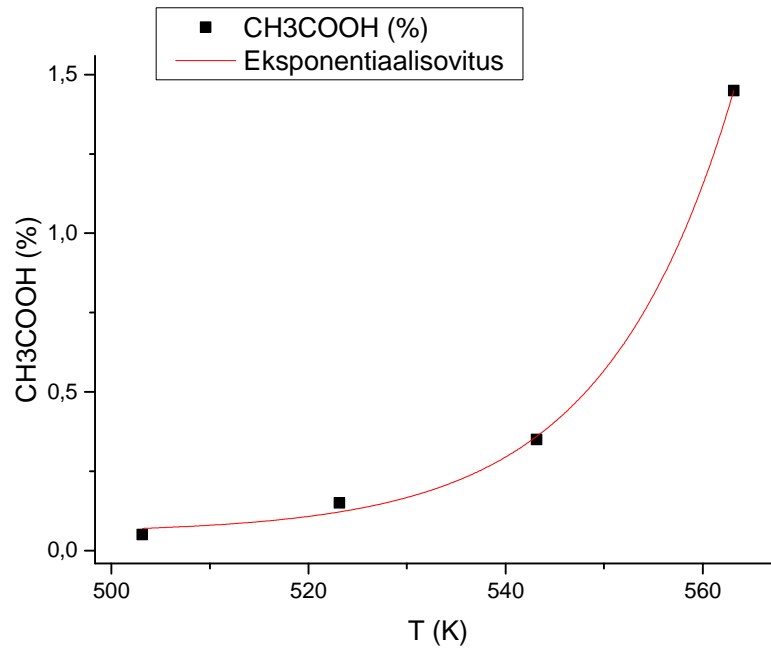
Liite 2. Origin Prolla piirretyt torrefiointin haihtuvien aineiden muodostumisen korrelaatiokäyrät.



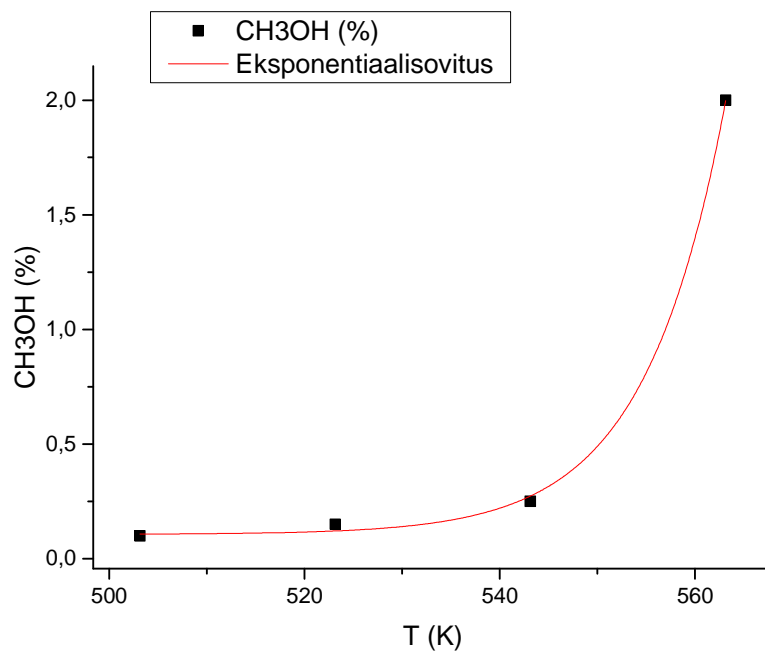
Kuva 1: H₂O:n muodostuminen torrefiointissa ja muodostumista ennustamaan piirretty eksponentiaalisovitus ($Y_{\text{H}_2\text{O}}(\%) = 0,449 + 1,02 \cdot 10^{-9} e^{0,0398 T_{\text{torr}}}$).



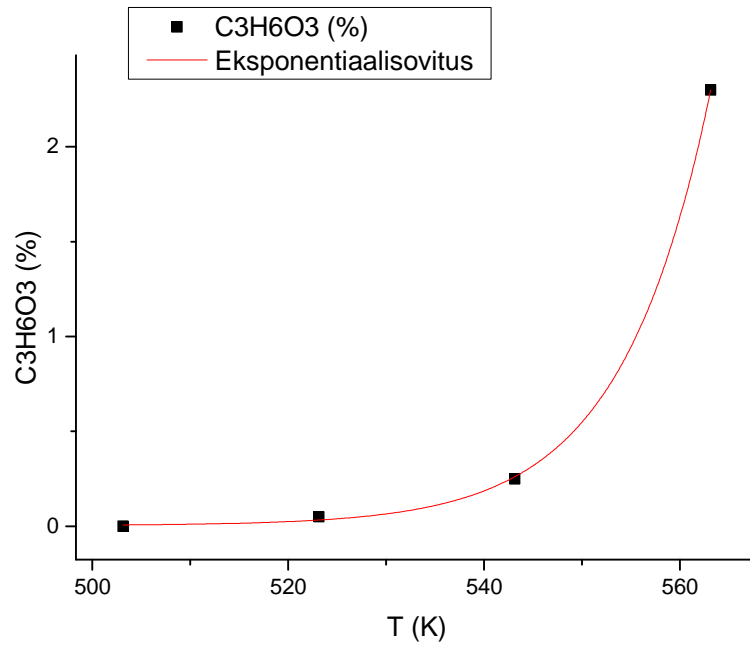
Kuva 2: HCOOH:n muodostuminen torrefiointissa ja muodostumista ennustamaan piirretty eksponentiaalisovitus ($Y_{\text{HCOOH}}(\%) = 0,196 + 7,50 \cdot 10^{-11} e^{0,0426 T_{\text{torr}}}$).



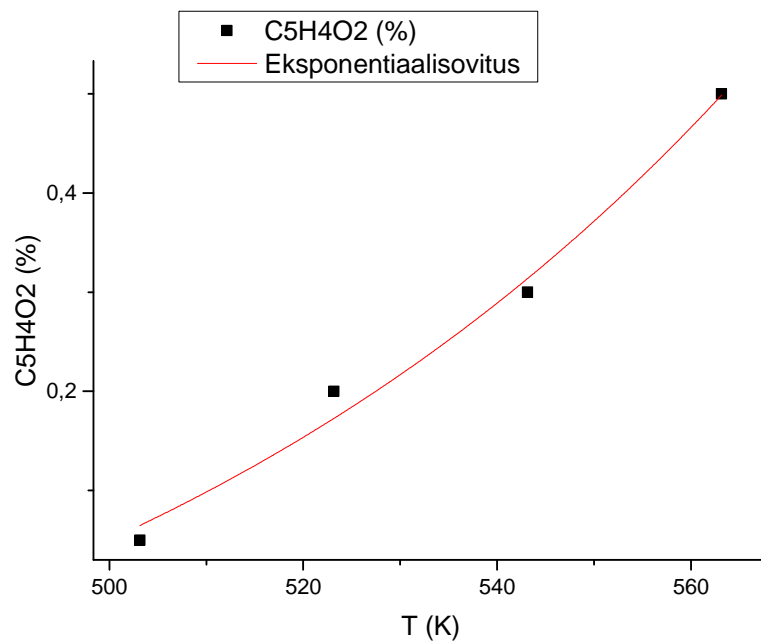
Kuva 3: CH₃COOH:n muodostuminen torrefioinnissa ja muodostumista ennustamaan piirretty eksponentiaalisovitus ($Y_{\text{CH}_3\text{COOH}}(\%) = 0,055 + 3,44 \cdot 10^{-19} e^{0,0761 T_{\text{torr}}}$).



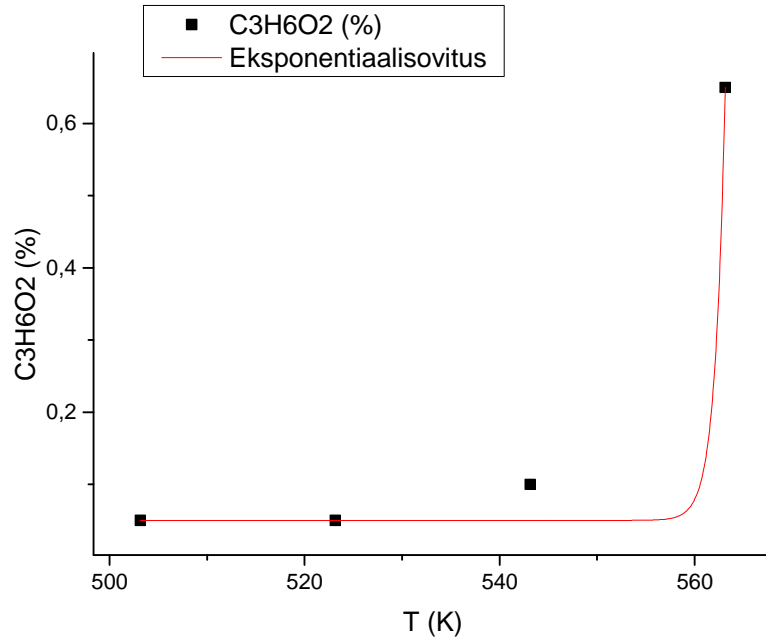
Kuva 4: CH₃OH:n muodostuminen torrefioinnissa ja muodostumista ennustamaan piirretty eksponentiaalisovitus ($Y_{\text{CH}_3\text{OH}}(\%) = 0,106 + 4,01 \cdot 10^{-30} e^{0,1213 T_{\text{torr}}}$).



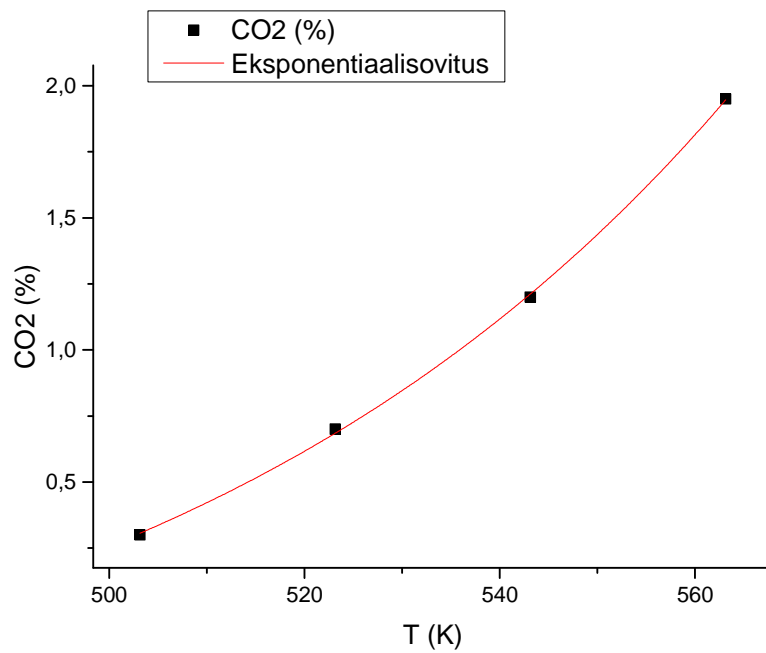
Kuva 5: C₃H₆O₃:n muodostuminen torrefioinnissa ja muodostumista ennustamaan piirretty eksponentiaalisovitus ($Y_{C_3H_6O_3}(\%) = 0,004 + 3,90 \cdot 10^{-27} e^{0,1095 T_{\text{torr}}}$).



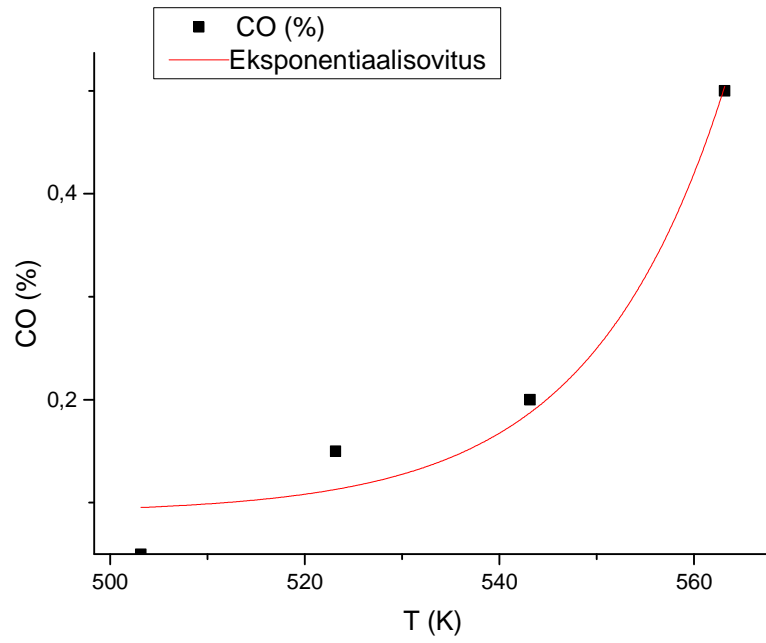
Kuva 6: C₅H₄O₂:n muodostuminen torrefioinnissa ja muodostumista ennustamaan piirretty eksponentiaalisovitus ($Y_{C_5H_4O_2}(\%) = -0,284 + 3,97 \cdot 10^{-4} e^{0,0135 T_{\text{torr}}}$).



Kuva 7: C₃H₆O₂:n muodostuminen torrefioinnissa ja muodostumista ennustamaan piirretty eksponentiaalisovitus ($Y_{C_3H_6O_2}(\%) = 0,05 + 9,54 \cdot 10^{-237} e^{0,9641 T_{torr}}$).



Kuva 8: CO₂:n muodostuminen torrefioinnissa ja muodostumista ennustamaan piirretty eksponentiaalisovitus ($Y_{CO_2}(\%) = -0,657 + 2,30 \cdot 10^{-4} e^{0,0166 T_{torr}}$).



Kuva 9: CO:n muodostuminen torrefioinnissa ja muodostumista ennustamaan piirretty eksponentiaalisovitus ($Y_{CO}(\%) = 0,090 + 8,24 \cdot 10^{-19} e^{0,0724 T_{torr}}$).