

# **Biomassapohjaisen aktiivihiilen valmistus hydrotermisellä ja termokemiallisella käsittelyllä**

Milla Kosunen

Fysikaalisen kemian  
Pro gradu -tutkielma  
Kemian tutkinto-ohjelma  
Oulun yliopisto  
2015

## **Alkusanat**

Tämä Pro gradu -tutkielma on kirjoitettu Oulun yliopistossa kesäkuun 2015 ja syyskuun 2015 välisenä aikana. Haluaisin kiittää ohjaajiani FT Sari Tuomikoskea, FT Teija Kangasta ja professori Ulla Lassia mielenkiintoisesta tutkielman aiheesta. Erityisesti haluan kiittää Sari Tuomikoskea kannustavasta ohjauksesta ja hyvistä neuvoista tutkielman kirjoittamisen aikana.

## **Tutkielmassa käytetyt lyhenteet**

HTC, hydroterminen käsittely, hydroterminen hiilestys

HTC-hiili, hydrotermisesti käsitelty hiilituote

TOC (total organic carbon), orgaaninen kokonaishiili

PAH, polysyklinen aromaattinen hiilivety

H/C -suhde, vety/hiili -alkuainesuhde kiinteässä tuotteessa

O/C -suhde, happi/hiili -alkuainesuhde kiinteässä tuotteessa

$S_{\text{BET}}$ , Brunauer-Emmet-Teller -teorian mukainen ominaispinta-ala

# Sisällysluettelo

Alkusanat.....	1
Tutkielmassa käytetyt lyhenteet.....	2
1. JOHDANTO.....	5
2. BIOMASSA.....	8
2.1. Lignoselluloosabiomassa.....	8
2.2. Biomassan esikäsittely.....	11
3. PYROLYYSIMENETELMÄT.....	12
3.1. Kuivapyrolyysi.....	13
3.1.1. Hidaspyrolyysi.....	13
3.1.2. Nopea pyrolyysi.....	13
3.1.3. Kemialliset reaktiot kuivapyrolyysimenetelmissä.....	14
3.2. Hydroterminen prosessi.....	14
3.2.1. Kemialliset reaktiot HTC-prosessissa.....	15
3.2.3. Prosessiolosuhteet.....	18
3.2.4. Katalysoitu HTC-prosessi.....	19
3.2.5. HTC-prosessin tuotteet.....	20
3.3. Kuivapyrolyysi- ja HTC-prosessien vertailu.....	21
3.3.1. Hydrotermisen käsittelyn edut.....	22
3.3.2. Hydrotermisen käsittelyn haitat.....	22
3.3.3. Kuivapyrolyysin hyvät ja huonot puolet.....	23
3.3.4. Tuotteet.....	23
4. AKTIVOINTIMENETELMÄT.....	24
4.1. Kemiallinen aktivointi.....	24
4.1.1. Kuivapyrolyysituotteen kemiallinen aktivointi.....	24
4.1.2. Hydrotermisesti käsitellyn hiilen kemiallinen aktivointi.....	24
4.2. Fysikaalinen aktivointi.....	26
4.2. Kemiallisen ja fysikaalisen aktivoinnin vertailu.....	28
5. KÄYTTÖSOVELLUKSET.....	29

5.1. Adsorptio.....	29
5.2. Hiilidioksidin varastointi.....	30
5.3. Katalyyttisovellukset.....	30
5.4. Energiasovellukset.....	31
6. YHTEENVETO JA LOPPUPÄÄTELMÄT.....	34
7. LÄHTEET.....	37

# 1. JOHDANTO

Kuivapyrolyysi on ihmiskunnan jo tuhansia vuosia tuntema ja hyödyntämä termokemiallinen konversioprosessi, jonka avulla on tuotettu monenlaisesta biomassasta, kuitenkin pääasiassa puumateriaaleista, puuhiiltä esimerkiksi maaperän parannustarkoituksiin. Kuivapyrolyysissä lähtöainebiomassaa kuumennetaan korkeaan lämpötilaan (max. 500 °C) hapettomissa oloissa. Kuivapyrolyysi on edelleen laajalti käytetty menetelmä. Biomassasta tuotettua kuivapyrolyysituotetta kutsutaan myös biohiileksi. Pyrolyysimenetelmillä tuotettu puuhiili ei sisällä fossiilisiin polttoaineisiin verrattuna juuri lainkaan elohopeaa tai rikkiä, ja hyvin vähän typpeä ja tuhkaa. Puuhiili on myös hyvä sähkönjohdin, ja sen ominaispinta-ala on suuri. Nykyään kuivapyrolyysillä biomassasta tuotettua hiiltä on myös aktivoitu fysikaalisella ja kemiallisella aktivoinnilla ja tuotteena saatua aktiivihieltä on käytetty erilaisissa sovelluksissa.<sup>1</sup>

Biomassan hydroterminen käsittely eli HTC-menetelmä on kuivapyrolyysiä uudempi konversiomenetelmä, joka on saanut uutta huomiota viime vuosina, vaikka hydroterminen käsittely menetelmänä on tunnettu jo yli vuosisadan verran. Hydrotermisessä käsittelyssä lähtöainebiomassa kuumennetaan alikriittisessä vedessä 150-250 °C lämpötilaan autogeenisessä paineessa. Reaktioaika voi vaihdella muutamista minuuteista tunteihin. Ensimmäiset tutkimukset hydrotermisestä käsittelystä ovat 1900-luvun alkupuolelta. Bergius ym.<sup>2</sup> tutkivat HTC-menetelmää ymmärtääkseen luonnossa tapahtuvaa hiiltymisprosessia. Hydroterminen käsittely on mahdollisesti perinteisiä kuivapyrolyysimenetelmiäkin parempi tapa biomassapohjaisen hiilimateriaalin tuottoon. Hydroterminen käsittely ei vaadi niin korkeita lämpötiloja ja rajuja reaktio-olosuhteita kuin perinteinen kuivapyrolyysi. Lisäksi käytettävän biomassan ei tarvitse olla erikseen kuivattua. Hydrotermisessä käsittelyssä saatava kiinteän tuotteen osuus on myös prosentuaalisesti suurempi kuin kuivapyrolyysimenetelmissä. Kuivapyrolyysiä varten biomassan tulee olla tarpeeksi kuivaa, jotta menetelmä olisi energeettisesti kannattava. Hydrotermisessä käsittelyssä lähtöainemateriaalin suuri kosteuspitoisuus ei sen sijaan ole haitaksi. Hydroterminen käsittely avaa mahdollisuuden käyttää myös vähemmän perinteisiä jätebiomassoja hiilen valmistuksen lähtömateriaalina. Hydrotermisen käsittelyn ansiosta myös kosteuspitoisuudeltaan korkeampaa biomassaa, kuten hevosenlantaa, viemäri lietettä tai leväjäänteitä voidaan käyttää hiilestysprosessien lähtömateriaaleina.<sup>3,4</sup>

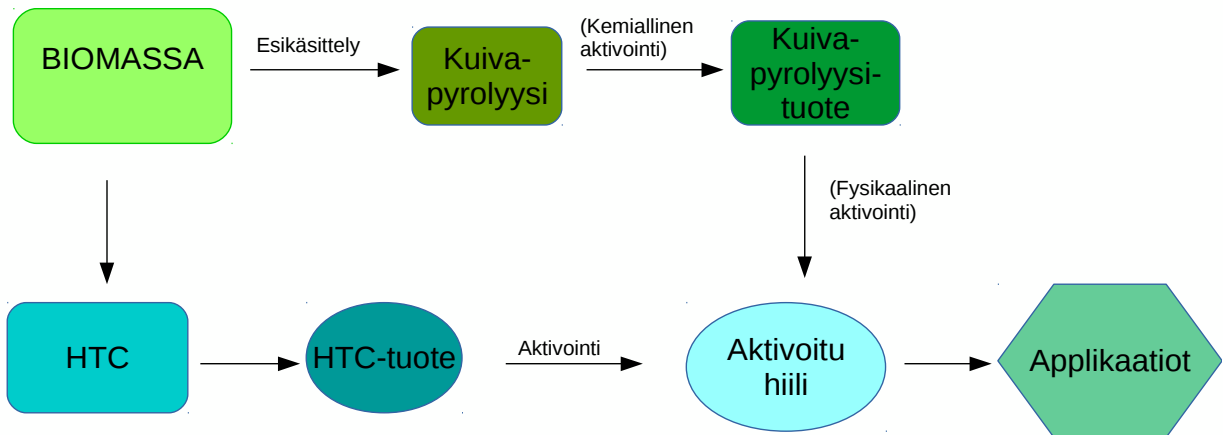
Viime vuosina hydrotermisen käsittelyn prosessiolosuhteita ja reaktiomekanismeja on tutkittu laajalti. Reaktiomekanismien tutkimus on keskittynyt lähinnä hiilihydraattien<sup>5</sup> ja lignoselluloosamateriaalien<sup>6</sup> käyttäytymiseen HTC-olosuhteissa. Hydrotermisissä olosuhteissa hiilihydraatit hajoavat muun muassa 5-hydroksimetyylifurfuraaliksi (5-HMF) dehydrataatioreaktiolla.<sup>7</sup> Kun 5-HMF:ää muodostuu, se polymerisoituu *in situ* HTC-tuotteeksi.<sup>8</sup> Näitä tutkimustuloksia voidaan jonkin verran soveltaa rakenteeltaan monimutkaisempaan biomassaan.

Biomassa sopii termokemiallisten prosessien lähtömateriaaliksi, koska se on uusiutuva ja ympäristöystävällinen luonnonvara. Lisäksi aktivoitun hiilen valmistus esimerkiksi jätebiomassasta antaa aiemmin hyödyttömälle jättemateriaalille uuden käyttötarkoituksen hyödyllisissä sovelluksissa. Jätteiden hyötykäyttö ja yhä useampien materiaalien uudelleenluokitus hyödyntämiskelvottomasta jätteestä kierrätyskelpoiseksi materiaaliksi on todella tärkeä tutkimuskohde nykypäivänä luonnonvarojen ehtyessä ja maapallon kuormituksen ollessa äärimmillään alati kasvavan väkiluvun ja jatkuvasti teollistuvan maailman myötä.<sup>9</sup>

Jätebiomassan hiilestys on usein parempi vaihtoehto kuin biologinen käsittely, kuten kompostointi. Hiilestys kestää vain joitakin tunteja, kun taas biologiset prosessit voivat kestää jopa kuukausia. Lisäksi jotkin raaka-aineet ovat myrkyllisiä, eivätkä ne sovi biokemiallisen konversion lähtöaineeksi. Hiilestykseen korkeat lämpötilat tuhoavat taudinaiheuttajia ja orgaanisia epäpuhtauksia, kuten lääkkeitä. Biomassan käyttö hiilimateriaalien valmistuksessa luo hyvän, uuden käyttökohteen monenlaiselle jätteelle. Hydrotermisen käsittelyn lisäksi kuivapyrolyysissä syntyvien ympäristölle haitallisten kaasujen muodostumista<sup>3,10</sup>

Aktiivihiihi on rakenteeltaan huokoista hiilimateriaalia, jolla on suuri ominaispinta-ala. Aktiivihiihelle on hyvät adsorptio-ominaisuudet sen suuren kokonaispinta-alan ansiosta. Aktivoinnilla tarkoitetaan hiilimateriaalin sorptio-ominaisuuksien lisäämistä, ja aktivointi voidaan suorittaa joko kemiallisesti tai fysikaalisesti.<sup>3,11-13</sup> Aktivoitun hiilen ominaisuuksia voidaan hyödyntää useissa sovelluksissa, esimerkiksi vesien ja kaasujen puhdistuksessa, katalyytin tukiaineena, lääkesovelluksissa ja ilmasuodattimissa. Viime aikoina tutkijoiden mielenkiinto on herännyt biomassapohjaisen aktiivihiihen valmistukseen. Aktivoitun hiilen valmistus biomassasta on ympäristöystävällisempi menetelmä kuin kivihiilestä

valmistaminen. Sekä kuivapyrolyysimenetelmällä että HTC-menetelmällä valmistettua hiilimateriaalia voidaan aktivoida sekä kemiallisesti että fysikaalisesti. Kuvassa 1 on esitetty kaaviona, miten biomassasta voidaan valmistaa aktivoitua hiiltä eri menetelmillä.



Kuva 1: Kaaviokuva biomassapohjaisen aktiivihiilen valmistuksesta.



## 2. BIOMASSA

Euroopan parlamentin neuvoston direktiivi määrittelee biomassan seuraavasti:

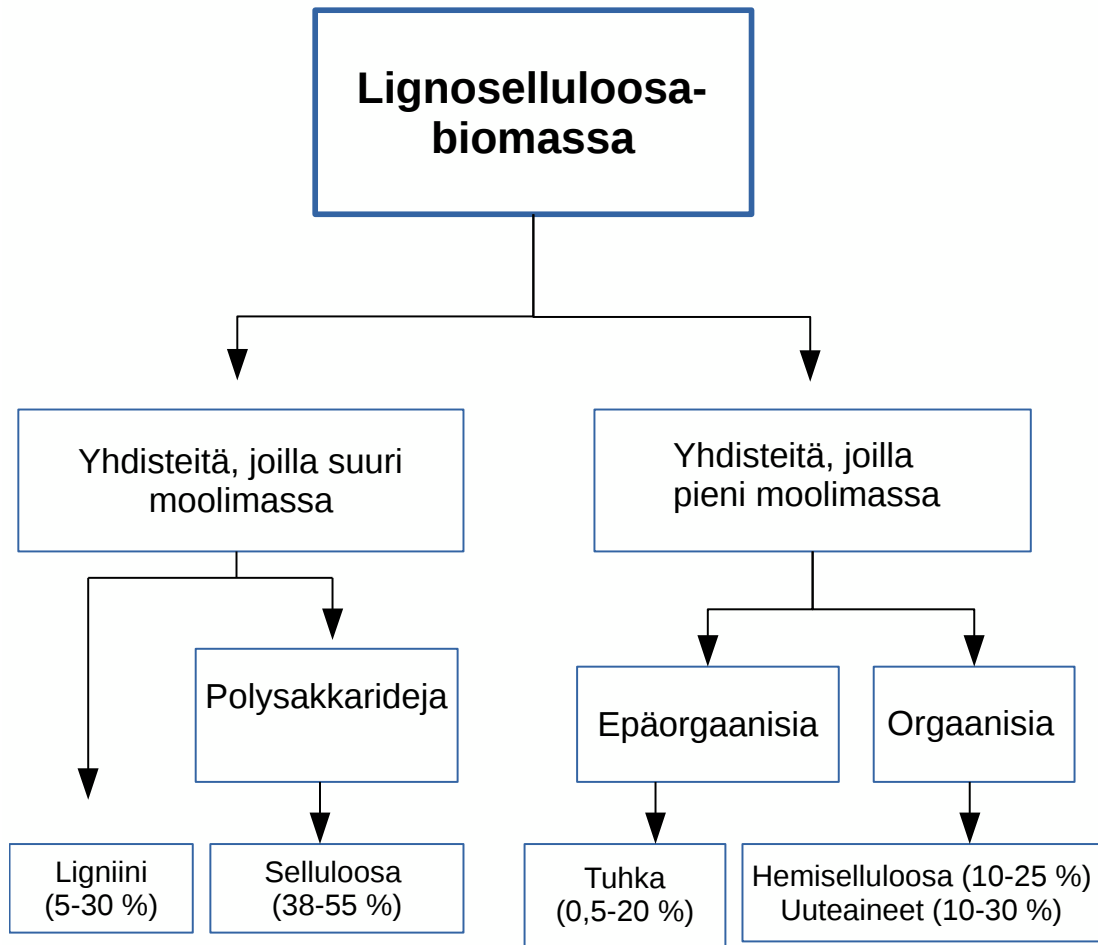
*”Biomassalla tarkoitetaan maataloudesta (sekä kasvi- että eläinperäiset aineet mukaan lukien), metsätaloudesta ja niihin liittyviltä tuotannonaloilta, myös kalastuksesta ja vesiviljelystä, peräisin olevien biologista alkuperää olevien tuotteiden, jätteiden ja tähteiden biohajoavaa osaa sekä teollisuus- ja yhdyskuntajätteiden biohajoavaa osaa.”<sup>14</sup>*

Biomassa soveltuu hyvin erilaisten hiilimateriaalien valmistuksen lähtöaineeksi, sillä sitä on runsaasti saatavilla, se on ympäristöystävällistä ja uusiutuvaa. Kasvipärisen biomassan voidaan ajatella olevan lähes hiilineutraalia, sillä se ei kuormita ympäristöä ylimääräisillä hiilidioksidipäästöillä. Biomassan polttaminen aiheuttaa hiilidioksidipäästöjä, mutta se uusiutuu niin lyhyellä aikavälillä, että sen voidaan ajatella olevan hiilineutraalia. Hiilineutraalisuus on kuitenkin hyvin riippuvainen siitä, missä suhteessa kasvibiomassaa kasvatetaan ja hyödynnetään. Liika hakkuu ja liian vähäinen uuden biomassalähteen muodostuminen aiheuttaa metsien häviämistä ja horjuttaa biomassan hiilineutraalisuutta.<sup>3,6,15</sup>

Ensimmäiset tutkitut hydrotermisen käsittelyn lähtöaineena käytettävät biomassamateriaalit olivat melko yksinkertaisia, kuten sakkarideja (glukoosi, sukroosi tai tärkkelys) tai selluloosaa.<sup>16</sup> Myöhemmin tutkimus on laajentunut myös kompleksisemmän biomassan, kuten kasvien käyttöön hydrotermisen käsittelyn lähtömateriaalina.<sup>17</sup>

### 2.1. Lignoselluloosabiomassa

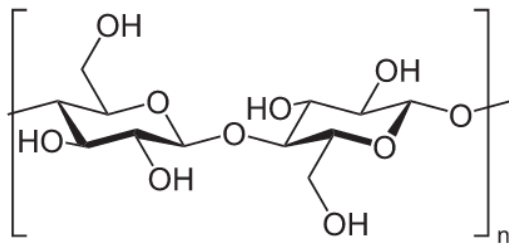
Suuri osa maailman biomassasta on lignoselluloosabiomassaa, joka koostuu kolmesta pääkomponentista: selluloosasta, hemiselluloosasta ja ligniinistä. Lignoselluloosabiomassaksi voidaan luokitella esimerkiksi maatalouskasvit ja -viljat, puut ja metsätalouden jätteet ja toissijainen maatalousjäte. Lignoselluloosabiomassan koostumus on esitetty kuvassa 2<sup>18</sup>.



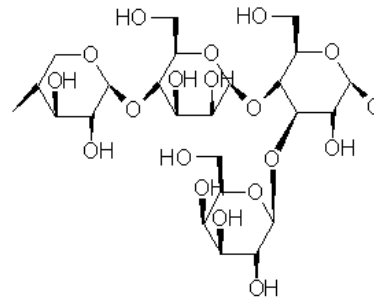
Kuva 2: Lignoselluloosabiomassan koostumus.

**Selluloosa.** Selluloosan suhteellinen osuus vaihtelee, biomassan alkuperästä riippuen, ja yleensä se on 20-40 %<sup>19</sup>. Selluloosa on lineaarinen ja syndiotaktinen polymeeri, joka koostuu  $\beta$ -D-glukoosiyksiköistä. Selluloosan liukoisuus riippuu sen polymeroitumisasteesta. Selluloosa, joka on polymeroitumisasteeltaan korkea, liukenee huonosti useimpiin yleisiin liuottimiin, sillä selluloosamolekyylien välillä on paljon vetysidoksia.<sup>9</sup> Selluloosan rakenne on esitetty kuvassa 3.

**Hemiselluloosa.** Hemiselluloosa koostuu useista erilaisista sokerimonomeereista. Hemiselluloosan rakenne ei ole järjestäytynyt, vaan se on rakenteeltaan amorfinen ja hydrolysoituu helposti. Yksi tärkeimmistä hemiselluloosan sokerikomponenteista on ksyloosi. Hemiselluloosan rakenne on esitetty kuvassa 4.

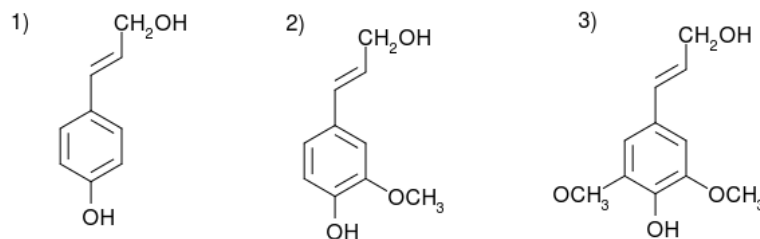


Kuva 3: Selluloosan rakenne.



Kuva 4: Hemiselluloosan rakenne.

**Ligniini.** Ligniini on selluloosaa ja hemiselluloosaa huomattavasti monimutkaisempi rakenne. Se on heterogeeninen, haaroittunut aromaattinen biopolymeeri, joka koostuu fenolipropaanimonomeeriryhmistä, joita ovat p-kumaryyli-, koniferyyli- ja sinapyyliryhmät. Ligniini on ominaisuuksiltaan hydrofobinen. Ligniini on biomassan, esimerkiksi puiden, tukirakenne, ja sitä löydetään eniten biomassan uloimmista kuitukerroksista. Se antaa puulle jäykän tukirakenteen ja pitää selluloosan ja hemiselluloosan yhdessä. Ligniini on puun termokemiallisesti stabiilein komponentti. Ligniinin ja hemiselluloosan hajoamisreaktiot tapahtuvat helpommin kuin selluloosan hajoaminen.<sup>9,20,21</sup> Ligniininomomeerien rakenne on esitetty kuvassa 5.



Kuva 5: Ligniininomomeerejä. 1) *trans-p*-kumaryylialkoholi 2) koniferyylialkoholi 3) sinapyylialkoholi.<sup>21</sup>

**Uuteaineet.** Uuteaineet ovat orgaanisia aineita, joilla on pieni moolimassa ja jotka liukenevat neutraaleihin liuottimiin. Pihka, rasvat, vahat, rasvahapot, alkoholit, raakatärpätti, tanniinit ja flavonoidit voidaan luokitella uuteaineiksi. Uuteaineita on vain 4-10 % kuivan puun kokonaispainosta, ja pitoisuus vaihtelee puuaineksesta riippuen.<sup>22</sup>

## **2.2. Biomassan esikäsittely**

Biomassaa voidaan mahdollisesti joutua esikäsittelemään ennen kuin sitä voidaan käyttää termokemiallisten prosessien lähtömateriaalina. Mahdollisia esikäsitteilymenetelmiä ovat biomassan kuivattaminen, jauhatus ja seulonta. Esikäsitteilymenetelmät tekevät biomassasta homogeenisempää. Jauhatus nopeuttaa reaktioita ja seulonnalla saadaan tietyn kokoisia partikkeleita. Kuivapyrolyysimenetelmiä varten biomassaa tulee kuivata ennen käsittelyä. Hydrotermisessä käsittelyssä tämä esikäsitteilyvaihe voidaan jättää pois, sillä se ei vaadi lähtömateriaalilta alhaista kosteusprosenttia.<sup>3</sup>

### 3. PYROLYYSIMENETELMÄT

Termokemiallisilla prosesseilla voidaan tuottaa biomassasta reaktiotuotteita, joiden hiilipitoisuus on korkeampi kuin alkuperäisellä biomassalla. Tätä reaktiota kutsutaan hiilestykseksi eli pyrolyysiksi. Hiilestyksessä biomassaa hajotetaan termokemiallisesti hapettomissa olosuhteissa. Jos hiilestyks tapahtuu alikriittisessä, nestemäisessä vedessä, kyseessä on vesipyrolyysi eli hydroterminen hiilestyks (HTC). Alikriittisellä vedellä tarkoitetaan paineistettua vettä, joka on nestemäisessä olomuodossa kiehumispisteensä yläpuolella, mutta jonka lämpötila on pienempi kuin veden kriittisen pisteen lämpötila 374 °C. Sekä kuiva- että märkähiilestyksessä tuotteiden hiilipitoisuus riippuu lähtöainemateriaalista ja reaktio-olosuhteista.<sup>3</sup> Taulukossa 1 on vertailtu erilaisten termokemiallisten prosessien tyypillisiä reaktio-olosuhteita ja tuotesaantoja.

*Taulukko 1: Termokemiallisten konversioprosessien reaktio-olosuhteiden ja tyypillisten tuotesaantojen vertailu.*<sup>3,4,23</sup>

Prosessi	Reaktiolämpötila (°C)	Höyryn viipymäaika	Haluttu tuote	Tuotteen koostumus (m-%)		
				Kiinteä	Neste	Kaasu
Pyrolyysi, hidas	n. 400	1 h - viikko	Biohiili	35	30	35
Pyrolyysi, keskitaso	n. 500	10-20 s	Biohiili	20	50	30
Pyrolyysi, nopea	n. 500	n. 1 s	Bioöljy	12	75	13
Kaasuunus	n. 800	10-20 s	Synteesikaasu	10	5	85
HTC	180-250	Ei höyryn viipymäaika, prosessiaika 1-12 h	Hydrohiili	50-80	5-20 (liunneena prosessiveteen, TOC)	2-5

HTC: hydroterminen käsittely; TOC: Total organic carbon, orgaaninen kokonaishiili

### 3.1. Kuivapyrolyysi

Yleisin ja vanhin termokemiallinen prosessi, jolla voidaan tuottaa hiiltä merkittävillä saannoilla, on kuivapyrolyysi. Sitä on käytetty jo vuosituhansia tuottamaan puuhiiltä ja tervaa. Kuivapyrolyysillä voidaan valmistaa puuhiilen lisäksi myös muita tuotteita, kuten öljyä ja kaasua. Biomassasta tuotettua puuhiiltä voidaan kutsua myös biohiileksi. Nestemäistä tuotetta kutsutaan myös bioöljyksi ja kaasua synteetikaasuksi. Hiilen tuotto kuivapyrolyysillä edellyttää yleensä biomassan alhaista vesipitoisuutta, sillä biomassan kuivaaminen polttoa varten vaatii ylimääräistä energiaa.<sup>3,24</sup>

#### 3.1.1. Hidaspyrolyysi

Hidaspyrolyysissä eli kuivatislauksessa lähtömateriaalia, joka on yleensä puuta tai muuta tiheää biomassaa, kuumennetaan korkeintaan 500 °C lämpötilaan inertissä typpi-ilmakehässä. Pyrolyysi tapahtuu tavallisimmin polttouunissa tai retortissa. Perinteisissä polttouuneissa lähtömateriaalin kosteuspitoisuus vaikuttaa suuresti reaktioaikaan ja tuotesaantoon. 15-20 % kosteuspitoisuuden on havaittu olevan tyydyttävä useimmille polttouuneille. Tällaisen kosteuspitoisuuden saavuttamiseksi puuta täytyy kuivata 6-18 kuukautta. Hitaalla lämmitystahdilla ja pitkillä kaasun viipymäajoilla saatavana tuotteena muodostuu hiiltä, tislauustuotteita ja kaasuja. Hitaassa ja keskinopeassa pyrolyysissä tuotteesta on usein 30-35 % kaasuja ja höyryjä, ja 20-40 % hiiltä. Muodostuvat kaasut voivat olla esimerkiksi hiilidioksidia, hiilimonoksidia, vetyä ja hiilivetyjä. Hiilestys korkeammassa paineessa parantaa puuhiilen saantoprosenttia biomassasta. Suuremmassa paineessa pyrolyysikaasujen tilavuus pienenee. Mineraaliaineksen komponentit, kuten kalium, joita esiintyy luonnollisesti biomassassa, toimivat katalyytteinä puuhiilen muodostumiselle, hapen kemisorptiolle puuhiilen pinnalle, ja puuhiilen palamiselle.<sup>1,3,24,25</sup>

#### 3.1.2. Nopea pyrolyysi

Nopeaa pyrolyysiä käytetään pääasiassa kun halutaan nestemäistä, polttoainesovelluksiin soveltuvaa tuotetta, bioöljyä. Nopeassa pyrolyysissä lähtömateriaali lämmitetään nopeasti korkeaan, noin 500 °C lämpötilaan hapettomissa olosuhteissa. Koska lämmitys- ja lämmönsiirtonopeudet ovat suuria, lähtöainebiomassan tulee olla todella hienojakoista. Lähtömateriaali höyrystyy, ja kun muodostuva höyry jäähdytetään nopeasti, höyry tiivistyy tummanruskeaksi nesteeksi, jonka lämpöarvo on noin puolet tavallisen polttoaineen

lämpöarvosta. Nestemäisten tuotteiden osuus on nopeassa pyrolyysissä korkea, jopa 80 %. Nopea pyrolyysi suoritetaan erityisessä reaktorissa, jossa lämmitys voidaan suorittaa nopeasti ja sekoitusolosuhteet ovat hyvät. Tuotteena saatavaa bioöljyä voidaan käyttää polttoöljyn tai dieselin korvikkeena monissa sovelluksissa, kuten boilereissa, polttouuneissa, moottoreissa ja turbiineissa. Lisäksi bioöljystä voidaan uuttaa tai johtaa erilaisia kemikaaleja, esimerkiksi elintarvikearomeja, hartseja, maatalouskemikaaleja ja lannoitteita.<sup>26,27</sup>

### **3.1.3. Kemialliset reaktiot kuivapyrolyysimenetelmissä**

Kuivapyrolyysissä biomassa hajoaa termisesti inertissä kaasukehässä. Reaktiomekanismit, joilla biomassa kuivapyrolyysissä hajoaa, ovat vain osittain tunnettuja. Tämä johtuu raaka-ainebiomassan monimutkaisesta rakenteesta, josta johtuen hajoamismekanismejä voi olla useita erilaisia. Sidosten katkeaminen, moninaiset molekyylien sisäiset reaktiot sekä dekarbonylaatio-, dekarboksylaatio-, dehydrataatio-, demetoksyylaatio-, kondensaatio- ja aromatisaatioreaktiot ovat tyypillisiä mekanismeja kuivapyrolyysissä.<sup>3</sup>

## **3.2. Hydroterminen prosessi**

Biomassaa voidaan hiilestää myös hydrotermisesti eli HTC-menetelmällä. HTC-menetelmää kutsutaan myös vesipyrolyysiksi. Hydrotermisessä käsittelyssä biomassa lämmitetään alikriittisessä vedessä 150-250 °C lämpötilaan autogeenisessä paineessa. Autogeenisellä paineella tarkoitetaan suljetussa reaktioastiassa luonnollisesti vallitsevaa painetta. Reaktioaika voi vaihdella yhdestä minuutista useisiin tunteihin. Suurin osa reaktioista, joissa biomassa muuttuu hiileksi, tapahtuu jo ensimmäisen 20 minuutin aikana sen jälkeen, kun reaktori lämmitetään reaktiolämpötilaan. Hydrotermisen käsittelyn etuna on se, että prosessilla voidaan hiilestää myös kosteusprosenttiltaan korkeaa biomassaa kiinteäksi hiilimateriaaliksi hyvällä saannolla. Hydrotermisessä käsittelyssä biomassaa ei tarvitse kuivata ennen käsittelyä. Hydrotermisessä prosessissa kiinteä aines on veden ympäröimä reaktion aikana. Vesi pidetään nestemäisessä olomuodossa antamalla sen paineen nousta höyrynpaineen mukana. Kuten kuivapyrolyysissäkin, tuotejakauma määräytyy reaktiolämpötilan ja -paineen mukaan.<sup>3,4,6,28</sup>

Hydroterminen käsittely voidaan toteuttaa joko korkeassa tai matalassa lämpötilassa. Korkean lämpötilan hydrotermistä käsittelyä kutsutaan termolyysiksi. Termolyysi tapahtuu 300-800 °C lämpötilassa, ja tuotteet ovat reaktiivisia kaasuja ja hiilifragmentteja. Korkean

lämpötilan HTC-menetelmällä voidaan syntetisoida esimerkiksi hiilinanoputkia, grafiittiperäisiä hiilimateriaaleja sekä aktiivihiihimateriaaleja. Matalan lämpötilan HTC-menetelmässä reaktiolämpötila on alle 300 °C, ja sillä voidaan tuottaa funktionaalisia hiilimateriaaleja dehydrataatio- ja polymerisaatiomekanismeilla. Biomassan hiilestyksen matalan lämpötilan HTC on lähempänä luonnossa tapahtuvaa hiilestystä, vaikka HTC-menetelmällä reaktioaika lyhenee luonnollisten hiilestysprosessien miljoonista vuosista vain muutamiin tunteihin. Matalan lämpötilan HTC on spontaani, eksoterminen prosessi, jossa tuotteen hiilipitoisuus on korkea. Jos lämpötila on hydrotermisessä käsittelyssä korkea, on kaasunmuodostus kilpaileva reaktio ja kiinteän tuotteen määrä pienenee.<sup>9,15</sup>

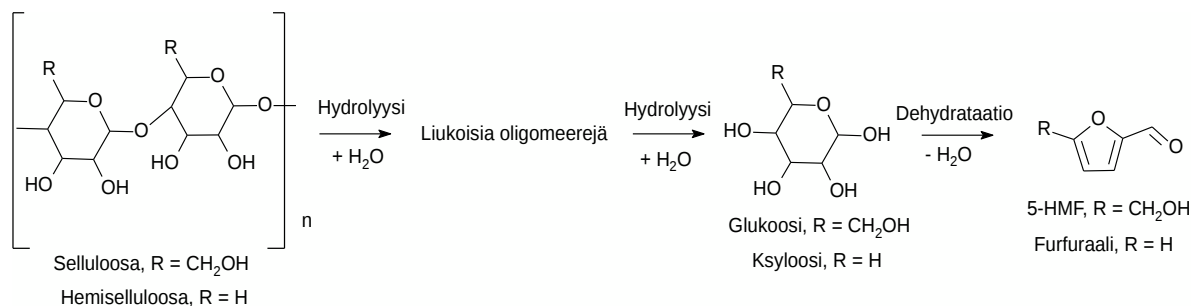
### 3.2.1. Kemialliset reaktiot HTC-prosessissa

Hiilen hydroterminen käsittely on eksoterminen prosessi, joka alentaa lähtömateriaalin happi- ja vetyttöisyyttä, joita kuvataan O/C- ja H/C-suhteilla. Happi- ja vetyttöisyys alenevat reaktiossa tapahtuvien dehydrataatio- ja dekarboksylaatioreaktioiden vuoksi. Muita mahdollisia reaktiomekanismeja ovat esimerkiksi hydrolyysi, aromatisaatio ja rekondensaatio. Kuivapyrolyysissä ja hydrotermisessä käsittelyssä tapahtuvat raaka-aineen hajoamismekanismit ovat joiltain osin samanlaisia.<sup>4,29,30</sup> HTC-käsittelyssä biomassan hajoamisen on havaittu alkavan hydrolyysireaktiolla, koska sen aktivoitumisenergia on alempi kuin useimpien pyrolyyttisten hajoamisreaktioiden. Tämä on voitu todistaa kalorimetrisillä mittauksilla.<sup>31</sup>

**Hydrolyysi.** Hydrolyysireaktiossa biomassan selluloosa ja hemiselluloosa reagoivat veden kanssa, jolloin eetteri- ja esterisidokset katkeavat veden additiosta johtuen. Hemiselluloosan ja selluloosan hydrolyysituotteena muodostuu liukoisia oligomeerejä, kuten oligosakkarideja. Nämä oligomeerit voivat edelleen hydrolysoitua yksinkertaisiksi mono- ja disakkarideiksi, kuten glukoosiksi, fruktoosiksi tai ksyloosiksi. Glukoosi voi muuttua edelleen dehydrataatioreaktiolla 5- hydroksimetyylifurfuraaliksi ja ksyloosi furfuraaliksi. Reaktioreitti selluloosan ja hemiselluloosan hydrolyysille on esitetty kuvassa 6. Selluloosa hydrolysoituu noin 200-230 °C lämpötilassa ja hemiselluloosa 180 °C lämpötilassa. Ligniini ei hajoa alle 275 °C lämpötilassa. Jos tämä lämpötila ylitetään, ligniini hajoaa fenolifragmenteiksi. Biomassan eri komponentit reagoivat myös keskenään hydrotermisen käsittelyn aikana. Hemiselluloosafragmentit vuorovaikuttavat ligniinin kanssa ja näin lisäävät ligniinin aromaattisten rakenteiden liukoisuutta. Ligniini ja hemiselluloosa



muodostavat yhdessä oligomeerin, joka on yleensä stabiili hydrotermisissä olosuhteissa.<sup>4,16,30,32</sup>



Kuva 6: Selluloosan ja hemiselluloosan hydrolyysireaktiot.<sup>18</sup>

**Dehydrataatio.** Hydrotermisissä olosuhteissa tapahtuu sekä kemiallista että fysikaalista dehydrataatiota. Kemiallisella dehydrataatiolla tarkoitetaan reaktioita, jotka muuttavat biomassan rakennetta alentamalla happi/hiili ja vety/hiili (H/C ja O/C) -suhteita. Yleisesti kemiallinen dehydrataatio tarkoittaa hydroksyyliyhymien eliminaatiota. Toisin sanoen dehydrataatioreaktiot siis aiheuttavat biomassan hiiltymistä. O/C- suhteen aleneminen on riippuvainen HTC-prosessin lämpötilasta, kun reaktioajat eivät ole pitkiä. Lämpötilan kasvaessa O/C -suhde pienenee nopeammin. H/C -suhde on myös lämpötilariippuvainen, mutta ei yhtä merkittävästi kuin O/C -suhde.<sup>4</sup> Dehydrataatioreaktioita aiheuttaa mahdollisesti myös hydrolyysituotteiden hajoaminen furfuraaleiksi, erytroosiksi ja aldehydeiksi.<sup>16</sup> Fysikaalisella dehydrataatiolla tarkoitetaan veden poistumista biomassasta ilman, että sen kemiallinen rakenne muuttuu. Hydrotermisessä käsittelyssä veden fysikaalinen dehydrataatio kasvaa merkittävästi. Tämä johtuu veden alhaisesta viskositeetista, kolloidisten rakenteiden hajoamisesta, hydrofobisemmista funktionaalisista ryhmistä sekä kaasunmuodostumisesta. Jotkin näistä reaktioista ovat reversiibeilejä. Normaaleissa HTC-olosuhteissa dehydrataatioreaktiot tapahtuvat nopeammin kuin dekarboksylaatioreaktiot, mutta näitä reaktioita tapahtuu kuitenkin samanaikaisesti.<sup>4,33</sup>

**Dekarboksylaatio.** Hydroterminen käsittely aiheuttaa osittaista karboksyyliyhymien eliminaatiota.<sup>34-36</sup> Yksityiskohtaista reaktiomekanismia ei tunneta tarkasti, eikä veden läsnäolon vaikutuksesta ole tarkkaa tietoa.<sup>29</sup> Karboksyyli- ja karbonyyliyhymät hajoavat nopeasti yli 150 °C lämpötilassa muodostaen hiilidioksidia (CO<sub>2</sub>) ja hiilimonoksidia (CO).<sup>37</sup> On havaittu, että hydrotermisessä käsittelyssä muodostuu enemmän hiilidioksidia kuin

voitaisiin odottaa dekarboksylaatioreaktioiden perusteella muodostuvan.<sup>4</sup> Muidenkin reaktioiden täytyy siis muodostaa hiilidioksidia. Dekarboksylaatioreaktiota voi tapahtua myös selluloosan, hemiselluloosan ja uuteaineiden hajoamisessa. HTC-olosuhteissa ne voivat hajota muurahaishapoksi, etikkahapoksi tai furfuraaleiksi, jotka hajotessaan muodostavat vettä ja hiilidioksidia.<sup>38</sup> HTC-lämpötilan kasvaessa myös monosakkaridit, kuten ksyloosi ja arabinoosi voivat hajota karboksyylihapoiksi. Happojen läsnäolon HTC-prosessissa voi havaita nestefaasin pH -arvosta hydrotermisen käsittelyn jälkeen, sillä vesifaasin pH on aina hapan. pH laskee hydrotermisessä käsittelyssä lämpötilan kasvaessa. Hiilidioksidia muodostuu myös kondensaatioreaktioissa ja molekyylien sisäisten sidosten katkeamisessa.<sup>4,16,33</sup>

**Aromaattisten rakenteiden muodostuminen.** Hemiselluloosa ja selluloosa voivat muodostaa aromaattisia rakenteita hydrotermisen käsittelyn aikana, vaikka ne ovatkin lineaarisia hiilihydraattipolymeeriketjuja. Aromaattiset rakenteet ovat stabiileja HTC-olosuhteissa ja ne muodostavat perusrakenteen prosessista tuotteena saatavalle HTC-hiillelle. HTC-hiilen ja luonnonhiilen samankaltainen rakenne luultavasti johtuukin niiden molempien aromaattisesta perusrakenteesta.<sup>4</sup>

### 3.2.2. Veden rooli hydrotermisessä käsittelyssä

Suurin ero perinteisen pyrolyysin ja hydrotermisen käsittelyn välillä on se, että hydrotermisen käsittely tapahtuu vesifaasissa. Vedellä on suuri rooli hydrotermisessä käsittelyssä. Hiiltymisprosessin on havaittu nopeutuvan veden vaikutuksesta. Vesi toimii prosessissa lämmönsiirtäjänä ja lämpövarastona, estäen suuret lämpötilanvaihtelut, joita eksotermiset reaktiot voisivat aiheuttaa. Vesi toimii prosessissa liuottimena, katalyyttinä ja reagenssina, helpottaen esimerkiksi hydrolyysireaktiota, ionista kondensaatiota ja lohkeamisreaktioita.<sup>4</sup> Lignoselluloosabiomassa sisältää useita epäorgaanisia alkuaineita, kuten kalsiumia (Ca), magnesiumia (Mg), fosforia (P), kaliumia (K), natriumia (Na), rikkiä (S) ja rautaa (Fe). Nämä alkuaineet jäävät tuhkaan, kun biomassaa käsitellään pyrolyyttisesti. Tuhkassa ne esiintyvät oksidimuodoissaan (CaO, MgO, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, K<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>O, SO<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Oksidimuodot aiheuttavat polton aikana epätoivottuja reaktioita, kuten kuonanmuodostumista, likaantumista, klinkkerinmuodostusta ja korroosiota.<sup>39</sup> HTC-prosessissa muodostuva etikkahappo kuitenkin liuottaa muodostuvia epäorgaanisia oksideja, jolloin kokonaistuhkan määrä kiinteässä tuotteessa pienenee. Tämä ei ole mahdollista

kuivapyrolyysimenetelmissä.<sup>40,41</sup> Lisäksi HTC-prosessi voi myös muuntaa orgaanisen kloorin (Cl) epäorgaaniseen muotoon. Tämä vähentää korroosiota ja dioksiinien muodostumista sellaisen biomassan käsittelyssä, jolla on korkea klooripitoisuus.<sup>42</sup>

Yleisesti hydrotermisessä käsittelyssä vettä lisätään systeemiin massasuhteessa, joka voi olla välillä 1:1 – 3:1 biomassaan nähden.<sup>43</sup> Teollisessa mittakaavassa prosessiin tarvittavan veden määrä on todella suuri. Suuri, jatkuva vedentarve on yksi hydrotermisen käsittelyn haasteista. Prosessiveden kierrättäminen lisää systeemin tehokkuutta ja taloudellisuutta huomattavasti.<sup>21</sup> Prosessiveden kierrättämisestä saavutetaan myös seuraavia etuja:

1. Jätevesi ja siitä aiheutuvat jäteveden käsittelymaksut vähenevät.
2. Prosessiveden kierrättäminen on tehokkain tapa lämmönsäilytykseen, ja sillä voidaan vähentää lämmönkulutusta jopa kymmenkertaisesti.<sup>44</sup>
3. Prosessissa muodostuva etikkahappo voi katalysoida prosessia kierrätyksen aikana, jolloin lämpötila- ja painevaatimukset alenevat.
4. Biomassasta peräisin olevat sokerimonomeerit voivat jäädä HTC-hiilen huokoiseen rakenteeseen. Tämä lisää kiinteän tuotteen energiatiheyttä.
5. HTC-prosessivettä voidaan käyttää hyväksi tiettyjen biomassatyyppien mädätyksessä.<sup>45</sup>

### **3.2.3. Prosessiolosuhteet**

HTC-menetelmälle ei ole tarkkaa yleistä määritelmää, mutta seuraavien tekijöiden tulee toteutua, jotta prosessia voidaan kutsua hydrotermiseksi käsittelyksi:

1. Veden tulee olla alikriittisessä olomuodossa prosessin aikana.
2. Reaktiossa täytyy olla koko ajan läsnä nestemäinen vesifaasi, joten paineen tulee olla kyllästetty.
3. Reaktiolämpötilat ovat yleensä matalia, noin 130-250 °C.
4. Lähtömateriaalin syötön tulee tapahtua veden alle koko prosessin ajan.
5. pH-arvon tulee olla alle 7, koska emäksiset olosuhteet johtavat erilaisen tuotteen muodostumiseen. Reaktiossa syntyvien sivutuotteiden vuoksi pH-arvo laskee automaattisesti HTC-prosessin aikana.

6. Yleisimmät reaktioajat vaihtelevat välillä 1-72 h. Tällä hetkellä höyryn läsnäoloaikaa ei voida rajoittaa tiettyyn aikarajaan, koska reaktionopeudet eivät ole niin hyvin tunnettuja.<sup>4</sup>

Lämpötilan on havaittu olevan suurin tuotteen ominaisuuksiin vaikuttava tekijä hydrotermisessä käsittelyssä. Esimerkiksi männyn hydrotermisessä käsittelyssä tutkittiin lämpötilan, reaktioajan, vesi/biomassasuhteen ja partikkelikoon vaikutuksia saantoprosenttiin ja energiatihyteen. Näistä vain lämpötilalla havaittiin olevan merkittävä vaikutus. Lämpötilan kasvaessa 200 celsiusasteesta 260 asteeseen, tuotteen massasaanto pieneni 79-86 prosentista 42-57 prosenttiin. Energiasaanto pieneni vastaavasti 88-98 prosentista 61-81 prosenttiin. Muiden parametrien vaikutus oli lähes merkityksetön.<sup>6</sup>

### 3.2.4. Katalysoitu HTC-prosessi

Lisäämällä HTC-prosessiin katalyytti tai lisäaine, muodostuvan kiinteän tuotteen pintaominaisuuksia voidaan muokata. Esimerkiksi tärkkelyksen hydrotermistä käsittelyprosessia voidaan nopeuttaa katalysoimalla reaktiota metalli-ioneilla. Tällöin muodostuu hiili-metalli-nanorakenteita.<sup>46</sup> HTC-hiilen huokoisuutta voidaan parantaa lisäämällä siihen valmistusvaiheessa niin sanottu sapluuna, jolla on huokoinen rakenne. Tällasena sapluunana voi toimia esimerkiksi piidioksidi  $\text{SiO}_2$ . Kun piidioksidi poistetaan, saadaan huokoinen hiilirakenne.<sup>47</sup>

Hydrotermisesti käsitellyn hiilen monet ominaisuudet paranevat, jos lähtöainemateriaali sisältää typpeä. Lähtömateriaalina on käytetty typpeä sisältäviä hiilihydraatteja, kuten kitosaania tai glukosamiinia.<sup>48</sup> Esimerkiksi äyriäisten kuori sisältää typpeä sisältäviä polysakkarideja, kuten kitiniä (poly- $\beta(1 \rightarrow 4)$ -*N*-asetyyli-*D*-glukosamiini). Lisäksi äyriäisten kuoret sisältävät paljon kalsiumkarbonaattia  $\text{CaCO}_3$ , joka edistää kevyen ja huokoisen rakenteen syntymistä. Tällaisen luonnosta peräisin olevan typpipitoisen biomassan hydrotermisellä käsittelyllä on tuotettu hiilimateriaalia, jonka ominaisuudet ovat parempia kuin HTC-hiilimateriaalin, joka ei sisällä typpeä. Typpipitoisesta aineksestä tuotettu hiilimateriaali soveltuu esimerkiksi elektroniikkasovelluksiin, kuten elektrodeihin, polttokennoihin ja superkondensaattorisovelluksiin. Hiilimateriaalin typpipitoisuus on eduksi myös katalyytti- ja adsorptiosovelluksissa.<sup>48,49</sup>

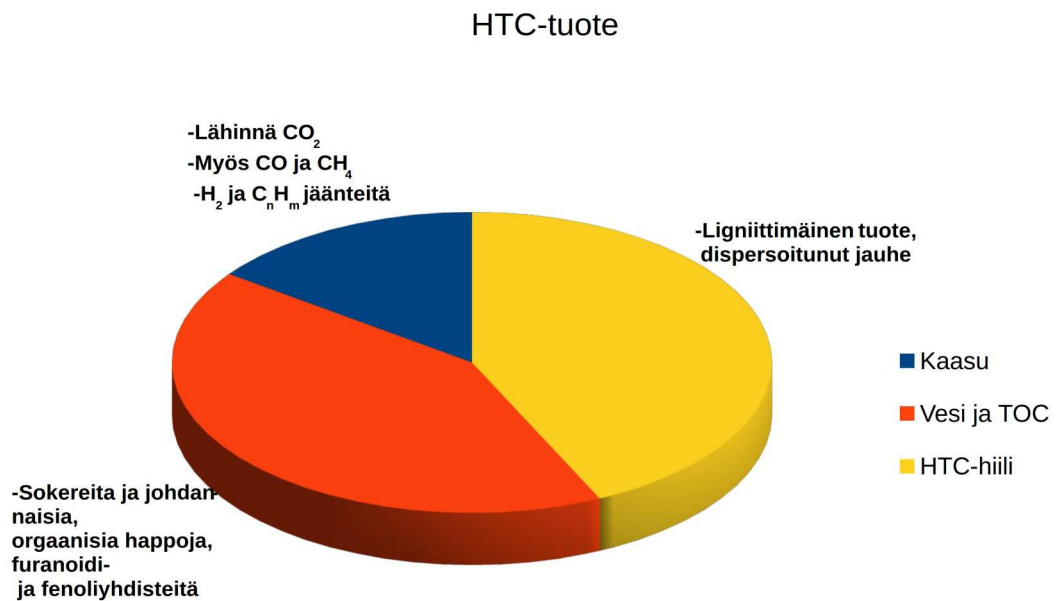
### 3.2.5. HTC-prosessin tuotteet

Kuvassa 7 on esitetty hydrotermisesti käsitellyn tuotteen koostumus. Tuotteiden suhteet on kuvattu suhteina toisiinsa nähden, ei tarkkoina prosenttiosuuksia, sillä tuotteiden prosenttiosuudet riippuvat paljolti lähtöaineena käytetystä biomassasta ja prosessilämpötilasta. Tuote koostuu pääasiassa ligniittimäisestä eli ruskohiiltä muistuttavasta HTC-hiilestä, nestefaasista ja kaasufaasista.

**Kiinteä faasi.** Ruskohiilimäinen HTC-hiili, jota kutsutaan myös hydrohiileksi, muistuttaa rakenteeltaan luonnosta löytyvää hiiltä. Erona kuitenkin on se, että hydrohiilessä on enemmän funktionaalisia ryhmiä (erityisesti happea sisältäviä ryhmiä) kuin luonnonhiilessä. Vaikka funktionaalisia ryhmiä onkin enemmän, HTC-prosessin aikana materiaalista eliminoiduu hydroksyyli- ja karboksyyli-ryhmiä, mikä johtaa siihen, että tuote ei ole yhtä hydrofiilinen kuin lähtöaine. Hydrohiili on koostumukseltaan melko murenevaa, ja siitä voidaan helposti tehdä esimerkiksi pellettejä.<sup>4,50</sup> Kiinteä HTC-tuote ei ole rakenteeltaan kovin huokoista. Tämän arvellaan johtuvan siitä, että hydrotermisen käsittelyn aikana muodostuu reaktiivisia aineita, jotka normaalisti kulkeutuisivat nestefaasiin, mutta ovat jääneetkin kiinteään faasiin ja tukkineet pinnan huokoisen rakenteen.<sup>51</sup> Kiinteän HTC-hiilen huokoisuusominaisuuksia voidaan parantaa aktivoinnilla<sup>52</sup> tai käyttämällä esimerkiksi sapluunamenetelmää<sup>47</sup> valmistusvaiheessa.

**Nestefaasi** sisältää aina jonkin verran kiinteitä partikkeleita, joita ei pystytä eristämään suodatuksella. Näiden dispersoituneiden hiilipartikkelien pitoisuudesta nestefaasissa käytetään termiä TOC (total organic carbon, orgaaninen kokonaishiili). HTC-prosessin jätevettä voidaan käsitellä monin aerobisin ja anaerobisin menetelmin TOC-pitoisuuden alentamiseksi.<sup>4</sup> HTC-prosessin nestemäistä tuotetta on myös käytetty uudelleen hydrotermisessä käsittelyssä. Näin on saatu vähennettyä käsittelyä vaativan jäteveden määrää. 200 °C lämpötilassa HTC-prosessissa uudelleen käytetty nestemäinen HTC-tuote antoi saman tuotesaannon ja energiatihyden kuin puhdas vesi. Kuitenkin 260 °C lämpötilassa uudelleen käytetty nestefaasi aiheutti huomattavia muutoksia tuotesaannossa, joka nousi 57 prosentista 65,6 prosenttiin. Energiatihyysuhde putosi arvoon 1,31 alkuperäisestä 1,44 lukemasta.<sup>6</sup>

**Kaasufaasi.** HTC-prosessissa muodostuvat kaasut ovat enimmäkseen hiilidioksidia. Pieniä määriä hiilimonoksidia, metaania ja vetyä on myös havaittu. Hiilidioksidia on liuenneena prosessiveteen lähes yhtä paljon kuin sitä on kaasufaasissa. Tuotekaasujen kokonaismäärä kasvaa reaktiolämpötilan kasvaessa. Samanaikaisesti hiilimonoksidin pitoisuus vähenee ja metaanin ja vedyn pitoisuudet kasvavat.<sup>4</sup>



Kuva 7: Graafinen esitys HTC-tuotteen koostumuksesta.<sup>4</sup>

### 3.3. Kuivapyrolyysi- ja HTC-prosessien vertailu

Kuivapyrolyysiprosessit eroavat hydrotermisestä käsittelystä monin tavoin. Kuivapyrolyysimenetelmissä lämpötilat ovat huomattavasti korkeampia kuin hydrotermisessä käsittelyssä, ja pyrolyysi tapahtuu aina lähes hapettomissa olosuhteissa. Hydrotermisen käsittelyn olosuhteet ovat perinteisiä pyrolyysiolosuhteita miedommat.

### 3.3.1. Hydrotermisen käsittelyn edut

HTC-menetelmällä on useita hyviä puolia. Hydrotermisessä käsittelyssä hiilestyslämpötilat ovat matalia, noin 130-250 °C. Hydrotermisen käsittely tapahtuu vedessä autogeenisessä paineessa, joten raaka-ainetta ei tarvitse erikseen kuivata<sup>2</sup>. Tuotteena saadaan yleensä pallomaisia, mikrokokoisia partikkeleita<sup>32</sup>. Tuotteen huokoisuutta voidaan kontrolloida esimerkiksi muokkaamalla tuotteen tyypipitoisuutta<sup>49</sup> tai käyttämällä aktivointimenetelmiä<sup>53</sup>. Hydrotermisen käsittely voidaan suorittaa muiden komponenttien, esimerkiksi epäorgaanisten nanopartikkelien läsnä ollessa. Tällöin muodostuu komposiitteja, joilla on erityiset fysikaalis-kemialliset ominaisuudet<sup>54</sup>. Tuotteena saatavan HTC-hiilen pinnalla on poolisia hapettuneita funktionaalisia ryhmiä<sup>55</sup>. HTC-tuotteen pintakemiaa ja sähköisiä ominaisuuksia voidaan helposti kontrolloida ylimääräisen termisen käsittelyn avulla. Rakenteen huokoisuus ja morfologia säilyvät tästä käsittelystä huolimatta. Lisäksi HTC-menetelmää voidaan sanoa ”hiilinegatiiviseksi”, eli HTC- tuotteeseen voidaan sitoa hiilidioksidi, joka on sitoutuneena alkuperäiseen lähtömateriaaliin.<sup>32</sup>

Pyrolyysituotteet ovat yleisesti kiinteitä, nesteitä ja kaasuja. HTC-menetelmällä saadaan suurempi saanto kiinteää tuotetta ja enemmän veteen liukenevia orgaanisia yhdisteitä, ja vähemmän kaasumaisia tuotteita kuin kuivapyrolyysillä. Lisäksi HTC-prosessissa ei muodostu sivutuotteena merkittäviä määriä tervaa eikä hiilimonoksidia, joita kuivapyrolyysireaktioissa tyypillisesti muodostuu.<sup>4</sup>

### 3.3.2. Hydrotermisen käsittelyn haitat

HTC-menetelmässä on myös huonoja puolia. Hydrotermisessä käsittelyssä lämpö täytyy saada kuumasta prosessivedestä, kun taas kuivapyrolyysissä tuotekaasua voidaan polttaa tarvittavan lämmön saavuttamiseksi. Hydrotermisen käsittelyn reaktiotuotteena saatava kiinteä hiili on sekoittuneena prosessiveteen, ja se on saatava erilleen nestefaasista. Lisäksi prosessivesi vaatii tiettyjä jälkikäsittelyjä, sillä siihen on liuenneena erilaisia orgaanisia yhdisteitä.<sup>3,4</sup>

### 3.3.3. Kuivapyrolyysin hyvät ja huonot puolet

HTC- ja kuivapyrolyysiprosesseja vertailtaessa prosesseja on järkevää tarkastella termodynaamisesta näkökulmasta. Tietyn kosteusprosentin ylittyessä kuivapyrolyysin käyttö hiilestymenetelmänä ei ole enää järkevää, vaan hydroterminen käsittely on energeettisesti tehokkaampi menetelmä kuin kuivapyrolyysi. Yleisesti voidaan sanoa, että raaka-aineen esikäsitteily hydrotermisesti on tehokkaampaa, kun materiaalin kosteusprosentti on yli 50 %.<sup>3</sup>

Perinteinen hidasperilyysi ei vaadi paljoa ulkoista energiaa, ja se on yhä yleisesti käytetty menetelmä. Kuitenkin hidasperilyysimenetelmään sisältyy useita huonoja puolia. Menetelmässä käytettävien polttouunien käyttöön sisältyy riskejä. Menetelmä ei ole kovin tehokas, ja se vaatii enemmän raaka-ainetta. Tämä voi osaltaan lisätä metsien liikahakkuuta ja pahimmassa tapauksessa aiheuttaa metsien tuhoutumista. Kuivapyrolyysiprosessissa syntyy ympäristölle ja terveydelle haitallisia kaasuja, kuten hiilimonoksidia, metaania, C<sub>2</sub>-hiilivetyjä ja polysyklisiä aromaattisia hiilivetyjä eli PAH-yhdisteitä. Jotta nämä kaasut eivät vapautuisi ilmakehään, kuivapyrolyysilaitteistoihin tulisi liittää kaasujen talteenottojärjestelmiä, jotka ovat huomattavasti kalliimpia kuin perinteiset polttouunit. Hyvä puoli kuivapyrolyysimenetelmissä verrattuna HTC-menetelmään on, että kuivapyrolyysissä reaktion ei tarvitse tapahtua korkeassa paineessa ja se ei vaadi vesikiertosysteemiä.<sup>1,56–58</sup>

### 3.3.4. Tuotteet

Kuivapyrolyysihiilen rakenne eroaa HTC-hiilestä. HTC-hiilen rakenne muistuttaa enemmän luonnonhiiltä kuin kuivapyrolyysimenetelmällä saatava puuhiili. Sekä HTC-hiilen että puuhiilen H/C ja O/C -suhteet ovat matalammat kuin lähtömateriaalilla, eli niiden hiilipitoisuus on lähtömateriaalin hiilipitoisuutta korkeampi. Tämä johtuu dekarboksylaatio- ja dehydrataatioreaktioissa vapautuvasta hiilidioksidista ja vedestä. Kuitenkin HTC-hiilen H/C ja O/C -suhteet ovat lähempänä luonnonhiiltä kuin kuivapyrolyysillä saatavan puuhiilen vastaavat suhteet. Tästä voidaan päätellä, että dekarboksylaatio- ja dehydrataatioreaktioiden reaktionopeudet ovat suuremmat hydrotermisessä käsittelyssä kuin kuivapyrolyysissä.



## 4. AKTIVOINTIMENETELMÄT

Yleisesti aktiivihiiltä voidaan valmistaa useista erilaisista lähtöhiilimateriaaleista, yleisimmin kivihiilestä<sup>59</sup> tai biomassasta<sup>60</sup>. Biomassa on luonnollisesti kivihiiltä ympäristöystävällisempi vaihtoehto. Biomassa voi toimia lähtömateriaalina, kun halutaan aktivoida kuivapyrolyysillä tai HTC-käsittelyllä tuotettua hiilimateriaalia. Hiilen aktivoimisen tarkoitus on lisätä materiaalin sorptiokapasiteettia. Aktivointi kasvattaa hiilen ominaispinta-alaa ja huokoskokoa. Hiiltä voidaan aktivoida kahdella tavalla: fysikaalisella tai kemiallisella aktivoinnilla.<sup>3</sup>

HTC-tuote ei ole rakenteeltaan kovin huokoista.<sup>61</sup> Jotta hydrotermisesti käsiteltyä hiilimateriaalia voitaisiin käyttää monissa erilaisissa huokoisuutta vaativissa sovelluksissa, sitä täytyy käsitellä siten, että sen rakenne muuttuu huokoisemmaksi. Huokoinen rakenne saadaan aikaan joko käyttämällä valmistusvaiheessa tiettyjä lisäaineita tai aktivoimalla hiilimateriaali jälkikäteen.<sup>49,52</sup>

### 4.1. Kemiallinen aktivointi

Kemiallisella aktivoinnilla tarkoitetaan hiilestettävän raaka-aineen kyllästämistä tai sekoittamista tiettyjen kemikaalien, usein happojen tai emästen, kanssa. Kyllästämisen tai sekoituksen jälkeen seos kuumennetaan korkeaan lämpötilaan.<sup>12,13</sup>

#### 4.1.1. Kuivapyrolyysituotteen kemiallinen aktivointi

Kuivapyrolyysillä valmistetun hiilen kemiallisessa aktivoinnissa lähtömateriaaliin, joka voi olla hiiltä tai biomassaa<sup>60</sup> sekoitetaan tiettyjä kemikaaleja ennen hiilestysprosessia. Nämä kemikaaleja voivat olla esimerkiksi natriumhydroksidi NaOH, sinkkikloridi ZnCl<sub>2</sub>, kaliumhydroksidi KOH, rikkihappo H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, fosforihappo H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, suolahappo HCl, kaliumkarbonaatti K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ja natriumkarbonaatti Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.<sup>11</sup> Kemiallinen aktivointi voidaan suorittaa yhdessä vaiheessa, sillä hiilestysvaihe ja aktivointivaihe tapahtuvat samanaikaisesti.

#### 4.1.2. Hydrotermisesti käsitellyn hiilen kemiallinen aktivointi

Myös HTC-tuotetta voidaan aktivoida kemiallisesti. Aktivoimaton HTC-tuote ei ole rakenteeltaan juuri ollenkaan huokoista, joten jos sitä halutaan käyttää sovelluksissa, jotka vaativat huokoista rakennetta, HTC-hiili pitää valmistaa käyttäen huokoisen rakenteen

muodostumista edistäviä aineita, kuten piitä<sup>62</sup> tai typpeä<sup>49</sup>. Tämä lisäaineiden käyttö toimii kuitenkin vain silloin, kun HTC-käsittelyn lähtöaineena on jokin veteen liukeneva materiaali, kuten hiilihydraatit. Jos hydroterminen käsittely suoritetaan lignoselluloosabiomassalle, ei tämä lisäainetekniikka ole mahdollinen, sillä lignoselluloosabiomassa on tunnetusti niukkaliukoista. Kuitenkin myös biomassapohjaista HTC-hiiltä voidaan käyttää erilaisissa huokoista rakennetta vaativissa sovelluksissa, jos HTC-tuote aktivoidaan jälkikäteen kemiallisesti tai fysikaalisesti.<sup>63</sup>

Tiedettävästi ensimmäisen kerran HTC-menetelmällä tuotettua hiiltä aktivoivat tutkijat Sevilla ym. vuonna 2011.<sup>52</sup> He havaitsivat, että HTC-hiili soveltuu hyvin aktivoitun hiilen lähtömateriaaliksi, kun aktivointi suoritetaan kemiallisesti. HTC-hiiltä aktivoitaessa aktivointi tapahtuu vasta HTC-prosessin jälkeen, jolloin HTC-tuotteeseen sekoitetaan tiettyjä kemikaaleja, joita voivat olla esimerkiksi NaOH tai KOH. Aktivointikemikaalien lisäyksen jälkeen seosta kuumennetaan. Aktivointilämpötila ja aktivointikemikaalin määrä vaikuttavat aktivoitun hiilen huokoskokoon.<sup>9,64</sup>

Sekä kuivapyrolyysi- että HTC-hiilimateriaalia aktivoitaessa hiilimateriaalin ja aktivoivan reagenssin välillä tapahtuu reaktio seuraavan stoikiometrisen hapetus-pelkistysreaktion (1) mukaisesti, jos aktivointireagenssina toimii KOH ja lämpötila on alle 700 °C. Jos aktivointireagenssi on NaOH, tapahtuu reaktio (2).<sup>13,65</sup>



Sevilla ym.<sup>52</sup> havaitsivat, että HTC-hiilestä valmistetun aktivoitun hiilen huokoisuuteen vaikuttaa aktivointilämpötilan ja aktivointikemikaalin määrän lisäksi myös alkuperäinen HTC-käsittelylämpötila. Jos korkeammassa lämpötilassa (280 °C) valmistettua HTC-hiiltä aktivoidaan, saadaan tuote, jonka huokoskoko on melko pientä. Matalammassa lämpötilassa saadaan tuotetta, joka on huokoskooltaan suurempaa. Taulukkoon 2 on koottu eri tutkijoiden kemiallisessa aktivoinnissa käyttämiä HTC-hiilen valmistuslämpötiloja sekä aktivointilämpötiloja ja -kemikaaleja.<sup>9,52</sup>

Taulukko 2: Erilaisista raaka-aineista valmistettujen HTC-hiilten kemiallisessa aktivoinnissa käytettyjä aktivointilämpötiloja ja -kemikaaleja.

Biomassa	HTC-lämpötila/ käsittelyaika	Aktivointikemikaali ja suhde (w/w)	Aktivointilämpötila ja -aika	Kaasu, virtausnopeus (ml/min)	Viite
Glukoosi ja tärkkelys	230 °C/ 2 h	KOH, 1:2	600-800 °C, 1 h	N <sub>2</sub> , ei tiedossa	52
Furfuraali, selluloosa, sahanpuru eukalyptuspuusta	250 °C/ 2 h	KOH, 1:4	700 °C, 1 h	N <sub>2</sub> , ei tiedossa	52
Taatelipalmun siemenet	200 °C, 5 h	NaOH, (1:1, 1:2), 1:3	600 °C, 1 h	N <sub>2</sub> , 150	64
Ruis, D-glukoosi, selluloosa	Ei tiedossa	KOH, 1:3	750 °C, 2 h	N <sub>2</sub> , 500	63
Olutjäte	Ei tiedossa	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , 1:6	600 °C, 1 h	N <sub>2</sub> , ei tiedossa	66

## 4.2. Fysikaalinen aktivointi

Fysikaalisessa aktivoinnissa lähtömateriaali hiilestetään ensin kuivapyrolyysin tai hydrotermisen käsittelyn avulla, jonka jälkeen tuote aktivoidaan jonkin lievästi hapettavan kaasun, kuten vesihöyryn tai hiilidioksidin avulla. Aktivointi tapahtuu kuumentamalla hiilimateriaalia korkeaan lämpötilaan aktivointikaasun läsnä ollessa. Yleensä fysikaalisesti aktivoitavan hiilimateriaalin halutaan olevan tuhkapitoisuudeltaan matalaa. Tämä johtuu siitä, että tuhkan ominaispinta-ala ja huokoskoko ovat pieniä verrattuna mikrohuokoiseen hiileen. Jos aktivoitavassa hiilessä on liikaa tuhkaa, sen on todettu pienentävän saatavan aktivoitun hiilen ominaispinta-alaa ja huokoskokoja.<sup>12,67,68</sup>

Hydrotermisesti käsiteltyä hiilimateriaalia on aktivoitu myös fysikaalisesti. HTC-hiili soveltuu aktivoitun hiilen lähtömateriaaliksi jopa paremmin kuin perinteisellä kuivapyrolyysillä tuotettu hiili, sillä HTC-hiilen pinnalla olevat funktionaaliset ryhmät ja tuotteen happamuus mahdollistavat tuotettavan aktiivihiihen huokoisuus- ja pintakemiaominaisuuksien kontrolloimisen. Kun biomassapohjaista HTC-hiiltä aktivoitiin fysikaalisesti ilmalla ja hiilidioksidilla, havaittiin, että hiilen ominaispinta-ala  $S_{BET}$  kasvoi jopa 20-kertaiseksi HTC-hiilen alkuperäisestä ominaispinta-alasta.<sup>51</sup> Taulukossa 3 on esitetty erilaisista lähtömateriaaleista pyrolyysillä tai HTC-menetelmällä saatujen tuotteiden fysikaalisen aktivoinnin parametrit. Taulukkoon 3 on koottu erilaisia kirjallisuudesta löydettyjä fysikaalisessa aktivoinnissa käytettyjä lämpötiloja ja reaktioaikoja sekä kaasun

virtausnopeuksia.

*Taulukko 3: Erilaisista lähtömateriaaleista pyrolyysillä tai HTC-menetelmällä saatujen tuotteiden fysikaalisen aktivoinnin parametrit.*

Lähtöaine	Hiilestysmenetelmä, lämpötila ja -aika	Aktivointikaasu	Virtausnopeus (ml/min)	Aika (h)	Lämpötila (°C)	Viite
Auringonkukan varsi, saksanpähkinän kuori, oliivinkivi	HTC, 220 °C, 20 h	CO <sub>2</sub>	40	0,5	850	51
		Ilma	100	0,5	250	
Siipikarjan lanta	Kuivapyrolyysi, 700 °C, 1 h	Vesihöyry	1,3,5	0,25;0,5;0,75;1;1,25	800	69
Glukoosi, sakkaroosi, selluloosa	HTC, 180-240 °C, 12-48 h	CO <sub>2</sub>	80	5,10,15	880	70
Kivihiihi	Pyrolyysi, 750 °C, 2 h	CO <sub>2</sub>	150	6-20	800/900	12

Taulukossa 4 on esitetty esimerkkejä siitä, millaisia HTC-hiilen  $S_{\text{BET}}$  -arvoja on saavutettu eri lähtöainemateriaaleista valmistettujen HTC-hiilten kemiallisella ja fysikaalisella aktivoinnilla. Koska tulokset ovat hyvin erilaisia, havaitaan, että aktivointimenetelmä ja lähtömateriaali vaikuttavat suuresti lopputulokseen.

*Taulukko 4: Erilaisista lähtömateriaaleista valmistettujen aktivoitujen HTC-hiilten ominaispinta-aloja.*

Lähtömateriaali	Aktivointitapa	Aktivoidun tuotteen ominaispinta-ala $S_{\text{BET}}$ (m <sup>2</sup> /g)	Viite
Taatelipalmun siemenet	Kemiallinen (NaOH)	1282,49	64
Auringonkukan varsi	Fysikaalinen (CO <sub>2</sub> )	438	51
Glukoosi	Kemiallinen (H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> )	2120	70
Glukoosi	Kemiallinen (KOH)	2983	70
Glukoosi	Fysikaalinen (CO <sub>2</sub> )	2499	70
Olki	Kemiallinen (KOH)	2200	63

## 4.2. Kemiällisen ja fysikaalisen aktivoinnin vertailu

Kuivapyrolyysituotteen kemiällisessä aktivoinnissa on se hyvä puoli, että se voidaan suorittaa samassa vaiheessa pyrolyysireaktion kanssa. Kemiällinen aktivointi voidaan suorittaa huomattavasti matalammissa lämpötiloissa kuin fysikaalinen aktivointi, ja sen saanto on yleensä parempi. Lisäksi kemiällisellä aktivoinnilla tuotetulla aktiivihieillä on todella suuri ominaispinta-ala ja syntyvän aktiivihieiden mikrohuokoisuutta voidaan kontrolloida halutusti. Kemiällisesti aktivoitujen hiilen mineraaliainepitoisuus on pienempi kuin fysikaalisesti aktivoitulla hieillä. Nämä kemiällisen aktivoinnin ominaisuudet tekevät siitä yleisesti parempana pidetyn vaihtoehdon fysikaaliselle aktivoinnille. Aktivoitujen hiilen ominaisuudet riippuvat paljon siitä, mitä aktivointikemikaalia ja millaista lähtöainemateriaalia on käytetty.<sup>11,13</sup>

## 5. KÄYTTÖSOVELLUKSET

Termokemiallisesti tuotetun hiilen käyttösovelluksia on tutkittu viime aikoina laajalti, ja useita mahdollisuuksia erilaisiin käyttösovelluksiin on löytynyt. Biomassapohjaista HTC- ja kuivapyrolyysihiiltä on käytetty muun muassa maanparannukseen, adsorptiosovelluksissa vesien ja kaasujen puhdistamiseksi, elektroniikkasovelluksissa, katalyytin tukiaineena ja ympäristösovelluksissa hiilidioksidin vähentämiseksi. Taulukkoon 5 on koottu erilaisia biomassapohjaisen aktivoitun hiilen käyttösovelluksia.

### 5.1. Adsorptio

Kuivapyrolyysillä valmistetun aktivoitun hiilen perinteisimpiä käyttösovelluksia on käyttö adsorbenttina, erityisesti vedenpuhdistussovelluksissa. Adsorptio perustuu erilaisten orgaanisten ja epäorgaanisten molekyylien adsorboitumiseen aktivoitun hiilen pinnalle. Aktiivihiihen avulla voidaan siis poistaa orgaanisia ja epäorgaanisia epäpuhtauksia esimerkiksi vesiliuoksista tai kaasuista.

Biomassapohjaisten hiilimateriaalien avulla on onnistuttu adsorboimaan vesiliuoksista muun muassa epäorgaanisia anioneja ja kationeja<sup>71</sup>, orgaanisia epäpuhtauksia<sup>72</sup> sekä väriaineita<sup>73</sup>. Adsorbenttina käytetyt hiilimateriaalit on tuotettu joko kuivapyrolyysin tai hydrotermisen käsittelyn avulla. Materiaalit aktivoitu kemiallisesti<sup>72</sup> tai fysikaalisesti<sup>74</sup>, mutta myös aktivoimattoman kuivapyrolyysihiihen ja hydrotermisesti käsitellyn hiilen adsorptio-ominaisuuksia on tutkittu.<sup>75,76</sup> HTC-hiilen käytöstä adsorbenttina vesifaasissa on saatu hyviä tuloksia. Tutkimuksessa, jossa selvitettiin vetyperoksidilla kemiallisesti aktivoitun HTC-hiilen adsorptiokapasiteettia havaittiin, että näin tuotetun hiilimateriaalin adsorptiokapasiteetti fenolille oli noin kolme neljäsosaa kaupallisen aktiivihiihen adsorptiokapasiteetista.<sup>72</sup>

HTC-hiiltä on käytetty myös hiilidioksidin adsorboimiseen. Esimerkiksi polysakkarideista ja eukalyptussahanpurusta valmistettua HTC-hiiltä, joka on aktivoitu kemiallisesti kaliumhydroksidilla, on käytetty hiilidioksidin adsorptiosovelluksissa. Tutkijat havaitsivat, että erityisesti miedoissa aktivointiolosuhteissa aktivoitulla HTC -hiilellä (KOH/HC -suhde 2 ja aktivointilämpötila 600 °C) oli todella hyvä hiilidioksidin adsorptiokyky huoneenlämpötilassa (4,8 mmol/g, 25 °C ja 1 atm).<sup>77</sup>

## 5.2. Hiilidioksidin varastointi

Biomassan hydrotermisellä käsittelyllä on mahdollisesti muitakin etuja kuin siitä saatavan hiilimateriaalin hyvät käyttöominaisuudet. Tutkijat Titirici ym.<sup>78</sup> ovat tutkineet hydrotermisen käsittelyn hyötyjä hiilidioksidin sitomisen näkökulmasta. Kasvit käyttävät hiilidioksidia fotosynteesireaktiossa, jolloin ilmakehän hiilidioksidia sitoutuu biomassaan. Biomassan hajotessa mikrobien toimesta, vapautuu biomassan kasvaessaan sitoma hiilidioksidi takaisin ilmakehään. Kiertokulku tapahtuu suhteellisen nopealla aikavälillä, joten biomassa toimii vain lyhytaikaisena hiilinieluna. Titirici tutkijaryhmänsä kanssa havaitsi, että kun biomassaa käsitellään hydrotermisesti, biomassa muuttuu hydrohiileksi. Hydrohiili on luonnossa vuosisatojen ja -tuhansien aikana syntyvien rusko- ja kivihiilen kaltainen hiilimateriaali, joka ei käytännössä ole biohajoavaa ja näin ollen ei vapauta hiilidioksidia takaisin ilmakehään. Tällä tavalla siis HTC-menetelmällä tuotettu hiili toimisi eräänlaisena hiilidioksidivarastona, ja voisi olla potentiaalinen tapa vähentää hiilidioksidin määrää ilmakehässä. Jos menetelmää haluttaisiin hyödyntää sellaisessa mittakaavassa, että se vähentäisi merkittävästi ilmakehän hiilidioksidipitoisuutta, biomassan muuntoa HTC-tuotteeksi tulisi kasvattaa kertoimella  $10^6$ - $10^9$ .<sup>9,78,79</sup>

## 5.3. Katalyyttisovellukset

Hiilimateriaaleja voidaan käyttää katalyytin tukiaineina tai suoraan katalyytteinä. Hiilimateriaalit toimivat hyvin katalyyttisovelluksissa, koska ne ovat stabiileja korkeissa lämpötiloissa ja vaativissa reaktio-olosuhteissa. HTC-hiili toimii katalyyttisovelluksissa hyvin, koska sen pinnalla on paljon polaarisia funktionaalisia ryhmiä, jotka mahdollistavat rakenteen muokkaamisen. Katalyytin tukiaine on jokin huokoinen materiaali, jonka pintaan katalyytti voi kiinnittyä ja joka siten toimii katalyytin ”kantajana” reaktiossa. Hiilimateriaalin, joka toimii katalyytin tukiaineena, tulee siis olla huokoista. HTC-hiilen huokoisuutta voidaan parantaa lisäämällä prosessiin jokin lisäaine, esimerkiksi pii. Tutkijat Joo ym.<sup>62</sup> kuumensivat piitä sisältävää HTC-tuotetta 900 °C:ssa, jotta pii poistuisi rakenteesta ja jäljelle jäisi huokoinen, grafiittimainen hiilirakenne. Saatua grafiittimaista hiiltä käytettiin Pt-katalyytin tukiaineena metanolin sähkökemiallisessa hapetuksessa.<sup>62</sup>

Katalyytin tukiaineena voi toimia myös HTC-hiili/metallinanokomposiittimateriaali. Jos hydrotermisen käsittelyn aikana lähtömateriaaliin lisätään jalometallisuoloja, ne pelkistyvät

HTC-prosessin aikana metallinanopartikkeleiksi, esimerkiksi palladiumiksi ( $\text{Pd}^0$ ). Pelkistymisen aiheuttaa reaktiossa esiintyvä hiilihydraattiperäinen furfuraali tai aldehydyhdisteet. Tällä menetelmällä saadaan HTC-hiiltä, johon on kiinnittyneenä metallinanopartikkeleita. Metallinanopartikkelit sijaitsevat hiilipartikkelin keskellä. Tällainen HTC-hiiltä tukiaineena käyttävä jalometallinanopartikkeli toimii katalyyttinä fenolin selektiivisessä hydrolyysissä sykloheksanoniksi.<sup>80</sup>

HTC-hiiltä on käytetty myös fotokatalyyttisissä sovelluksissa. Titaanioksidi on paljon käytetty materiaali fotokemiallisissa sovelluksissa erilaisten orgaanisten väriaineiden ja saasteiden hajottamiseen, mutta sen käyttö yksinään ei ole kovin järkevää, koska se toimii vain UV-valon alueella. Kun titaanioksidi yhdistetään jonkin lisäaineen kanssa, sen energiarako pienenee, ja sen fotokatalyyttinen tehokkuus paranee myös näkyvän valon alueella. Myös HTC-hiilen on havaittu toimivan tässä sovelluksessa, valmistamalla nanokomposiittimateriaali titaani-isopropoksidin ja glukoosin yhtäaikaisella hydrotermisellä käsittelyllä. Tällä nanokomposiitilla on korkea ominaispinta-ala, ja se pystyy absorboimaan suuria määriä valoenergiaa myös näkyvän valon alueella, jolloin se katalysoi orgaanisten väriaineiden ja saasteiden fotokemiallisia hajoamisreaktioita. Koska vain 4 % maanpinnan saavuttavasta säteilystä on UV-säteilyä, on fotokatalyyttisen reaktion hyödyntäminen myös näkyvän valon alueella suuri edistysaskel sovelluksille.<sup>81</sup>

## 5.4. Energiasovellukset

HTC-hiiltä on käytetty myös energian varastointisovelluksissa, tarkemmin litiumioniakkuosovelluksissa. HTC-hiilen hyödyntämistä on tutkittu sekä anodi<sup>82</sup>- että katodimateriaaleissa. Anodimateriaaleissa hydrotermistä käsittelyä on käytetty luomaan hiili/piinanokomposiittimateriaali. Nanokomposiittimateriaali valmistettiin käsittelemällä glukoosia hydrotermisesti Si-nanopartikkeleiden kanssa. Saadulla nanokomposiittimateriaalilla havaittiin olevan paremmat sähköiset ominaisuudet kuin puhtaalla piillä, joka ei hyvistä sähköisistä ominaisuuksistaan huolimatta sovellettu käytettäväksi anodimateriaalina sellaisenaan suurten tilavuudenmuutoksien vuoksi.<sup>82</sup> HTC-hiiltä on hyödynnetty katodimateriaaleissa käyttämällä päällystystekniikkaa, jossa  $\text{LiFePO}_4$ -katodimateriaalia on päällystetty HTC-hiilellä ja saatu  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$ -katodimateriaalia. Saadulla katodimateriaalilla havaittiin olevat erinomaiset sähkökemialliset ominaisuudet.<sup>83</sup>

HTC-hiiltä voidaan käyttää myös kaasutuksen lähtöaineena. Kun HTC-hiili jauhetaan



hyvin hienojakoiseksi, sitä voidaan käyttää kaasutusprosesseissa tuottamaan synteetikaasua. Kun jauhattua HTC-hiiltä verrattiin jauhettuun ruskohiileen, HTC-hiili toimi kaasutuksen lähtöaineena yhtä hyvin kuin ruskohiili. HTC-hiiltä käytettäessä tervan ja tuhkan muodostus on vähäistä, ja konversioprosentti suuri. HTC-hiiltä on kaasutettu erilaisilla kaasutusmenetelmillä, esimerkiksi entrained flow -kaasutuksella ja leijukerroskaasutuksella. Synteetikaasua voidaan käyttää muun muassa polttoaine- ja energiasovelluksissa. Synteetikaasun valmistus biomassasta ja tuotteen käyttö esimerkiksi biopolttoaineissa on houkutteleva prosessin hiilinegatiivisuuden vuoksi.<sup>84,85</sup>

Taulukko 5: Kuivapyrolyysi- ja HTC-tuotteiden erilaisia käyttösovelluksia.

Lähtömateriaali	Hiilestystapa ja -lämpötila	Aktivointi	Käyttösovellus	Viite
$\alpha$ -D-glukoosi, perunatärkkelys, selluloosa, eukalyptussahanpuru, furfuraali	HTC (230 °C, 250 °C)	Kemiallinen (KOH, 600-800 °C)	Vedyn varastointi	52
Soijapapu	Kuivapyrolyysi (600-800 °C)	Kemiallinen (KOH/K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> )	Adsorbentti vedenpuhdistuksessa (ei käytetty)	11
Herneenpalko	Kuivapyrolyysi (600 °C)	Fysikaalinen (vesihöyry, 700 °C)	Metalli-ionien (As, Mn) adsorptio	74
Lehmänlanta	Kuivapyrolyysi ( $\leq$ 500 °C)	Ei aktivoitu	Pb (II) ja atrasiinin sorptio	86,87
Japanilainen setripuu	HTC (350 °C)	Kemiallinen (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	Fenolin adsorptio	72
Hiilihydraatti (glukoosi) ja akryylihapo (propeenihapto)	HTC (190 °C)	Ei aktivoitu	Cd (II), Pb (II) adsorptio vesiliuoksista	5
Riisinkuori, oliivin puristemassaöljy, appelsiinijäte	HTC (300 °C), pyrolyysi (300°C, 600 °C)	Ei aktivoitu	Cu (II) adsorptio vesiliuoksista	75
Kookoksen sisäkuori	Pyrolyysi (700 °C)	Ei aktivoitu	Kongonpunaisen adsorptio vedestä	73
Viemäriete, oliivijäte	Kuivapyrolyysi (500-800 °C)	Kemiallinen (ZnCl <sub>2</sub> )	Humushapon adsorptio vesiliuoksista	88
Tärkkelys, selluloosa, sahanpuru	HTC (230-250 °C)	Kemiallinen (KOH, 600-800° C)	Hiilidioksidin adsorptio	77
Furfuraali + palladium	HTC (190 °C)	Ei aktivoitu	Katalyytin (Pd) tukiaine fenolin selektiivisessä hydrauksessa sykloheksanoniksi	80
Glukoosi + Si-nanopartikkelit	HTC & pyrolyysi (900 °C)	Ei aktivoitu	C/Si-nanokomposiitti Li-ioniakkujen anodimateriaaliksi	82
Mänty	HTC (300 °C) ja pyrolyysi (700 °C)	Ei aktivoitu	Kuparin adsorptio vesiliuoksesta	76

## 6. YHTEENVETO JA LOPPUPÄÄTELMÄT

Biomassaa voidaan käyttää lähtömateriaalina erilaisissa termokemiallisissa konversioprosesseissa, joiden tuotteena saadaan erilaisia hyödyllisiä hiilimateriaaleja. Termokemiallinen konversioprosessi voi olla jokin kuivapyrolyysimenetelmistä (hidas tai nopea pyrolyysi) tai hydroterminen käsittely, jota sanotaan myös vesipyrolyysiksi tai HTC-menetelmäksi.

Kuivapyrolyysimenetelmät ovat olleet laajalti käytössä jo useiden vuosisatojen ajan, ja niitä on käytetty puuhiilen valmistukseen. Puuhiiltä on käytetty yleisesti maanparannusaineena. Hitaassa ja keskinopeassa pyrolyysissä biomassa hiilestetään hapettomissa olosuhteissa korkeassa lämpötilassa (max. 500 °C). Tuotteesta on usein 30-35 % kaasuja ja höyryjä, ja 20-40 % hiiltä. Nopeassa pyrolyysissä päätuotteena saadaan nestettä, bioöljyä. Kuivapyrolyysituotteen hiilipitoisuus on alhaisempaa kuin hydrotermisellä käsittelyllä saadun tuotteen.

Hydrotermisessä käsittelyssä lähtöainebiomassa kuumennetaan alikriittisessä vedessä 150-250 °C lämpötilaan autogeenisessä paineessa. Reaktioaika voi vaihdella muutamista minuuteista tunteihin. Yleisesti hydroterminen käsittely voidaan suorittaa esimerkiksi autoklaavissa. Hydrotermisen prosessin edellytyksiä ovat suhteellisen matalat lämpötilat, lisäksi veden tulee olla koko reaktioajan nestemäisessä muodossa ja pH:n tulee olla neutraali tai hieman hapan, mutta ei emäksinen. Hydrotermisellä käsittelyllä saadaan tuotettua hiilimateriaalia, jonka ominaisuudet ovat lähellä luonnon ruskohiiltä. Kiinteän hiilimateriaalin prosentuaalinen osuus HTC-tuotteessa on korkeampi kuin kuivapyrolyysituotteen vastaava. Hydroterminen käsittely tuottaa siis tässä mielessä tehokkaammin kiinteää hiiliainesta. HTC-menetelmä on myös energettisesti tehokkaampi kuin perinteiset pyrolyysimenetelmät, sillä prosessi on eksotermisen. HTC-prosessin eksotermisyyden ansiosta jopa kolmasosa reaktiossa tarvittavasta energiasta pystytään tuottamaan reaktion aikana. Hydrotermistä käsittelyä pidetään ympäristöystävällisenä menetelmänä myös siksi, että siinä ei tarvita orgaanisia liuottimia, katalyyttejä tai pinta-aktiivisia aineita.

Hydrotermistä käsittelyä menetelmänä on tutkittu viime aikoina laajenevassa määrin, koska se on potentiaalisesti monin tavoin parempi keino kiinteän hiilimateriaalin

tuottamiseen kuin kuivapyrolyysimenetelmät. Menetelmä on ympäristöystävällisempi kuin kuivapyrolyysimenetelmät, koska HTC-käsittelyssä käytettävät lämpötilat ovat useita satoja asteita alhaisempia kuin kuivapyrolyysimenetelmissä käytettävät. Lisäksi HTC-menetelmässä ei synny yhtä paljon ympäristölle haitallisia kaasuja kuin kuivapyrolyysimenetelmässä.

HTC-prosessissa tapahtuvia kemiallisia reaktioita on tutkittu viime aikoina paljon. Tutkimuksissa on käytetty usein yksinkertaisia lähtömateriaaleja, kuten yksinkertaisia hiilihydraatteja. Hydrotermisen käsittelyn aikana hiilihydraatit hajoavat dehydrataatioreaktiolla furfuraaleiksi, yleisimmin 5-metyylihydroksifurfuraaliksi (5-HMF), joka on glukoosin dehydrataatiotuote. Furfuraalit muodostavat polymeraatioreaktioilla kiinteän HTC-tuotteen. Biomassan keskeiset rakenneosat, selluloosa ja hemiselluloosa koostuvat hiilihydraattimonomeereistä. Selluloosa ja hemiselluloosa hajoavat hydrolyysireaktioilla ensin liukoisiksi oligomeereiksi, kuten olikosakkarideiksi. Ne hydrolysoituvat edelleen yksinkertaisiksi hiilihydraateiksi, kuten glukoosiksi ja ksyloosiksi, jotka reagoivat edelleen furfuraaleiksi edellä kuvatulla tavalla. HTC-hiili on rakenteeltaan murenevaa, ja siitä saadaan helposti muotoiltua pellettejä. HTC-hiilen pinnalla on useita happea sisältäviä funktionaalisia ryhmiä, ja tuotteen happipitoisuus on varsin korkea.

Hiilestysmenetelmä valitaan lähtömateriaalin ominaisuuksien perusteella. Kosteusprosenttiltaan alhainen biomassa soveltuu kuivapyrolyysin lähtömateriaaliksi. Tunnetuin tällainen biomassamateriaali on puu. Jos biomassamateriaali on kosteusprosenttiltaan korkeampaa, on hydrotermisen käsittely järkevämpi tapa tuottaa hiiltä kuin kuivapyrolyysi. Hydrotermisellä käsittelyllä on tuotettu niin sanottua hydrohiiltä useista erilaisista biomassalähtömateriaaleista, joita ovat esimerkiksi erilaiset maatalousjätteet, kuten hakkuu- tai kuorijäte tai eläinten lanta. Myös esimerkiksi viemärilietteestä ja olutjätteestä on tuotettu hiiltä hydrotermisellä käsittelyllä.

Useimpia käyttösovelluksia varten kuivapyrolyysi- tai HTC-menetelmällä tuotettu hiili tulee aktivoida. Aktivoinnilla tarkoitetaan hiilimateriaalin sorptiokapasiteetin lisäämistä, joka tapahtuu kasvattamalla hiilimateriaalin huokoskokoa ja ominaispinta-alaa. Aktivointimenetelmiä on kahdenlaisia, fysikaalista ja kemiallista aktivointia. Kemiallisessa aktivoinnissa hiilimateriaaliin sekoitetaan valittua aktivointikemikaalia, joista yleisiä ovat esimerkiksi NaOH, KOH tai H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, ja seosta kuumennetaan korkeaan lämpötilaan.

Fysikaalisessa aktivoinnissa hiilimateriaali aktivoidaan altistamalla se hiilidioksidikaasulle, ilmalle tai vesihöyrylle. Kemiallinen aktivointi on usein helpompi suorittaa, sillä kuivapyrolyysimenetelmän yhteydessä tapahtuva kemiallinen aktivointi voidaan suorittaa samassa vaiheessa kuin itse hiilestys. Hydrotermisesti käsitellyn hiilimateriaalin kemiallinen aktivointi tapahtuu vasta HTC-käsittelyn jälkeen. HTC-tuote ei ole kovin huokoista ennen aktivointia, mutta huokoisuus ja muut ominaisuudet riippuvat paljon lähtömateriaalista ja reaktio-olosuhteista. Jos HTC-prosessivaiheessa on käytetty esimerkiksi sapluunamenetelmää lisäämään tuotteen huokoisuutta, ei aktivointia välttämättä tarvitse suorittaa jälkikäteen. Jos HTC-käsittelyn lähtömateriaalina toimii jokin lignoselluloosamateriaali, se aktivoidaan tavallisesti vasta jälkikäteen fysikaalisella tai kemiallisella aktivoinnilla.

Aktivoitua tai aktivoimatonta HTC- tai kuivapyrolyysihiiltä voidaan käyttää useissa eri sovelluksissa, joista tunnetuimmat ovat käyttö vedenpuhdistuksessa adsorbentteina sekä käyttö katalyytin tukiaineena. Aktiivihiiltä voidaan käyttää myös adsorboimaan kaasuja, kuten vetyä tai hiilidioksidia. Hydrotermisesti käsitellyn hiilen käyttöä on tutkittu myös erilaisissa elektroniikkasovelluksissa, kuten elektrodeissa, polttokennoissa ja superkondensaattoreissa. Typpipitoisella HTC-hiilellä on hyvät sähköiset ominaisuudet, ja siksi tällainen typpipitoisista hiilihydraateista hydrotermisellä käsittelyllä valmistettu hiilimateriaali soveltuu erityisen hyvin elektroniikkasovelluksiin.

Hydrotermistä käsittelyä pidetään ympäristöystävällisenä keinona tuottaa hiiltä, sillä lähes kaikki lähtöainemateriaalissa oleva hiili pystytään siirtämään HTC-tuotteeseen. Sen hiilikerroin (coal rank) on lähes 1. Tutkijat ovat myös esittäneet ajatusta siitä, että hydroterminen käsittely on menetelmänä ”hiilinegatiivinen”, sillä biomassan sisältämä hiilidioksidi on HTC-hiilessä sidottu niin pysyvään muotoon, ettei se pääse vapautumaan ilmakehään yhtä nopeasti kuin se biomassan luonnollisten hajoamisprosessien kautta pääsisi. Hydroterminen käsittely voisi tulevaisuudessa toimia myös keinona sitoa hiilidioksidia sen luonnollisesta kiertokulusta, jolloin sen pitoisuus lopulta vähenee. HTC-hiilen valmistaminen vain hiilidioksidin sitomisen vuoksi ei kuitenkaan ole kovin kannattava ajatus, sillä biomassaa jouduttaisiin muuntamaan HTC-hiileksi todella suuressa mittakaavassa, jotta näkyvää hiilidioksidipitoisuuden alenemista voitaisiin havaita. Kuitenkin hydroterminen käsittely on ympäristöystävällinen keino tuottaa hiilimateriaalia usean eri sovellusalan käyttöön.

## 7. LÄHTEET

1. Antal, M. J., Grønli, M. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2003**, *42*, 1619.
2. Specht, H., Bergius, F. *Die Anwendung hoher Drucke bei chemischen Vorgängen und eine Nachbildung des Entsehungsprozesses der Steinkohle* Halle an der Saale, Saksa, 1913.
3. Libra, J. A., Ro, K. S., Kammann, C., Funke, A., Berge, N. D., Neubauer, Y., Titirici, M.-M., Fühner, C., Bens, O., Kern, J., *Biofuels* **2011**, *2*, 71.
4. Funke, A., Ziegler, F. *Biofuels Bioprod. Biorefining* **2010**, *4*, 160.
5. Demir-Cakan, R., Baccile, N., Antonietti, M., Titirici, M.-M. *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 484.
6. Lynam, J. G., Reza, M. T., Yan, W., Vásquez, V. R., Coronella, C. J. *Biomass Convers. Biorefinery* **2014**, *5*, 173.
7. Stütz, A. E. *Glycoscience: epimerisation, isomerisation and rearrangement reactions of carbohydrates* Springer Science & Business Media, 2001 Vol. 215.
8. Patil, S. K., Lund, C. R. *Energy Fuels* **2011**, *25*, 4745.
9. Titirici, M.-M., White, R. J., Falco, C., Sevilla, M. *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 6796.
10. Sütterlin, H., Trittler, R., Bojanowski, S., Stadlbauer, E. A., Kümmerer, K. *CLEAN – Soil Air Water* **2007**, *35*, 81.
11. Tay, T., Ucar, S., Karagöz, S. *J. Hazard. Mater.* **2009**, *165*, 481.
12. Ahmadpour, A., Do, D. D. *Carbon* **1996**, *34*, 471.
13. Lillo-Ródenas, M. A., Cazorla-Amorós, D., Linares-Solano, A. *Carbon* **2003**, *41*, 267.
14. Euroopan parlamentti, E. unionin neuvosto *Eur. Unionin Vir. Lehti* **2009**, *L 140*, 16.
15. Hu, B., Wang, K., Wu, L., Yu, S.-H., Antonietti, M., Titirici, M.-M. *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 813.
16. Sevilla, M., Fuertes, A. B. *Carbon* **2009**, *47*, 2281.
17. Titirici, M. M., Thomas, A., Yu, S.-H., Müller, J.-O., Antonietti, M. *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 4205.
18. Reza, M. T. *Upgrading biomass by hydrothermal and chemical conditioning*, University of Nevada, Reno, 2013.
19. Kumar, P., Barrett, D. M., Delwiche, M. J., Stroeve, P. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2009**, *48*,

- 3713.
20. Pandey, M. P., Kim, C. S. *Chem. Eng. Technol.* **2011**, *34*, 29.
  21. Kambo, H. S., Dutta, A. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2015**, *45*, 359.
  22. Ibrahim, M. *Clean Fractionation of Biomass - Steam Explosion and Extraction*, Master's thesis, Virginia Polytechnic Institute, 1998, s. 16
  23. Brewer, C. E. *Biochar Characterization and Engineering*, Dissertation, Iowa State University, 2012, 182 s.
  24. Fagernäs, L., Kuoppala, E., Ranta, J., Arpiainen, V., Tiilikkala, K., Kemppainen, R., Hagner, M., Setälä, H., *Hidaspyrolyysituotteiden hyödyntäminen ja tuotannon kannattavuus: Biohiili ja tisle*. VTT Technology 182, 2014.
  25. Antal, M. J., Allen, S. G., Dai, X., Shimizu, B., Tam, M. S., Grønli, M. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2000**, *39*, 4024.
  26. Bridgwater, A. V., Peacocke, G. V. C. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2000**, *4*, 1.
  27. Bridgwater, A. V. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **1999**, *51*, 3.
  28. Behrendt, F., Neubauer, Y., Oevermann, M., Wilmes, B., Zobel, N. *Chem. Eng. Technol.* **2008**, *31*, 667.
  29. Peterson, A. A., Vogel, F., Lachance, R. P., Fröling, M., Antal Jr, M. J., Tester, J. W. *Energy Environ. Sci.* **2008**, *1*, 32.
  30. Sevilla, M., Fuertes, A. B. *Chem. – Eur. J.* **2009**, *15*, 4195.
  31. Mok, W. S. L., Antal Jr, M. J., Szabo, P., Varhegyi, G., Zelei, B. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1992**, *31*, 1162.
  32. Titirici, M.-M., Antonietti, M., Baccile, N. *Green Chem.* **2008**, *10*, 1204.
  33. Siskin, M., Katritzky, A. R., *Science(Washington)* **1991**, *254*, 231.
  34. Lau, F. S., Roberts, M. J., Rue, D. M., Punwani, D. V., Wen, W.-W., Johnson, P. B. *Int. J. Coal Geol.* **1987**, *8*, 111.
  35. Blazsó, M., Jakab, E., Vargha, A., Székely, T., Zoebel, H., Klare, H., Keil, G. *Fuel* **1986**, *65*, 337.
  36. Schafer, H. N. S. *Fuel* **1972**, *51*, 4.
  37. Murray, J. B., Evans, D. G. *Fuel* **1972**, *51*, 290.
  38. Yu, J., Savage, P. E. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1998**, *37*, 2.
  39. Baxter, L. L., Miles, T. R., Jenkins, B. M., Milne, T., Dayton, D., Bryers, R. W., Oden, L. L. *Fuel Process. Technol.* **1998**, *54*, 47.

40. Lynam, J. G., Coronella, C. J., Yan, W., Reza, M. T., Vasquez, V. R. *Bioresour. Technol.* **2011**, *102*, 6192.
41. Liu, Z., Balasubramanian, R. *Appl. Energy* **2014**, *114*, 857.
42. Zhao, P., Shen, Y., Ge, S., Chen, Z., Yoshikawa, K. *Appl. Energy* **2014**, *131*, 345.
43. Yan, W., Acharjee, T. C., Coronella, C. J., Vásquez, V. R. *Environ. Prog. Sustain. Energy* **2009**, *28*, 435.
44. Stemann, J., Erlach, B., Ziegler, F. *Waste Biomass Valorization* **2013**, *4*, 441.
45. Wirth, B., Mumme, J. *Appl. Bioenergy* **2014**, *1*.
46. Yu, S.-H., Cui, X., Li, L. L., Li, K., Yu, B., Antonietti, M., Cölfen, H. *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 1636.
47. Titirici, M.-M., Thomas, A., Antonietti, M. *Adv. Funct. Mater.* **2007**, *17*, 1010.
48. Zhao, L., Baccile, N., Gross, S., Zhang, Y., Wei, W., Sun, Y., Antonietti, M., Titirici, M.-M. *Carbon* **2010**, *48*, 3778.
49. White, R. J., Antonietti, M., Titirici, M.-M. *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 8645.
50. Reza, M. T., Lynam, J. G., Vasquez, V. R., Coronella, C. J. *Environ. Prog. Sustain. Energy* **2012**, *31*, 225.
51. Roman, S., Nabais, J. V., Ledesma, B., González, J. F., Laginhas, C., Titirici, M. M. *Microporous Mesoporous Mater.* **2013**, *165*, 127.
52. Sevilla, M., Fuertes, A. B., Mokaya, R. *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 1400.
53. Zhao, L., Fan, L.-Z., Zhou, M.-Q., Guan, H., Qiao, S., Antonietti, M., Titirici, M.-M. *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 5202.
54. Demir-Cakan, R., Hu, Y.-S., Antonietti, M., Maier, J., Titirici, M.-M. *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 1227.
55. Kubo, S., Tan, I., White, R. J., Antonietti, M., Titirici, M.-M. *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 6590.
56. Fischer, Z., Bienkowski, P. *Environ. Monit. Assess.* **1999**, *58*, 349.
57. Sadaka, S., Negi, S. *Environ. Prog. Sustain. Energy* **2009**, *28*, 427.
58. Sevilla, M., Maciá-Agulló, J. A., Fuertes, A. B. *Biomass Bioenergy* **2011**, *35*, 3152.
59. Verheyen, V., Rathbone, R., Jagtoyen, M., Derbyshire, F. *Carbon* **1995**, *33*, 763.
60. Gergova, K., Eser, S. *Carbon* **1996**, *34*, 879.
61. Yu, L., Falco, C., Weber, J., White, R. J., Howe, J. Y., Titirici, M.-M. *Langmuir* **2012**, *28*, 12373.



62. Joo, J. B., Kim, Y. J., Kim, W., Kim, P., Yi, J. *Catal. Commun.* **2008**, *10*, 267.
63. Falco, C., Marco-Lozar, J. P., Salinas-Torres, D., Morallón, E., Cazorla-Amorós, D., Titirici, M.-M., Lozano-Castelló, D. *Carbon* **2013**, *62*, 346.
64. Islam, M. A., Tan, I. A. W., Benhouria, A., Asif, M., Hameed, B. H. *Chem. Eng. J.* **2015**, *270*, 187.
65. Ehrburger, P., Addoun, A., Addoun, F., Donnet, J.-B. *Fuel* **1986**, *65*, 1447.
66. Hao, W., Björkman, E., Lilliestråle, M., Hedin, N. *Appl. Energy* **2013**, *112*, 526.
67. Teng, H., Lin, H. *AIChE J.* **1998**, *44*, 1170.
68. Bansal, R. C., Donnet, J.-B., Stoeckli, F. *Active carbon* M. Dekker, 1988.
69. Lima, I. M., Marshall, W. E. *Bioresour. Technol.* **2005**, *96*, 699.
70. Romero-Anaya, A. J., Ouzzine, M., Lillo-Ródenas, M. A., Linares-Solano, A. *Carbon* **2014**, *68*, 296.
71. Mohan, D., Sarswat, A., Ok, Y. S., Pittman, C. U. *Bioresour. Technol.* **2014**, *160*, 191.
72. Mochidzuki, K., Sato, N., Sakoda, A. *Adsorption* **2005**, *11*, 669.
73. Namasivayam, C., Kavitha, D. *Dyes Pigments* **2002**, *54*, 47.
74. Budinova, T., Savova, D., Tsyntsarski, B., Ania, C. O., Cabal, B., Parra, J. B., Petrov, N. *Appl. Surf. Sci.* **2009**, *255*, 4650.
75. Pellerá, F.-M., Giannis, A., Kalderis, D., Anastasiadou, K., Stegmann, R., Wang, J.-Y., Gidarakos, E. *J. Environ. Manage.* **2012**, *96*, 35.
76. Liu, Z., Zhang, F.-S., Wu, J. *Fuel* **2010**, *89*, 510.
77. Sevilla, M., Fuertes, A. B. *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 1765.
78. Titirici, M.-M., Thomas, A., Antonietti, M. *New J. Chem.* **2007**, *31*, 787.
79. Hu, B., Yu, S.-H., Wang, K., Liu, L., Xu, X.-W. *Dalton Trans.* **2008**, 5414.
80. Makowski, P., Cakan, R. D., Antonietti, M., Goettmann, F., Titirici, M.-M. *Chem. Commun.* **2008**, 999.
81. Zhao, L., Chen, X., Wang, X., Zhang, Y., Wei, W., Sun, Y., Antonietti, M., Titirici, M.-M. *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 3317.
82. Cakan, R., Titirici, M.-M., Antonietti, M., Cui, G., Maier, J., Hu, Y.-S. *Chem. Commun.* **2008**, 3759.
83. Murugan, A. V., Muraliganth, T., Manthiram, A. *J. Electrochem. Soc.* **2009**, *156*, A79.
84. Tremel, A., Stemann, J., Herrmann, M., Erlach, B., Spliethoff, H. *Fuel* **2012**, *102*, 396.
85. Erlach, B., Harder, B., Tsatsaronis, G. *Energy* **2012**, *45*, 329.

86. Cao, X., Ma, L., Gao, B., Harris, W. *Environ. Sci. Technol.* **2009**, *43*, 3285.
87. Cao, X., Harris, W. *Bioresour. Technol.* **2010**, *101*, 5222.
88. Gokee, C., Guneyusu, S., Aydin, S., Arayici, S. *Open Env. Pollut Toxicol J* **2009**, *1*, 43.