

Lappeenrannan teknillinen yliopisto

School of Energy Systems

Energiatekniikan koulutusohjelma

BH10A0202 Energiatekniikan kandidaatintyö

Metanointireaktorin lämmönhallinta

Heat control of methanation reactor

Työn tarkastaja: Tero Tynjälä

Työn ohjaaja: Eero Inkeri

Lappeenranta 08.05.2018

Konsta Munne

## **TIIVISTELMÄ**

Opiskelijan nimi: Konsta Munne

Opinnäytteen nimi: Metanointireaktorin lämmönhallinta

School of Energy Systems

Energiatekniikan koulutusohjelma

Opinnäytetyön ohjaaja: Eero Inkeri

Kandidaatintyö 2018

36 sivua, 4 kuvaa, 2 taulukkoa ja 0 liitettä

Hakusanat: Power-to-Gas (P2G), metanointi, elektrolyysi, metanointireaktori

Power-to-Gas (P2G) -konseptissa sähköenergiaa varastoidaan kaasun, vedyn tai metaanin kemialliseksi energiaksi. Metanointireaktiossa vety- ja hiilidioksidikaasut reagoivat metaaniksi ja vedeksi. Reaktio on voimakkaasti eksoterminen eli lämpöä vapauttava, joten metanointireaktorin lämmönpoisto on suunniteltava tarkasti, jotta metaanintuotanto ei heikkene tai pahimmassa tapauksessa lakkaa katalyytin tuhoutuessa.

Tämän työn tavoitteena oli selvittää kirjallisuuslähteiden avulla, miten metanointireaktorissa vapautuvaa lämpöä voidaan hallita ja hyödyntää eri reaktorikonsepteilla. Työssä käydään läpi tärkeimmät elektrolyysiteknologiat, ja käsitellään niiden soveltuvuutta osana P2G-prosessia. Lisäksi esitetään kirjallisuudesta löytyviä arvioita eri P2G-toteutustapojen hyötysuhteille. Työstä on rajattu pois biologiseen metanointiin perustuvat reaktorityypit, eikä työssä käydä tarkemmin läpi metanoinnissa tarvittavan hiilidioksidin hankintaa ja käsittelyä.

Työn tuloksena havaittiin, että jokaisella reaktorityypillä on omat käyttöä rajoittavat haasteensa. Liete- ja leijupetireaktoreilla voidaan tehokkaasti hallita vapautuvaa lämpöä, mutta niiden skaalaus suuren kokoluokan laitoksille on yhä kesken. Kiinteäpetireaktorit taas vaativat useamman yhdistetyn reaktorin heikon lämmönsiirron vuoksi. Metanoinnissa vapautuvalla lämmöllä voidaan tuottaa höyryä turbiinille tai teollisuuden prosesseihin, lisäksi lämpöä voidaan hyödyntää osana P2G-prosessia elektrolyysissä ja hiilidioksidin talteenotossa hyötysuhteen parantamiseksi.

# SISÄLLYSLUETTELO

Tiivistelmä

Sisällysluettelo

Tiivistelmä	2
Sisällysluettelo	3
Symboli- ja lyhenneluettelo	4
<b>1 Johdanto</b>	<b>5</b>
<b>2 Power-to-gas -toteutustavat</b>	<b>7</b>
2.1 Prosessiketjujen hyötysuhteet.....	7
2.2 Vety lopputuotteena .....	9
2.3 Synteettinen maakaasu lopputuotteena .....	11
<b>3 Veden elektrolyysi</b>	<b>13</b>
3.1 Elektrolyysin perusteet .....	13
3.2 Alkalinen elektrolyysi AEL.....	15
3.3 Polymeerielektrolyysi PEMEC .....	17
3.4 Korkean lämpötilan elektrolyysi SOEC .....	19
<b>4 Katalyyttinen metanointi</b>	<b>21</b>
<b>5 Metanointireaktorin lämmönhallinta</b>	<b>23</b>
5.1 Kiinteäpetireaktori.....	25
5.2 Leijupetireaktori .....	27
5.3 Lietereaktori .....	28
5.4 Reaktorityyppien vertailu .....	30
<b>6 Johtopäätökset</b>	<b>33</b>
Lähdeluettelo	35

## SYMBOLI- JA LYHENNELUETTELO

### Roomalaiset aakkoset

$G$	Gibbsin moolienergia	kJ/mol
$H$	moolientalpia	kJ/mol
$S$	moolientropia	kJ/mol K
$T$	lämpötila	°C, K

### Kreikkalaiset aakkoset

$\Delta H$	molaarinen reaktioentalpia	kJ/mol
------------	----------------------------	--------

### Alaindeksit

298	reaktioentalpian referenssilämpötila kelvineissä
-----	--

### Lyhenteet

AEL	Alkaline Electrolysis. Alkalinen elektrolyysi.
CHP	Combined Heat and Power. Lämmön ja sähkön yhteistuotanto.
PEMEC	Polymer Electrolyte Membrane Electrolysis. Polymeerielektrolyysi.
P2G	Power-To-Gas. Konsepti, jossa sähköenergiaa muutetaan kaasuksi, ja mahdollisesti takaisin sähköenergiaksi.
SNG	Synthetic Natural Gas. Synteettinen maakaasu eli metaani.
SOEC	Solid Oxide Electrolyte Electrolysis. Korkean lämpötilan elektrolyysi.
TREMP	Topsøe's Recycle Energy efficient Methanation Process. Yksi kiinteäpetimetanoinnin käytännön sovelluksista.

## 1 JOHDANTO

Uusiutuvan sähköntuotannon osuus kokonaissähköntuotannosta on kasvussa, mikä asettaa haasteita sähköntuotannon ja -kulutuksen välisen tasapainon ylläpitämiseksi. Tulevaisuudessa älykkäät sähköverkot mahdollistavat myös kulutuksen säätämisen, mutta tuuli- ja aurinkosähkön tuotannon lisääntyessä on välttämätöntä kehittää myös sähkön varastointimenetelmiä. (Lehner et al. 2014, 8–10.)

Sähköenergian pitkäaikaiseen varastointiin soveltuva, kehittyvä teknologia on niin sanottu Power-To-Gas (P2G) -konsepti, jossa sähköenergiaa hyödyntämällä tuotetaan polttoaineeksi soveltuvaa kaasua, kuten vetyä tai metaania. Prosessin aluksi vesimolekyylit hajotetaan vety- ja happikaasuiksi sähköenergian avulla elektrolyysissä. Elektrolyysissä tuotettu vety voidaan muuntaa takaisin sähkö- ja lämpöenergiaksi polttokennoilla ja siten käyttää vetyä myös liikennepolttoaineena. Vetyä tarvitaan myös useissa teollisuuden prosesseissa, erityisesti kemian-, ja metallurgiateollisuuden aloilla. (Lehner et al. 2014, 7.)

Vety voidaan vaihtoehtoisesti jatkojalostaa metaaniksi, niin sanotusti synteettiseksi maakaasuksi metanointireaktorissa. Metanointireaktiossa tuotettu synteettinen maakaasu on fyysisiltä ja kemiallisilta ominaisuuksiltaan hyvin lähellä maakaasua, joten sitä voidaan varastoida ja hyödyntää jo olemassa olevan, laajan kaasuinfraktuurin avulla niin lämmitykseen, sähköntuotantoon kuin lukuisiin teollisuuden prosesseihin. Erityisen oleellista metanointireaktorin toiminnan kannalta on metanoinnissa vapautuvan suuren lämpömäärän ja sitä kautta reaktorin lämpötilan hallinta, niin reaktorin kestävyuden kuin prosessin hyötysuhteen kannalta. (Lehner et al. 2014, 8.)

Tämän työn tavoitteena on selvittää, kuinka metanointireaktorissa vapautuvaa lämpöä voidaan hallita ja hyödyntää, niin että P2G-prosessin hyötysuhde saadaan optimoitua hallitusti vaarantamatta reaktorin toimintaa. Työssä selvitetään myös eri elektrolyysiteknologioiden välisiä eroja niin hyötysuhteen kuin toteutettavuuden kannalta. Lisäksi tuodaan ilmi erilaisille P2G-toteutustavoille ominaisia toiminta-arvoja ja kokonaishyötysuhteita. Metanoinnissa tarvittavan hiilidioksidin talteenottoa ei käydä

tarkemmin lävitse. Työssä ei myöskään käsitellä biologista metanointia, vaan keskitytään katalyyttiseen metanointiin.

Työn ensimmäisessä osassa käydään läpi erilaisia P2G-toteutustapoja ja niiden eroavaisuuksia sekä tarkastellaan vedyn ja metaanin ominaisuuksia prosessin lopputuotteina. Seuraavaksi selvitetään elektrolyysin toteuttamiseen olemassa olevia teknologioita ja niihin liittyviä etuja ja ongelmia. Metanointireaktorin lämmönhallintaan kuuluu taustatietona katalyyttisen metanoinnin perusteet, minkä jälkeen käydään läpi eri reaktorimalleja ja sovelluksia, joilla metanointireaktorin lämpöä voidaan hyödyntää. Lopuksi pohditaan saatujen tietojen perusteella mitkä tekijät ovat tärkeimpiä P2G-prosessin ja metanoinnin hyötysuhdetta ja käyttöä optimoidessa.

## **2 POWER-TO-GAS -TOTEUTUSTAVAT**

Sähköenergian varastointi kaasumaiseen polttoaineeseen voidaan jaotella lopputuotteen ja loppukäytön perusteella eri prosessiketjuihin. Toteutustavan valintaan vaikuttavat muun muassa kokonaishyötysuhde ja hinta, saatavilla olevat prosessiraaka-aineet, haluttu lopputuote ja käyttökohde. Power-To-Gas -laitoksen käyttökohteet voivat vaihdella paikallisen uusiutuvan sähköntuotannon ylijäämäenergian varastoimisesta sähköverkon tasapainottamiseen tai toimimiseen yhteistyössä ja osana teollisuuslaitoksia. (Lehner et al. 2014, 8–11.)

P2G-laitosten koko vaihtelee suuresti käyttökohteen, lopputuotteen ja muiden reunaehtojen perusteella sadoista kilowateista satoihin megawatteihin (Lehner et al. 2014, 11). P2G-laitoksesta ei olekaan olemassa yhtä kaiken kattavaa mallia, koska esimerkiksi vedyntuotantoon valmistettu laitos ei tarvitse metanointireaktoria, joka taas on olennainen osa laitosta, joka tuottaa synteettistä maakaasua. Maailmassa on moniin eri tarkoituksiin suunnitteilla olevia ja jo valmistuneita P2G-projekteja, joista valtaosa on toteutettu Euroopassa johtuen Euroopan Komission ja jäsenvaltioiden vahvasta poliittisesta tuesta projekteille. (Vartiainen 2016, 72.)

### **2.1 Prosessiketjujen hyötysuhteet**

P2G-toteutustavat voidaan jakaa alla olevan taulukon mukaisesti eri prosessiketjuihin tuotetun kaasun ja sen loppukäytön perusteella. Ensimmäinen vaihtoehto on tuottaa sähköllä kaasua, vetyä tai metaania, varastoitavaksi, maakaasuverkkoon tai teollisuuden prosesseihin. Toisena vaihtoehtona on hyödyntää tuotettu kaasu uudestaan sähköntuotannossa, ja kolmantena käyttää kaasua polttoaineena yhdistetyssä lämmön- ja sähköntuotannossa (CHP, Combined Heat and Power). (Sternner 2011, 18.) Taulukossa 2.1 on esitetty eri prosessikombinaatioiden hyötysuhteita.

**Taulukko 2.1:** P2G-prosessiketjujen hyötysuhteita eri reunaehdoilla (Sterner et al. 2011, 18).

<b>Polku</b>	<b>Hyötysuhde [%]</b>	<b>Reunaehdot</b>
<b>Sähköstä kaasua</b>		
Sähkö → Vety	54 – 72	Sisältävät kaasun paineennoston 200 bariin maanalaista varastointia varten.
Sähkö → Metaani (SNG)	49 – 64	
Sähkö → Vety	57 – 73	Paineennosto 80 bariin kaasuverkkoon syöttämistä varten.
Sähkö → Metaani	50 – 64	
Sähkö → Vety	64 – 77	Ei paineennostoa.
Sähkö → Metaani	51 – 65	
<b>Sähköstä kaasua, jota käytetään sähköntuotantoon</b>		
Sähkö → Vety → Sähkö	34 – 44	Paineennosto 80 bariin, konversio sähköksi 60 % hyötysuhteella.
Sähkö → Metaani → Sähkö	30 – 38	
<b>Sähköstä kaasua, jota käytetään CHP-laitoksen polttoaineena</b>		
Sähkö → Vety → CHP	48 – 62	Paineennosto 80 bariin, CHP-tuotanto 85 % energiahyötysuhteella (40 % sähköä, 45 % lämpöä).
Sähkö → Metaani → CHP	43 – 54	



Taulukosta 2.1 nähdään, että yksittäisten prosessiketjujen hyötysuhteet voivat vaihdella eri laitoksilla merkittävästi riippuen osaprosessien, elektrolyysin ja metanoinnin hyötysuhteista, painetasosta sekä loppukäytöstä ja sen hyötysuhteesta. Osaprosessien hyötysuhteiden optimointia käsitellään tarkemmin niille varatuissa luvuissa.

Prosessiketjun pituus vaikuttaa olennaisesti laitoksen kokonaishyötysuhteeseen, sillä osaprosesseissa tapahtuvat energiahäviöt vähentävät hyödynnettävissä olevan energian määrää. Metaanin vetyä pienemmät hyötysuhteet johtuvat metanointireaktorin häviöistä sekä metanointiin tarvittavan hiilidioksidin hankkimiseen kuluvasta energiasta. Tuotetun kaasun haluttu painetaso vaikuttaa prosessin hyötysuhteeseen siten, että korkeampi paine alentaa hyötysuhdetta vaatiessaan enemmän puristustyötä kompressorilta. (Lehner et al. 2014, 8–11.)

Toteutustavassa, jossa tuotetusta kaasusta tehdään taas sähköä, on käyttökelpoinen esimerkiksi alueilla, jossa uusiutuvia energianlähteitä ei ole saatavilla, mutta joilla on yhteys kaasuverkkoon. Tämän toteutustavan hyötysuhde on kuitenkin matalin kaikista vaihtoehdoista, kuten taulukosta 2.1 nähdään. Taloudelliselta näkökannalta ratkaisu voi kuitenkin olla toimiva silloin, kun kaasua tehdään sähkön hinnan ollessa matalalla ja kaasusta tuotetaan taas sähköä sähkön hinnan ollessa korkealla. (Lehner et al. 2014, 10.)

## **2.2 Vety lopputuotteena**

Vetyä esiintyy pieniä määriä ilmakehässä sen kaasumaisessa muodossa  $H_2$ , mutta teollisessa mittakaavassa sen käyttö vaatii vedyn tuottamista esimerkiksi maakaasusta tai vedestä. Vety onkin tästä syystä energiankantaja, eikä varsinainen energianlähde, kuten maakaasu. Teknisen toteutuksen kannalta on tärkeää ottaa huomioon polttoaineen alempi lämpöarvo sen tilavuuteen suhteutettuna, mikä vaikuttaa suoraan polttoaineen kykyyn varastoida energiaa tilavuutta kohden. Vedyn alempi lämpöarvo suhteutettuna sen tilavuuteen on  $11 \text{ MJ/Nm}^3$ , kun maakaasulla ( $36 \text{ MJ/Nm}^3$ ) vastaava arvo on yli kolme kertaa suurempi. (Vartiainen 2016, 14.)

Vedyntuotannolla on taulukon 2.1 mukaisesti korkein hyötysuhde P2G-toteutustavoista, koska sen prosessiketju koostuu vain elektrolyysistä ja mahdollisesta paineennostosta säilömistä tai kaasuputkeen syöttämistä varten. Veden elektrolyysi on hyvin tunnettu teknologia ja se on hioutunut edelleen polttokennojen kehityksen rinnalla (Götz et al. 2016, 1372). Vety onkin hyvänä energiankantajana ja toteutustavan korkean hyötysuhteen takia yleisin lopputuote P2G-projekteissa (Vartiainen 2016, 71).

Vetyä voidaan hyödyntää sähköntuotannossa kaasuturbiinien ja -moottorien polttoaineena sekä liikennepolttoaineena vetyautoissa. Vety soveltuu myös polttoaineeksi CHP-laitoksiin, jolloin tuotettu lämpö voidaan hyödyntää esimerkiksi kaukolämpönä tai läheisillä voimalaitoksilla. Kemianteollisuus on suurin vedyn kuluttaja, jossa vetyä käytetään raaka-aineena esimerkiksi metanolin ja ammoniakkin valmistuksessa. (Vartiainen 2016, 14.)



Vedyn palaessa hapen  $\text{O}_2$  kanssa syntyy palamistuotteena vesihöyryä  $\text{H}_2\text{O}$ . Vetyä poltetaan kaasumoottoreissa pääasiassa kaasuseoksessa maakaasun kanssa, mutta myös vedyn puhdas polttaminen on mahdollista. Ilman kanssa poltettaessa vedyn palamisessa syntyy pieniä määriä typen oksideja riippuen palamisolosuhteista. Vetyä voidaankin pitää hiilettömänä ja vähäpäästöisenä polttoaineena, kun sitä poltetaan kaasumoottorissa. (Vartiainen 2016, 71.)

Vety varastoidaan usein korkeapaineisiin kaasusylintereihin, joiden paine P2G-projekteissa voi vaihdella muutamista baareista noin tuhanteen baariin asti. Vedyn paineistaminen lisää sen energiatihelyttä, mutta toisaalta pienentää prosessin kokonaishyötysuhdetta paineistamisen vaatiman energian muodossa. (Vartiainen 2016, 15.)

Vedyn käyttöä itsessään lopputuotteena hankaloittaa sen kuljetusinfrastruktuurin kehittyvätön tila maakaasuun verrattuna. Siksi elektrolyysissä tuotettu vety syötetään useissa P2G-projekteissa maakaasuputkeen sekoitusaseman kautta, jolloin on otettava

huomioon useita toimintaa rajoittavia säädöksiä ja ohjearvoja. Vedyn lisääntynyt osuus putkessa kulkevasta maakaasusta alentaa maakaasuseoksen lämpöarvoa tilavuusyksikköä kohden, jolloin saman energiamäärän kuljettamiseen tarvitaan suurempi tilavuusvirta, mikä lisää putkiston painehäviöitä ja lisää kompressorien kuluttamaa tehoa. (Lehner et al. 2014, 10 ja 15–16.)

Vedyn suurin sallittu osuus maakaasusta riippuu maakaasun loppukäyttökohteista; jos maakaasuputki on liitetty maakaasun tankkausasemaan, on vedyn osuus pidettävä alle kahdessa tilavuusprosentissa. Jos maakaasuputkeen ei ole liitetty tankkausasemaa, kaasuturbiinia tai -moottoria, voi vedyn tilavuusosuus olla maksimissaan kymmenen prosenttia maakaasusta. Ylläolevien suuntaa antavien rajojen lisäksi on olemassa maakohtaisia säädöksiä ja rajoituksia, jotka on otettava huomioon, kun vetyä lisätään maakaasuputkeen. (Lehner et al. 2014, 16.)

### **2.3 Synteettinen maakaasu lopputuotteena**

Synteettinen maakaasu SNG (Synthetic Natural Gas) eli metaani  $\text{CH}_4$  on toinen merkittävä P2G-laitoksen mahdollinen lopputuote. Maakaasu koostuu pääosin metaanista, mutta sen osuus vaihtelee tuotantolähteittäin ja maittain. (Lehner et al. 2014, 8.) Esimerkiksi Suomessa metaanin osuus maakaasusta on noin 98 % (Maakaasukäsikirja 2014, 6). Metaani tuotetaan metanointireaktorissa, jossa hiilidioksidi ja elektrolyysistä saatu vety reagoivat tuottaen metaania ja lämpöä (Lehner et al. 2014, 8).

Korkean metaanipitoisuuden takia maakaasun ja synteettisen maakaasun ominaisuudet ovat hyvin lähellä toisiaan, joten SNG soveltuu niin syötettäväksi maakaasuverkkoon kuin käytettäväksi kaikissa maakaasun lukuisissa loppukäyttökohteissa, kuten kotitalouksissa tai lämmön- ja sähköntuotannossa. SNG yhdistääkin kaasu- ja sähköverkot toisiinsa niin, että energiamuodon muuntaminen molempiin suuntiin on mahdollista. (Lehner et al. 2014, 8–9.)

SNG:n etuna lopputuotteena on myös jo olemassa olevan maakaasuinfrastruktuurin laajuus ja siten vähäinen tarve uusille investoinneille varastoinnin, kuljetuksen ja

polttoaineen hyödyntämisen osalta P2G-projekteissa. Euroopassa on suuri maakaasun varastointipotentiaali maanalaisten varastoiden muodossa, arviolta jopa 1000 TWh. (Lehner et al. 2014, 8–9.) Tämä mahdollistaisi laajamittaisen uusiutuvan energian varastoimisen kaasumaisessa muodossa pitkäksi aikaa. Vertailun vuoksi vuonna 2012 koko maailman tuuli- ja aurinkovoimalla tuotetun sähkön määrä oli noin 639 TWh (Observ'ER 2013, 6).

Merkittävä erona vetyä tuottavaan laitokseen on metanointireaktori, joka tarvitsee vedyn lisäksi hiilidioksidia metaanin tuottamiseen. Metanointitavat voidaan jakaa katalyyttiseen metanointiin ja biometanointiin, joista tässä työssä keskitytään katalyyttiseen metanointiin. Metanointireaktorin hyötysuhde vaikuttaa olennaisesti koko prosessin hyötysuhteeseen ja kannattavuuteen. Metaania valmistavilla P2G-prosesseilla on vetyprosesseja pienempi hyötysuhde, mutta sitä voidaan parantaa metanointireaktion optimoimisen lisäksi hyödyntämällä metanoinnissa syntyvää lämpöenergiaa esimerkiksi hiilidioksidin erotuksessa. (Lehner et al. 2014, 10–12.)

### 3 VEDEN ELEKTROLYYSI

Jokaisessa P2G-laitoksessa hyödynnetään veden elektrolyysiä linkkinä sähköisen ja kemiallisen energian välillä, oli lopputuotteena sitten vety tai synteettinen maakaasu. Vaikka veden elektrolyysi on jo vakiintunut teknologia, niin sitä kehitetään edelleen P2G-prosesseille ominaisiin toimintaolosuhteisiin. P2G-prosessien tärkeimmät elektrolyysilaitteille asettamat vaatimukset ovat suuri tuotantokapasiteetti, laaja toiminta-alue vaihtelevilla kuormilla niin että hyötysuhde ja kaasun laatu pysyvät tyydyttävällä tasolla, kompakti koko ja alhaiset kustannukset. (Lehner et al. 2014, 20.)

#### 3.1 Elektrolyysin perusteet

Veden elektrolyysi tuottaa happi- ja vetykaasuja, ja sen prosessi voidaan jakaa kahteen eri vaiheeseen. Prosessi saa alkunsa, kun elektrodien, katodin ja anodin, välille johdetaan sähkövirtaa (Lehner et al. 2014, 25). Negatiivisesti varautuneella katodilla tapahtuu veden pelkistymisreaktio, ja positiivisesti varautuneella anodilla puolestaan hapettumisreaktio. Teknologiasta riippuen varauksenkantaja voi olla  $\text{OH}^-$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$  tai  $\text{O}^{2-}$ . Varaukset kulkeutuvat katodilta anodille elektrolyytin eli sähköä johtavan aineen mukana. (Götz et al. 2016, 1372.)



Yhtälö (2) kuvaa veden elektrolyysin kokonaisreaktiota, jossa vesi hajoaa alkuaineikseen, hapeksi ja vedyksi elektrolyysikennoon tuodun sähköenergian seurauksena. Kokonaisreaktio on sama elektrolyysiteknologiasta riippumatta. Yhtälö (3) on katodilla tapahtuva pelkistymisreaktio, ja yhtälö (4) anodin hapettumisreaktio, kun varauksenkantajana toimii oksidi-ioni  $\text{O}^{2-}$ . (Götz et al. 2016, 1372.)

Veden elektrolyysi on endoterminen reaktio, ja sen ylläpitoon tarvitaan sähköisen energian lisäksi lämpöenergiaa. Elektrolyysilaitteistoon syötetty jännite tuottaa lämpöä, ja kokonaisreaktion lämpövirran suunta riippuu laitteistoon syötetyn jännitteen suuruudesta. Lämpövirta voi jännitteestä riippuen olla nolla, ympäristöstä laitteistoon, tai laitteistosta ympäristöön. Viimeisessä tapauksessa laitteistoon syötetty jännite tuottaa enemmän lämpöä kuin elektrolyysi vaatii, jolloin laitteistoa on viilennettävä sen toimintakyvyn ylläpitämiseksi. (Wendt 1990, 3–4.) Yhtälö (5) kuvaa elektrolyysiin tarvittavan kokonaisenergian määrää.

$$\Delta H(T) = \Delta G(T) + T\Delta S(T) \quad (5)$$

jossa

$\Delta H(T)$  on moolientalpian muutos, mikä kuvaa elektrolyysiin tarvittavan kokonaisenergian määrää [kJ/mol]

$\Delta G(T)$  on Gibbsin moolienergian muutos, mikä kuvaa elektrolyysiin tarvittavan sähköenergian määrää [kJ/mol]

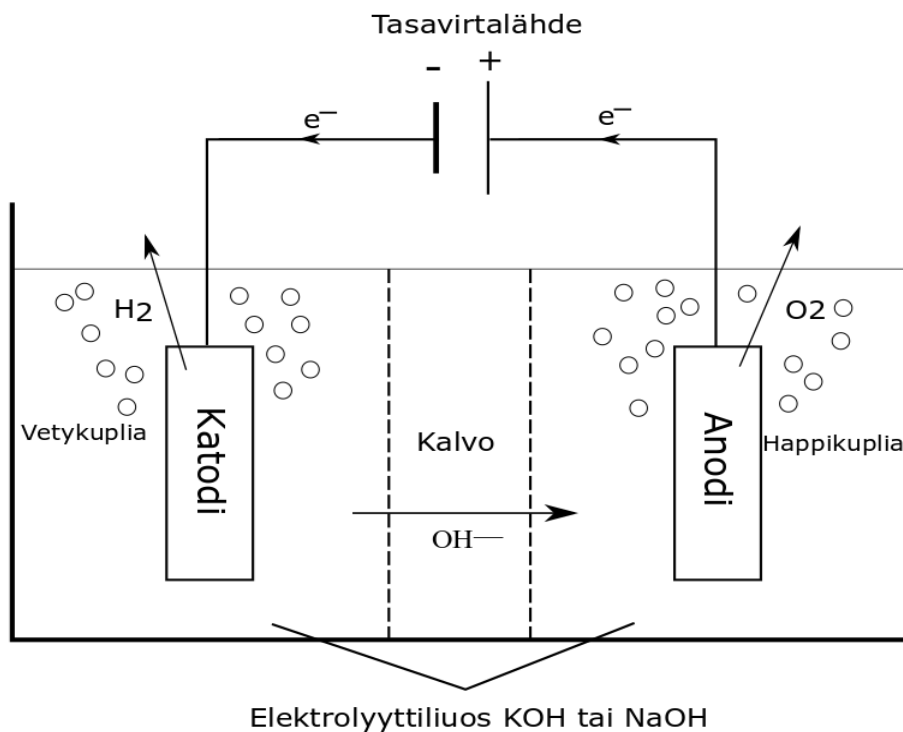
$T\Delta S(T)$  on elektrolyysireaktion vaatima lämpöenergia moolia kohti [kJ/mol]

Elektrolyysin ylläpitoon tarvittavan sähköisen ja lämpöenergian, ja siten myös kokonaisenergian määrä ovat yhtälön (5) mukaisesti lämpötilan funktioita. Tarvittavan sähköisen energian määrä pienenee merkittävästi lämpötilan noustessa, kun taas lämpöenergian määrä kasvaa. Paineen kasvaessa Gibbsin energian muutos ja näin tarvittavan sähköenergian määrä kasvaa hieman. (Wendt 1990, 3–4.) Puhtaasti termodynaamiselta kannalta elektrolyysille parhaat olosuhteet olisivatkin korkea lämpötila ja matala paine, mutta usein joudutaan käyttämään korkeampia paineita veden höyrystymisen estämiseksi, jonka lisäksi korkeammalla paineella on positiivinen vaikutus muun muassa paineistetun vedyntuotannon kustannuksiin (Lehner et al. 2014, 22).

Veden elektrolyysitekniikat voidaan jakaa kolmeen tapaukseen, jotka ovat veden alkalinen elektrolyysi AEL (Alkaline Electrolysis), polymeerielektrolyysi PEMEC (Polymer Electrolyte Membrane Electrolysis) ja kehitteillä oleva korkean lämpötilan elektrolyysi SOEC (Solid Oxide Electrolyte Electrolysis). Seuraavaksi käydään tarkemmin läpi edellä mainittujen elektrolyysitekniikoiden ominaisuuksia osana P2G-prosesseja. (Lehner et al. 2014, 19.)

### 3.2 Alkalinen elektrolyysi AEL

Alkalinen elektrolyysi on P2G-käyttöön soveltuvista tekniikoista kehittynein. Kaupallisesti saatavilla olevien kennojen vedyn tuotantokapasiteetti vaihtelee välillä 1 – 760 m<sup>3</sup> H<sub>2</sub>/h. Suurempien laitosten tuotantokapasiteetti on vielä merkittävästi suurempi, koska ne koostuvat useista elektrolyysikennosysteemeistä. Tuotetun vedyn puhtaus on korkea, yleisesti yli 99,5 %. (Lehner et al. 2014, 26.) Kuvassa 3.1 on selvennetty alkalisen elektrolyysikennon toimintaperiaatetta.



**Kuva 3.1:** Alkalisen elektrolyysikennon toimintaperiaate (Wendt 1990, 138).

AEL:ssä elektrolyyttinä käytetään alkalista vesiliuosta, jossa veteen liuennut emäs on kaliumhydroksidia (KOH) tai natriumhydroksidia (NaOH). Elektrodit, katodi ja anodi on upotettu vesiliuokseen, ja niiden välillä on varauksenkantajia eli OH-ioneja läpäisevä kalvo, jonka tarkoitus on pitää elektrodeilla lopputuotteina syntyvät happi- ja vetykaasut erossa toisistaan. (Götz et al. 2016, 1372.)

Kaliumhydroksidia käytetään natriumhydroksidia useammin elektrolyyttinä johtuen sen suuremmasta sähkönjohtavuudesta, eli kyvystä kuljettaa varauksenkantajia katodilta anodille. Elektrodien materiaali on usein nikkeliä tai nikkelillä päällystettyä terästä. Anodin ja katodin välillä olevan kalvon on taattava vety- ja happikaasujen pysyminen erillään sekä päästettävä tarpeeksi suuri määrä varauksenkantajia lävitseen, aiheuttamalla kuitenkin samalla mahdollisimman vähän ylimääräistä vastusta eli jännitehäviötä kalvon yli. Aiemmin kalvomateriaalina käytettiin pääasiassa asbestia, mutta sen terveyshaittojen sekä korroosio-ongelmien takia se on korvattu muilla materiaaleilla, kuten komposiiteilla ja polyfenyleenisulfideilla. (Lehner et al. 2014, 26–27.)

Alkalisessa elektrolyysikennossa toimintalämpötila on suurimmassa osassa sovelluksia välillä 40 – 90 °C. Kennoja voidaan käyttää vedyntuotannossa ympäristön paineessa tai sitä korkeammassa paineessa, noin 30 bariin asti. Korkeammassa paineessa hyötysuhde ja tuotetun vedyn laatu ovat alhaisempia kuin ympäristön paineessa, mutta hyötysuhteen alenemisesta johtuva lisäenergian tarve on pienempi kuin jos ympäristön paineessa valmistetun vedyn paine nostettaisiin kompressorilla halutulle tasolle. AEL:ssä käytetyt vesiliuokset ovat vahvasti emäksisiä eli korrosoivia, mikä johtaa elektrolyysikennojen korkeisiin ylläpitokustannuksiin. (Götz et al. 2016, 1372–1373.)

AEL-teknologian kokonaishyötysuhde vaihtelee merkittävästi riippuen monista tekijöistä, kuten systeemin koosta ja halutusta vedyn puhtaustasosta ja aiemmin mainitusta painetaso valinnasta. Vedyn ylempään lämpöarvoon suhteutettuna hyötysuhteet ovat konventionaalisilla elektrolyysikennoilla tyypillisesti välillä 60 – 80 %. Konventionaaliset AEL-kennot pystyvät toimimaan noin 20 – 150 % alueella nimellisestä

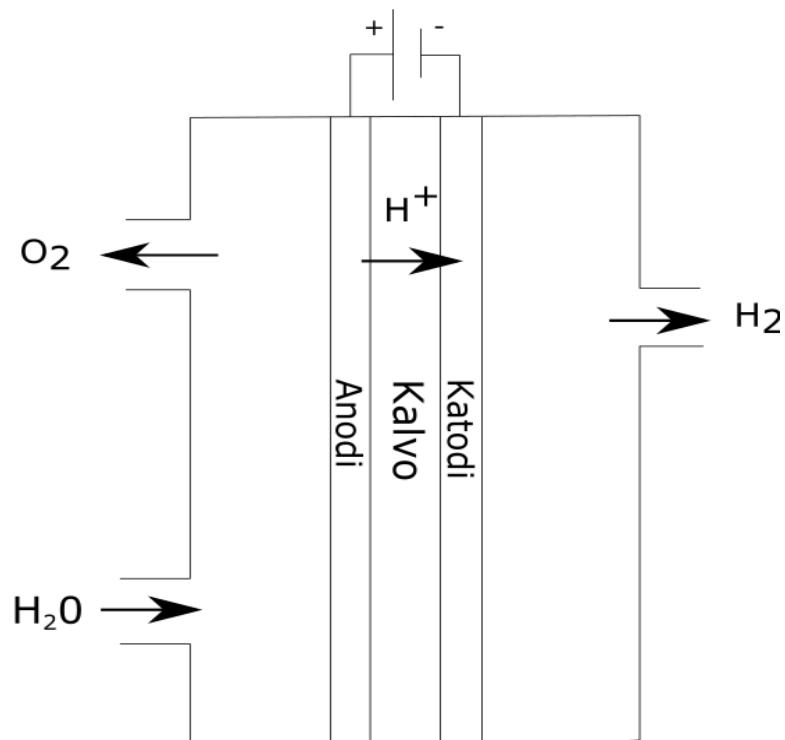


vedyntuottokapasiteetistaan, mutta pienillä osakuormilla järjestelmän tuottaman vedyn laatu ja prosessin hyötysuhde laskevat huomattavasti. (Lehner et al. 2014, 26–28.)

P2G-järjestelmälle on tärkeää, että elektrolyysikemmo pystyy toimimaan laajalla vedyntuottoskaalalla, koska saatavissa olevan sähköenergian määrä voi vaihdella suuresti. Uusilla, P2G-käyttöön suunnitelluilla elektrolyysikemmoilla on päästy jopa 10 % osakuorma-ajoon nimellisestä kapasiteetista, sekä nopeampiin vasteaikoihin saatavilla olevan sähkön määrän vaihdellessa. AEL-teknologian yksi suurimmista ongelmista on sen vaatima pitkä käynnistysaika, jopa 30 – 60 minuuttia konventionaalisilla kemmoilla, jos järjestelmää ei pidetä valmiustilassa, mikä vaatii virtojen ylläpitoa ja energiaa. (Lehner et al. 2014, 26–28; Götz et al. 2016, 1372.)

### **3.3 Polymeerielektrolyysi PEMEC**

Polymeerielektrolyysi on alkalista elektrolyysiä kehittymättömämpi teknologia, ja sen kaupallinen käyttö on ollut viime vuosiin asti pientä. Kasvanut kiinnostus polymeerielektrolyysiteknologiaan johtuu sen tarjoamista mahdollisuuksista ja eduista verrattuna alkaliseen elektrolyysiin. (Götz et al. 2016, 1373.) Nykyään onkin jo saatavilla suuria, megawattiluokan PEMEC-järjestelmiä (Siemens 2017). Kuvassa 3.2 on esitetty polymeerielektrolyysikemmon periaatekuva.



**Kuva 3.2:** Polymeerielektrolyysikennon toimintaperiaate

PEMEC:issä H<sup>+</sup>-ioneja eli protoneja lävitseen päästävä ohut (noin 50 – 250 μm) kalvo toimii samalla myös kiinteänä elektrolyytinä, kun konventionaalisemmassa AEC-tekniologiassa elektrolyytit ovat liuosmuodossa nesteinä. Usein anodipuolelle johdettu puhdas vesi reagoi anodilla muodostaen happea, kun taas kalvon läpi kulkevat protonit reagoivat katodilla tuottaen vetyä. (Lehner et al. 2014, 29–30.)

Kiinteän elektrolyytin käyttö tekee polymeerikenoista alkalikenoja kompaktimpia, koska silloin ei tarvita myöskään pumppuja ja muita elektrolyytinesteiden siirtämiseen tarvittavia välineitä. Suurin osa PEMEC-yksiköistä operoi korotetussa, 30 – 60 barin paineessa ja jotkut järjestelmät voivat tuottaa jopa 100 – 200 barin paineista vetykaasua ilman ulkoisten kompressorien tarvetta. Toimintalämpötilat ovat tyypillisesti välillä 60 – 80 °C. (Lehner et al. 2014, 30.)

Polymeerielektrolyysiteknologian etuna on sen todella joustava käyttö, minkä mahdollistavat esimerkiksi todella nopea vaste käytettävissä olevan sähkövirran muutokseen (100 ms), nopeat käynnistys- ja sammutusajat, ja laaja toiminta-alue, jopa 5 – 100 % nimellistehosta. Suurimmat ongelmat PEMEC:in kehittymisessä ovat olleet vaikeudet yksiköiden kokojen laajentamisen kanssa tarpeeksi suureen teholuokkaan kennojärjestelmän monimutkaisesta rakenteesta johtuen. Toinen ongelma on liittynyt kalliisiin yksikkökustannuksiin, jotka johtuvat muun muassa korkeista materiaalikustannuksista. Katodimateriaalina platina tai sen eri seokset on todettu hyväksi mutta kalliiksi ratkaisuksi. Myös virrankeräimissä ja anodille tuodun veden kuljetukseen käytetyissä levyissä materiaalina olevalle titaanille on pyritty löytämään halvempia ja helpommin saatavilla olevia vaihtoehtoja. (Lehner et al. 2014, 30–32.)

Edelle esitetyistä ongelmista huolimatta PEMEC on noussut kilpailijaksi AEL:lle sen hyvin vaihtelevaan P2G-käyttöön sopivista ominaisuuksista, sekä korkeasta, noin 60 – 70 % hyötysuhteesta johtuen. Kehityskohteet PEMEC:in parissa onkin suunnattu materiaalikustannusten ja yksikkökustannuksien laskemiseen, jotta se voisi kilpailla alkalikenoja vastaan myös hinnassa. (Lehner et al. 2014, 33.)

### **3.4 Korkean lämpötilan elektrolyysi SOEC**

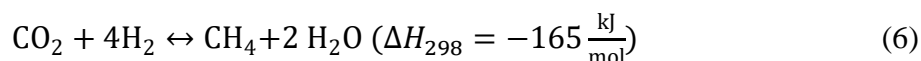
Korkean lämpötilan elektrolyysit toimivat nimensä mukaisesti huomattavasti AEL:ää ja PEMEC:iä korkeammassa lämpötilassa, suuntaa antavasti välillä 700 – 1000 °C. Elektrolyysit toimivat pääasiassa ilmakehän paineessa, mutta myös korotetussa paineessa toimivia laitteistoja on kehitetty P2G-tarkoituksiin. Korkea lämpötila mahdollistaa termodynaamiselta näkökannalta korkean hyötysuhteen, jopa yli 90 %, ja siten pienemmän sähköenergian tarpeen saman vetymäärän tuottamiseen vanhempiin teknologioihin nähden. Korkea hyötysuhde onkin pääsyy viime vuosina kasvaneeseen mielenkiintoon ja panostukseen kehittää SOEC:iä kaupallisiin tarkoituksiin, kuten osaksi P2G-prosesseja. SOEC-teknologia on kuitenkin vielä pitkälti laboratorio- ja testausvaiheessa. (Lehner et al. 2014, 33–35.)

SOEC-elektrolyyserissä ohut, tiheä kiinteäoksidikerros toimii elektrolyytinä. Elektrolyytti johtaa korkeassa lämpötilassa hyvin ioneja, ja usein varauksenkantajana toimii  $O^{2-}$ -ioni. Elektrolyytin molemmilla puolilla on suoraan kiinnitettyinä huokoiset elektrodit. Reaktioon tarvittava vesihöyry syötetään katodipuolelta, jossa muodostuu vetyä, kun taas anodilla  $O^{2-}$ -ioni hapettuu happikaasuksi. (Lehner et al. 2014, 33.) Korkean lämpötilan vuoksi elektrolyyttimateriaalilla on oltava korkea terminen ja kemiallinen stabiilitetti (Götz et al. 2016, 1373). Korkeimmissa lämpötiloissa elektrolyyttimateriaalina voidaan käyttää esimerkiksi YSZ:aa (Yttria-stabilized zirconia) (Lehner et al. 2014, 35).

Korkea lämpötila aiheuttaa ongelmia SOEC-laitteistojen kestävyyskannan kanssa ja se onkin suurin ongelma SOEC:in saattamisessa kaupalliseen tuotantoon. Suunnittelussa on otettava huomioon myös komponenttien lämpölaajeneminen siten että eri komponentit eivät vaurioita toisiaan laajetessaan eri lailla lämpötilan muuttuessa suuresti. Yhtenä ratkaisuna on pyritty alentamaan elektrolyyserien toimintalämpötilaa lähemmäs 500 °C:tta, ja kehittämällä laitteistossa käytettyjä materiaaleja kestävimiksi. (Lehner et al. 2014, 35–36.)

## 4 KATALYTTINEN METANOINTI

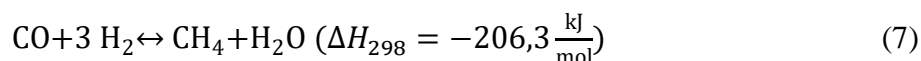
P2G-prosessissa elektrolyysin jälkeen seuraava, mutta valinnainen, osaprosessi on metanointi. Metanointi voidaan tehdä joko katalyyttisesti tai biologisesti metanointireaktorissa (Götz et al. 2016, 1374). Tässä työssä keskitytään katalyyttiseen metanointiin. Reaktiota, jossa vety- ja hiilidioksidikaasut reagoivat tuottaen metaania ja vesihöyryä, kutsutaan Sabatierin reaktioksi. (Hoekman et al. 2010, 44.)



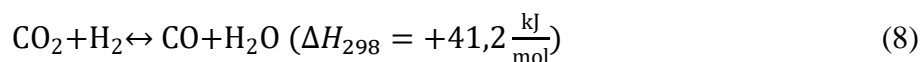
jossa

$\Delta H_{298}$  on molaarinen reaktioentalpia referenssilämpötilassa 298 K

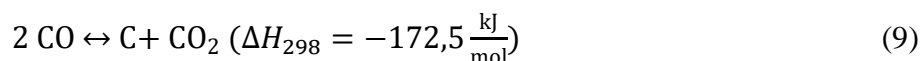
Reaktioentalpiasta nähdään, että Sabatierin reaktio on eksoterminen, eli se vapauttaa lämpöä ympäristöönsä. Sabatierin reaktion lisäksi hiilidioksidin metanoinnissa tapahtuu samanaikaisesti kolmea muuta reaktiota, ja metanointi on näiden neljän reaktion kokonaisuus. Yhtälön (7) mukainen reaktio on hiilimonoksidin hydraus eli reaktio, jossa hiilimonoksidi reagoi vedyn kanssa tuottaen metaania ja vesihöyryä. Reaktio on Sabatierin reaktion tavoin voimakkaasti eksoterminen. (Götz et al. 2016, 1374).



Yhtälön (8) mukaisessa niin sanotussa vesikaasun siirtoreaktiossa hiilidioksidi reagoi vedyn kanssa tuottaen hiilimonoksidia ja vesihöyryä (Götz et al. 2016, 1374). Reaktioyhtälöstä nähdään reaktion olevan endoterminen, eli lämpöä sitova.



Yhtälö (9) kuvaa Boudouardin reaktiota, jossa hiilimonoksidi muodostaa hiiltä ja hiilidioksidia. Reaktorin operointiarvoista riippuen Boudouardin reaktiossa syntyvä koksi voi aiheuttaa ongelmia reaktorissa. (Lehner et al. 2014, 42.)



Kuten aiemmin mainittiin, reaktioyhtälöt (6) ja (7) ovat voimakkaasti eksotermisiä, minkä takia korkea lämpötila rajoittaa metaanin muodostumista reaktioyhtälöiden tasapainon muuttuessa kohti lähtöaineita. Lisäksi korkeissa lämpötiloissa katalyyttinä toimivan metallin laatu voi heikentyä. (Hoekman et al. 2010, 44–45.) Katalyyttinen metanointilämpötila on tyypillisesti välillä 250 – 550 °C ja operointipaineet vaihtelevat ilmanpaineesta 100 bariin. Metanoinnin suurin mahdollinen kemiallinen hyötysuhde on noin 80 %, perustuen vedyn ja metaanin lämpöarvoihin ja reaktiokertoimiin. Paineen korotuksella on positiivinen vaikutus metanointiin, koska painetta nostaessa hiilidioksidin konversiosuhde kohoaa, eli suurempi osa prosessiin tuodusta hiilidioksidista reagoi lopputuotteikseen. (Götz et al. 2016, 1375.)

Käytetty lämpötila riippuu myös katalyytin materiaalista. Katalyyttimateriaalina on käytetty ja kokeiltu useita eri metalleja, mutta usein parhaaksi todettuja vaihtoehtoja ovat nikkeli tai rutenium. Nikkeliä soveltuu katalyytiksi erityisesti, koska sillä on verrattain korkea kemiallinen aktiivisuus, halpa materiaalihinta ja korkea CH<sub>4</sub>-valikoivuus eli reaktiossa syntyy suuri määrä metaania muihin, ei-toivottuihin lopputuotteisiin verrattuna. (Hoekman et al. 2010, 44–45; Götz et al. 2016, 1375.)

Metanointiin tarvittavan hiilidioksidin hankinta ja käsittely on oma laaja osa-alueensa, mikä on pystyttävä hoitamaan, jotta metanointi voidaan toteuttaa ilman ongelmia. Hiilidioksidi voidaan ottaa talteen fossiilisia polttoaineita käyttävän voimalaitoksen savukaasuista, ja näin hyötykäyttää se osana metanointia pelkän hiilidioksidin varastoimisen tai ulospuhalluksen sijaan. Näin voidaan vähentää voimalaitoksen tuottamia kasvihuonekaasupäästöjä tuotettua tehoyksikköä kohden, kun metaanin tuotantolaitos yhdistetään voimalaitokseen. (Hoekman et al. 2010, 45.)

## 5 METANOINTIREAKTORIN LÄMMÖNHALLINTA

Metanoinnin eksotermisestä luonteesta johtuen metanointireaktorin lämmönpoisto on suunniteltava tarkasti, jottei reaktorin lämpötila pääse nousemaan liian korkeaksi. Metanointireaktion ja koko P2G-prosessiketjun hyötysuhteen kannalta olennainen kysymys on poistetun lämmön hyödyntäminen muissa prosessin vaiheissa, kuten elektrolyysissä ja mahdollisesti hiilidioksidin talteenotossa. (Hoekman et al. 2010, 45.) Suurissa, noin yli 30 MW laitoksissa vapautuvan lämmön määrä on niin suuri, että hiilidioksidin talteenottoon tarvittava lämpömäärä on usein huomattavasti pienempi kuin hukkalämmöllä tuotetun höyryn energiasisältö, jolloin talteenoton jälkeen ylijäävää höyryä voidaan paisuttaa turbiinissa tuottaen samalla sähköä, jolloin P2G-kokonaishyötysuhde kasvaa. (Lehner et al. 2014, 55.)

Metanointireaktorin kyky toimia muuttuvalla kuormalla on rajattua riippuen reaktorityypistä, eikä reaktoria voida välttämättä toistuvasti käynnistää ja sammuttaa. Tästä syystä vedylle on P2G-käytössä oltava välivarasto, jonka koko riippuu sekä elektrolyysin tuotannon vaihtelujen suuruudesta että metanointireaktorin joustavuudesta toimia vaihtelevilla kuormilla. (Lehner et al. 2014, 52–53.) Esimerkkinä saksalaisten Hybrid Power Plant -projektissa tuulivoimalla tuotetaan vetyä 500 kW:n elektrolyysierillä, ja vetyvaraston koko on 15 000 m<sup>3</sup>. Toisaalta 1 – 10 kW:n elektrolyysikerroilla vetyvarastojen koot vaihtelevat suuntaa-antavasti välillä 1 – 100 m<sup>3</sup>. (Gahleitner 2012, 2046–2047.) Myös metanoinnissa tarvittavalle toiselle lähtöaineelle, hiilidioksidille on oltava oma välivarastonsa. Hiilidioksidia pystytään varastoimaan nestemäisessä muodossa, mikä helpottaa sen varastoimista vetyyn nähden. (Lehner et al. 2014, 52–53.)

Metanointireaktorin operoimiseen on olemassa kaksi eri lähestymistapaa. Reaktoria voidaan käyttää ns. vakaassa tilassa (steady-state), jolloin reaktoriin virtaa jatkuvasti tasainen, muuttumaton määrä vetyä ja hiilidioksidia ja reaktori pysyy stationääritilassa. Tällöin kuitenkin tarvitaan korkean kapasiteetin H<sub>2</sub>-varasto, mikä ei kuitenkaan taloudellisista syistä ole kannattavaa. P2G-sovelluksissa käytettävä metanointireaktori joutuu käytännössä toimimaan vaihtelevilla kuormilla, koska käytettävissä olevan

sähköenergian ja sitä myötä metanoinnissa tarvittavan vedyn saatavuus vaihtelee jatkuvasti. Tästä syystä vaihtoehdoksi jääkin reaktorin dynaaminen käyttö, joka asettaa paljon vaatimuksia reaktorin toiminnalle esimerkiksi lämpötilanhallinnan suhteen. (Götz et al. 2016, 1376.) Dynaamisessa käytössä reaktorin lämpötila voi muuttua hyvin nopeasti, jos reaktorin lämmitystä tai viilennystä ei pystytä muuttamaan tarpeeksi nopeasti. Nopeat ja hyvin suuret lämpötilavaihtelut voivat taas johtaa katalyytin halkeiluun tai deaktivoitumiseen, joita molempia halutaan välttää metanoinnissa. Halkeamisen tapauksessa katalyytti tuhoutuu heti, kun taas katalyytin sintraantuessa hiilidioksidin konversioaste laskee katalyytin deaktivoituessa, mikä on seurausta katalyytin reagoivan pinta-alan pienentymisestä. (Bartholomew 2001, 17.)

Dynaamisessa käytössä on otettava huomioon reaktorin valmiustilan toiminta. *Mutz et al.* suorittamassa kokeessa nikkelpohjainen katalyytti osoitti nopeaa hapettumista reaktorin valmiustilan CO<sub>2</sub>-rikkaassa ilmassa, mikä taas johti katalyytin suorituskyvyn laskuun. Tunnin kestäneen testin aikana nikkelioksidin eli hapettuneen katalyytin osuus kasvoi lähes 70 %:iin katalyyttimateriaalista. Katalyytin suorituskyvyn palauttamiseen aiemmalle tasolle tarvittiin tehokas katalyytin uudelleenaktivointi syöttämällä vetyä uudestaan reaktoriin, minkä jälkeen metanointireaktion CO<sub>2</sub>-konversioaste ja CH<sub>4</sub>-selektiivisyys lähestyivät alkuperäisiä arvoja, mutteivat kuitenkaan saavuttaneet niitä. Reaktorin suorituskyvyn ylläpitämiseksi joko katalyytin hapettuminen valmiustilassa on estettävä esimerkiksi pitämällä reaktorissa vetyrikas olosuhde valmiustilan aikana, tai kehittämällä tehokkaampia katalyytin uudelleenaktivointimenetelmiä. (Mutz et al. 2015, 52.)

Jos elektrolyysin tuottama vetymäärä ei ole riittävä metanointiin, metanointireaktori pitää ajaa valmiustilaan, jolloin tarvitaan reaktoria, jolla on nopea käynnistymis- ja alasajoaika. Saksalainen ZSW-säätiö on tutkinut öljyjäähdytteisen 25 kW:n kiinteäpömetanointireaktorin käynnistys- ja alasajoaikoja. Valmiustilassa reaktorin lämpötila oli 260 °C ja ilma puhtaasti H<sub>2</sub>-kaasua, kun metanoinnin toimintalämpötila (hot spot -lämpötila) oli 650 °C. Reaktori saavutti toimintapisteen 12 minuutin kuluttua siitä, kun hiilidioksidia alettiin syöttää reaktoriin. Alasajo valmiustilaan kesti 8 minuuttia,



jonka jälkeen koe toistettiin yli 900 syklin ajan. Reaktorissa ei lopputuloksena havaittu katalyytin deaktivoitumista suuresta lämpötilan vaihtelusta huolimatta, koska reaktiossa syntyneen kaasuseoksen metaanipitoisuus pysyi tasaisesti noin 90 % tasolla stationääritilan saavutettuaan, mitä voidaan pitää lupaavana tuloksena P2G-teknologialle. (Götz et al. 2016, 1377.)

P2G-prosessin metanoinnille asettamiin vaatimuksiin on kehitetty ja kehitteillä useita eri reaktorityyppejä. Katalyyttiseen metanointiin kehitetyt reaktorityypit voidaan jakaa kaksi- ja kolmifaasisysteemeihin. Kaksifaasisysteemissä reaktioaineet ovat kaasumaisessa muodossa ja katalyytti kiinteässä muodossa, kun taas kolmifaasisysteemissä kaasumaisten reaktioaineiden ja kiinteän katalyytin lisäksi käytetään nestemäisessä olomuodossa olevaa lämmönsiirtoainetta. (Lehner et al. 2014, 43.)

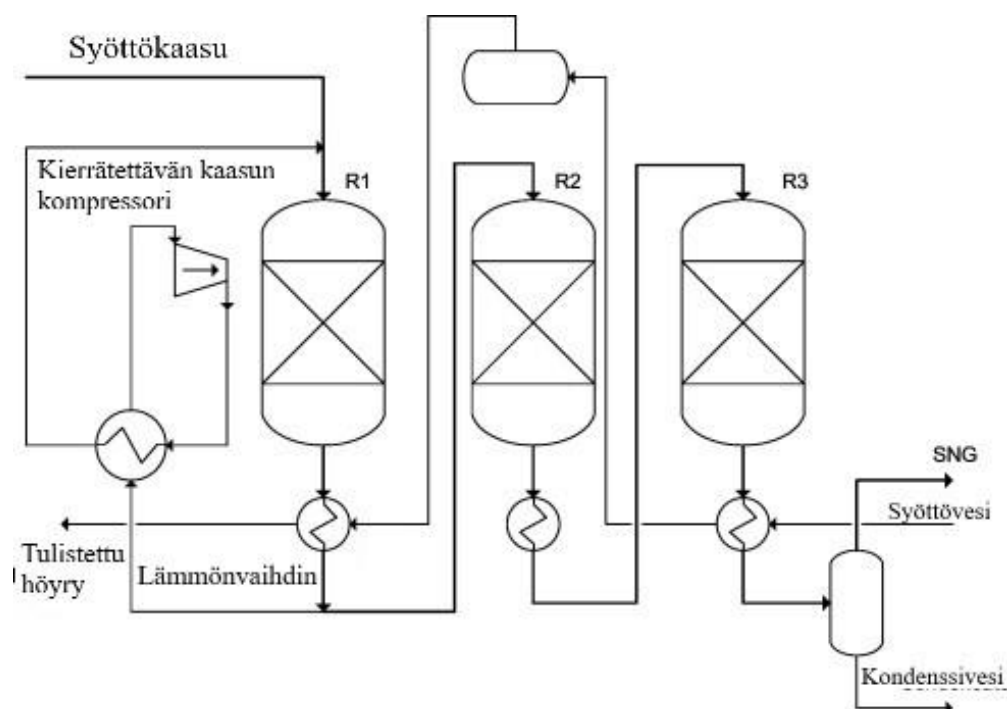
## 5.1 Kiinteäpetireaktori

Kaksifaasisysteemit voidaan jakaa kiinteäpeti- ja leijupetireaktoreihin. Kiinteäpetireaktorissa pellettimuodossa olevat, muutaman millimetrin kokoiset katalyytit muodostavat homogeenisen katalyyttipedin. Johtuen metanoinnissa vapautuvasta lämmöstä lopputuotteena reaktorista poistuvat kaasut lämpenevät merkittävästi, minkä takia kiinteäpetiprosessit jaetaan yleensä aina vähintään kahteen sarjassa olevaan adiabaattiseen eli lämpöeristettyyn reaktoriin. Reaktorien välillä kaasua jäähdytetään ja mahdollisesti kierrätetään reaktorissa. Lämpötilan hallinta on tärkeää kaikentyypisille kiinteäpetireaktoreille, jotta vältetään paikallisia lämpötilapiikkejä (hot spots), mitkä johtavat katalyytin tuhoutumiseen. (Lehner et al. 2014, 43.) Tästä johtuen katalyytin on kestävä laaja lämpötilanvaihtelu (250 – 700 °C) (Götz et al. 2016, 1376).

Vaihtoehtoinen keino kiinteäpetireaktorin lämpötilanhallintaan on isoterminen reaktori, jossa reaktorin jäähdytys toteutetaan esimerkiksi viemällä jäähdytysputkinippuja reaktorin läpi tai käyttämällä jäähdytyslevyjä, joihin vapautunut reaktiolämpö siirretään. Vapautuneen reaktiolämmön suuruudesta ja rajallisesta säteen- sekä akselinsuuntaisesta lämmönsiirrosta johtuen yksittäisen kiinteäpetireaktorin operointi isotermisenä on

vaikeaa. Hyvän lämpötilan hallinnan takaamiseksi isoterminen kiinteäpetireaktori voidaan yhdistää yhteen tai useampaan adiabaattiseen reaktoriin. (Schaaf et al. 2014, 5.) Reaktorin sisäisestä jäähtyksestä johtuen isoterminen reaktori on järjestelyltään adiabaattista yksinkertaisempi, mutta toisaalta myös kalliimpi (Götz et al. 2016, 1376).

Kuvassa 5.1 on esitetty yksi kiinteäpetimetanoinnin prosesseista, niin sanottu TREMP (Topsøe's Recycle Energy efficient Methanation Process).



**Kuva 5.1:** Kiinteäpetimetanoinnin prosessikaavio TREMP™-laitokselle (Kopyscinski et al. 2010, 1767).

TREMP on konsepti, jossa adiabaattisissa kiinteäpetireaktoreissa vapautuneella lämmöllä tuotetaan korkeapaineista tulistettua höyryä. Kuvan 5.1 mukaisessa järjestelyssä reaktoreita on kolme ja ensimmäisen reaktorin poistokaasuista osa kierrätetään lämmönvaihtimien ja kompressorin kautta takaisin reaktoriin lämpötilan hallitsemiseksi. Lämpötilat reaktoreissa vaihtelevat välillä 250 – 700 °C, niin että suurin lämpötila saavutetaan ensimmäisessä reaktorissa. Metanoinnissa syntyvä vesi erotetaan SNG:stä lämmönvaihtimen jälkeen. (Kopyscinski et al. 2010, 1769.)

Outotec GmbH on ilmoittanut adiabaattiselle kiinteäpetireaktorilleen 40 % minimiosakuorma-ajon reaktorin kapasiteetista, ennen kuin reaktori on pitänyt ajaa valmiustilaan. Jäähdytetyillä isotermisillä reaktorikonsepteilla pienemmätkin osakuorma-ajot ovat mahdollisia. Mahdollisuus ajaa reaktoria pienellä osakuormalla on tärkeää, jotta reaktoria ei tarvitse jatkuvasti ajaa alas ja käynnistää vedyntuotannon muuttuessa. (Götz et al. 2016, 1376.)

## 5.2 Leijupetireaktori

Leijupetireaktorissa kiinteät katalyyttipartikkelit fluidisoidaan, eli saadaan käyttäytymään kuin neste tai kaasu, jolloin partikkelien virtausominaisuudet ja lämmönsiirto paranevat huomattavasti. Fluidisointiin tarvittava voima saadaan reaktoriin virtaavasta syöttökaasusta. Tämä asettaa rajoituksia kaasujen virtausnopeudelle ja leijupetireaktorin dynaamiselle toiminta-alueelle, koska liian pienellä kaasujen massavirralla leijupeti ei enää fluidisoidu. (Lehner et al. 2014, 46.)

Leijupetireaktorissa fluidisoinnista aiheutuva kiinteiden partikkelien tehokas sekoittuminen ja siten tehokas lämmönsiirto johtavat reaktorin lähes isotermiseen tilaan. Leijupetireaktorin suurin etu kiinteäpetireaktoriin verrattuna onkin tehokas lämmönpoisto reaktorista, mikä mahdollistaa yhden reaktorin käyttämisen usean kiinteäpetireaktorin sijaan. (Götz et al. 2016, 1376.) Leijupetireaktoriin pystytään myös helposti lisäämään, poistamaan ja kierrättämään katalyyttimateriaalia toiminnan aikana. (Kopyscinski et al. 2010, 1772).

Leijupetireaktorin ongelmana on fluidisointiin tarvittavasta voimasta aiheutuva suuri mekaaninen kuorma, mikä johtaa reaktorin seinien ja katalyyttimateriaalin kulumiseen. Lopulta katalyytti voi deaktivoitua. (Götz et al. 2016, 1376.) Leijupedin yläosassa olevassa kuplafaasissa ei ole katalyyttia, mistä johtuen siellä ei synny metaania, jolloin pedin liian suuri kuplafaasin korkeus heikentää reaktorin metaanin tuotantoa (Kopyscinski et al. 2009, 2786).

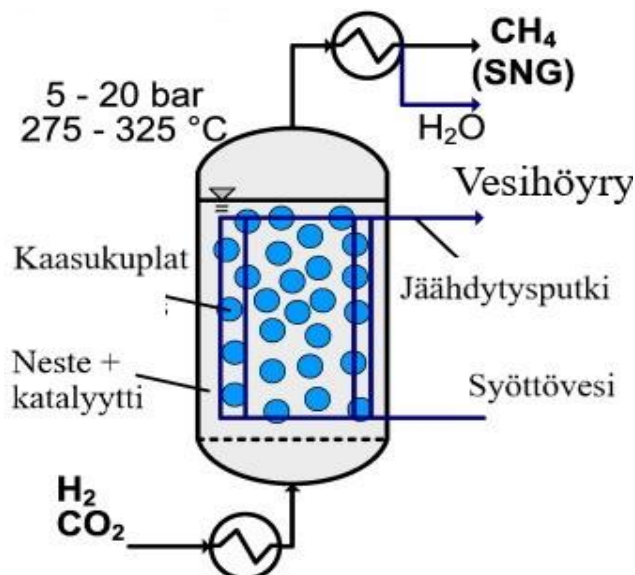
Leijupetimetanointireaktoreista on olemassa myös sovellus, jossa reaktoriin virtaavien kaasujen nopeus on niin suuri, että petimateriaali lähtee kiertämään kuten kiertoleijukattilassa. Reaktorityypistä voidaan käyttää nimitystä nopea leijupetireaktori (fast fluidized bed reactor). Kiertävä petimateriaali voidaan kiertoleijukattilan tavoin ohjata takaisin reaktoriin yhden tai useamman syklonin avulla. Liu et al. (2015, 134-137) vertailivat työssään perinteisen leijupetireaktorin ja nopean leijupetireaktorin soveltuvuutta teollisuuden mittakaavan sovelluksiin. Mallinnetussa prosessissa nopean leijupetireaktorin jälkeen kaasu ohjattiin kiinteäpetireaktoriin, jonka tarkoitus oli varmistaa jäljelle jääneen hiilimonoksidin konversio metaaniksi. Työssä havaittiin, että nopea leijupetireaktori mahdollistaa suuret kaasun virtausnopeudet ja siten myös skaalaamisen suurille tehoille, kun perinteisessä leijupetireaktorissa pieni virtausnopeus rajoittaa skaalausta suuren kapasiteetin laitokseksi. Tavallisen leijupedin syöttökaasun virtausnopeus on tyypillisesti alle 10 cm/s, kun nikkelikatalyyttipartikkeleiden koko on noin 100 µm. Nopean leijupetireaktorin syöttökaasun virtausnopeus voi vaihdella välillä 1 – 10 m/s. Lisäksi nopean leijupetireaktorin eduksi havaittiin perinteistä leijupetireaktoriakin parempi lämmönsiirto ja isoterminen lämpötilajakauma johtuen siitä, että kiertävä petimateriaali pystyy siirtämään enemmän lämpöä kaasun kanssa kuin pelkkä reaktorissa virtaava kaasu.

### 5.3 Lietereaktori

Kiinteä- ja leijupetireaktoreista poiketen kolmifaasireaktorit hyödyntävät reaktorin lämmönhallinnassa nestefaasia. Lietereaktorissa (Slurry bubble column reactor) reaktori täytetään nesteellä, kuten lämmönsiirtoöljyllä, johon pienikokoiset katalyyttipartikkelit suspensioituvat heterogeeniseksi seokseksi kaasuvirtauksen seurauksena. Nesteen korkea lämpökapasiteetti mahdollistaa reaktorin tehokkaan ja tarkan lämpötilan hallitsemisen syöttökaasujen massavirran muuttuessa, jolloin reaktoria voidaan operoida lähes isotermisesti, mikä yksinkertaistaa prosessin suunnittelua. (Götz et al. 2016, 1376.)

Kuvassa 5.2 näkyy lietereaktorin toimintaperiaate, reaktoriin syötettävät vety- ja hiilidioksidikaasut kulkeutuvat ja reagoivat lämmönsiirtonesteessä kuplina. Reaktorissa

vapautunut lämpö saadaan sidottua jäähdytysputkissa kulkevaan höyrystyvään veteen. Kuvassa näkyy myös lietereaktorille tyypillisiä toiminta-arvoja, lämpötila voi vaihdella välillä 275 – 325 °C ja paine 5 – 20 bar. (Lefebvre et al. 2015, 84.)



**Kuva 5.2:** Lietereaktorin periaatekuva (Lefebvre et al. 2015, 84).

Lietereaktorin suurimmat haasteet liittyvät aineensiirtoon; nesteen lisääminen reaktoriin aiheuttaa vastuksen kaasumaisten reagoivien aineiden ja kiinteän katalyyttimateriaalin välille, mikä hidastaa prosessin kinetiikkaa. Lisäksi reaktorissa käytetty neste voi haihtua ja hajota rakenneosikseen. (Lehner et al. 2014, 47.)

Lietereaktorin optimaaliseen toimintaan vaikuttavat tekijät ovat reaktorin paine, lämpötila, kaasun virtausnopeus, reaktorin geometria, katalyytin konsentraatio nesteessä, sekä hiilidioksidin ja vedyn osapaineet. Paineen kasvaessa lietereaktorin kaasu- ja nestefaasin välinen aineensiirtokerroin kasvaa, mikä taas johtaa suurempaan CO<sub>2</sub>-konversioon. Paineen nostamista reaktorissa rajoittavat käytännössä taloudelliset tekijät. Lämpötilan kasvulla on myös positiivinen vaikutus CO<sub>2</sub>-konversioon tiettyyn pisteeseen asti, kunnes saavutetaan termodynaaminen tasapainotila, jossa reaktio alkaa kääntyä lämpötilan noustessa kohti lähtöaineita. Kaasun virtausnopeuden kasvattaminen alentaa

hieman CO<sub>2</sub>-konversiosuhdetta, mutta toisaalta lisää metaanin muodostumisnopeutta, minkä takia kaasun virtausnopeuden valinta on tasapainottelua näiden kahden arvon välillä. (Lefebvre et al. 2015, 84–86.) Lietereaktori pystyy toimimaan laajalla toiminta-alueella, jopa 10 – 20 % minimiosakuorma-ajo on mahdollista, jos katalyyttimateriaalin jakauma lämmönsiirtonesteessä pystytään pitämään tasaisena. Nestefaasin korkea lämpökapasiteetti auttaa myös reaktorin ajossa valmiustilaan. Reaktorityyppi myös mahdollistaa katalyytin kierrättämisen ja lisäämisen reaktoriin käytön aikana. (Götz et al. 2016, 1381.)

#### 5.4 Reaktorityyppien vertailu

Reaktorin isotermiseen toimintaan perustuvat kolmifaasi- ja leijupetireaktorit soveltuvat erityisesti pienille ja keskisuurille laitoksille yksinkertaisesta prosessijärjestelystä johtuen. Näiden kahden reaktorityypin skaalaamisessa suurille laitoksille on vielä selvitettävää, minkä vuoksi kiinteäpetimetanointi soveltuu parhaiten suureksi metanointilaitokseksi (> 100 MW). (Götz et al. 2016, 1381.) Taulukossa 5.1 on vertailtu kiinteäpeti-, leijupeti-, ja lietereaktorien soveltuvuutta osana P2G-prosessia.

Taulukko 5.1: Metanointireaktorityyppien ominaisuuksien vertailua (Lehner et al. 2014, 50; Götz et al. 2016, 1379).

	Adiabaattinen kiinteäpetireaktori	Leijupetireaktori	Lietereaktori
Reaktorivaiheet	2 – 6	1 tai useampia	1 – 2
Kehitysaste	Kaupallinen	Pilotti (muutama suurempi testilaitos)	Laboratorio-/pilottiskaala
Lämmönhallinta	Heikko	Keskiverto	Todella hyvä
Kuorman joustavuus	Keskiverto	Heikko	Hyvä
Aineensiirto	Keskiverto	Todella hyvä	Todella heikko
Katalyytin rasitus	Pieni	Suuri	Pieni

Taulukosta 5.1 nähdään, että jokaisella reaktorityypillä on hyvät ja huonot puolensa. Lämmönhallinnan näkökulmasta lietereaktori on ylivoimaisesti paras, koska reaktorin nestefaasin ansiosta reaktorin lämpötilajakauma pysyy tasaisena nopeillakin syöttökaasun massavirran muutoksilla. Lietereaktorin lämmönhallintaa parantaa reaktorin turbulenssi ja täten korkea lämmönsiirto, kun taas adiabaattisessa kiinteäpetireaktorissa voi rajatusta lämmönsiirrosta johtuen syntyä suuriakin lämpötilagradientteja pedin sisällä. Leijupeti- ja lietereaktoreilla voidaan hyvästä lämmönsiirrosta johtuen toteuttaa metanointi yhdellä reaktorivaiheella, kun kiinteäpetireaktori tarvitsee niitä aina useampia. (Lehner et al. 2014, 50; Götz et al. 2016, 1379.)

Leijupetireaktorilla kuorman joustavuus on heikkoa virtausnopeuden rajoitusten takia. Paras kuorman joustavuus on lietereaktorilla, jonka mahdollistaa sen suuri lämpökapasiteetti. Adiabaattisen kiinteäpetireaktorin kuorman joustavuutta rajoittaa sen suuret lämpötilanmuutokset ja siten katalyytin kestoisuus, minkä takia se ei ole kykenevä yhtä nopeisiin syöttökaasun massavirran muutoksiin kuin lietereaktori. Katalyytin rasitus ei ole ongelma kiinteäpeti- ja lietereaktoreissa, mutta leijupetireaktorissa katalyytin hankautuminen seinämiä vasten kuluttaa katalyyttiä ja vaatii sen säännöllistä lisäämistä reaktoriin. (Götz et al. 2016, 1379.)

Lietereaktorin kohdalla olisi pystyttävä ratkaisemaan nestefaasin aiheuttamat aineensiirrolliset ongelmat, joiden takia kemiallinen reaktionopeus on kiinteäpetireaktoria huomattavasti hitaampi. Tämä johtaa jopa 4 tai 5 kertaa suurempaan vaadittuun reaktoritilavuuteen, jos lietereaktorilla halutaan tuottaa sama määrä metaania kuin kiinteäpetireaktorissa. Tästä syystä lietereaktorin skaalaaminen isoille tehoille ei ole vielä järkevää. Kiinteäpetireaktorissa on leijupetireaktoria huonompi aineensiirto, koska kiinteäpeti on staattinen, kun taas leijupedin sekoittuminen johtaa tehokkaaseen aineensiirtoon. (Götz et al. 2016, 1379.)

Metanointireaktorien hyötysuhdetta vertailtaessa on otettava huomioon, että metanoinnissa ei voida saavuttaa kemiallista maksimihyötysuhdetta suurempaa hyötysuhdetta, joka on noin 80 % ja se koskee jokaista reaktorityyppiä. Tämä hyötysuhde ei sisällä metanointireaktiossa vapautuvan lämmön hyödyntämistä, joten reaktorien kokonaishyötysuhdetta tarkasteltaessa lämmön hyödyntäminen tekee merkittävimmän eron. Tällä hetkellä suurin potentiaali hukkalämmön hyödyntämiseen on suurista laitostehoista ja siten suurista lämpömääristä johtuen kiintepetireaktoreilla, joiden lämmöllä voidaan tuottaa esimerkiksi tulistettua höyryä kuten aiemmin todettiin. Myös leijupeti- ja lietereaktorit mahdollistavat lämmön hyödyntämisen. Tulevaisuudessa jos SOEC-kennot yleistyvät, niin hukkalämmöllä tuotettua vesihöyryä voitaisiin hyödyntää suoraan elektrolyysin lähtöaineena. (Götz et al. 2016, 1382.)



## 6 JOHTOPÄÄTÖKSET

Metanointilaitoksen koosta riippuen vapautuvaa lämpöä voidaan hyödyntää esimerkiksi tuottamalla tulistettua höyryä höyryturbiinille sekä hyödyntämällä lämpöä elektrolyysissä, hiilidioksidin talteenotossa ja teollisuuden prosesseissa. Stationääritilassa reaktoria pystytään operoimaan ilman ongelmia, mutta syöttökaasujen massavirran muuttuessa reaktorin lämpötila muuttuu vapautuvan lämmön määrän muuttuessa, ja rajoitteena massavirran muutokselle on katalyytin kyky kestää lämpötilan muutoksia. Suurilla vedyn ja hiilidioksidin välivarastoilla voidaan pitää syöttökaasujen massavirran muutokset maltillisina, mutta välivarastot ovat kalliita investointeja, ja siksi reaktorit pyritään suunnittelemaan niin, että niitä voidaan operoida nopeasti suurilla kuormanvaihteluilla. Tällöin reaktori pystyy vastaamaan nopeasti muuttuvaan sähköntuotantoon, mihin onkin todettu pystyttävän kilowattitasolla tehdyissä käytännön kokeissa.

Metanoinnissa vapautuvan suuren lämpömäärän hallitsemiseen ja hyödyntämiseen on kehitelty useita reaktorimalleja, joista teollisella mittakaavalla on tarjolla ollut jo pitkään kiinteäpetireaktoreita. Sen rinnalle ovat nousseet leijupetireaktorit, joiden etuna on hyvä lämmönsiirtokyky ja siten lämpötilan hallinta, mutta ongelmana on ollut tähän asti rajoitettu kuormanvaihtelukyky, koska kaasun virtausnopeutta ei ole voitu laskea tai nostaa liikaa. Tulevaisuudessa ongelman voivat ratkaista nopeat leijupetireaktorit, joissa petimateriaali ja kaasut kiertävät kuten kiertopetikattilassa, ja lämmönsiirto on entistä tehokkaampaa mahdollistaen pienemmät reaktorikoot. Lietereaktorissa nesteen korkea lämpökapasiteetti mahdollistaa suuretkin syöttökaasujen virtojen muutokset, ja pienet osakuorma-ajot, mutta teknologian soveltuminen isoille laitoksille on vielä selvitettävä. Metanointireaktorityypin valinnassa ja mitoituksessa olisi tunnettava niin saatavilla olevan sähkön määrän vaihtelu, kuin elektrolyysikennon toiminta muuttuvilla kuormilla.

Suurin osatekijä P2G-prosessin kokonaishyötysuhteen kannalta on elektrolyysin hyötysuhde, joka voi vaihdella alkalisen elektrolyysikennon 60 prosentista jopa yli yhdeksäänkymmeneen prosenttiin korkean lämpötilan elektrolyysikennon tapauksessa.

AEL-kennojen ongelmana on alhainen hyötysuhde ja heikko soveltuvuus muuttuvaan tuotantoon. SOEC:in kehitys ja skaalaaminen teollisuuden mittakaavan laitoksiin on vielä kesken, ja sen korkeat materiaalikustannukset voivat rajoittaa sen käyttöönottoa. PEMEC-kennot soveltuvat hyvin vaihtelevaan vedyntuotantoon ja teknologia onkin jo kehittynyt megawattiluokan sovelluksiin.

## LÄHDELUETTELO

Bartholomew, Calvin H. 2001. Mechanisms of catalyst deactivation. *Applied Catalysis A: General*, 212. 17 – 60.

Gahleitner, Gerda. 2012. Hydrogen from renewable electricity: An international review of power-to-gas pilot plants for stationary applications. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38. 2039 – 2061

Götz, Manuel et al. 2015. Renewable Power-to-Gas: A technological and economic review. *Renewable Energy*, 85. 1371 – 1390.

Hoekman, Kent et al. 2010. CO<sub>2</sub> recycling by reaction with renewably-generated hydrogen. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 4. 44 - 50.

Kopyscinski, Jan et al. 2010. Production of synthetic natural gas (SNG) from coal and dry biomass – A technology review from 1950 to 2009. *Fuel*, 89. 1763 – 1783.

Kopyscinski, Jan et al. 2011. Fluidized-Bed Methanation: Interaction between Kinetics and Mass Transfer. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 50. 2781 – 2790.

Lefebvre, Jonathan et al. 2015. Improvement of three-phase methanation reactor performance for steady-state and transient operation. *Fuel Processing Technology*, 132. 83 – 90.

Lehner, Markus et al. 2014. *Power-to-Gas: Technology and Business Models*. Springer International Publishing. 93 s. ISBN 978-3-319-03994-7

Liu, Jiao et al. 2016. Syngas methanation in fluidized bed for an advanced two-stage process of SNG production. *Fuel Processing Technology*, 141. 130 – 137.

Mutz, Benjamin et al. 2015. Methanation of CO<sub>2</sub>: Structural response of a Ni-based catalyst under fluctuating reaction conditions unraveled by operando spectroscopy. *Journal of Catalysis*, 327. 48 – 53.

Observ'ER. 2013. Electricity Production in the World: General Forecasts, Worldwide Electricity Production from Renewable Energy Sources - Stats and Figures Serie [verkkoraportti]. [viitattu 5.1.2018]. Saatavilla  
<http://www.energies-renouvelables.org/observ-er/html/inventaire/pdf/15e-inventaire-Chap01-Eng.pdf>

Schaaf, Tanja et al. 2014. Methanation of CO<sub>2</sub> - storage of renewable energy in a gas distribution system. *Energy, Sustainability and Society*, 4. 14s. [verkkoraportti]. [viitattu 14.3.2018]. Saatavilla  
<https://energysustainsoc.springeropen.com/track/pdf/10.1186/s13705-014-0029-1?site=energysustainsoc.springeropen.com>

Siemens. 2017. SILYZER 200, high-pressure efficiency in the megawatt range [verkkoesite]. [viitattu 25.1.2018]. Saatavilla  
<http://www.industry.siemens.com/topics/global/en/pem-electrolyzer/silyzer/Documents/2017-04-Silyzer200-boschure-en.pdf>

Sterner, M. et al. 2011. Energiewirtschaftliche und ökologische Bewertung eines Windgas-Angebotes. Fraunhofer IWES. Kassel. 44 s. [verkkoraportti]. [viitattu 8.1.2018]. Saatavilla  
[https://www.greenpeace-energy.de/fileadmin/docs/sonstiges/Greenpeace\\_Energy\\_Gutachten\\_Windgas\\_Fraunhofer\\_Sterner.pdf](https://www.greenpeace-energy.de/fileadmin/docs/sonstiges/Greenpeace_Energy_Gutachten_Windgas_Fraunhofer_Sterner.pdf)

Vartiainen, Vesa. 2016. Screening of power to gas projects. Diplomityö. Lappeenrannan teknillinen yliopisto, LUT School of Energy Systems. Lappeenranta. 88 s.

Wendt, Hartmut. 1990. Electrochemical hydrogen technologies: Electrochemical production and combustion of hydrogen. Amsterdam. Elsevier. 512 s. ISBN 0-444-88163