

LUT University

School of Energy Systems

Energiatekniikan koulutusohjelma

BH10A0202 Energiatekniikan kandidaatintyö

Sorptiotehostettu biomassan kaasutus

Sorption enhanced gasification of biomass

Työn tarkastaja: Jouni Ritvanen

Työn ohjaaja: Jouni Ritvanen

Lappeenranta 4.12.2018

Jere Kouvo

## **TIIVISTELMÄ**

Opiskelijan nimi: Jere Kouvo

School of Energy Systems

Energiatekniikan koulutusohjelma

Opinnäytetyön ohjaaja: Jouni Ritvanen

Kandidaatintyö 2018

37 sivua, 5 kuvaa, 4 taulukkoa ja 1 liite.

Hakusanat: kandidaatintyö, biomassa, kaasutus

Kandidaatintyössä käsitellään sorptiotehostettua kaasutusta. Sorptiotehostettu kaasutusteknologia perustuu hiilidioksidin kaappaamiseen kaasuttimesta petimateriaalin avulla, mikä kääntää kaasutusreaktion reaktiotasapainoa vetyrikkaamman tuotekaasun suuntaan.

Työssä käydään läpi sorptiotehostetun kaasutusprosessin fysikaalista ja kemiallista perustaa. Lisäksi esitellään ja vertaillaan erilaisia tutkittuja sorptiotehostettuja kaasutusprosesseja ja esitetään prosessien tärkeimpiä parametreja, tutkimustuloksia ja etuja sekä haittoja muihin prosesseihin verrattuna. Viimeiseksi kartoitetaan kaasutettavan aineen ominaisuuksien vaikutuksia prosessiin.

Kaasutettavan aineen tulisi olla hyvin reaktiivista sorptiotehostetulle kaasutukselle ominaisen matalamman kaasutuslämpötilan vuoksi. Useat biomassat sopivat tähän koostumuksensa ja korkean haihtuvien kaasujen pitoisuutensa vuoksi. Biomassan kaasuttamisesta tuotekaasuun syntyy usein enemmän tervoja fossiilisen hiilen kaasuttamiseen nähden, mutta sorptiotehostetun kaasutuksen petimateriaali toimii hiilidioksidin kaappauksen lisäksi katalyyttinä tervojen hajoamiselle mikä vähentää niiden osuutta tuotekaasussa merkittävästi.

# SISÄLLYSLUETTELO

<b>1 Johdanto</b>	<b>5</b>
<b>2 Sorptiotehostetun kaasutusprosessin perusta</b>	<b>7</b>
2.1 Kemialliset reaktiot termisessä kaasutuksessa .....	8
2.2 Kemialliset reaktiot sorptiotehostetussa kaasutuksessa .....	9
2.3 Tervat kaasutusprosesseissa .....	12
2.4 Kaasun jälkikäsittely .....	12
2.5 Prosessin arviointiparametreja .....	13
2.5.1 Ekvivalenssisuhde .....	13
2.5.2 Alempi lämpöarvo.....	14
2.5.3 Kylmän kaasun hyötysuhde .....	14
2.5.4 Kuumen kaasun hyötysuhde .....	14
2.5.5 Hiilenmuuntosuhde .....	15
<b>3 Sorptiotehostettuja kaasutusteknologioita</b>	<b>16</b>
3.1 CO <sub>2</sub> -akseptoriprosessi .....	16
3.2 HyPr-RING .....	17
3.3 ZECA.....	19
3.4 UFP.....	20
3.5 LEGS .....	22
3.6 CaO-CLG .....	24
3.7 AER .....	25
3.8 Oxy-SER .....	28
<b>4 Biomassan vaikutus prosessiin</b>	<b>30</b>
<b>5 Yhteenveto</b>	<b>32</b>
<b>Lähdeluettelo</b>	<b>33</b>
<b>Liite 1. Yhteenveto tutkituista prosesseista</b>	<b>37</b>

## SYMBOLI- JA LYHENNELUETTELO

### Roomalaiset aakkoset

<i>C</i>	mooliosuus	[mol/kg]
<i>h</i>	ominaisentalpia	[kJ/kg]
<i>LHV</i>	alempi lämpöarvo	[kJ/kg]
<i>n</i>	ainemäärä	[mol]
<i>q<sub>m</sub></i>	massavirta	[kg/s]
<i>T</i>	lämpötila	[°C]

### Alaindeksit

C	hiili
pa	polttoaine
stök	stökiometrinen

### Lyhenteet

AER	Absorption Enhanced Reforming
AGC	Advanced Gasification-Combustion
CCE	Carbon Conversion Efficiency, hiilenmuuntosuhde
CCS	Carbon Capture and Storage, hiilidioksidin talteenotto
CGE	Cold Gas Efficiency, kylmän kaasun hyötysuhde
CHP	Combined Heat and Power, lämmön ja sähkön yhteistuotanto
CLG	Chemical Looping Gasification
DFB	Dual Fluidised Bed, kaksoisleijupeti
ER	Equivalence Ratio, ekvivalenssisuhde
HGE	Hot Gas Efficiency, kuuman kaasun hyötysuhde
HyPr-RING	Hydrogen Production by Reaction-Integrated Novel Gasification
LEGS	Lime Enhanced Gasification

Oxy-SER	Sorption Enhanced Reforming with Oxy-fuel regeneration
SEG	Sorption Enhanced Gasification, sorptiotehostettu kaasutus
UFP	Unmixed Fuel Process
ZECA	Zero Emission Coal Alliance

## 1 JOHDANTO

Ilmastonmuutos on ihmiskunnan todellisin uhka tänä päivänä. Fossiilisten polttoaineiden käyttöä tulisi vähentää, mutta ihmiskunnan kuluttama energia on kuitenkin hankittava jostain. Eräs suositeltava vaihtoehto on biomassa, sillä se sitoo ilmakehästä hiilidioksidia kasvaessaan. Täten niin kauan kuin jokaisen poltettavan puun tilalle istutetaan ilmastopöimusten mukaisesti uusi taimi, biomassan polttaminen on ilmakehän kannalta hiilineutraalia (Ahmad et al. 2015, s. 1334). Biomassan käytössä eräs rajoittava tekijä on kuitenkin se, ettei sitä voi koostumuksensa vuoksi käyttää missä tahansa käyttökohteessa. Tästä syystä on kehitetty erilaisia prosesseja, joilla biomassan koostumusta voidaan muuttaa, esimerkiksi kiinteästä biomassasta voidaan valmistaa nestettä tai kaasua.

Biomassan kaasutusprosessi on siis itsessään tunnettu jo aikakausia, mutta sillä tuotetun tuotekaasun polttamisesta syntyy hiilidioksidipäästöjä samalla tavalla kuin kiinteän biomassan polttamisestakin ja biomassan tavalliseen polttamiseen nähden ylimääräiset välivaiheet vaativat jonkin verran energiaa. Tavanomaisen polttamisen yhteydessä savukaasuista voidaan ottaa talteen hiilidioksidia erilaisia hiilidioksidin talteenottoteknologioita (engl. carbon capture and storage, CCS) hyödyntäen. Biomassan kaasutusprosesseilla vastaaviin tuloksiin päästään sorptiotehostetulla biomassan kaasutuksella. Käytännössä tämä tarkoittaa biomassan kaasutusprosessia, josta poistetaan hiilidioksidia CCS:n kaltaisella menetelmällä. Seurauksena kaasutusreaktion reaktiotasapaino kallistuu enemmän halutun lopputuotteen puolelle, kasvattaen tuotekaasun laatua, ja samalla reaktiossa syntyvää hiilidioksidia saadaan otettua talteen.

Sorptiotehostettua biomassan kaasutusta on tutkittu jonkin verran eri osapuolten toimesta. Teknologia on kuitenkin hyvin uutta ja tutkimus hajanaista. Aiheesta ei löydy hyvää kokoavaa teosta teknologian perustasta, sen tarjoamista hyödyistä tavanomaiseen kaasutukseen nähden ja eroavaisuuksista näiden välillä.

Työ liittyy FLEDGED-projektiin. Projektin tavoitteena on mahdollistaa biomassasta tuotetun tuotekaasun jalostaminen liikennepolttoaineeksi. Kandidaatintyön tavoitteena on koota aiheesta tehtyä tutkimusta ja tärkeimpiä tutkimustuloksia yhteen teokseen, johon on helppo viitata. Työ keskittyy pääasiassa erilaisten olemassa ja kehitteillä olevien sorptiotehostettujen kaasutusteknologioiden kuvailuun ja vertailuun keskenään. Tärkein

vertailukohta tämän työn osalta on kaasutettavan aineen koostumuksen vaikutukset tuotekaasun laatuun ja prosessin toimintaan.

Työ on pääasiassa kirjallisuustyö. Lähteinä käytetään tieteellisiä artikkeleita teknologian kehitysaskelista sekä valmistajilta saatuja tietoja olemassa olevista prosesseista ja niiden toiminta-arvoista.

## 2 SORPTIOTEHOSTETUN KAASUTUSPROSESSIN PERUSTA

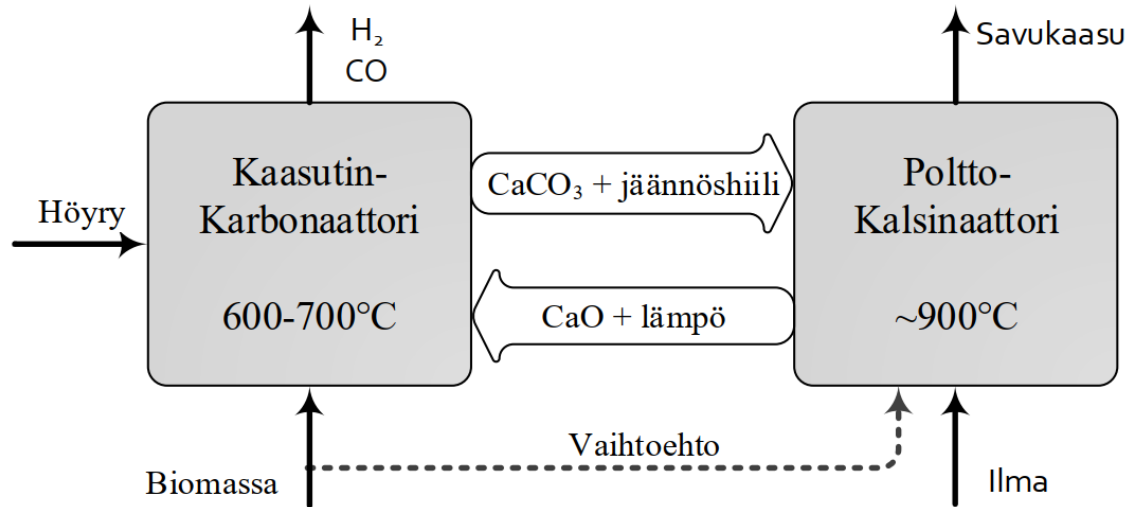
Tavanomaisen termisen kaasutusprosessin tapaan sorptiotehostetussa kaasutuksessa lähtöainetta kuumennetaan vähähappisissa olosuhteissa, jolloin sen orgaaniset ainekset kaasuuntuvat ja voidaan täten erottaa tuotekaasuksi (engl. syngas, synthetic gas). Kaasutusagenttina sorptiotehostetussa kaasutuksessa käytetään höyryä, kun tavanomaisessa termisessä kaasutuksessa myös esimerkiksi typpikaasu, ilma tai puhdas happi ovat vaihtoehtoja.

Sorptiotehostettu kaasutusprosessi on epäsuora kaasutusprosessi, joka perustuu hiilidioksidia sitovan aineen käyttämiseen kupla- tai kiertopetikaasuttimen petimateriaalina. Useimmiten tämä aine on kalsiumoksidia (CaO), mutta myös joitain metalliyhdisteitä on tutkittu tähän tarkoitukseen. Tässä työssä keskitytään kaasuttimiin, joissa petimateriaalina käytetään kalsiumoksidia, joka tunnetaan myös nimellä palanut kalkki.

Kalsiumoksidin sitoessa hiilidioksidia se muuttuu kalsiumkarbonaatiksi (CaCO<sub>3</sub>). Kalsiumkarbonaatti on kiinteä aine, joka voidaan johtaa kaasutusreaktorista erilliseen kalsinaattoriksi tai polttokalsinaattoriksi kutsuttuun reaktoriin. Kalsinaattorissa kalsiumkarbonaattia kuumennetaan erittäin korkeaan lämpötilaan, jossa se muuttuu takaisin kalsiumoksidiksi vapauttaen samalla hiilidioksidin, joka voidaan ottaa talteen.

Sorptiotehostetun kaasutuksen perusidea on havainnollistettu kuvassa 1.





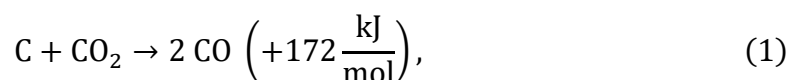
**Kuva 1.** Havainnekuva sorptiotehostetusta kaasutuksesta (J. Ritvanen).

## 2.1 Kemialliset reaktiot termisessä kaasutuksessa

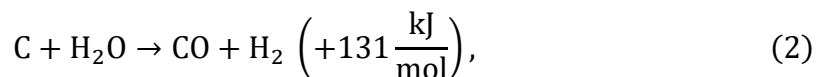
Biomassan kaasuuntuminen vähähappisissa olosuhteissa voidaan jakaa neljään osaan: kuivumiseen, pyrolyysiin, hapettumiseen ja kiintohiilen kaasuuntumiseen. Kuivuminen viittaa biomassaan sitoutuneen veden höyrystymiseen vesihöyryksi lämmön vaikutuksesta. Kuivumisen jälkeen ja osittain sen aikana biomassan helposti haihtuvat ainesosat haihtuvat pyrolyysivaiheessa, jonka jälkeen seos sisältää vetyä, hiilimonoksidia eli häkää, hiilidioksidia, metaania ja muita hiilivetykaasuja, vesihöyryä, sekä tervoja, kiintohiiltä ja tuhkaa. (Sepponen 2017, s. 10-11.)

Hapettumisvaiheessa reaktorissa esiintyvä vähäinen happi reagoi kaasujen ja jäännöshiilen kanssa, eli tapahtuu palamisreaktio. Reaktiotuotteena on pääasiassa vettä, hiilidioksidia ja hiilimonoksidia, mutta koska happea on reaktorissa hyvin vähäisesti, suurin osa kaasusta ei hapetu. Hapettumisreaktiot vapauttavat kaasutusreaktioihin tarvittavaa lämpöä. (Sepponen 2017, s. 11.)

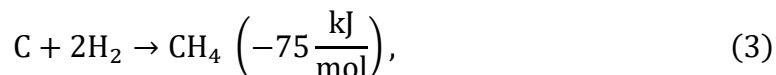
Käytettäessä höyryä kaasutusagenttina kiintohiilen kaasuuntumisessa tärkeimmät kemialliset reaktiot ovat Boudouard-reaktio



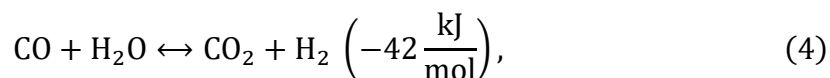
vesikaasureaktio



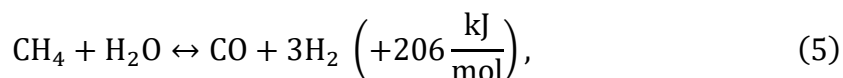
sekä metanaatio



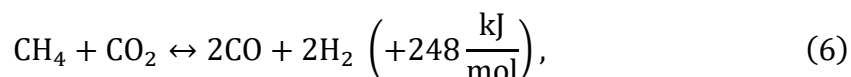
joissa sulkeissa oleva energia on reaktioon vaadittava endoterminen lämpö. Näiden lisäksi on kolme tasapainoreaktiota, vesikaasun siirtoreaktio



metaanin höyryreformointireaktio



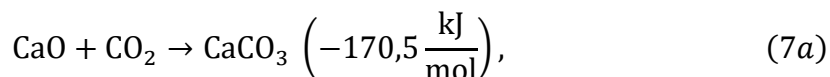
sekä metaanin kuivareformointireaktio



Jälkimmäisin reaktio ei saa merkittäviä mittasuhteita alle 1000°C lämpötiloissa. (Sepponen 2017, s. 12-13.)

## 2.2 Kemialliset reaktiot sorptiotehostetussa kaasutuksessa

Sorptiotehostettu kaasutus eroaa tavanomaisesta epäsuorasta kaasutuksesta siten, että kaasutuksen petimateriaalina käytetään kalsiumoksidia tai jotain muuta vastaavaa hiilidioksidia sitovaa materiaalia. Kalsiumoksidi sitoo vesihöyryn läsnä ollessa tuotekaasusta hiilidioksidia karbonaatioreaktiossa



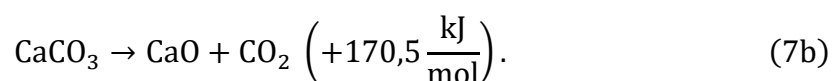
jossa sulkeissa oleva energiamäärä on reaktioon tarvittava lämpö. Karbonaatioreaktio on siis eksoterminen. (Sepponen 2017, s. 22.)

Hiilidioksidin poistaminen prosessista vaikuttaa reaktioyhtälön (4) mukaisen vesikaasun siirtoreaktion reaktiotasapainoon. Reaktiotasapaino kallistuu hiilidioksidin määrän vähetessä enemmän hiilidioksidin ja vedyn puolelle korvatakseen hiilidioksidin vähenemisen. Tällöin on mahdollista saavuttaa erittäin korkeita vetypitoisuuksia tuotekaasussa. (Sepponen 2017, s. 21.)

Vesikaasun siirtoreaktion sivuvaikutuksena tuotekaasun CO-pitoisuus laskee merkittävästi, kun vetypitoisuus kasvaa. Näin ollen H<sub>2</sub>/CO -suhdetta voidaan säätää tuotekaasun käyttökohteen vaatimusten mukaiseksi kontrolloimalla hiilidioksidin kaappauksen määrää. (Pfeifer 2013, s. 974.)

Kalsiumoksidin käyttö petimateriaalina kiihdyttää myös prosessissa esiintyvien tervojen hajoamista, vähentäen niiden määrää ja nostaa niiden hajoamistuotteiden määrää tuotekaasussa huomattavasti (Sepponen 2017, s. 15). Tervoista kerrotaan enemmän kappaleessa 2.3. Tämä sekä hiilidioksidin kaappauksesta aiheutuva korkea vetypitoisuus nostavat sorptiotehostetulla kaasutuksella saatavan tuotekaasun laatua merkittävästi tavanomaisella kaasutuksella saatavan tuotekaasun laatuun nähden.

Kaasuttimesta poistuva kalsiumkarbonaatti siirretään kalsinaattoriin (kutsutaan myös regeneraattoriksi), jossa siihen sitoutunut hiilidioksidi vapautetaan karbonaatiolle vastakkaisella kalsinointireaktiolla



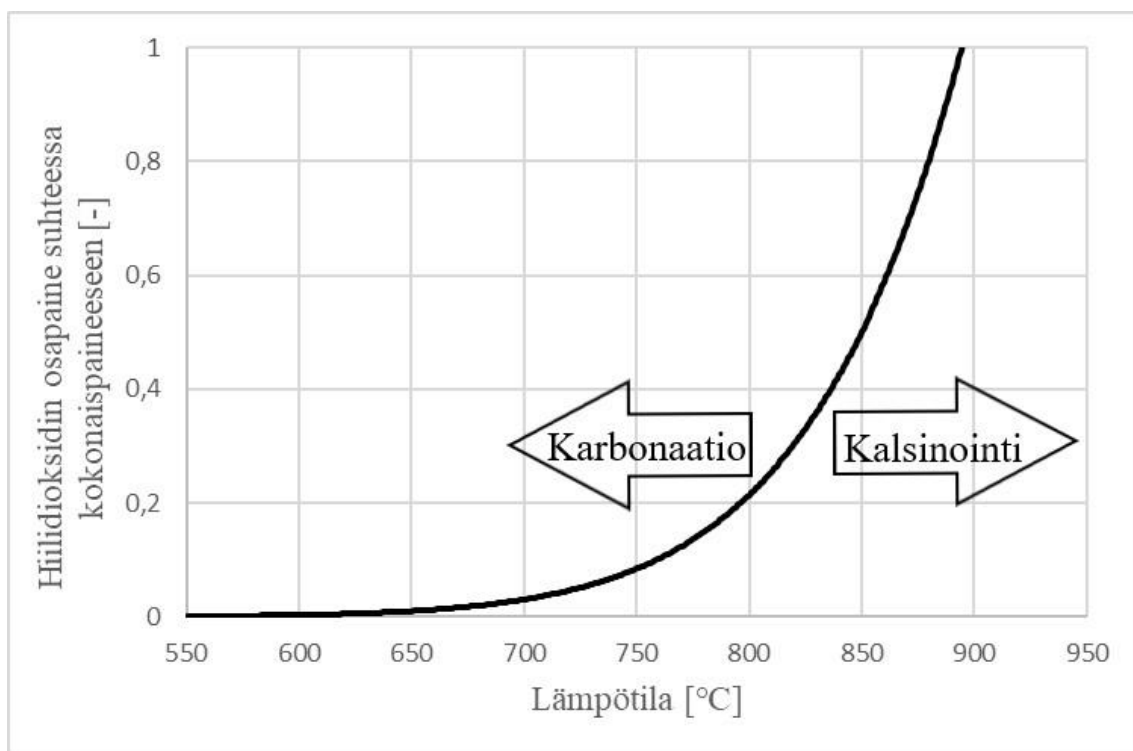
Reaktio on endoterminen, ja siihen vaadittava lämpö saadaan käyttämällä ulkoista lämmönlähdettä tai polttamalla petimateriaalin mukana kaasuttimesta kulkeutuvaa jäännöshiiltä. Tarvittaessa kalsinaattoriin voidaan tuoda ulkoista lämpöä tai lisätä biomassaa tai fossiilista polttoainetta lisäpolttoaineeksi. (Sepponen 2017, s. 21-22.)

Karbonaatio-kalsinointireaktio on siis reversiibeli reaktio ja sen suunta riippuu reaktorin lämpötilasta. Kaasuttimen lämpötila on yleensä noin 600-700°C ilmanpaineessa, sillä tätä korkeammassa lämpötiloissa CaO:n hiilidioksidinkaappauskyky romahtaa. Kalsinaattorin

lämpötila on yli 800°C. Tämä lämpötilaero on yksi prosessin suurimmista haasteista. Karbonaatio-kalsinointireaktion suunta ja hiilidioksidin osapaine kaasuseoksessa lämpötilan funktiona Silcox'n esittämän korrelaation pohjalta on esitetty kuvassa 2. (Sepponen 2017, s. 23.)

Sorptiotehostettu kaasutus tapahtuu useimmissa nykyisissä prosesseissa ilmanpaineessa, mutta painetta korottamalla voidaan venyttää lämpötilan ylärajaa tehokkaalle CO<sub>2</sub>-kaappaukselle. (Sepponen 2017, s. 28)

Petikalkin hiilidioksidinsitomiskyky heikkenee käytön myötä, joten sitä tulee korvata tuoreella kalkilla. Hiilidioksidinsitomiskyvyn heikkenemiseen vaikuttaa kalkkipartikkelien aktiivisen pinta-alan pieneneminen, sintrautuminen, materiaalihäviöt ja ei-toivotut kemialliset reaktiot. (Sepponen 2017, s. 24.)



**Kuva 2.** Hiilidioksidin osapaineen ja reaktioyhtälöiden (7a) ja (7b) mukaisen karbonaatio-kalsinointireaktion riippuvuus lämpötilasta Silcox'n ehdottaman korrelaation pohjalta.

### 2.3 Tervat kaasutusprosesseissa

Kaasutusprosessissa esiintyy myös tervoja. Tervat ovat ei-toivottu sivutuote kaasutusprosessissa, sillä ne huonontavat tuotekaasun laatua ja heikentävät prosessin toimintaa hapettamalla ja likaamalla laitteistoa. Tervejen osuuden vähentäminen prosessissa on yksi sorptiotehostetun kaasutuksen tavoitteista. (Sepponen 2017, s. 14.)

Primääritervoja syntyy pyrolyysivaiheessa 400-700°C lämpötiloissa. Osa tervoista hajoaa hapettumalla muodostaen hiilimonoksidia ja vettä. Tervoja myös ”krakkautuu” korkeissa lämpötiloissa, jolloin ne hajoavat kevyemmiksi kaasuiksi, kuten hiilimonoksidiksi, hiilidioksidiksi, vedyksi ja metaaniksi. (Sepponen 2017, s. 14.) Tervat voivat myös reformoitua korkeammissa lämpötiloissa pidempiketjuisiksi sekundääri- ja tertiääritervoina (Molino et al. 2015, s. 14). Korkeammilla tervoilla (lähinnä tertiääritervoina) on taipumus tiivistyä suhteellisen korkeissakin lämpötiloissa (120°C +), mikä johtaa laitteiston likaantumiseen (Jordan et al. 2012, s. 654-655). Tertiääritervoja ei kuitenkaan pääse yleensä muodostumaan sorptiotehostetuissa kaasutusprosesseissa matalamman kaasutuslämpötilan vuoksi (Pfeifer et al. 2011, s. 43).

Tervat voivat myös kerääntyä petimateriaalipartikkelien pinnalle ja huokosiin heikentäen petimateriaalin toimintaa. Tällöin tulee huolehtia, että nämä tervat palavat pois petimateriaalista kalsinaattorissa. Tämä onnistuu vain, jos kalsinaattorissa on happea. (Pfeifer, 2013, s. 982.)

Tervoihin sitoutuneesta hiilestä ja vedystä voi muodostua jopa 10% tuotekaasun lämpöarvosta, mikä jää hyödyntämättä, jos nämä aineet poistuvat tuotekaasusta tervejen mukana (Jordan et al. 2012, s. 654).

### 2.4 Kaasun jälkikäsittely

Kaasutusprosessin jälkeen tuotettu kaasu täytyy puhdistaa ennen kuin sitä voidaan säilöä ja käyttää. Tavanomaisessa termisessä kaasutuksessa tuotekaasu sisältää tervejen lisäksi hiukkasia, happoja ja alkaliyhdisteitä, jotka täytyy poistaa kaasun käyttökohteesta riippuvalla tarkkuudella. Erityisesti tervejen poisto tuotekaasusta on usein ongelma tavanomaisissa termisissä kaasutusprosesseissa, kun taas sorptiotehostetuissa

kaasutusprosesseissa ongelma ratkeaa usein petimateriaalin katalyyttisten ominaisuuksien myötä itsestään. (Arena 2013, s. 793.)

Tervoja ja hiukkasia poistetaan usein kuumasta kaasusta syklonilla ja pienimpiä hiukkasia jäähdytetystä kaasusta pesureilla tai kuitusuodattimella (Arena 2013, s. 794-795). Myös sähkösuodinta voidaan käyttää hiukkasten poistoon niin kuumasta kuin kylmästäkin kaasusta (Arena 2013, s. 795).

Tuotekaasussa useiten esiintyvät happamat ja alkaliset aineet ovat suolahappo HCl, rikkivety H<sub>2</sub>S ja ammoniakki NH<sub>3</sub>. Näiden poisto tapahtuu useiten strippauskolonnilla tai absorboimalla niitä kiinteään katalyyttiaineeseen. Erityisesti rikki absorboituu helposti kalsiumkatalyyttiin. (Arena 2013, s.797.) Sorptiotehostetussa kaasutuksessa nämäkin aineet poistuvat tuotekaasusta absorboitumalla petikalkkiin, mutta heikentävät samalla petimateriaalin laatua (Arena 2013, s. 797) (Sepponen 2017, s. 24).

Alkaleista ja kloorista voi muodostua myös aerosoleja, jotka aiheuttavat lauhtuessaan korroosiota laitteistossa ja paakkuuntumista petimateriaalissa. Näitä voidaan poistaa suodattimilla tai pesureilla 450-600°C lämpötiloissa kaasuttimen keruupuolella. (Arena 2013, s. 797.)

Sorptiotehostettua kaasutusta käytettäessä tarvitaan siis kokonaisuudessaan vähemmän jälkikäsittelyvaiheita, sillä suuri osa epäpuhtauksista poistuu jo kaasutusvaiheessa.

## 2.5 Prosessin arviointiparametreja

Jotta eri prosesseja voitaisiin vertailla toisiinsa, täytyy määritellä muutamia parametreja prosessin tehokkuuden arvioimiseksi.

### 2.5.1 Ekvivalenssisuhde

Ekvivalenssisuhde (engl. equivalence ratio, ER) on prosessiin syötetyn hapen ja stökiometriseen palamiseen tarvittavan hapen suhde. Ekvivalenssisuhde vastaa siis polttotekniikassa käytettävää ilmakerrointa. Ekvivalenssisuhde määritellään yhtälöllä

$$ER = \frac{n_{syötetty}}{n_{stök}}, \quad (8)$$

missä  $n_{syötetty}$  prosessiin syötetty happi [mol],  
 $n_{stök}$  stökiömetriseen palamiseen vaadittu happi [mol].

Ekvivalenssisuhde vaikuttaa hiilen hapettumiseen, jäännöshiilen määrään ja tervapitoisuuteen ja vaikuttaa täten merkittävästi tuotekaasun koostumukseen ja lämpöarvoon. Kaasutuksessa ekvivalenssisuhde on yleensä 0,25 – 0,35 välillä. (Arena 2013, s. 783-784.)

### 2.5.2 Alempi lämpöarvo

Alempi lämpöarvo eli tehollinen lämpöarvo (engl. lower heating value, LHV) on aineen palaessaan vapauttama energia massa- tai tilavuusyksikköä kohden siten, että aineeseen sitoutunut vesi jää palamisen jälkeen vesihöyryksi ja poistuu savukaasujen mukana hukkaentalpiana. LHV määritetään yleensä kokeellisesti.

### 2.5.3 Kylmän kaasun hyötysuhde

Kylmän kaasun hyötysuhde (engl. cold gas efficiency, CGE) on tuotekaasun kemiallisen energiavirran ja kaasuttimeen syötetyn kaasutettavan aineen kemiallisen energiavirran suhde. CGE voidaan määrittää yhtälöllä

$$CGE = \frac{q_{m,kaasu} \cdot LHV_{kaasu}}{q_{m,pa} \cdot LHV_{pa}}, \quad (9)$$

missä  $q_{m,kaasu}$  saadun tuotekaasun massavirta [kg/s],  
 $q_{m,pa}$  syötetyn polttoaineen massavirta [kg/s],  
 $LHV_{kaasu}$  saadun tuotekaasun alempi lämpöarvo [MJ/kg],  
 $LHV_{pa}$  syötetyn polttoaineen alempi lämpöarvo [MJ/kg].

Kylmän kaasun hyötysuhde ei ota huomioon kaasun ja kaasutettavan aineen tuntuvia entalpioita. (Arena 2013, s. 787.)

### 2.5.4 Kuuman kaasun hyötysuhde

Kuuman kaasun hyötysuhde (engl. hot gas efficiency, HGE) on tuotekaasun kemiallisen energiavirran ja tuntevan entalpiavirran, ja syötetyn kaasutettavan aineen kemiallisen

energiavirran ja tuntuvan entalpiavirran suhde. Kuuman kaasun hyötysuhde määritetään yhtälöllä

$$\text{HGE} = \frac{q_{m,\text{kaasu}} \cdot (LHV_{\text{kaasu}} + h_{\text{kaasu}})}{q_{m,\text{pa}} \cdot (LHV_{\text{pa}} + h_{\text{pa}})}, \quad (10)$$

missä	$q_{m,\text{kaasu}}$	saadun tuotekaasun massavirta	[kg/s],
	$q_{m,\text{pa}}$	syötetyn polttoaineen massavirta	[kg/s],
	$LHV_{\text{kaasu}}$	saadun tuotekaasun alempi lämpöarvo	[kJ/kg],
	$LHV_{\text{pa}}$	syötetyn polttoaineen alempi lämpöarvo	[kJ/kg],
	$h_{\text{kaasu}}$	tuotekaasun tuntuva ominaisentalpia poistumistilassa	[kJ/kg],
	$h_{\text{pa}}$	polttoaineen tuntuva ominaisentalpia syöttötilassa	[kJ/kg].

Kuuman kaasun hyötysuhde ottaa siis huomioon tuotekaasun lämpenemisen kaasutusreaktorissa, mikä on usein merkittävä häviö. (Arena 2013, s. 787.)

### 2.5.5 Hiilenmuuntosuhde

Hiilenmuuntosuhde (engl. carbon conversion efficiency, CCE) tarkoittaa kaasuttimessa kaasutetun alkuainehiilen suhdetta kaasuttimeen syötettyyn alkuainehiileen. Hiilenmuuntosuhde voidaan laskea yhtälöllä

$$\text{CCE} = \frac{n_{\text{C,pa}} - n_{\text{C,poisto}}}{n_{\text{C,pa}}} = \frac{q_{m,\text{kaasu}} \cdot C_{\text{C,kaasu}}}{q_{m,\text{pa}} \cdot C_{\text{C,pa}}}, \quad (11)$$

missä	$n_{\text{C,pa}}$	hiilen syöttöainemäärävirta	[mol/s],
	$n_{\text{C,poisto}}$	hiilen ainemäärävirta regeneraattoriin	[mol/s],
	$q_{m,\text{kaasu}}$	tuotekaasun massavirta	[kg/s],
	$q_{m,\text{pa}}$	syötetyn polttoaineen massavirta	[kg/s],
	$C_{\text{C,kaasu}}$	alkuainehiilen osuus tuotekaasussa	[mol/kg],
	$C_{\text{C,pa}}$	alkuainehiilen osuus polttoaineessa	[mol/kg].

Eri lähteet käyttävät eri muotoa yhtälöstä, mutta tulokset vastaavat toisiaan. (Arena 2013, s. 787) (Weimer et al. 2007, s. 1681).



### 3 SORPTIOTEHOSTETTUJA KAASUTUSTEKNOLOGIOITA

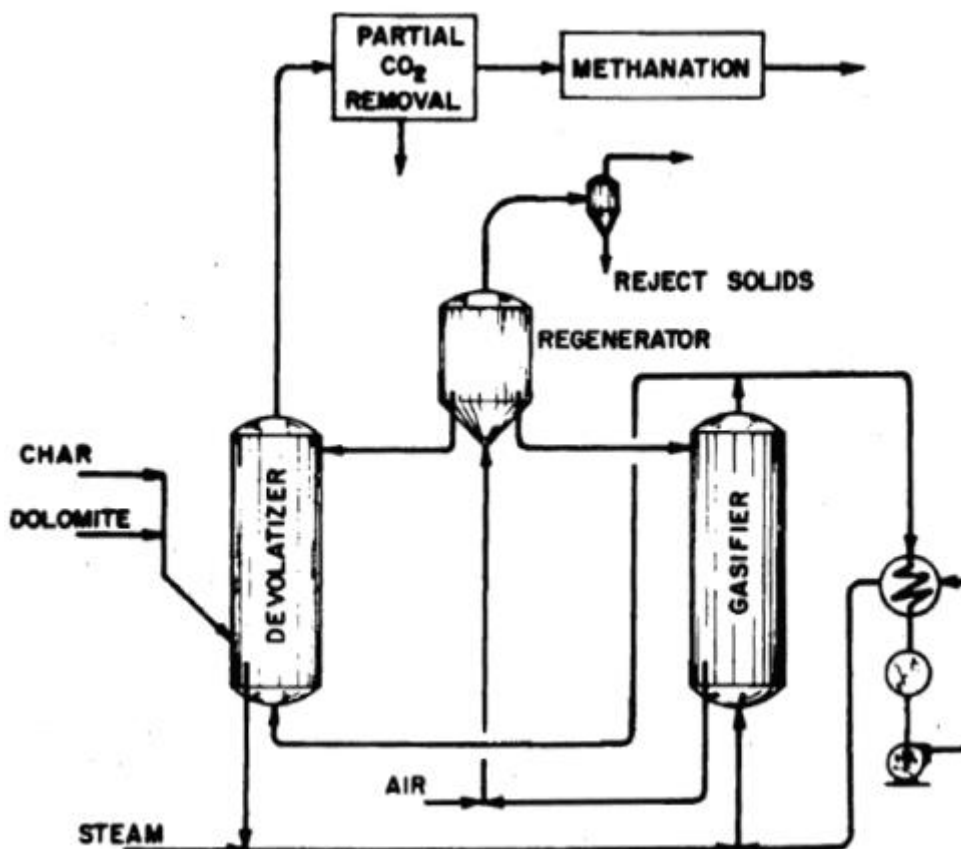
Tässä osiossa esitellään muutamia olemassa olevia sorptiotehostettuja kaasutusprosesseja. Osa prosesseista, etenkin vanhemmat prosessit, eivät keskity biomassan kaasutukseen, vaan hyödyntävät vastaavaa tekniikkaa fossiilisen hiilen kaasutukseen.

#### 3.1 CO<sub>2</sub>-akseptoriprosessi

Curran, Rice ja Gorin esittivät CO<sub>2</sub>-akseptoriprosessin vuonna 1964. Prosessista löytyy tietoa melko niukasti, sillä sitä käsittelevät artikkelit ovat vanhoja ja niihin on vaikea päästä käsiksi. Prosessissa kaasutettiin hiiltä höyryn avulla kaksiosaisessa kaasuttimessa. (Curran et al. 1964, s. 128-129.)

Monissa kaasutusprosesseissa endotermisiin kaasutusreaktioihin tarvittava energia hankitaan polttamalla osa kaasutettavasta aineesta hapen avulla. Tällöin tuotekaasu laimenee ja samalla osa kaasutettavasta aineesta menee ”hukkaan”. Curran ehdotti kalsiumpitoisen petimateriaalin käyttämistä ”CO<sub>2</sub>-akseptorina”, joka kaappaisi kaasuttimesta hiilidioksidia reaktioyhtälön (7a) mukaisessa eksotermisessä karbonaatioreaktiossa ja tuottaisi tätä kautta reaktion tarvitseman lämmön. (Curran et al. 1964, s. 128.)

Prosessi koostuu kahdesta kaasuttimesta ja yhdestä regeneraattorista. Ensimmäiseen kaasuttimeen syötetään hiiltä ja tuoretta petimateriaalia. Tässä reaktorissa hiilestä haihdutetaan haihtuvat kaasut 750-800°C lämpötilassa kiintohiilen poistuessa petimateriaalin mukana toiseen kaasuttimeen. Toisessa kaasuttimessa kaasutetaan kiintohiili 900°C lämpötilassa höyryn avulla. Tehtyjen havaintojen perusteella höyryn osapaine ei saisi ylittää 13 baria, sillä verrattaen korkea lämpötila olisi aiheuttanut petimateriaalin sulamista, joten kaasutin leijutetaan osittain kierrätetyn tuotekaasun avulla. Loput tuotekaasu-höyry-seoksesta palautetaan ensimmäiseen reaktoriin leijutusaineeksi ja talteen otettavaksi. Petimateriaali poistetaan toisesta kaasuttimesta regeneraattoriin. Regeneraattori puolestaan syöttää petimateriaalia molempiin kaasuttimiin. Koko prosessi toimii 20 barin kokonaispaineessa. CO<sub>2</sub>-akseptoriprosessin toimintaa on havainnollistettu virtauskaaviolla kuvassa 3. (Curran et al. 1964, s. 137, 141.)



**Kuva 3.** CO<sub>2</sub>-akseptoriprosessin virtauskaavio (Curran et al. 1964, s. 141).

Regeneraattorissa käytetty petikalkki kalsinoidaan reaktioyhtälön (7b) mukaisesti polttamalla petimateriaalin mukana kulkeutunut jäännöshiili ilmalla (Curran et al. 1964, s. 129). Regeneraattorin lämpötila voi olla jopa 1000-1100°C (Curran et al. 1964, s. 131). Regeneraattorissa kalsiumkarbonaatista erotettua hiilidioksidia ei Curranin prosessissa otettu talteen vaan päästettiin savukaasuvirran mukana ilmakehään, sillä päästöjen vähentäminen ei ollut tuolloin poliittinen prioriteetti (Weimer et al. 2007, s. 1679).

Prosessi tarvitsee helposti reagoivan kaasutettavan aineen tyydyttävien kaasutustulosten saamiseksi (Curran et al. 1969, s. 559). Kuivatun tuotekaasun vetypitoisuus on keskimäärin 80% (Curran et al. 1964, s. 138).

### 3.2 HyPr-RING

Lin et al. esittivät vuonna 2002 prosessin, ”hydrogen production by reaction-integrated novel gasification” (HyPr-RING), jossa yhdellä reaktorilla saataisiin tuotettua yhtä

hiilimoolia kohden kaksi moolia vetyä ilman hiilidioksidipäästöjä tuotekaasussa. Linin ja kumppanien aiempien tutkimuksien perusteella hiilivetyjen kaasuuntuminen olisi kannattavan tehokasta vasta yli 1000°C lämpötilassa, kun taas vesikaasun siirtoreaktio toimisi suotuisammin alle 400°C lämpötilassa. He havaitsivat, että lisäämällä hiilidioksidin absorptioreaktion reaktiokokonaisuuteen oli mahdollista tuottaa yhdessä reaktorissa korkeasti vetypitoista tuotekaasua, kun lämpötila oli noin 650°C. (Lin et al. 2002, s. 1284.)

HyPr-RING on suunniteltu kaasuttamaan ensisijaisesti hiiltä. Lin käytti kokeissaan Taiheiyon hiiltä, jonka alkuainekoostumus on esitetty taulukossa 1 (Lin et al. 2002, s. 1286).

**Taulukko 1.** Kuivan Taiheiyon hiilen koostumus massaprosentteina.

Aine	C	H	O	N	S	Tuhka
Taiheiyon hiili	71,45	6,06	13,45	1,10	0,22	7,92

Linin aiempien tutkimusten mukaan korkea höyrynpaine ja näin ollen itse kaasutusreaktorin paine edistäisi reaktiosysteemin toimintaa (Lin et al. 2002, s. 1285). Kuitenkin myöhemmissä kokeissa kävi ilmi, että vedyn tuotannon saanto on enimmäkseen lämpötilan funktio, eikä paineen nosto vaikuttanut siihen merkittävästi (Lin et al. 2002, s. 1285-1286). Linin tekemien kokeiden mukaan 60 MPa kaasutuspainella olisi saatu 90%:n hiilenmuuntosuhde (Lin et al. 2002, s. 1286), mutta käytännön syistä prosessin lopullinen reaktiopaine oli 10 MPa ja lämpötila 650°C, joilla saatiin 53%:n hiilenmuuntosuhde (Lin et al. 2002, s. 1289).

Kaasutusreaktorin jälkeen petimateriaali lähtee faasierottimesta regeneraattoriin. Petimateriaalin mukana regeneraattoriin menee kaasuuntumatonta jäännöshiiltä, joka poltetaan regeneraattorissa tuottaen energiaa reaktioyhtälön (7b) mukaiselle endotermiselle kalsinointireaktiolle. Regeneraattori toimii normaali-ilmanpaineessa ja 800°C lämpötilassa (Lin et al. 2002, s. 1289). Prosessista poistetaan tuhkaa vaihtamalla osa kiertävästä petimateriaalista tuoreeseen. (Lin et al. 2002, s. 1286-1287.) Ylijäämähiilen palamishappena käytetään käsittelemätöntä ilmaa, joten talteen otetussa hiilidioksidissa on mukana typpeä ja vähän happea (Lin et al. 2002, s. 1289).

Syötettävän hiilen sisältämä kloori ja rikki reagoivat petimateriaalin kanssa ja muodostavat kalsiumsuoloja. Nämä suolat sekä reaktorissa hiilen sisältämästä tyyppistä muodostuva ammoniakki liukenevat hyvin veteen korkeassa paineessa ja voidaan erottaa helposti faasierottimessa. Myöskään pölypartikkeleita tai kaasumaisia metalleja ei jää tuotekaasuun kosteudesta ja verrattaen matalasta lämpötilasta johtuen. Näin ollen tuotekaasu ei vaadi ollenkaan erillistä puhdistusta. (Lin et al. 2002, s. 1287.)

Linin mukaan prosessin CGE on teoriassa yli 90%, mutta tarkempia laskelmia hän ei raportissaan esitä (Lin et al. 2002, s. 1290). Tuotekaasun vetyttöisyyden on arvioitu olevan 80%, lopun kaasun ollen lähinnä metaania (Lin et al. 2002, s. 1289).

### **3.3 ZECA**

Zero Emission Coal Alliancen tavoitteena on ainoastaan tuottaa päästötöntä sähköenergiaa hiilipohjaisista polttoaineista. Prosessi on kehitetty Los Alamos National Laboratoryn tutkijajoukon johdolla. Teknologia ei hyödytä FLEDGED-projektia, sillä prosessi on suunniteltu siten, että vetyrikas tuotekaasu johdetaan suoraan polttokennoon. (Ziock et al. 2000, s. 3.)

Prosessissa kaasutetaan hiilipohjaista polttoainetta vedyn avulla metanoliksi, jonka jälkeen metanoli reformoidaan toisessa reaktorissa vesihöyryn läsnä ollessa hiilidioksidiksi ja suuremmaksi määräksi vetyä. Hiilidioksidia kaapataan jälkimmäisestä reaktorista kalsiumpitoisen petimateriaalin avulla, jolloin samalla vapautuu tarpeeksi energiaa reformoinnin loppuunsaattamiseksi ja ulkoisia energianlähteitä ei tarvita (Ziock et al. 2000, s. 1). Prosessi ei siis hyödynnä reaktioyhtälön (4) mukaista vesikaasun siirtoreaktiota vetyrikkaan tuotekaasun tuottamiseen. (Ziock et al. 2000, s. 3-4.)

Tuotettu vetyrikas tuotekaasu ohjataan suoraan polttokennoon, jolla tuotetaan sähköenergiaa ja jätelämpöä korkealämpötilaisen veden (jopa 1000°C) muodossa. Jätelämpö hyödynnetään petimateriaalin kalsinointiin. Koska polttokenno on oleellinen osa prosessia, ei tuotekaasua voi hyödyntää kemialliseen synteesiin. (Ziock et al. 2000, s. 1, 3.)

Prosessiin syötetään hiilipohjaista kaasutettavaa ainetta, vesihöyryä ja kalkkipohjaista petimateriaalia. Vesihöyry ja petimateriaali saadaan suurimmilta osin kierrättämällä

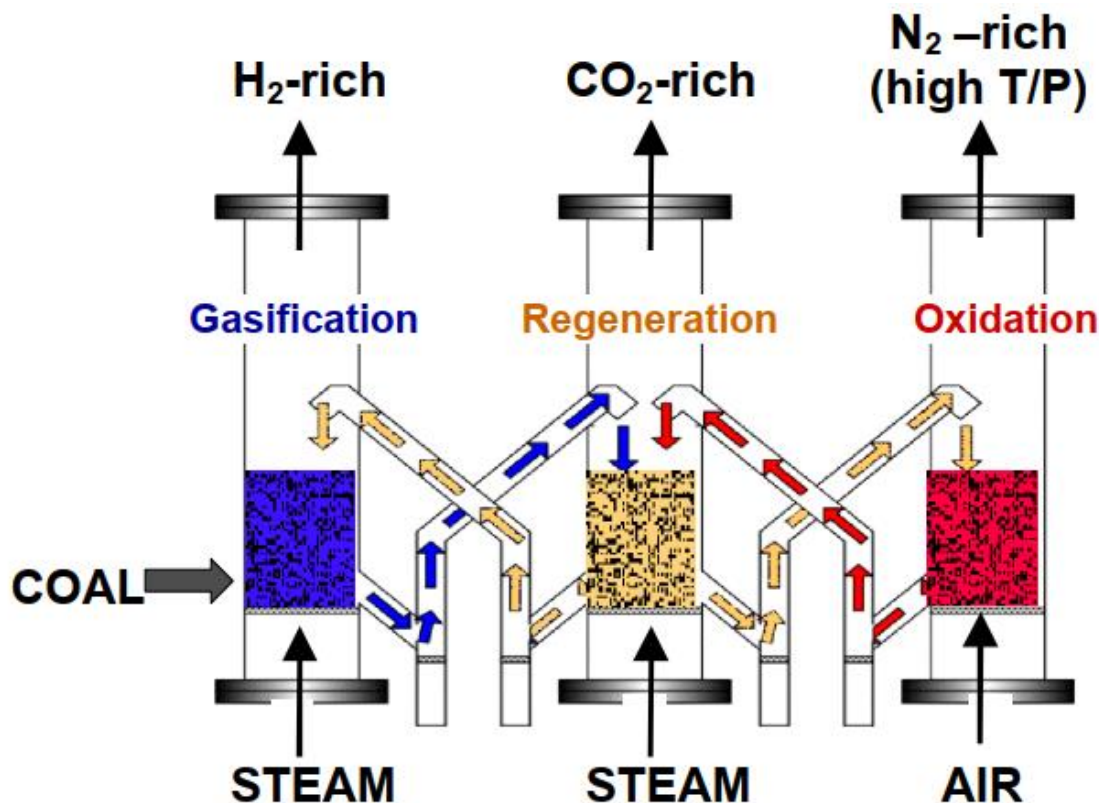
prosessin ainevirtoja, mutta etenkin kalkkia pitää osittain korvata tuoreella (Ziock et al. 2000, s. 4). Vaikka prosessi on suunniteltu käyttämään hiiltä kaasutettavana aineena, teoriassa tekniikkaa voi soveltaa muillekin hiilipohjaisille aineille kuten biomassalle (Ziock et al. 2000, s. 1).

Prosessissa ei tapahdu palamista ja reformoinnin sivutuotteena syntyvä hiilidioksidi otetaan talteen, joten prosessi on käytännössä päästötön. Jätelämmön hyödyntäminen kalsinoinnissa mahdollistaa prosessille korkean sähköntuotantohyötysuhteen, jopa 75%. (Ziock et al. 2000, s. 1, 5.)

### **3.4 UFP**

General Electricin tutkimusryhmä tutki kolmella reaktorilla toimivaa sorptiotehostettua kaasutusprosessia vuosina 2000-2008. Prosessin tavoitteena on muuntaa syötettyä hiiltä, vesihöyryä ja ilmaa vetyrikkaaksi tuotekaasuksi, puhtaaksi hiilidioksidiksi ja kuumaksi, korkeapaineiseksi typpirikkaaksi ilmaksi (Rizeq et al. 2001, s. 1). Prosessia kutsuttiin aluksi nimellä ”fuel-flexible advanced gasification-combustion” (AGC), mutta nimi valikoitui myöhemmin muotoon ”unmixed fuel processor” (UFP). Prosessista oli useita bench- ja pilottitason koelaitteistoja, mutta projekti ajautui ongelmiin petimateriaalien kulumisen kanssa ja jäädytettiin vuonna 2008 odottamaan uutta tutkimusta aiheesta (Kulkarni et al. 2008, s. 3).

Prosessi koostuu kolmesta reaktorista, joilla jokaisella on oma tarkoitus. Ensimmäinen reaktori on kuplapetikaasutin, jossa tuotetaan vetyrikasta tuotekaasua hyödyntäen hiilidioksidia absorboivaa petimateriaalia. Toinen reaktori on kuplapetiregeneraattori, jossa käytetty petimateriaali regeneroidaan ja pedin mukana tullut jäännöshiili hapettuu. Happi tuodaan reaktoriin epäsuorasti hapenkantajamateriaalia käyttäen. Kolmas reaktori on kiertopetihapetin, jossa hapenkantajamateriaali hapetetaan korkeapaineisella ilmalla. Sivutuotteena syntyy kuumaa, korkeapaineista typpirikasta ilmaa. Kolmen reaktorin peruseriaate on esitetty kuvassa 4. (Rizeq et al. 2001, s. 3) (Kulkarni et al. 2008, s. 16-17, 32.)



**Kuva 4.** Periaatekuva UFP-reaktorien toiminnasta (Kulkarni et al. 2008, s. 17).

Suurin osa kahden ensimmäisen reaktorin tarvitsemasta lämmöstä syntyy kolmannessa reaktorissa tapahtuvassa eksotermisessä hapenkantajamateriaalin hapettumisreaktiossa, josta lämpö kulkeutuu hapenkantajamateriaalin ja kaasuttimen petimateriaalin mukana (Kulkarni et al. 2008, s. 40). Lisäksi regeneraattorissa tapahtuva jäännöshiilen loppukaasuuntuminen ja hapettuminen sekä kaasuttimessa tapahtuva eksotermiinen karbonaatioreaktio tuottavat lämpöä, joten erillistä lämmönlähdettä ei prosessiin tarvita. Hapettumisreaktiosta jäljelle jäävä kuuma, korkeapaineinen ilma voidaan syöttää kaasuturbiiniin, jolla tuotetaan sähköä ja pyöritetään kompressoria. (Rizeq et al. 2001, s. 3) Hapettimen lämpötila on 1000-1300°C (Kulkarni et al. 2008, s. 53), regeneraattorin lämpötila 900-1000°C ja kaasuttimen lämpötila 750-850°C. Kaikkien reaktorien paine on noin 20 baria. (Rizeq et al. 2002, s. 32.)

Projektissa tutkittiin useita eri vaihtoehtoja peti- ja hapenkantajamateriaaleiksi. Kaasuttimen hiilidioksidinkaappausmateriaalit ovat kalkin eri esiintymismuotoja ja hapenkantajamateriaalit metalliyhdisteitä, jotka hapettuvat helposti metallioksideiksi (Rizeq et al. 2005, s. 18). Regeneraattori vaihtaa petimateriaaleja niin kaasuttajan kuin

hapettajankin kanssa, jolloin peti- ja hapenkantajamateriaalit sekoittuvat hiljalleen. Prosessista poistetaan kulunutta ja sekoittunutta petimateriaalia sekä tuhkaa ja epäpuhtauksia ja lisätään tilalle tuoreita petimateriaaleja. (Kulkarni et al. 2008, s. 17). Petimateriaalien sekoittuminen ja hapenkantajamateriaalin pelkistyminen regeneraattorissa korkeassa lämpötilassa aiheuttaa petimateriaalien reagoimisen keskenään, jolloin molempien materiaalien kaappauskyky heikkenee (Kulkarni et al. 2008, s. 12). Kaasutettavan aineen korkea rikkipitoisuus voi myös aiheuttaa ongelmia, jos rikki pääsee reagoimaan hapenkantajamateriaalin kanssa (Kulkarni et al. 2008, s. 12).

Prosessi on suunniteltu kaasuttamaan pääasiassa hiiltä. Prosessiin syötettävä hiili on mahdollista korvata laadusta riippuen ainakin osittain biomassalla. Prosessi on joustava myös lopputuotteiden suhteen, sillä vetyrikkaan tuotekaasun ja kaasuturbiinille syötettävän kuumen ilman ja näin ollen tuotettavan sähköenergian suhdetta voidaan säätää. (Rizeq et al. 2001, s. 2.) Hiilidioksidi saadaan hyvin puhtaana talteen hapenkantajamateriaalin käytön ansiosta (Rizeq et al. 2001, s. 11). Tuotekaasun vetypitoisuus on teoriassa jopa 80%, mutta käytännössä osa vedystä kulkeutuu regeneraattoriin ja hapettuu siellä, jolloin pitoisuus jää 60%:in (Rizeq et al. 2004, s. 8-9). Prosessihyötysuhde on tuotekaasun ja sähköntuotannon huomioon ottaen korkea, jopa 67% (Rizeq et al. 2002, s. 3).

### **3.5 LEGS**

Stuttgartin yliopistossa suunnitellun ”lime enhanced gasification” eli LEGS-prosessin tavoitteena on tuottaa vetyrikasta tuotekaasua energiantuotantoon ja tuhkapitoista esikalsinoitua kalkkia sementtiteollisuuden käyttöön. Prosessi, joka on pohjimmiltaan hyvin tyypillinen sorptiotehostettu kaasutusprosessi, koostuu kaasuttimesta, josta poistetaan hiilidioksidia reaktioyhtälön (7a) mukaisesti kalsiumoksidipedin avulla ja regeneraattorista, jossa karbonoitunut petimateriaali kalsinoidaan reaktioyhtälön (7b) mukaisesti takaisin kalsiumoksidiksi ja samalla prosessissa syntynyt hiilidioksidi saadaan suurilta osin talteen. (Weimer et al. 2007, s. 1678.)

LEGS-prosessissa kaasutetaan itäsaksalaista ruskohiiltä, jonka koostumus on esitetty taulukossa 2. Ruskohiili soveltuu prosessiin hyvin, sillä se sisältää paljon kosteutta alkuainehiileen verrattuna, jolloin prosessiin ei tarvitse syöttää ulkoista höyryä

vesikaasureaktioiden ylläpitämiseksi. Lisäksi kaasutuslämpötila on suhteellisen matala, alle 800°C, joten tarvitaan verrattaen reaktiivinen kaasutettava aine järkevän reaktionopeuden takaamiseksi. (Weimer et al. 2007, s. 1680.)

**Taulukko 2.** Itäksalalaisen ruskohiilen koostumus saapumistilassa massaprosentteina.

Aine	C	H	O	N	S	Kosteus	Tuhka
Itäksalainen ruskohiili	27,0	1,9	10,3	0,3	0,8	55,8	3,9

Ruskohiili voi olla verrattavissa biomassaan sen kosteuden ja korkean haihtuvien kaasujen pitoisuuden vuoksi.

Kaasuttimen toimintapaine on suunnittelupisteessä 20 bar hiilidioksidin kaappausreaktion tehostamiseksi. Korkeampi kaasutusaine edistää myös reaktioyhtälön (3) mukaista metanaatioreaktiota ja näin ollen nostaa metanolin määrää tuotekaasussa. Kaasutuksen reaktioyhtälöiden (2) ja (4) mukaisiin vesikaasureaktioon ja vesikaasun siirtoreaktioon tarvittava vesi saadaan kokonaan kaasutettavan aineen sisältämästä kosteudesta, eikä ulkoista höyryä tarvitse prosessiin tällöin lisätä ollenkaan. Käytetyn ruskohiilen molaarinen vesihöyry-hiili-suhde on 1,4. (Weimer et al. 2007, s. 1683.)

Kaasuttimen lämpötila on suunnittelupisteessä 750°C. Tarvittava lämpö saadaan reaktioyhtälön (7a) mukaisesta eksotermisestä karbonaatioreaktiosta sekä syötettävän petimateriaalin tuntuvana entalpiana (Weimer et al. 2007, s. 1680). Regeneraattori toimii ilmanpaineessa ja regeneroidun petimateriaalin lämpötila kaasuttimeen syötettäessä on 920°C (Weimer et al. 2007, s. 1684).

Prosessin hiilen konversiosuhde on suunnittelupisteessä 80% (Weimer et al. 2007, s. 2684). Ylijäämähiili poltetaan regeneraattorissa, jolloin reaktioyhtälön (7b) mukaisen endotermisen kalsinointireaktion lämmöntarve on mahdollista kattaa hiilen palamislämmöllä (Weimer et al. 2007, s. 1680).

Prosessista poistetaan rikkiä ja tuhkaa korvaamalla osa petimateriaalista regeneraattorissa tuoreeseen (Weimer et al. 2007, s. 1678). Sivutuotteena syntyy tuhkapitoista esikalsinoitua kalkkia, jota voi hyödyntää sementtiteollisuuden tarpeisiin. Prosessi onkin suunniteltu sementtiteollisuuteen integroitavaksi. Tästä johtuen petikalkin laadun



säilymisellä ei ole yhtä tarkkoja vaatimuksia, kuin pelkästään kaasuntuotantoon keskittyvillä prosesseilla, sillä petimateriaalia on tarkoituskin korvata paljon. (Weimer et al. 2007, s. 1686.)

Prosessilla saavutetaan merkittäviä hyötyjä verrattuna siihen, että poltettaisiin hiiltä energianlähteenä ja prosessoitaisiin kalkkia erillisessä prosessissa. Kaasuttimen kylmän kaasun hyötysuhde olisi 65,9%, prosessilämmön tuotannon hyötysuhde poltettaessa tuotekaasua olisi 48,9% ja koko prosessin hyötysuhde olisi 42%, mikä on hyvä siihen nähden, että sivutuotteena saadaan raaka-ainetta sementin tuotantoon ja prosessissa syntynyt hiilidioksidi saadaan talteen. Kalsiumkarbonaatin leijutukseen ja regenerointiin kalsinaattorissa käytetään puhdasta happea, joten hiilidioksidi saadaan talteen hyvin puhtaana. Hapen tuotantoon kuluva energia on huomioitu prosessihyötysuhteessa. (Weimer et al. 2007, s. 1685.)

### 3.6 CaO-CLG

Kanadalaiset tutkijat Bishnu Acharya ja Prabir Basu ja thaimaalaiset tutkijat Jakkapong Udomsirichakorn ja P. Abdul Salam tutkivat sorptiotehostettuja kaasutusteknologioita tavoitteenaan kehittää prosessi, joka aiemmista teknologioista poiketen toimisi ilmanpaineessa, käyttäisi lähtöaineenaan biomassaa ja olisi rakenteeltaan yksinkertaisempi. CaO-chemical looping gasification -prosessista on tehty koelaitteisto, joka koostuu kuplapetikaasuttimesta, kiertopetiregeneraattorista ja painelukosta. Kaasutettavana aineena käytetään männyn sahanpurua, jonka koostumus on esitetty taulukossa 3. (Udomsirichakorn et al. 2014, s. 8.)

**Taulukko 3.** Männyn sahanpurun koostumus massaprosenteina (Udomsirichakorn et al. 2014, s. 9).

Aine	C	H	O	N	S	Kosteus	Tuhka
Männyn sahanpuru	49,72	5,18	38,40	0,01	0,003	6,16	0,53

Kaasuttimen lämpö saadaan pääosin regeneraattorista tulevan kuumen petimateriaalin tuntuvana entalpiana ja eksotermisestä karbonaatioreaktiosta, mutta tietyissä tilanteissa kaasutinta saatetaan joutua lämmittämään ulkoisesti. Kaasuttimen lämpötila on suunnittelupisteessä 650°C, mutta painelukossa se putoaa 350°C:een. Regeneraattorin lämpötila on 900°C. (Udomsirichakorn et al. 2014, s. 9.)

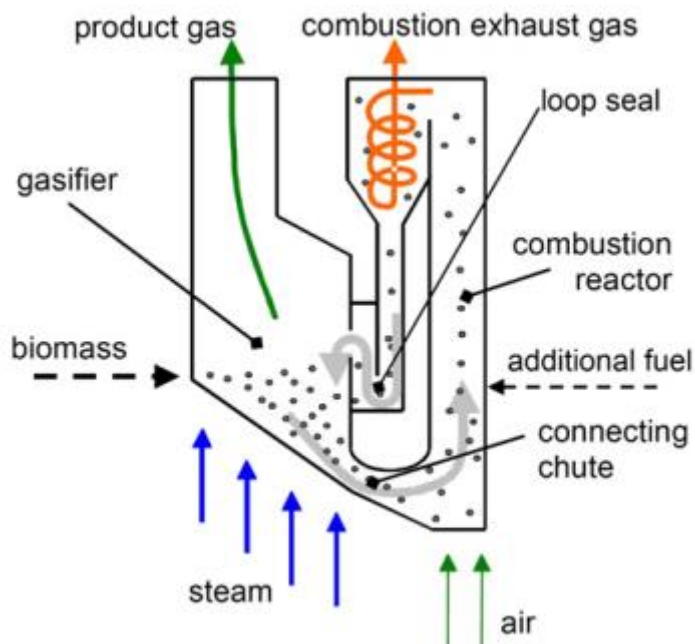
CaO-CLG:n suurin ero muihin uusimpiin sorptiotehostettuihin kaasutusprosesseihin nähden on se, että kaasuttimen jäännöshiiltä ei lähtökohtaisesti polteta regeneraattorissa, vaan petimateriaali regeneroidaan ulkoisella lämmittimellä. Tällöin regeneraattorin savukaasuvirta on puhdasta hiilidioksidia, joka voidaan ottaa talteen tai kierrättää regeneraattorin pedin leijutusaineeksi. Polttamalla jäännöshiiltä kalsinointilämmön tuottamiseksi prosessi saataisiin energiatehokkaammaksi, mutta joko regeneraattorin savukaasuvirrassa olisi silloin mukana merkittäviä määriä typpeä tai polttohappi tulisi erottaa erillisessä prosessissa, mikä vähentäisi energiatehokkuutta ja tekisi prosessista monimutkaisemman. Jos talteen otetun hiilidioksidin puhtaus ei ole prioriteetti, voidaan regeneraattorin petimateriaali leijuttaa ilmalla ja samalla polttaa jäännöshiiltä reaktiolämmöksi. (Udomsirichakorn et al. 2013, s. 576.)

Tuotekaasun vetypitoisuus on pienen mittakaavan tutkimusten perusteella 78% (Udomsirichakorn et al. 2014, s. 12).

### **3.7 AER**

Viennan yliopistossa kehitetty ”absorption enhanced reforming” (AER) on toistaiseksi ainut sorptiotehostettu kaasutusteknologia, jota on kokeiltu teollisessa mittakaavassa. Teknologiaa on sovellettu muutamien pilottilaitteistojen lisäksi Güssingin 8 MW<sub>pa</sub> CHP-kaasutuslaitoksella Itävallassa. Prosessi on suunniteltu lähtökohtaisesti kaasuttamaan biomassaa. Prosessi perustuu kaksoispetikaasuttimeen (engl. dual fluidised bed, DFB), jossa petimateriaali kiertää kahden reaktorin, kaasuttimen ja kalsinaattorin välillä. (Koppatz et al. 2009, s. 914.) Molemmat reaktorit on suunniteltu toimimaan normaali-ilmanpaineessa (Pfeifer et al. 2011, s. 42). Kaksoispetikaasutinta havainnollistetaan kuvassa 5.

Kaasuttimessa tuotekaasusta kaapataan petimateriaalin avulla hiilidioksidia, jolloin tuloksena saadaan vetyrikasta, puhdasta tuotekaasua, jota voidaan käyttää sellaisenaan kaasumootoreissa ja polttokennoissa sekä soveltuu hyvin polttoainesynteesiprosesseihin (Pfeifer et al. 2009, s. 5074) (Koppatz et al. 2009, s. 914). Tuotekaasun H<sub>2</sub>/CO -suhteeseen on myös mahdollista vaikuttaa, mikä lisää sovellusmahdollisuuksia (Pfeifer et al. 2009, s. 5082).



**Kuva 5.** Havainnekuva kaksoispetikaasuttimen toimintaperiaatteesta (Koppatz et al. 2009, s. 915).

Petimateriaali on kalsiumoksidia, joka karbonoituu kaasuttimessa ja kalsinoidaan kalsinaattorissa reaktioyhtälöiden (7a) ja (7b) mukaisesti (Koppatz et al. 2009, s. 916). Petimateriaalin mukana kaasuttimesta kulkeutuu kalsinaattoriin kaasuuntumatonta kiintohiiltä, jota polttamalla saadaan ylläpidettyä kalsinointireaktion vaatima lämpötila (Pfeifer et al. 2009, s. 5081). Kuuma petimateriaali toimii samalla kaasuttimen lämmönlähteenä (Pfeifer et al. 2009, s. 5073). Polttokalsinaattorin leijutusaineena ja hapenlähteenä käytetään ilmaa, jolloin kalsinointireaktion ja jäännöshiilen palamisen tuloksena on tavanomaista savukaasua talteenottovalmiin hiilidioksidin sijaan (Koppatz et al. 2009, s. 914). Kulunutta petimateriaalia poistetaan prosessista pölynä tuhkan ohella, ja sitä voidaan hyödyntää esimerkiksi lannoitteena (Koppatz et al. 2009, s. 916).

Koska hiilidioksidin kaappauksen edellytyksenä kaasuttimen tulee olla kalsinaattoria alhaisemmassa lämpötilassa ja karbonaatio itsessään on eksotermisen reaktio, kaasuttimeen menevää petimateriaalia jäähdytetään tavallisesti lämmönsiirtimellä (Pfeifer et al. 2009, s. 5075). Kaasutin toimii parhaiten 650°C lämpötilassa, kun taas kalsinaattorin lämpötilan tulisi olla vähintään 900°C (Koppatz et al. 2009, s. 915). Prosessi on itsestään tasapainottuva, sillä kaasuttimen lämpötilan lasku johtaa

kaasuuntumattoman hiilen määrän kasvuun polttokalsinaattorissa mikä taas johtaa petimateriaalin lämpötilan nousuun, ja päinvastoin (Pfeifer et al. 2009, s. 5073). Kaasutuslämpötilaan ja tätä myötä muun muassa tuotekaasun koostumukseen voidaan vaikuttaa lisäämällä ulkoista polttoainetta polttokalsinaattoriin tai jäädyttämällä petimateriaalia ennen kaasutinta (Pfeifer et al. 2009, s. 5074-5075, 5081). Tuotekaasun H<sub>2</sub>/CO -suhdetta on mahdollista säätää 2-9:n välillä kaasutuslämpötilaa säätämällä (Müller et al. 2017, s. 29694).

Güssingin CHP-kaasutuslaitoksella suoritetuissa AER-kokeissa kaasutettavana biomassana on käytetty puuhaketta, jonka koostumus on esitetty taulukossa 4 (Pfeifer et al. 2011, s. 45). Kuitenkin muista tutkimuksista saatujen tulosten perusteella voitaisiin sanoa, että monia erilaisia helposti saatavilla olevia biomassoja voitaisiin helposti käyttää kaasutuksen raaka-aineena ongelmitta. Ainoastaan erityisen tuhkapitoiset biomassat, kuten olki, saattaisivat aiheuttaa ongelmia prosessissa. (Pfeifer et al. 2011, s. 51.) Erilaisten ominaisuuksiltaan hankalampien, kuten kosteiden tai tuhkapitoisten, biomassojen käytettävyys on kuitenkin tavanomaiseen kaasutukseen nähden laajempaa matalamman kaasutuslämpötilan ja petimateriaalin katalyyttisten ominaisuuksien vuoksi (Pfeifer et al. 2009, s. 5074).

**Taulukko 4.** Güssingin CHP-laitoksessa kaasutettavan hakkeen koostumus massaprosenteina (Koppatz et al. 2009, s. 918-919).

Aine	C	H	O	N	S	Kosteus	Tuhka
Puuhake	31,94	4,02	29,90	0,13	0,007	34,00	(ei tietoa)

AER-tekniikalla on pienemmän mittakaavan kokeiden perusteella mahdollista saada aikaan jopa 75% vetypitoisuuksia tuotekaasuun (Pfeifer et al. 2009, s. 5082). Güssingin CHP-kaasutuslaitoksella tehdyissä AER-kokeissa ei päästy näihin lukemiin, mutta tuotekaasun vetypitoisuus nousi 50%:in tavanomaisella kaasutuksella saatavasta 40%:sta ja samalla tervojen osuus tuotekaasussa laski merkittävästi (Koppatz et al. 2009, s. 920). Tervojen osuuden väheneminen on matalan kaasutuslämpötilan ja kalsiumoksidin katalyyttisten ominaisuuksien ansiota (Pfeifer et al. 2011, s. 43) (Koppatz et al. 2009, s. 920). Uusimmissa pilottitason testeissä on saatu kylmän kaasun hyötysuhteeksi 71%, kun

huomioidaan regeneraattoriin syötetty lisäpolttoaine yhtälössä. Tällöin tuotekaasun vetypitoisuus oli 67,5%. (Müller et al. 2017, s. 29701.)

### 3.8 Oxy-SER

Stuttgartin teknillisen yliopiston poltto- ja voimalaitostekniikan instituutin tutkimusryhmä on kehittänyt AER-konseptia eteenpäin hiilidioksidin talteen ottamiseksi puhtaampana. Tämä onnistuu polttamalla kalsinaattorissa esiintyvä jäännöshiili puhtaalla hapella tavallisen ilman sijaan. (Schweitzer et al. 2016, s. 56.)

Prosessi toimii suurimmilta osin samalla tavalla kuin AER-prosessi. Biomassaa kaasutetaan höyryllä kaksoispetikaasuttimessa. Kalsiumpitoinen petimateriaali kaappaa reaktioyhtälön (7a) mukaisesti tuotekaasusta hiilidioksidia, nostaen tuotekaasun vetypitoisuutta ja laskien hiilidioksidipitoisuutta. Petimateriaali toimii myös katalyyttinä tervojen hajoamiselle ja kaasuttimen lämmönlähteenä kuljettamalla lämpöä polttokalsinaattorista. (Schweitzer et al. 2016, s. 56-57.) AER-prosessia on käsitelty tarkemmin kappaleessa 3.7.

AER-prosessin polttokalsinaattorin leijutus tapahtuu ilmalla, josta saadaan myös jäännöshiilen palamiseen tarvittava happi. Ilman mukana tuleva typpi kuitenkin laimentaa savukaasuvirtana saatavaa hiilidioksidia, jolloin sitä on vaikea ottaa talteen ilman erillistä erotusprosessia. Oxy-SER -prosessissa (”sorption enhanced reforming with oxy-fuel regeneration”) jäännöshiilen palamishappena käytetään puhdasta happea, jolloin savukaasuna saadaan lähes puhdasta hiilidioksidia (Schweitzer et al. 2016, s. 56). Jäännöshiilen polttaminen puhtaalla hapella saa kuitenkin aikaan liian korkean lämpötilan, jotta koko kalsinaattori voitaisiin leijuttaa pelkästään happikaasun avulla, joten osa savukaasuista kierrätetään takaisin kalsinaattorin leijutusaineeksi (Schweitzer et al. 2016, s. 59). Lisäksi puhdas happi on kallista valmistaa raakailman käyttämiseen verrattuna. Polttokalsinaattorin savukaasujen kierrätyksessä tulee olla tarkkana, ettei kierrätettyyn kaasuun tiivisty laitteistoa hapettavia yhdisteitä (Hawthorne et al. 2012, s. 220).

Hiilidioksidin kierrätys ja typen puuttuminen kalsinaattorin leijutusaineesta saavat aikaan hiilidioksidin osapaineen nousun kalsinaattorissa. Kuten myös kuvasta 2 voidaan päätellä, tästä seuraa kalsinointireaktion vaatiman lämpötilan nousua (Schweitzer et al.

2016, s. 64). Optimaaliseksi regeneraatiolämpötilaksi on pienen mittakaavan kokeiden perusteella arvioitu vähintään 920°C, jolla saataisiin 90%:n regeneraatioaste (Duelli et al. 2014, s. 59). Pienen mittakaavan tutkimuksista saatujen tulosten perusteella hiilidioksidin osapaineen nousu olisi myös nopeuttanut petimateriaalin kulumista reaktioyhtälöiden (7a) ja (7b) mukaisessa toistuvassa karbonaatio-kalsinointireaktiossa, jolloin petimateriaalia joutuisi korvaamaan prosessissa enemmän (Duelli et al. 2014, s. 55). Kuitenkaan kaksoispetikaasuttimella tehdyissä pilottitason kokeissa petimateriaalin kulumista ei esiintynyt normaalia enempää. Syyksi arveltiin lyhempää viipymisaikaa ja epätäydellisempää karbonaatiota ja kalsinointia kuin pienen mittakaavan laboratorioskokeissa (Duelli et al. 2014, s. 58).

Puhtaalla hapella jäännöshiilen polton vaikutuksia kaasuttimen toimintaan on myös tutkittu. Pilottikokeiden perusteella on todettu, että puhtaan hapen käyttäminen ja hiilidioksidin osapaineen nousu regeneraattorissa ei vaikuta kaasuttimen toimintaan juuri mitenkään (Schweitzer et al. 2016, s. 62). Tuotekaasun vetypitoisuus on samoissa kokeissa ollut yli 70% ja tuotekaasu on todettu käyväksi jatkojalostukseen (Schweitzer et al. 2016, s. 56). Puhdistuksen jälkeen CO<sub>2</sub>-rikas savukaasu voidaan myös ottaa talteen tai hyödyntää kemianteollisuuden prosesseissa (Schweitzer et al. 2016, s. 61).

## 4 BIOMASSAN VAIKUTUS PROSESSIIN

Tässä kappaleessa kootaan kaasutettavan aineen ominaisuuksien vaikutuksia tuotekaasun koostumukseen ja prosessin toimintaan. Erityisesti käsitellään biomassan soveltuvuutta kaasutettavana aineena.

Sorptiotehostetulle kaasutukselle on ominaista tavanomaiseen termiseen kaasutukseen verraten matala kaasutuslämpötila. Tällöin kaasutettavan aineen tulisi olla mahdollisimman reaktiivista koostumukseltaan. Biomassa on useimmiten huomattavasti fossiilista hiiltä reaktiivisempaa (Corella et al. 2004, s. 1022). (Pfeifer 2013, s. 977.) Lisäksi biomassalla on tyypillisesti suurempi haihtuvien kaasujen osuus kuin hiilellä. Näistä seikoista johtuen fossiilisen hiilen kaasuttamiseen suunnitellut sorptiotehostetut kaasutusprosessit joutuvat usein toimimaan korkeammassa paineessa kuin biomassaa kaasuttavat prosessit. (Florin et al. 2007, s. 211.)

Myös kaasutettavan aineen partikkelikoko vaikuttaa prosessin tehokkuuteen. Pienemmillä partikkeleilla on tasaisempi lämpötilagradientti ja enemmän lämmönsiirto- ja reaktiopinta-alaa suhteessa tilavuuteen. Tämä johtaa nopeampaan haihtuvien kaasujen haihtumiseen ja kaasutusreaktioihin, jolloin kaasutus nopeutuu ja tehostuu. Pienempi partikkelikoko vaikuttaa myös hieman kaasun koostumukseen, nostaa vety- ja hiilimonoksidipitoisuutta ja laskee hiilidioksidin osuutta tuotekaasussa. Partikkelikoon vaikutus on kuitenkin vähäisempi moniin muihin prosessiparametreihin verrattuna etenkin korkeammassa reaktiolämpötiloissa (Ahmad et al. 2015, s. 1337). Sorptiotehostetussa kaasutuksessa partikkelikoon vaikutus saattaa korostua tavanomaiseen termiseen kaasutukseen nähden matalamman kaasutuslämpötilan vuoksi.

Biomassasta kaasutettavana aineena syntyy keskimäärin enemmän tervoja tuotekaasuun kuin fossiilisesta hiilestä (Corella et al. 2004, s. 1022). Erityisesti hyvin ligniinipitoiset biomassat muodostavat tervoja tuotekaasuun (Jordan et al. 2012, s. 654). Myös hyvin kuivan biomassan kaasuttamisen on havaittu kasvattavan tervojen esiintymistä tuotekaasussa (Pfeifer et al. 2011, s. 49). Tervat ovat sorptiotehostetussa kaasutuksessa kuitenkin matalammasta kaasutuslämpötilasta huolimatta huomattavasti tavanomaiseen termiseen kaasutukseen nähden pienempi ongelma, sillä hiilidioksidia kaappaava

petimateriaali toimii samalla katalyyttina tervojen hajoamiselle (Pfeifer 2013, s. 982). Tervojen vaikutuksista prosessissa on kerrottu kappaleessa 2.3.

Kaasutettavan aineen tuhkapitoisuus vaikuttaa kaasuttimen likaantumiseen ja petimateriaaliin. Tuhka saattaa myös sisältää ainesosia, jotka aiheuttavat ei-toivottuja kemiallisia reaktioita prosessissa tai toimivat katalyytteinä eri reaktioille. Tuhka voi myös kerääntyä kiintohiilipartikkelin pinnalle, hidastaen sen kaasuuntumista. (Scala et al. 2013, s. 322, 343.) Tuhka ei kuitenkaan yleensä aiheuta suuria ongelmia prosessille muulloin kuin korkeintaan kaikkein tuhkapitoisimpia aineita kaasutettaessa (Pfeifer et al. 2011, s. 51). Biomassoilla on usein pienemmät tuhkapitoisuudet kuin fossiilisilla hiilimuodoilla (Corella et al. 2004, s. 1022). Muutenkin sorptioitehostetut kaasutusprosessit kohtaavat matalamman kaasutuslämpötilansa ansiosta vähemmän ongelmia tuhkan sulamisen ja likaamisen kanssa kuin tavanomaiset termiset kaasutusprosessit (Pfeifer et al. 2009, s. 5074).

Korkea rikki- typpi- tai klooripitoisuus kaasutettavassa aineessa voi vaikuttaa prosessiin monella eri tavalla. Typpi voi kaapata vetyä tuotekaasusta muodostaen ammoniakkia. Rikki ja kloori muodostavat suoloja reagoidessaan petimateriaalin kanssa, mikä johtaa petimateriaalin kulumiseen ja lisää sen korvaamisen tarvetta. (Lin et al. 2002, s. 1287.)



## 5 YHTEENVETO

Työssä koottiin ja kuvailtiin eri sorptiotehostettuja kaasutusprosesseja. Lisäksi tutkittiin kaasutettavan aineen eri ominaisuuksien vaikutusta prosessin toimintaan ja tuotekaasuun.

Kaikissa osassa 3 käsitellyissä prosesseissa saadaan aikaan hyviä tuloksia tuotekaasun vetypitoisuuden ja prosessin hyötysuhteiden osalta. Osa prosesseista ovat monimutkaisempia kuin toiset, mutta kaikki (ZECA-prosessia lukuun ottamatta) toimivat samalla peruseriaatteella. Monissa prosesseissa kaasuttimen lämpö saadaan petimateriaalin kuljettamana tai eksotermisen karbonaatioreaktion (7a) lämpönä, kun taas yleisin kalsinaattorin lämmönlähde on kaasuttimesta tulevan jäännöshiilen polttaminen. Yleisin kaasuttimen lämpötila on 650°C ja kalsinaattorin 900°C. Yhteenveto tutkituista prosesseista ja niiden tärkeimmistä parametreista on esitetty liitteessä 1.

Monissa tutkituissa prosesseissa havaittiin, että kaasutettavan aineen tulee olla erittäin reaktiivista tavanomaista matalamman kaasutuslämpötilan vuoksi. Biomassa on usein hyvin soveltuvaa fyysisen koostumuksensa vuoksi. Lisäksi biomassoilla on usein korkea haihtuvien kaasujen osuus. Biomassan kaasuttaminen voi kuitenkin lisätä tervojen muodostumista prosessissa. Tämä ei kuitenkaan yleensä pääse muodostumaan ongelmaksi, sillä matala kaasutuslämpötila ja petimateriaalin katalyyttiset ominaisuudet vähentävät merkittävästi tervojen osuutta tuotekaasussa tavanomaiseen termiseen kaasutukseen verrattuna. Kaasutettavan aineen tuhkapitoisuus tuottaa myös harvoin ongelmia johtuen matalasta kaasutuslämpötilasta. Biomassaa kaasuttavat sorptiotehostetut kaasutusprosessit ovatkin hyvin joustavia kaasutettavan aineen suhteen eli hyvin harva biomassa on kelpaamatonta kaasutettavaksi.

## LÄHDELUETTELO

Ahmad, A.A.; Zawawi, N.A.; Kasim, F.H.; Inayat, A. 2015. Assessing the gasification performance of biomass: A review on biomass gasification process conditions, optimization and economic evaluation. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. Vol. 53/2016. S. 1333-1347.

Arena, U. 2013. Fluidized bed gasification teoksessa Fluidized bed technologies for near-zero emission combustion and gasification, toim. Scala, F. Woodhead Publishing. ISBN 978-0-85709-880-1. S. 765-812.

Curran, G.P.; Rice, C.H.; Gorin, E. 1964. The Carbon Dioxide Acceptor Gasification Process. American Chemical Society, Division of Fuel Chemistry. Preprints 8. S. 128-146.

Curran, G.P.; Fink, C.; Gorin, E. 1969. Kinetics of lignite char gasification – Relation to CO<sub>2</sub> acceptor process. *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*. Vol. 8. N. 4. S. 559-567.

Corella, J.; Sanz, A. 2004. Modeling circulating fluidized bed biomass gasifiers – A pseudo-rigorous model for stationary state. *Fuel Processing Technology*. Vol. 86/2005. S. 1021-1053.

Dieter, H.; Bidwe, A.R.; Varela-Duelli, G.; Charitos, A.; Hawthorne, C.; Scheffknecht, G. 2014. Development of the calcium looping CO<sub>2</sub> capture technology from lab to pilot scale at IFK, University of Stuttgart. *Fuel*. Vol. 127/2014. S. 23-37.

Duelli (Varela), G.; Bidwe, A.R.; Papandreou, I.; Dieter, H.; Scheffknecht, G. 2014. Characterization of the oxy-fired regenerator at a 10 kW<sub>th</sub> dual fluidized bed calcium looping facility. *Applied Thermal Engineering*. Vol. 74/2015. S. 54-60.

Florin, N.; Harris, A. 2007. Hydrogen production from biomass. *Environmentalist*. Vol. 27/2007. S. 207-215.

Hawthorne, C.; Poboss, N.; Dieter, H.; Gredinger, A.; Zieba, M.; Scheffknecht, G. 2012. Operation and results of a 200-kWth dual fluidized bed pilot plant gasifier with adsorption-enhanced reforming. University of Stuttgart. Biomass Conversion and Biorefinery. Vol 2/2012. S. 217-227.

Jordan, C.A.; Akay, G. 2012. Effect of CaO on tar production and dew point depression during gasification of fuel cane bagasse in a novel downdraft gasifier. Fuel Processing Technology. Vol. 106/2013. S. 654-660.

Koppatz, S.; Pfeifer, C.; Rauch, R.; Hofbauer, H.; Marquard-Moellenstedt, T.; Specht, M. 2009. H<sub>2</sub> rich product gas by steam gasification of biomass with in situ CO<sub>2</sub> absorption in a dual fluidized bed system of 8 MW fuel input. Fuel Processing Technology. Vol. 90/2009. S. 914-921.

Kulkarni, P.; Guan, J.; Subia, R.; Gui, Z.; Manke, J.; Rizeq, G.; Zamansky, V. 2008. Fuel-Flexible Gasification-Combustion Technology for Production of H<sub>2</sub> and Sequestration-Ready CO<sub>2</sub>, Final report. GE Global Research.

Lin, S.-Y.; Suzuki, Y.; Hatano, H.; Harada, M. 2002. Developing an innovative method, HyPr-RING, to produce hydrogen from hydrocarbons. Energy Conversion and Management. Vol. 43/2002. S. 1283-1290.

Molino, A.; Chianese S.; Musmarra, D. 2015. Biomass gasification technology: The state of the art overview. Journal of Energy Chemistry. Vol. 25/2016. S. 10-25.

Müller, S.; Fuchs, J.; Schmid, J.C.; Benedikt, F.; Hofbauer, H. 2017. Experimental development of sorption enhanced reforming by the use of an advanced gasification test plant. International Journal of Hydrogen Energy. Vol. 42/2017. S. 29694-29707.

Pfeifer, C.; Puchner, B.; Hofbauer, H. 2009. Comparison of dual fluidized bed steam gasification of biomass with and without selective transport of CO<sub>2</sub>. Chemical Engineering Science. Vol. 64/2009. S. 5073-5083.

Pfeifer, C.; Koppatz, S.; Hofbauer, H. 2011. Steam gasification of various feedstocks at a dual fluidised bed gasifier: Impacts of operation conditions and bed materials. Vienna University of Technology. Biomass Conversion and Biorefinery. Vol 1/2011. S. 39-55.

Pfeifer, C. 2013. Sorption-enhanced gasification teoksessa Fluidized bed technologies for near-zero emission combustion and gasification, toim. Scala, F. Woodhead Publishing. ISBN 978-0-85709-880-1. S. 971-1001.

Rizeq, G.; West, J.; Frydman, A.; Subia, R.; Kumar, R.; Zamansky, V. 2001. Fuel-Flexible Gasification-Combustion Technology for Production of Hydrogen and Sequestration-Ready Carbon Dioxide. GE Energy and Environmental Research Corporation (GE EER).

Rizeq, G.; West, J.; Frydman, A.; Subia, R.; Zamansky, V. 2002. Fuel-Flexible Gasification-Combustion Technology for Production of H<sub>2</sub> and Sequestration-Ready CO<sub>2</sub>, Annual Technical Progress Report 2002. GE Global Research.

Rizeq, G.; West, J.; Subia, R.; Frydman, A.; Kulkarni, P.; Schwermann, J.; Zamansky, V.; Reinker, J. 2004. Fuel-Flexible Gasification-Combustion Technology for Production of H<sub>2</sub> and Sequestration-Ready CO<sub>2</sub>, Final Technical Report. GE Global Research.

Rizeq, G.; Kulkarni, P.; Wei, W.; Frydman, A.; McNulty, T.; Shisler, R. 2005. Fuel-Flexible Gasification-Combustion Technology for Production of H<sub>2</sub> and Sequestration-Ready CO<sub>2</sub>, Phase II. GE Global Research.

Scala, F.; Solimene, R. 2013. Conversion of solid fuels and sorbents in fluidized bed combustion and gasification teoksessa Fluidized bed technologies for near-zero emission combustion and gasification, toim. Scala, F. Woodhead Publishing. ISBN 978-0-85709-880-1. S. 319-387.

Schweitzer, D.; Beirow, M.; Gredinger, A.; Armbrust, N.; Waizmann, G.; Dieter, H.; Scheffknecht, G. 2016. Pilot-Scale Demonstration of Oxy-SER steam Gasification:

Production of syngas with Pre-Combustion CO<sub>2</sub> capture. The 8th Trondheim Conference on CO<sub>2</sub> Capture, Transport and Storage. Energy Procedia. Vol. 86/2016. S. 56-68.

Sepponen, S. 2017. A development and application of a one-dimensional model for a sorbent-enhanced CFB gasifier. Diplomityö. Lappeenranta University of Technology.

Udomsirichakorn, J.; Salam, P. A. 2013. Review of hydrogen-enriched gas production from steam gasification of biomass: The prospect of CaO-based chemical looping gasification. Renewable and Sustainable Energy Reviews. Vol. 30/2014. S. 565-579.

Udomsirichakorn, J.; Salam, P. A.; Acharya, B.; Basu, P. 2014. CaO-based chemical looping gasification of biomass for hydrogen-enriched gas production with in situ CO<sub>2</sub> capture and tar reduction. Fuel Processing Technology. Vol. 127/2014. S. 7-12.

Weimer, T.; Berger, R.; Hawthorne, C.; Abanades, J.C. 2007. Lime enhanced gasification of solid fuels: Examination of a process for simultaneous hydrogen production and CO<sub>2</sub> capture. Fuel. Vol. 87/2008. S. 1678-1686.

Ziock, H.-J.; Lackner, K.S. 2000. Overview of the ZECA (Zero Emission Coal Alliance) Technology. Los Alamos National Laboratory. LA-UR-00-6002.

## LIITE 1. YHTEENVETO TUTKITUISTA PROSESSEISTA

Prosessi	Polttoainetyyppi	Kaasutuslämpötila [°C]	Kaasutusaine [bar]	Tuotekaasun vetypitoisuus	Tuotekaasun CGE
CO2-akseptoriprosessi	Hiili	750-800, 900	20	80 %	-
HyPr-RING	Hiili	650	100	80 %	90 %
ZECA	Hiili (biomassa)	-	-	-	-
UFP	Hiili (biomassa)	750-850	20	60 %	-
LEGS	Hiili	750	20	-	65,9 %
CaO-CLG	Biomassa	650	1	78 %	-
AER	Biomassa	650	1	75 %	71 %
Oxy-SER	Biomassa	650	1	70 %	-
Prosessi	Reaktorien #	Regeneraattorin lämpötila [°C]	Regeneraattorin paine [bar]	Regeneraattorin lämmönlähde	
CO2-akseptoriprosessi	3	1000-1100	20	Jäännöshiili	
HyPr-RING	2	800	1	Jäännöshiili	
ZECA	3	-	-	Polttokennon jätelämpö	
UFP	3	900-1000	20	Hapenkantajan hapettuminen	
LEGS	2	920	1	Jäännöshiili (oxy) + lisäpolttoaine	
CaO-CLG	2	900	1	Ulkoisen lämmitin	
AER	2	900	1	Jäännöshiili + lisäpolttoaine	
Oxy-SER	2	920	1	Jäännöshiili (oxy) + lisäpolttoaine	