

LAPPEENRANNAN TEKNILLINEN YLIOPISTO

LUT kemia

Teknillisen kemian laboratorio

Kandidaatin työ

**BIOMASSAN NESTEYTYS  
SYNTEESIKAASUMENETELMÄLLÄ, AINE- JA  
ENERGIATASEET**

27.4.2010

Jaakko Siitonen

## TIIVISTELMÄ

Tämä työ käsittelee nestemäisten polttoaineiden valmistamista biomassasta synteetikaasumenetelmällä ja tämän prosessin energia- ja ainetaseita. Työssä käydään läpi prosessiin kuuluvat osa-alueet, puun ominaisuudet raaka-aineena, muutamia tosielämän esimerkkejä prosessista ja näiden perusteella on laskettu prosessin energiatehokkuuksia eri laitevalinnoilla.

Biomassaa voidaan kaasuttaa vesihöyryn avulla vähähappisissa oloissa. Tällöin biomassassa oleva hiili reagoi veden kanssa endotermisesti muodostaen hiilimonoksidin ja vetykaasun seosta, jota kutsutaan synteetikaasuksi. Synteetikaasusta voidaan katalyyttisillä reaktioilla valmistaa erilaisia orgaanisia yhdisteitä, kuten metanolia tai hiilivetyjä. Se mahdollistaa raakaöljystä riippumattoman tavan valmistaa esimerkiksi liikenteen polttoaineita.

Kaasutus voidaan suorittaa usealla eri tavalla, joista tässä työssä tutkitaan lähinnä paineistettua ja ilmakehän paineessa toimivaa leijupetikaasutinta, jotka on havaittu hyviksi biomassan kaasutuksessa. Hiilivetyjen valmistamiseen käytettyä Fischer–Tropsch-reaktiota on yksinkertaistettu laskutoimituksiin ja eri reaktorien ominaisuuksiin ei ole laskemisessa kiinnitetty huomiota. Reaktiot on laskettu kerran läpi konversioilla 0,4; 0,6 ja 0,8. Lisäksi prosessissa syntyvä palava kaasu on hyödynnetty höyryturbiinin avulla energiaksi.

Tuloksissa on saavutettu hyötysuhteiksi pelkkien nesteiden osalta 11–47 % ja yhdistettynä kaasuturbiinista saatavaan energiaan 37–71 % hyötysuhteet. Paineistetut kaasuttimet osoittautuivat ilmanpaineessa toimivaa paremmiksi.

Jatkossa prosessia tulisi tarkastella taloudelliselta kannalta, joka tässä tapauksessa on havainnollisempaa kuin pelkkä energiataloudellinen tarkastelu, jotta nähtäisiin kuinka kilpailukykyisiä tällä tavalla tuotetut polttoaineet ovat perinteisiin raakaöljystä jalostettuihin verrattuna.

Avainsanat: Fischer–Tropsch, biomassa, kaasutus, biopolttoaineet

## **ABSTRACT**

This paper reviews the liquefaction of biomass using the synthesis-gas route and the energy and mass balances of this process. The paper includes the different parts of the process, some real life examples, wood as a source material and calculations of process energy-efficiencies based on these.

Biomass can be gasified with steam in conditions with low oxygen amount. The carbon in the biomass reacts with water endothermically producing mixture of carbon monoxide and hydrogen gases. This mixture is called synthesis gas. From synthesis gas, different organic compounds like methanol and hydrocarbons can be produced catalytically. This allows a way to produce fuels without dependence on crude oil.

The gasification can be done in several ways. From these in this paper the indirectly-heated atmospheric and directly heated pressurized fluidized bed gasifiers are given more throughout review. The Fischer–Tropsch reaction which is used to produce hydrocarbons has been simplified in these calculations and the aspects of different reactors haven't been considered. The reactions have been calculated with once through conversions 0.4; 0.6 and 0.8. Additionally the burnable gas produced in the process has been combined into calculations as energy from gas turbine.

The results have given energy efficiencies considering only the liquid fuels from 11 to 47 % and combined with the gas turbine from 37 to 71 %. The pressurized gasifiers turned out to be more efficient than the atmospheric variant.

Following work should be aimed to review the process from economical perspective, which in this case would be clearer way to see how well the fuels produced this way can compete with fuels produced with the traditional methods from crude oil.

**Keywords:** Fischer–Tropsch, biomass, gasification, biofuels

## SISÄLLYS

1	JOHDANTO.....	1
2	SYNTEESIKAASUN VALMISTUS.....	2
3	BIOMASSA RAAKA-AINEENA.....	3
4	KAASUTUSPROSESSIT.....	6
	<u>4.1</u> Käytössä olevia prosesseja.....	7
	<u>4.2</u> SilvaGas - Rentech.....	7
	<u>4.3</u> FIFCB-prosessi.....	9
	<u>4.4.</u> Choren – Carbo-V prosessi.....	9
5	KAASUN PUHDISTUS.....	10
6	SYNTEESIKAASUN NESTEYTYS.....	12
7	TASEET.....	17
	<u>7.1</u> Biomassan esikäsittely.....	18
	<u>7.2</u> Kaasutus.....	18
	<u>7.3</u> Kaasun puhdistus ja käsittely.....	20
	<u>7.4</u> Fischer–Tropsch-reaktio.....	21
8	TULOKSET JA NIIDEN TARKASTELU.....	22
9	LÄHDELUETTELO.....	28

## SYMBOLILUETTELO

HHV	ylempi lämpöarvo, MJ/kg
LHV	alempi lämpöarvo, MJ/kg
$n$	hiiliketjun pituus, -
$\alpha$	hiiliketjunkasvu todennäköisyys, -
$\Delta H$	reaktioentalpia, kJ/mol
Alaindeksit:	
298	referenssilämpötila, K.
227	referenssilämpötila, K.
5+	Hiiliatomeja 5 tai enemmän.

## 1 JOHDANTO

Hiiltä voidaan kaasuttaa korkeassa lämpötilassa ja paineessa sellaisissa happiolosuhteissa, joissa palamista ei pääse syntymään. Tällöin saadaan aikaan synteetikaasua, joka on vedyn (H<sub>2</sub>) ja hiilimonoksidin (CO, häkä) seos. Tästä erittäin reaktiivisesta kaasuseoksesta voidaan katalyyttien läsnä ollessa valmistaa mm. metanolia, muurahaishappoa, ammoniakkaa ja pitkäketjuisia hiilivetyjä, jotka sopivat liikenteen polttoaineiksi.

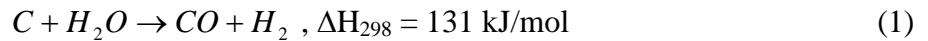
Nestemäisten polttoaineiden valmistaminen Fischer–Tropsch-synteisillä (FTS) synteetikaasusta sai alkunsa 1920-luvulla Saksassa, jossa raaka-aineina hyödynnettiin maan runsaita hiilivaroja. Sittemmin maailmanpolitiikasta ja matalan öljyn hinnan vuoksi menetelmää ei ole juurikaan hyödynnetty. Tällä hetkellä maailmassa on kaksi kaupallisesti toimivaa FTS-laitosta. Eteläafrikkalainen Sasol, joka valmistaa kaasun kivihiilestä ja Shell Malesia, joka käyttää raaka-aineena maakaasua. Menetelmä on alkanut kiinnostaa yhtiöitä ympäri maailmaa 2000-luvulla öljyvarojen vähentyessä ja maiden solmiessa kansainvälisiä sopimuksia hiilidioksidipäästöjen vähentämiseksi. Uusiutuva biomassa kuten puu ja erilaiset energiakasvit tarjoaa mahdollisuuden valmistaa ”hiilineutraalia” liikenteen polttoainetta. Monet maat tukevat uusiutuvia energiamuotoja verohelpotuksin, mikä ennestään edesauttaa aiheen kiinnostavuutta.

Suomessa aihe on mielenkiintoinen nykyisen metsäteollisuuden murroksen vuoksi. Paperimarkkinoiden supistuessa perinteiset metsäteollisuusyritykset hakevat kasvua uudelta puualan sektorilta. Lisäksi biodiesellaitoksilla on hyvät synergiaedut metsäteollisuuden yhteydessä. Ylijäävät sahanpuru, hake yms. voidaan käyttää biodiesellaitoksen raaka-aineena, ja toisaalta prosessissa syntyvää lämpöä voidaan hyödyntää höyryntuotannossa esimerkiksi paperitehtaalla. Näin voidaan kompensoida nesteyttämisen matalaa energiahyötysuhdetta.

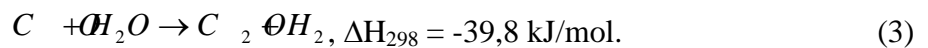
Tämä työ käsittelee pohjatiedon lisäksi syvemmin biomassan nesteytysprosessin aine- ja energiataseita. Näiden perusteella arvioidaan prosessien kannattavuutta ja sitä, millä menetelmillä saadaan paras tulos.

## 2 SYNTEESIKAASUN VALMISTUS

Synteesikaasu on kaasuseos, joka koostuu hiilimonoksidista (CO) ja vetykaasusta (H<sub>2</sub>). Synteesikaasua voidaan valmistaa useista eri raaka-aineista. Yksinkertaisin menetelmä on kivihiilen kaasuttaminen korkeassa paineessa vesihöyryn avulla vähähappisissa oloissa. Tällöin tapahtuvat seuraavat reaktiot (Vessia<sup>1</sup>):



Näistä reaktioista syntyvä synteesikaasu ei välttämättä ole hiilimonoksidin ja vedyn suhteiltaan sopivaa käytettäväksi sellaisenaan jatkojalostukseen. Näiden kahden välistä suhdetta voidaan säätää hyödyntämällä vesisiirtoreaktiota (Vessia<sup>1</sup>):



Vesisiirtoreaktiossa käytetään metallioksidikatalyyttejä korkeissa lämpötiloissa. Tyypillinen katalyytti on Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>:ää sidottuna Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:een 350 °C:ssa. Myös kupari- ja sinkkioksideihin perustuvia katalyytteja on käytetty, mutta niiden on todettu olevan herkempiä rikkimyrkytykseen (Sheldon<sup>2</sup>).

Mikäli halutaan välttää hiilimonoksidin muuttuminen hiilidioksidiksi, voidaan vesisiirron sijaan hyödyntää valitsevaa absorptiota. Tämä kuitenkin vaatii erikoiskemikaaleja eikä välttämättä anna säästöjä verrattuna hiilimonoksidin tuottamisessa syntyviin säästöihin.

Käytettäessä raaka-aineena kivihiilen sijaan biomassaa prosessi on likipitään samanlainen. Lämpötila molemmissa prosesseissa on noin 900 °C. Biomassa voidaan ajatellakin erittäin nuoreksi kivihiileksi. Biomassa kuitenkin sisältää paljon enemmän epäpuhtauksia, esimerkiksi rikkiä ja tuhkanmuodostajia. Merkittävimmät erot kivihiilen ja biomassan välillä ovat tuhkan alhainen sulamispiste ja sulan tuhkan aktiivisuus, etenkin puuraaka-aineen tapauksessa materiaalin kuiturakenne, biomassan kivihiiltä parempi reaktiivisuus, sekä etenkin matalammissa lämpötiloissa suuri tervan syntyminen (Higman ja van der Burgt<sup>3</sup>).

Muita teollisia menetelmiä synteetikaasun tuottamiseksi ovat metaanin höyryreformointi ja polttoöljyn osittainen hapettaminen. Metaanin höyryreformoinnissa tapahtuu Sheldonin<sup>2</sup> mukaan seuraava reaktio korkeassa lämpötilassa (850 °C) ja paineessa (30 bar) nikkelikatalyytin läsnä ollessa:



Polttoöljyn osittaisessa hapetuksessa reaktio on puolestaan



Metaanin höyryreformoinnissa etuna on edullinen raaka-aine ja muista reaktiosta poikkeava vetykaasun ja hiilimonoksidin suhde. Raaka-aineena voidaan käyttää myös esimerkiksi kaatopaikoilta tai navetoista kerättyä biokaasua, jolloin voidaan katsoa saavutettavan uusiutuvaa energiaa.

### 3 BIOMASSA RAAKA-AINEENA

Raaka-aineena käytettävä biomassa voi käytännössä olla mitä tahansa heinästä kaatopaikkajätteeseen. Käytännössä kuitenkin puhuttaessa teollisen mittakaavan prosesseista Suomessa kannattavia vaihtoehtoja ovat puu erilaisissa muodoissaan, kierrätyspolttoaineet, ruokohelpi ja muut heinäkasvit. Näissä kaikissa hiilen määrä vaihtelee noin 45–55 prosentissa. Eri raaka-aineiden koostumuksia ja lämpöarvoja on esitetty taulukoissa I ja II.

Taulukko I Alkuainekoostumuksia painoprosenteina eri puupolttoaineille (Vapo<sup>4</sup>).

materiaali,	osuus kuiva-aineesta, massa-%					HHV (MJ/kg)
	C	H	O	N	S	
puupellettimurske	51,10	5,90	42,90	0,00	0,01	19,20
metsätähde	51,30	6,10	39,50	0,50	0,05	19,70
sahanpuru	50,00	6,30	43,30	0,35	0,05	20,20
keskiarvo	50,92	5,96	42,00	0,26	0,09	19,70



Taulukko II Eri polttoaineiden lämpöarvoja (Vapo<sup>4</sup>).

polttoaine	Kuiva-aineen tehollinen lämpöarvo, kWh/kg (kosteudessa 0%)	Kosteus, %	Tehollinen lämpöarvo saapumistilassa, kWh/kg	Irtotiheys, kg/ irto m <sup>3</sup>
Kivihiili	7,75	10,00	6,89	-
raskas polttoöljy	11,29–11,49	0,3–0,5	11,25–11,42	920–1020
kevyt polttoöljy	11,86	0,01–0,02	11,78	870,00
turvelletti	5,48–5,83	9,0–16,0	4,6–5,2	680–770
puupelletti	5,26–5,42	7,0–8,0	4,6–4,9	550–650
kokopuuhake	5,14–5,56	45–55	1,94–2,78	250–350
ruokohelppi	4,75–5,17	8,0–20,0	3,7–4,7	70,00

Taulukosta I nähdään, että turpeen, puun ja ruokohelven välillä ei ole hiilipitoisuudessa suuria eroja. Kuitenkin taulukon II irtotiheyksiä vertaamalla nähdään, että esimerkiksi ruokohelppi on kuljetuksellisesti heikommassa asemassa verrattuna esimerkiksi puupelletteihin. Toisaalta puupellettien esikäsittelyyn tarvittava energia laskee näiden osalta energiatehokkuutta. Ruokohelven ja muiden energiakasvien etuja ovat myös puuhun verrattuna lyhyt kasvukausi ja mahdollisuus hyödyntää muuhun käyttöön sopimatonta maata kuten turvesoita.

Eryistä huomiota on syytä kiinnittää puuhun, koska puunjalostus on perinteisesti vahva ala Suomessa ja puuta käytetään tehokkaasti hyödyksi monessa muodossa. Paperin, sellun ja rakennustavaran valmistuksen lisäksi sitä käytetään lämmitykseen ja sähköntuotantoon mm. hakkeena ja pelletteinä. Laaja puuraaka-aineen käyttö on luonut Suomeen kattavan logistiikkajärjestelmän ja mahdollistaa teollisuuden sivuvirtojen tehokkaan hyödyntämisen. Etenkin sellu- ja paperiteollisuudessa nestemäisten tuotteiden valmistaminen bioraaka-aineista toisi synergiaetuja. Näissä laitoksissa on totuttu biomassan käsittelemiseen ja prosessin sivuvirtoja voitaisiin hyödyntää uusien lopputuotteiden valmistamiseen. Lisäksi kaasuttamisessa saatava korkeapaineinen höyry voitaisiin hyödyntää paperitehtaan puolella. Monipuolisempi tuotevalikoima auttaisi myös tehtaan pysymistä tehokkaana paperimarkkinoiden heittelehtiessä.

Selluteollisuuden sivutuotteita on myös mustalipeä. Knowpulp tietokannan<sup>5</sup> määritelmän mukaan sellunkeitosta syntyvää jäteliöntä, joka koostuu ligniinistä, hemiselluloosasta ja prosessissa käytettävistä kemikaaleista natriumsulfidista ja natriumhydroksidista. Tällä hetkellä lähes kaikki syntyvä mustalipeä poltetaan

soodakattilassa, jolloin sen sisältämät rikki- ja natriumyhdisteet saadaan talteen ja samalla saadaan tuotetuksi energiaa.

Mustalipeää voitaisiin kuitenkin käyttää myös raaka-aineena synteetikaasutuotteiden valmistamisessa. McKeough ja Saviharju<sup>6</sup> VTT:ltä ovat tutkineet asiaa ja esittäneet, että mustalipeää hyödyntävä prosessi olisi taloudellisesti jonkin verran biomassapohjaista halvempi. Kuitenkin biomassaa hyödyntävä prosessi olisi parempi useampien tuotantopaikkojen mahdollisuuden, sellutehtaan kemikaalikierrosta riippumattomuuden ja valmiimman saatavilla olevan tekniikan vuoksi.

Toinen Suomen suuri hiililähde puun lisäksi olisi turve. Siitä ei voida kuitenkaan puhua biomassana samassa merkityksessä kuin esimerkiksi puusta. Turve on soiden kosteissa oloissa kuolleesta eloperäisestä aineesta syntynyttä materiaalia. Sitä syntyy hitaasti turvemassan pinnalle kasvavasta kasvustosta. Uusiutuminen on kuitenkin niin hidasta, että turve on määritelty omaksi luokakseen biomassan ja fossiilisten polttoaineiden välille.

Ennen kaasutusta käytettävä biomassä täytyy esikäsitellä. Esikäsitteilyyn kuuluu tyypillisesti kuivaaminen, varastointi, seulominen, partikkelikoon pienentäminen ja mahdollisten häiriömateriaalien poistaminen magneettisesti. Näistä tärkein vaihe on kuivaaminen. Se on tärkeää energiatehokkuuden kannalta, jotta energiaa ei menisi kaasutusvaiheessa veden haihduttamiseen. Tyypillisesti metsästä saatavan puumateriaalin kosteuspitoisuus on lähellä viittäkymmentä prosenttia, kuivaamisen jälkeisen tavoitekosteuden ollessa 10–15 %. Kuivaus voidaan suorittaa höyryllä tai palamiskaasuilla. Tijmensen<sup>7</sup> suosittelee höyryn käyttöä paloturvallisuuden, matalampien päästöjen ja prosessissa syntyvän huonolaatuisen höyryn vuoksi. Kuivaamiseen kuluu energiaa noin 10 % raaka-aineen energiasisällöstä. Puu voidaan myös ilmakeivata varastoituna, jolloin ei tarvita ulkoista energiaa, mutta kuivumisaika on pitkä.

Toinen tärkeä osa-alue on raaka-aineen pilkkominen. Leijupetikaasuttimeen soveltuva partikkelikoko on Hamenlickin ja Faaij:n<sup>8</sup> mukaan alle 50 mm.

#### 4 KAASUTUSPROSESSIT

Kaasuttimessa tapahtuva reaktio on kolmivaiheinen. Ensin tapahtuu pyrolyysi, jossa syötettävästä polttoaineesta vapautuu kuumentuessa haihtuvat osat (lähinnä lyhyitä hiiliketjuja ja kosteutta) ja jäljelle jää lähinnä hiiltä. Tämän jälkeen tapahtuu palamisreaktio, jossa osa hiilestä ja haihtuneista komponenteista muodostaa hiilidioksidia ja hiilimonoksidia. Samalla vapautuu lämpöä. Lopuksi jäljelle jäänyt hiili reagoi vesihöyryn ja hapen kanssa reaktioiden (1) ja (2) mukaisesti muodostaen hiilimonoksidia ja vetyä. Syntyneestä hiilimonoksidista osa reagoi veden kanssa vesisiirtoreaktion (3) mukaisesti lisäten vedyn määrää tuotekaasussa.

Kaasutusprosesseja on lukuisia erilaisia. Higman ja van der Burgt<sup>3</sup> jakavat kaasutintyyppit kolmeen päätyyppiin: liikkuva peti, leijupeti ja 'entrained flow'. Lisäksi liikkuvan pedin kaasutin voidaan jaotella vielä kahteen osaan riippuen siitä toimiiko kaasutin myötä- vai vastavirtaperiaatteella.

Liikkuvan pedin kaasuttimessa kaasutettava materiaali (tässä tapauksessa siis biomassa) valuu alaspäin ja sen kanssa kontaktiin johdetaan kuumaa ja kosteaa ilmaa, jonka avulla kaasutus tapahtuu. Yleensä tämä tapahtuu pedin liikettä vasten. Tällöin voidaan hyödyntää jo syntynyttä kuumaa synteetikaasua esilämmitykseen ja pyrolysointiin. Tällöin hapen kulutus saadaan pieneksi, mutta ulostulevan synteetikaasun lämpötila on alhaisempi ja se saattaa sisältää mukana kulkeutuvia pyrolyysituotteita, jotka joudutaan puhdistamaan. Vastaavasti myötävirtaperiaatteella kaasu virtaa biomassan seassa. Tällöin yläpäähän joudutaan tuomaan lisälämpöä, mutta vastaavasti ulos tuleva kaasu on kuumempaa. Tämä lämpö voidaan ottaa talteen ja käyttää esimerkiksi kaasuttimen esilämmityksessä. Tällöin energiantarpeiltaan myötä- ja vastavirtaperiaatteet ovat suunnilleen samalla tasolla. Myötävirtaprosessin etuna on se, että muodostuva terva kulkee hiilimassan läpi, jolloin osa tervasta saadaan kaasutettua samalla ja tervan määrä vähenee (Higman ja van der Burgt<sup>3</sup>).

Leijupetikaasuttimessa kaasutettavan materiaalin alta puhalletaan kaasutukseen käytettävä höyryn ja ilman seos. Tällöin kiinteä aine saadaan siis leijumaan kaasuvirrassa. Tuloksena on kiinteän ja kaasufaasin erittäin hyvä sekoittuminen ja aineen- ja lämmönsiirron kannalta edullinen suuri kontaktipinta-ala. Prosessin

heikkoja puolia on tuhkan mukana poistuva vain osin reagoanut syöttömateriaali ja toimiminen vain tuhkan sulamispistettä alemmissa olosuhteissa. Sula tuhka muodostaa isompia partikkeleja, jotka vajoavat pedin pohjalle ja häiritsevät kaasun kulkua ja leijupedin toimintaa. Tämä on etenkin biomassan tapauksessa ongelmallista aikaisemmin mainittujen alhaisen tuhkan sulamispisteen ja tervan muodostuksen johdosta (Higman ja van der Burgt<sup>3</sup>).

*Entrained flow*-kaasuttimen toimintaperiaate on se, että hienoksi jauhettu syöttömateriaali kulkee myötävirtaan hapetinkaasun mukana. Käytännössä tämä vaatii erittäin hienoksi (100 µm) jauhetun syöttömateriaalin lyhyestä viipymäajasta johtuen. Tämä on hyvin ongelmallista puun kuitumateriaalin vuoksi. Tämän vuoksi tätä menetelmää ei juurikaan käytetä biomassan kaasutusprosesseissa vaikka tällä menetelmällä saataisiin kaasua vähällä hapenkulutuksella ja alhaisella tervan määrällä (Higman ja van der Burgt<sup>3</sup>).

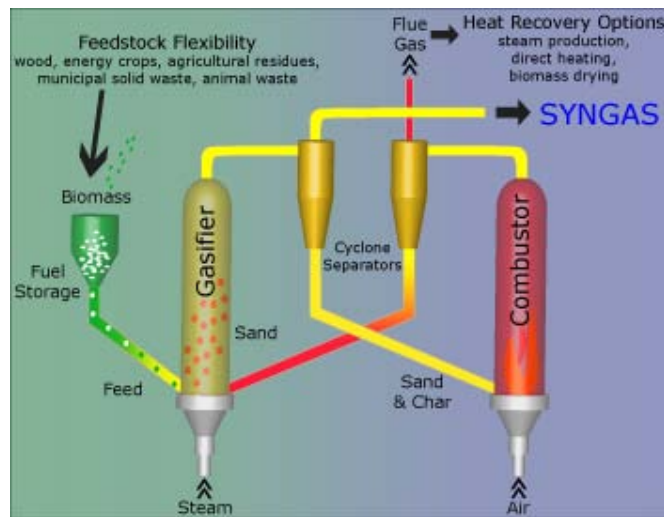
#### **4.1 Käytössä olevia prosesseja**

Biomassan kaasutushankkeita on käynnissä ympäri maailmaa ja niiden tutkimukseen sijoitetaan paljon rahaa. Tässä esimerkkeinä on käytetty amerikkalaisen Rentechin SilvaGas-prosessia, Wienin yliopiston FIFCB-prosessia ja saksalaisen Choren yhtiön Carbo-V-prosessia. Kaikilla näillä tahoilla on myös prosessiin yhdistettynä Fischer–Tropsch synteesiä hyödyntävää biopolttoaineiden tuotantoa. Biomassan kaasutukseen käytetään lähinnä leijupetimenetelmää sen soveltuessa useille raaka-aineille ja partikkelikoille ja sen korkean konversiotehokkuuden vuoksi.

#### **4.2 SilvaGas - Rentech**

Vuonna 2009 Rentech osti amerikkalaisen SilvaGasin<sup>9</sup>, joka oli kehittänyt Yhdysvaltojen energiaviraston (Department Of Energy, D.O.E) kanssa kaupallisen kaasutusprosessin. Koelaitos sijaitsi Burlingtonissa Vermontin osavaltiossa, ja se toimi koeluontoisesti vuosittuhanteen vaihteessa kapasiteetilla 400 tonnia kuivaa biomassaa päivässä. Rentech on yhdistänyt voimansa lukuisien alan tekijöiden kanssa: Denbury Resources Inc., Honeywellin tytäryhtiö UOP, Jacobs Engineering Group Inc. ja ClearFuels Technology Inc.

SilvaGas-kaasutusprosessi on esitetty pääpiirteiltään kuvassa 1.



Kuva 1. SilvaGas-kaasutusprosessin virtauskaavio (Rentech<sup>9</sup>).

Kaasutusprosessi on kaksivaiheinen leijupetikaasutin. Ennen kaasutusosaa hienonnettu biomassa sekoitetaan kuuman hiekan kanssa joka tuo prosessiin tarvittavan lämmön. Hiekan ja biomassan seokseen johdetaan höyryä. Tällöin tapahtuu pyrolyysireaktio, jossa syntyy kevyitä hiilivetyjä, vetyä ja hiilimonoksidia. Syntynyt kaasu erotetaan syklonissa jäljelle jääneestä hiilestä ja hiekasta, jotka syötetään kaasuttimen toiseen osaan, jossa hiili poltetaan ilman kanssa. Syntynyt lämpö lämmittää hiekan uudelleen käytettäväksi ensimmäisessä vaiheessa. Poltettaessa syntyvät savukaasut hyödynnetään lämmöntuotantoon, joka käytetään esimerkiksi biomassan kuivaamisessa (Higman ja van der Burgt<sup>3</sup>, Rentech<sup>9</sup>).

Kaasutuksesta saatava synteetikaasu sisältää noin  $16 \text{ g/Nm}^3$  tervaa, joka täytyy käsitellä ennen varsinaista Fischer–Tropsch-reaktiota. Tervat pilkotaan katalyyttisesti käyttäen petrokemiasta omaksuttuja menetelmiä ja krakkaus-katalyytteja. Itse Fischer–Tropsch-reaktio tapahtuu kuplakolonissa käyttäen Rentechin kehittämää rautapohjaista katalyyttiä. Synteetikaasu syötetään reaktoriin pohjalta ja siihen sekoitetaan reaktiossa syntyviä vahoja ja katalyyttiä. Reaktio on eksoterminen ja sivutuotteena saadaan tyypillisten FT-tuotteiden lisäksi höyryä, joka voidaan käyttää hyväksi esimerkiksi kaasutuksessa. Tehdasmittakaavan reaktori on toiminnassa Commerce Cityssä Coloradossa. Reaktorin kapasiteetti on noin 400 gallonaa lentokonepolttoaineita, dieseliä, vahoja ja erikoiskemikaaleja (Rentech<sup>9</sup>).

### 4.3 FIFCB-prosessi

FIFCB<sup>10</sup> (Fast Internal Circulating Fluid-Bed) on Wienin teknillisessä yliopistossa yhdessä AE Energietechnikin kanssa kehitetty leijupetiä käyttävä kaasutusprosessi. Periaatteeltaan se on hyvin samanlainen kuin SilvaGas-prosessi. Kaasutus ja lämmöntuotanto on tässäkin eritelty eri osiksi. Petimateriaalina käytetään hiekkaa ja syntyvässä kaasussa on hyvin matala typpipitoisuus. Merkittävin ero SilvaGasiin nähden on tervojen poistaminen pesemällä kaasu rypsipohjaisella metyyliesterillä. Koelaitos on toiminnassa Güssingin kaupungissa, jossa syntyvä synteetikaasu käytettiin alkuun lämmöntuotannossa. Myöhemmin tuotantolaitokseen on kuitenkin rakennettu reaktori joka valmistaa osasta synteetikaasua Fischer–Tropsch-menetelmällä dieseliä, naftaa ja vahoja. Laitoksessa tutkitaan mm. eri katalyyttejä kaupallisessa ympäristössä. Laitos on osa Volkswagenin koordinoimaa Renew<sup>11</sup>-hanketta joka toteutettiin vuosina 2004–2006 ja johon osallistui monia tahoja lähinnä Keski-Euroopasta ja Ruotsista.

### 4.4. Choren – Carbo-V prosessi

Choren<sup>12</sup> on Saksalainen yhtiö, joka toimii yhdessä Daimler AG:n (aiemmin DaimlerChryslerin AG) ja Volkswagenin kanssa. Vuonna 2005 Shell osti osan (<25 %) yhtiöstä. Choren on perustettu Saksojen yhdistymisen jälkeen entisen Itä-Saksan Brennstoffinstitutin henkilöstön toimesta ja toimii nykyisin myös Yhdysvalloissa ja Kiinassa. Chorenin ydinosa-alue on kaasutuksessa, Fischer–Tropsch-osaaminen tulee Shelliltä. Myös Choren oli osa Renew-hanketta.

Choren on kehittänyt vaihtoehtoisen tavan kaasutukseen. Carbo-V-prosessi on kolmivaiheinen *entrained flow*-menetelmää käyttävä prosessi. Ensimmäisessä vaiheessa biomassa pyrolysoidaan alhaisessa (400–500 astetta) lämpötilassa ilman tai hapen kanssa. Tuloksena saadaan kaksi faasia; kiinteä faasi hiiltä ja kaasufaasi joka sisältää tervan ja haihtuvat yhdisteet. Nämä erotetaan kahdeksi virraksi. Toisessa vaiheessa kaasufaasi ja reaktorin kolmannesta vaiheesta kierrätettävä tuhka hapetetaan tuhkan sulamispistettä korkeammassa lämpötilassa (yli 1400 astetta). Tuloksena saadaan kuumaa kaasua joka syötetään kolmanteen reaktoriin yhdessä ensimmäisessä vaiheessa erotetun ja hienoksi jauhetun hiilen kanssa.

Tällöin ne reagoivat endotermisesti, muodostaen synteetikaasua. Ulos tulevasta kaasusta voidaan vielä ottaa talteen lämpöä höyryntuottamiseen. Saatu synteetikaasu pestään vedellä ammoniakkin ja kloridien poistamiseksi. Tämän jälkeen kaasu puhdistetaan jäljellä olevista epäpuhtauksista ja häkä-vetytasapaino säädetään sopivaksi vesi-siirtoreaktiolla (3) jolloin saadaan FT-reaktioon sopivaa kaasua (Higman ja van der Burgt<sup>3</sup>, Choren<sup>12</sup>).

## 5 KAASUN PUHDISTUS

Kaasun puhdistaminen on tärkeää taloudelliselta kannalta. Kaasuttimessa kaikki pyrolyysissä syntyneet nesteet eivät kaasuunnu vaan osa jää pitkäketjuisista orgaanisista yhdisteistä muodostuviksi tervoiksi. Näiden lisäksi tuotekaasu sisältää Vessian<sup>1</sup> mukaan mm. aromaattisia yhdisteitä, epäorgaanisia aineita kuten syaanivetyä, suolahappoa, rikkivetyä ja ammoniakkia, metalleja ja maa-ainesta. Tervat kerääntyvät prosessiin ja aiheuttavat korroosiota ja tukoksia ja kaasumaiset epäpuhtaudet laskevat synteetikaasua lähtöaineena käyttävien reaktioiden saantoa ja aiheuttavat epätoivottuja sivutuotteita. Erityisen haitallisia ovat rikkiyhdisteet, sillä ne myrkyttävät helposti FT-katalyytin. Lisäksi katalyytille vaarallisia aineita ovat typpi- ja halidiyhdisteet. Spath ja Dayton<sup>13</sup> suosittelevat maksimikonsentraatioksi tuotekaasussa rikin osalta 60 ppb ja halidien ja typen 10 ppb. Kaasun puhdistaminen onkin suurin kynnys kaasutetun biomassan kaupallisen läpimurron edessä.

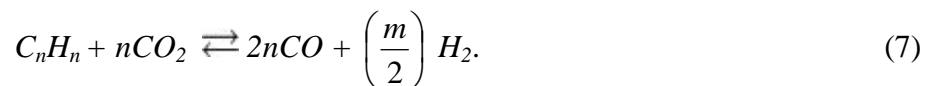
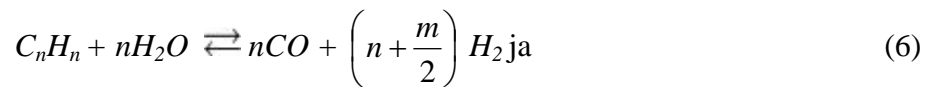
Tijmensenin<sup>7</sup> mukaan kaasun puhdistamiseen on kaksi tapaa: perinteinen ”märkä” puhdistus matalassa lämpötilassa ja kehittyneempi ”kuiva” puhdistus korkeassa lämpötilassa. Korkean lämpötilan puhdistus olisi tehokasta energiahäviöiden vähentämiseksi, mutta FT-prosessin matalat maksimipitoisuudet eri epäpuhtauksille aiheuttavat ongelmia. Tutkimus tällä saralla on lähinnä tähdännyt kaasun suoraan energiakäyttöön. Näin ollen tässä työssä paneudutaan vain perinteiseen matalan lämpötilan menetelmään.

Tervojen poistamiseen on kolme perustapaa: lämpökrakkaaminen, kaasun pesu tai katalyyttinen krakkaaminen. Lämpökrakkauksessa tervat altistetaan korkealle lämpötilalle (1000–1200 °C) hapettimen (happi tai höyry) läsnä ollessa. Korkeat

lämpötilat eivät kuitenkaan ole energiatehokkaita ja vaativat kalliita rakennemateriaaleja (Tijmensen<sup>7</sup>).

Kaasun pesussa tervat pestään öljypohjaisella nesteellä, johon tervat liukenevat. Tällöin voidaan käyttää matalampaa lämpötilaa ja tervat voidaan myöhemmin erottaa ja palauttaa takaisin kaasuttimeen. FIFCB-prosessissa<sup>8</sup> tervojen poisto suoritetaan tällä menetelmällä käyttäen rypsipohjaista metyyliesteriä.

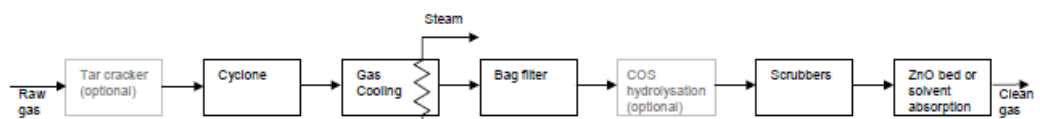
Katalyyttinen krakkaus on ikään kuin Fischer–Tropsch-synteesi vastapäivään. Hiilivedyistä pilkotaan katalyyttisesti vesihöyryn ja hiilidioksidin kanssa hiilimonoksidia ja vetyä seuraavien Vessian<sup>1</sup> esittämien reaktioiden mukaisesti



Katalyyttinä voidaan käyttää dolomiittia, alkaliliuosta tai nikkeliä. Krakkaus voidaan suorittaa joko suoraan kaasuttimessa, tai erillisessä reaktorissa, jolloin voidaan säätää krakkauksen olosuhteita erikseen. Yleensä käytetään useampaa katalyyttiä yhdessä, sillä jokaisella katalyytillä on puutteita. Dolomiitti on halpaa, mutta toimii huonosti metaaniin. Alkalit toimivat hyvin sekä terva- että metaaniin, mutta ovat vaikeita ja kalliita vaihtaa. Nikkeli puolestaan on hyvä yksinäänkin, mutta hinnan takia sitä usein käytetään dolomiitin kanssa (Vessia<sup>1</sup>).

Loput epäpuhtaudet (NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>S, metallit, maa-aines yms.) poistetaan perinteisin menetelmin. Kaasufaasissa olevat aineet voidaan poistaa sopivilla liuottimilla tehdyillä pesuilla ja kiinteät aineet suodattimin ja syklonein.

Kuvassa 2 on esitetty kaavio eri vaiheista.



Kuva 2. Matalan lämpötilan kaasupuhdistuksen havainnekuva (Hamenlick ja Faaij<sup>8</sup>).

Tervojen krakkauksen (Tar cracker) tarpeellisuus riippuu käytetystä kaasutintyypistä. Mikäli tervojen poistaminen tapahtuu jo kaasuttimessa



pesemällä tai kaasuttimen olosuhteiden vaikutuksesta (korkea paine), tätä vaihetta ei tarvita.

Syklonilla saadaan poistettua kaasuvirrasta kiinteät epäpuhtaudet aina 5 $\mu$ m:iin asti. Syklonin jälkeen kaasu jäädytetään pussisuodattimelle soveltuvaan lämpötilaan, kuitenkin lämpötila pidetään veden kastepisteen yläpuolella, jolloin saadaan loputkin kiinteät epäpuhtaudet ja alkalit poistettua.

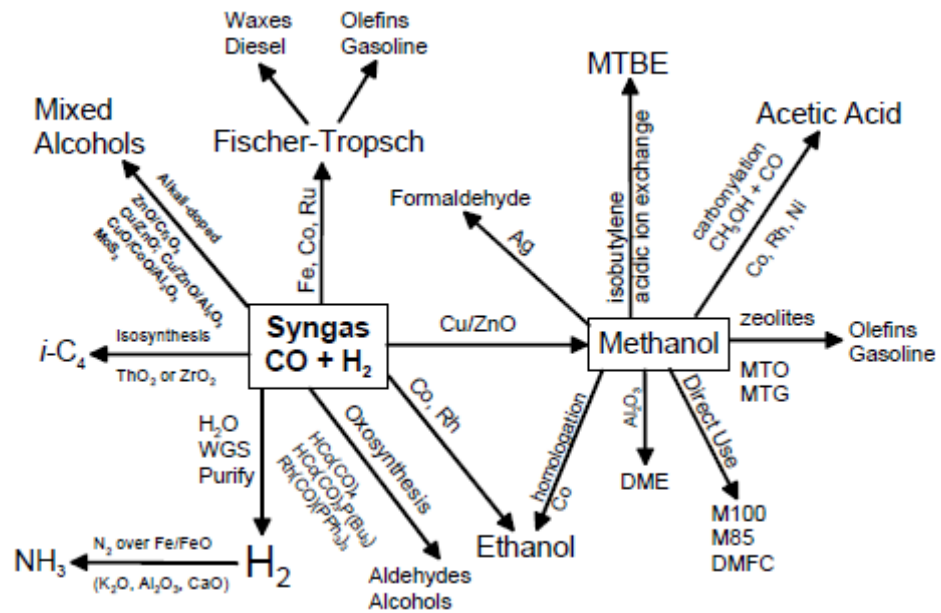
Suodatuksen jälkeen kaasu pestään ja sen lämpötilaa lasketaan veden kastepisteen alle. Tällöin kaasusta saadaan poistettua suurin osa pelkistyneistä typpi ja halogeeniyhdisteistä ja höyryfaasin sisältämistä epäpuhtauksista kuten reagoimattomat tervat. Pesussa voidaan myös käyttää lipeää rikkivedyn poistamiseen ja happoa ammoniakkin ja syanidien poistamiseen.

Loppu rikki poistetaan absorboimalla se sinkkioksidiin. Tarvittavien absorbointipetien määrä riippuu kaasun loppulämpötilasta. Matalammissa lämpötiloissa tarvitaan useampi peti. Sinkkioksidipeti kestää käyttöä noin vuoden, kunnes se korvataan. Rikin loppukonsentraatio tällä menetelmällä on alle 0,1 ppm.

Mikäli kaasusta täytyy poistaa myös hiilidioksidi, jonka poistaminen parantaa Fischer–Tropsch-reaktion saantoa inertin kaasun osuuden laskiessa ja siten aktiivisten kaasujen osapaineiden kasvaessa, voidaan käyttää sinkkioksidin sijaan liuosabsorbentteja kuten Rectisolia tai Sulfinolia. Tällöin saadaan poistettua tarvittaessa hiilidioksidi kokonaan ja rikkiyhdisteiden määrä saadaan tarvittavaan alle 0,1 ppm:ään.

## **6 SYNTEESIKAASUN NESTEYTYYS**

Synteesikaasusta voidaan valmistaa lukuisia aineita. Kuvassa 3 on esitetty kaavio eri yhdisteistä joita on mahdollista valmistaa synteesikaasusta.

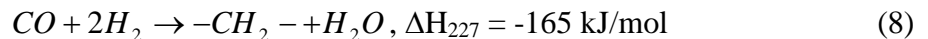


Kuva 3. Synteesikaasun reaktioita (Spath ja Dayton<sup>13</sup>).

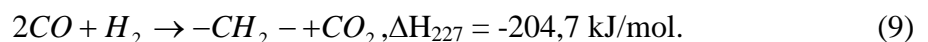
Kuvan 3 tuotteista merkittävimpiä ovat vedystä valmistettava ammoniakki ja metanoli, josta voidaan edelleen valmistaa mm. muurahaishappoa, formaldehydiä ja eettereitä kuten bensiinin lisäaine metyyliitertiäaributyylieetteri (MTBE) ja liikenteen polttoaineeksi sopiva dimetyylieetteri.

Tämä työ keskittyy kuitenkin Fischer–Tropsch-reaktioon, sillä saatavien pitkäketjuisten liikenteen polttoaineiksi sopivien hiilivetyjen vuoksi. FT-reaktiolla saatavat nestemäiset polttoaineet ovat tämän työn keskeinen tutkimuskohde.

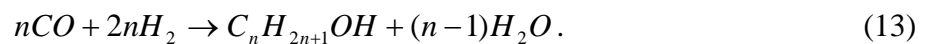
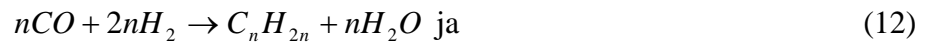
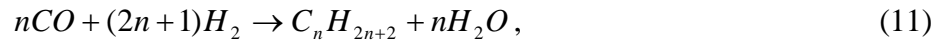
Fischer–Tropsch-reaktio on katalyyttinen polymerisaatioreaktio, jossa hiilimonoksidi ja vetykaasu reagoivat rauta- tai kobolttikatalyytin pinnalla muodostaen CH<sub>2</sub> ryhmän ja vettä Spathin ja Daytonin<sup>13</sup> esittämän reaktion mukaisesti



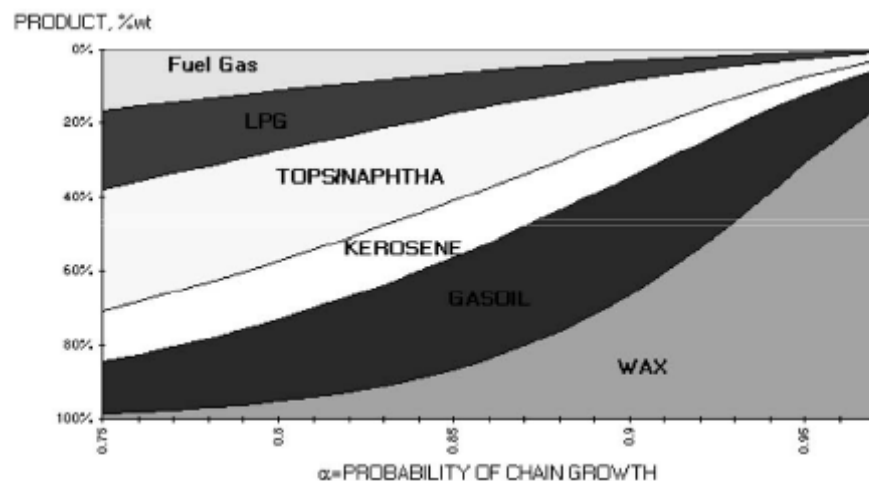
Reaktiossa (8) syntyvä vesi reagoi hiilimonoksidin kanssa vesisiirtoreaktion (3) mukaisesti vedyksi ja hiilidioksidiksi, jolloin Spathin ja Daytonin<sup>13</sup> mukaan kokonaisreaktioksi saadaan seuraava yhtälö



Lisäksi reaktiossa syntyy metaania, olefiineja, parafiineja ja alkoholeja seuraavien Spathin ja Daytonin<sup>13</sup> esittämien yhtälöiden mukaisesti



Tijmensenin *et. al.*<sup>14</sup> mukaan FT-reaktion selektiivisyys perustuu ketjunkasvun todennäköisyyteen. Haluttaessa maksimoida nestefraktiota maksimoidaan viisihiilisten ja sitä pitempien ( $C_{5+}$ ) ketjujen osuutta. Hiilivetyjen saannon ja ketjunkasvu todennäköisyyden välistä riippuvuutta kutsutaan Anderson–Schulz–Flory (ASF)-jakaumaksi. Saanto eri hiiliketjuille saadaan yhtälöstä  $C_n = \alpha^{n-1}(1-\alpha)$ , jossa  $n$  on ketjun pituus,  $\alpha$  ketjunkasvun todennäköisyys ja  $(1-\alpha)$  todennäköisyys ketjun loppumiselle. Kuvassa 4 on esitetty saannot eri hiilivedyille kasvu todennäköisyyden funktiona. Hiiliketjun pituus kasvaa kuvassa y-akselilla ylhäältä alas.



Kuva 4. Fischer–Tropsch reaktion tuotteiden jakauma eri ketjunkasvun todennäköisyyksillä (Tijmensen *et. al.*<sup>14</sup>).

Eri reaktioiden selektiivisyyttä voidaan säätää reaktorin lämpötilalla, paineella, syöttökaasun koostumuksella, katalyytillä ja katalyytin lisäaineilla.

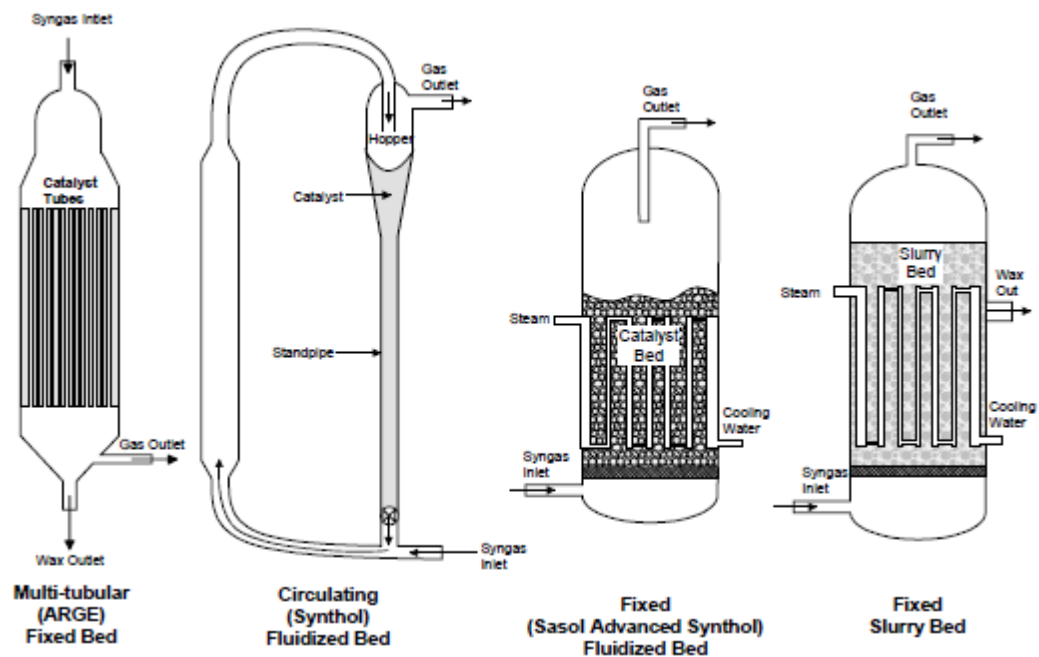
Reaktiossa voidaan käyttää katalyyttinä raudan ja koboltin lisäksi myös nikkeliä tai ruteniumia, mutta pääsääntöisesti käytetään kobolttia ja rautaa niiden sopivamman selektiivisyyden ja laajemman käyttömahdollisuuden vuoksi. Rutenium on aktiivisin, mutta suosii pitkäketjuisten vahamaisten hiilivetyjen syntymistä. Lisäksi se on erittäin kallista. Nikkeli on vahvasti selektiivinen metaanin syntymiseen, joten sen käyttöä ei suositeta nestemäisiä tuotteita haluttaessa. Lisäksi metaanin syntyminen aiheuttaa ongelmia paineistuksen kanssa. Yleisimmin käytetään rautakatalyyttiä sen halvan hinnan, hyvän aktiivisuuden ja vesisiirron katalysoimisen ansiosta. Raudan varjopuolia on sen pinnalle kerääntyvä hiili, joka peittää katalyytin aktiivisia paikkoja. Koboltin käyttö perustuu sen rautaa korkeammasta hinnasta (230–1000-kertainen rautaan nähden) huolimatta sen aktiivisuuteen alhaisissa paineissa ja lämpötiloissa, jolloin katalyytin korkeampi hinta saadaan korvattua alhaisemmilla käyttökustannuksilla (Vessia<sup>1</sup>, Spath ja Dayton<sup>13</sup>).

Katalyyttejä voidaan parantaa käyttämällä promoottoreja. Kobolttikatalyytille sopivia promoottoreja ei ole juurikaan löytynyt. ThO<sub>2</sub> parantaa normaalipaineessa vahojen muodostumista, mutta muissa paineissa vaikutusta ei ole havaittu. Raudalle puolestaan on löydetty useita suoritusta parantavia lisäaineita. Katalyytin päätarkoitus on adsorboida hiilimonoksidimolekyylejä pinnalleen ja toimia täten elektronin luovuttajana. Rautaan lisätty kaliumoksidi lisää raudan emäksisyyttä, ja siten sen elektroniparin luovuttamiskykyä. Lisäksi kaliumin on havaittu vähentävän adsorboituneiden hiiliyhdisteiden hydrausreaktioita, jolloin ketjunkasvu todennäköisyys ja samalla nestemäisten tuotteiden osuus kasvavat. Toisaalta kalium laskee katalyytin elinikää kasvattamalla hiilen taipumusta kerääntyä rautakatalyytin pinnalle (Spath ja Dayton<sup>13</sup>).

Myös kuparia voidaan käyttää promoottorina rautakatalyytille. Se lisää FT-reaktion nopeutta kaliumia paremmin, mutta hidastaa vastaavasti vesisiirtoreaktiota. Tuotteiden keskimääräinen moolimassa kasvaa kuparin läsnä ollessa, muttei yhtä paljon kuin kaliumia käytettäessä. Lisäksi voidaan käyttää mm. mangaanioksidia, joka lisää kevyiden olefiinien osuutta tuotteissa ja jalometalleja, joilla saadaan parannettua reaktion aktiivisuutta (Spath ja Dayton<sup>13</sup>).

Katalyyttien kantajina käytetään silikaa ja zeoliitteja, kuten yleensä muidenkin katalyyttien tapauksissa. Rauta on siinä määrin halpaa, että sitä voidaan käyttää myös ilman kantajaa, mutta koboltille katalyytin tarkka määrä on tärkeää kustannuksellisista syistä (Spath ja Dayton<sup>13</sup>).

Reaktoriteknilisesti FT-reaktion suurin haaste on lämmönsäätely. Reaktio on eksoterminen ja lämpötila vaikuttaa tuotteiden saantoihin. Puutteellinen jäähdytys voi myös aiheuttaa reaktoriin kuumia pisteitä, jotka puolestaan johtavat alkuainehiilen muodostumiseen katalyytin pinnalle ja katalyytin aktiivisuuden laskuun. Spathin ja Daytonin<sup>13</sup> mukaan kaupallisesti on käytetty neljää erilaista reaktorityyppiä, jotka on esitetty kuvassa 5.



Kuva 5. Eri Fischer–Tropsch-synteesireaktoreja (Spath ja Dayton<sup>13</sup>).

ARGE reaktori on ollut käytössä Sasolin ensimmäisissä tuotantolaitoksissa ja se pohjautuu ensimmäisiin FT-reaktoreihin, jotka olivat kiintopedillä varustettuja putkireaktoreja. Se koostuu 2000:sta rautakatalyytillä täytetystä putkesta, joiden lämpötila pidetään vakiona vaipassa kiertävällä kiehuvalle vedelle, jonka lämpötilaa puolestaan säädetään paineen avulla. Lisäksi lämpötilaa säädetään kaasun virtausnopeudella ja kierrätyksellä. Käyttöolosuhteet ovat 20–30 bar ja 220–260 °C. Konversio on noin 70 % ja tuotteista noin puolet on vahoja. Normaaliolosuhteissa syötöstä 25–30 % on tuoretta synteesikaasua ja loppu

kierrätettyä reagoimatonta kaasua. Katalyytti vaihdetaan 70–100 päivän välein, ja kuten muissakin kiintopetiratkaisuihin, se on melko työlästä.

Synthol-reaktorit toimivat korkeassa lämpötilassa (350 °C, 25 bar) leijupedillä. Kaasu syötetään suurella virtausnopeudella reaktoriin alhaalta ja siihen lisätään katalyyttiä jauheena. Virtaava kaasu kuljettaa katalyytin mukanaan reaktioalueelle, jossa syntyvä lämpö poistetaan lämmönvaihtimilla. Poistuva kaasu virtaa välisäiliön kautta, jossa kaasun virtausnopeus laskee ja mukana virtaava katalyytti putoaa pohjalle uudelleen kiertoon. Ongelmana reaktorissa on katalyytin virtauksen aiheuttama eroosio ja reaktorin monimutkainen rakenne.

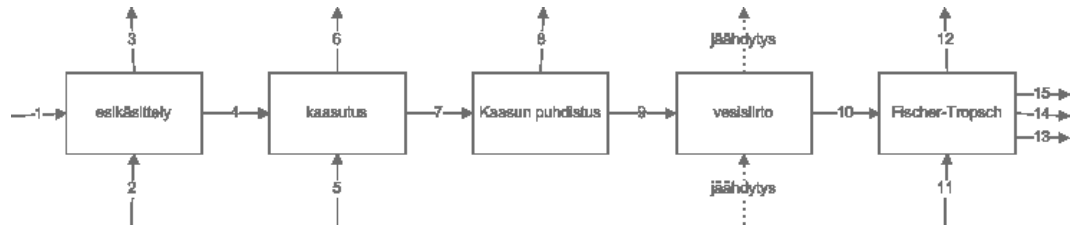
Sasol Advanced Synthol Reactor on nimensä mukaisesti Sasolin käyttämä ARGE-reaktorin korvannut kehittyneempi reaktori. Se on kuplakolonne, jossa kaasu virtaa reikälevyn läpi pohjalta muodostaen kuplia, jotka kulkevat katalyyttipedin lävitse. Lämmönvaihto on toteutettu katalyyttipetiin upotetuilla lämmönvaihtimilla. Prosessiolosuhteet vastaavat Synthol-reaktoria. Tämän tyyppiset reaktorit ovat kooltaan ja kustannuksiltaan noin puolta pienempiä vastaavaan kiertomenetelmää käyttävään reaktoriin verrattuna. Lisäksi reaktorin lämpötilajakauma on tasaisempi, painehäviö pienempi ja sen tuotteiden valikoima on joustavampi.

Viimeinen reaktorityyppi on matalassa lämpötilassa toimiva lietereaktori. Reaktorissa on kolme faasia. Kiinteä katalyytti on sekoitettu nesteeseen, jolla on korkea lämpökapasiteetti. Sopiva ja käytetty neste on FT-reaktion vahatuotteet. Tämän pedin läpi syötetään synteesikaasu kuplina, jolloin saavutetaan erinomainen kontaktipinta kaasun ja katalyytin välille. Tällöin saavutetaan kiintopetireaktoriin nähden parempi lämpötilan hallinta ja tarvitaan vähemmän katalyyttiä, joka myös kestää pidemmän ajan käytössä. Paremmat keskiarvolämpötilat pedissä parantavat reaktion konversiota, mutta matalat käyttölämpötilat suosivat FT-reaktion vahamaisia tuotteita.

## **7 TASEET**

Taseet on laskettu kuvan 6 virtauskaavion mukaisesti. Laskemiseen on käytetty Microsoft Excel 2007-ohjelmaa. Katkoviiivalla merkittyä vesisiirron jäähdytystä

on käytetty vain epäsuorasti lämmitetyn BCL-kaasuttimen tapauksessa.



Kuva 6. Prosessin virtauskaavio.

Prosessin syöttö on 1000 kg/h puuta 30 massaprosentin kosteudella. Puun alkuainekoostumus on pyöristetty tasaluvuiksi, niin että kuiva-aineen massasta 50 % on hiiltä, 40 % happea, 6 % vetyä ja loput 4 % tuhkaa ja muita epäpuhtauksia. Epäpuhtauksien koostumuksessa on käytetty Tijmensenin *et. al.*<sup>14</sup> antamia pitoisuuksia siten, että jäljelle jäävät epäpuhtaudet on katsottu olevan tervoja. Pitoisuudet on esitetty taulukossa III.

Taulukko III Puuraaka-aineen epäpuhtaudet massaprosentteina kuiva-aineesta

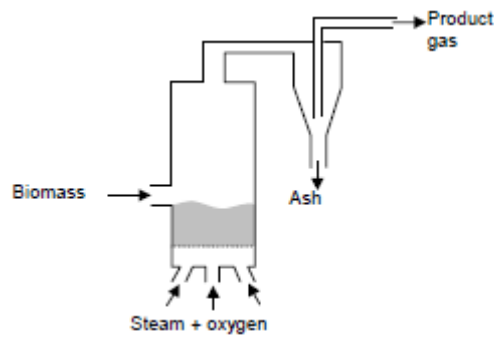
	Tuhka	HCN+NH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> S + COS	Alkalit	Cl (HCl)	Tervat
osuus kuiva- aineesta, (m-%)	1,33	0,47	0,01	0,1	0,1	1,99

### 7.1 Biomassan esikäsitteily

Biomassan pilkkominen alle 50 mm halkaisijaan ja kuivaaminen kaasuttimen vaatimaan kosteuspitoisuuteen. Energiankulutus on laskettu Hamenlickin ja Faaijn<sup>8</sup> antamilla arvoilla: pilkkominen 100 kJ/kg märkää biomassaa ja kuivaaminen 2,8 MJ/kg haihtunutta vettä. Kuivaaminen on näissä laskelmissa oletettu tapahtuvan kuivaimessa pitkäkestoisen ilmassa kuivaamisen sijaan. Tällä tavoin voitaisiin kuitenkin säästää energiakuluissa.

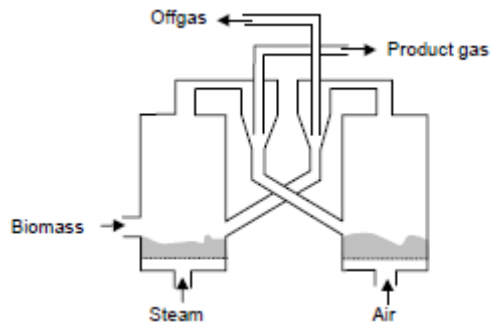
### 7.2 Kaasutus

Kaasutusprosessi laskettiin kahdella eri kaasutintyypillä. Molemmat kaasuttimista ovat leijupetikaasuttimia. Kuvassa 7 on esitetty paineistettu ja suoralämmitteinen Institute of Gas Technologyn (IGT) kaasutin, jota on sovellettu laskuissa kahdella eri toimintatavalla.



Kuva 7. Institute of Gas Technologyn suoralämmitteinen kupliva leijupetikaasutin (Hamenlick ja Faaij<sup>8</sup>).

Kuvassa 8 puolestaan on esitetty Battelle Columbus Laboratoryn (BCL) kaksivaiheinen kaasutin, jota käytetään myös kappaleessa 4 esitetyissä FIFCB-prosessissa ja Rentechin SilvaGas-prosessissa. Tässä kaasuttimen lämmitys tapahtuu eritilassa kaasutuksen kanssa, jolloin polttaminen voidaan suorittaa ilman avulla normaali-ilmanpaineessa.



Kuva 8. Battelle Columbus Laboratorion epäsuorasti lämmitetty normaalipaineessa toimiva kupliva leijupetikaasutin (Hamenlick ja Faaij<sup>8</sup>).

Kaasutuksen taseet on laskettu käyttäen taulukon IV arvoja. Lisättynä Williamsin et.al.<sup>15</sup> antamilla arvoilla (IGT 96,2 % ja BCL 75,2 %) kaasuttimien hiilikonversioille.



Taulukko IV Kaasuttimien ominaisuuksia (Hamenlick ja Faaij<sup>8</sup>).

	IGT <sup>1)</sup> bubbling fluidised bed	IGT max H <sub>2</sub> <sup>2)</sup> bubbling fluidised bed	BCL <sup>3)</sup> Indirectly heated fast fluidised bed	
Biomass input dry basis <sup>1)</sup> (tonne/hr)	80	80	80	
HHV <sub>dry</sub> biomass (GJ/tonne)	19.28	19.28	19.46	
Initial moisture content (%)	30	30	30	
LHV <sub>wet</sub> biomass <sup>2)</sup> (GJ/tonne)	11.94	11.94	12.07	
Dry moisture content (%)	15	15	10	
Steam demand drier <sup>3)</sup> (tonne/hr)	26.2	26.2 tonne/hr	33.0 tonne/hr	
Thermal Biomass input (MW)	HHV 428.4 / LHV 379.0	HHV 428.4 / LHV 379.0	HHV 432.4 / LHV 383.2	
steam (kg/kg dry feed)	0.3	0.8	0.019	
steam <sup>4)</sup> (tonne/hr)	24	64	1.52	
oxygen (kg/kg dry feed)	0.3	0.38	0	
air (kg/kg dry feed)	0	0	2.06	
Product temperature (°C)	982	920	863	
exit pressure (bar)	34.5	25	1.2	
gas yield (kmol/dry tonne)	82.0	121 <sup>5)</sup>	45.8	
Wet gas output kmol/hour	6560	9680	3664	
composition: mole fraction on wet basis (on dry basis)				
H <sub>2</sub> O	0.318	(-)	0.48	(-)
H <sub>2</sub>	0.208	(0.305)	0.24	(0.462)
CO	0.15	(0.22)	0.115	(0.221)
CO <sub>2</sub>	0.239	(0.35)	0.16	(0.308)
CH <sub>4</sub>	0.0819	(0.12)	0.005	(0.009)
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	0.0031	(0.005)	0	0.042
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0		0	0.006
O <sub>2</sub>	0		0	0
N <sub>2</sub>	0		0	0
Σ	1	(1)	1	(1)
LHV <sub>wet</sub> syngas (MJ/Nm <sup>3</sup> )	6.70	3.90	12.7	
Thermal flow (MW)	HHV 352 / LHV 296	HHV 309 / LHV 231	HHV 348 / LHV 316	

<sup>1)</sup> 640 ktonne dry wood annual, load is 8000 h.

<sup>2)</sup> Calculated from  $LHV_{wet} = HHV_{dry} \times (1 - W) - E_w \times (W + H_{wet} \times m_{H_2O})$ ; with  $E_w$  the energy needed for water evaporation (2.26 MJ/kg),  $H_{wet}$  the hydrogen content on wet basis (for wood  $H_{dry} = 0.062$ ) and  $m_{H_2O}$  the amount of water created from hydrogen (8.94 kg/kg).

<sup>3)</sup> Wet biomass:  $80/0.7 = 114$  tonne/hr to dry biomass  $80/0.85 = 94.1$  tonne/hr for IGT → evaporate water 20.2 tonne/hr at 1.3 ts/twe in Niro (indirect) steam dryer. Calculation for BCL is alike. The steam has a pressure of 12 bar and a temperature of minimally 200 °C (Pierik and Curvers 1995).

<sup>4)</sup> Pressure is 34.5, 25 or 1.2 bar, temperature is minimally 250, 240 or 120 °C.

<sup>5)</sup> Calculated from the total mass stream, 188.5 tonne/hr.

<sup>6)</sup> Quoted from OPPA (1990) by Williams et al. (1995).

<sup>7)</sup> Knight (1998).

<sup>8)</sup> Compiled from Breault and Morgan (1992) and Paisley (Paisley 1994) by Williams et al. (1995).

### 7.3 Kaasun puhdistus ja käsittely

Kaasun puhdistus on monimutkainen prosessi ja käsiteltävien epäpuhtauksien määrät ovat pieniä, joten näitä ei olla otettu huomioon energiataseen osalta, muuten, kuin kaasun jäähtymisessä poistuvan energian osalta. Kaasun poistumislämpötila on valittu niin, että vesisiirtoreaktiossa vapautuva energia lämmittää kaasun Fischer–Tropsch-reaktioon soveltuvaan syöttölämpötilaan. Vesisiirtoreaktiossa ei ole käytetty ulkoista höyryä, vaan veden on katsottu tulevan synteesikaasun mukana kulkevasta kosteudesta. Reaktio on säädetty käyttäen Excelin solver aliohjelman niin, että vetykaasun ja hiilimonoksidin suhteeksi on saatu 2.

#### 7.4 Fischer–Tropsch-reaktio

Fischer–Tropsch-reaktio on laskettu siten, että selektiivisyydeksi  $\alpha$  on oletettu 0,8. Jolloin kuvasta 4 on arvioitu tuotteiden paino-osuuksiksi seuraavat: nesteet 0,65, vahat 0,05 ja kaasut 0,3. Reaktio on laskettu teoreettisilla kerran läpi konversioilla 0,4; 0,6 ja 0,8. Reaktiossa syntyvät vahat pilkotaan katalyyttisesti. Tässä laskennassa on oletettu, että vahat saadaan nesteytettyä 100-prosenttisesti. Synteesikaasun seassa olevat hiilivedyt ja FT-kaasut poltetaan lisäksi höyryturbiinissa, jonka isoentrooppiseksi hyötysuhteeksi on oletettu 0,9. Nestemäisten polttoaineiden lämpöarvoksi (HHV) on arvioitu 45 MJ/kg perustuen dieselin lämpöarvoon ja kaasulle vastaavasti metaaniin perustuen 55 MJ/kg. Lopuksi tuotteiden sisältämä energia on suhteutettu prosessissa kuluneeseen ja sisään biomassana syötettyyn energiaan, jolloin on saatu prosessin hyötysuhde. Reaktorissa käytettävä jäähdytysvesi on laskettu vastaamaan reaktiolämpöä, joka on yksinkertaistamiseksi laskettu vain reaktion (8) mukaisesti.

## 8 TULOKSET JA NIIDEN TARKASTELU

Taulukoissa V ja VI on esitetty optimoimattomalla IGT-kaasuttimella saadut tuotteet ja prosessin lämpötase.

Taulukko V IGT-kaasuttimella toimivan prosessin tuotteet ja hyötysuhteet

tuotteet 0,4 konversiolla	massa, (kg)	HHV (MJ/kg)	energia (MJ)
FT nesteet	62,82	45,00	2827,01
FT kaasut	109,18	55,00	6005,08
reagoimaton kaasu	214,51		
kaasuturbiinin hyötysuhde	0,90	turbiinista energia (MJ)	5404,57
		FT nesteiden hyötysuhde	0,15
sisään (MJ)	19303,92	koko hyötysuhde	0,43
tuotteet 0,6 konversiolla	massa, (kg)	HHV (MJ/kg)	energia (MJ)
FT nesteet	94,23	45,00	4240,51
FT kaasut	122,65	55,00	6745,49
reagoimaton kaasu	169,64		
kaasuturbiinin hyötysuhde	0,90	säädetty kaasuenergia	6070,94
		FT nesteiden hyötysuhde	0,22
sisään (MJ)	19303,92	koko hyötysuhde	0,52
tuotteet 0,8 konversiolla	massa, (kg)	HHV (MJ/kg)	energia (MJ)
FT nesteet	125,64	45,00	5654,01
FT kaasut	136,11	55,00	7485,89
reagoimaton kaasu	124,77		
kaasuturbiinin hyötysuhde	0,90	säädetty kaasuenergia	6737,30
		FT nesteiden hyötysuhde	0,29
sisään (MJ)	19303,92	koko hyötysuhde	0,62

Taulukko VI IGT-kaasuttimella toimivan prosessin energiatase

	energia, MJ/kg	energia, MJ/kmol	ainevirta, kmol/h	massavirta, kg/h	energiavirta (MJ/h)
syöttö	20			1000	20000
esikäsitteily					
kuivaus	2,80			150,00	420,00
pilkkominen	0,10			1000,00	100,00
					0,00
summa					520,00
kaasutus					
höyry		47,24	16,04		757,75
happi		11,96	7,97		95,32
summa					853,06
kaasun puhdistus					
lämpö sisään (MJ)		3020,34			
lämpö ulos (MJ)		1716,61			
erotus					-1303,73
vesisiirto					
reaktiolämpö		-39,80	1,81		-72,19
summa					-72,19
Fischer–Tropsch					
reaktiolämpö X=0,4		-165,00	2,80		-462,15
reaktiolämpö X=0,6		-165,00	4,20		-693,22
reaktiolämpö X=0,8		-165,00	5,60		-924,29

Taulukoissa VII ja VIII on esitetty vety-hiilimonoksidi suhteeseen 2:1 optimoidulla IGT-kaasuttimella saadut tuotteet ja prosessin lämpötase.

Taulukko VII Vety–hiilimonoksidisuhteen osalta optimoidulla IGT-  
kaasuttimella toimivan prosessin tuotteet ja hyötysuhteet.

tuotteet 0,4 konversiolla	massa, (kg)	HHV (MJ/kg)	energia (MJ)
FT nesteet	103,30	45,00	4648,68
FT kaasut	52,30	55,00	2876,73
reagoimaton kaasu	223,38		
kaasuturbiinin hyötysuhde	0,90	turbiinista energia (MJ)	2589,06
		FT nesteiden hyötysuhde	0,21
sisään (MJ)	21882,93	koko hyötysuhde	0,33
tuotteet 0,6 konversiolla	massa, (kg)	HHV (MJ/kg)	energia (MJ)
FT nesteet	154,96	45,00	6973,03
FT kaasut	74,44	55,00	4094,24
reagoimaton kaasu	149,60		
kaasuturbiinin hyötysuhde	0,90	säädetty kaasuenergia	3684,82
		FT nesteiden hyötysuhde	0,32
sisään (MJ)	21882,93	koko hyötysuhde	0,58
tuotteet 0,8 konversiolla	massa, (kg)	HHV (MJ/kg)	energia (MJ)
FT nesteet	206,61	45,00	9297,37
FT kaasut	96,58	55,00	5311,76
reagoimaton kaasu	75,81		
kaasuturbiinin hyötysuhde	0,90	säädetty kaasuenergia	4780,58
		FT nesteiden hyötysuhde	0,42
sisään (MJ)	21882,93	koko hyötysuhde	0,77

Taulukko VIII Vety–hiilimonoksidisuhteen osalta optimoidulla IGT-kaasuttimella toimivan prosessin energiatase.

	energia, MJ/kg	energia, MJ/kmol	ainevirta, kmol/h	massavirta, kg/h	energiavirta (MJ/h)
syöttö	20			1000	20000
esikäsittely					
kuivaus	2,80			150,00	420,00
pilkkominen	0,10			1000,00	100,00
					0,00
summa					520,00
kaasutus					
höyry		47,24	37,74		1782,93
happi		11,96	10,09		120,73
summa					1903,67
kaasun puhdistus					
lämpö sisään (MJ)		5395,67			
lämpö ulos (MJ)		3395,10			
erotus					-2000,57
vesisiirto					
reaktiolämpö		-39,80	0,00		0,00
summa					0,00
Fischer-Tropsch					
reaktiolämpö X=0,4		-165,00	4,61		-759,95
reaktiolämpö X=0,6		-165,00	6,91		-1139,92
reaktiolämpö X=0,8		-165,00	9,21		-1519,90

Taulukoissa IX ja X on esitetty BCL-kaasuttimella saadut tuotteet ja prosessin lämpötase.

Taulukko IX BCL-kaasuttimella toimivan prosessin tuotteet ja hyötysuhteet

tuotteet 0,4 konversiolla	massa, (kg)	HHV (MJ/kg)	energia (MJ)
FT nesteet	47,52	45,00	2138,28
FT kaasut	128,58	55,00	7072,09
reagoimaton kaasu	396,22		
kaasuturbiinin hyötysuhde	0,90	turbiinista energia (MJ)	6364,88
		FT nesteiden hyötysuhde	0,11
sisään (MJ)	20142,34	koko hyötysuhde	0,42
tuotteet 0,6 konversiolla	massa, (kg)	HHV (MJ/kg)	energia (MJ)
FT nesteet	71,28	45,00	3207,42
FT kaasut	138,77	55,00	7632,12
reagoimaton kaasu	362,28		
kaasuturbiinin hyötysuhde	0,90	säädetty kaasuenergia	6868,91
		FT nesteiden hyötysuhde	0,16
sisään (MJ)	20142,34	koko hyötysuhde	0,52
tuotteet 0,8 konversiolla	massa, (kg)	HHV (MJ/kg)	energia (MJ)
FT nesteet	95,03	45,00	4276,56
FT kaasut	148,95	55,00	8192,14
reagoimaton kaasu	328,34		
kaasuturbiinin hyötysuhde	0,90	säädetty kaasuenergia	7372,93
		FT nesteiden hyötysuhde	0,21
sisään (MJ)	20142,34	koko hyötysuhde	0,61

Taulukko X BCL-kaasuttimella toimivan prosessin energiatase.

	energia, MJ/kg	energia, MJ/kmol	ainevirta, kmol/h	massavirta, kg/h	energiavirta (MJ/h)
syöttö	20			1000	20000
esikäsitteily					
kuivaus	2,80			150,00	420,00
pilkkominen	0,10			1000,00	100,00
					0,00
summa					520,00
kaasutus					
höyry		47,24	0,90		42,34
happi		11,96	0,00		0,00
summa					42,34
kaasun puhdistus					
lämpö sisään (MJ)		1469,19			
lämpö ulos (MJ)		578,13			
erotus					-891,07
vesisiirto					
reaktiolämpö		-39,80	6,63		-263,68
summa					-263,68
Fischer-Tropsch					
reaktiolämpö X=0,4		-165,00	2,12		-349,56
reaktiolämpö X=0,6		-165,00	3,18		-524,34
reaktiolämpö X=0,8		-165,00	4,24		-699,11

Talukkoon XI on kerätty eri prosessivaihtoehdoilla saadut hyötysuhteet pelkkien FT-nesteiden osalta ja koko prosessille.

Taulukko XI Eri prosessivaihtoehtojen hyötysuhteet.

FT konversio	IGT		IGT-max		BCL	
	FT nesteet	kaasu- turbiinilla	FT nesteet	kaasu- turbiinilla	FT nesteet	kaasu- turbiinilla
0,4	0,14	0,43	0,24	0,37	0,11	0,45
0,6	0,22	0,52	0,35	0,54	0,17	0,50
0,8	0,30	0,62	0,47	0,71	0,22	0,58

Tuloksista havaitaan, että energiataloudellisesti puun nesteyttäminen ei ole kovin tehokasta. Parhaimmalla tutkituista vaihtoehdoista saavutetaan noin 50 %



hyötysuhde nestemäisten polttoaineiden osalta. Sekin teoreettisella 80 % kerran läpi konversiolla, joka todellisuudessa voi olla hankalaa saavuttaa. Tuloksista voidaan kuitenkin vertailla eri kaasuttimien sopivuutta Fischer–Tropsch-nesteiden tuottamiseen. Tässä vety–hiilimonoksidisuhteen osalta optimoitu Institute of Gas technologyn suorälämmitteinen kaasutin vaikuttaisi parhaalta vaihtoehdolta. Se kuitenkin jää kokonaishyötysuhteessa muista alhaisella konversiolla johtuen prosessissa syntyvän metaanin ja muiden palavien kaasujen vähäisyydestä. Heikoiten näissä tarkasteluissa pärjäsi kaksivaiheinen Battelle Columbuksen kaasutin, joka kuitenkin on Rentechin ja FIFCB:n valinta kaasuttimeksi. Se johtunee eritoten siitä, ettei siinä tarvita puhdasta happea kaasutukseen, joka on erittäin kallista. Tuloksia tulisikin tarkastella jatkossa myös taloudelliselta kannalta. Tijmensenin *et. al.*<sup>14</sup> tuloksiin verrattuna konversiolla 0,4 tulokset ovat hyvin samansuuntaisia. Korkeammilla konversioilla on suurempaa eroavuutta. Tämä eroavuus johtunee erilaisista oletuksista laskuissa.

## 9 LÄHDELUETTELO

- 1 Vessia, Øyvind, Biofuels from lignocellulosic material, NTNU, Trondheim, 2005.
- 2 Sheldon, Roger A. *Chemicals from synthesis gas*, Dordrecht : Reidel, cop. 1983, s. 10-15.
- 3 Higman, Christopher; van der Burgt, Maarten, *Gasification*, 2<sup>nd</sup> ed. Elsevier 2008, s. 163-172.
- 4 Vapo Paikalliset polttoaineet 2006 esite, [http://www.vapo.fi/filebank/2657-paikalliset\\_polttoaineet\\_esite06.pdf](http://www.vapo.fi/filebank/2657-paikalliset_polttoaineet_esite06.pdf), käytetty 29.9.2009.
- 5 Knowpulp tietokanta, [http://www.knowpulp.com/suomi/demo/suomi/pulping/recovery\\_boiler/1\\_general/fr\\_text.htm#2](http://www.knowpulp.com/suomi/demo/suomi/pulping/recovery_boiler/1_general/fr_text.htm#2), käytetty 29.9.2009.

- 6 McKeough, Paterson; Saviharju, Kari, Advances and possibilities in the utilisation of black liquor and other pulping by-products, Conf., Sao Paulo, Brasil, 2005.
- 7 Tijmensen, Michiel J.A., The production of Fischer-Tropsch liquids and power through biomass gasification, Universiteit Utrecht, 2000.
- 8 Hamenlinck, Carlo N., Faaij, André P.C., Future prospects for production of methanol and hydrogen from biomass, System analysis of advanced conversion concepts by ASPEN-plus flowsheet modelling, Utrecht university, Copernicus institute, 2001.
- 9 Rentech inc. internetsivusto, <http://www.rentechinc.com/>, käytetty 24.11.2009.
- 10 FIFCB internetsivusto, <http://www.fifcb.at>, käytetty 24.11.2009.
- 11 Renew-projektin internetsivusto, <http://www.renew-fuel.com/home.php>, käytetty 24.11.2009.
- 12 Choren-yhtiön internetsivut, <http://www.choren.com/en/>, käytetty 24.11.2009.
- 13 Spath P.L. ja Dayton D.C., Preliminary Screening — Technical and Economic Assessment of Synthesis Gas to Fuels and Chemicals with Emphasis on the Potential for Biomass-Derived Syngas, NREL, 2003.
- 14 Tijmensen, Michiel J.A., Faaij, André P.C., Hamenlinck, Carlo N., van Hardeveld, Martijn R.M., Exploration of the possibilities for production of Fischer-Tropsch liquids and power via biomass gasification, *Biomass and Bioenergy* **23**(2002), s. 129-152.
- 15 Williams, Robert H., Larson Eric. D, Katofsky, Ryan E., Chen Jeff, Methanol and hydrogen from biomass for transportation, *Energy for Sustainable Development*, **5**(1995) s. 23.