



Projekti INFO

71

Tervan poisto tuotekaasusta

Yksi suurimpia ongelmia tuotekaasun puhdistuksessa on biomassan kaasutuksessa alle 1000 °C lämpötilassa syntyvät tervayhdisteet. Tervaa muodostavat yhdisteet voidaan määrittellä joukoksi orgaanisia molekyylejä, joilla on korkeampi moolimassa kuin bentseenillä. Ne voivat olla yksirenkaisia, useampia renkaita tai heteroatomeja sisältäviä orgaanisia rengasyhdisteitä. Kaasutuksessa syntyvien tervayhdisteiden pitoisuus voi olla useita kymmeniä grammoja kuutiometrissä. Tuotekaasu tulee puhdistaa tervasta, jolloin puhdasta synteetikaasua voidaan käyttää sovelluksissa, esim. Fischer-Tropsch -dieselin valmistuksessa. Fischer-Tropsch -synteetissä tervayhdisteiden pitoisuuden tulee olla alle 1 ppb, sillä muuten terva aiheuttaa ongelmia kondensoitumalla synteetin aikana katalyytin pintaan ja reaktiolaitteistoon.

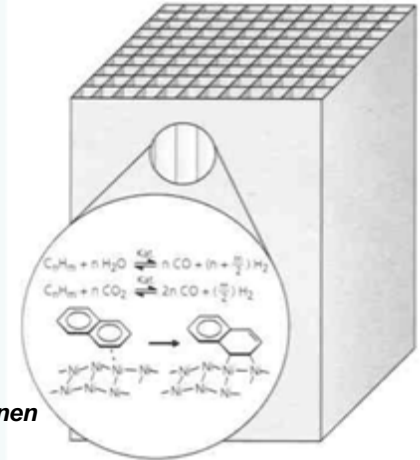
Käytössä olevia tervanpoistotekniikoita ovat katalyyttinen krakkaus, fysikaalinen tervan poisto ja terminen krakkaus. Usein kaasun puhdistuksessa joudutaan käyttämään näiden tekniikoiden yhdistelmiä.

1) Katalyyttinen krakkaus

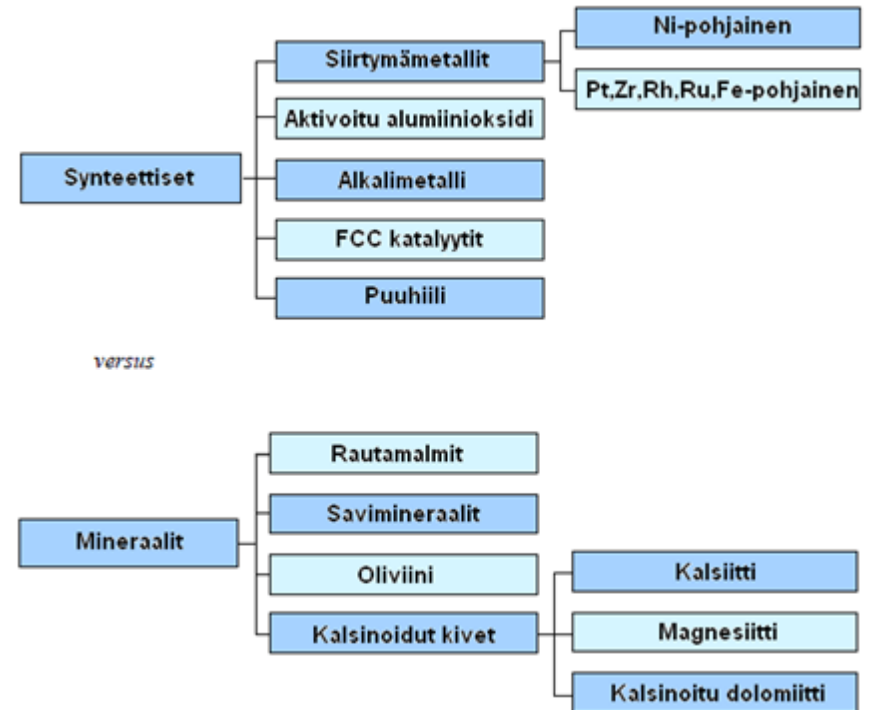
Luonnonmineraaleja, joita voidaan käyttää katalyyttinä tervanpoistossa ovat mm. kivimateriaalit (dolomiitti, kalkkikivi), oliviinihiekkä, savimineraalit ja rautamalmi. *Dolomiitti* $CaMg(CO_3)_2$ on yleisesti käytetty, halpa luonnon katalyyttimateriaali, jolla on korkea konversio tervoihin (~95%). Haittapuolena on sen nopea kuluminen.

Tervan krakkaus-katalyytteinä käytettyjä ovat myös *puuhiili*, jota syntyy kaasutusprosessissa sekä siirtymämetallikatalyytit, joista suosituimpia ovat *nikkelipohjaiset katalyytit*. Puuhiili on halpa katalyyttimateriaali ja sitä syntyy suuri määrä kaasutusprosessissa. Tyypillisessä ilmakaasutuksessa (750 °C) sen konversioteho tervoihin on yli 95 %.

Nikkelikatalyytit hapettuvat tehokkaasti tervayhdisteet sekä kevyet hiilivedyt (metaani) hiilidioksidiksi ja vedyksi. Katalyytin avulla myös lähes kaikki ammoniakki saadaan poistettua kaasusta. Nikkeliä voidaan käyttää esim. monoliittirakenteissa tervan poistoon (kuva 1).



Kuva 1: Nikkelipäällysteinen monoliittirakenteinen katalyytti tervayhdisteiden hapetukseen.



Kaavio 1: Katalyyttisiä tervanpoistomenetelmiä.

Taulukko 1: Katalyyttisten tervanpoistomenetelmien edut ja haitat.

Katalyytti	Edut	Haitat
Kalsinoidut kivet (dolomiitti, kalsiitti, magnesiitti)	- Halpa ja runsaasti esiintyvä - Korkea tervan konversio (~95% dolomiitin kanssa) - Suosituin tervan pelkistyksessä	- Hauras ja nopeasti kuluva materiaali
Oliiviinihiekkä	- Halpa, ei kulu helposti	- Alhaisempi katalyyttinen aktiivisuus kuin dolomiitilla
Savimineraalit	- Halpa ja runsaasti esiintyvä - Vähemmän ongelmia materiaalin hävittämisessä	- Alhaisempi katalyyttinen aktiivisuus kuin dolomiitilla - Ei kestä korkeita lämpötiloja (>800 °C)
Rautamalmit	- Halpa ja runsaasti esiintyvä	- Deaktivoituu nopeasti vedyn läsnä ollessa - Alhaisempi katalyyttinen aktiivisuus kuin dolomiitilla
Puuhiili	- Halpa - Syntyy kaasutuksen sivutuotteena - Korkea tervan konversio verrattuna dolomiittiin	- Kuluu kaasutusreaktioissa - Koostumus riippuu raaka-ainemateriaalista ja kaasutusprosessista
FCC-Fluid Catalytic Cracking	- Suhteellisen halpa (kalliimpi kuin yllä olevat)	- Nopea koksautuminen - Alhaisempi katalyyttinen aktiivisuus kuin dolomiitilla
Alkalimetallit	- Syntyy kaasutuksen sivutuotteena - Vähentää tuhkan käsittely ongelmia, kun käytetään katalyyttinä	- Partikkelit agglomeroituu korkeissa lämpötiloissa - Alhaisempi katalyyttinen aktiivisuus kuin dolomiitilla
Aktivoitu alumiinioksidi	- Korkea tervan konversio verrattuna dolomiittiin	- Nopea koksautuminen
Siirtymämetallit	- Saavuttaa täydellisen tervan pelkistykseen ~900 °C: ssa - Kasvattaa CO ja H ₂ tuottoa - Ni-pohjainen katalyytti 8-10 kertaa aktiivisempi kuin dolomiitti	- Nopea deaktivoituminen syöttökaasun rikistä ja korkeasta tervapitoisuudesta - Suhteellisen kallis

2) Terminen krakkaus

Terminen tervojen krakkaus tapahtuu ilman katalyyttiä käsittelemällä kaasua korkeassa lämpötilassa yli 900 °C lämpötilassa. Yli 1300 °C lämpötilassa suurin osa tervoista hajoaa, mutta muodostuu epätoivottua nokea. Termisen krakkauksen aikana tervaa muodostavat hiilivedyn hajoavat ja synteetikaasu sisältää ainoastaan alhaisia määriä metaania. Terminen krakkaus on energiaa vaativaa ja kaasulla on alhaisempi lämpöarvo, joten taloudellisten syiden kannalta ei ole edullista käyttää tervojen poistoon termistä karkkausta.

3) Fysikaalinen tervan poisto

Fysikaalinen tervan poisto tehdään alhaisemmissa lämpötiloissa kuin terminen ja katalyyttinen krakkaus, pääasiassa käyttäen sähköstaattista saostusta, märkäpesureita, suodattimia tai sykloneja. Tehokkaimmat keinot fysikaaliseen tervan poistoon ovat märkäpesuri ja sähköstaattinen suodatin.

Märkäpesurit toimivat veden tai öljyn avulla, johon tervayhdisteet liukenevat. Sähköstaattiset saostimet toimivat muodostaen sähköisen varauksen, jolla varautuneet partikkelit saadaan erotettua kaasusta. Menetelmä on tehokas erityisesti pienille aerosolimuodossa oleville terva partikkeleille. Suodattimet tukkiintuvat helposti, joten ne eivät ole paras keino tervan puhdistuksessa. Myös syklonien käytössä tervan jumittuminen syklonin pintaan aiheuttaa ongelmia. Fysikaalisia kaasun puhdistustekniikoita käytetäänkin pääasiassa kaasun puhdistuksessa partikkelien ja epäorgaanisten yhdisteiden poistoon.

Lähteet

Knoef, H.A.M (ed), *Handbook Biomass Gasification*, 2005.

Zwart, R.W.R., *Gas cleaning downstream biomass gasification*, 2009.

Riikka Lahti
riikka.lahti@chydenius.fi

Henrik Romar
Henrik.romar@chydenius.fi

Lokakuu 2010