

Soihhtukaasun ympäristötehokas hyödyntäminen nestemäiseksi polttoaineeksi SOIHTU

8.4.2020



Tiivistelmä

Ympäristön ja uusiutuvan energiantuotannon kannalta mielenkiintoisia energian hyödyntämiskohteita ovat esimerkiksi kaatopaikkakaasujen keräily pisteet, joissa huonolaatuinen metaani poltetaan, eikä sitä käytetä esimerkiksi liikenteen metaanin jakelupisteissä. Nämä usein kaasusoihduissa poltettavat kaasut sisältävät merkittävässä määrin metaania ja hiilidioksidia, joita olisi vielä mahdollista paikallisesti hyödyntää esimerkiksi metanolin valmistamisessa. Metanolin kuljettaminen nesteinä on kustannustehokkaampaa ja turvallisempaa kuin saman energiamäärän kuljettaminen on paineistettuna metaanikaasuna. Lisäksi metanolin varastoiminen ja käyttäminen ovat yksinkertaisempia toteuttaa verrattuna paineistettuun metaanikaasuun. Näiden seikkojen vuoksi metanolin synteettinen valmistaminen paikallisesti soihhtukaasuja hyödyntäen olisi hyvä mahdollisuus lisätä muuten näiden hukkaan menevien palavien kaasujen lisäarvoa. Globaalisti soihduttamisessa hukattava energian arvo vuositasona on noin 20 mrd USD. Merkittävin este hyödyntämiselle on soihdutettavan kaasun heikkolaatuisuus, sijainti usein syrjäisillä alueilla ja kaasumaisen aineksen erittäin hankala ja kallis kuljetettavuus.

Projektissa tutkitaan kokeellisesti metanolin jatkuvatoimista synteettistä valmistusta käytännöllisissä lämpötilaolosuhteissa hyödyntäen raaka-aineena hiilidioksidia ja vettä. Lisäksi selvitetään tässä metanolin synteettisessä valmistuksessa tarvittavan energian tuottamista soihhtukaasuista saatavalla energialla, niin sähkön kuin lämpöenergian tuotannossa. Myös metaanin hyödyntämistä raaka-ainesyöttökaasuna tutkitaan ko. synteesissä. Projektissa yhdistetään Kaakkois-Suomen ammattikorkeakoulun prosessitekniikan ja Oulun yliopiston katalyyttien tutkimus- ja kehitysosaaminen.

Metanolisynteesikokeista saatuihin tietoihin pohjautuen tehdään arvioita prosessin optimiolosuhteista sekä esitetään laskemia sen aine- ja energiataseista; jotka tiedot ovat jatkossa skaalattavissa käytännön laitoksien kokoluokkiin. Lisäksi näillä tasetiedoilla arvioidaan tietyn käytännöllisen kokoluokan metanolisynteesiprosessin investointi- ja käyttökustannuksia. Projektissa tutkittavan synteesimenetelmän tuottaessa metanolia kustannuksiltaan tehokkaasti avaisi se jatkossa mahdollisuuden paikallisten soihhtukaasujen hyödyntämiseen metanolin tuottamiseksi. Kehitetty prosessitekniikka voi tarjota alueellisille yritysverkostoille merkittäviä kiertotalouden mahdollisuuksia.

4.2 Hankkeen nimi englannin kielellä

Environmentally efficient utilization of flaring gas into a liquid fuel, FLARE

4.3 Tiivistelmä englanniksi

Interesting energy recovery items of the environment and renewable energy production are for example, landfill gas collection points, where low-quality methane is burned which cannot be used e.g. in traffic methane distribution points. These gases, which are often burned in gas flares, contain significant amounts of methane and carbon dioxide, which could be better utilized locally e.g. in methanol production. Methanol as a liquid is more cost effective and safer to transport than the same amount of energy as pressurized methane gas. In addition, storage and use of methanol is easier than pressurized methane gas. Against this background, utilizing flare gases locally for the synthetic production of methanol would be a good opportunity to increase the value of these wasted flammable gases. Globally, the annual value of energy lost in flares is approximately USD 20 billion. The main reasons why these flare gases are not used is their poor quality, location often in remote areas and because transporting gas is extremely difficult and expensive.



The purpose of this project is to investigate the continuous synthetic production of methanol under practical temperature conditions using carbon dioxide and water as the raw material. In addition, the project is to study the synthetic production of methanol utilizing the energy of flare gas in the generation of electricity and thermal energy. Also the utilization of methane as a feedstock gas will be investigated in this gas synthesis. The project combines research and development expertise in process engineering at Southeast Finland University of Applied Sciences and catalyst research and development expertise at the University of Oulu.

Based on the data from methanol synthesis experiments, the optimum conditions of the process will be estimated and calculations from the process material and energy balances will be presented, which are scalable for practical plant sizes. In addition, the data will be presented for the estimation of the investment and operating costs for a methanol synthesis process in certain practical size. If the methanol synthesis would produce methanol cost-effectively, it would enable the production of methanol by utilizing local flare gases.

Developed process technology can provide regional business networks with significant export opportunities to countries where burning of flares is significantly more extensive than it is in Finland.

Tavoitteet

Soihtu-projektissa tutkitaan tapaa valmistaa synteettistä metanolia minimienergiakulutuksella hyödyntäen sen tuotantoon hukkalämpöenergiaa. Lämpöenergialla vedyn tuottaminen on mahdollista hyödyntäen metanolisynteesin ohella myös vesikaasureaktiota, jossa vettä hajottamalla muodostetaan metanolisynteesissä tarvittavaa vetyä. Tarkoituksena on myös kehittää mahdollisimman suoraviivainen synteettisen metanolin tuotantoprosessi, jonka olisi myös pieniin soitukaasuja hyödyntäviin laitostokoluokkiin taloudellinen valmistaa.

Aiemmassa LoCap-hankkeessa tutkittiin suoraa metanolisynteesiä hiilidioksidista ja vedystä matalissa paine- ja lämpötilaolosuhteissa ($P = 1-10 \text{ atm}$, $T = 140-260 \text{ °C}$). Tutkimuksessa vertailtiin yli 50 maailmalla tutkittua katalyyttiä, joista kolmea lupaavinta katalyyttiä valittiin hankkeessa tutkittavaksi. Projektissa suunnitellulla ja rakennetulla metanolisynteesilaitteistolla tutkittiin metanolin synteettistä valmistusta näillä valitulla katalyyteillä. Laitteistolla tehdyistä metanolisynteesikokeista todettiin parhaimmaksi valitun katalyytin tuottavan selektiivisesti metanolin ohella myös hääää. Metanolisynteesissä hääääkaasun osittainen tuottaminen on mahdollista kääntää hyödyksi, koska sillä on mahdollista tuottaa metanolin valmistuksessa tarvittavaa vetyä katalyyttistä vesikaasureaktiota hyödyntäen, jota on myös tarkoitus hyödyntää tässä häääässä.

Lisäksi eri hääääkeissa tutkittua fysikaalisista hiilidioksidin talteenotto-prosessia voidaan hyödyntää soitukaasusta metaani- ja hiilidioksidikaasun erottamisessa sekä niiden rikastamisessa metanolisynteesin sopivaksi syöttökaasuksi. Hiilidioksidin lähteenä sekä metanolisynteesissä tarvittavan energian tuottajina tutkitaan jalostamoiden soitukaasujen ja kaatopaikoilta talteen otettujen metaanikaasujen hyödyntämistä. Projektissa on tarkoituksena kehittää hiilidioksidin käyttöön, lämpöenergian hyödyntämiseen sekä veden katalyyttiseen hajottamiseen perustuva tehokas metanolin valmistusprosessi. Lisäksi on tarkoitus laskennallisesti mallintaa tämän tyyppisen metanolin tuotannon integrointia jalostamoihin, muihin energiantuotantolaitoksiin ja kaatopaikkoihin.

Tavoitteena on kehittää "Power-to-X" –periaatteen mukaisesti energia- ja ympäristötehokas tapa ottaa talteen nyt ympäristöhaittana oleva hukkaenergia ja konvertoida sen avulla metanolia. Energiavirtojen kiertotalous ja tähän keskittyvä prosessi-, energia- ja kemian tekniikan osaaminen on merkittävä mahdollisuus alueen tulevaisuuden liiketoiminnalle. Projektissa on tavoite lisätä alan sovelluslähtöistä osaamista erityisesti Itä- ja Pohjois-Suomen alueella.

Konkreettisena tavoitteena on kehittää ja pilotoida Oulun yliopiston ja Xamkin yhteistyönä energia- ja ympäristötehokas prosessiratkaisu katalyytteineen nyt hyödyntämättömien (ja ympäristöä kuormittavien) kaasu- ja energiavirtojen muuntamiseksi energiaa varastoitavaksi ja jältavaksi hyödykkeeksi (metanoliksi). Laboratoriomittakaavan ja pilot-mittakaavan batch-testien jatkoksi kehitetty prosessi demonstroidaan pienessä mittakaavassa jossain toteutusalueen toimintaympäristössä.



Hyödyt

Heikkolaatuinen kaasu (alhainen metaanipitoisuus, epäpuhtaudet jne.) saadaan projektin tuloksena hyötykäyttöön ja kehitetty ratkaisu parantaa ympäristötehokkuutta. Soihutukaasutus tullaan kieltämään eri maissa ja hankkeessa kehitettävälle teknologialle huonolaatuisen kaasun käytölle avautuu tulevaisuudessa merkittävät markkinat, jos ratkaisut saadaan kilpailukykyisiksi.

Konsepti voi tarjota alueen teollisuus- ja innovaatioverkostoille merkittävän älykkään erikoistumisen mahdollisuuden vahvasti kasvavassa Power-to-X –ratkaisuissa. Kriittisenä kilpailutekijänä on tehokas synteettinen/katalyyttinen metanoliprosessi jo olemassa olevan ympäristöteknologian osaamisen ja ratkaisujen lisäksi. Onnistuessaan kehitetyt ratkaisut voivat tarjota merkittäviä mahdollisuuksia hukkaenergian/ylijäämäenergian varastointiin synteettisiksi polttoaineiksi ja/tai näiden jatkojalosteiksi.

Hiilidioksidipohjaisessa metanolisynteessissä katalyyttikehitys näyttelee keskeistä osaa. Koska hiilidioksidipohjainen metanolisynteesi on termodynaamisesti epäsuotuisampi kuin synteetikaasupohjainen reitti, on elintärkeää kehittää katalyytti, jonka avulla voidaan tuottaa metanolia maksimisaannolla. Yhdistämällä tehokas katalyytti innovatiiviseen reaktoritekniikkaan on lähes mahdollista saavuttaa kaupallisen synteetikaasupohjaisen metanolituotannon tehokkuus. Prosessin suorituskyvyn kannalta erityisesti katalyyttien kehittäminen ja niiden soveltaminen ovat tärkeässä asemassa. Xamkin ja Oulun yliopiston teknologiayhteistyössä on mahdollista vahvistaa alueellista kilpailukykyä.

Toimenpiteet

WP 1. Itä- ja Pohjois-Suomen ja muiden sovellusalueiden sovelluspotentiaalin kartoitus heikkolaatuisen metaanin osalta

Kartoitetaan Itä- ja Pohjois-Suomen kaatopaikkakaasun lähteet, kaasujen koostumus ja teolliset sovelluskohteet kehitetylle ratkaisulle. Kootaan yhteen kansainväliset sovelluskohteet soihutukaasujen hyödyntämiseksi power-to-x (metanoli) –konseptilla. Erityisesti huomioidaan Venäjän ja muiden lähialueiden potentiaali.

WP 2. Laboratoriolaitteen suunnittelu ja toteutus Xamk Kuitulaboratorioon

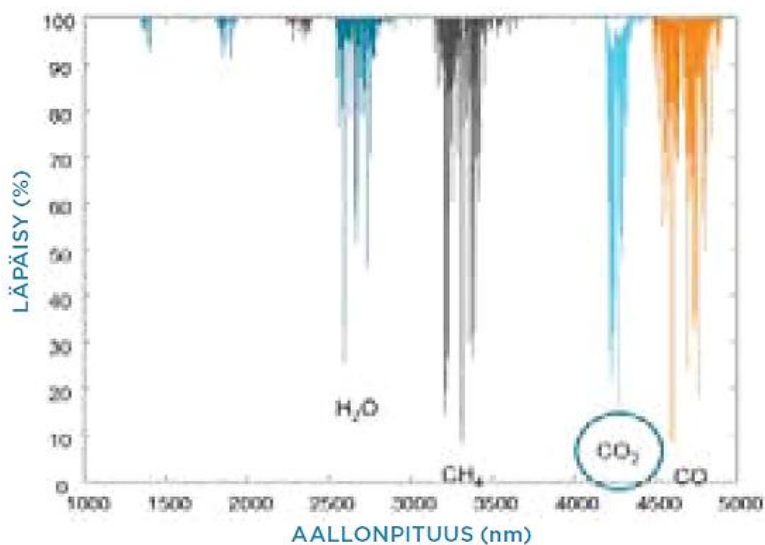
Työpaketti koostuu kahdesta osatehtävästä: metanolisynteessin koelaitteiston suunnittelusta ja sen toteutuksesta sekä menetelmään liittyvistä koe- ja mittausjärjestelyistä.

Toimenpiteenä Xamk Kuitulaboratoriolla olevan kaasujen läpivirtauksella toteutettuun metanolisynteessikoelaitteiston kuva 1. suunnitellaan ja tehdään siihen tarvittuja modifiointeja, näillä muutoksilla on tarkoitus tehostaa merkittävästi laitteiston nykyistä metanolituotantoa ja -saantoa.



Kuva 1. Metanolisynteesilaitteisto.

Synteesilaitteistoa on tarkoitus tehostaa korkeassa paineessa tehtävällä synteesikaasujen kierrätyksellä sekä reaktoriin lisättävällä vesikaasukatalyysillä, joka pyritään toteuttamaan sarjassa metanolisynteesin olosuhteissa. Lisäksi muun muassa synteesissä tarvittavan vesihöyryn määrää on kaasusynteesikierrossa tarkoitus pystyä tarkasti säätämään veden ottaman höyrynpaineen avulla. Eri kaasupitoisuuksia synteesikaasukierrosta on tarkoitus lisäksi mitata suoraan mm. tietyn valonpituuden absorptioon perustuvilla antureilla, jolloin kaasukierrossa tehtyjen olosuhdemuutosten vaikutuksia on näiden mittausten kautta mahdollista ajallisesti seurata. Esimerkiksi vesihöyry, metaani, hiilidioksidi ja hiilimonoksidi ovat esimerkkejä kaasuista, joita voidaan mitata infrapuna-anturin avulla. Niille ominaiset absorptiojuovat esitetään kuvassa 2.



Kuva 2. Vesihöyryn, metaanin, hiilidioksidin ja hiilimonoksidin infrapuna-absorptiot.

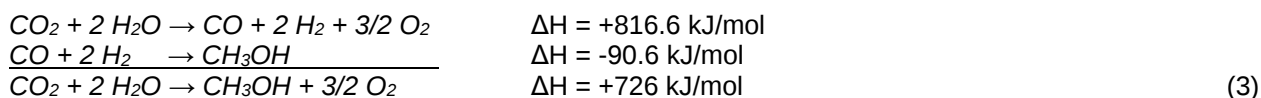
Nykyisellä metanolia muodostavalla Cu-ZnO/ZrO₂-katalyytillä hiilidioksidi- ja vetykaasu reagoivat selektiivisesti reaktioyhtälön (1) mukaisesti metanoliksi, hääkäasuksi ja vedeksi, mm. kokeissa 10 bar ja 225 °C olosuhteissa CH₃OH / CO suhteessa noin 1:5.



Vesikaasureaktiossa (2) hyödynnetään veden ja hiilimonoksidin välistä reaktiota, jolla muodostetaan hiilidioksidia ja vetyä.



Näin toteutetussa synteetikierrossa on tarkoitus hyödyntää vain vettä ja hiilidioksidia sekä lämpöä (3), joilla metanolia on tarkoitus pystyä jatkuvatoimisesti valmistamaan hyödyntämällä synteetireaktiota (1 ja 2).

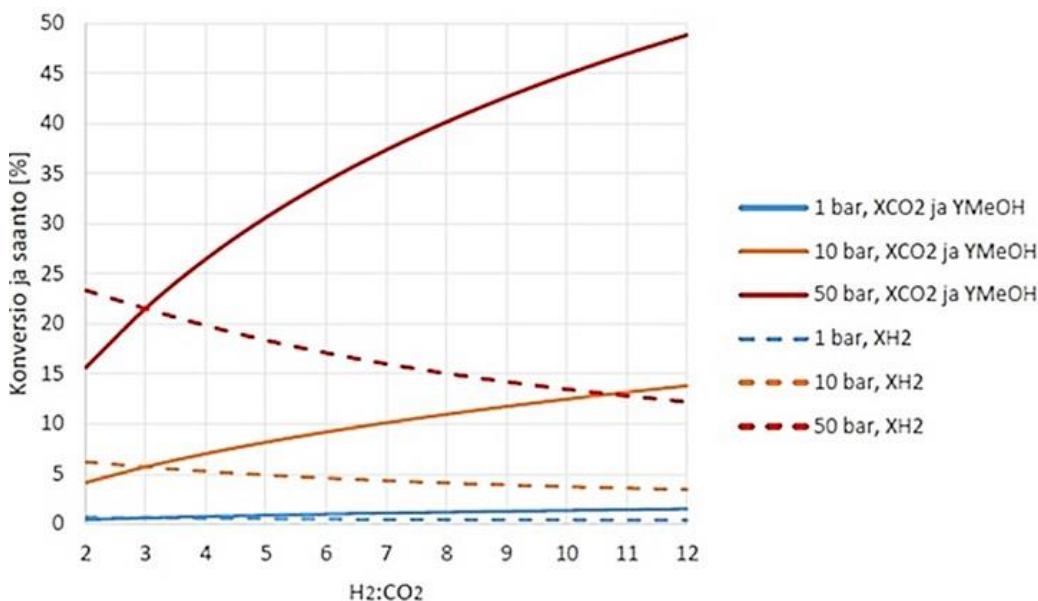


Kaasujen puhdistuksessa sovelletaan märkäpesua ja mahdollisesti esimerkiksi Pohjois-Savossa toimivan innovatiivisen BioSO₄ -yrityksen adsorbentteja.

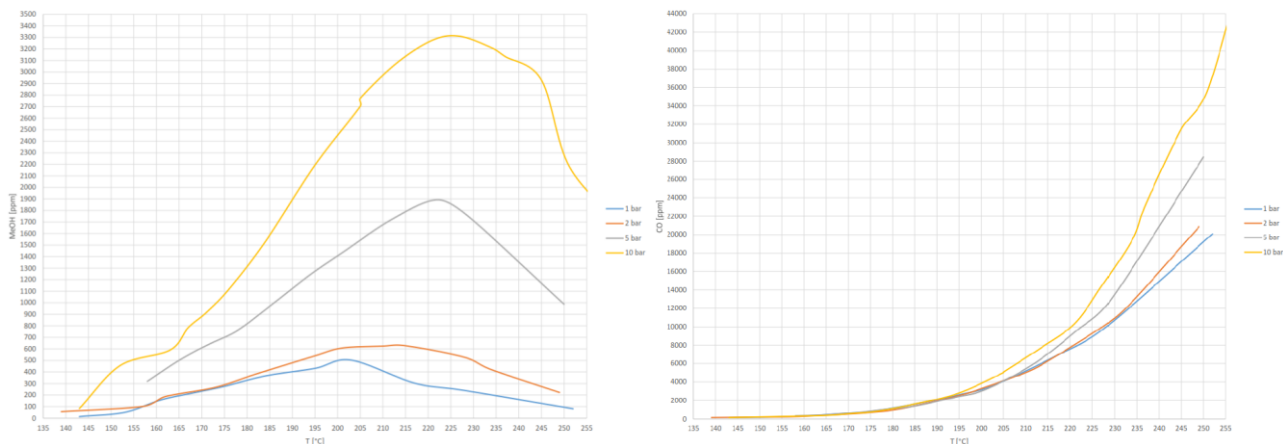
WP 3. Jatkuvatoimiset testaukset erilaisilla kehitetyillä katalyyteillä ja prosessi-olosuhteilla

Projektissa tutkitaan erilaisilla katalyyteillä, prosessiolosuhteilla ja virtauksilla jatkuvatoimisen kiertokaasulla toteutetun metanolisynteetin toimintaa. Tässä prosessissa synteetikaasujen on mahdollista kiertää lukuisia kertoja paineellisen synteetireaktorin läpi ennen reagoimistaan lopuksi metanoliksi sekä tämän jälkeen nesteytyessään lopuksi lauhduttimen kautta pois prosessista.

Pilot-testien tuloksista tehdään kuvaajia virtausten, synteetilämpötilan ja -paineen yhteisvaikutuksista vaikuttaa metanolisynteettiin (kuvat 3 ja 4), joiden kautta voidaan hakea synteetin optimiolosuhteita. Mallinnusta hyödynnetään lisäksi synteetiprosessin tasetarkasteluissa, joita hyödyntäen arvioidaan ja lasketaan projektissa tietyn laitoksen käyttö- ja investointikustannuksia.



Kuva 3. Vety-hiilidioksidisuhteen vaikutus termodynaamiseen metanolin saantoon lämpötilassa 250 °C, kun tuotteena huomioidaan vain metanoli ja vesi AspenPlus V8.2 ohjelmalla laskettuna.



Kuva 4. Synteesikokeista saatuja metanolin ja hiilimonoksidin pitoisuuksia kerran metanolisynteesireaktorin kautta virranneessa syöttökaasussa.

Prosessin syötteissä tutkitaan myös puhdistusmenetelmien / kuten uusien adsorbenttien tehokkuutta osana jatkuvatoimista prosessia.

WP 4. Katalyyttikehitys.

Nykyisen teollisen metanolisynteesin ensisijainen raaka-aine on pitkään ollut synteesikaasu, vety- ja hääkseos, joka on saatu maakaasun tai muiden fossiilisten hiilivetyjen reformoinnista. Tämän synteesikaasupohjaisen reitin sijaan on viime aikoina kasvavaa kiinnostusta herättänyt hiilidioksidipohjainen metanolisynteesi (4).



Hiilidioksidipohjaisella metanolisynteesillä on potentiaalia edistää hiilidioksidin päästöjen rajoittamista ja toimia vaihtoehtona fossiilisten polttoaineiden hiililähteille. Suurin haaste metanolin synteesille hiilidioksidipitoisista virroista on reaktion termodynaamiset rajoitteet yhdessä kineettisten seikkojen kanssa. Riittävän aktiivisten ja selektiivisten katalyyttien kehitys on metanolisynteesitutkimuksen keskiössä. Reaktion termodynaamisia rajoitteita voidaan osittain kiertää reaktoriteknisin keinoin. Maksimaallisen metanolisaannon varmistamiseksi tulisi reaktion tapahtua korkeassa paineessa ja alhaisessa lämpötilassa. Katalyytti taas vaatii toimiakseen yleensä tietyn lämpötilan (kinetiikka). Nämä seikat sanelevat reaktion optimilämpötilan.

Toinen keskeinen haaste hiilidioksidipohjaisen metanolisynteesin kaupallistamisessa on vety; sen saatavuus ja hinta. Vedyn tuottaminen ja vetytalous on ollut viime aikoina hyvin merkittävässä roolissa energiatutkimuksen piirissä, ja eräs potentiaalinen valmistusmenetelmä on vesikaasun siirtoreaktio (WGSR, water gas shift reaction). WGS-reaktio on eksotermisen reaktio ($\Delta H = -41,2 \text{ kJ/mol}$), missä hiilimonoksidi reagoi veden kanssa katalyyttisesti muodostaen hiilidioksidia ja vetykaasua reaktioyhtälön (5) mukaisesti.



Vesikaasun siirtoreaktion vaikutuksesta tuotekaasun hääpitoisuus laskee merkittävästi, kun taas vetytitoisuus kasvaa. Näin ollen H₂/CO -suhdetta voidaan säätää tuotekaasun käyttökohteen vaatimusten mukaiseksi. Koska reaktiossa ei esiinny kaasujen tilavuuden muutosta lähtö- ja lopputuotteiden välillä, on reaktio riippumaton paineen muutoksesta.

Hiilidioksidipohjaisen metanolisynteesin katalyytit

Viime aikoina paljon tutkimusresursseja on kohdennettu huomattavasti kohti hiilidioksidipohjaista metanolisynteesiä synteesikaasupohjaisen reitin sijaan. Keskeinen tutkimusongelma hiilidioksidipohjaisessa metanolisynteesissä on riittävän suorituskkyisen katalyytin löytäminen. Koska hiilidioksidipohjainen reitti on termodynaamisesti huomattavasti epäsuotuisampi kuin synteesikaasupohjainen kaupallinen prosessi, tarvitaan katalyytti, jonka avulla voidaan saavuttaa metanolin termodynaaminen maksimisaanto. Kuperipohjaiset katalyytit ovat osoittautuneet aktiivisimmiksi ja selektiivisimmiksi katalyyteiksi hiilidioksidipohjaisessa reaktiossa. Useat metanolisynteesikatalyytit sisältävät kuparin lisäksi ainakin sinkkiä sekä vähäisiä määriä lisäaineita katalyytin tukiaineen lisäksi. Zirkonia on osoittautunut hyväksi metanolisynteesikatalyytin lisäaineeksi, sillä se lisää katalyytin stabiilisuutta vaihtelevissa reaktio-olosuhteissa.

Vesikaasun siirtoreaktion katalyytit

Yleensä teollisen mittakaavan WGS-reaktio suoritetaan kahdessa vaiheessa termodynaamisten rajoitusten vähentämiseksi. Ensimmäinen vaihe on korkean lämpötilan (HTS, 350 °C - 450 °C) reaktio, jossa käytetään tyypillisesti Fe₂O₃/Cr₂O₃-katalyyttejä ja toinen on matalan lämpötilan (LTS, 200 °C - 250 °C) reaktio, jossa tyypillisesti hyödynnetään Cu/Zn/Al₂O₃-katalyyttejä. Näiden edellä mainittujen katalyyttien lisäksi WGS reaktiossa on tutkittu kymmeniä erilaisia materiaaliyhdistelmiä mm. useita jalometallikatalyyttejä.

Mikäli vesikaasun siirtoreaktio pystytään suorittamaan tehokkaasti alhaisessa lämpötilassa, saavutetaan huomattavia etuja, ennen muuta vähentyneen energiankulutuksen kannalta. Lisäksi metanolisynteesin kannalta pystyttäisiin operoimaan samoissa lämpötiloissa (~250 °C) jolloin reaktoritekniset ratkaisut (esim. vesikaasun siirtoreaktorin ja metanolireaktorin yhdistäminen) olisivat helpommin toteutettavissa.

Oulun yliopistossa tullaan valmistamaan ja testaamaan erilaisia katalyyttimateriaaleja hiilidioksidipohjaiseen metanolisynteesiin sekä vesikaasun siirtoreaktioon. Metanolisynteesissä tutkitaan kuparipohjaisia katalyyttejä ja vesikaasun siirtoreaktiossa keskitytään kupari- ja ceriapohjaisiin katalyytteihin. Kaupallisia katalyyttejä käytetään referensseinä arvioitaessa valmistettujen katalyyttien hyvyyttä. Yksittäisten reaktioiden lisäksi tavoitteena on löytää kombinaatio, jolla saavutetaan metanolin maksimisaanto, kun yhdistetään vesikaasun siirtoreaktio ja metanolisynteesi. Katalyyttien materiaalitutkimuksen lisäksi olosuhteiden (alhaiset operointiolosuhteet ja erilaiset syöttökoostumukset) vaikutus tutkitaan kokeellisesti.

WP 5. Kehitetyn prosessin jatkuvatoiminen demonstroinnin suunnittelu

Suunnitellaan ja yhteistyössä hankkeen yritysten kanssa tehdään joitain viikkoja kestävä jatkuvatoiminen koe, jolla voidaan todentaa kehitetyn prosessin toimivuus ja kannattavuus. Suunnitellaan ja sitoutetaan demonstrointiin yrityskonsortio, ja tuetaan suuremman mittakaavan demonstroinnin käynnistämistä.

WP 6. Kartoitetaan kehitetyn prosessin integroitavuus muuhun energiateollisuuden ympäristöön

CHP ja muut voimalaitosympäristöt ovat potentiaalisia sovelluskohteita ja kasvun mahdollistajia kehitetylle prosessille. Samoin metsäteollisuuden energiajärjestelmät tarjoavat mahdollisuuden kehitetyn power-to-X-prosessin skaalaamiselle. Tutkimus- ja kehitystulosten pohjalta tehdään 2-3 tasemallia Itä- ja Pohjois-Suomen energiateollisuuden ja tuotantoympäristöjen kannalta mielenkiintoisimmissa sovelluskohteissa kaatopaikkaympäristöjen rinnalla. Järjestetään 2 workshopia energia- ja metsäteollisuustoimijoiden kanssa projektin tulosten hyödyntämiseksi.



Aikataulu

Hanke on tavoite toteuttaa 1.8.2020 – 31.7.2022 välisenä aikana.

Kustannukset ja rahoitus

	Päätoteuttaja (Xamk)	Osatoteuttaja (Oulun yliopisto)	yhteensä
Kulubudjetti:	242412	100768	343180
Rahoitussuunnitelma			
EAKR/ESR	169689	70538	240226
Oma rahoitus	44482	30230	78713
Kuntarahoitus	4000		
Muu julkinen rahoitus			
Yksityinen rahoitus	24241		24241
Rahoitus yhteensä:	282412	100768	343180