



Osaamista
ja oivallusta
tulevaisuuden
tekemiseen

Lauri Nikkari

Hiilen muodostuminen katalysoidussa korkean lämpötilan reformoinnissa

Metropolia Ammattikorkeakoulu

Insinööri (AMK)

Bio- ja kemiantekniikka

Insinöörityö

28.11.2019

Tekijä Otsikko Sivumäärä Aika	Lauri Nikkari Hiilen muodostuminen katalysoidussa korkean lämpötilan reformoinnissa 61 sivua + 5 liitettä 28.11.2019
Tutkinto	insinööri (AMK)
Tutkinto-ohjelma	Bio- ja kemiantekniikka
Ammatillinen pääaine	Kemiantekniikka
Ohjaajat	lehtori Timo Seuranen päättökija Pekka Simell tutkija Viivi Kivelä
Insinööritötehtiin VTT Oy:lle osana EU:n rahoittamaa COMSYN-biopoltoainetutkimusprojektia. Työn tavoitteena oli tutkia tervayhdisteiden reformointia ja hiilen muodostumista tutkittavilla katalyyteillä niiden konversiotehokkuuden ja käyttöä selvittämiseksi. Reformointikokeet suoritettiin VTT:n toimitiloissa käyttäen PPFR-laitteistoa. Erimittaisia kokeita suoritettiin kahdella eri katalyytillä: α-aluminalla tuetulla nikkelikatalyytillä ja kaupallisella rhodiumkatalyytillä. Tulosten avulla selvitettiin tervayhdisteiden konversioaste ja muodostuneen hiilen massa jokaisessa reformointiajossa. Tulosten perusteella päätettiin, että nikkelikatalyytti α-aluminakantajalla oli kahdesta tutkittavasta katalyytistä tehokkaampi tervan reformoinnissa, koska sen avulla voitiin reformoida suurin osa syötetyn kaasun tervayhdisteistä. Kaupallisella rhodiumkatalyytillä oli kuitenkin pidempi käyttöikä vähäisen hiilen muodostumisen ansiosta, vaikka rhodiumilla konversiotehokkuus oli nikkeliä heikompi. Tulosten ansiosta jatkotutkimuksissa voidaan keskittyä joko nikkelikatalyytin käyttöön tai rhodiumkatalyytin konversiotehokkuuden parantamiseen sopivien kantaja- ja ”promootori”-materiaalien avulla.	
Avainsanat	höyryreformointi, synteesikaasu, terva, hiilen muodostuminen

Author Title	Lauri Nikkari Carbon formation in catalyzed high temperature reforming
Number of Pages Date	61 pages + 5 appendices 28 November 2019
Degree	Bachelor of Engineering
Degree Programme	Biotechnology and Chemical Engineering
Professional Major	Chemical Engineering
Instructors	Timo Seuranen, Senior Lecturer Pekka Simell, Principal Scientist Viivi Kivelä, Research Scientist
This thesis project was made for VTT Oy as part of EU funded biofuel research project COMSYN. The aim of the thesis was to study the reforming of tar compounds and carbon formation with the catalysts used in tar reforming. This was done to determine their efficiency in steam reforming and their lifetime. Steam reforming tests were conducted at VTT's facilities with their PPFR unit. Tests at different lengths were done using two different catalysts: an α-alumina supported nickel catalyst and a commercial rhodium catalyst. With the results, the degree of tar compound conversions and the mass of formed carbon were determined. On the basis of the results, it was determined that the nickel catalyst was the more efficient in tar reformation of the two studied catalysts. This was due to it having the highest conversion degree for the tar components in the feed gas. However, of the two catalysts, rhodium had a better lifetime due to the lesser amount of formed carbon. These findings suggest that further research can be focused on improving the lifetime of nickel-based catalysts or improving the conversion efficiency of rhodium-based catalysts.	
Keywords	steam reforming, syngas, tar, carbon formation

Sisällys

Lyhenteet

1	Johdanto	1
2	Biopolttoaineiden valmistus	2
2.1	Kaasutus	3
2.2	Reformointi	5
2.3	Kaasun puhdistus	8
2.3.1	Kaasutuskaasun epäpuhtaudet	8
2.3.2	Puhdistusmenetelmät	10
2.4	Fischer-Tropsch-synteesi	11
3	Höyryreformointi	13
3.1	Reaktiot	13
3.2	Laitteisto	14
3.3	Katalyytit reformoinnissa	15
3.3.1	Nikkeli	16
3.3.2	Jalometallit	16
3.3.3	Muut katalyyttimateriaalit	17
3.3.4	Katalyyttien tukimateriaalit	17
4	Hiilen muodostuminen	19
4.1	Hiilen esiintymismuodot	19
4.2	Reaktiot	21
4.3	Hiilen muodostumiseen vaikuttavat tekijät ja hiilen muodostumisen ehkäisy	21
5	Kokeellinen osuus	24
5.1	Koejärjestelyt	24
5.2	Kokeiden toteutus	26
5.3	Tulosten käsittely	27
6	Tulokset	30

6.1	Tervan konversio	30
6.2	Muodostuneen hiilen massa	37
6.3	Lämpötila ja paine	40
6.4	Katalyytin muutokset	45
6.5	Ongelmia kokeellisessa osiossa	54
7	Yhteenveto	55
	Lähteet	57
	Liitteet	
	Liite 1. Reformointiajo 8:n nestesyötön taulukko	
	Liite 2. PPFR-laitteiston ohjaamokaavio	
	Liite 3. Ajo 8:n taselaskennan taulukko	
	Liite 4. Reformointiajojen lämpötilamittaukset	
	Liite 5. Paine-eromittaukset reformointiajoissa	

Lyhenteet

ATR	Autothermal reforming, autoterminen reformointi
BTL	Biomass-to-liquid, biomassan nesteyttäminen
CPO	catalysed partial oxidation, katalysoitu osittaishapetus
FTIR	Fournier transform infrared -spektroskopia
GC	Gas chromatographer, kaasukromatografi
POX	Partial oxidation, osittaishapetus
PPFR	pressurized plug flow reactor, paineistettu tulppavirtausreaktori
SMR	Steam reforming of methane, metaanin höyryreformointi

1 Johdanto

Insinöörityö tehtiin Teknologian tutkimuskeskus VTT:lle osana EU:n rahoittamaa COMSYN-projektia. Projektin verkkosivujen mukaan se on ”saanut rahoitusta Euroopan Unionin Horizon 2020 tutkimus- ja innovaatio-ohjelmalta rahoitus sopimus Nro 727476 nojalla” [1]. Projektin tavoitteena on kehittää taloudellisesti kannattava toisen sukupolven biopolttoaineen tuotantoprosessi, jonka investointi- ja käyttökustannukset olisivat pienempiä, kuin aiemmin kehitetyillä tuotantoprosesseilla. Projektissa tähän tavoitteeseen pyritään muun muassa monipuolistamalla kaasuttamiseen kelpaavat biomassasyötteet raaka-ainekustannusten vähentämiseksi, esimerkiksi hyödyntämällä metsäbiomassaa. [2; 3.]

Tämän työn tutkimuskohteena oli katalysoidussa korkean lämpötilan reformoinnissa tapahtuva hiilen muodostuminen pitkällä aikavälillä. Biomassasta tuotettu kaasutuskasaus sisältää tervaa ja muita hiilivetyjä, joiden lisäksi se sisältää muita epäpuhtauksia, kuten H_2S :a ja NH_3 :a, [4; 5; 6]. Hiilivedyistä voi reformoinnissa ja prosessin muissa vaiheissa muodostua hiiltä, mikä on prosessissa ei-toivottu reaktio. Hiilen muodostuminen aiheuttaa katalyytin ja reaktorin tukkeutumista, joka vähentää koko biopolttoaineen tuotantoprosessin tehokkuutta ja lyhentää prosessin käyttöikää. [7; 8.]

Tämän raportin kirjallisessa osiossa käydään läpi COMSYN-projektin kaltaista biopolttoaineen tuotantoprosessia kaasutuksesta Fischer-Tropsch-synteesiin. Prosessin yleiskatsauksesta kirjallisessa työssä käsitellään höyryreformointia ja hiilen muodostumista. Kokeellisessa osiossa tutkittiin hiilen muodostumista erikestoissa koeajoissa nikkeli- ja rodiumkatalyyteillä. Ensimmäisessä kahdeksassa ajossa tutkittiin nikkeli-aluminakatalyyttiä 24, 48, 96 ja 144 tunnin ajoissa. Nikkelikatalyytin suorituskykyä jalometalleihin verrattiin tekemällä kaupallisella rodiumkatalyytillä kaksi reformointiajoa, joista ensimmäisen kesto oli 144 tuntia ja toisen 96 tuntia.

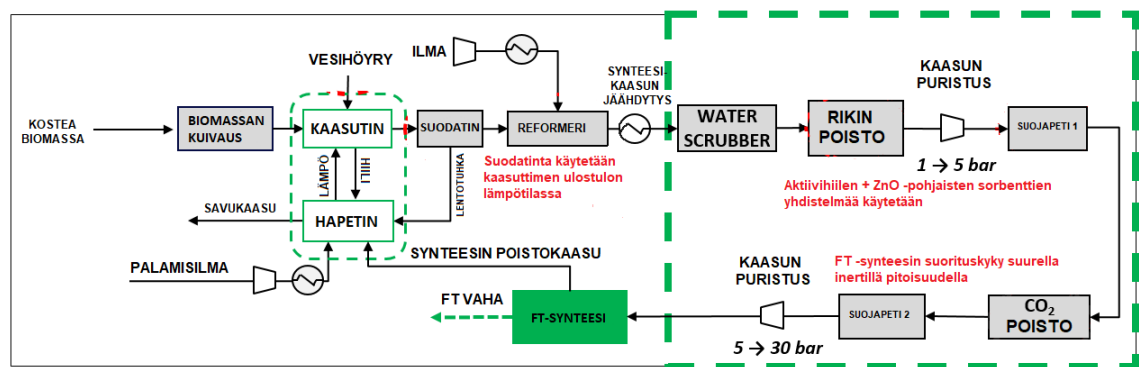
2 Biopolttoaineiden valmistus

Biopolttoaineiden tuotantoa on tutkittu vuosikymmenien ajan. Tutkimustyön tarkoituksena on ollut kehittää vaihtoehtoisia energiavaroja korvaamaan maailman ehtyviä fossiilisia polttoaineita etenkin kuljetusvälineiden käyttöön. Nykyään ensimmäisen sukupolven biopolttoaineiden valmistukseen käytettävää biomassaa saadaan maatalouden tuotteista. Näiden lisäksi biopolttoaineiden tuotantoa varten tutkitaan uusia raaka-ainelähteitä ja tuotantomenetelmiä. [9; 10; 11.]

Biopolttoaineet jaetaan eri sukupolviin niiden valmistuksessa käytettävien menetelmien ja raaka-aineiden mukaan [11]. COMSYN-projektissa tutkitaan biopolttoaineen valmistusta toisen sukupolven menetelmällä, joka perustuu biologisten kotitalous- ja teollisuusjätteiden käyttämiseen syötteenä biopolttoaineiden tuotannossa [3; 10]. Kyseinen menetelmä eroaa ensimmäisen sukupolven biopolttoaineen tuotannosta siinä, että niiden valmistuksessa käytettävää biomassaa voidaan saada kilpailematta ruuan tuotannon kanssa viljelykelpoisesta maasta [10; 11]. Kolmannen ja neljännen sukupolven biopolttoaineiden valmistukseen tutkitaan merilevän käyttöä, mutta kyseiset menetelmät vaativat vielä lisää tutkimustyötä ennen kuin niitä voidaan käytännöllisesti soveltaa [9; 11].

Kuten aiemmin todettiin, ensimmäisen ja toisen sukupolven biopolttoaineiden valmistus poikkeavat toisistaan käytettävän biomassasyötteen mukaan [9; 10; 11; 12]. Biomassan käyttäminen hiilineutraalina raaka-aineena biopolttoaineiden valmistuksessa perustuu niiden poltossa vapautuvan hiilidioksidin sitoutumiseen takaisin luontoon kasvien absorboidessa sitä ilmakehästä [12]. Ensimmäisen sukupolven syötteinä käytetään erilaisia ruoka- ja viljelykasveja, esimerkiksi sokerijuurikkaita. Niiden kasvattaminen kuitenkin vaatii viljelykelpoista maata, minkä vuoksi ensimmäisen sukupolven biopolttoaineiden valmistus kilpailee ruuantuotannon kanssa. Toisen sukupolven biopolttoaineiden valmistuksessa tätä ongelmaa ei olisi, koska niiden biomassasyötteenä käytettäisiin muun muassa maatalouden ja metsäteollisuuden biologisia jätteitä, esimerkiksi metsänhakkuujätteitä. [10; 11; 12.]

Toisen sukupolven biopolttoaineita tuotetaan erilaisilla bio- ja termokemiallisilla BTL-menetelmillä. Biokemiallisissa menetelmissä biomassasta erotetaan sokereita ja ligniiniä, joista voidaan jalostaa biopolttoaineita kemiallisilla ja biologisilla prosesseilla. [11; 12; 13.] Termokemiallisissa valmistusmenetelmissä biomassassa hajotetaan korkeassa lämpötilassa, jolloin muodostuu bioöljyn ja synteetikaasun kaltaisia tuotteita [11]. COMSYN-projektin tutkimassa tuotantoprosessissa käytetään kaasutusta, joka kuuluu termokemiallisiin menetelmiin [11; 14; 15]. Esimerkki COMSYN -projektin tutkimasta prosessista löytyy kuvasta 1. Kaasutuksesta ja muista biopolttoaineen tuotantoprosessin vaiheista kerrotaan tarkemmin luvuissa 2.1, 2.2, 2.3 ja 2.4.



Kuva 1. Esimerkkikaavio COMSYN-projektin tutkimasta biopolttoaineiden tuotantoprosessista [16]

2.1 Kaasutus

Kuten edellä kerrottiin, biopolttoaineiden tuotannossa BTL-menetelmissä biomassasäyötettä ei käytetä biopolttoaineen valmistuksessa sellaisenaan, vaan ensin se kaasutetaan nestemäisten hiilivetyjen synteesiä varten. Kaasutus tehdään katalyytin avulla korkeassa lämpötilassa ($> 700\text{ °C}$). Tätä prosessia varten on suunniteltu erilaisilla reaktoreita, joista yleisimmin käytetään leijuvapetikaasutusta. [14; 17.] COMSYN-projektin prosessissa käytetään leijuvapetikaasuttimen alalajia tuplaleijuvapetikaasutinta [3].

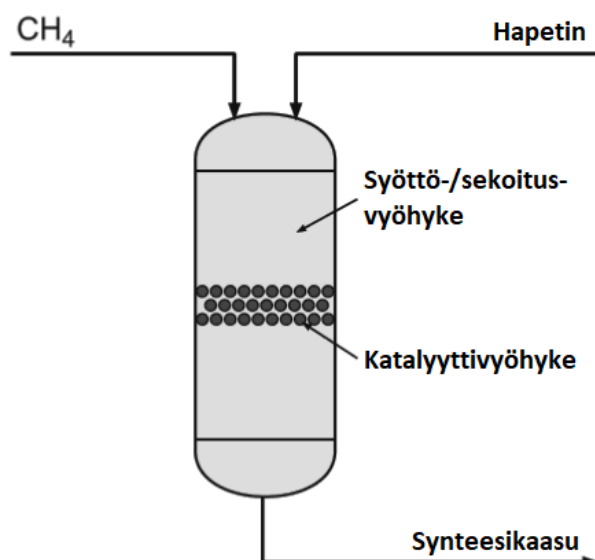
Kaasutus tehdään eri vaiheissa, joiden jaottelu ja määritelmät vaihtelevat alan kirjallisuudesta riippuen. Joskus nämä vaiheet voivat tapahtua päällekkäin. Kaasutuksesta voidaan kuitenkin erottaa ainakin kolme eri vaihetta: kuivaus, pyrolyysi ja viimeiseksi varsinainen kaasutus. Ensin biomassasyötteestä poistetaan kosteus kuivaamalla ja kuumentamalla sitä kaasutuksen energiatehokkuuden parantamiseksi. Kuivauksen jälkeen kaasutuksessa toteutetaan pyrolyysivaihe, jossa kuivattu biomassa hajotetaan termokemiallisesti ilman hapetinta. [15; 17; 18; 19; 20] Biomassasta hajotetaan hemiselluloosa, selluloosa ja ligniini. Hajoamisessa muodostuu hiiltä, erilaisia kaasuja ja haihtuvia yhdisteitä, jotka tiivistyvät tervaksi, kun ne jäähdytetään huoneenlämpötilaan. Pyrolyysissä muodostuneita tuotteita joko hapetetaan tai osittain poltetaan ilman hapella, jolloin muodostuu hiilimonoksidia (CO), hiilidioksidia (CO₂) ja vesihöyryä (H₂O). Tätä kaasutuksen prosessia pidetään määritelmästä riippuen omana vaiheenaan kaasutuksessa. Viimeisenä vaiheena tehdään varsinainen kaasutus, jossa pyrolyysissä muodostunut hiili konvertoidaan hapettimen avulla vedyksi, hiilimonoksidiksi, hiilidioksidiksi ja metaaniksi. [13; 17; 18; 19.]

Kaasutuskaasusta voidaan jo kaasutuksen yhteydessä poistaa tervaa ja metaania katalyytin avulla. Suoraan kaasutuksen yhteydessä käytettyä katalyyttiä kutsutaan primääriseksi katalyytiksi, joka lisätään suoraan biomassaan ennen kaasutusta joko märkäkylästä mällä biomassa katalyytillä tai kuivasekoittamalla katalyytti biomassaan. Vaihtoehtoisesti katalyyttiä voidaan käyttää erillisessä reaktorissa varsinaisen kaasutuslaitteiston jälkeen, jolloin sitä kutsutaan sekundaariseksi katalyytiksi. Esimerkiksi dolomiittia voidaan kuivasekoittaa biomassaan primääriseksi katalyytiksi tai käyttää vaihtoehtoisesti erillisessä reaktorissa sekundaarisena katalyyttina. Nikkelikatalyyttejä voidaan käyttää yksinomaan sekundaarisina katalyytteina, koska biomassaan sekoitettuna ne likaantuvat liian nopeasti toimiakseen primaarisina katalyytteina. [21.]

2.2 Reformointi

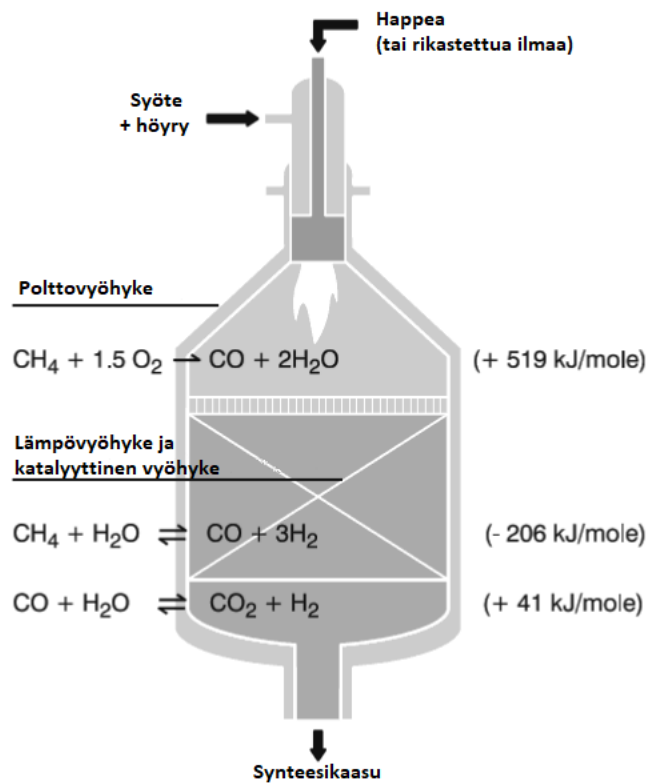
Biomassasta valmistettu kaasutuskaasu sisältää aina hiilivetyjä, jotka eivät ole konvertoituneet kaasutusvaiheessa FT-synteesin tarvitsemiksi yhdisteiksi, hiilimonoksidiksi (CO) ja vedyksi (H₂). Tämän vuoksi kaasun koostumusta on parannettava reformoinnin avulla synteesikaasuksi, jossa vedyn ja hiilimonoksidin ainemäärien välinen suhde on FT-synteesiä varten sopiva eli kaksi vetymolekyyliä jokaista hiilimonoksidimolekyyliä kohti [7, s. 127–128]. Tämän tekemiseksi on olemassa eri reformointimenetelmiä: höyryreformointi, osittaishapetus ja autoterminen reformointi [7; 22]. Menetelmät eroavat toisistaan käytettävän hapettimen ja laitteiston perusteella.

Osittaishapetuksessa on yksi menetelmä, joita käytetään tervan reformoimiseksi. Kyseisessä menetelmässä hapettimena käytetään happea, jota polttamalla reaktorissa saadaan reaktioiden tarvitsemaa lämpöä, minkä ansiosta sitä ei tarvitse tuoda reaktoriin erillisen laitteen, kuten uunin, avulla [7; 23]. Osittaishapetus voidaan toteuttaa joko katalyytin avulla (catalytic partial oxidation, CPO) tai ilman katalyyttiä (non-catalytic partial oxidation, POX). Ilman katalyyttiä tehtävä osittaishapetus tarvitsee korkean lämpötilan metaanin täydellisen konversion varmistamiseksi ja noen muodostumisen ehkäisemiseksi. Tarvittava lämpö saadaan polttamalla reaktoriin syötettävää happea polttimen avulla [7; 23]. Katalyytin avulla tehtävässä osittaishapetuksessa metaanin konversio tapahtuu lähes täydellisesti katalyyttipetissä, minkä lisäksi katalysoidussa osittaishapetuksessa ei tarvita erillistä poltinta reaktioiden käynnistämiseksi [7]. Katalysoidun osittaishapetuksen periaate on esitetty kuvassa 2.



Kuva 2. Katalyyttisen osittaishapetuksen periaate [7, s. 44]

Autotermisessä reformoinnissa (autothermal reforming, ATR) hyödynnetään osittaishapetuksen ja höyryreformoinnin menetelmiä: hapettimena käytetään hapen ja vesihöyryn seosta ja reaktiot tapahtuvat kiinteässä katalyyttipetissä. ATR:ää voidaan myös määrittää osittaishapetuksen alalajina, koska siinä hyödynnetään osittaishapetuksen periaatteita. Katalysoidusta osittaishapetuksesta ja höyryreformoinnista poiketen reaktorissa käytetään poltinta. Katalyyttittömään osittaishapetukseen verrattuna ATR:n tarvitsema käyttölämpötila on alhainen ja vaatii vähemmän happea kuin POX. Kuitenkin ATR:ssä metaanin konversio on alhaisempi ja tuotekaasun hiilidioksidipitoisuus korkeampi kuin POX:ssä. [7; 23.] ATR-reaktori on esitetty kuvassa 3.



Kuva 3. ATR -reaktori [7, s. 41]

Höyryreformoinnissa hapettimena käytetään vesihöyryä. Reformointi tehdään katalyyttipetillä varustetussa reaktorissa [24; 25]. Toisin kuin osittaishapetuksessa ja autotermisessä reformoinnissa, höyryreformoinnissa reaktiot ovat endotermisiä, joiden tarvitsema lämpö täytyy tuoda reaktoriin erillisellä uunilla, johon reaktori asennetaan [7]. Synteesikaasun tuotannossa höyryreformointia suositetaan, koska sen avulla tuotetun synteesikaasun H_2/CO -suhde on korkeampi muihin reformointimenetelmiin verrattuna [23, s. 16]. COMSYN -projektin tutkimassa prosessissa sovelletaan höyryreformointia tervayhdisteiden hajottamiseksi FT-synteesille hyödyllisiksi vedyksi ja hiilimonoksidiksi [3]. Höyryreformointiin syvennyttään luvussa 3.

2.3 Kaasun puhdistus

Tervayhdisteiden ja muiden hiilivetyjen lisäksi biomassasta tuotetussa kaasutuskaasussa on muita epäpuhtauksia, jotka on poistettava biopolttoaineen tuotantoprosessin myöhempien laitteiden ja putkistojen likaantumisen sekä tukkeutumisen estämiseksi. Kaasutuskaasun tyypillisiin epäpuhtauksiin kuuluvat hiukkasmaiset kiintoaineet, terva, rikki, typpi ja kloridit. [4; 5; 7.] Tämän lisäksi, kuten edellä mainittiin, synteetikaasun koostumus (H_2/CO -suhde) parannetaan sen saamiseksi sopivaksi sovellukseen, jota varten synteetikaasu on valmistettu. Fischer-Tropsch-synteesiä varten tämän suhteen on oltava 2 [7, s. 29; 26]. Kaasua voidaan puhdistaa erilaisilla menetelmillä, jotka jaotellaan ulostulevan kaasun lämpötilan mukaan kylmä- ja kuumakaasumenetelmiksi [4; 5].

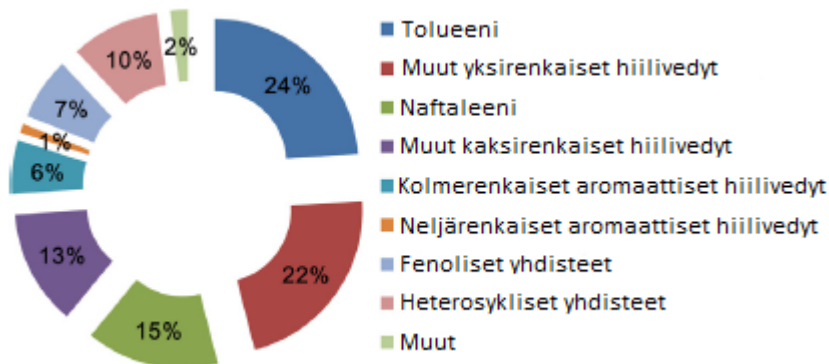
2.3.1 Kaasutuskaasun epäpuhtaudet

Kiinteät epäpuhtaudet esiintyvät hiukkasina, joiden koko voi vaihdella välillä 1-100 μm . Ne ovat peräisin kaasutuksesta muodostuvasta tuhkasta, joka sisältää hiilen lisäksi alkali ja maa-alkalimetalleja, joiden lisäksi esiintyy muita metalleja, kuten rautaa ja magnesiumia. Kyseiset epäpuhtaudet voivat aiheuttaa tukoksia prosessilaitteiston linjoissa. Kiinteät epäpuhtaudet poistetaan tyypillisesti suodattamalla ne kaasuvirrasta. [4; 5; 6.]

Kaasutuskaasussa rikki, typpi ja kloori ovat kaasumaisia epäpuhtauksia. Rikkiä ja typpeä sisältävät yhdisteet aiheuttavat biopolttoaineiden tuotannossa reformoinnin ja FT-synteesin katalyyttien myrkytystä. Halogeenit, kuten kloori, ovat haitaksi prosessille, koska ne voivat muodostaa haitallisia yhdisteitä muiden epäpuhtauksien kanssa, kuten ammoniumkloridia (NH_4Cl) ja natriumkloridia ($NaCl$). [4; 5; 6; 16; 27.]

Kaasutuskaasun epäpuhtauksista merkittävin, ja ainoa johon tässä tutkimuksessa keskitytään, on terva. Tervaa on muun muassa määritetty raskaiden hiilivetyjen seokseksi, jonka sisältö vaihtelee alkeeneista erisuuruisiin polysyklisiin aromaattisiin hiilivetyihin. Tervalle ei kuitenkaan ole olemassa tarkkaa yksiselitteistä määritelmää, josta tutkijat, virastot ja kansainväliset järjestöt olisivat yksimielisiä. [17.] Esimerkiksi vuonna 1998 pidetyssä IEA:n, Euroopan komission energiapääosaston (the Directorate General of Energy of the European Union) ja Yhdysvaltojen Energiaministeriön välisessä kokouk-

sessä päätettiin tervayhdisteiden määritelmäksi kaikki hiilivedyt, joilla on bentseeniä korkeampi molekyylipaino [28]. Muissa määritelmässä bentseeniä kuitenkin luokitellaan tervayhdisteeksi [29; 30]. Tässä tutkimuksessa bentseeniä pidetään, kuten edellä mainitussa määritelmässä, yhtenä tervayhdisteenä. Kuvassa 4 on kuvaaja biomassapohjaisen kaasutuskaasun tervan tyypillisestä koostumuksesta.



Kuva 4. Biomassasta tuotetun kaasutuskaasun sisältämän tervan tyypillinen koostumus. [17]

Yksi tapa tervan määrittämiseksi on sen eri komponenttien jaottelu kahdella eri tavalla: ulkomuodon ja molekyylipainon mukaan. Ulkomuotoon pohjautuvassa luokituksessa tervayhdisteet on jaoteltu primäärisiin, sekundäärisiin ja tertiäärisiin tervoihin. Hapettuneet hiilivedyt, joilla on alhainen molekyylipaino, on luokiteltu primäärisiksi tervoiiksi. Fenoliset yhdisteet ja alkeenit (olefiinit) ovat luokiteltu sekundäärisiksi tervoiiksi. Tertiäärisiksi tervoiiksi on luokiteltu monimutkaiset aromaattiset yhdisteet. Tervayhdisteiden luokitukset ulkomuodon mukaan löytyvät taulukosta 1 ja luokitukset molekyylipainon mukaan löytyvät taulukosta 2. [4.]

Taulukko 1. Tervayhdisteiden luokitukset ulkomuodon perusteella [4]

Tervaluokka	Ominaisuudet
Primäärinen	Alhaisen molekyylipainon hapetetut hiilivedyt kuten levoglukosaani, furfuraali ja hydroksiasetaldehydi, tuotettu 400-700 °C
Sekundäärinen	Fenoliset ja olefiiniyhdisteet kuten fenoli, kresoli ja ksyleeni, tuotettu n. 700-850 °C
Tertiäärinen	Monipuoliset aromaattiset yhdisteet, kuten bentseeni, naftaleeni, pyreeni ja tolueeni, valmistettu noin 850-1000 °C

Taulukko 2. Tervayhdisteiden luokitukset molekyylipainon perusteella [4]

Tervaluokka	Ominaisuudet
Luokka 1	Eivät ole havaittavissa GC:llä, tiivistyvät korkeassa lämpötilassa ja erittäin alhaisissa pitoisuuksissa
Luokka 2	Heterosykliset aromaattiset yhdisteet, jotka ovat erittäin vesiliukoisia, esimerkiksi pyridiini, fenoli, kresolit, kinoliini, isokinoliini ja dibensofenoli
Luokka 3	Kevyet aromaattiset hiilivetyyhdisteet (1 rengas), jotka eivät aiheuta ongelmia tiivistymiseen ja liukoisuuteen, kuten tolueeni, etyylibentseeni, ksyleenit ja styreeni
Luokka 4	Kevyet polyaromaattiset yhdisteet (2-3 rengasta), jotka tiivistyvät alhaisissa lämpötiloissa jopa erittäin alhaisessa pitoisuudessa, kuten indeeni, naftaleeni, metyyli-naftaleeni, bifenyyli, asenaftaleeni, fluoreeni, fenantreeni, antraseeni
Luokka 5	Raskaat polyaromaattiset yhdisteet (4-7 rengasta) jotka tiivistyvät korkeissa lämpötiloissa alhaisilla pitoisuuksilla kuten fluoranteeni, pyreeni, kryseeni, peryleeni ja koroneeni

2.3.2 Puhdistusmenetelmät

Tervan poistaminen on erityisen tärkeää monissa eri tuotantoprosesseissa, joissa hyödynnetään biomassasta tuotettua synteetikaasua. Tuotantoprosesseissa terva voi liata prosessilaitteistoa, jonka lisäksi se voi deaktivoida katalyyttejä puhdistusjärjestelmissä ja prosessin myöhemmissä vaiheissa. [4.] Nämä seikat aiheuttavat lisäkustannuksia prosessilaitteiden käytössä ja ylläpidossa. Kaasun puhdistuksessa käytettävät menetelmät jaotellaan kaasun lämpötilan mukaan kylmäkaasu- ja kuumakaasumenetelmiksi. [4.]

Kylmäkaasumenetelmät ovat saaneet nimensä niiden alhaisten käyttölämpötilojen mukaan, jotka voi olla alhaisimmillaan -62 °C [4]. Kylmäkaasumenetelmät jaotellaan puhdistusmekanismin mukaan "kuiviin" ja "kosteisiin" menetelmiin [4; 5]. "Kosteissa" menetelmissä epäpuhtaudet poistetaan adsorbentilla. "Kuivissa" menetelmissä epäpuhtauksien poisto perustuu fyysiseen erotukseen, jota voidaan tehdä esimerkiksi syklonien ja suodattimien avulla. Kuumakaasumenetelmissä puolestaan käyttölämpötilat ovat yleensä yli 200 °C. Niissä kiinteiden epäpuhtauksien poisto perustuu epäpuhtauksien fyysiseen erottamiseen esimerkiksi suodatuksen avulla. Muita epäpuhtauksia, esimer-

kiksi tervayhdisteitä, voidaan poistaa hajottamalla ne termisesti joko katalyytin tai korkean lämpötilan avulla. [4.] Höyryreformoinnilla on joitakin samoja kemiallisia periaatteita katalyyttisen hajottamisen kanssa, mutta sitä käsitellään erillisenä menetelmänä [10; 27].

2.4 Fischer-Tropsch-synteesi

Fischer-Tropsch-synteesi on ollut viime vuosisadasta lähtien käytetty synteettisten polttoaineiden valmistuksessa käytetty menetelmä. Se johtaa juurensa maailmansotien väliseen Saksaan, jossa öljylähteiden puutteen vuoksi kehitettiin menetelmä synteettisten polttoaineiden valmistamiseksi kivihiilen nesteytyksen avulla [7, s. 127–128]. Toisen maailmansodan aikana FT-menetelmällä tuotettiin synteettisiä polttoaineita Saksan sotakoneiston tarpeisiin [7, s. 127–128; 18; 31]. Nykyään menetelmää sovelletaan alkupe-
räisen sovelluksen, kivihiilen nesteytyksen, lisäksi synteettisten polttoaineiden valmistukseen maakaasusta ja biopolttoaineiden tuotantoon [3; 31]. FT-synteesin hyödyntäminen biomassan kaasutukseen pohjautuvassa biopolttoaineiden valmistuksessa on edelleen tutkimustyön alaisena. Tutkimustyön tarkoituksena on mahdollistaa useampien biomassalähteiden hyödyntäminen synteesiä varten. [9; 10.] COMSYN -projekti keskittyy nimenomaan tutkimaan FT-synteesin mahdollisuuksia biodieselin valmistuksessa hyödyntäen toisen sukupolven biomassalähteitä, kuten kerrottiin luvussa 2 [3].

FT-menetelmällä tuotetaan synteettisten polttoaineiden valmistukseen kaasutetusta syötteestä erilaisia hiilivetyjä, joihin lukeutuvat erilaisia alkaaneja, alkeeneja ja alkoholeja [7]. Niiden jakauma FT:ssä on riippuvainen prosessin lämpötilasta, paineesta, käytetystä katalyytistä ja synteesikaasun koostumuksesta. FT on jaoteltu korkean ja matalan lämpötilan menetelmiin. Korkean lämpötilan FT:ssä käyttölämpötila on 300–350 °C ja matalan lämpötilan FT:ssä käyttölämpötila on 200–240 °C. FT:ssä katalyytteinä käytetään pääasiassa rautaa ja kobolttia, joista rautaa voidaan käyttää sekä korkean että matalan lämpötilan FT:ssä mutta kobolttia voidaan käyttää vain matalan lämpötilan FT:ssä. Käytettävä FT-menetelmä vaikuttaa tuotettujen hiilivetyjen jakaumaan tuotekaasussa, johon syvennyttään myöhemmin tässä luvussa. [18.]

FT:n tuotteet jakautuvat neljään eri tuotevirtaan olomuodon ja molekyylipainon mukaan. Näihin kuuluvat alhaisen molekyylipainon kaasut (C_1 - C_4 hiilivedyt), kevyt ja raskas öljy-

jae (naphta) keskiraskas tisle ja vaha (pehmeä ja kova). Korkean lämpötilan FT:ssä tuotetaan pääasiassa kaasumaisia tuotteita ja bensiinialueen tuotteita. Matalan lämpötilan FT:ssä tuotetaan pääasiassa vahamaisia tuotteita, jonka lisäksi suoratisleenä tuotetaan dieseliä ja naftaa. [18.]

Kaikkia FT:n tuotefraktioita ei voida hyödyntää sellaisenaan, vaan ne on konvertoitava hyödyntämiskelpoisiksi polttoaineiksi. FT:ssä muodostunut vaha vetykrakataan dieseliiksi ja keskiraskas tisle käsitellään vedyllä, jolloin siitä muodostuu suoraan dieseliä (diesel blending stock). [18.]

3 Höyryreformointi

Kuten luvussa 2.2 kerrottiin, reformointi on prosessi kaasutuskaasun sisältämien terveyhdisteiden ja hiilivetyjen konvertoimiseksi hiilimonoksidiksi ja vedyksi. Reformoinnin avulla kaasun koostumus muutetaan FT-synteesiä varten sopivaksi eli vedyn ja hiilen suhteeksi muutetaan 2 vetymolekyyliä jokaista hiiliatomia kohden. Tätä reformoitua kaasua kutsutaan synteesikaasuksi. [7.] Vaikka höyryreformointi jakaa samoja kemiallisia peruseriä katalyyttisen kuumakaasupuhdistuksen kanssa, sitä pidetään silti omana prosessinaan, koska reformoinnissa syötteeseen lisätään vesihöyryä [27]. Synteesikaasun muut epäpuhtaudet poistetaan prosessin myöhemmissä vaiheissa erilaisilla puhdistusmenetelmillä, joista kerrottiin luvussa 2.3.

3.1 Reaktiot

Höyryreformointi on vesihöyryn ja hiilivetyjen välinen reaktio, josta syntyvä tuotekaasu on pääasiassa vedyn ja hiilimonoksidin seos. Näiden yhdisteiden lisäksi tuotekaasussa on reagoimattomia hiilivetyjä ja muita epäpuhtauksia, kuten esimerkiksi hiilidioksidia [7]. Höyryreformoinnissa tapahtuvat reaktiot ovat kuvattu reaktioyhtälöissä 1–5 [7, s. 15; 8; 22].



Reaktio 1 on metaanin höyryreformointireaktio (SMR), reaktiot 2 ja 3 ovat metaanin hajoamisreaktioita, reaktio 4 on vesikaasun siirtymäreaktio (WGS, water-gas shift) ja reaktio 5 on raskaiden hiilivetyjen höyryreformointireaktio. Vaikka kaikki höyryreformoinnin reaktiot on kuvattu reversiibeleinä, reaktio 5 on käytännössä irreversiibeli, koska hajonneet raskaat hiilivedyt eivät voi konvertoitua takaisin lähtöaineiksi. [7, s. 15–16.]

Höyryreformointi on vahvasti endoterminen reaktio, minkä vuoksi tarvitaan korkea lämpötila sen toteuttamiseksi. Teollisuudessa vedyn ja synteetikaasun valmistuksessa metaania reformoidaan 500–900 °C:ssa, kevyitä hiilivetyjä (2–4 hiiliatomin pituisia ketjuja) reformoidaan 300–900 °C:ssa ja raskaita hiilivetyjä reformoidaan 700–1000 °C:ssa. [8.] Korkean lämpötilan lisäksi ihanteelliset reaktio-olosuhteet vaativat alhaisen paineen katalyytin rikkimyrkytyksen ja hiilen muodostumisen välttämiseksi. Tutkija Jouko Hepolan kuumen kaasun puhdistustutkimuksessa katalyytin rikkipitoisuus nikkelikatalyyteillä oli huomattavasti alhaisempi 0,5 MPa:n paineessa kuin 2 MPa:ssa. [27, s. 29–31.] Toisin kuin reaktioyhtälöt 4 ja 8 antavat ymmärtää, reformoinnissa käytettävän höyryn ainemäärän on oltava moninkertainen reformoitavien hiilivetyjen hiileen nähden eli 1 mol vesihöyryä jokaista hiilivety-molekyylin hiiliatomia kohden ei riitä. Vesihöyryä on oltava moninkertainen määrä hiileen nähden, jotta reaktio etenisi loppuun ja jotta ei-toivotuilta sivureaktioilta, kuten hiilen muodostumiselta, välttyttäisiin [7; 8]. Taloudelliset seikat pakottavat käytettävälle vesihöyryn määrälle ylärajan, minkä vuoksi sitä ei voida käyttää mielellömästi [32]. Käytettävän höyryn määrä vaikuttaa myös synteetikaasun vety-hiilisuhteeseen [7; 8].

3.2 Laitteisto

Pääpiirteittäin höyryreformointilaitteisto koostuu katalyyttipetillä varustetusta putkimaisesta reaktorista ja uunista, joka tuottaa reformointireaktioiden tarvitsemaa lämpöä [7; 33, s. 19–24]. Laboratoriotason laitteissa reaktoriastiana käytetään kvartisista reaktoriasiaa, joka asetetaan reaktioiden tarvitsemaa lämpöä tuottavaan uuniin [33, s. 23]. Joissakin sovelluksissa, esimerkiksi vedyn tuotannossa, käytetään esireformeria, jossa syötekaasua käsitellään ennen varsinaista reformointiprosessia [7, s.35]. COMSYN-projektin tutkimassa prosessissa esireformeria ei käytetä. Sen sijaan ainoa kaasutuskaasun esikäsitteleminen prosessissa on kiintoaineiden suodattaminen kaasuvirrasta ennen reformointia. [3.]

VTT:n laboratoriomittakaavan höyryreformointikokeissa käytetään paineistettua tulppavirtausreaktorilaitteistoa (PPFR). PPFR:ssä reaktoriastia on putkimainen, ja siinä katalyytti on lastattu kiinteään petiin. Kaasu syötetään reaktorin huipulta. [34.] Reaktoriin tuotetaan reaktioiden tarvitsemaa lämpöä uunin avulla [33, s. 23]. Kuvassa 5 on VTT:n käyt-

tämä PPFR -laitteisto, jolla tehtiin tämän tutkimuksen koeajot, joiden toteutusta selostetaan luvussa 5. Teollisessa mittakaavassa höyryreformointia hyödynnetään Kokemäen, Varkauden ja Skiven koelaitoksissa [33, s. 17–19; 35]. Näistä laitoksista Skive on jo kaupallisessa käytössä [33, s. 17–19]. Kyseisissä laitoksissa käytetään kiintopetikatalyyttiä [33, s. 19]. VTT:n patentoidussa reformointiyksikössä reaktori on jaettu reformointivyöhykkeisiin, joissa jokaisessa käytetään erilaista reformointikatalyyttiä [33, s. 20; 36; 37].



Kuva 5. VTT:n höyryreformoinnin koeajossa käytetty PPFR -laitteisto Otaniemessä [34]

3.3 Katalyytit reformoinnissa

Höyryreformoinnissa käytetään katalyyttiä, jotta prosessi voidaan suorittaa suhteellisen alhaisilla lämpötiloilla. Katalyytin tarkoitus reformoinnissa on auttaa tasapainokonversion saavuttaminen halutuissa reformointireaktioissa ja vähentämään painehäviötä. Ilman katalyyttiä tervayhdisteet voisi hajottaa termisellä krakkauksella, mutta prosessi vaatisi korkeintaan yli 1 100 °C:n käyttölämpötilan korkean puhdistustehokkuuden saavuttamiseksi. Lisäksi krakkauksessa muodostuisi nokea, joka on prosessille haitaksi. [21.]

Kuten kerrottiin Luvussa 2.2, kaasun puhdistuksessa katalyytit luokitellaan primäärisiksi ja sekundäärisiksi sen mukaan, missä vaiheessa biopolttoaineen tuotantoprosessia niitä käytetään. Primäärisiä katalyyttejä käytetään kaasutuksen yhteydessä tervan reformointiin. Primäärinen katalyytti lisätään kaasutettavaan biomassaan joko märkäkylästä

se katalyytillä tai kuivasekoittamalla katalyytti biomassaan. [21.] Tässä työssä kuitenkin keskitytään sekundäärisiin katalyytteihin, joita käytetään kaasutuksen jälkeisessä reformoinnissa kaasutuskaasun tervan hajottamiseksi hiilimonoksidiksi ja vedyksi. Sekundäärisistä katalyyteistä tutkitaan kahta: nikkeliä ja jalometalleista rodiumia.

3.3.1 Nikkeli

Nikkeli on höyryreformoinnissa käytetyin katalyyttimateriaali. Nikkeliä on käytetty laajasti petrokemian teollisuudessa maakaasun ja hiilen kaasutuskaasun reformoinnissa [38]. Nikkeliä suositaan sen korkean katalyyttisen aktiivisuuden ja alhaisen hinnan ansiosta [6; 8; 38]. Tervan reformoinnissa nikkelikatalyytin avulla voidaan poistaa terva kokonaan jo noin 900 °C:n lämpötiloissa, mikä kasvattaa hiilimonoksidin (CO) ja vedyn (H₂) saantoa reformointiprosessissa [39; 40]. Reformoinnissa nikkelin on havaittu olevan myös selektiivinen reformointireaktioille, eli se suosii haluttuja reformointireaktioita [38].

Nikkelikatalyytin käytöllä höyryreformoinnissa on myös havaittu olevan heikkouksia. Nikkelikatalyytit ovat herkkiä hiilen muodostumiselle, joka aiheuttaa katalyytin deaktivoitumista ja vahingoittumista [6; 7; 38]. Nikkeli on erityisen herkkä ”viiksihiilen” muodostumiselle. Viiksimäiset hiilisäikeet vahingoittavat ja tuhoavat katalyyttimateriaalia [24]. Koksitukki katalyytin pinnan estäen reformointireaktioiden tapahtumisen sen pinnalla [41]. Hiilen muodostumisesta ja sen aiheuttamasta haitoista nikkelikatalyytille käsitellään tarkemmin luvussa 4. Hiilen muodostumisen lisäksi nikkelikatalyytti on myös herkkä rikki-myrrytykselle ja sintraukselle [6; 38].

3.3.2 Jalometallit

Kuten aikaisemmin todettiin, nikkelikatalyytti on herkkä hiilen muodostumiselle. Tämä on yksi syy jalometallikatalyyttien tutkimiselle vaihtoehdoksi nikkelikatalyyteille. Erityistä huomiota on kiinnitetty rhodiumiin (Rh), ruteniumiin (Ru), palladiumiin (Pd), iridiumiin (Ir) ja platinaan (Pt) [6; 7; 8; 38]. Jalometalleilla on havaittu erilaisia katalyyttisiä aktiivisuuksia järjestyksessä Rh>Pd>Pt>Ni=Ru [41; 42].

Jalometallien etu nikkeliin nähden on niiden vastuskyky hiilen muodostumiselle. Etenkään ”viiksihiiltä” ei muodostu ollenkaan, koska hiiltä ei liukene ollenkaan jalometalliin, minkä ansiosta hiilisäikeitä ei muodostu hajottamaan katalyyttihiukkasia. [7; 22.] Jalometallikatalyyttien heikkoutena on niiden rajallinen saatavuus ja korkea hinta, mikä rajoittaa niiden hyödynnettävyyttä reformoinnissa [6; 38; 42].

3.3.3 Muut katalyyttimateriaalit

Nikkelin ja jalometallien lisäksi muitakin materiaaleja on tutkittu katalyyteiksi reformointiin. Näihin lukeutuvat ei-jalot siirtymäryhmämetallit (esim. rauta ja koboltti), alkalimetallit, luonnolliset katalyytit (dolomiitti, oliviini) ja zeoliitti. [7; 17; 22; 41.] Nikkelin lisäksi muita ei-jaloja siirtymäryhmän metalleja, esimerkiksi rautaa ja kobolttia, on tutkittu mahdolliseksi katalyyttimateriaaliksi. Niillä on havaittu olevan korkea katalyyttinen aktiivisuus prosessin alussa, joka kuitenkin alenee nopeasti prosessin edetessä. Alkalimetallien on havaittu olevan tehokkaita tervan reformoinnissa ja niiden on havaittu parantavan kaasumaisen tuotteen laatua. Niiden heikkoutena on kuitenkin niiden taipumus haihtua reaktioiden aikana ja niiden regeneroiminen takaisin käyttökelpoisiksi katalyyteiksi on vaikeata. [17; 22; 41.]

3.3.4 Katalyyttien tukimateriaalit

Reformoinnissa metallisia katalyyttimateriaaleja ei koskaan käytetä sellaisenaan. Metallikatalyyttien, kuten nikkelin ja jalometallin, kanssa käytetään ”promoottoria” ja kantajamateriaalia. ”Promoottorin” avulla voidaan parantaa katalyytin aktiivisuutta ja stabiiliutta. Kantajamateriaalin tehtävänä on antaa katalyytille pinta, jolle sitä voidaan levittää mahdollisimman laajalle. [7; 22; 42; 43.] Esimerkiksi nikkelikatalyytin aktiivisuus reformointireaktioissa on riippuvainen sen pinta-alueen suuruudesta: mitä enemmän hiukkasia, sen suurempi pinta-alue nikkelillä [7, s. 219]. Kantajamateriaali antaa myös katalyytille lujuutta ja eheyttä, ja sillä on myös kemiallinen rooli katalyyssissä: kantajamateriaali voi reagoida aktiivisen metallikatalyytin kanssa muodostaen uuden faasin. Tämän lisäksi kantaja voi reagoida syötön reagenssien kanssa antamalla adsorptiosijainteja katalyytissä. [43.]

Nikkelikatalyyteillä, kuten aiemmin kerrottiin, on korkea aktiivisuus tervan reformoinnissa. Nikkeli kuitenkin tarvitsee tukimateriaalia antamaan sille vastustuskykyä hiilen muodostumista ja rikkimyrkytystä vastaan [38; 39; 40]. Alumina (Al_2O_3) on yksi nikkelikatalyyteille tutkituista, ja jo yleisesti teollisissa sovelluksissa käytetyimmistä, tukimateriaaleista. Aluminaa on teollisuudessa käytetty kantajamateriaalina maakaasun ja metaanin reformoinnissa käytetyille katalyyteille. [42.].

4 Hiilen muodostuminen

Kuten kerrottiin luvussa 2.2, reformointimenetelmiä on tutkittu keinoksi hajottaa eri terveyhdisteitä kohdeprosessille käyttökelpoisiksi yhdisteiksi, hiilimonoksidiksi ja vedyksi, FT-synteesiä varten. Reformoinnissa on kuitenkin sekundaarisia ilmiöitä, jotka estävät sen toteutumista täydellisesti. Reformoinnissa tervan hajoamisessa voi muodostua hiiltä, mikä aiheuttaa vakavia ongelmia tuotantoprosessille. Toinen sekundäärisistä ilmiöistä on rikin aiheuttama katalyytin myrkytys, jota on sivuttu luvussa 2.3.1. Katalyytin pinnalle liuennut rikki aiheuttaa katalyytin passivointia. Haluttujen reaktioiden lisäksi reformoinnissa osa tervasta konvertoituu hiiliyhdisteiksi, jotka aiheuttavat ongelmia prosessille. On havaittu, että muodostuvaa hiiltä voi esiintyä eri muodoissa riippuen reformointiolosuhteista. [7; 8.]

Hiilen muodostuminen aiheuttaa prosessille erilaisia ongelmia. Se voi saada aikaan katalyytin hajoamista, painehäviötä ja epätasaista virtausta reaktoriputkissa. Edellä mainitut ilmiöt aiheuttavat reaktoriputkien ylikuumenemista, joka johtaa prosessin kapasiteetin ja katalyytin eliniän alenemiseen. Reaktori lopulta tukkeutuu, kun hiiltä on muodostunut tarpeeksi. [7; 38.] Reformoinnissa hiiltä voi muodostua kolmea eri lajia: viiksimäisiä säikeitä ("viiksihiiltä", eng. whisker carbon), pihkamaista hiilisaostumaa ja pyrolyyttistä hiiltä [7].

4.1 Hiilen esiintymismuodot

Reformointiprosessissa on havaittu muodostuvan hiiltä kolmessa eri ilmenemismuodossa: "viiksihiilenä" (whisker carbon), "pihkana" ja pyrolyyttisenä koksina. Näistä eri ilmenemismuodoista vain viiksihiiltä ja pyrolyyttistä koksia on havaittu muodostuvan biomassapohjaisen kaasutuskaasun reformoinnin yhteydessä. [7; 32.] Siitä huolimatta kaikki kolme ilmenemismuotoa esitellään tässä luvussa.

Yksi hiilen esiintymismuodoista on katalyyttimateriaalin kiderakenteeseen muodostuvat viiksimäiset säikeet, jota tunnetaan myös "viiksihiilenä" (eng. whisker carbon) [7, s. 233–234; 32]. "Viiksihiiltä" muodostuu, kun joko hiilivedyt tai hiilimonoksidi hajoavat nikkelikatalyytin pinnalla. Muodostuvat nanoputkisäikeet kasvavat nikkelin kiderakenteessa, hajottaen katalyyttihiukkasia. [7, s. 235; 24.] "Viiksihiilen" muodostumisen ennakoimiseksi

on kehitetty eri malleja: tasapainotetun kaasun periaate (principle of equilibrated gas) ja todellisen kaasun periaate (principle of actual gas) [7]. Tässä työssä ”viiksihiilen” tutkimiseen ei keskitytä, koska katalyytin kiderakenteen tutkimiseksi ei ollut käytössä mitausmenetelmiä. Toinen syy, miksi ”viiksihiiltä” ei tutkittu on, että ”viiksihiilen” aiheuttamaa katalyytin hajoamista ei havaittu, minkä vuoksi ”viiksihiilen” tutkimista ei katsottu aiheelliseksi.

Toinen reformoinnissa havaittu hiilen esiintymismuoto on pihkamainen hiilisaostuma. ”Pihka” on polymerisoitunutta hiilipitoista materiaalia, joka tukkii katalyyttimetallin pinnan estäen reformointireaktiot [7, s. 234]. Pihkamaista hiiltä muodostuu raskaista hiilivedyistä suhteellisen alhaisissa lämpötiloissa (< 500 °C). Muodostuvan ”pihkan” haittavaikutus on reformointikatalyytin pinnan tukkeutuminen, mikä estää reformointireaktioita. [7, s. 264.] Koska pihkamaista hiiltä muodostuu vain silloin, kun lämpötila on suhteellisen matala, sitä esiintyy höyryreformoinnissa muita hiilen ilmenemismuotoja harvemmin [7, s. 234; 32].

Kolmas hiilen ilmenemismuoto, jota on havaittu reformoinnissa, on pyrolyyttinen koksi. Sitä muodostuu yleisimmin raskaista hiilivedyistä reformointikatalyytin kärsiessä rikki- myrkytyksestä [7, s. 234; 24; 44]. Koksin muodostumista voivat myös edesauttaa korkea lämpötila, pitkä jäämis aika ja kaasutuskaasun olefiinit (alkeenit) [7, s. 234]. Saostuva koksi peittää katalyyttipelletit ja täyttää tilan/tyhjiön katalyyttihiukkasten välillä. Lopulta peittyessään katalyytti deaktivoituu ja reaktori tukkeutuu. Toisin kuin ”viiksihiili”, pyrolyyttinen koksi ei tuhoa katalyyttiä, minkä ansiosta katalyytti voidaan regeneroida uudelleen- käyttöä varten. [24.] Pyrolyyttisen koksin toinen eroavaisuus ”viiksihiileen” on sen kyky muodostua jokaiselle katalyyttimateriaalille eikä ainoastaan nikkelille [8]. Koksin muodostuminen voi aiheuttaa saostumia reaktoriputken seinämällä ja se voi tukkia katalyytin ympäröimällä koko katalyyttikuulan [24].

4.2 Reaktiot

Höyryreformoinnissa hiiltä voi muodostua seuraavien reaktioiden kautta [7, s. 234; 22]:

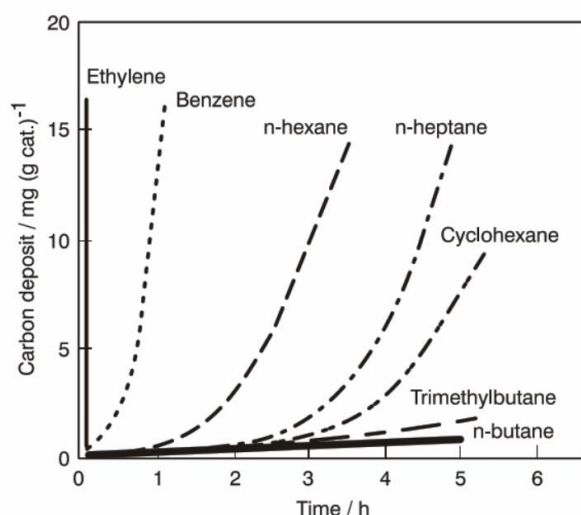


"Viiksihiiltä" muodostuu reaktioiden 6-9 kautta. "Pihkaa" muodostuu reaktion 11 kautta. Pyrolyyttistä koksia muodostuu reaktion 10 kautta. "Viiksihiiltä" voi muodostua kaikista kaasutuskasausissa esiintyvistä hiilivedyistä metaanista alkaen raskaimpiin tervayhdisteisiin siirryttäessä. "Pihkaa" ja pyrolyyttistä koksia voi muodostua vain raskaammista hiilivedyistä. Reaktioyhtälö 7 kuvaa Boudouard'n reaktiota. [7, s. 234–235; 22.]

4.3 Hiilen muodostumiseen vaikuttavat tekijät ja hiilen muodostumisen ehkäisy

Reformoinnissa on useita eri tekijöitä, jotka vaikuttavat hiilen muodostumisen todennäköisyyteen ja nopeuteen. Näitä tekijöitä ovat muun muassa hapettimen määrä reaktiossa, reaktorin lämpötila, reformoitavien hiilivetyjen tyyppi (esim. alkeenit ja aromaattiset yhdisteet), reformoinnissa käytettävä katalyytti ja sen kärsimä rikkimyrkytys. Osa tekijöistä vaikuttaa kaikkien hiilen lajien muodostumiseen, osa vaikuttaa vain tiettyjen ilmenismuotojen muodostumistodennäköisyyteen. [7, s. 233–234.]

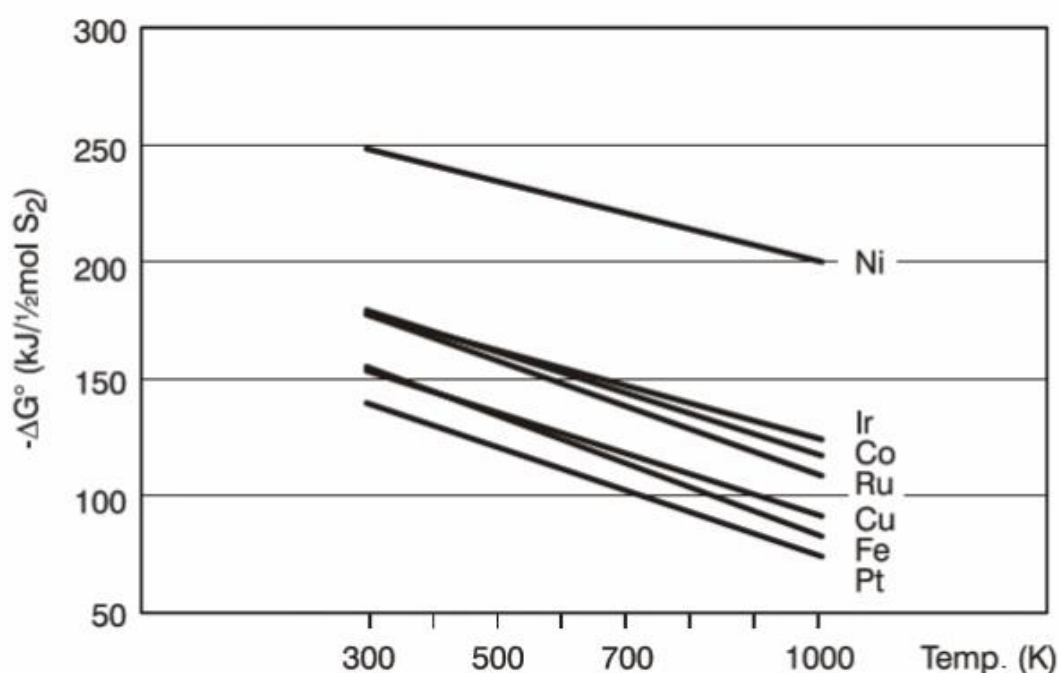
Reformoitavan hiilivedyn tyyppi vaikuttaa siihen, kuinka herkästi hiiltä muodostuu reformoinnin yhteydessä. Raskaiden, pitkäketjuisten hiilivetyjen on havaittu hajoavan pyrolyysireaktion (reaktio 13) kautta herkemmin kuin metaanin olosuhteissa, joissa puuttuu ilman tai vesihöyryn kaltaisia hapettimia. Hiilivedyn molekyylikoon lisäksi hiilen muodostumiseen vaikuttaa myös hiilivety-yhdisteen tyyppi. Alkeeneista muodostuu huomattavasti nopeammin hiiltä kuin muista hiilivety-yhdisteistä. Tämä ilmenee kuvassa 6. Hiiltä voi myös muodostua hiilimonoksidin disproportionaatioreaktiossa eli Boudouardin reaktiossa, joka on kuvattu reaktioyhtälössä 7. [7, s. 234–237; 8, s. 106–109.]



Kuva 6. Hiilen muodostumisnopeus eri hiilivetyjen hajoamisessa. TGA mittaukset on tehty 1 bar paineessa, 500 °C:n lämpötilassa, $\text{H}_2\text{O}/\text{C} = 2$ mol/atomi [7, s. 237]

Hiilen muodostumista tapahtuu, kun hapetinta ei ole tarpeeksi kaiken hiilivedyn reformointiin [7, s. 234]. Kuten mainittiin luvussa 3, höyryreformointireaktiot tarvitsevat enemmän vesihöyryä, kuin stoikiometriset reaktioyhtälöt antavat ymmärtää [7, s. 26–28; 8, s. 18]. Jos hapetinta on liian vähän, reformointireaktioiden sijasta hiilivedyt hajoavat hiileksi [7, s. 234]. Lämpötila reformoinnissa vaikuttaa hiilen muodostumistodennäköisyyteen ja muodostuvan hiilen lajiin, kuten mainittiin luvussa 4.2. Korkeassa lämpötilassa voi muodostua ”viiksihiiltä” (500–600 °C) ja pyrolyyttistä koksia (yli 600 °C). [32.] Alhaisessa lämpötilassa voi muodostua ”pihkaa” [7, s. 234]. Kuten todettiin Luvussa 3.3, katalyytin valinta vaikuttaa reformoinnissa hiilen muodostumiseen. Nikkeli on herkkä rikin vaikutukselle, minkä vuoksi se on esimerkiksi rodiumia alttiimpi hiilen muodostumiselle. [38; 45.]

Katalyytin kärsimä rikkimyrkytys mahdollistaa hiilen muodostumisen reformoinnissa. Kaasutuskasun sisältämät rikkiyhdisteet muodostavat reformointiolosuhteissa rikkisulfidia, joka liukenee katalyyttimetallin pinnalle. [27.] Kokeellisesti on havaittu, että nikkeli on katalyyttimetalleista herkin rikkimyrkytykselle, minkä voi nähdä kuvasta 7 [7, s. 275–277]. Myrkyttynyt katalyytti voidaan regeneroida hapettamalla se vesihöyryllä hallituissa olosuhteissa [7, s. 283–285]. Joissakin reformointisovelluksissa rikin aiheuttamaa katalyytin myrkytystä hyödynnetään hiilen muodostumisen ehkäisemiseksi. Rikin avulla katalyytin pinnasta passivoidaan ne alueet, joissa hiilen muodostuminen on todennäköistä. [8, s. 107.]



Kuva 7. H₂S kemisorptio eri katalyyttimetalleilla [7, s. 276]

Hiilen muodostumista höyryreformoinnissa voidaan ehkäistä eri keinoilla. Rikin aiheuttaman katalyytin deaktivoitumisen estämiseksi reformointi on toteutettava mahdollisimman korkeassa lämpötilassa ja mahdollisimman alhaisessa paineessa. Lisäksi käyttämällä mahdollisimman pientä kidekokoa katalyytillä voidaan ehkäistä hiilen muodostumista. Muihin keinoihin kuuluu nikkelikatalyytin valikoiva passivoiminen rikillä, sekoittaminen jalometallin tai toisen epäjalon metallin kanssa tai nikkelin korvaaminen toisella metallilla. Hiilen muodostumista voidaan ehkäistä myös käyttämällä esireformeria. [8, s. 107; 27].

5 Kokeellinen osuus

Tutkimukset suoritettiin VTT:n tutkimuslaitoksessa Otaniemessä käyttäen koeajoihin VTT:n PPFR-laitteistoa. Konversio-asteet ja muodostuneen hiilen määrä laskettiin mitaustulosten perusteella käyttäen Microsoft Excel -taulukonkäsittelyohjelmaa.

5.1 Koejärjestelyt

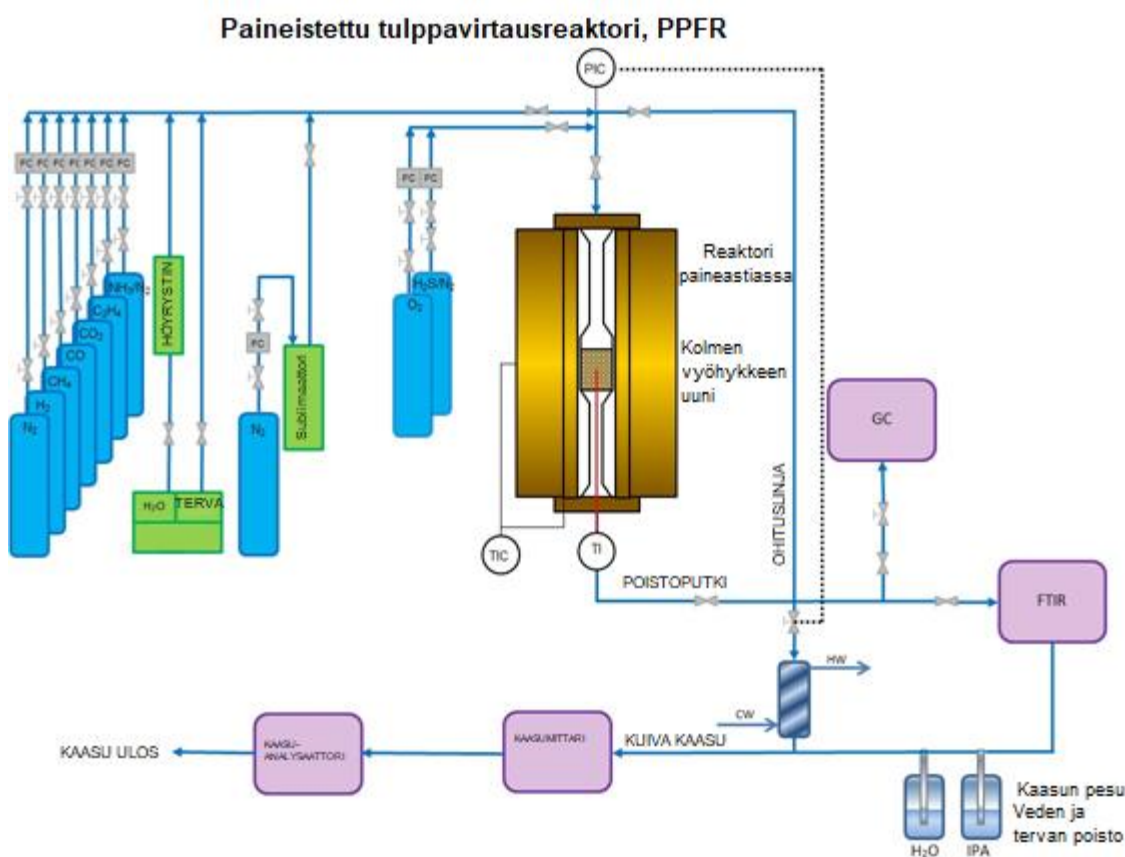
Koeajoissa käytettiin höyryreformointilaitteistona tulppavirtausreaktoria (PPFR = pressurized plug flow reactor). Reaktoriastiana käytettiin kaksiosaista kvartsiputkea, joka koostui varsinaisen rungon lisäksi erillisestä huippuosasta. Katalyyttimateriaalia lastattiin reaktoriin sopiva määrä jokaisen ajon valmistelussa katalyyttipetin saamiseksi 3,7 cm:n korkeuteen. Reaktoriastiaan syötettiin lämpöä uunin avulla. Jokaisessa ajossa uunin lämpötilaksi asetettiin 950 °C. PPFR:n kaavio löytyy kuvasta 8.

Ensimmäisessä kahdeksassa reformointiajossa (ajot 1–8) katalyyttinä käytettiin nikkeli-katalyyttiä, jossa kantajamateriaalina oli α -aluminaa. Kahdessa viimeisessä koeajossa (ajot 9–10) käytettiin kaupallista rhodium-katalyyttiä. Reformointiajoja varten katalyyttimateriaalia punnittiin tietty määrä katalyyttipetin korkeuden saamiseksi 3,7 cm. Jokaista nikkelikatalyytillä tehtyä ajoa varten katalyyttiä punnittiin 25 g. Ajoon 9 sitä punnittiin n. 23 g ja ajoon 10 noin 24 grammaa. Katalyyttien tarkat punnitustulokset löytyvät taulukosta 5.

Reformointiajoissa käytettiin metsäbiomassan kaasutuskaasua muistuttavaa kaasuseosta. Kyseinen kaasu sisälsi hiilimonoksidia, hiilidioksidia, vetyä, metaania, happea, typpeä, eteeniä, ammoniakkia, ja vetysulfidia. Tutkittava tervaliuos lisättiin syötevirtaan erikseen nestepumpulla. Höyryreformointireaktioiden tarvitsema vesihöyry syötettiin myös erikseen nestepumpulla. Kaasutuskaasun tervana käytettiin liuosta, joka sisälsi 10 m-% bentseeniä, 80 m-% tolueenia ja 10 m-% naftaleenia. Kuivan ja kostean kaasun koostumukset löytyvät Liitteestä 2. Reformointikokeissa uunin lämpötilaksi asetettiin 950 °C ja linjaston paine oli ilmanpaineessa eli noin 101,3 kPa. Kostea kaasua syötettiin 2 l/min.

Syötetyn kostean kaasun tarkka koostumus selvitettiin mittaamalla ohituslinjan kautta ajetun kaasun koostumus kaasukromatografilla. Reaktorista ulostulevan kaasun pitoisuutta mitattiin kaasukromatografilla reformointiajojen aikana. Näitä mittaustietoja käytettiin tervakomponenttien konversioiden laskemisessa, josta kerrotaan tarkemmin luvussa 5.3.

Koeajoissa ja polttokokeissa kuivasta kaasusta mitattiin hiilimonoksidin, hiilidioksidin, metaanin, vedyn ja hapen pitoisuutta kaasuanalysaattorilla. Polttokokeiden kaasuanalysaattorin tulosten avulla määritettiin katalyytille muodostuneen hiilen määrä FTIR-mittausten epäonnistuttua. Polttokokeen mittaustulosten avulla laskettu katalyytille muodostuneen hiilen massa selostetaan luvussa 5.3. Kokeellisessa työssä kohdattuja ongelmia käsitellään luvussa 6.5.



Kuva 8. PPFR:n kaavio. Kaasusyötteeseen lisättiin vesi ja terva nestepumpun avulla. [34]

5.2 Kokeiden toteutus

Tutkimustyön varhaisessa vaiheessa kaasulinjastolle valittiin, asennettiin ja kalibroitiin massavirtaussäätimet jokaiselle reaktiokaasulinjalle. Tämä tehtiin ainoastaan ennen ensimmäistä ajoa, koska jokaisessa reformointikokeessa käytettiin samoja massavirtaussäätimiä samoilla asetuksilla. Ennen jokaista reformointikoetta reaktiokaasujen paine kaasupulloissa tarkistettiin. Lauhdutin huuhdeltiin isopropeenilla aina ennen reformointiajon aloittamista. Kaasunpesupulloihin lisättiin uudet pesuliukokset: isopropeeni ja vesi. Kaasunpesupullot laitettiin kylmähauteeseen, johon lisättiin jäätä. Reformointikoetta varten kaasuanalysaattori kalibroitiin hiilimonoksidin (CO), hiilidioksidin (CO₂), metaanin (CH₄), vedyn (H₂) ja hapen (O₂) suhteen. Kaasukromatografille valittiin ajometodi.

Ennen kokeen aloittamista reaktori poistettiin uunista. Jos reaktori oli edellisen koeajon jäljiltä hiiltynyt, se puhdistettiin perusteellisesti. Reaktoriin asetettiin uusi katalyytti, jonka jälkeen molemmat valokuvattiin. Ennen reaktorin asentamista takaisin uuniin termoelementti asetettiin uudelleen reaktoriin niin, että sen pää oli katalyytin pinnalla. Reaktori tiivistettiin laippaan grafiittinauhalla, jonka jälkeen reaktori lopulta asennettiin takaisin uuniin ja termoelementit liitettiin takaisin valvomoliitoksiin.

Reformointikokeen aloitukseen kuului kaasulinjojen paineen tarkastus. Jos valvomo-ohjelma ei ollut avattuna, se avattiin. Valvomo-ohjelmasta tarkistettiin, että kaikki käsi- ja magneettiventtiilit olivat OFF-asennossa ja massavirtaussäätimillä ei ollut säätöarvoja, minkä lisäksi tarkistettiin laitteiston linjojen ja höyrystimen lämpötila. Kaasulinjasto huuhdeltiin typellä kymmenen minuutin ajan. Reaktorille tehtiin painetesti typellä linjaston tiiviyden tarkistamiseksi.

Varsinaisessa reformointikokeessa reaktorille asetettiin lämpötila koeajoa varten typen vielä virratessa linjastossa. Kaasuvirta ohituslinjalle avattiin ja linja reaktorille suljettiin. Terveiden ja turvallisuuden takaamiseksi henkilökohtainen CO/H₂S/O₂-ilmaisimien laitettiin päälle. Reaktiokaasujen linjojen pääventtiilit avattiin tietyssä järjestyksessä. Tämän jälkeen nestesyöttö aloitettiin avaamalla ensin veden syöttö, jonka jälkeen aloitettiin tervallioksen syöttö. Tämän jälkeen loput kaasulinjojen venttiileistä avattiin tietyssä järjestyksessä. Reformointikokeen ensimmäisessä vaiheessa kaasut ohjattiin ohituslinjan kautta,

jolloin mitattiin IN-arvot kaasuanalysaattorilla, FTIR:llä ja kaasukromatografilla. IN-asetusta jatkettiin, kunnes kaasuvirtaukset olivat tasoittuneet. Tämän jälkeen aloitettiin OUT-asetus eli kaasut ohjattiin reaktorin kautta. Reformointireaktioiden etenemistä voitiin seurata käyttämällä IN- ja OUT-mittauksia tavalla, jota kuvaillaan Kappaleessa 5.3.

Reformointikoe lopetettiin sulkemalla reaktiokaasujen ja nesteiden syöttö ja aloittamalla linjaston typpihuuhtelu. Ajo-ohjelman päätyttyä reaktori poistettiin uunista reaktoriastian ja katalyytin valokuvaamista varten. Tämän jälkeen katalyytille ja reaktorille tehtiin polttokoe reformointikokeessa muodostuneen hiilen määrän määrittämiseksi. Polttokokeen jälkeen reaktori poistettiin uunista valokuvaamista varten. Tämän jälkeen katalyytti punnittiin.

5.3 Tulosten käsittely

Koeajoissa kostean kaasun koostumustiedot kerättiin kaasukromatografilla, joka antoi tiedot jokaisen kaasukomponentin tilavuusosuuksista ppm-mittaluokassa. Tulosten avulla laskettiin jokaisen tervakomponentin, bentseenin, tolueenin ja naftaleenin konversio reformointikokeen aikaiselta mittausväliltä ja koko ajon ajalta. Tämä tehtiin laske-
malla konversio syötekaasun ja ulostulevan kaasun kokonaistilavuuden avulla. Jokaisen mittausvälin aikana virranneen kaasun komponenttien tilavuudet laskettiin. Järjestelmässä tilavuusvirtaus oletettiin vakioksi. Jokaisen mittausvälin ainemäärät laskettiin yhteen koko ajon aikana virranneen ainemäärän selvittämiseksi jokaisella komponentilla. Tämä määrä jaettiin koko ajon aikana reaktoriin syötetyn tervakomponentin tilavuudella. Ainemäärien avulla konversiot laskettiin seuraavien yhtälöiden avulla:

$$V_{tot} = \dot{V} * t_{tot} \quad (12)$$

$$V_a = V_{tot} * x_{CH_4} \quad (13)$$

$$\eta_a = \frac{V_{a,in} - V_{a,out}}{V_{a,in}} * 100\% \quad (14)$$

V_{tot} on kokonaistilavuus

$\dot{V}$ on ajon tilavuusvirta

$V_{a, in}$ on tervayhdiste a:n reaktoriin syötetty tilavuus

$V_{a, out}$ on tervayhdiste a:n reaktorista ulostuleva tilavuus

x_a on hiilivety a:n tilavuusosuus

η_a on hiilivety a:n konversio

Tervan konversio ajon aikana mittausväliltä laskettiin suoraan tilavuusosuuksilla. Näin voitiin tehdä, koska virtausnopeus laitteiston linjaston läpi oletettiin vakioksi. Tämän oletuksen oletettiin antavan kohtuullisen tarkat konversiot, koska kaasukromatografi mittasi tervayhdisteiden pitoisuudet kosteasta kaasusta, jonka tilavuusvirtauden arvioitiin olevan pyöristetysti yhtä suuri reaktorin syötössä ja ulostulossa. Tämän lisäksi kaasuseoksen oletettiin olevan ideaalinen sekä paineen ja lämpötilan muutosten vaikutuksen olevan mitättömiä reformointiajojen aikana. Ajon mittausväleissä tervan konversion laskettiin seuraavilla yhtälöillä:

$$\frac{dV_0}{dt} = \dot{V}_1 - \dot{V}_2 \quad (15)$$

$$V(t_2) - V(t_1) = \int_{t_1}^{t_2} \dot{V}_1 dt - \int_{t_1}^{t_2} \dot{V}_2 dt \quad (16)$$

$$\eta_a = \frac{n_{a,in} - n_{a,out}}{n_{in}} \quad (17)$$

$$\eta_a = \frac{\frac{m_{a,in}}{M} - \frac{m_{a,out}}{M}}{\frac{m_{a,in}}{M}} = \frac{m_{a,in} - m_{a,out}}{m_{a,in}} \quad (18)$$

$$\eta_a = \frac{\frac{pV_{in}}{RT} - \frac{pV_{out}}{RT}}{\frac{pV_{in}}{RT}} = \frac{V_{a,in} - V_{a,out}}{V_{in}} \quad (19)$$

$$\eta_a = \frac{Vx_{a,in} - Vx_{a,out}}{Vx_{a,in}} = \frac{x_{a,in} - x_{a,out}}{x_{a,in}} \quad (20)$$

η_a on tervayhdiste a:n konversio

$m_{a,in}$ on tervayhdiste a:n massa syötössä

$m_{a,out}$ on tervayhdiste a:n massa ulostulossa

$n_{a,in}$ on tervayhdiste a:n ainemäärä syötössä

$n_{a,out}$ on tervayhdiste a:n ainemäärä ulostulossa

p on paine laitteistossa

R on ideaalikaasuvakio

T on kaasuseoksen lämpötila

t on koeajon mittauspisteen ajankohta

$\dot{V}$ on tilavuusvirtaus

$V_{a,in}$ on tervayhdiste a:n tilavuus syötössä

$V_{a,out}$ on tervayhdiste a:n tilavuus ulostulossa

Reaktorinpoltoissa kuivan kaasun koostumustiedot kerättiin kaasuanalysaattorilla, joka antoi tiedot tilavuusprosentteina. Koska polttokokeessa katalyytille muodostunut hiili paloi kokeen aikana hiilimonoksidiksi ja hiilidioksidiksi, sen määrä pystyttiin laskemaan hiilimonoksidin ja hiilidioksidin ainemäärien avulla. Muodostuneen hiilen ainemäärä on yhtä kuin muodostuneen hiilimonoksidin ja hiilidioksidin ainemäärien summa. Yksi mooli hiilimonoksidia vastaa yhtä moolia hiiltä, ja yksi mooli hiilidioksidia vastaa yhtä moolia hiiltä.

$$n(C) = n(CO) + n(CO_2) \quad (21)$$

$$m(C) = n(C) * M(C) \quad (22)$$

Koeajoissa muodostuneen hiilen kokonaismäärää tutkittiin tekemällä reaktorille polttokoe. Polttokokeet tehtiin jokaisen koeajon jälkeen käyttämällä samaa uunia kuin koeajoissa. Polttokokeessa poltettiin katalyyttipetiin ja reaktoriin muodostunut hiili, joka paloi hiilimonoksidiksi ja hiilidioksidiksi. Koeajoille laskettiin myös hiilitase, jonka taulukko löytyy liitteestä 4.

6 Tulokset

Reformointiajoja tehtiin yhteensä kymmenen. Ajoissa 1–8 katalyyttinä käytettiin nikkeli- α -alumina-katalyyttiä. Ajoissa 9 ja 10 katalyyttinä käytettiin kaupallista rhodium-pohjaista jalometallikatalyyttiä. Tiedot reformointiajojen suoritusajankohdasta, kokonaiskestosta ja käytetystä katalyytistä löytyvät taulukosta 3.

Taulukko 3. Reformointiajojen kesto ja suoritusajankohta

Reformointiajo	Ajon aika	Suoritusajankohta
1	24	9.5. - 10.5.2019
2	24	21.5. - 22.5.2019
3	48	24.5. - 26.5. 2019
4	96	3.6. - 7.6.2019
5	48	17.6. - 19.6.2019
6	96	1.7. - 5.7.2019
7	144	10.7. - 24.7.2019
8	144	29.7. - 7.8.2019
9	144	12.8. - 21.8.2019
10	96	23.8. - 27.8.2019

6.1 Tervan konversio

Höyryreformointiajoissa tervayhdisteiden konversio vaihteli koeajon keston ja reformoinnissa käytetyn katalyytin mukaan. Reformointiajoissa myös virheet ja puutteet niiden toteuttamisessa, joihin syvennyttään luvussa 6.5, ovat vaikuttaneet konversioasteisiin. Tervayhdisteiden konversiot pohjautuivat kaasukromatografian mittaustuloksiin. Tervayhdisteiden lisäksi myös metaanin konversio laskettiin reformoinnin tehokkuuden selvittämiseksi. Metaanin syöttö koko ajon 5 aikana laskettiin seuraavalla tavalla:

$$V_{tot} = 2 \frac{l}{min} * 2863 \text{ min} = 5725 \text{ l}$$

$$V(CH_4)_{in} = V_{tot} * x_{in,CH_4} = 5725 \text{ l} * 0,05 = 286 \text{ l}$$

Reformointikokeen aikana mittausvälin aikana reaktorista ulostulleen metaanin tilavuus laskettiin jokaisen ajon aikaisen mittausvälin aikana reaktorista ulostulleiden metaanin tilavuuksien summana. Esimerkki yksittäisen mittausvälin aikana reaktorista ulostulleen kaasun tilavuuden laskemisesta on seuraava:

$$V(t_2) - V(t_1) = \dot{V} * (t_1 - t_2) = 2 \frac{l}{min} * 62 min = 124 l$$

$$V_{CH_4}(t_2) - V_{CH_4}(t_1) = 124 l * 0,0001 = 0,0124 l$$

Metaanin konversio koko ajon aikana laskettiin seuraavalla tavalla:

$$\eta_{CH_4} = \frac{286 l - 69 l}{286 l} * 100 \% = 76 \%$$

Reformointiajoille lasketut tarkat kokonaiskonversioasteet löytyvät taulukosta 4.

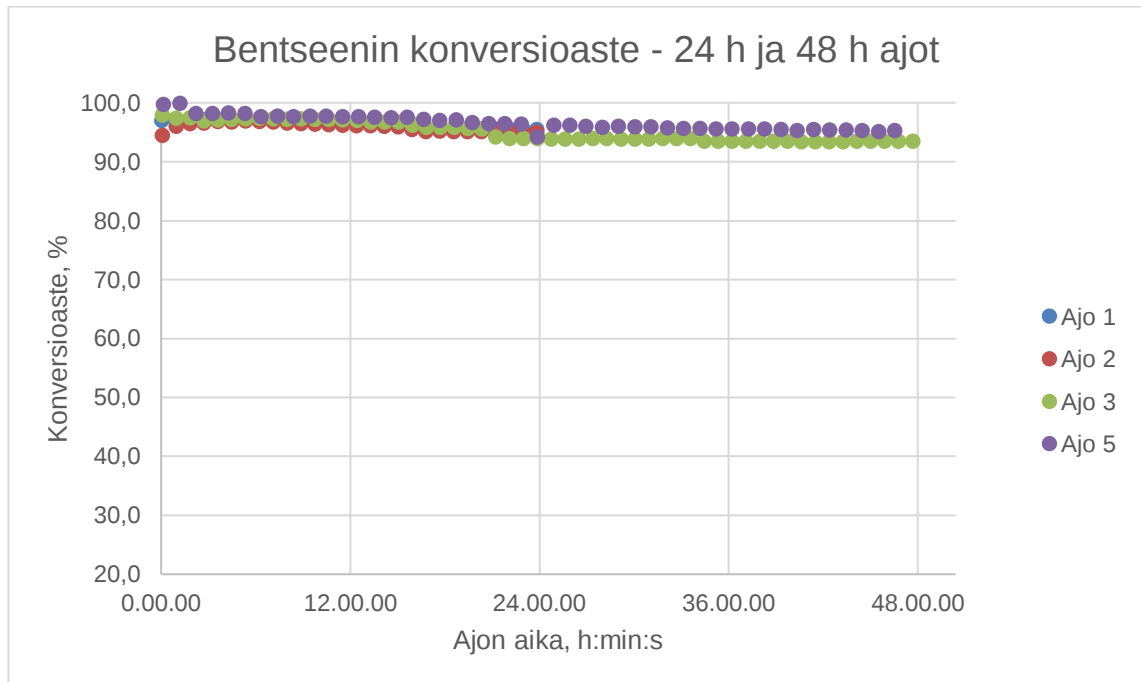
Taulukko 4. Reformointiajojen katalyytit, ajoajat ja hiilivetyjen kokonaiskonversiot

Ajo	Katalyytti	Ajon aika, h	$\eta(C_6H_6)$	$\eta(CH_4)$	$\eta(C_7H_8)$	$\eta(C_{10}H_8)$
1	Nikkeli- α -alumina	24	96,5	62,8	100,0	99,8
2	Nikkeli- α -alumina	24	95,9	51,4	100,0	99,9
3	Nikkeli- α -alumina	48	95,0	73,6	100,0	99,7
4	Nikkeli- α -alumina	96	79,4	35,4	99,9	99,4
5	Nikkeli- α -alumina	48	96,6	76,0	100,0	100,0
6	Nikkeli- α -alumina	96	95,8	70,6	100,0	100,0
7	Nikkeli- α -alumina	144	90,7	68,5	100,0	99,7
8	Nikkeli- α -alumina	144	95,8	65,0	100,0	96,7
9	Rhodium	144	83,9	35,1	99,9	99,5
10	Rhodium	96	79,9	29,3	99,9	99,4

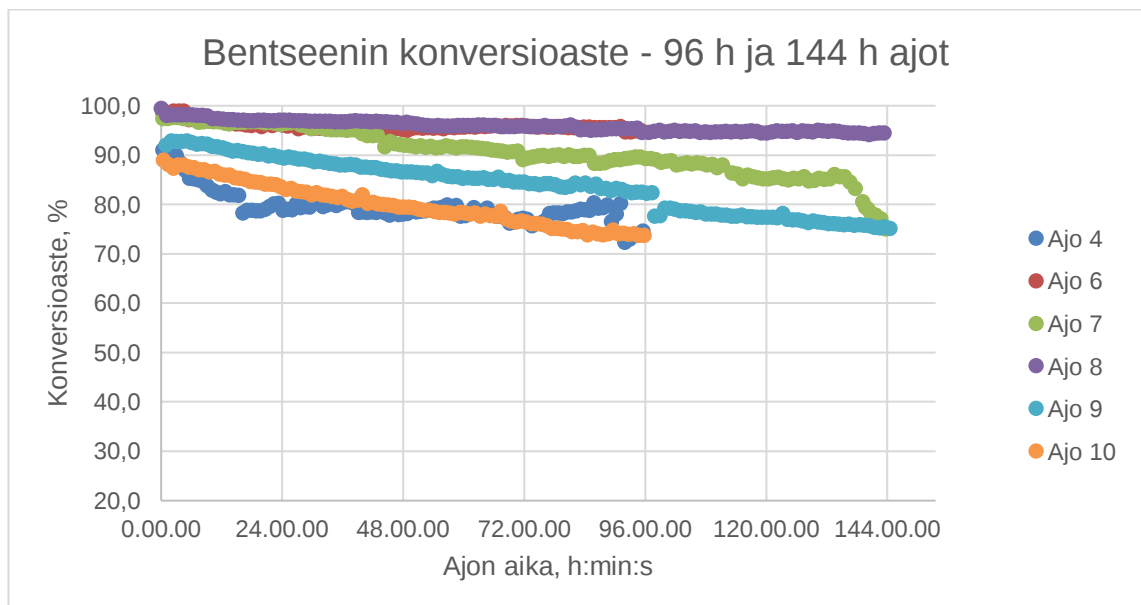
Konversio reformointiajon mittausvälillä laskettiin käyttämällä vakiovirtausoletusta. Se tehtiin esimerkiksi seuraavasti ajossa 5:

$$\eta_{t2} = \frac{0,05 - 0,01}{0,05} * 100 \% = 0,8$$

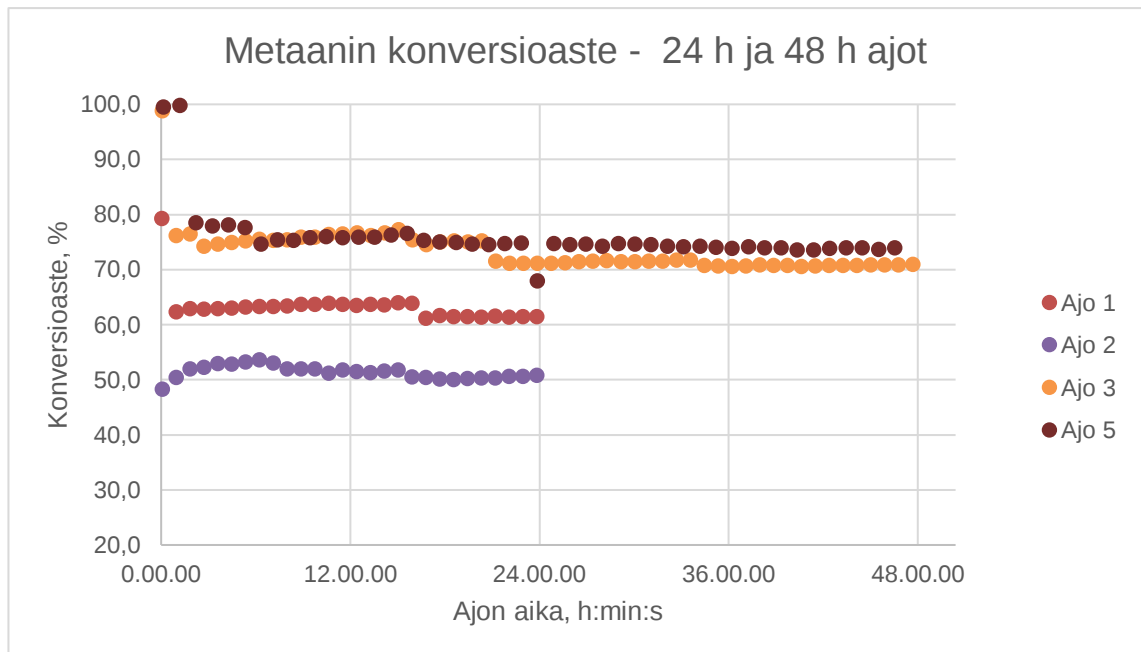
Bentseenin konversiot reformointiajojen aikana on kuvattu kuvassa 9 ja kuvassa 10, metaanin kuvassa 11 ja kuvassa 12, tolueenin kuvassa 13 ja kuvassa 14 ja naftaleenin kuvassa 15 ja kuvassa 16.



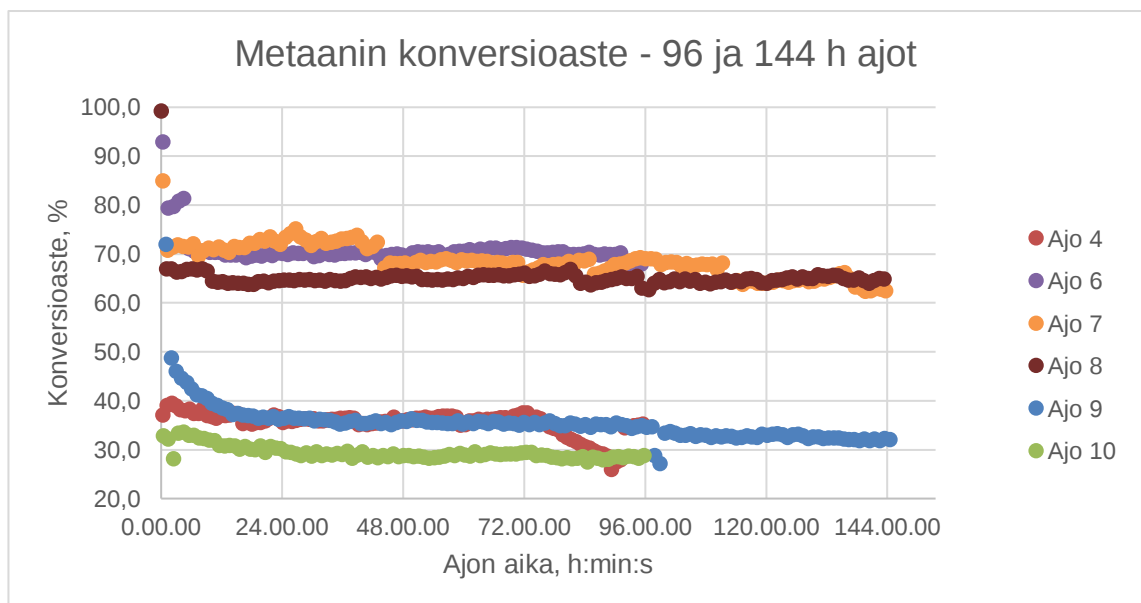
Kuva 9. Bentseenin konversio 24 ja 48 tunnin ajojen aikana



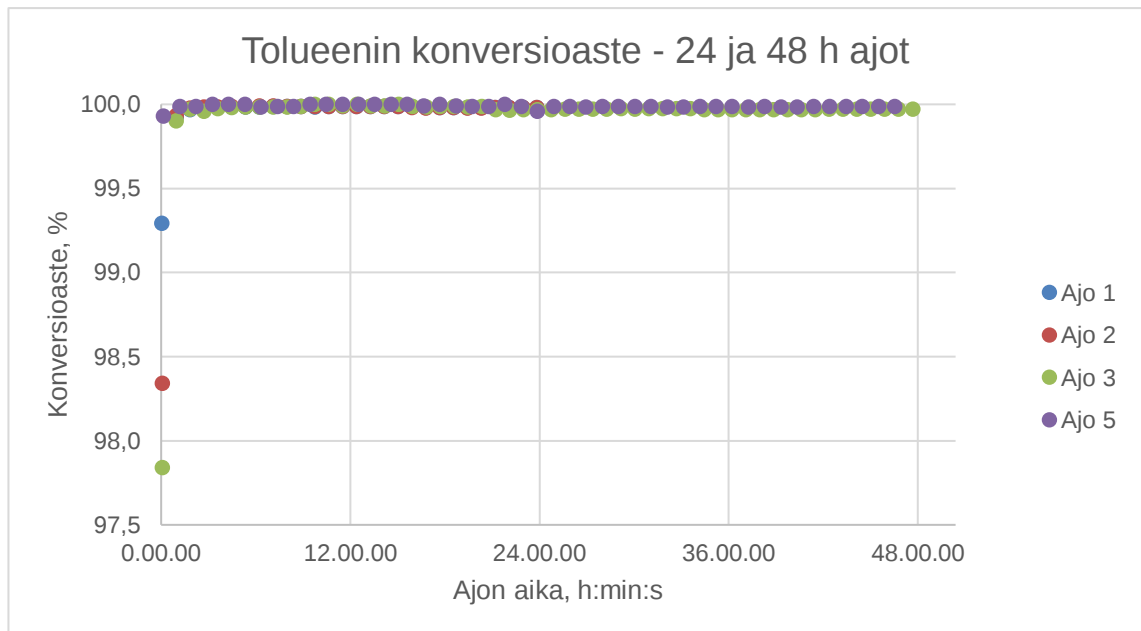
Kuva 10. Bentseenin konversio 96 ja 144 tunnin ajojen aikana



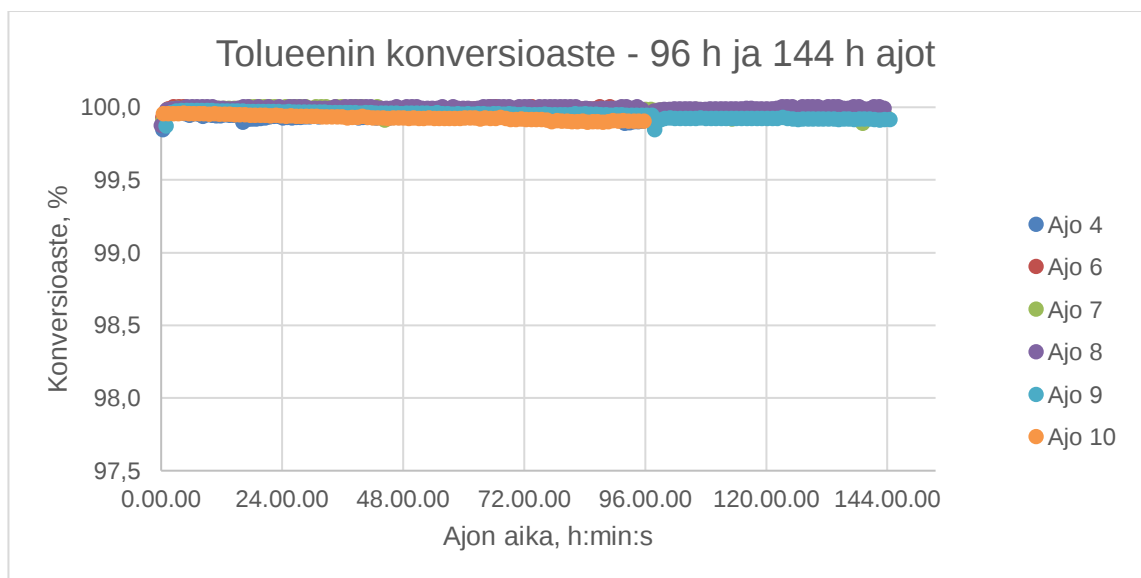
Kuva 11. Metaanin konversio 24 ja 48 tunnin ajojen aikana



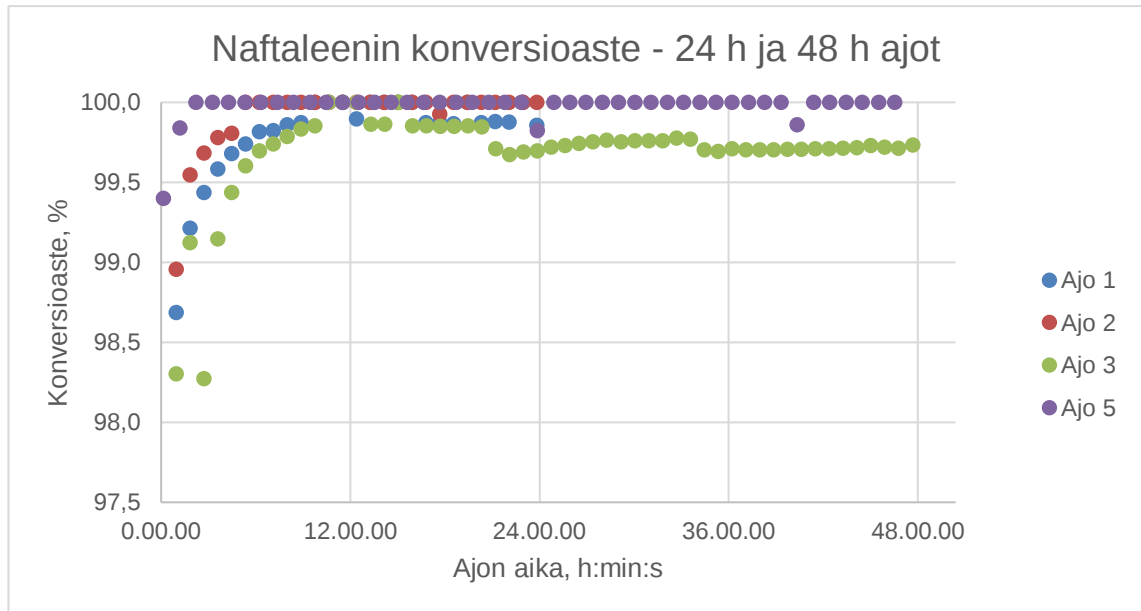
Kuva 12. Metaanin konversio 96 ja 144 tunnin ajojen aikana



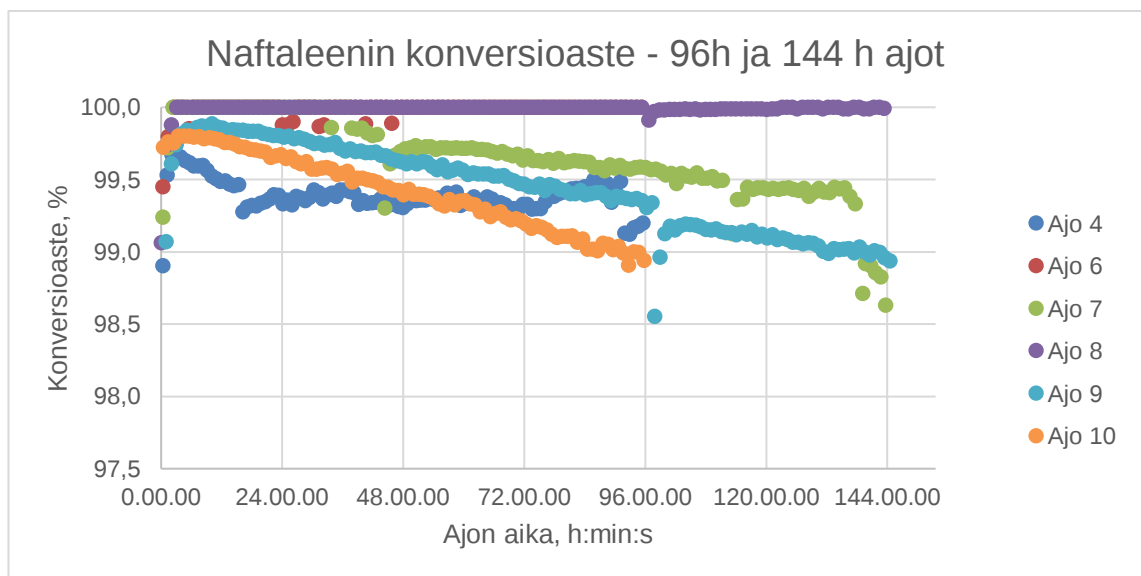
Kuva 13. Tolueenin konversio 24 ja 48 tunnin ajojen aikana



Kuva 14. Tolueenin konversio 96 ja 144 tunnin ajojen aikana



Kuva 15. Naftaleenin konversio 24 ja 48 tunnin ajojen aikana



Kuva 16. Naftaleenin konversio 96 ja 144 tunnin ajojen aikana

Taulukosta 4 nähdään, että nikkelikatalyytillä tehdyissä reformointiajoissa bentseenin kokonaiskonversio oli keskimäärin korkeimmillaan 24 ja 48 tunnin ajoissa. Ajossa 1 bentseenin konversioaste oli 96,5 % ja ajossa 5 se oli 96,6 %. 96 ja 144 tunnin pituisissa reformointiajoissa konversioaste oli keskimäärin alhaisimmillaan. Ajossa 7 bentseenin konversioaste oli 90,7 %. Jalometallikatalyytillä tehdyissä reformointiajoissa bentseenin konversio oli heikointa kaikista suoritetuista reformointiajoista lukuun ottamatta ajoa 4: korkeimmillaan konversio oli vain 83,9 % ajossa 9 ja alhaisimmillaan konversioaste oli 79,9 % ajossa 10. Jokaisessa reformointiajossa bentseenin konversio heikkeni ajon edetessä.

Taulukon 4 mukaan metaanin kokonaiskonversioissa oli selkeimmät eroavaisuudet ajon pituuden ja reformoinnissa käytetyn katalyytin mukaan. Metaanin kokonaiskonversiot olivat korkeimmillaan 48 tuntia kestäneissä nikkelikatalyytillä tehdyissä reformointiajoissa ja alhaisimmillaan ne olivat 144 tunnin koeajoissa. Ajossa 3 konversio oli 73,9 % ja ajossa 5 konversio oli 76,4 %. Nikkelikatalyytillä tehdyistä ajoista ajossa 4 metaanin konversio oli alhaisimmillaan ajon epäonnistuneen toteutuksen vuoksi. Kaikista suoritetuista reformointiajoista metaanin kokonaiskonversiot olivat alhaisimmillaan jalometallilla tehdyissä koeajoissa; niissä konversio oli korkeimmillaan 35,3 % ajossa 9 ja alhaisimmillaan 29,3 % ajossa 10. Metaanin konversion aloituspiste vaihteli ajojen välillä, eikä sen konversiossa tapahtunut merkittäviä muutoksia ajojen aikana.

Taulukosta 4 havaitaan tolueenin konversion olleen jokaisessa reformointiajossa melkein täydellinen. Ainoat poikkeukset olivat ajoissa 4, 9 ja 10. Ajon 4 toteuttaminen epäonnistui, mikä vaikutti sen mittaustuloksiin. Ajoissa 9 ja 10 konversio oli 99,9 %. Tolueenin konversio ei muuttunut merkittävästi reformointiajojen aikana.

Taulukosta 4 voidaan huomata naftaleenin konversion vaihtelevan vain vähän reformointiajojen välillä, vaikka ne olivat melkein täydellisiä kuten tolueenin konversiot. Ajoissa 5 ja 6 naftaleenin konversio oli lähes täydellistä. Muissa reformointiajoissa naftaleenin kokonaiskonversio oli vain vähän alle ajojen 5 ja 6 konversioiden.

Kuvan 9 mukaan bentseenin konversioaste ei muuttunut merkittävästi 24 ja 48 tunnin reformointiajojen aikana, vaan ne pysyivät yli 90 %:ssa reformointiajojen keston ajan. Kuvassa 10 96 ja 144 tunnin ajoista bentseenin konversio heikkeni huomattavimmin

ajoissa 4 ja 7. Ajon 4 toteutus oli epäonnistunut, minkä vuoksi sen tulokset ovat epäilyttäviä. Ajo 7 suoritettiin neljässä eri osassa, mikä on voinut vaikuttaa konversion tehokkuuteen eri toteutusosien välillä: konversio madaltuu kolmen ensimmäisen ajovuorokauden yli 90 %:n konversiosta alle 80 %:n konversioon viimeisen reformointivuorokauden aikana. Rhodiumkatalyytillä tehdyissä ajoissa 9 ja 10 bentseenin konversio heikkeni koko ajon aikana huomattavammin kuin nikkelikatalyytillä suoritetuissa reformointiajoissa: konversioaste ajoissa 9 ja 10 laskee nopeammin jopa ajoon 7 verrattuna.

Kuvasta 11 voidaan havaita 24 tunnin pituisissa ajoissa 1 ja 2 metaanin konversioasteen olleen epätavallisen matala verrattuna muihin samalla katalyytillä tehtyihin ajoihin: ajossa 1 konversioaste pysyi noin 60 %:n tasolla ja ajossa 2 noin 50 %:n tasolla. Selvää syytä ajojen 1 ja 2 poikkeuksellisille konversioiden kehityksille ei löydetty. Kuvasta 12 nähdään epäonnistuneessa 96 tunnin ajossa 4 konversioasteen olleen aluksi noin 40 %, jonka jälkeen konversiotaso laski koko ajon aikana päättyen lopulta alle 30 %. Kuvassa 11 muissa nikkelikatalyyttiajoissa metaanin konversio vaihteli 70 %:n molemmilla puolilla. Rhodiumkatalyytillä toteutetuissa ajoissa 9 ja 10 metaanin konversio pysyi nikkelikatalyytillä tehtyihin reformointiajoihin verrattuna huomattavasti matalampana alle 40 %:ssa.

Sekä tolueenin että naftaleenin konversioasteet säilyivät noin 100 % reformointiajojen aikana ilman merkittävää muutosta. Kuvissa 13 ja 14 tolueenin konversion havaitaan pysyvän noin 100 %:ssa kaikissa reformointiajoissa ajon pituudesta ja käytetystä katalyytistä riippumatta. Kuvista 15 ja 16 havaitaan sama tilanne naftaleenin konversiossa, vaikka konversiot muuttuivat tolueenin konversiota enemmän. Reformointiajon kesto ja käytetty katalyytti eivät merkittävästi vaikuttaneet kummankaan tervayhdisteen konversioasteeseen.

6.2 Muodostuneen hiilen massa

Polttokokeiden avulla määritetty hiilen massa oli keskimäärin sitä korkeampi mitä kauemmin reformointiajoa tehtiin. FTIR-mittausdata oli laskennassa käyttökelvoton virheellisen ajopohjan ja viallisen kyvetin vuoksi. FTIR-datan sijasta laskennassa käytettiin kaasuanalysaattorin mittaustuloksia. Muodostuneen hiilen massa poltossa 5 laskettiin seuraavasti:

$$V_{CO} = V_{tot} * x_{CO}$$

$$V_{CO} = 0,17 \text{ l} * 5,0 * 10^{-4} = 8,5 * 10^{-5} \text{ l}$$

$$n_{CO} = \frac{V_{CO} * p}{R * T} = \frac{8,5 * 10^{-5} * 1,01325 \text{ bar}}{0,0831541 \frac{\text{bar} * \text{dm}^3}{\text{mol} * \text{K}} * 1173 \text{ K}} = 8,8 * 10^{-7} \text{ mol}$$

Koko polton aikana mitatut hiilimonoksidin ja hiilidioksidin ainemäärät laskettiin yhteen. Poltossa 5 CO:n ainemäärä oli 0,0042 mol ja CO₂:n 0,019 mol. Poltossa muodostuneen hiilen ainemäärä oli CO:n ja CO₂:n ainemäärien summa, koska 1 mooli CO:ta vastaa 1 moolia hiiltä ja 1 mooli CO₂:sta vastasi 1 moolia hiiltä. Poltossa 5 hiilen ainemääräksi laskettiin noin 0,023 mol. Hiilen ainemäärä kerrottiin sen moolimassalla. Ajossa 5 muodostuneen hiilen massaksi saatiin noin 280 milligrammaa. Reformointiajojen polttokokeiden tarkat tulokset löytyvät taulukosta 5. Hiilen massan laskutapa ajossa 5 oli seuraava:

$$m(C) = n(C) * M(C) = 0,023 \text{ mol} * 12,01 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 0,28 \text{ g}$$

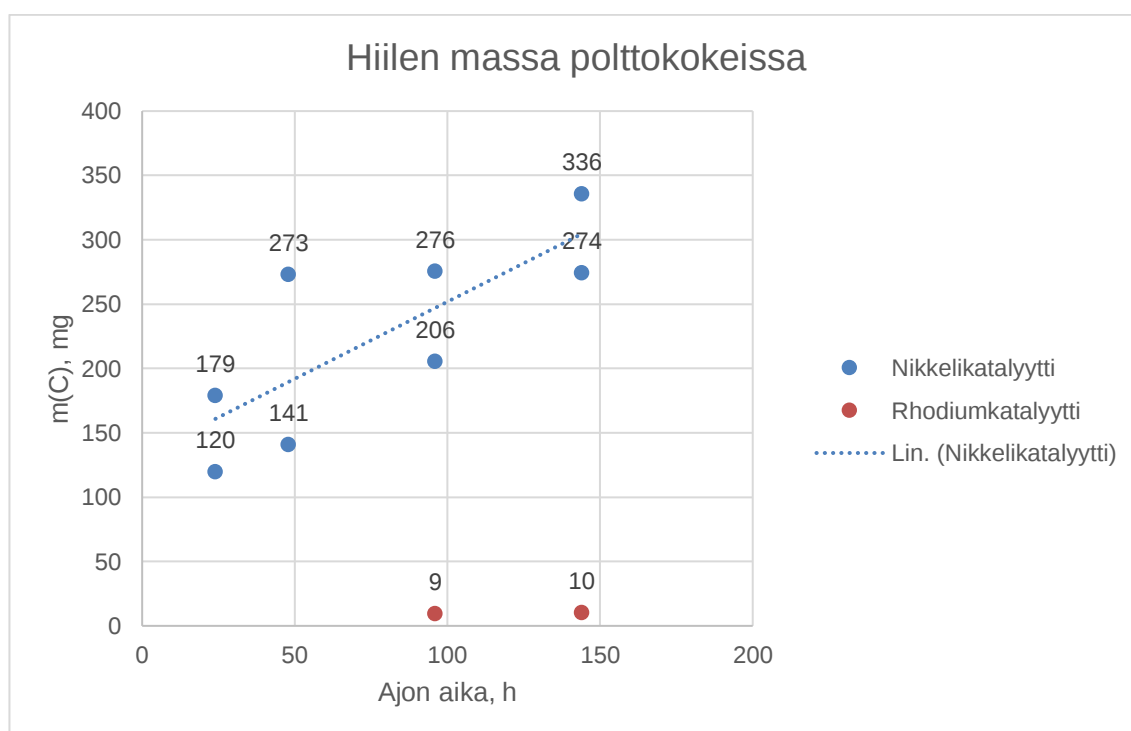
Taulukko 5. Katalyytille muodostuneen hiilen massa jokaisessa polttokokeessa

Ajo	Aika	Katalyytti	m(C), mg
1	24	Ni-α-Al ₂ O ₃	120
2	24	Ni-α-Al ₂ O ₃	179
3	48	Ni-α-Al ₂ O ₃	141
4	96	Ni-α-Al ₂ O ₃	276
5	48	Ni-α-Al ₂ O ₃	273
6	96	Ni-α-Al ₂ O ₃	206
7	144	Ni-α-Al ₂ O ₃	336
8	144	Ni-α-Al ₂ O ₃	274
9	144	Rhodium	10
10	96	Rhodium	9

Taulukosta 5 havaitaan, että nikkelikatalyytillä tehdyissä reformointiajoissa hiiltä oli keskimäärin muodostunut eniten 144 tunnin mittaisissa nikkelikatalyytillä tehdyissä ajoissa. Eniten hiiltä oli muodostunut 336 milligrammaa ajossa 7. Nikkelikatalyytillä suoritetuissa ajoissa hiiltä oli muodostunut vähiten 24 tunnin mittaisessa ajossa 1. Kahdessa saman

kestoissa koeajoissa katalyytille muodostuneen hiilen massa vaihteli huomattavasti toisistaan. Suurimmillaan ero oli 132 milligrammaa 48 tunnin mittaisten ajojen 3 ja 5 välillä. Siitä huolimatta voidaan havaita muodostuneen hiilen määrän olleen suoraan verrannollinen koeajon keston kanssa kuvassa 17.

Jalometallikatalyytillä tehdyissä ajoissa hiiltä oli muodostunut kaikista vähiten. Ajossa 9 hiiltä oli muodostunut vain 10 milligrammaa ja ajossa 10 hiiltä oli muodostunut vain 9 milligrammaa. Ajon 9 polttokokeen tulos eroaa vain vähän ajon 10 kokeen tuloksesta siitäkin huolimatta, että koeajon nestesyöttö oli jatkunut varsinaisen koeajon yli valvomo-ohjelmiston vian takia, mikä tekee ajon 9 polttokokeen tuloksesta epäluotettavan.



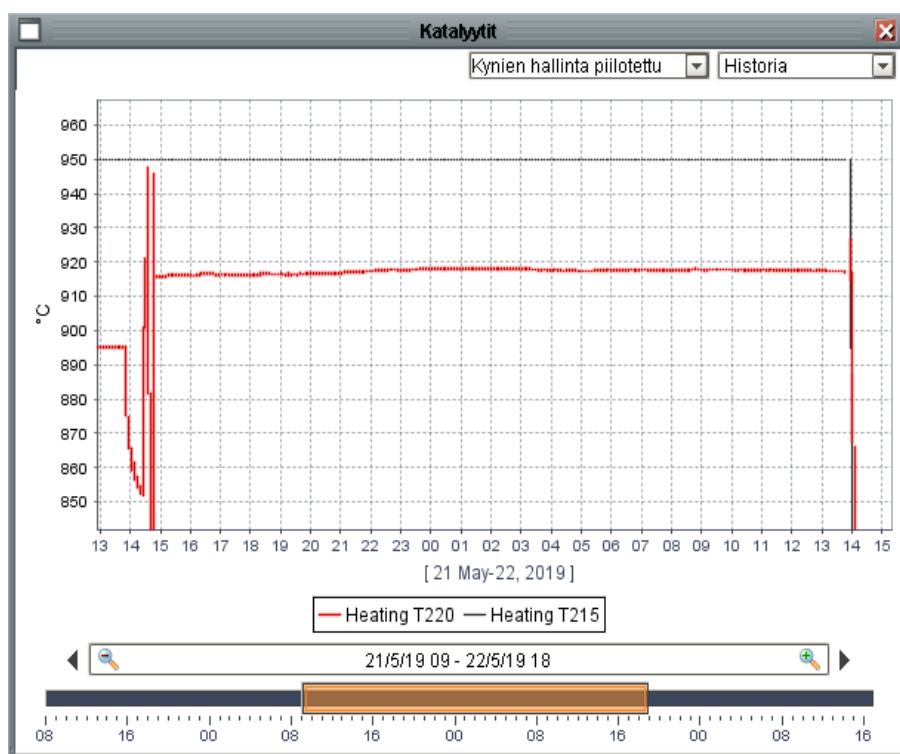
Kuva 17. Katalyytille muodostuneen hiilen massa suhteessa reformointiajon keston.

Reformointiajoissa vain ajoissa 6–10 taselaskentaa varten tarvittavat tilavuusvirtausarvot otettiin talteen. Tämän vuoksi vain ajolle 8 tehtiin taselaskenta polttokokeen tuloksen vertailukelpoisuuden tarkistamiseksi. Taselaskennan taulukko löytyy liitteestä 3.

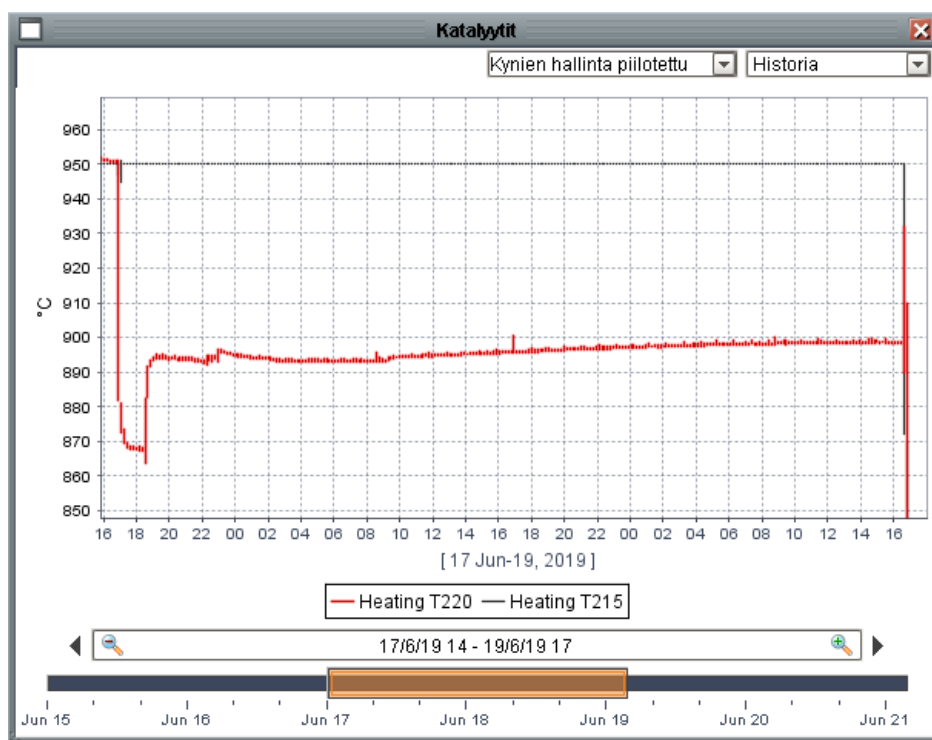
6.3 Lämpötila ja paine

Jokaisen reformointikokeen kehitystä seurattiin tutkimalla koeajon aikana katalyyttipetin lämpötilaa, jonka lisäksi seurattiin syöttö- ja ulostulolinjojen välisen paine-eron kehitystä. Höyryreformointireaktioiden hapettimiksi reaktoriin syötettiin vesihöyryä, minkä vuoksi mitattu lämpötila katalyytin pinnassa laski alle uunin asetuslämpötilan. Paine-eron oletettiin kasvavan ajon edetessä ja hiilen muodostuessa katalyytin pinnalle. Lämpötilakuvaajat löytyvät kuvista 18–23. Paine-erokuvaaja ajolle 1 löytyy kuvasta 26. Kaikkien reformointiajojen lämpötila- ja painekuvaajat löytyvät liitteistä 4 ja 5.

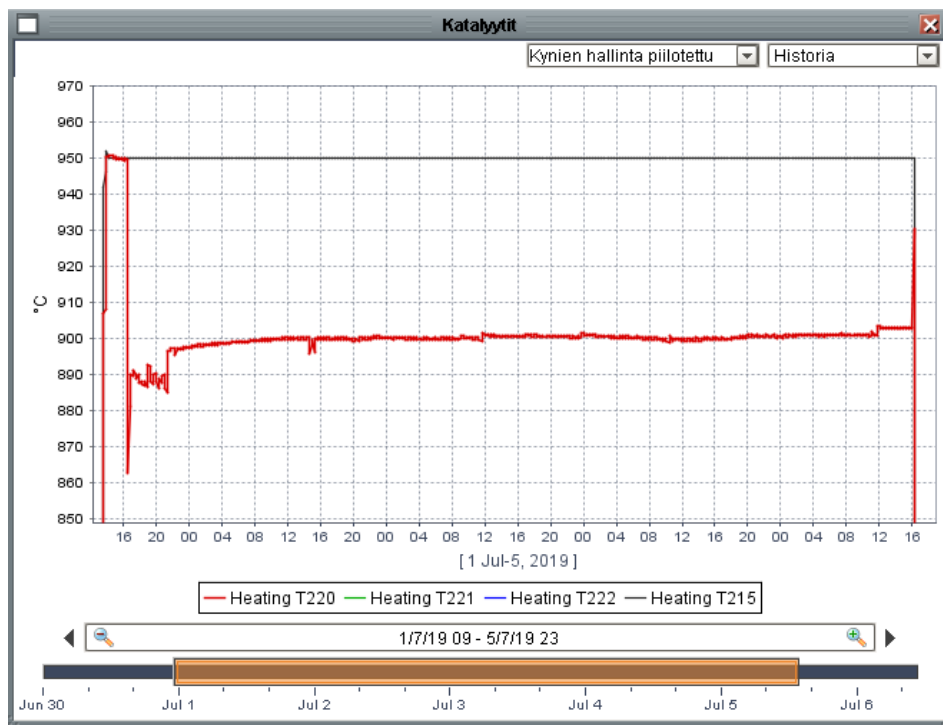
Nikkelikatalyytillä tehdyissä reformointiajoissa 1–8 havaittiin seuraavia lämpötilanmuutoksia. 24 tunnin mittaisten reformointiajojen 1 ja 2 aikana lämpötila ei muuttunut merkittävästi eli muutos oli vain 1–3 °C:n kasvu ajon aloittamisesta. 48 tunnin mittaisissa reformointiajoissa 3 ja 5 lämpötila nousi ja laski enimmillään 5 °C ajon aloituslämpötilasta. 96 tunnin mittaisessa reformointiajossa 4 lämpötilassa oli useita eri huippuja, mikä saattoi johtua sen epäonnistuneesta toteutuksesta. Toisessa 96 tunnin mittaisessa reformointiajossa, Ajossa 6, lämpötila nousi kokonaisuudessaan noin 5 °C. 144 tunnin mittaisissa reformointiajoissa 7 ja 8 lämpötila nousi enimmillään 5 °C. Kyseiset reformointiajot suoritettiin useassa eri osassa, minkä vuoksi lämpötilan kehitystä koko 144 tunnin ajalta ei voida luotettavasti arvioida.



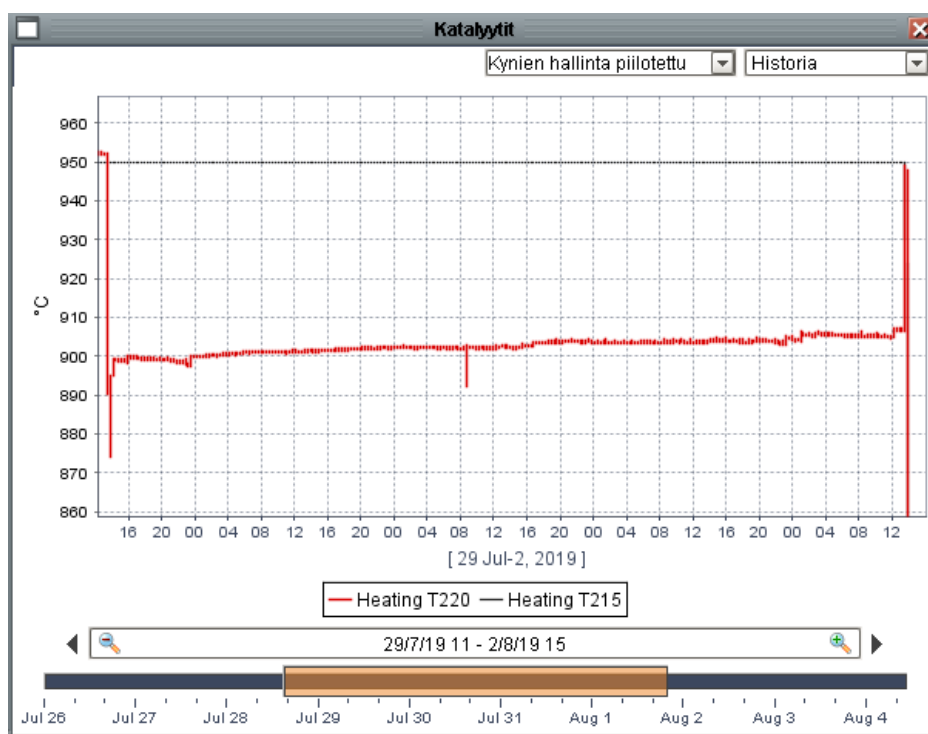
Kuva 18. Ajo 2 lämpötilamittaukset



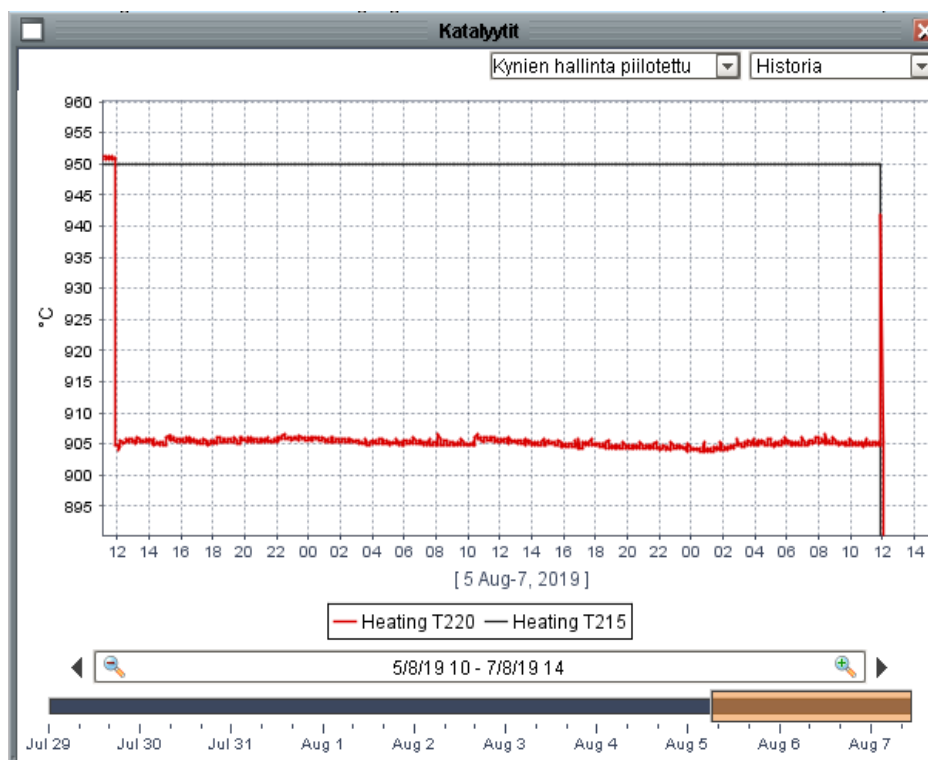
Kuva 19. Ajo 5 lämpötilamittaukset



Kuva 20. Ajo 6 lämpötilamittaukset

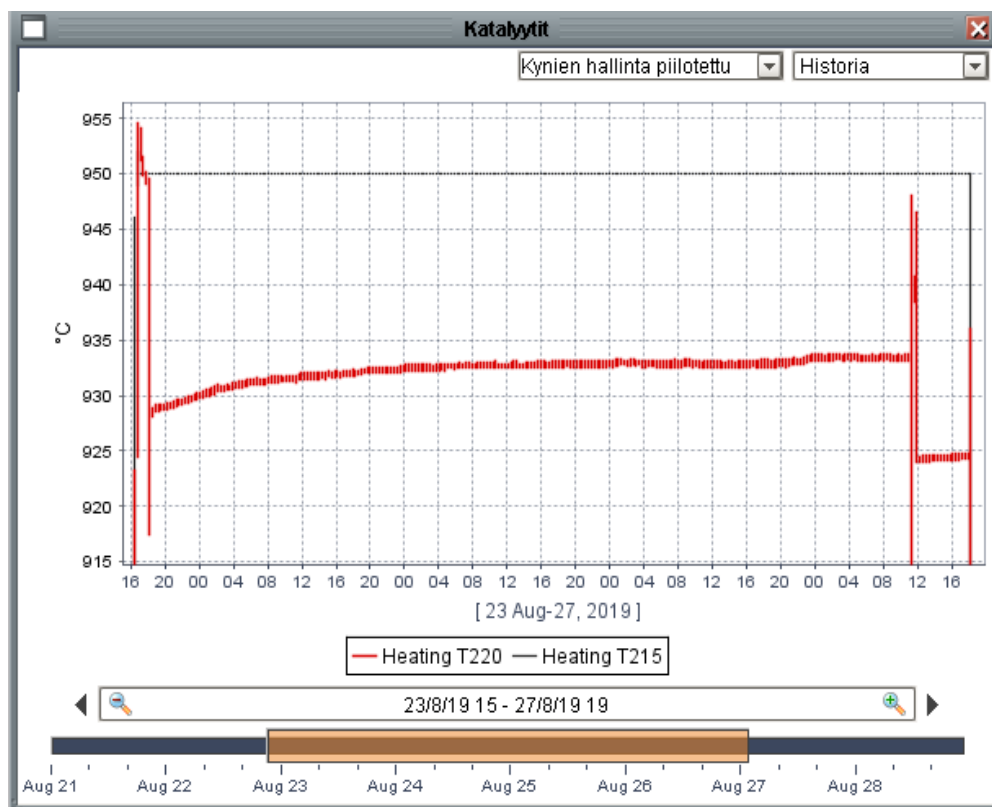


Kuva 21. Ajo 8 Osa 1 lämpötilamittaukset



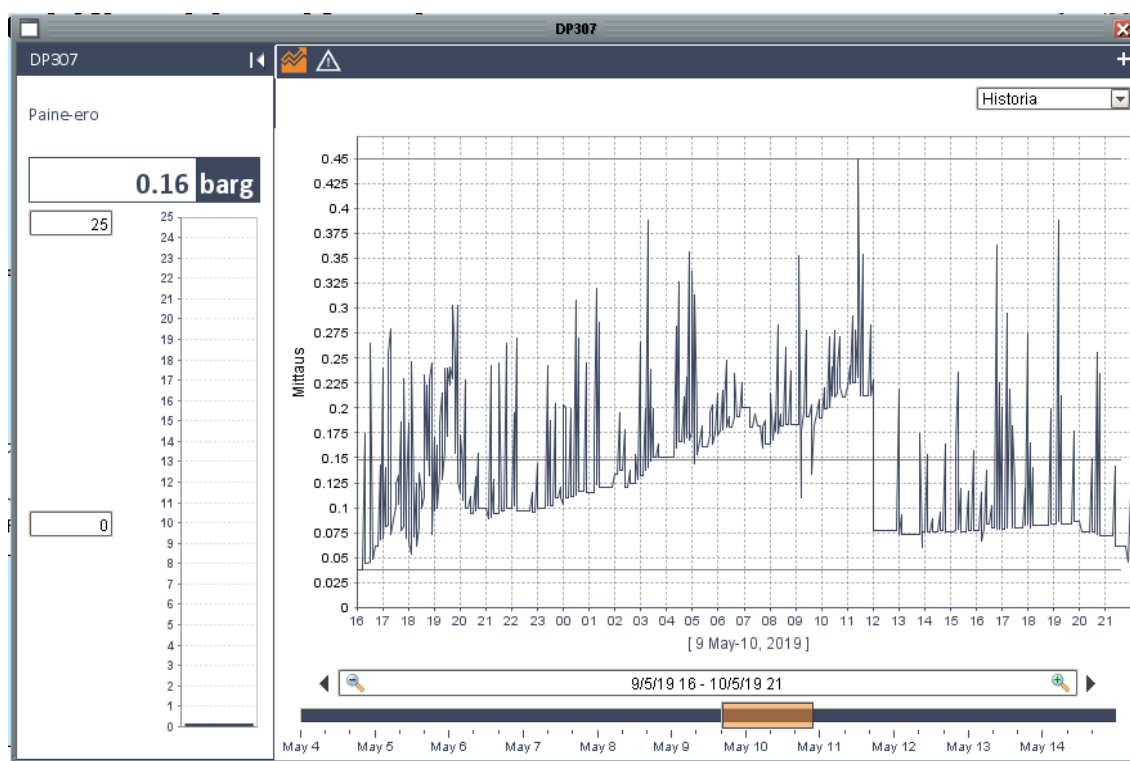
Kuva 22. Ajo 8 Osa 2 lämpötilamittaukset

Rhodiumkatalyytillä tehdyissä reformointiajoissa 9 ja 10 lämpötila nousi 5 °C aloituslämpötilasta.



Kuva 23. Ajo 10 lämpötilamittaukset

Koska reformointikokeiden aikana hiilen muodostuminen oli odotettavissa, syöttö- ja ulostulolinjan välisen paine-eron oletettiin kasvavan koeajon edetessä. Paine-eron muutokset eivät kuitenkaan käyttäytyneet oletetulla tavalla. Esimerkiksi kuvasta 24 havaitaan paine-eron laskeneen nikkelikatalyyttiajon 1 aikana. Tämä saattaa johtua katalyytin pinnan koksipeitteessä tapahtuvasta kehityksestä; kyseisten ajojen jälkeen katalyytin pintaa peittävässä koksissa havaittiin aukkoja, jotka jättivät katalyytin pinnan paljaaksi, jolloin höyryreformointireaktiot eivät estyneet. Tästä ilmiöstä kerrotaan tarkemmin Luvussa 6.4. Jalometallikatalyytillä tehdyissä reformointiajoissa 9 ja 10 paine-erossa tapahtui vain vähän muutosta reformointiajojen aikana. Ajon 9 molemmissa osissa paine-erossa tapahtui muutosta vain alussa. Ajossa 10 paine-erossa esiintyi huippuja vasta ajon jälkipuoliskolla.



Kuva 24. Ajon 1 syöttö- ja ulostulolinjojen paine-eron kehitys

6.4 Katalyytin muutokset

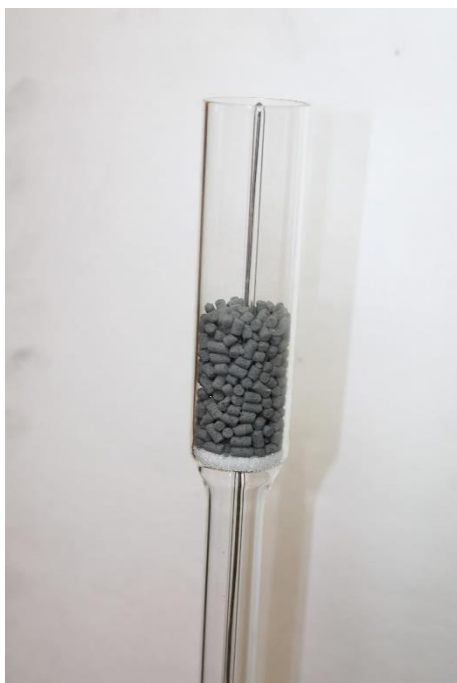
Reaktoriin lastattu katalyytti punnittiin ennen reformointiajoa ja polttokokeen jälkeen. Punnitustulokset löytyvät taulukosta 6. Tämän lisäksi katalyyttipeti ja reaktori valokuvattiin ennen ajoa, ajon jälkeen ja polttokokeen jälkeen katalyytin ja reaktorin ulkonäön muutosten seuraamiseksi.

Taulukko 6. Reformointikatalyyttien punnitustulokset ennen koeajoa ja koeajon jälkeen

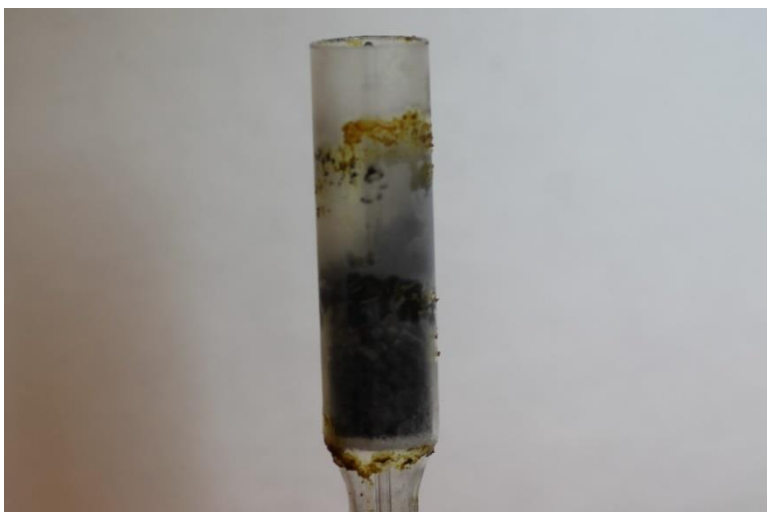
Ajo	Kesto, h	Katalyytti	Massa ennen ajoa, g	Massa polton jälkeen, g
1	24	Ni- α -Al ₂ O ₃	25,03	25,07
2	24	Ni- α -Al ₂ O ₃	25,10	24,93
3	48	Ni- α -Al ₂ O ₃	25,06	27,97
4	96	Ni- α -Al ₂ O ₃	25,01	24,95
5	48	Ni- α -Al ₂ O ₃	25,06	24,98
6	96	Ni- α -Al ₂ O ₃	24,87	24,97
7	144	Ni- α -Al ₂ O ₃	25,03	24,80
8	144	Ni- α -Al ₂ O ₃	25,02	24,96
9	144	(kaupallinen jalometalli)	22,78	RIKKI
10	96	(kaupallinen jalometalli)	24,10	23,61

Kuten Taulukosta 6 voidaan havaita, katalyytin massa oli ajon jälkeen korkeampi ajoissa 1, 3 ja 6 ja matalampi ajoissa 2, 4, 5, 7, 8 ja 10. Alhaisempi massa polton jälkeen johtuu mahdollisesti katalyyttimateriaalin palamisesta hiilen mukana reaktoreiden polttokokeissa. Korkeampi massa polton jälkeen voi johtua hiilen epätäydellisestä palamisesta polttokokeissa.

Ennen reformointiajoja nikkelikatalyytti oli väriltään tummanharmaata, minkä voi havaita kuvasta 25. Reformointiajojen 1, 2 ja 4 jälkeen nikkelikatalyytti oli kaksin peitossa ja reaktorin sisäseinämille muodostui ruskeata pihkamaista saostumaa, jota voidaan havaita kuvasta 26. Muissa nikkelikatalyytillä tehdyissä reformointiajoissa (ajot 3, 5–8) ”pihkaa” ei havaittu. Kuvassa 27 on nähtävissä kyseinen tapaus. ”Pihkan” muodostumisen syyksi epäiltiin reaktorin tiivisteinä käytettyä grafiittinauhaa. Luvussa 6.3 reformointikokeissa mitattujen paine-erolukemien äkillisen laskemisen syyksi epäiltiin koksipeitteen kuoriutuminen koeajojen aikana. Kyseinen ilmiö voidaan havaita kuvasta 28. Polttokokeiden jälkeen nikkelikatalyytti oli väriltään vihertävää, minkä voi havaita kuvasta 29.



Kuva 25. Reaktoriastia ja nikkelikatalyytti ennen ajoa 1. Nikkelikatalyytti oli tämän näköinen ennen jokaista nikkelikatalyytillä tehtyä reformointiajoa.



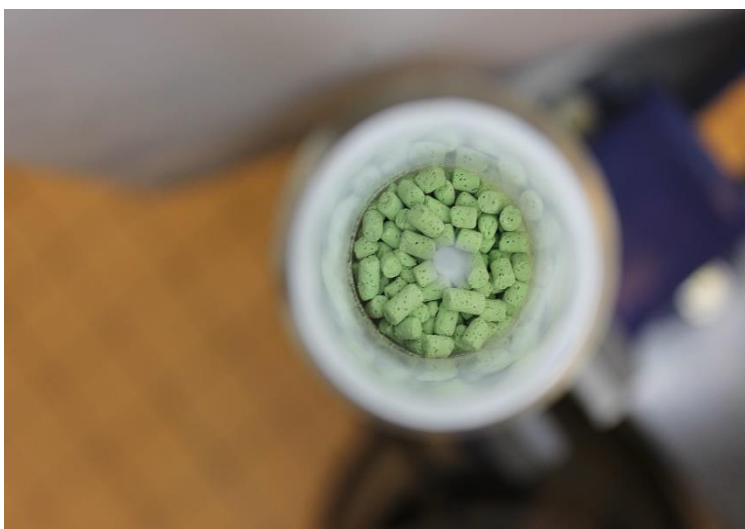
Kuva 26. Reaktoriastia ajon 1 jälkeen. Pihkamaista saostumaa havaittavissa.



Kuva 27. Reaktori ajon 3 jälkeen. Pihkamaista saostumaa ei ole havaittavissa.



Kuva 28. Katalyytin pinta ajon 3 jälkeen. Huomattavaa koksipeitteen kuoriutumista.



Kuva 29. Katalyytti ajon 3 polttokokeen jälkeen

Jalometallikatalyytillä tehdyissä ajoissa katalyytin väri oli ennen reformointiajoja valkoista ja vaaleanharmaata, kuten voidaan havaita kuvasta 30. Reformointiajojen jälkeen katalyytin väri jo ulkonäkö säilyivät muuttumattomana ja koksia muodostui silmämääräisesti huomattavaa määrä vain ajossa 9, minkä voi havaita kuvista 31 ja 32. Reaktoriastian ulkonäkö sen sijaan muuttui huomattavasti: reformointiajossa 9 reaktori oli huomattavasti hiiltynyt ja ajoissa 9 ja 10 reaktoriastia oli kärsinyt vaurioita. Ajon 9 polttokokeessa reaktoriastia särkyi, minkä vuoksi katalyyttiä ei punnittu kokeen jälkeen. Ajossa 10 katalyytti täytyi lastata uuteen reaktoriin, koska reaktoriastia oli katkennut reaktorista, minkä vuoksi sitä ei voitu käyttää polttokokeessa. Kuvista 33 ja 34 voidaan nähdä reaktorin kärsimät vauriot ajojen 9 ja 10 jälkeen. Kuvasta 35 voidaan nähdä reaktori ja katalyytti polttokokeen 9 jälkeen. Reaktorin ja katalyytin ulkonäkö polttokokeen 10 jälkeen voidaan havaita kuvasta 36.



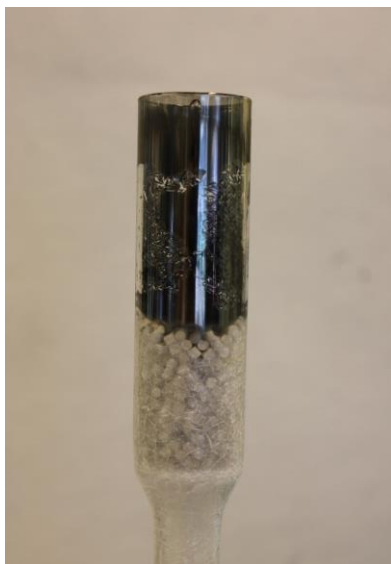
Kuva 30. Reaktori ja rhodiumkatalyytti ennen Ajoa 9. Toisessa rhodiumkatalyyttiajossa, ajossa 10, reaktori ja katalyytti olivat saman näköisiä.



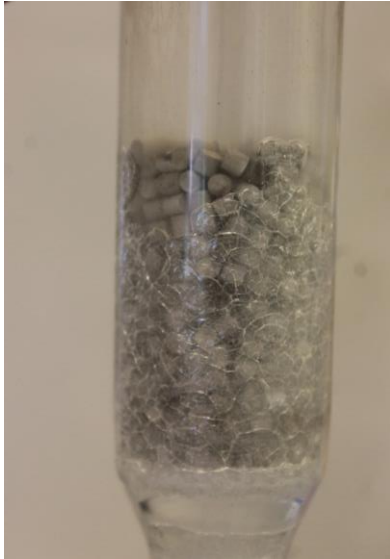
Kuva 31. Katalyytti ajon 9 jälkeen



Kuva 32. Katalyytti ajon 10 jälkeen



Kuva 33. Reaktori ajon 9 jälkeen. Reaktorin seinämät hiiltiväät nestesyötön jatkuessa varsinaisen ajon jälkeen.



Kuva 34. Reaktori ajon 10 jälkeen. Reaktori kärsi vaurioita katalyyttipetin kohdalla.



Kuva 35. Katalyytti ja reaktori ajon 9 polttokokeen jälkeen.



Kuva 36. Katalyytti ja reaktori ajon 10 polttokokeen jälkeen. Katalyyttipeti oli lastattu uuteen reaktoriin.

6.5 Ongelmia kokeellisessa osiossa

Reformointikokeista koeajon 4 toteutus epäonnistui. Tämä on saattanut johtua ohituslinjan venttiilin jäämisestä auki reformointiajon ajaksi, minkä vuoksi paine-eron kehitys syöttö- ja ulostulolinjojen välillä oli epätavallinen verrattuna muihin nikkelikatalyytillä suoritettuihin reformointiajoihin.

Rhodiumpohjaisella jalometallikatalyytillä suoritetuissa ajoissa ongelmana oli katalyyttimateriaalin aiheuttama reaktoriastian vaurioituminen. Kuten kuvista 35 ja 36 voidaan nähdä, reaktori särkyi katalyyttipetin kohdalta.

Kokeellisen osuuden suorituksen aikana huomattiin tolueenin syötön perustuneen virheelliseen laskelmaan, joka johtui väärän tiheysarvon käyttämisestä tolueenille. Tämän vuoksi jouduttiin tekemään erillisiä laskelmia virheen korjaamiseksi reformointiajojen suorittamisen jälkeen.

Taselaskennan yhteydessä havaittiin, että eteeniä oli syötetty väärä määrä reformointiajoissa. Massavirtasäätimen asetusarvo oli valittu virheellisen tiedon pohjalta. Tämä vaikutti osaltaan metaanin määrään kaasusyötössä.

Ensimmäisen viiden reformointiajon yhteydessä unohdettiin kirjoittaa muistiin kuivan kaasun tilavuusvirtausarvot. Koska oletettiin, että virtausarvot voisi kerätä valvomodasta, virtausmittarin lukemia ei kirjoitettu muistiin.

7 Yhteenveto

Työn tavoitteena oli selvittää, kuinka paljon hiiltä muodostuu kaasutuskaasun höyryreformoinnissa käytetyn katalyytin ja reformoinnin keston suhteen. Tämän selvittämiseksi tehtiin reformointikokeita PPFR -laitteistolla VTT:n toimitiloissa Otaniemessä. Katalyyteinä käytettiin α -aluminalla tuettua nikkeliä ja kaupallista rhodium-katalyyttiä. Nikkelikatalyytillä suoritettiin kaksi reformointikoetta jokaisella ajon kestolla: 24, 48, 96 ja 144 tunnin mittaisina. Rhodium-katalyytillä reformointikokeita tehtiin kaksi: yksi 96 tunnin mittainen ja yksi 144 tunnin mittainen.

Kaikki reformointikokeet tehtiin kevään ja kesän aikana, mutta niiden suorittamisessa esiintyi ongelmia ja virheitä. Alun perin määritetty asetus tervan massavirtaussäätimelle laitteistossa pohjautui tolueenille annettuun virheelliseen tiheystietoon, minkä vuoksi tolueenin pitoisuuslukemat täytyi korjata. Ensimmäisistä koeajoista unohdettiin ottaa talteen tilavuusvirtausmittausten lukemat, koska tietojen oletettiin virheellisesti löytyvän valvomodatasta. Tästä syystä hiilitaseen laskenta tehtiin ainoastaan ajosta 8. Molemmissa 24 tunnin reformointiajoissa, ajoissa 1 ja 2, ei löydetty selvää syytä poikkeuksen alhaisille metaanin konversioille, minkä vuoksi kyseisten koeajojen tulokset ovat kyseenalaisia.

Kokeiden toteutuksen ongelmista huolimatta projektissa onnistuttiin havaitsemaan merkittäviä ilmiöitä hiilen muodostumisesta höyryreformoinnissa. Nikkelikatalyytin havaittiin olevan rhodiumkatalyyttiä tehokkaampi tervan reformoinnissa lyhyemmästä käyttöiästään huolimatta. Rhodiumkatalyytillä on kuitenkin nikkelikatalyyttiä parempi käyttöikä vähäisemmän hiilen muodostumisen ansiosta, mutta se on nikkelikatalyyttiä heikompi tervan reformoinnissa. Paine-eron kehitys nikkelikatalyytillä suoritetuissa reformointiajoissa vaihteli eri kokeiden välillä. Katalyytin pinnassa mitattu lämpötila ei muuttunut merkittävästi reformointiajojen aikana.

Tutkituista katalyyteistä nikkelikatalyytin havaittiin olevan ylivoimainen tervayhdisteiden reformoinnissa. Ongelmana nikkelikatalyytissä on kuitenkin sen lyhyt käyttöikä, minkä vuoksi sen suorituskyky heikkenee mitä kauemmin sitä käyttää reformointiprosessissa. Jatkotutkimuksissa tämän ongelman korjaamiseen voisi keskittyä tutkimalla nikkelille muiden kantajamateriaalien ja lisäaineiden käyttöä hiilen muodostumisen ehkäisemiseksi. Vaihtoehtoisesti jatkotutkimuksissa rhodiumkatalyytin reformointitehokkuuden voisi tutkia käyttämällä erilaisia kantajamateriaaleja ja lisäaineita.

Lähteet

- 1 COMSYN: Frontpage. Verkkoaineisto. COMSYN. <<https://www.comsynproject.eu/>>. Luettu 26.6.2019.
- 2 COMSYN: Project. Verkkoaineisto. COMSYN. <<https://www.comsynproject.eu/project/>>. Luettu 26.6.2019.
- 3 COMSYN: Technology. Verkkoaineisto. COMSYN. <<https://www.comsynproject.eu/technology/>>. Luettu 26.6.2019.
- 4 Brown, Robert C. & Woolcock, Patric J. 2013. A review of cleaning technologies for biomass-derived syngas. *Biomass and Bioenergy*. Vol. 52, s. 54–84. Elsevier Ltd.
- 5 Asadullah, Mohammad. 2014. Biomass gasification gas cleaning for downstream applications: A comparative critical review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. Vol. 40, s. 118–132. Elsevier Ltd.
- 6 Cavattoni, Tullio & Garbarino, Gabriella. 2017. Catalytic abatement of biomass tar: a technological perspective of Ni-based catalysts. *Rendiconti Lincei*. Vol. 28, Supplement 1, s. 69–85. Springer International Publishing.
- 7 Christiansen, Lars J. & Rostrup-Nielsen, Jens. 2011. *Concepts in Syngas Manufacture*. London: Imperial College Press.
- 8 Liu, Ke; Subramani, Velu; Sharma, Pradeepkumar & Zhang, Lingzhi. 2010. *Catalytic Steam reforming Technology for the Production of Hydrogen and Syngas*. Teoksessa Liu, Ke; Song, Chunshan & Subramani, Velu (toim.). *Hydrogen and Syngas Production and Purification Technologies*. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc.
- 9 Du, C.; Zhao, X.; Liu, D.; Lin, C. S. K.; Wilson, K.; Luque, R. & Clark, J. 2016. Introduction: An overview of biofuels and production technologies. Teoksessa Clark, James; Ki Lin, Carol; Luque, Rafael & Wilson, Karen (toim.). *Handbook of biofuels production*, 2nd edition. Woodhead Publishing.
- 10 Cottoni, L. & Morone, P. 2016. Biofuels: Technology, economics, and policy issues. Teoksessa Clark, James; Ki Lin, Carol; Luque, Rafael & Wilson, Karen (toim.). *Handbook of biofuels production*, 2nd edition. Woodhead Publishing.
- 11 Anthony, Edward J.; Fennell, Paul S.; Shah, Nilay; Sikarwar, Vineet Singh & Zhao, Ming. 2017. Progress in biofuel production from gasification. *Progress in Energy and Combustion Science*. Vol. 61, s. 189–248. Elsevier Ltd.

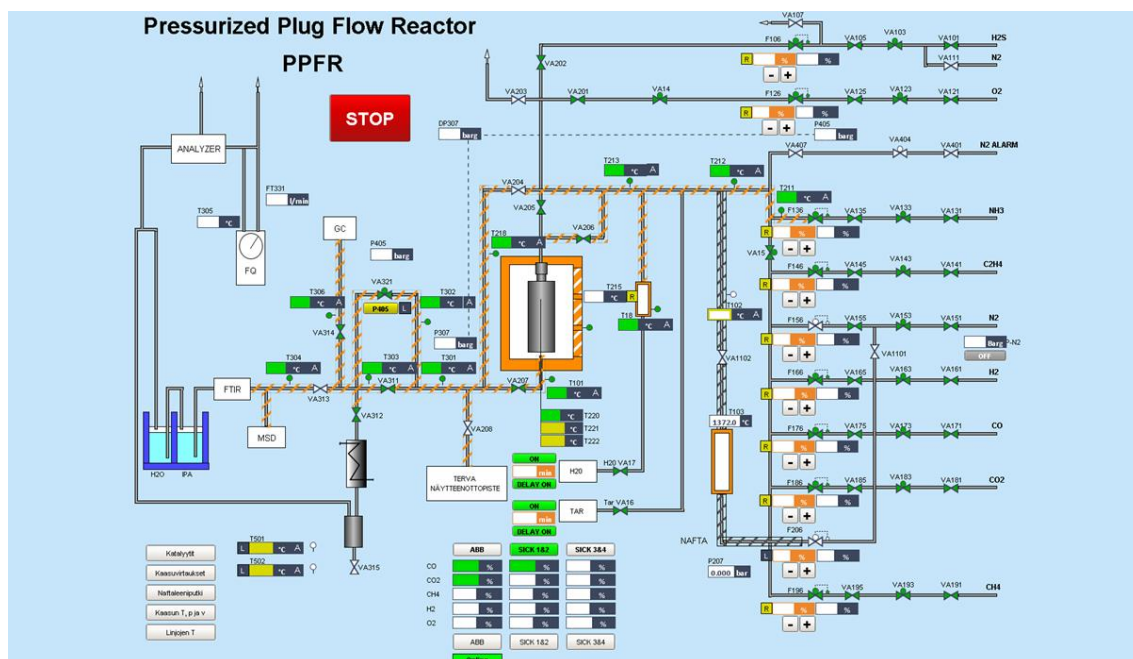
- 12 Luque, R. & Speight, J. G. 2014. Gasification and synthetic liquid fuel production: an overview. Teoksessa Luque, Rafael & Speigh, James G. (toim.). Gasification for Synthetic Fuel Production. Woodhead Publishing.
- 13 Bermudez, J. M. & Fidalgo, D. 2016. Production of bio-syngas and bio-hydrogen via gasification. Teoksessa Clark, James; Ki Lin, Carol; Luque, Rafael & Wilson, Karen (toim.). Handbook of biofuels production, 2nd edition. Woodhead Publishing.
- 14 Speight, J. G. 2014. Types of gasifiers for synthetic liquid fuel production: design and technology. Teoksessa Luque, Rafael & Speigh, James G. (toim.). Gasification for Synthetic Fuel Production. Woodhead Publishing.
- 15 Bhaskar, T.; Bhavya, B. & Singh, R. 2014. Preparation of feedstocks for gasification for synthetic fuel production. Teoksessa Luque, Rafael & Speigh, James G. (toim.). Gasification for Synthetic Fuel Production. Woodhead Publishing.
- 16 Kihlman, Johanna & Simell, Pekka. 2018. Compact Gasification and Synthesis process for Transport Fuels. EUBCE 2018, Kööpenhamina. Diaesitys.
- 17 Abudula, Abuliti; Guan, Guoqing; Hao, Xiaogang & Kaewpanha, Malinee. 2015. Catalytic Steam Reforming of biomass tar: Prospects and challenges. Renewable and Sustainable Energy Reviews. Vol. 58, s. 450–461. Elsevier Ltd.
- 18 Heracleous, E. & Lappas, A. 2016 Production of biofuels via Fischer-Tropsch synthesis: Biomass-to-liquids. Teoksessa Clark, James; Ki Lin, Carol; Luque, Rafael & Wilson, Karen (toim.). Handbook of biofuels production, 2nd edition. Woodhead Publishing.
- 19 Chen, H. & Yang, H. 2014. Biomass gasification for synthetic liquid fuel production. Teoksessa Luque, Rafael & Speigh, James G. (toim.). Gasification for Synthetic Fuel Production. Woodhead Publishing.
- 20 Basu, Prabir. 2013. Biomass Gasification, Pyrolysis and Torrefaction: Practical Design and Theory, Second Edition. Academic Press.
- 21 Kelleher, Brian; Ross, Julian R. H. & Sutton, David. 2001. Review of literature on catalysts for biomass gasification. Fuel Processing Technology. Vol. 73, Issue 3, s. 155–173. Elsevier Ltd.
- 22 Bereketidou, O. A. & Goula, M. A. 2012. Biogas reforming for syngas production over nickel supported on ceria-alumina catalysts. Catalysis Today. Vol. 195, Issue 1, s. 93–100. Elsevier Ltd.

- 23 Bitsch-Larsen, Anders; Deluga, Gregg D.; Liu, Ke; Schmidt, Lanny D. & Zhang, Lingzhi. 2010. Catalytic Partial Oxidation and Autothermal Reforming. Teoksessa Liu, Ke; Song, Chunshan & Subramani, Velu (toim.). Hydrogen and Syngas Production and Purification Technologies. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc.
- 24 Kihlman, Johanna; Kaisalo, Noora; Lehtonen, Juha; Simell, Pekka & Sucipto, Juli. 2015. Carbon formation in catalytic steam reforming of natural gas with SOFC anode off-gas. *International Journal of Hydrogen Energy*. Vol. 40, Issue 3, s. 1548–1558. Elsevier Ltd.
- 25 Kaisalo, Noora; Lehtonen, Juha & Simell, Pekka. 2016. Benzene steam reforming kinetics in biomass gasification gas cleaning. *Fuel*. Vol. 182, s. 696–703. Elsevier Ltd.
- 26 Speight, J. G. 2014. Synthetic liquid fuel production from gasification. Teoksessa Luque, Rafael & Speigh, James G. (toim.). Gasification for Synthetic Fuel Production. Woodhead Publishing.
- 27 Hepola, Jouko. 2000. Sulfur transformations in catalytic hot-gas cleaning of gasification gas. Väitöskirja. Espoo: Technical Research Centre of Finland.
- 28 Beenackers, A. A. C. M. & Maniatis, K. 2000. Tar Protocols. IEA Bioenergy Gasification Task. Biomass and Bioenergy. Vol. 18, s. 1–4. Elsevier Ltd.
- 29 Li, Chunshan & Suzuki, Kenzi. 2009. Tar property, analysis, reforming mechanism and model for biomass gasification – An overview. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. Vol. 13, Issue 3, s. 594–604. Elsevier Ltd.
- 30 Abatzoglou, N.; Evans, R. J. & Milne, T. A. 1998. Biomass gasifier “tars”: Their Nature, Formation, and Conversion. Golden, Colorado: National Renewable energy laboratory.
- 31 Fierro, J. L. G.; González-Carballo, J. M.; Herranz, T.; Ojeda, M. & Pérez-Alonso, F. J. 2009. Fischer-Tropsch synthesis with Fe-based catalysts. Teoksessa Bencik, Izsak & Kurucz, Adorjan (toim). Syngas: Production Methods, Post Treatment and Economics. New York: Nova Science Publishers, Inc.
- 32 Kaisalo, Noora & Kihlman, Johanna. 2018. Whisker carbon formation in catalytic steam reforming of biomass gasification gas. *Applied Catalysis A, General*. Vol. 564, s. 133–141. Elsevier Ltd.
- 33 Kaisalo, Noora. 2017. Tar reforming in biomass gasification gas cleaning. Väitöskirja. Aalto University, School of Chemical Engineering.

- 34 PPFR, Pressured Plug Flow Reactor: Käyttöohje. 2019. Yrityksen sisäinen dokumentti. VTT Oy.
- 35 Kurkela, Esa & Kurkela, Minna (toim.). Advanced Biomass Gasification for High-Efficiency Power: Publishable Final Activity Report of BiGPower Project. Helsinki: VTT OY.
- 36 EP 11179907.8. 2013. Method of reforming gasification gas. Neste Oil Oyj, Espoo, Finland. (Eilos, Isto; Simell, Pekka & Hiltunen, Ilkka.) 13/598,299, 29.8.2012. Julk. 7.3.2013.
- 37 FI 20060346. 2007. Multiple stage method of reforming a gas containing tarry impurities employing a zirconium-base catalyst. Teknologian Tutkimuskeskus VTT, Espoo, Finland. (Simell, Pekka & Kurkela, Esa.) WO2007/116121, 10.4.2007. Julk. 18.10.2007.
- 38 Hannula, Ilkka; Kaisalo, Noora; Kihlman, Johanna & Simell, Pekka. 2015. Reforming solutions for biomass-derived gasification gas – Experimental results and concept assessment. *Fuel*. Vol. 147, s. 208–220. Elsevier Ltd.
- 39 Byambajav, Enkhsaruul; Donald, Jaclyn; Ohtsuka, Yasuo & Xu, Chunbao (Charles). 2010. Recent advances in catalysts for hot-gas removal of tar and NH₃ from biomass gasification. *Fuel*. Vol. 89, Issue 8, s. 1784–1795. Elsevier Ltd.
- 40 Abu El Rub, Z.; Bramer, E. A. & Brem, G. 2004. Review of catalysts for tar elimination in biomass gasification processes. *Ind. Eng. Chem. Res.* Vol. 43, Issue 22, s. 6911–6919. ACS Publications.
- 41 Han, Jun & Kim, Heejoon. 2008. The reduction and control technology of tar during biomass gasification/pyrolysis: An overview. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. Vol. 12, Issue 2, s. 397–416. Elsevier Ltd.
- 42 Anis, Samsudin & Zainal, Z.A. 2011. Tar reduction in biomass producer gas via mechanical, catalytic and thermal methods: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. Vol. 15, Issue 5, s. 2355–2377. Elsevier Ltd.
- 43 Margini-Bair, Kimberley A.; Jablonski, Whitney S. & Yung, Matthew M. 2009. Review of catalytic conditioning of biomass-derived syngas. *Energy & Fuels*. Vol. 23, Issue 4, s. 1874–1887. ACS Publications.
- 44 Ashizawa, Masami; Kajitani, Shiro & Oki, Yuso. Zhang, Yan. 2010. Tar destruction and coke formation during rapid pyrolysis and gasification of biomass in a drop-tube furnace. *Fuel*. Vol. 89, Issue 2, s. 302–309. Elsevier Ltd.

- 45 Krause, Outi; Niemelä, Marita Veringa; Reinikainen, Matti; Rönkkönen, Hanne & Simell, Pekka. 2010. Catalytic clean-up of Gasification gas with precious metal catalysts - A novel catalytic reformer development. *Fuel*. Vol. 89, Issue 11, s. 3272–3277. Elsevier Ltd.

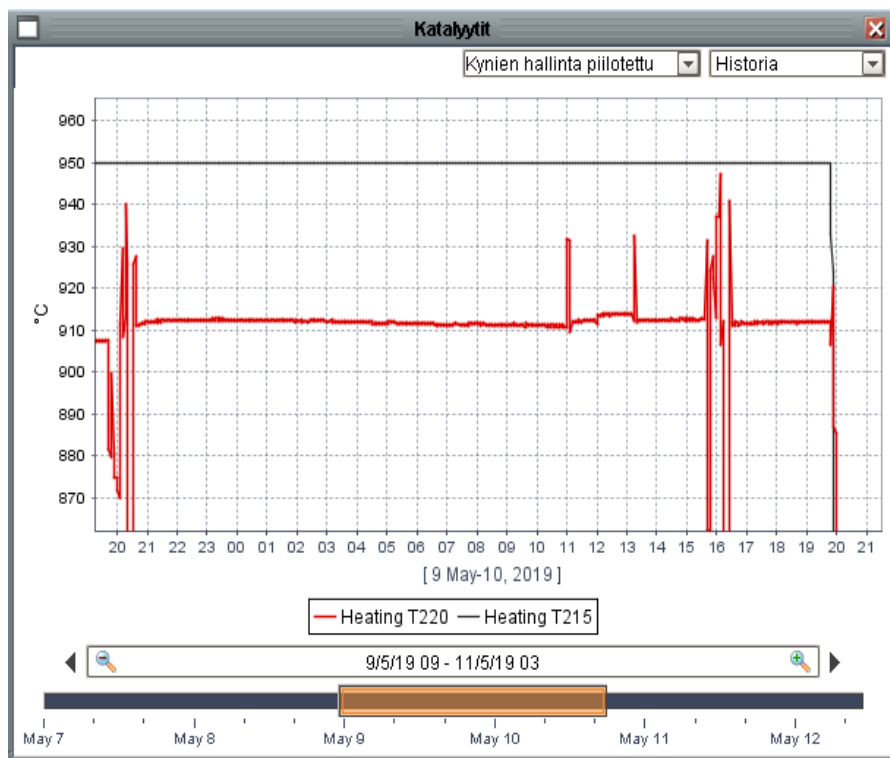
PPFR-laitteiston ohjaamokaavio



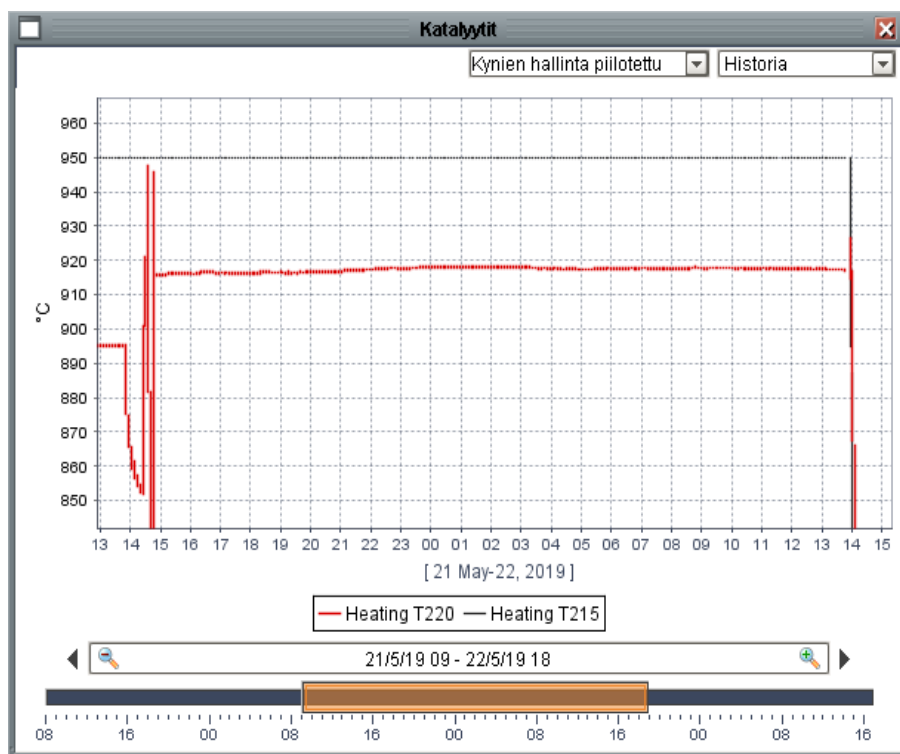
Ajo 8:n taselaskennan taulukko

CAT-TASELASKENTA															
KOE / TASE:		8	29.7. - 7.8.2019												
SYÖTTÖ						ULOSTULO						SAANTO			
mitatut arvot:			lasketut arvot:			mitatut arvot:			lasketut arvot:			ulos/sisään			
	kuiva-%	g/m3n	g/mol	koste-%	mmol/s	mg/s		kuiva-%	g/m3n	koste-%	mmol/s	mg/s	mol/mol re	mol re	mol reag/mol O2
CO	11,6		28,010	6,9009	0,1063	2,9771	CO	22,1423		16,2000	0,2911	8,1529	2,74	-26,754	-5,8856
CO2	29,5		44,010	17,5957	0,2710	11,9270	CO2	21,4850		15,7191	0,2824	12,4297	1,04	-1,654	-0,3639
H2	37,2		2,016	22,1502	0,3412	0,6878	H2	48,4485		35,4465	0,6369	1,2839	1,87	-42,816	-9,4191
CH4	8,3		16,043	4,9764	0,0766	1,2296	CH4	2,6157		1,9137	0,0344	0,5516	0,45	6,119	1,3461
C2H2	0,0000		26,038	0,0000	0,0000	0,0000	C2H2	0,0000		0,0000	0,0000	0,0000	#DIV/0!	0,000	
C2H4	2,4000		28,054	1,4307	0,0220	0,6182	C2H4	0,0034		0,0025	0,0000	0,0013	0,00	3,184	
C2H6	0,0000		30,070	0,0000	0,0000	0,0000	C2H6	0,0079		0,0058	0,0001	0,0031	#DIV/0!	-0,015	
C3+	0,0000		44,097	0,0000	0,0000	0,0000	C3+	0,0000		0,0000	0,0000	0,0000	#DIV/0!	0,000	
H2S	0,0000		34,080	0,0000	0,0000	0,0000	H2S	0,0000		0,0000	0,0000	0,0000	#DIV/0!	0,000	
COS	0,0000		60,070	0,0000	0,0000	0,0000	COS	0,0000		0,0000	0,0000	0,0000	#DIV/0!	0,000	
NH3	0,0000		17,031	0,0000	0,0000	0,0000	NH3	0,0000		0,0000	0,0000	0,0000	#DIV/0!	0,000	
O2	3,4195		15,999	2,0385	0,0314	0,5023	O2	0,0495		0,0362	0,0007	0,0104			
N2 (erot.)	7,5839		28,013	4,5210	0,0696	1,9506	N2 (erot.)	5,29713		3,8756	0,0696	1,9506	1,00	0,000	
H2O		538,8	18,015	39,9379	0,6151	11,0813	H2O		295	26,8366	0,4822	8,6865	0,78	19,247	4,2341
tol.		30,98	92,140	0,4487	0,0069	0,6367	bents.		0,01	0,0002	0,0000	0,0003	0,00	0,0069	
HILLI			12,011				HILLI				0,0000				
YHT.	100			100,00	1,54	31,61	YHT.	100,049		100,04	1,80	33,07	1,17		
virt. (l/min)	1,23			2,07			virt. (l/min)	1,60		2,18					
M (g/mol)	21,12			20,20				18,54		18,40					
TERVAN ALKUAINEKOOSTUMUS, p-%															
	C	H	N	O	S	YHT.	M (g/mol)								
syötössä	91,60	8,4000	0,0000	0,0000	0,0000	100,00	92,1400								
ulostulossa	92,26	7,7431	0,0000	0,0000	0,0000	100,00	78,0000								
AINEVIRRAT mg/s															
SYÖTTÖ															
KAASU	C	H	N	O	S	YHT.									
	5,98158	2,32558	1,95063	20,7162	0	30,974									
TOLU	0,58326	0,05349	0	0	0	0,63674									
YHT.	6,56484	2,37907	1,95063	20,7162	0	31,6107									
ULOSTULO															
KUKA	C	H	N	O	S	YHT.									
	7,30486	1,4233	1,95066	13,7048	0	24,3836									
VESI		0,97202		7,7146		8,68662									
TERVA	0,00027	2,3E-05	0	0	0	0,00029									
HILLI	0					0									
YHT.	7,30513	2,39534	1,95066	21,4194	0	33,0705									
ULOS/SISÄÄN	1,1128	1,0068	1	1,0339	#DIV/0!	1,0462									
KONVERSIOT (molaariset)															
terva		99,9454													
NH3		#DIV/0!													
Tasapainovakioiden arvot															
wgs		sisään	1,41414												
		ulos	1,28161												
metanaatio		sisään	0,0027												
		ulos	7,1E-05												
NH3		sisään	0,0	°E-10											
		ulos	0,0	°E-10											
Boudouard		sisään	2,70649												
		ulos	16,6957												

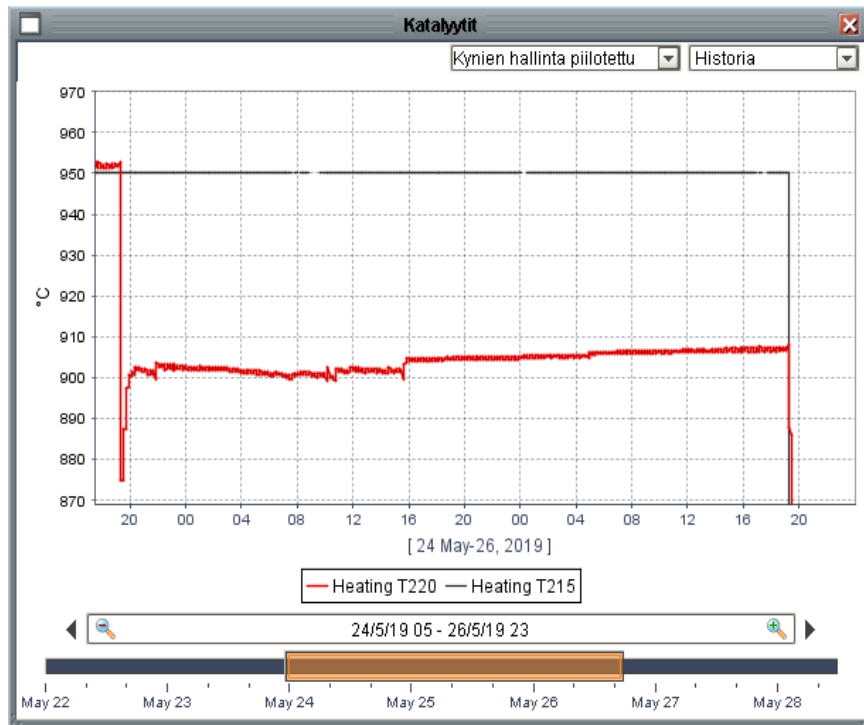
Reformointiajojen lämpötilamittaukset



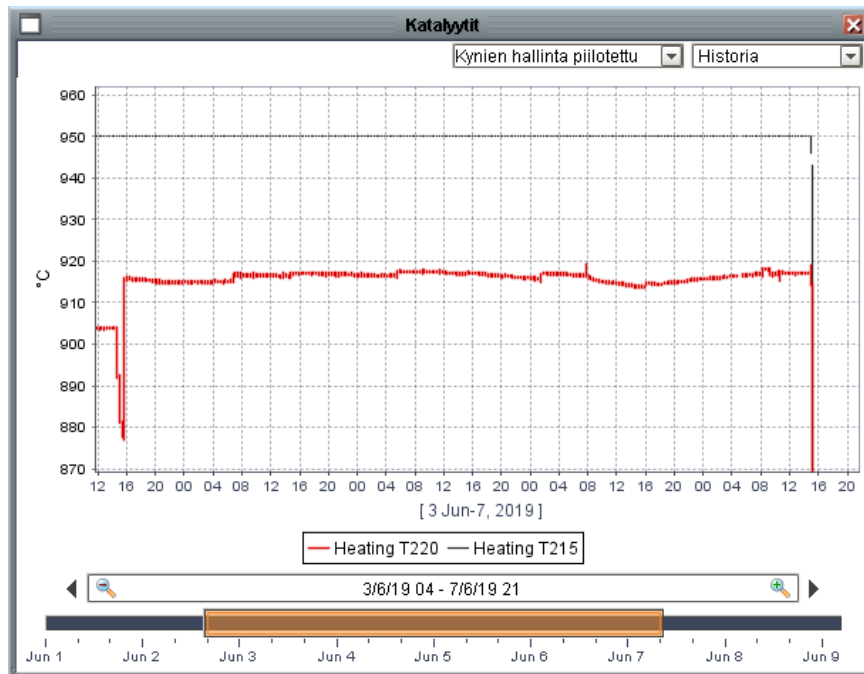
Ajo 1



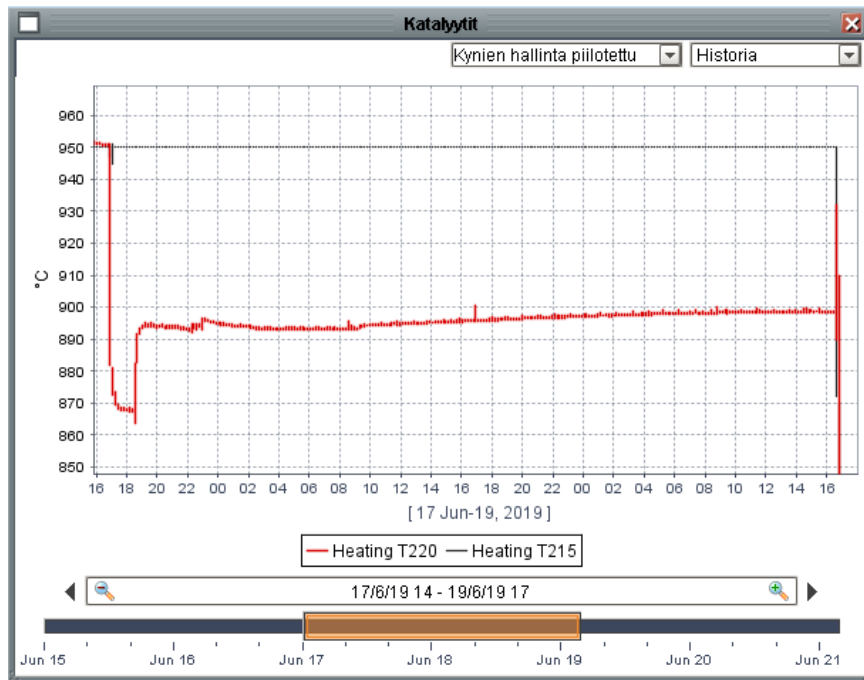
Ajo 2



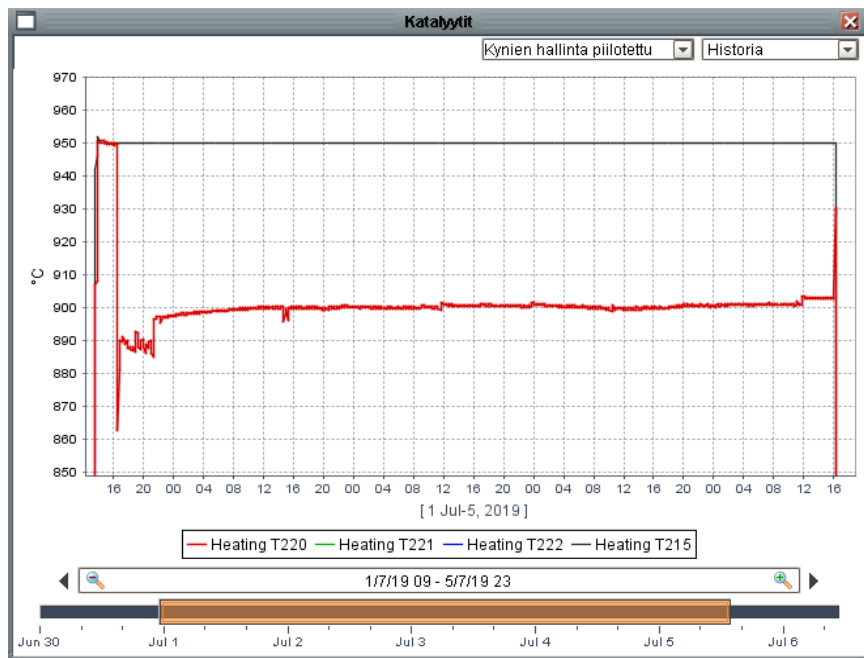
Ajo 3



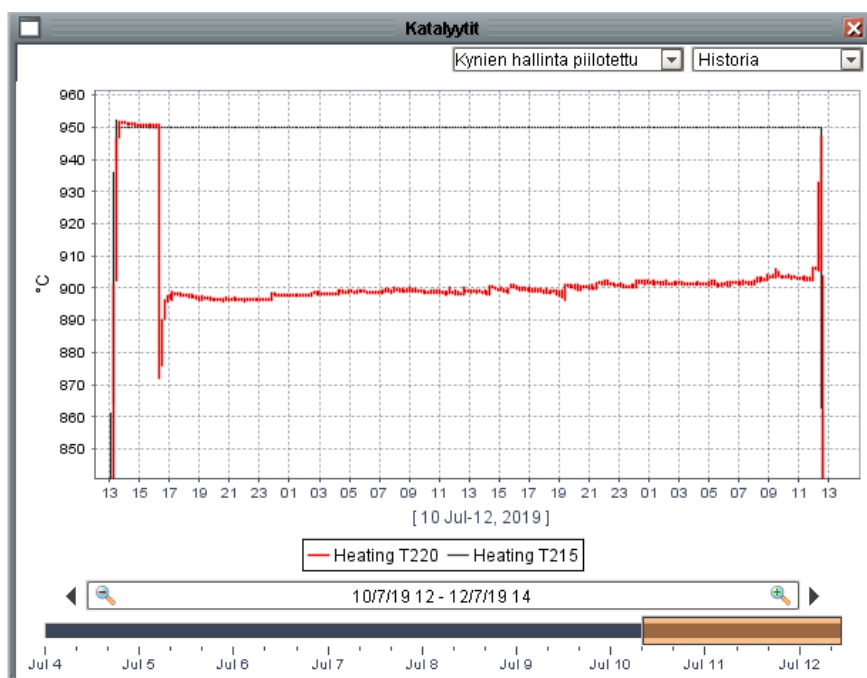
Ajo 4



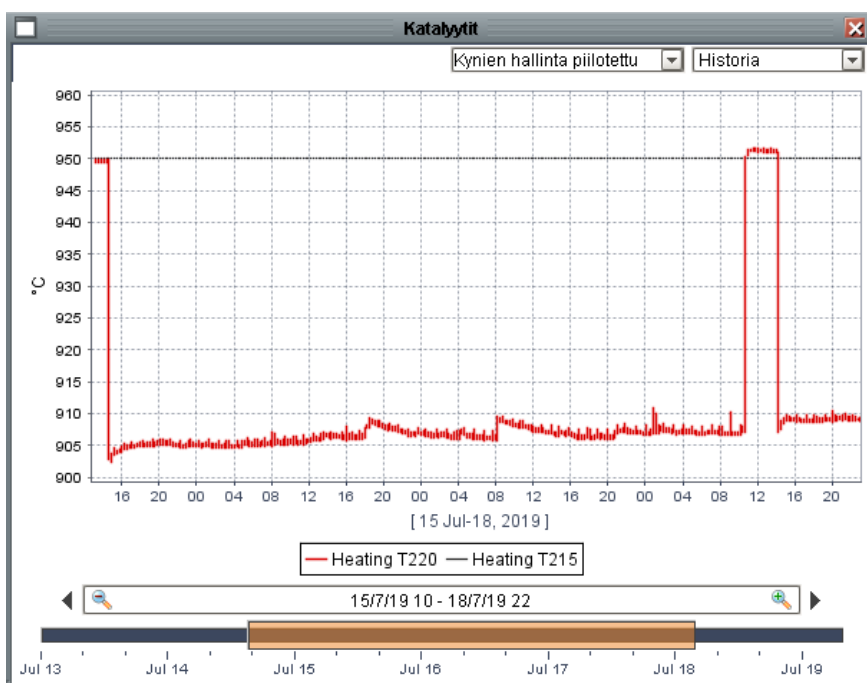
Ajo 5



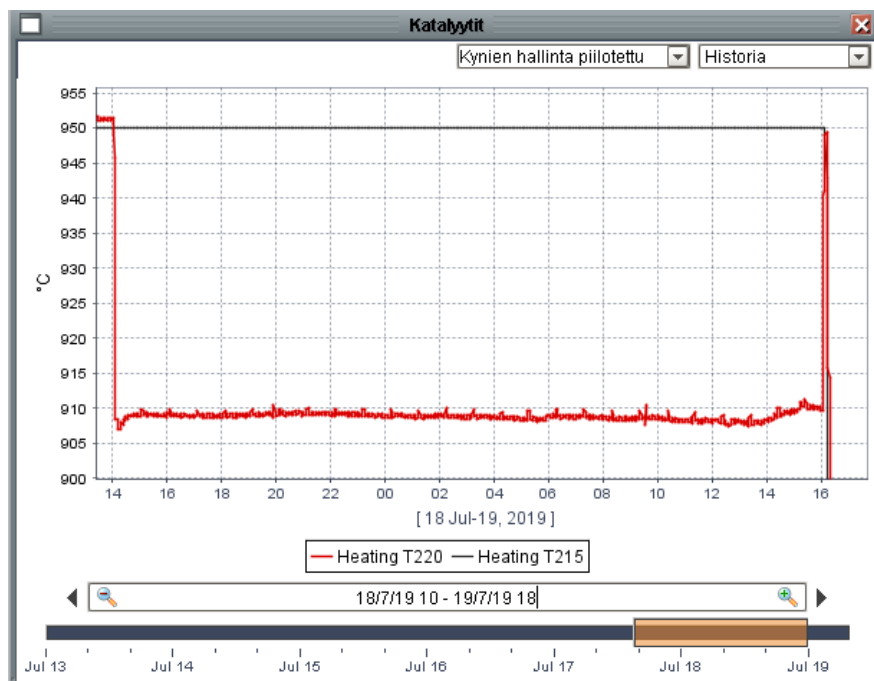
Ajo 6



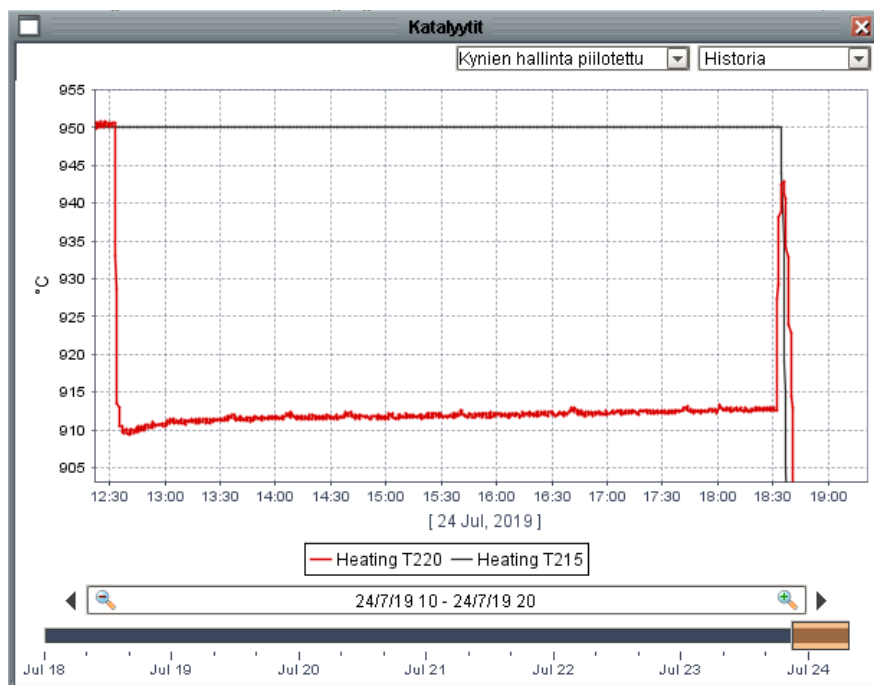
Ajo 7 Osa 1



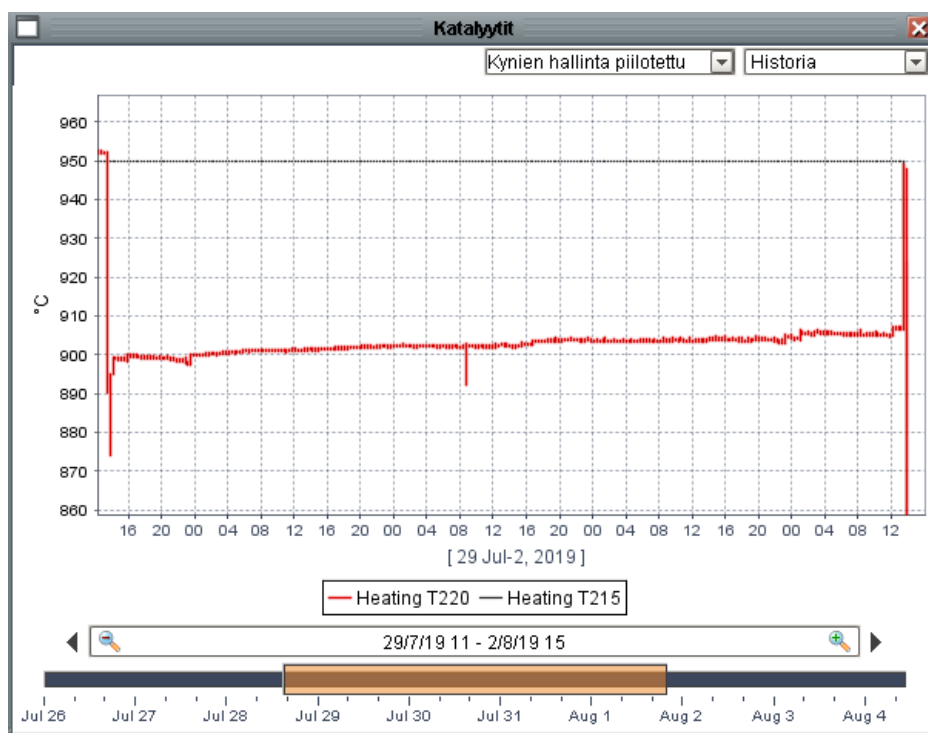
Ajo 7 Osa 2



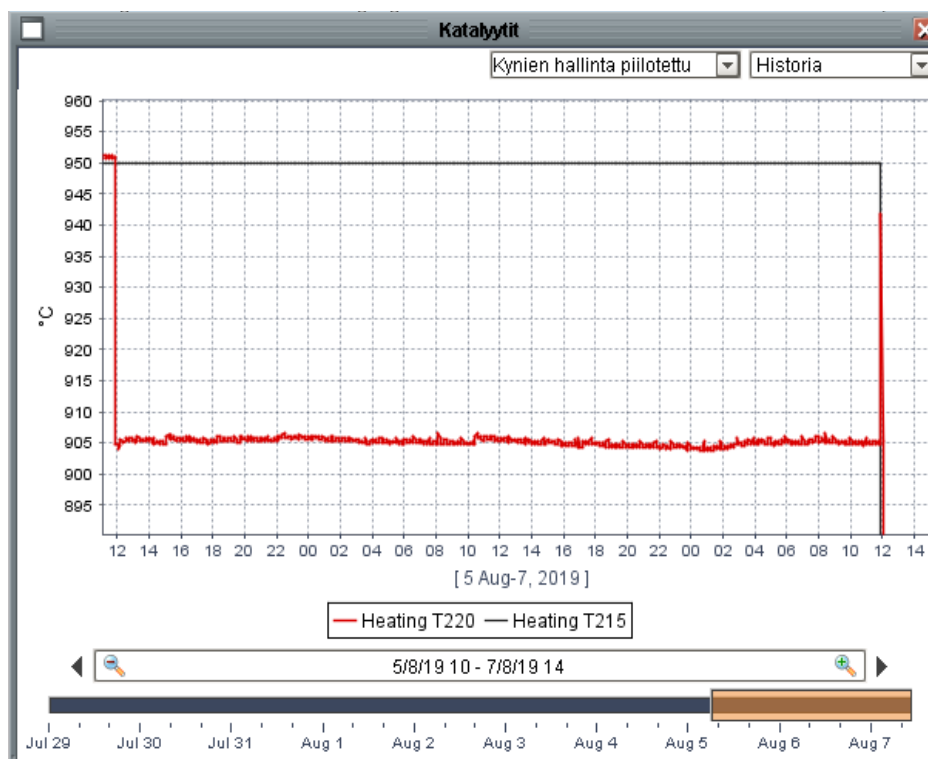
Ajo 7 Osa 3



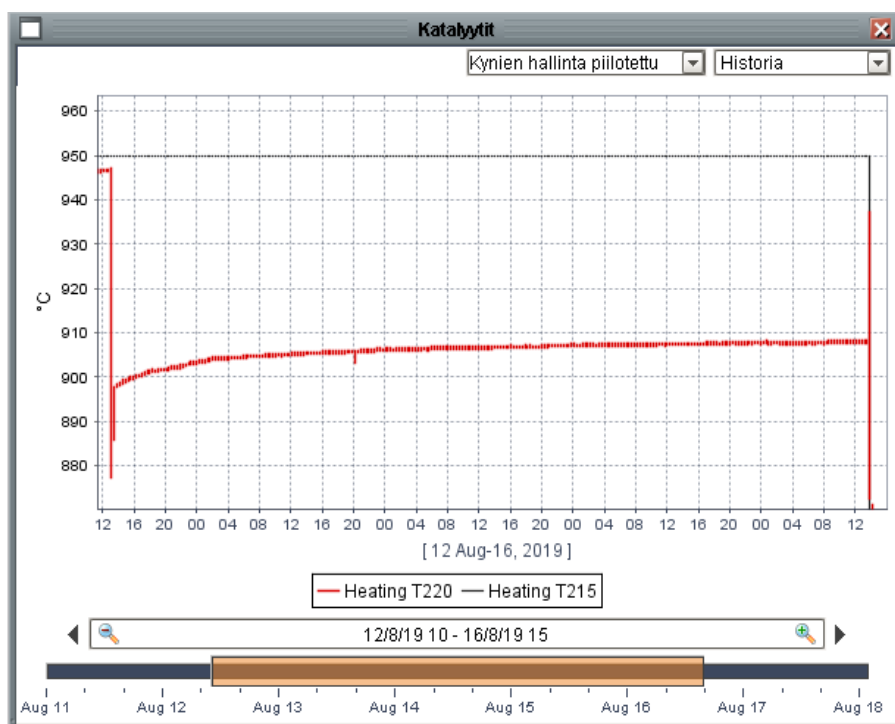
Ajo 7 Osa 4



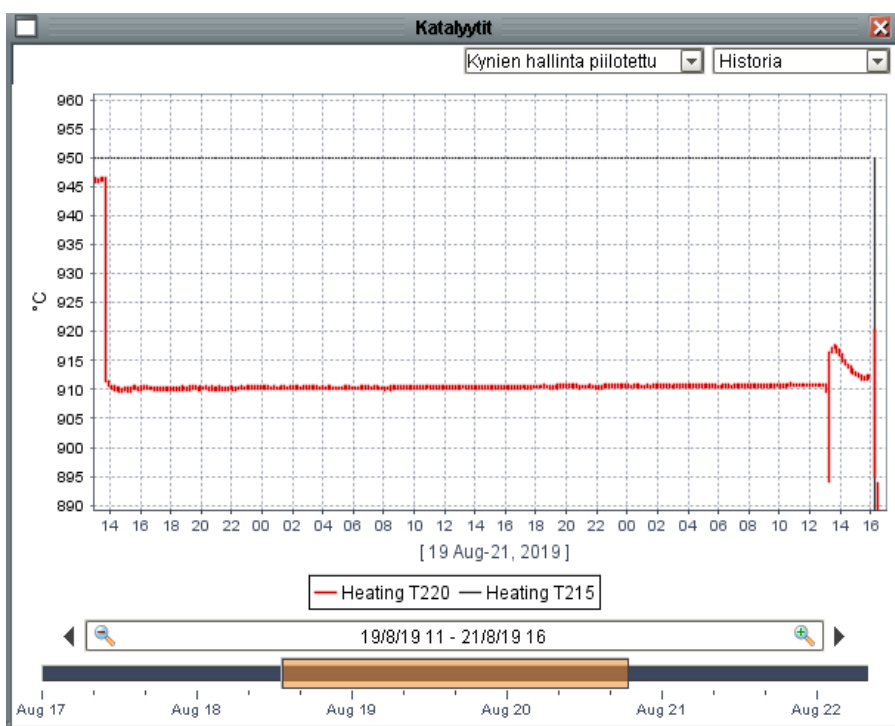
Ajo 8 Osa 1



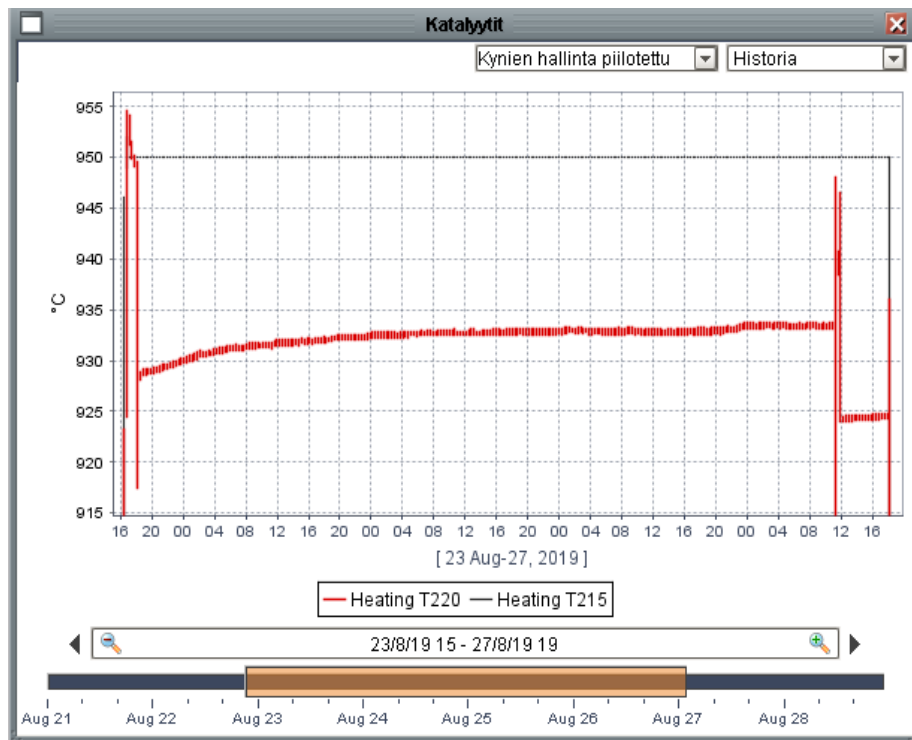
Ajo 8 Osa 2



Ajo 9 Osa 1

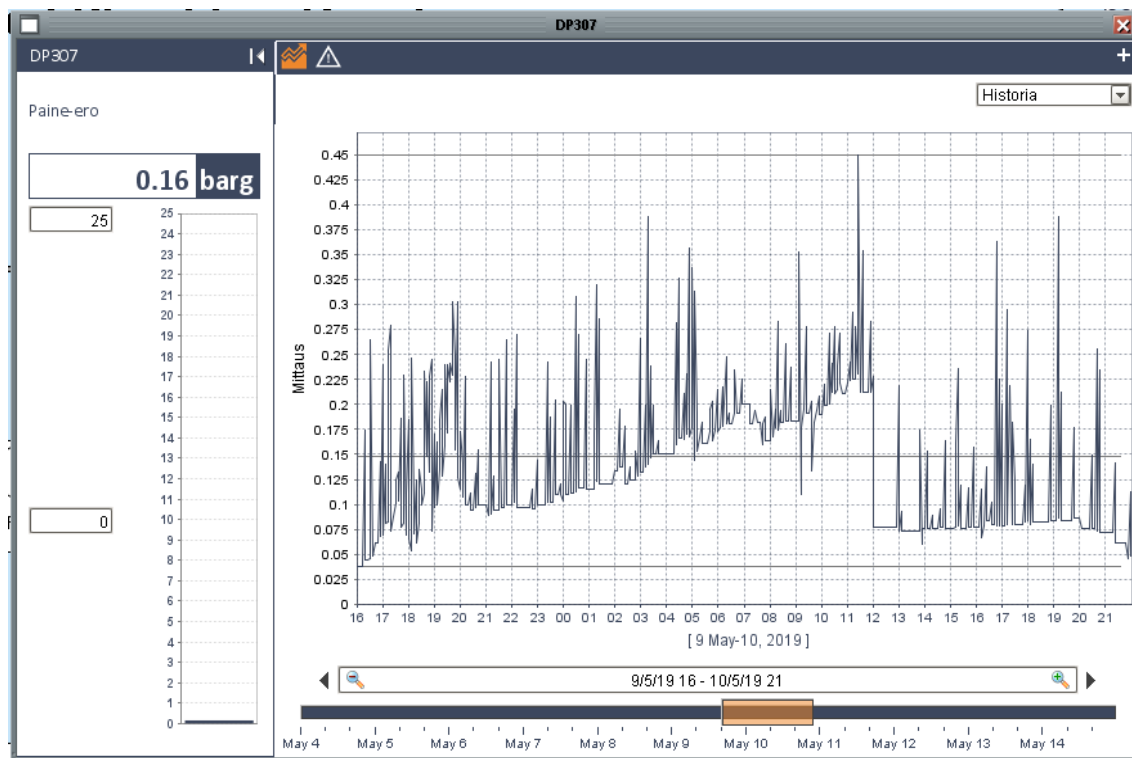


Ajo 9 Osa 2

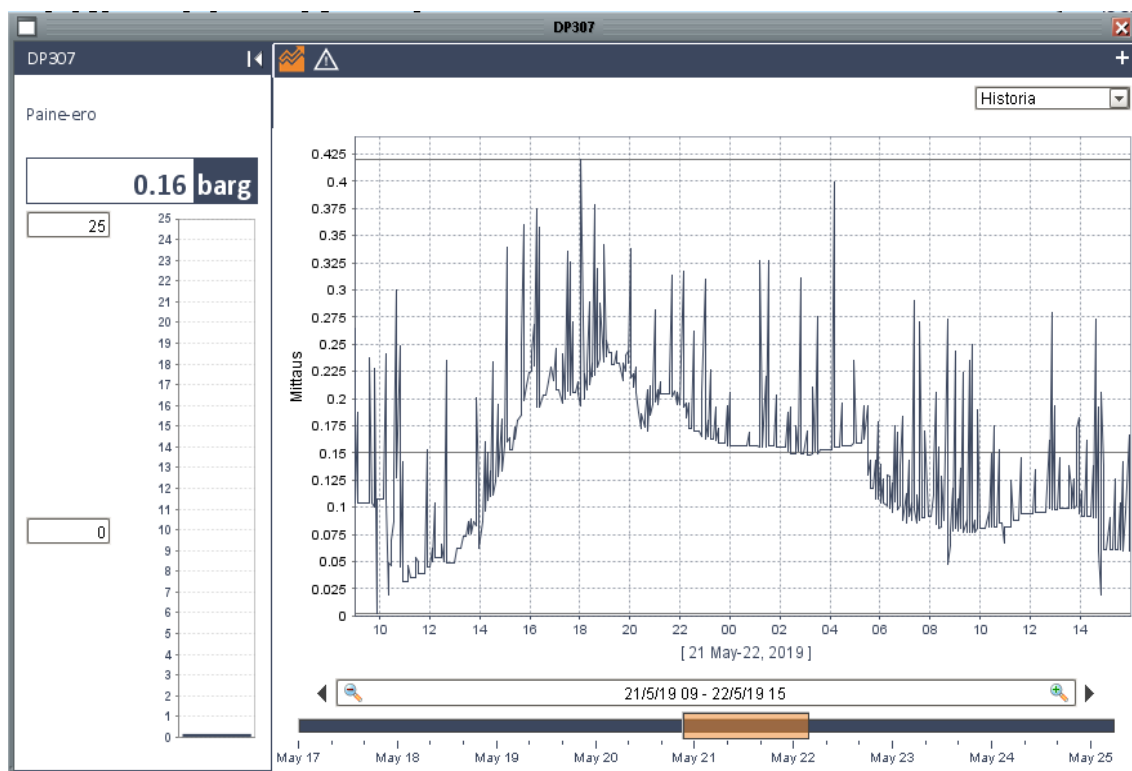


Ajo 10

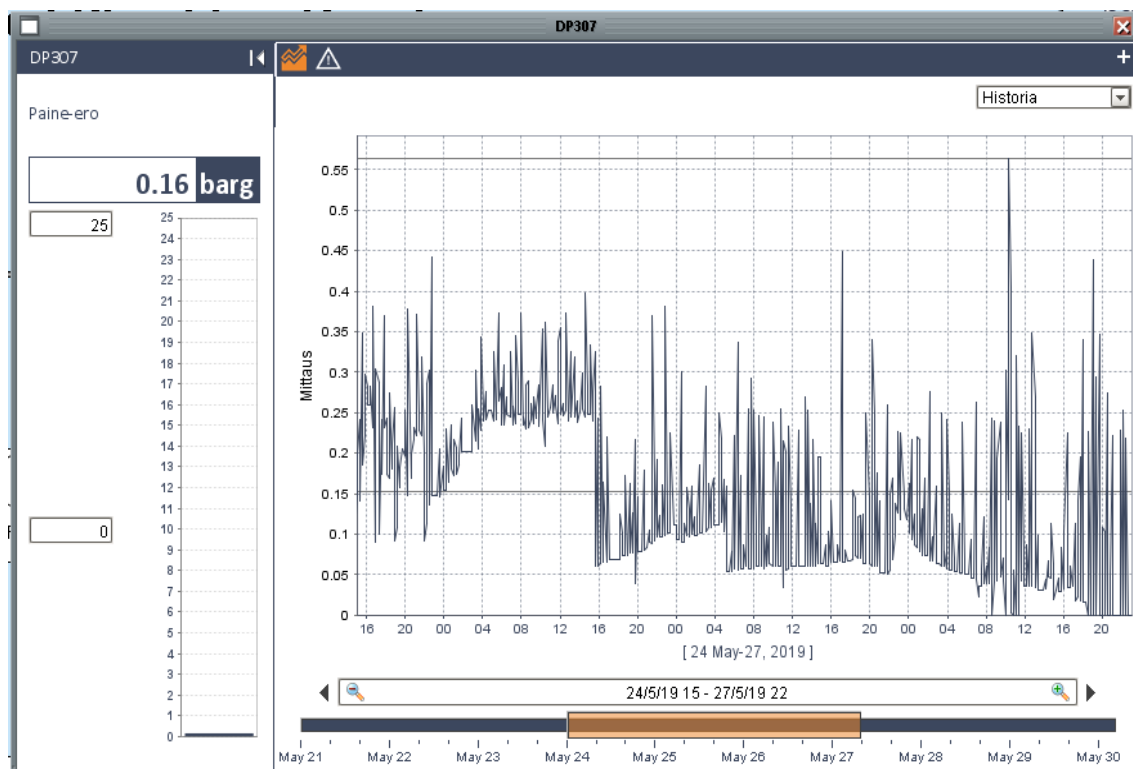
Paine-eromittaukset reformointiajoissa



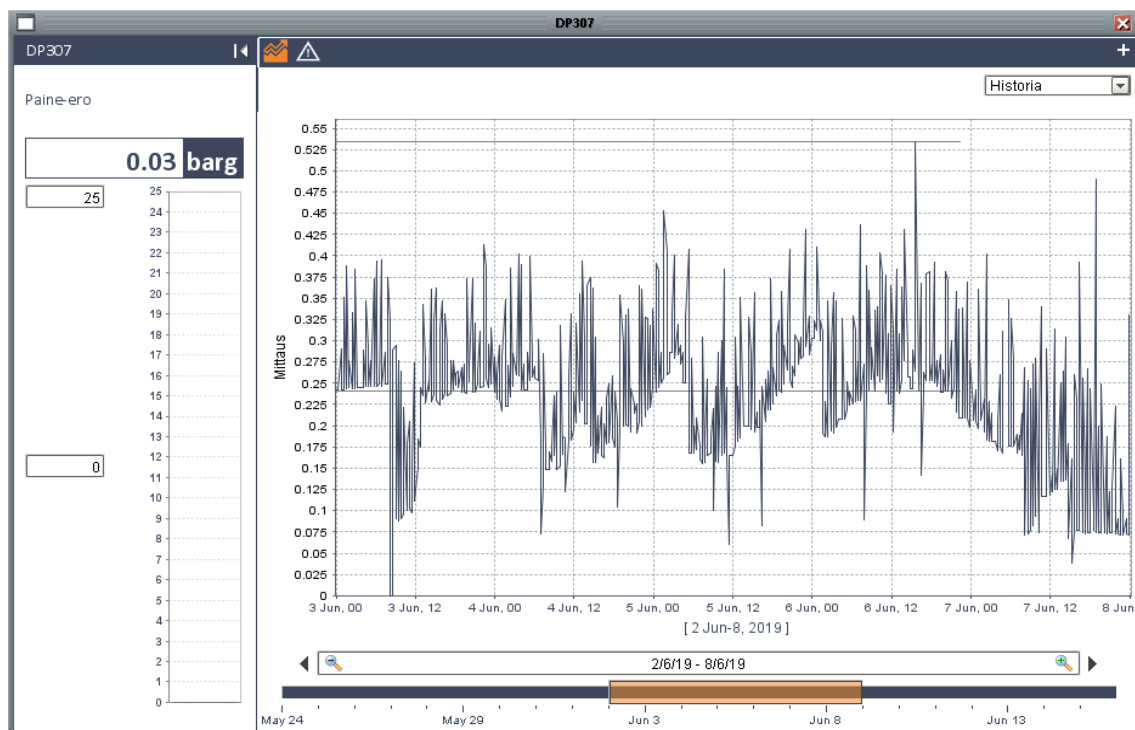
Ajo 1



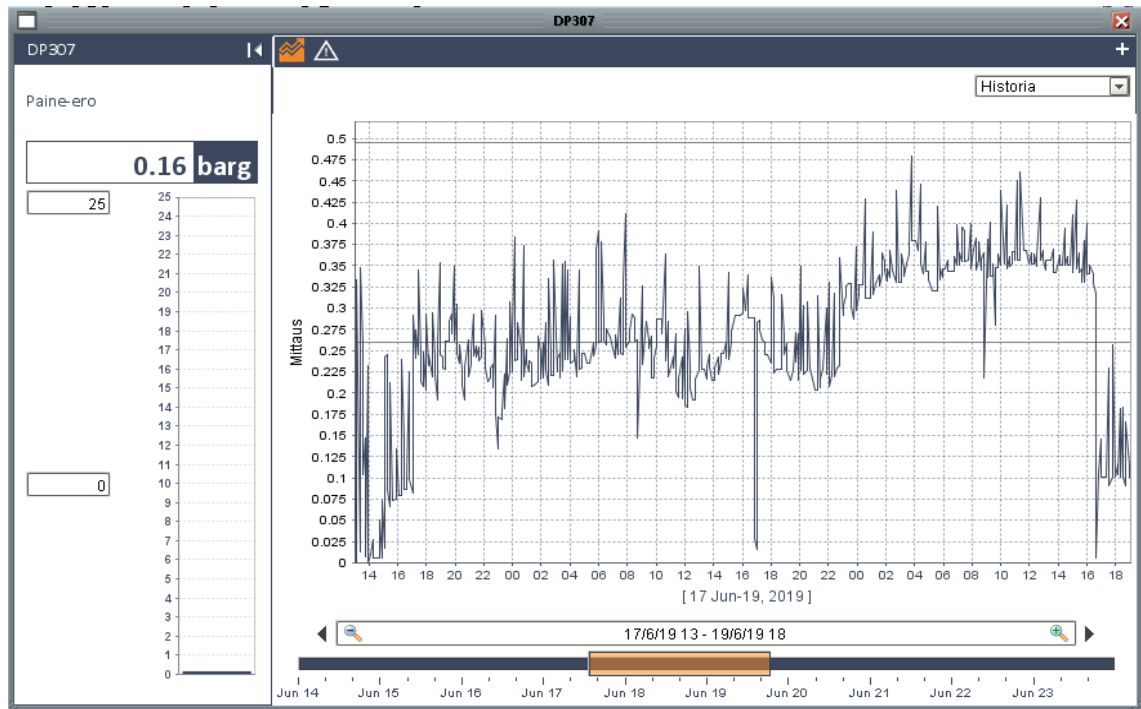
Ajo 2



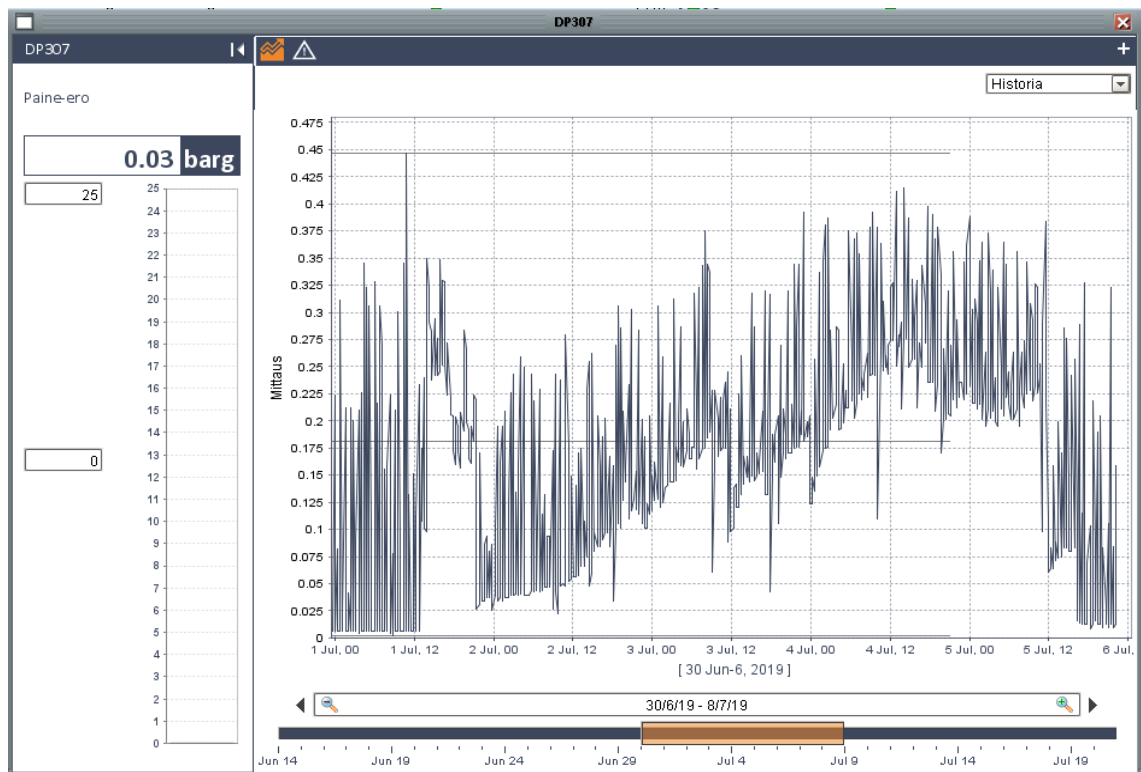
Ajo 3



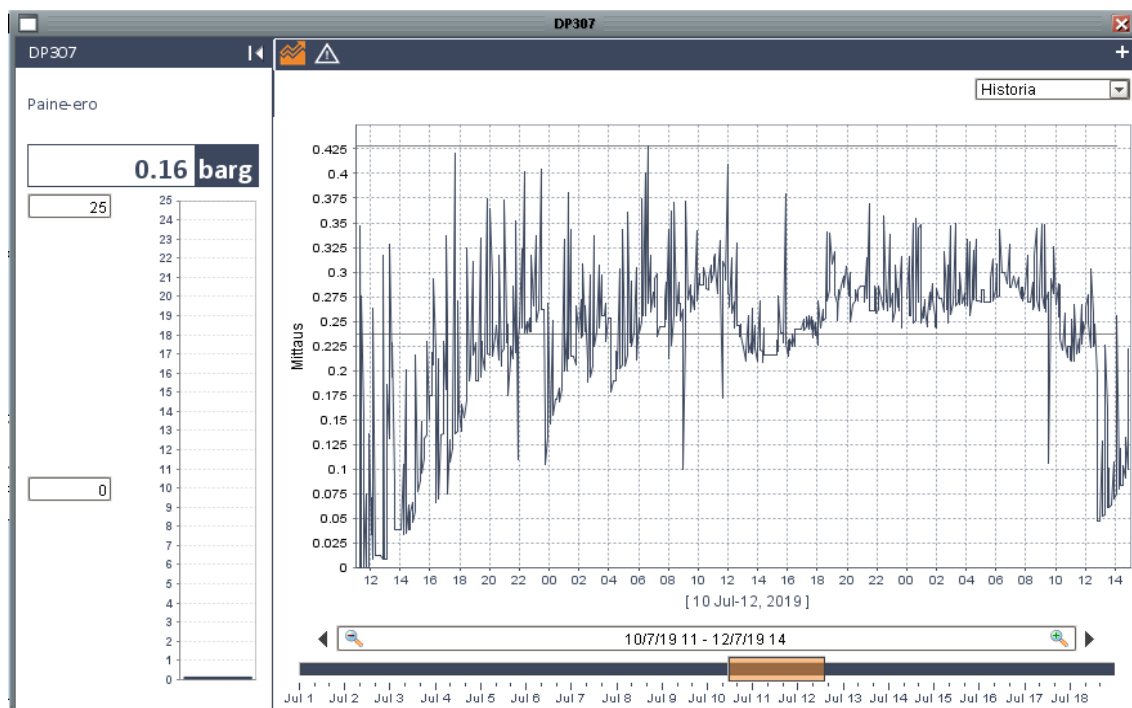
Ajo 4



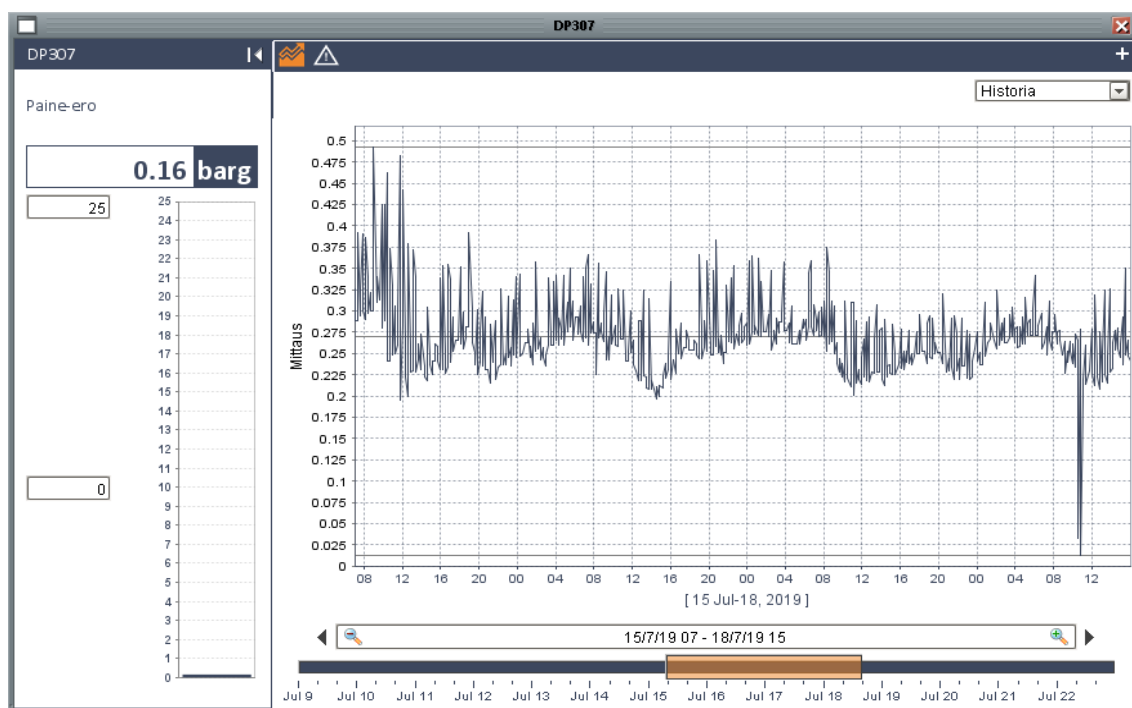
Ajo 5



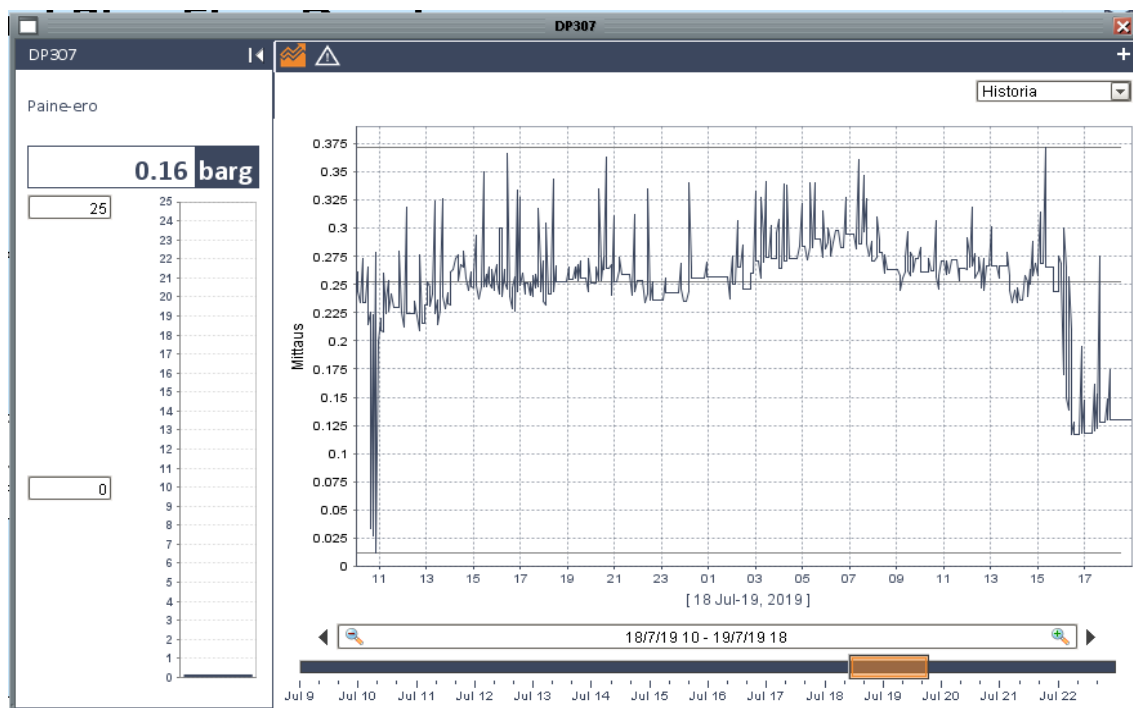
Ajo 6



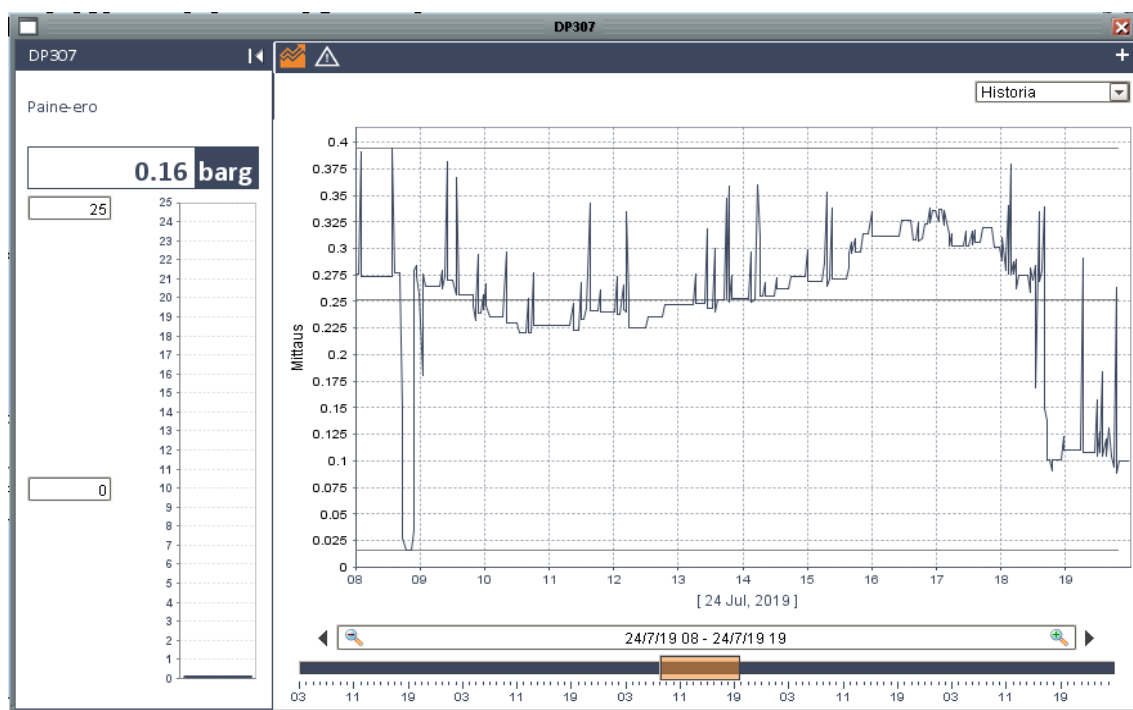
Ajo 7 Osa 1



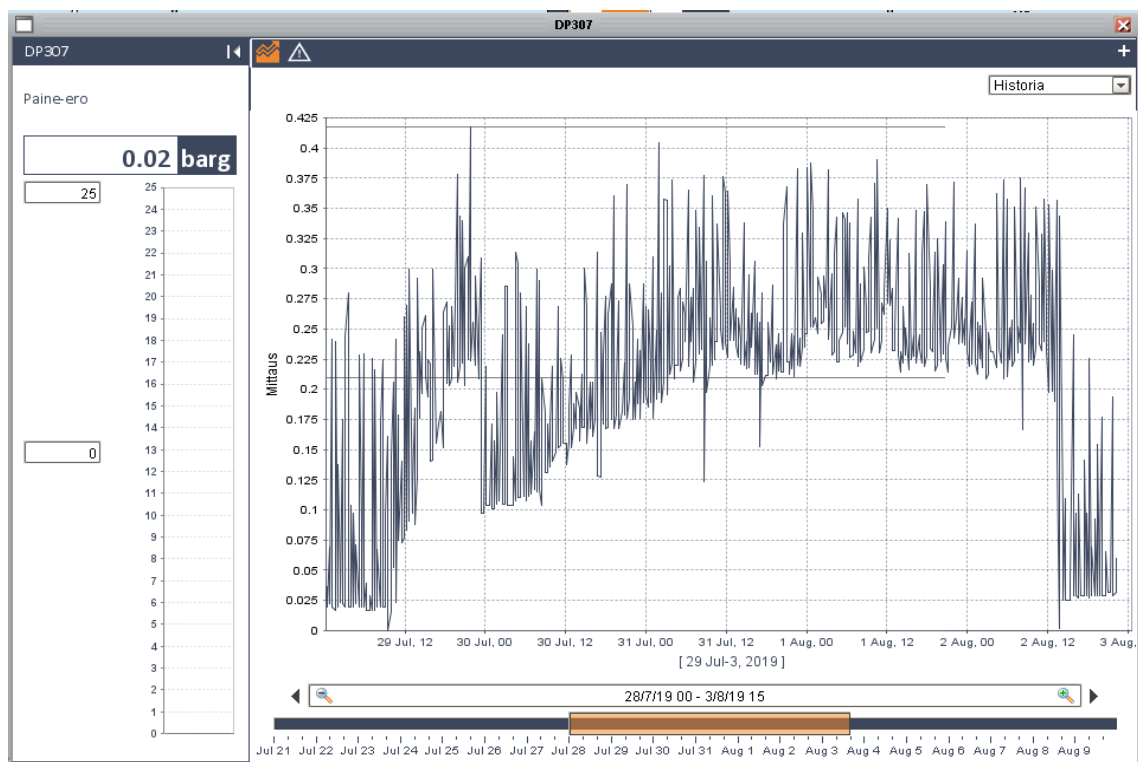
Ajo 7 Osa 2



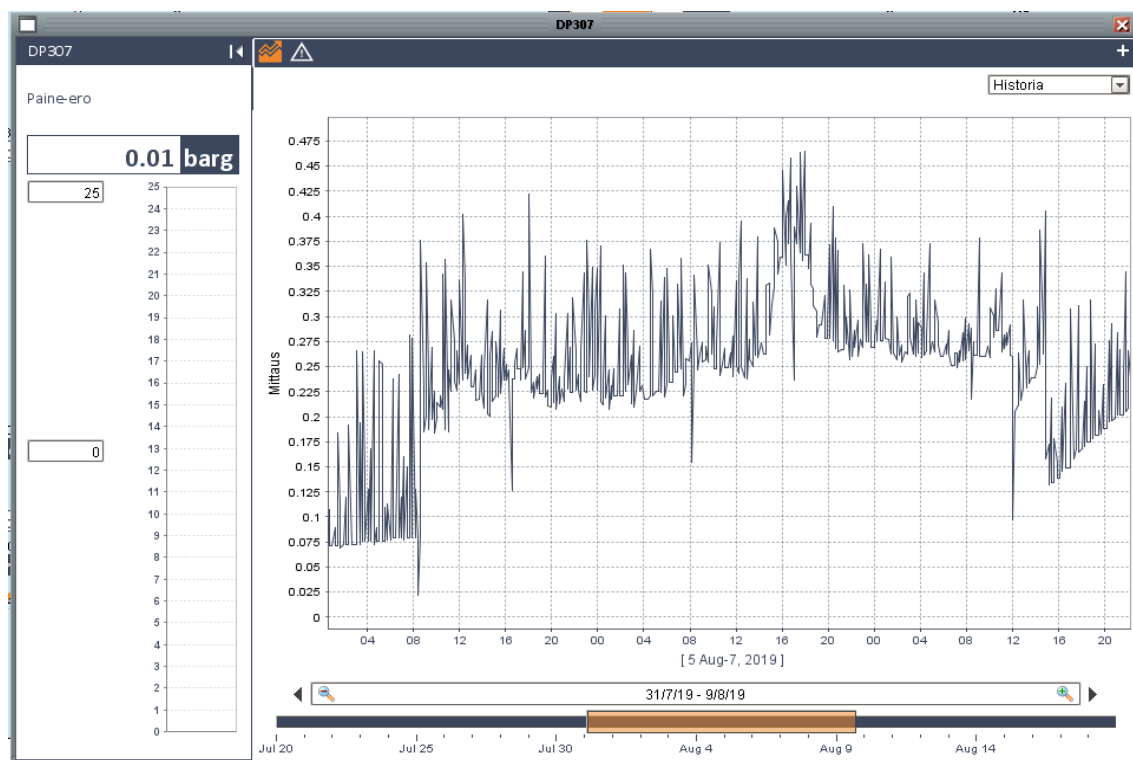
Ajo 7 Osa 3



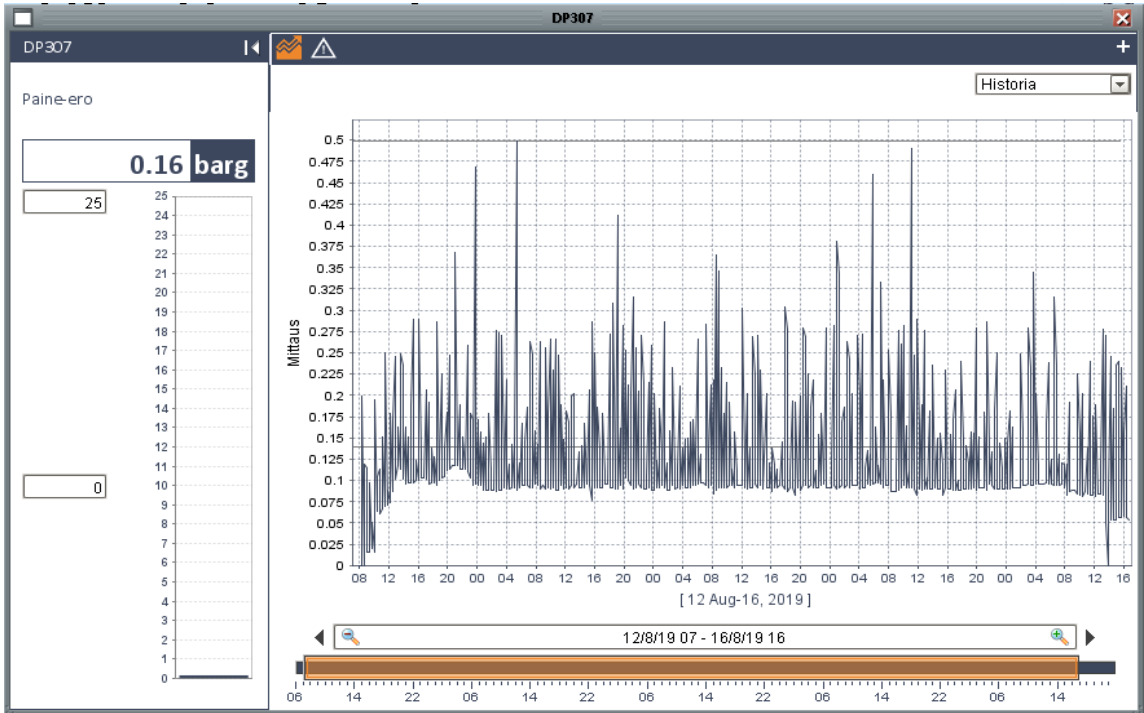
Ajo 7 Osa 4



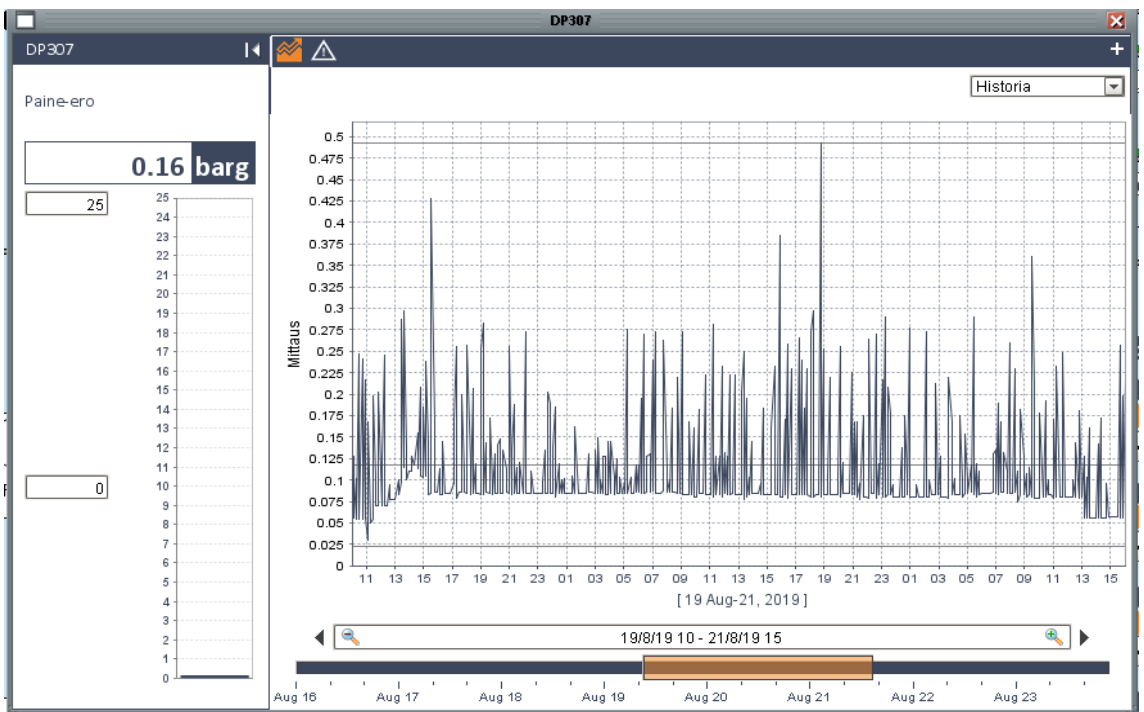
Ajo 8 Osa 1



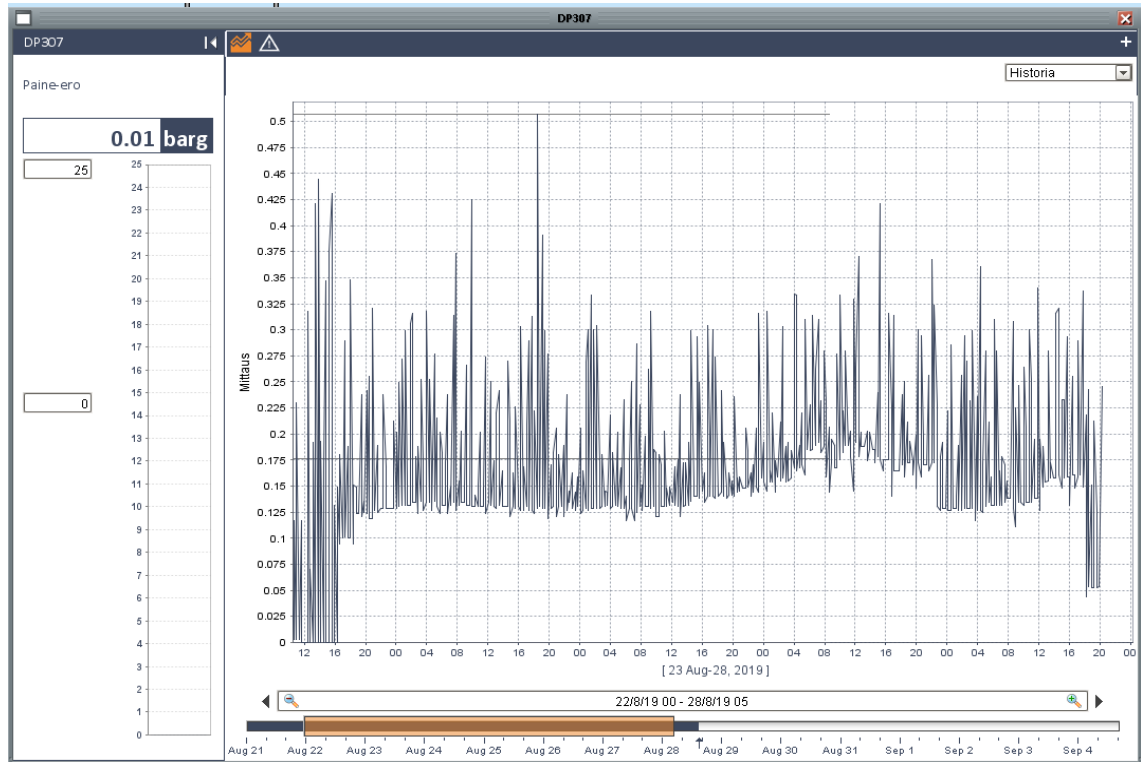
Ajo 8 Osa 2



Ajo 9 Osa 1



Ajo 9 Osa 2



Ajo 10