

Metropolia Ammattikorkeakoulu
Kemiantekniikan koulutusohjelma

Esko Saikkonen

**Laboratoriomittakaavan Fischer-Tropsch-laitteiston
suunnittelu ja rakentaminen**

Insinööritö 18.5.2010

Ohjaaja: lehtori Seppo Lahti

Ohjaava opettaja: yliopettaja Pekka Lehtonen

Tekijä Otsikko	Esko Saikkonen Fischer-Tropsch-laitteiston suunnittelu ja rakentaminen
Sivumäärä Aika	41 sivua 18.5.2010
Koulutusohjelma	kemiantekniikan koulutusohjelma
Tutkinto	insinööri (AMK)
Ohjaaja Ohjaava opettaja	ohjaaja lehtori Seppo Lahti ohjaava opettaja yliopettaja Pekka Lehtonen
<p>Tämän insinööri­työn tavoitteena oli rakentaa Metropolia Ammattikorkeakoulun Myyrmäen yksikön prosessitekniikan laboratorioon Fischer-Tropsch-synteesilaitteisto hiilivetyjen valmistukseen sekä kyseisen prosessin tutkimiseen. Laitteistolla voidaan tutkia prosessiin liittyviä katalyyttejä, raaka-aineita sekä prosessiolosuhteita kuten painetta ja lämpötilaa.</p> <p>Fischer-Tropsch-prosessiin kuuluu kolme vaihetta. Ensimmäinen vaihe on yleensä hiilestä tai maakaasusta valmistettavan synteesikaasun tuottaminen ja puhdistus. Toisessa vaiheessa synteesikaasu syötetään varsinaiseen Fischer-Tropsch-laitteistoon, jossa itse synteesi tapahtuu. Viimeinen vaihe on tuotteiden jatkojalostus, jota ei tässä työssä käsitellä.</p> <p>Insinööri­työn teoreettinen osuus koostuu prosessin kuvauksesta, raaka-aineista, erilaisista Fischer-Tropsch-laitteistoista sekä katalyytteistä tehdystä tutkimuksesta. Lisäksi työssä on kerrottu prosessiin liittyvästä prosessiturvallisuudesta siihen liittyvien vaarallisten olosuhteiden ja aineiden vuoksi. Työn käytännön osuus koostui laitteiston suunnittelusta, rakentamisesta, alustavasta testauksesta sekä ohjeistuksesta tulevaa käyttöä varten. Varsinaisia koeajoja ei tässä työssä vielä suoritettu, mutta laitteiston tiiviys testattiin.</p> <p>Insinööri­työn teoriaosuudessa käsitellään Fischer-Tropsch-menetelmän teoreettista taustaa ja selvitetään prosessin yleisiä periaatteita. Tavoitteena on antaa pohja ja tarvittavia taustatietoja mahdollisesti jatkossa tehtäviä prosessin yksityiskohtaisempiin asiakokonaisuuksiin keskittyviä insinööritöitä sekä tutkimus- ja kehitystyötä varten. Samaa periaatetta käytettiin laitteiston suunnittelussa. Laitteisto saatiin rakennettua siihen kuntoon, kuin tavoitteena oli. Laitteiston perusrakenne pakollisine perusosineen saatiin valmiiksi ja laitteistolla voidaan tehdä jatkossa tutkimus- ja kehitystyötä tekemällä vain pieniä lisäyksiä laitteistoon.</p>	
Hakusanat	Fischer-Tropsch-synteesi, laboratoriomittakaava, diesel

Author Title	Esko Saikkonen Planning and building the Fischer-Tropsch equipment
Number of Pages Date	41 (total number of pages including appendices) 18th May 2010
Degree Programme	Chemical Engineering
Degree	Bachelor of Engineering
Instructor Supervisor	Instructor Seppo Lahti, Lecturer Supervisor Pekka Lehtonen, Principal lecturer)
<p>The goal of this Bachelor's thesis was to build a Fischer-Tropsch synthesis equipment in process technology laboratory of Helsinki Metropolia University Of Applied Sciences located in Myymäki, Vantaa. The equipment will be used for producing hydrocarbons and researching the process. With the equipment, it is possible to study different kinds of catalysts, stocks and conditions such as temperature and pressure of the process.</p> <p>There are three stages in the Fischer-Tropsch process. First stage is produces and cleans the synthesis gas, which is commonly made from coal or natural gas. In the second stage the synthesis gas is fed to the Fischer-Tropsch equipment, where the actual synthesis happens. The last stage involves the upgrading of the products. This stage is not covered in this thesis.</p> <p>The theoretical part of this Bachelor's thesis studies general descriptions of the process, stocks, different Fischer-Tropsch equipment and catalysts. Process safety is also reviewed because of the hazardous nature of the process. The practical part of the thesis reports on planning, building and testing the equipment. Conclusions for future studies were also made. Actual test runs were not made in this thesis, but the tightness of the equipment was tested.</p> <p>The theoretical part of the thesis is written at a fairly general level and the whole Fischer-Tropsch process is addressed. The goal of this was to provide the basis and necessary background for more accurate future Bachelor's thesis and research. The same principle was used in the planning of the equipment. The goal of planning and building the equipment was reached. The base of the equipment with the necessary basic parts was built. Now it is possible to make a wide ranged research and development work with just small additions to the equipment.</p>	
Keywords	Fischer-Tropsch synthesis, laboratory scale, diesel

Sisällys

TIIVISTELMÄ

ABSTRACT

1 JOHDANTO	5
2 FISCHER-TROPSCH -PROSESSI	6
2.1 PROESSIN HISTORIA	6
2.2 PROESSIN JATKOKEHITYS	7
2.3 PROESSIN KEMIAA	8
2.4 PROESSIN PARAMETRIT JA OLOSUHTEET	9
3 SYNTEESIKAASU	11
3.1 SYNTEESIKAASUN VALMISTUS	11
3.2 SYNTEESIKAASUN PUHDISTUS	11
3.3 SYNTEESIKAASUN KOOSTUMUS	12
4 FISCHER-TROPSCH -LAITTEISTO	13
4.1 SYÖTTÖ	13
4.2 REAKTORITYYPIT	14
4.2.1 Korkean lämpötilan reaktorit rautakatalyytillä	14
4.2.2 Matalan lämpötilan reaktorit kobolttikatalyytillä	16
4.2.3 Laboratoriomittakaavan reaktorit	18
4.3 JÄÄHDYTYS JA LÄMMITYS	19
4.4 TUOTTEIDEN EROTUS	20
5 TUOTTEET	21
6 KATALYYTIT	23
6.1 RAUTAPOHJAINEN KATALYYTTI	24
6.2 KOBOLTTIPOHJAINEN KATALYYTTI	24
7 PROSESSITURVALLISUUS	25
7.1 VETY	25
7.2 HIILIMONOKSIDI	26
7.3 LAITTEISTON PESU INERTTIKAASULLA	26
7.4 ATEX	27
7.5 PAINEASTIALAKI	28
7.6 VAROLAITTEET	28
8 LAITTEISTON SUUNNITTELU, MITOITUS JA RAKENNUS	29

8.1 LAITTEISTON SUUNNITTELU	29
8.2 SUUNNITTELUSSA HUOMIOITUJA ASIOITA	29
8.3 LAITTEISTON MITOITUS	31
8.4 LAITTEISTON SIOITUS	31
8.5 LAITTEISTON RAKENTAMINEN	32
9 LAITTEISTON AJO-OHJEET SEKÄ VIRTAUSKAAVIO	33
10 TIIVEYDEN TESTAUS	36
11 LAITTEISTON JATKOKEHITYS	36
12 YHTEENVETO	37
LÄHTEET	40

1 Johdanto

Fischer-Tropsch-prosessi on hiilimonoksidin ja vedyn välinen katalyyttinen kemiallinen reaktio, jolla tuotetaan hiilivetyjä. Prosessin ensisijainen tarkoitus on tuottaa erittäin puhtaita synteettisiä nestemäisiä polttoaineita.

Prosessin raaka-aineena käytettyä hiilimonoksidin ja vedyn seosta kutsutaan yleisesti synteesikaasuksi, jota voidaan valmistaa eri menetelmin lähes kaikista hiiltä ja vetyä sisältävistä aineista. Tämä tekee prosessista erittäin mielenkiintoisen tutkimuskohteen sekä ympäristöön liittyvistä näkökulmista tarkasteltuna että maailman öljyvarojen vähenemisen vuoksi. Tällä hetkellä puhtaiden biopolttoaineiden valmistaminen uusiutuvista luonnonvaroista, esimerkiksi biomassasta, ei vielä ole taloudellisesti kannattavaa synteesikaasun puhdistuksen kalleuden vuoksi. Prosessin tarjoamat mahdollisuudet on kuitenkin huomattu maailmanlaajuisesti, ja tutkimusta tehdään tällä hetkellä erittäin paljon pitkän hiljaisen kauden jälkeen.

Myös Metropolia Ammattikorkeakoulu on päättänyt aloittaa prosessiin liittyvän tutkimus- ja kehitystyön. Tämän insinööriyön tavoitteena oli suunnitella ja rakentaa Myyrmäen yksikön prosessilaboratorioon ensimmäinen versio Fischer-Tropsch-koelaitteistosta ja saattaa se sellaiseen kuntoon, että varsinainen prosessiin liittyvä tutkimus voidaan aloittaa mahdollisimman pian. Käytännössä tämä tarkoitti suunnitellun laitteiston rakentamista sekä sen tiiviiden testaamista. Laitteisto on suunniteltu niin, että sillä voidaan tutkia lähes kaikkia prosessiin merkittävästi vaikuttavia parametrejä kuten esimerkiksi synteesikaasun koostumusta, reaktorin lämpötilaa ja painetta sekä katalyytin koostumusta tekemättä suuria muutoksia laitteistoon.

2 Fischer-Tropsch-prosessi

2.1 Prosessin historia

Fischer-Tropsch-synteesin keksivät saksalaiset Franz Fischer ja Hans Tropsch vuonna 1923 Kaiser Wilhelm Institutissa Mülheimissä Saksassa (nykyään Max Planck Institut). Taustana synteesin kehittämiseksi oli Saksan polttoainepula. Saksalla ei ollut omia öljykenttiä ja öljy oli syrjäyttänyt hiilen pääenergialähteenä. Polttoaine oli kallista ja sitä oli huonosti saatavilla. Saksalla oli kuitenkin suuret määrät kivihiiltä, joten tavoitteena oli kehittää prosessi, jonka avulla hiilestä voitaisiin valmistaa polttoainetta. Laboratoriomittakaavan tutkimusta tehtiin vuoteen 1936 saakka, jolloin ensimmäinen teollisen mittakaavan laitos valmistui. Tästä lähtien kehitystä tehtiin teollisessa mittakaavassa suurimmaksi osaksi toisen maailmansodan ehtoilla. Tuotannon ollessa huipussaan vuonna 1944 Saksassa oli 25 laitosta, jotka tuottivat yhteensä 124 000 barreilia polttoainetta päivässä. Vuosituotanto oli siis noin 7,2 miljoonaa tonnia. Polttoainetta tuotettiin pääasiassa sodankäyntiä varten. Sodan loputtua tuotanto Saksassa loppui, mutta Yhdysvaltojen kaappaamat saksalaiset tiedemiehet jatkoivat synteettisten polttoaineiden tutkimista Yhdysvaltojen hallitukselle. Prosessin kehityksen aikaa 1920-luvulta 1950-luvulle on kutsuttu kultaiseksi ajaksi. Tältä ajalta onkin valtavasti kirjallisuutta sekä tutkimustuloksia. (1,2,3)

Vielä 1950-luvulla kehitettiin ja kokeiltiin uusia laitteistoja sekä katalyyttejä, kunnes vuosikymmenen puolivälissä kehitys pääosin lopetettiin Lähi-idän öljylöytöjen johdosta. Öljy oli huomattavasti halvempi energianlähde kuin synteettiset polttoaineet, joten prosessin kehityksen jatkamiselle ei nähty syytä. Eteläafrikkalainen Sasol (Suid Afrikaanse Steenkool en Olie) jatkoi kuitenkin kehitystä ja avasikin vuonna 1955 laitoksen Etelä-Afrikkaan. Laitosta käytetään tänäkin päivänä. (1,4)

Kiinnostus prosessia kohtaan heräsi uudelleen 1970-luvulla Yhdysvaltojen energiakriisin aikana, jolloin alettiin jälleen kiinnittää huomiota synteettisiin polttoaineisiin. Samalla Yhdysvallat halusi varmistaa energiansaantinsa. Kriisin loputtua kiinnostus kuitenkin hiipui jälleen. Seuraava herääminen tapahtui 1990-luvun

vaihteessa, kun havaittiin maailman öljyvarojen väheneminen. Samaan aikaan ympäristöasioihin aloitettiin kiinnittää huomiota ja kiinnostus kehittää puhtaampia ja ympäristäystävällisempiä polttoaineita kasvoi. Prosessin kehitetään edelleen samoista syistä. (1, 5)

2.2 Prosessin jatkokehitys

Uusien ympäristömääräysten ja päästötavoitteiden vuoksi synteettisten ja biopolttoaineiden kehitykseen panostetaan nykyisin voimakkaasti. Vaikka Fischer-Tropsch-prosessi on jo 90 vuotta vanha, se tunnetaan verrattain huonosti. Nykyäänkään ei tiedetä tarkasti, mitä reaktiossa oikeasti tapahtuu ja miksi. Prosessista tiedetään kuitenkin se, että sen avulla voidaan tuottaa erittäin puhtaita polttoaineita niin uusiutumattomista kuin uusiutuvistakin hiiltä sisältävistä aineista. Ei siis ole yllättävää, että prosessia tutkitaan ja kehitetään ahkerasti.

Tärkeimmät tutkimuskohteet ovat katalyyteissä sekä synteetikaasun valmistuksessa mutta eivät itse reaktiossa. Katalyyttejä kehitetään parantamaan reaktion selektiivisyyttä sekä vähentämään epätoivottuja sivureaktioita. Katalyyttien korkeiden hintojen vuoksi myös niiden kestävyyttä pyritään parantamaan. Synteetikaasun valmistus on toinen tärkeä kehityskohde, koska tämän vaiheen kustannukset ovat noin 2/3 laitoksen kokonaiskustannuksista. Tutkimuksella on erittäin suuri taloudellinen merkitys. Kustannusten alentamisen lisäksi tutkitaan uusia mahdollisia synteetin raaka-aineita. Prosessi on täysin riippumaton synteetikaasun raaka-aineista, joten käytännössä voidaan käyttää mitä tahansa orgaanista ainetta, mikä tarjoaa prosessille lähes rajattomat kehitysmahdollisuudet. (5)

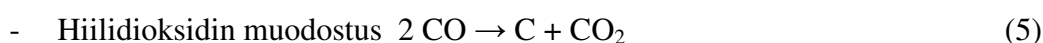
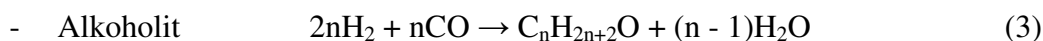
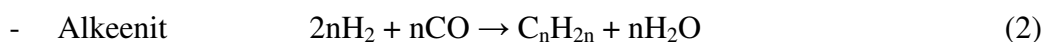
2.3 Prosessin kemiaa

Prosessissa synteetikaasu, joka koostuu vedystä (H_2) ja hiilimonoksidista (CO) tietyssä suhteessa muuttuu erimittaisiksi alkaaneiksi ja alkeeneiksi sekä mahdollisesti alkoholeiksi. Sivutuotteena syntyy vettä, hiilidioksidia sekä mahdollisesti hiiltä. (4)

Pääreaktio:



Sivureaktiot:



Pääreaktio on voimakkaasti eksoterminen ($\Delta T = -165 \text{ kJ/mol}$), joten teollisen mittakaavan laitoksissa reaktorin jäähdytys on tärkeää. Myös sivureaktiot ovat eksotermisiä. Laboratoriomittakaavan laitteistoissa reagoivat ainemäärät ovat niin pieniä, että reaktorin lämmitykseen käytettävän uunin termostaatti pystyy pitämään lämpötilan halutun suuruisena. Turvallisuuden vuoksi lämpötilaa on kuitenkin jatkuvasti tarkkailtava, ettei reaktio riistäydy käsistä. Reaktoriin syötettävän synteetikaasun koostumus, katalyytti ja reaktorin lämpötila sekä paine vaikuttavat prosessissa tapahtuviin reaktioihin. Esimerkiksi käytettäessä hiilimonoksidin suhteen rikasta synteetikaasua ($CO:H_2 \leq 1:0,7$) vesikaasureaktio tuottaa prosessissa lisää vetyä varsinaista synteetiä varten. Tavoitteena onkin optimoida reaktiosta 1 saatavien arvokkaiden tuotteiden, kuten dieselin tai bensiinin, saanto muihin tuotteisiin nähden olosuhteita muuttamalla. (4,6)

Pääreaktion reaktiomekanismi koboltti- tai rautapohjaisen katalyytin kanssa on seuraava. Aluksi hiilimonoksidimolekyylä adsorboituu katalyytin pinnalle ja hajoaa

hiileksi ja hapeksi. Seuraavaksi kaksi vetymolekyyliä adsorboituvat katalyytin pinnalle. Kaksi näissä vetymolekyyliä olevista neljästä vetyatomista sitoutuvat happeen, jolloin muodostuu vesimolekyyli, joka desorboituu katalyytin pinnasta. Jäljelle jääneet kaksi vetyatomia sitoutuvat hiiliatomiin, jolloin muodostuu metyleeniryhmä (-CH₂). Ketju alkaa kasvaa, kun kaksoissidos katalyytin ja metyleeniryhmän välillä katkeaa ja uusi hiili-hiilisisidos muodostuu seuraavan CH₂-ryhmän liittyessä ensimmäiseen hiileen.

(7)

2.4 Prosessin parametrit ja olosuhteet

Prosessiin eniten vaikuttavat parametrit ovat reaktorin lämpötila, reaktorin paine, katalyytti sekä raaka-aineena olevan synteetikaasun koostumus (H₂/CO-suhde). Muita prosessiin liittyviä parametreja ovat reaktioaika, syöttönopeus, syötön lämpötila sekä mahdollinen tuotteena saatavien kevyiden komponenttien kierrätys.

Teollista tuotantoa aloitettaessa muut parametrit määräytyvät syötön koostumuksen perusteella, joka määräytyy käytössä olevan raaka-aineen sekä halutun tuotteen perusteella. Katalyytti valitaan syötön koostumukselle sopivaksi, mikä taas määrää käytettävän reaktorin tyyppin sekä reaktorin lämpötilan. Katalyytti määrää myös saatavan tuotteen koostumuksen (diesel tai bensiini). Reaktorityyppi määrää puolestaan syötön määrän, mahdollisen kierrätyksen sekä tarvittavan jäähdytyksen määrän. Kriittinen kohde teollisissa prosesseissa on reaktorin jäähdytys. Lämpötila ja paine tulisi pitää mahdollisimman vakiona tasalaatuiseen tuotteen saamiseksi, vaikka reaktio on voimakkaasti eksotermisen. Tästä syystä teollisten reaktoreiden kehittämiseksi onkin tehty paljon tutkimustyötä.

Laboratoriomittakaavan prosessilaitteistoissa valitaan ensimmäisenä prosessista tutkittava kohde, esimerkiksi katalyytti. Tällöin reaktioon käytetty katalyytti määrää syötön koostumuksen sekä reaktorin lämpötilan ja paineen. Laboratoriomittakaavassa laitteisto pyritään rakentamaan niin, että mahdollisimman monen parametrin muuttaminen on mahdollisimman helppoa. Näin pystytään tekemään monipuolista tutkimus- ja kehitystyötä. Myös laboratoriomittakaavan prosesseissa olosuhteiden

vakiona pitäminen on erittäin tärkeää. Mitä vakioiduinmissa olosuhteissa prosessi toimii, sitä luotettavampia ovat tutkimustulokset. Laboratoriomittakaavassa prosessin ajaminen vakio-olosuhteissa on teolliseen mittakaavaan verrattuna helpompaa pienien virtausten sekä olosuhteiden ja synteesikaasun koostumuksen helpon säädettävyyden vuoksi.

Prosessilaboratorioon rakennettu laitteisto on suunniteltu niin, että kaikkien kriittisten parametrien muuttaminen on verrattain helppoa. Katalyyttiä on helppo vaihtaa irrotettavan reaktoriputken ansiosta. Lämpötilan säätö on erittäin helppoa, koska reaktoriputki on termostaatilla varustetun uunin sisällä. Prosessin paineen ja syötön koostumuksen muuttamisen tekee helpoksi syöttösäiliö, johon valmistetaan haluttu synteesikaasu kaasupulloista otettavasta puhtaasta vedystä ja hiilimonoksidista.

Fischer-Tropsch-synteesille ei ole varsinaisia toiminnallisia optimiparametreja. Tämä johtuu tutkimuksen vähyyden sekä reaktiomekanismin verrattain huonon tuntemuksen vuoksi. Suurin syy optimiparametrien puuttumiselle on kuitenkin prosessin monipuolisuus siinä saatavien tuotteiden suhteen. Erilaisilla parametreilla saadaan erilaisia tuotteita. Prosessiin liittyy verrattain vähän parametreja, joiden arvoa voidaan muuttaa. Toisaalta näiden parametrien vaihteluväli on erittäin laaja. Prosessia voidaan ajaa toimivasti monilla parametrien arvoilla. Yleisesti voidaan sanoa, että prosessi toimii parhaiten lämpötila-alueella 200-350 °C, painealueella 10-60 bar sekä syötön H₂/CO-suhteen ollessa välillä 0,6-2,5. Kuten edellä on mainittu, arvot riippuvat suuresti toisistaan. Prosessin teollisessa mittakaavassa ja varsinkin laboratoriomittakaavassa on tärkeintä pyrkiä pitämään olosuhteet mahdollisimman muuttumattomina, sen sijaan että haettaisiin absoluuttisia optimiarvoja, joita ei välttämättä edes ole. Tällöin reaktiosta saadun tuotteen koostumus pysyy vakiona, ja näin pystytään tekemään luotettavaa tutkimusta prosessin kehittämiseksi. (5)

3 Synteesikaasu

3.1 Synteesikaasun valmistus

Synteesikaasu on kaasua, joka sisältää hiilimonoksidia ja vetyä tietyssä suhteessa. Sitä voidaan valmistaa käytännössä lähes mistä tahansa hiiltä ja vetyä sisältävästä aineesta. Muiden synteesikaasun raaka-aineiden paitsi maakaasun kanssa valmistusprosessina käytetään hiilen kaasutusta. Kaasuksessa hiili reagoi veden kanssa, jolloin muodostuu hiilimonoksidia ja vetyä. Sivutuotteina syntyy hiilidioksidia, metaania, typpeä, rikkivetyä ja rikkihiiltä. Kaasutuksessa käytetyn kaasuttimen käyttölämpötila ja paine vaihtelevat laitteiston tyypistä riippuen, mutta lämpötila voi olla esim. 650 °C ja paine 25 bar. Korkeampaa lämpötilaa käytettäessä käytetään pienempää painetta. Saatu tuotekaasu on puhdistettava ja jäähdytettävä ennen syöttämistä Fischer-Tropsch-reaktoriin. Kaasutuksessa käytetystä korkeasta käyttölämpötilasta ja paineesta sekä kaasun puhdistuksesta johtuen kaasutuksen kustannukset ovat 60-70 % koko prosessin kustannuksista. Käytettäessä biomassaa raaka-aineena kaasutuksen yhteyteen on lisättävä biomassan kuivaus sekä kehittyneempiä tuotekaasun puhdistusmenetelmiä. (1,5)

Kun raaka-aineena käytetään maakaasua, synteesikaasu valmistetaan höyryreformoinnin avulla. Reaktiossa vesihöyry reagoi metaanin kanssa muodostaen hiilimonoksidia ja vetyä. Myös tämä prosessi kuluttaa paljon energiaa mutta kuitenkin vähemmän kuin hiilen kaasutus. Fischer-Tropsch-prosessissa syntyy tuotteena myös metaania, joka voidaan reformoida uudelleen synteesikaasuksi ja syöttää reaktoriin. (1,5)

3.2 Synteesikaasun puhdistus

Synteesikaasun täydellinen puhdistaminen on erittäin kallista. Tietyt epäpuhtaudet on poistettava kaasusta katalyytin tuhoutumisen estämiseksi, mutta osa epäpuhtauksista vaikuttaa vain prosessin saantoa heikentävästi (luku 4.3). Synteesikaasua puhdistetaan siis vain taloudellisesti optimaaliseen pisteeseen.

Kiinteät partikkelit kuten pöly, hiekka, noki ja tuhka erotetaan sammuttamalla kuuma kaasu vedellä, jolloin kaasu jäähtyy nopeasti ja kiinteät aineet sekä myös alkalimetallit erottuvat. Rikki ja typpipohjaisia yhdisteitä kuten alkuainerikkiä ja ammoniakkia muodostuu polttoaineeseen, jollei niitä poisteta synteesikaasun valmistuksen yhteydessä. Ammoniakki poistetaan kaasupesurissa. Synteesikaasu virtaa pesurissa alhaalta ylös ja ammoniakkin sekä halidit itseensä sitova vesi ylhäältä alas. Rikkivety poistetaan absorptiolla tai jälkikonvertoimalla se alkuainerikkiin (Claus-prosessi). Absorptiota käytetään kun rikkivetyä esiintyy pieniä määriä. Lisäksi synteesikaasu voi sisältää karbonyylisulfidia (COS) ja vetysyanidia (HCN), jotka erottuvat huonosti synteesikaasusta edellä mainituissa puhdisprosesseissa. Jos synteesikaasu sisältää suurempia määriä näitä yhdisteitä, on taloudellisesti järkevää liittää prosessiin hydrolyysivaihe, jossa aineet muutetaan ensin rikkivedyksi ja ammoniakiksi, jotka sitten poistetaan normaalisti. (1,5)

3.3 Synteesikaasun koostumus

Synteesikaasun koostumus määräytyy käytetyn raaka-aineen ja käytetyn valmistusprosessin mukaan. Maakaasua käyttämällä synteesikaasun stoikiometrinen hiilimonoksidi-vetysuhde on 1:3, kun hiilen kaasutuksessa suhde on vain 1:1. Maakaasu voidaan myös katalyyttisesti hapettaa osittain, jolloin stoikiometriseksi suhteeksi saadaan 1:2. Todellisuudessa suhteet ovat kuitenkin hieman pienempiä sivureaktioiden vuoksi. Synteesikaasun koostumus on tärkein tekijä valittaessa katalyyttiä, reaktortyyppiä ja synteesin olosuhteita. (1,5)

Fischer-Tropsch-synteesissä käytetyt katalyytit ovat yleensä hyvin herkkiä synteesikaasun pienillekin epäpuhtauksille. Epäpuhtaudet aiheuttavat yleensä katalyytin tuhoutumisen, ja koska epäpuhtauksia esiintyy aina jonkin verran, täytyy katalyytti vaihtaa tai regeneroida tietyn käyttöajan jälkeen. Vaikka tarkat arvot synteesikaasun epäpuhtauksille vaihtelevat, on niille asetettu yleiset raja-arvot. Näiden mukaan synteesikaasu saa sisältää maksimissaan yhden miljoonasosan rikki- ja typpipohjaisia yhdisteitä kuten rikkivetyä tai ammoniakkia. Alkalimetalleja ja halideja synteesikaasu

saa sisältää maksimissaan kymmenen miljardisosaa. Muiden kaasutuksessa syntyneiden sivutuotteiden kuten hiilidioksidin, typen ja metaanin määrää synteetikaasussa ei ole määritelty. Puhdistuksen määrää ohjaavat taloudelliset näkökulmat. Puhtaampi kaasu on synteetille aina parempi, mutta sen tuottaminen ei ole taloudellisesti järkevää. (8)

4 Fischer-Tropsch-laitteisto

4.1 Syöttö

Teollisen mittakaavan prosesseissa syöttö tapahtuu pumppaamalla synteetikaasu syöttösäiliöstä reaktoriin. Synteetikaasu syötetään niin, että olosuhteet reaktorissa pysyvät vakioina. Laboratoriomittakaavassa toteutetussa synteetissä synteetikaasu on yleensä valmiina seoksena kaasupullossa tai se valmistetaan sekoittamalla vety- ja hiilimonoksidikaasuja halutussa suhteessa reaktoriin. (4)

Tässä työssä rakennetussa laitteistossa haluttu synteetikaasun seos valmistetaan vety- ja hiilimonoksidikaasuista. Jos prosessia ajetaan panosprosessina, kuten aluksi on tarkoitus tehdä, haluttu seos valmistetaan syöttämällä kaasut vuorotellen syöttösäiliöön erillisistä kaasupulloista. Koska syötettäviä kaasuja voidaan pitää ideaalikaasuina, voidaan halutun seoksen koostumus laskea Daltonin osapainelain avulla.

$$p_{\text{tot}} = p_1 + p_2 + \dots + p_n \quad (7)$$

Tällöin seoskaasun kokonaispaine (p_{tot}) on sen komponenttien osapaineiden (p_1, p_2, p_n) summa tietyssä tilavuudessa. Seosta valmistettaessa syöttösäiliö erotetaan käsiventtiilillä reaktorista. Prosessia ajettaessa säiliö erotetaan kaasupulloista käsiventtiilein. Koska syöttösäiliössä on painemittari, pystytään tällä järjestelyllä määrittämään kullakin ajokerralla synteetissä kuluneen synteetikaasun ainemäärä ideaalikaasun tilanyhtälön avulla. Laitteisto suunniteltiin niin, että se voidaan muuttaa haluttaessa jatkuvatoimiseksi. Tällöin syöttö syöttösäiliöön tapahtuu

massavirtausventtiilien avulla. Venttiilit mittaavat niiden läpi kulkeneen kaasun määrän, jolloin nähdään kunkin kaasun kulutus jokaisella ajokerralla. (9)

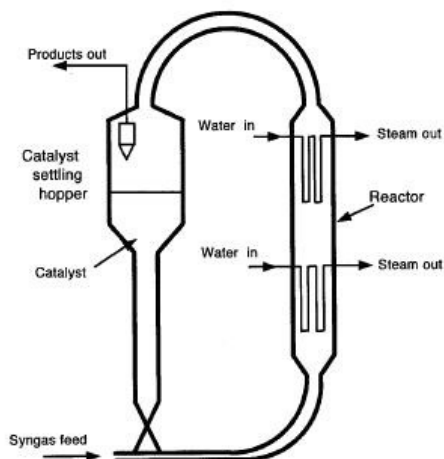
4.2 Reaktorityypit

Fischer-Tropsch-prosessissa käytetyt reaktorit voidaan jakaa korkeassa lämpötilassa toimiviin rautapohjaista katalyyttiä käyttäviin sekä matalassa lämpötilassa toimiviin kobolttipohjaista katalyyttiä käyttäviin reaktoreihin. Reaktorit voidaan jakaa lisäksi kokoluokan perusteella teolliseen mittakaavaan ja laboratoriomittakaavaan. Kaikki teollisen mittakaavan reaktorit ovat korkeassa paineessa toimivia säiliöitä, joissa paine ja lämpötila pidetään jäähdytyksen avulla vakiona. Laboratoriomittakaavan reaktoreita täytyy puolestaan lämmittää kylmän raaka-aineen ja reagoivan ainemäärän pienuuden takia. Katalyytti on aina reaktorin sisällä. Syöttö on aina synteetikaasua, ja tuotteena saadaan seos eripituisia hiilivetyjä (10)

4.2.1 Korkean lämpötilan reaktorit rautakatalyytillä

Tämän tyyppisten reaktorien käyttötilämpötila on yleensä noin 350 °C, ja synteetikaasu on valmistettu hiilestä. Kiertävä fluidisoitu peti -reaktori (Circulating fluidized bed reactor), joka tunnetaan myös nimellä Sasol Synthol Reactor on, Sasolin 1950- luvulla kehittämä reaktori. Sasol käytti reaktoria omilla tehtaillaan vuosina 1955-1995, ja sen tuotantokapasiteetti on noin 7500 barreliä hiilivetyjä päivässä. (4)

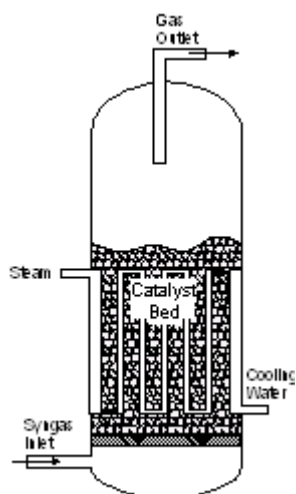
Tässä reaktorityypissä käytetty katalyytti on jauhemaisessa muodossa ja synteetikaasu kiertää reaktorissa jatkuvasti yhdessä katalyytin kanssa. Reaktioita tapahtuu siis joka puolella reaktoria. Reaktorin painetta ohjataan säätämällä syötön ja ulosoton määrää. Lämpötilaa säädetään jäähdytyksellä. Katalyyttiä voidaan myös lisätä tai vähentää ajon aikana syötön tai ulosoton mukana. Huonoina puolina tässä reaktorityypissä on reaktorin seinien kuluminen kiertävän jauhemaisen katalyytin vuoksi. (4)



Kuva 1. Circulating fluidized bed reactor (kiertävä fluidisoitu peti –reaktori)

Seinien kulumisesta johtuen Sasol kehitti uuden reaktorityypin, kiinteän fluidisoidun petireaktorin (Fixed fluidized bed reactor). Tätä uusinta teknologiaa käyttävät Sasolin uudemmat laitokset sekä eräät öljynjalostamot. Erona edelliseen on reaktorin suurempi kapasiteetti (jopa 20 000 barreilia päivässä) sekä olematon seinämien kuluminen, koska reaktorissa ei ole liikkuvia kiinteitä partikkeleita. (4)

Fixed fluidized bed -reaktori on säiliö, jonka pohjalla on nestemäinen katalyytti. Synteesikaasu johdetaan reaktoriin sen pohjasta. Kaasu virtaa katalyytin läpi ja tuotteet poistuvat reaktorin päältä. Reaktorin ja katalyyttipedin sisään on rakennettu jäähdytysjärjestelmä lämpötilan hallitsemiseksi. (4)

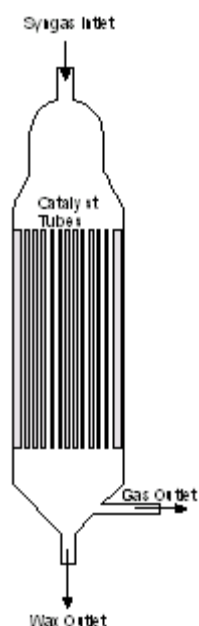


Kuva 2. Fixed fluidized bed reactor (kiinteä fluidisoitu peti –reaktori)

4.2.2 Matalan lämpötilan reaktorit kobolttikatalyytillä

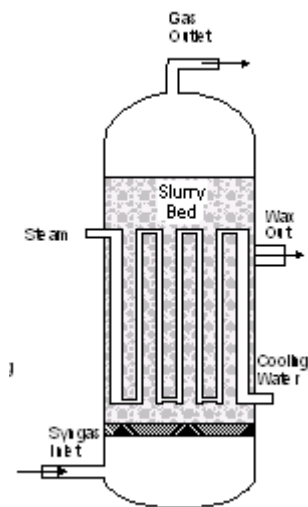
Nämä reaktorit toimivat yleensä noin 250 °C:n lämpötilassa, ja synteesikaasun raaka-aineena on maakaasu. Näitä reaktoreita käytetään yleisesti Gas To Liquids-prosesseissa, joita ovat muun muassa Fischer-Tropsch- ja Mobil-prosessit. Nimitystä käytetään prosesseille, joissa lyhyistä kaasumaisista hiilivedyistä valmistetaan pitkäketjuisia nestemäisiä tai kiinteitä hiilivetyjä (4,11)

Putkimainen kiinteä peti –reaktori (Tubular fixed bed reactor) oli ensimmäinen reaktorityyppi, jota käytettiin epäsuorassa hiilen nesteytysprosessissa. Vastaavia reaktoreita käytettiin mm. Saksassa 1940-luvulla. Nykyään tätä teknologiaa käyttää esimerkiksi Shellin Gas To Liquids –laitos Bintulussa Malesiassa. Reaktori koostuu pystyssä olevasta säiliöstä, jonka sisus on täynnä noin 3-5 cm paksuja metalliputkia, jotka on täytetty kobolttikatalyytillä. Synteesikaasu syötetään putkiin niiden yläpäästä ja tuote saadaan putken alapäästä. Jäähdytysvesi kulkee yleensä putkien välissä. Tätä reaktorityyppiä käytettäessä kohdataan kaksi suurta ongelmaa. Ensimmäiseksi putkien vaihtaminen on hankalaa ja vaatii yleensä koko reaktorin alasajon. Toiseksi lämpötilan tarkka hallinta on hankalaa, koska olosuhteet ja synteesituotteen koostumus putkien sisällä muuttuvat ajan kuluessa epähomogeenisiksi. Putket ovat myös kalliita, ja niiden suuri määrä tekee reaktorista melko painavan. (4,12)



Kuva 3. Tubular fixed bed reactor (pitkimäinen kiinteä peti –reaktori)

Viimeinen teollisuudessa käytettävä reaktorityyppi on slurrykupla -reaktori (Slurry bubble reactor). Reaktori on pystyssä oleva paineistettu säiliö, jonka sisällä on nestemäinen seos hiilivetyjä, vahoja ja katalyyttiä (slurry). Synteesikaasu syötetään reaktoriin sen pohjasta, jolloin se kulkee slurryn läpi muodostaen kuplia, joissa varsinaiset reaktiot tapahtuvat. Tuotteet poistuvat säiliön yläosasta. Reaktorin suurimpina etuina ovat tarkka paineen ja lämpötilan säätö pienen painehäviön ja erinomaisen lämmönjohtokyvyn ansiosta. Huonoina puolina on vaatimus katalyytin ja tuotteiden jatkuvalle erotukselle sekä mahdollinen katalyytin kuluminen. Katalyytin lisäys on tosin helppoa. Erinomaisen lämmönsiirron ansiosta reaktorin käyttökustannukset voivat olla vain 25 % putkireaktorin kustannuksista. Myös laitteiston rakentamiskustannukset ovat yksinkertaisemman rakenteen ansiosta jopa 60 % pienemmät verrattuna Tubular fixed bed -reaktoriin. Vaikka nämä luvut näyttävät erittäin vakuuttavilta, on otettava huomioon, että tämän reaktorityypin tuotteiden koostumus pitkäketjuisten hiilivetyjen (C_{5+}) suhteen on huonompi. Tuotteen koostumus on puolestaan erittäin merkittävä koko prosessin kustannusten kannalta. (4,12)



Kuva 4. Slurry bubble reactor (slurrykupla –reaktori)

4.2.3 Laboratoriomittakaavan reaktorit

Laboratoriomittakaavassa käytetyt reaktorit ovat joko yhden tai useamman putken kiinteän pedin reaktoreita tai mikrorakenteisia reaktoreita. Mikrorakenteinen reaktori (Microstructured reactor) koostuu useista todella kapeista katalyytillä täytetyistä kanavista (halkaisija suuruusluokkaa 1 mm), jotka kulkevat reaktorisäiliössä. Kanavat lämmitetään haluttuun lämpötilaan kuumalla öljyllä, joka kiertää säiliössä. Tämän tyyppisen reaktorin etuna on erittäin tarkka lämpötilan säätö. Haittana puolestaan on laitteen hankala rakenne kokoonsa nähden. (13)

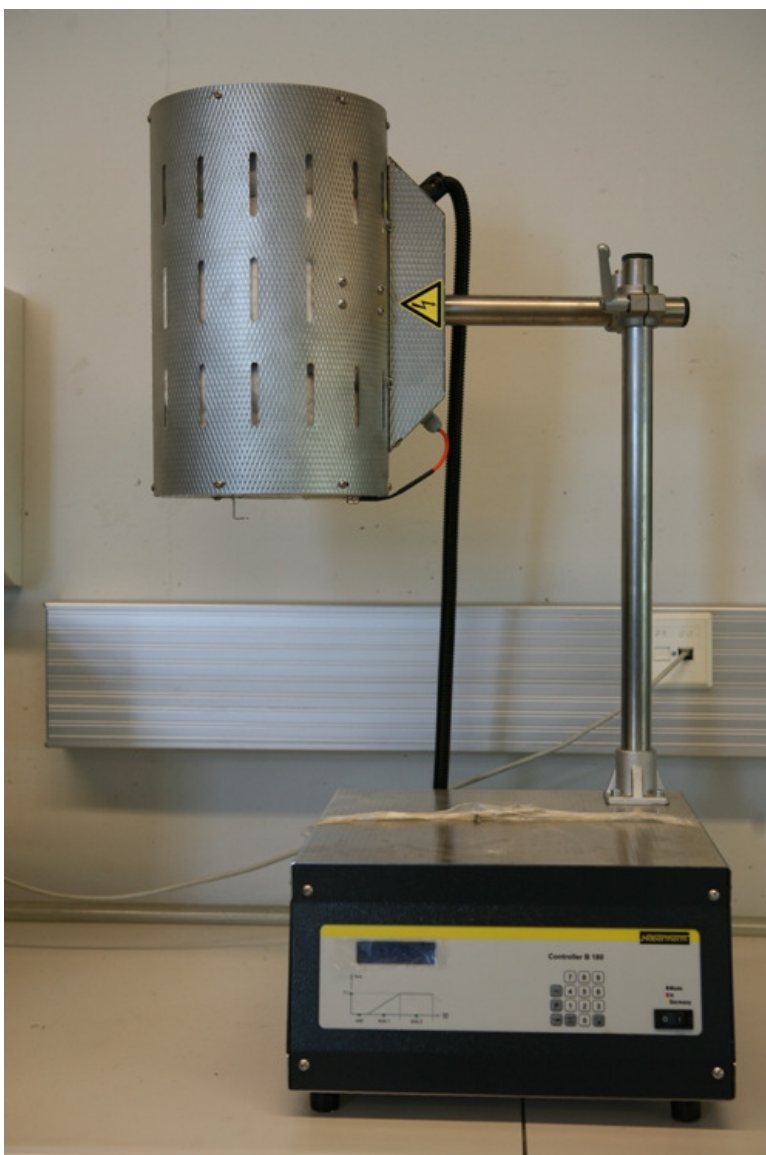
Kiinteän pedin putkireaktori (Fixed bed reactor) koostuu noin 10 mm sisähalkaisijaltaan olevasta putkesta, joka on täytetty katalyytillä. Toimintaperiaate on sama kuin teollisen mittakaavan Tubular fixed bed -reaktorissa, mutta putkea lämmitetään ulkoisesti esimerkiksi sen ympärillä olevalla uunilla. Myös esilämmitys on mahdollinen. Reaktorin etuna on sen helpompi korjaaminen ongelmatilanteissa ja haittana puolestaan epätarkempi lämpötilan säätö. Kuitenkin molemmilla reaktorityypeillä rinnakkain tehdyissä tutkimuksissa on saatu hyvin samanlaisia tuloksia. Prosessilaboratorioon rakennetun laitteiston reaktori on Fixed bed -tyyppiä. (13,14)



Kuva 5. Rakennetun laitteiston reaktoriputki helmiliittimineen

4.3 Jäähdytys ja lämmitys

Teollisen mittakaavan prosesseissa reaktoriin syötettävä kuuma synteesikaasu jäähdytetään haluttuun lämpötilaan. Koska reaktio on voimakkaasti eksoterminen, joudutaan myös reaktoria jäähdyttämään. Laboratoriomittakaavassa toteutetussa synteesissä reagoivan kaasun ainemäärä on niin pieni, ettei jäähdytystä tarvita, vaan reaktoria on lämmitettävä uunin avulla. Mikrorakenteisessa reaktorissa lämmitys tapahtuu kuumalla öljyllä. Uunin tulisi olla koko reaktorin ympärillä niin, että lämpö on mahdollisimman tasaisesti jakautunut taaten saman lämpötilan koko reaktorissa. Koko reaktoriputken on oltava uunissa raskaiden vahojen aiheuttaman mahdollisen tukkeutumisen välttämiseksi. Synteesikaasun syöttö voidaan myös esilämmittää. Laboratorioon rakennetussa laitteistossa uunina, jonka läpi reaktoriputki kulkee, on Naberthem RT 50-250/11. Uunin pohjan alle ulottuvaan reaktoriputken alaosaan voidaan asentaa vielä erillinen lämmityskaapeli. Tämän avulla varmistutaan raskaiden vahojen valuminen niille tarkoitettuun keräysputkeen. (4,5)



Kuva 6. Naberthem RT 50-250/11 -uuni

4.4 Tuotteiden erotus

Fischer-Tropsch-synteesistä saatavat tuotteet voidaan jakaa neljään luokkaan hiilivetyketjun pituuden mukaan. Luokat ovat raskaat kiinteät vahat ($C_{23+}H_{48+}$), keskiraskaat dieselit ja kerosiinit ($C_{13}H_{26} - C_{22}H_{46}$), kevyet bensiinit ja naftat ($C_5H_{12} - C_{12}H_{24}$) sekä kevyet kaasumaiset hiilivedyt ($CH_4 - C_4H_8$). Tuotteiden erotus perustuu hiilivetyjen kiehumispisteen nousuun ketjun pituuden kasvaessa. Kun kiehumispisteet

tunnetaan, voidaan rakentaa kerääjiä halutuille hiilivedyille. Prosessissa käytetään yleensä kolmea kerääjää, yhtä kullekin tuoteryhmälle. Haluttuja tuotteita jatkojalostetaan usein varsinaisiksi tuotteiksi esimerkiksi vetykrakkaamalla, isomeraatiolla, katalyyttisellä reformoinnilla tai alkaloimalla. (12)

Laboratorioon rakennettussa laitteistossa on kaksi kerääjää, kuuma ja kylmä. Kuuma kerääjä on putki reaktorin alla, johon raskaat vahamaiset tuotteet valuvat suoraan reaktorista. Väliputki reaktorin ja keräysputken välillä voidaan ympäröidä lämmityskaapelilla virtauksen varmistamiseksi. Lämpötila kuumassa kerääjässä on yli 100 °C, jolloin reaktiossa mahdollisesti syntyvä vesi pysyy kaasumaisena ja jatkaa kylmään kerääjään muiden kevyiden hiilivetyjen mukana. Väliputkesta lähtee haara vesijähdyttimelle, joka jähdyttää jäljellä olevan tuotekaasun, jolloin keskiraskaat tuotteet ja vesihöyry nesteytyvät ja valuvat kylmään kerääjään. Lämpötila kylmässä kerääjässä on noin 20 °C. Metaani ja muut kevyet hiilivedyt pysyvät edelleen kaasumaisina ja jäävät kerääjään sellaisina. Kun tuotteiden lämpötila laskee, putkiston paine alenee. Tämä aiheuttaa virtauksen syöttösäiliöstä reaktoriin ja reaktorista edelleen kerääjille. Jälkimmäisen kerääjän jälkeen on vielä paineenalennusventtiili, joka päästää kaasumaisia tuotteita vetokaappiin, jos paine putkistossa ylittää halutun rajan.

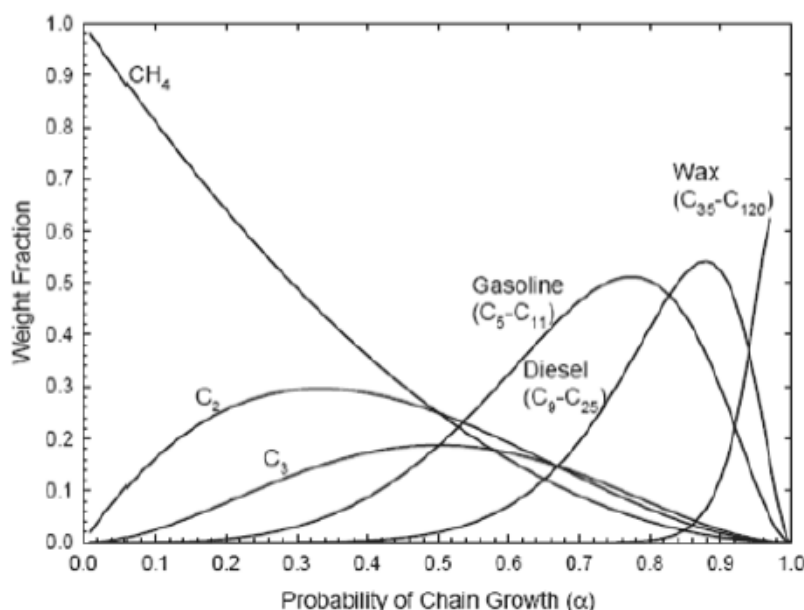
5 Tuotteet

Fischer-Tropsch-prosessilla tuotetaan erimittaisia hiilivetyjä. Tuotteet jaetaan ketjun pituuden mukaan vahoihin, dieselihin ja kerosiineihin, bensiiniin ja naftaan sekä kevyisiin kaasumaisiin hiilivetyihin. Koska kyseessä on ketjun kasvuun perustuva polymerisointireaktio, prosessista saadaan yleensä kaikkia edellä mainittuja tuotteita. (8)

Prosessissa syntyvien tuotteiden jakauman teoreettiseksi määrittämiseksi käytetään Anderson-Schulz-Flory (ASF) –mallia.

$$\log \frac{W_n}{n} = n \cdot \log \alpha + \log \frac{(1 + \alpha)^2}{\alpha} \quad (8)$$

Yhtälössä W_n on n hiiliatomia sisältävän tuotteen massafraktio ja α on kerroin ketjun kasvun todennäköisyydelle, toisin sanoen todennäköisyys, jolla ketju jatkaa kasvuaan tapahtuneen reaktion jälkeen. α :n arvon kasvaessa syntyvän tuote siis sisältää raskaampia hiilivetyjä. Koska α :n arvo on ominainen kullekin katalyytille ja tuotteelle, voidaan jakaumasta piirretyn kuvaajan avulla, katalyyttiä ja prosessin olosuhteita muuttamalla, ohjata tuotteen ketjun pituuden jakaumaa haluttuun suuntaan. (8)



Kuva 7. Anderson-Schulz-Flory-jakauma hiilivetyketjun kasvulle

Käytännössä esiintyy kuitenkin poikkeamia ideaalisen ASF-jakauman suhteen.

Yleisesti eniten poikkeamia on lyhyiden hiilivetyjen suhteen. CH₄:n osuus on yleensä suurempi kuin ennustettu, kun taas 2-4 hiiliatomia sisältävien hiilivetyketjujen osuus on ennustettua pienempi. (8)

Prosessilla valmistettavat tuotteet ovat pääosin erittäin puhtaita diesel- ja bensiinijakeita, mutta myös pitkäketjuisia vahoja tuotetaan pieniä määriä kemianteollisuuden tarpeisiin. Tuotteiden puhtaus riippuu täysin raaka-aineena käytetyn synteetikaasun puhtaudesta. Yleisesti ottaen Fischer-Tropsch-synteetillä valmistettu polttoaine sisältää alle miljoonasosan rikkiä ja alle 1 m-%:n aromaattisia tyydyttyneitä hiilivetyjä. Vastaavat arvot öljypohjaisille polttoaineille ovat noin 10-500 miljoonasosaa rikkiä ja 10 m-% aromaattisia. Lisäksi Fischer-Tropsch-synteetillä valmistetulla dieselillä on korkea setaaniluku 70-80, kun normaalilla dieselillä vastaava luku on 40-

50. Korkean setaaniluvun ansiosta diesel itsesyttyy helpommin ja nopeammin moottorissa. Lisäksi näiden polttoaineiden energiatiheys on 7 % suurempi kuin normaaleilla polttoaineilla. Tällöin polttoainetta kuluu saman energiamäärän tuottamiseen 7 % vähemmän. (4)

Seurauksena edellä mainituista arvoista Fischer-Tropsch-polttoaineet palavat puhtaammin kuin tavalliset polttoaineet. Eräissä tutkimuksissa verrattiin Fischer-Tropsch-dieseliä ja erittäin tiukan CARB-standardin (California Air Resources Board) täyttämää dieseliä. Tulokseksi saatiin, että Fischer-Tropsch-dieseliä poltettaessa vapautui 31-45 % vähemmän palamattomia hiilivetyjä, 20-33 % vähemmän hiilimonoksidia, 9-20 % vähemmän NO_x-yhdisteitä sekä 20-26 % vähemmän pienhiukkasia. (4)

6 Katalyytit

Fischer-Tropsch-synteesissä käytetään nykyisin pääosin rauta- ja kobolttipohjaisia katalyyttejä. Myös muista metalleista valmistettuja katalyyttejä voidaan käyttää, mutta ne on havaittu huonommiksi. Esimerkiksi nikkelpohjainen katalyytti ei ole tarpeeksi tehokas ja rubidiumpohjainen vastaa ominaisuuksiltaan kobolttikatalyyttiä, mutta on huomattavasti kalliimpi. (4)

Katalyytti itsessään ei ole puhdasta metallia vaan kompleksiyhdiste, joka koostuu neljästä osasta. Hapetuksen edistäjä (kalium tai zirkonium) aloittaa reaktion. Aktiivinen metalli (rauta, koboltti, nikkeli tai rubidium) helpottaa reaktioiden tapahtumista eli alentaa reaktioiden aktivoitumisenergiaa. Pelkistykseen edistäjä (platina, rubidium tai renium) puolestaan mahdollistaa aktiivisen metallin uudelleenaktivoitumisen eli pelkistymisen takaisin metallin hapettumisen jälkeen. Neljäntenä osana on kantaja-aine, yleensä alumiinin, piin tai titaanin oksidi. (4,14).

6.1 Rautapohjainen katalyytti

Rautapohjaista katalyyttiä käytettäessä synteessin tuotteet ovat suurimmaksi osaksi kevyempiä hiilivetyjä kuten bensiiniä. Synteessin tapahtumiseen vaadittava lämpötila on korkea, 330-350 °C. Rautapohjaiset katalyytit toimivat parhaiten kun vety-hiilimonoksidisuhde on alhainen eli hiilimonoksidia on paljon suhteessa vetyyn. Raja-arvona suhteelle on 2. Tällöin vetyä on vähemmän kuin kaksi osaa yhtä osaa hiiltä kohden. Fischer-Tropsch-reaktiossa vedyn ja hiilimonoksidin molaarinen kulutussuhde on 2:1. Tässä katalyysissä suhde on kuitenkin pienempi. Tämän mahdollistaa vesi-kaasu- vaihtoreaktio (WGS), joita tapahtuu paljon rautapohjaista katalyyttiä käytettäessä. Reaktio tuottaa reaktorissa lisää vetyä varsinaista synteesiä varten. (4,8,12)



Rautapohjaista katalyyttiä käytetään, kun synteessikaasu on valmistettu hiilestä tai jostakin muusta hiilirikkaasta orgaanisesta yhdisteestä kuten esimerkiksi bitumista, liuskeöljystä tai jalostamoiden tuottamista hiiliylijäämistä. Näillä katalyyteillä on myös korkea sietokyky rikille. Suurimman osan markkinoilla olevista rautapohjaisista katalyyttiä käyttävistä synteeseistä ovat kehittäneet eteläafrikkalainen yhtiö Sasol sekä amerikkalainen Rentech. (4,8)

6.2 Kobolttipohjainen katalyytti

Kobolttipohjaista katalyyttiä käytetään raskaampien hiilivetyjen, pääosin dieselin mutta myös vahojen tuottamisessa. Tässä synteessissä lämpötila on alhaisempi, vain noin 200 °C. Ne toimivat parhaiten, kun vety-hiilimonoksidisuhde on korkea eli vetyä on paljon suhteessa hiilimonoksidin. Tällöin vetyä tulisi olla yli kaksi osaa yhtä osaa hiiltä kohden. Kobolttipohjaisten katalyyttien etuna rautapohjaisiin on korkeampi reagointiaste sekä katalyytin huomattavasti pidempi elinikä. Nämä katalyytit ovat myös yleisesti reaktiivisempia vedyn suhteen ja tuottavat vähemmän tyydyttymättömiä

hiilivetyjä sekä alkoholeja kuin rautapohjaiset. Koboltti on kuitenkin rautaa kalliimpaa. (4,8,12).

Kobolttipohjaista katalyyttiä käytettäessä synteetikaasun raaka-aineena on pääosin maakaasu. Tällaista katalyyssiä käyttää mm. Shellin Gas To Liquids –prosessi Malesiassa. Koska maakaasun kuljetus on hankalaa, tämän tyyppiset katalyysit kiinnostavat suuresti öljy-yhtiöitä, jotka tuottavat maakaasua öljynporauksen yhteydessä. Kobolttipohjaista katalyyttiä käyttäviä synteesejä ovat kehittäneet mm. Shell, Exxon, Conoco, The IFP (Institut Francais du Petrole), Williams ja Statoil. (1)

Prosessilaboratorioon rakennetussa laitteistossa tullaan käyttämään kobolttipohjaista katalyyttiä. Tällaista katalyyttiä käytetään, koska tuotteeksi halutaan raskaampia hiilivetyjä, ensisijaisesti dieseliä, sekä myös turvallisuussyistä (lämpötila voidaan pitää pienempänä). (4)

7 Prosessiturvallisuus

Tässä luvussa käsitellään laboratorioon rakennettun Fischer-Tropsch-laitteiston suunnittelussa ja käytössä huomioitavia prosessiturvallisuuteen liittyviä asioita. Koska laite toimii korkeassa paineessa sekä lämpötilassa ja lähtöaineet ovat vaarallisiksi luokiteltuja, on turvallisuuteen kiinnitettävä tarkkaa huomiota.

7.1 Vety

Vety on normaaliolosuhteissa ilmaa kevyempi, väritön, mauton ja hajuton kaasu. Normaaliolosuhteissa vety on erittäin helposti syttyvää, mutta kemiallisesti melko passiivista. Lämpötilan noustessa vety reagoi erittäin kiivaasti ilmassa olevan hapen kanssa, mistä johtuen synteetilaitteistoa käytettäessä on varmistuttava siitä, että putkistoon ei ole jäänyt ilmaa. Tämä suoritetaan huuhtelemalla laitteisto inertillä kaasulla (tässä tapauksessa tyrellä) aina ennen ajon aloittamista. Pienen

molekyylilikokonsa vuoksi vetykaasu pääsee vuotamaan erittäin helposti, joten laitteiston tiivyyteen on kiinnitettävä tarkkaa huomiota. Tiiviys testattiin typpikaasulla. Laitteiston kaikki osat ovat ruostumatonta haponkestävää terästä. Lisäksi käytettävät sähköiset instrumentit ovat räjähdysvaarallisiin tiloihin hyväksytyjä. (10)

7.2 Hiilimonoksidi

Hiilimonoksidi eli häkä on ilmaa hieman kevyempi, hajuton, väritön, veteen niukkaliukoinen ja erittäin helposti syttyvä kaasu. Hiilimonoksidi sitoutuu veren punasolujen hemoglobiiniin noin 200 kertaa herkemmin kuin happi syrjäyttäen sen ja muodostaen karboksihemoglobiinia. Tällöin hapen kulkeutuminen elimiin estyy. Jos veren karboksihemoglobiinipitoisuus on yli 60 %, seurauksena on kuolema. Hiilimonoksidia käsiteltäessä on varmistettava tilan hyvästä ilmanvaihdosta, ja sähkölaitteiden tulee olla räjähdysvaarallisiin tiloihin hyväksytyjä. Laitteiston rakentamisessa vedyn suhteen huomioitavat asiat pätevät myös hiilimonoksidille. (13)

7.3 Laitteiston pesu inerttikaasulla

Koska prosessin toisena lähtöaineena on korkeassa lämpötilassa erittäin helposti ja kiiwaasti ilman hapen kanssa reagoiva vety, on aina ennen ajon aloittamista varmistettava, että laitteisto ei sisällä happea. Varmistus tehdään huuhtelemalla laitteisto inertillä typpikaasulla. Huuhtelussa typpikaasua johdetaan kaasupullosta laitteiston putkistoon, jolloin typpi syrjäyttää laitteistossa mahdollisesti olevan ilman. Lisäksi typpi poistaa mahdollisen kosteuden. Typpeä voidaan ajaa koko laitteiston läpi tai vaihtoehtoisesti syöttösäiliö ohittaen, jolloin vetykaasua pääsee vetokaappiin huomattavasti vähemmän. Ennen ensimmäistä ajoa koko laitteisto on huuhdeltava. Typpi syrjäyttää hapen nopeasti ja tehokkaasti, joten huuhtelu-aika voi olla lyhyt. Pesun jälkeen laitteistoon voidaan jättää haluttu typpipaine paineensäätöventtiilin avulla. (15)

7.4 ATEX

ATEX-tilaluokitus jakaa tilat neljään luokkaan sen mukaan, kuinka todennäköisesti kyseisessä tilassa esiintyy räjähdysvaarallisia kaasu- tai pölyseoksia. Tilaluokituksessa luokka 0 on korkein. Tämän luokan alueella esiintyy räjähdysvaarallisia seoksia usein tai jatkuvasti. Tällaisia tiloja voivat olla esimerkiksi säiliöiden sisäosat tai putkistot. Työskentelyalue ei saa olla luokkaa 0. Tilaluokassa 1 räjähdysvaarallisia ilmaseoksia esiintyy satunnaisesti, esimerkkinä tilaluokan 0 ympäristöt. Tilaluokassa 2 esiintyminen on epätodennäköistä ja kestää sattuessaan vain lyhyen ajan. Neljäs luokka on vaarattomat luokattomat seokset. Luokitus on tehty vaarallisten alueiden rajaamisen helpottamiseksi sekä oikeiden toimintatapojen käyttämiseksi. Lisäksi tilaluokkien perusteella on luokiteltu laitteiden tarvittava suojaus kuhunkin luokkaan. (16)

Prosessissa käytetään lähtöaineina vetyä ja hiilimonoksidia, jotka ovat erittäin helposti syttyviä kaasuja. Näiden aineiden läsnäolon vuoksi koko laitteiston sisätila voidaan luokitella ATEX-tilaluokkaan 0, jolloin laitteiston sisäosan kanssa tekemisissä olevien toimilaitteiden tulee olla luokiteltu ATEX-laiteluokkaan 1. Rakennetun laitteiston yksinkertaisimmassa versiossa ei ole yhtään tällaista laitetta. Seuraavassa koelaitteistoversiossa ainoa tällainen toimilaitte on paineensäätöventtiili. Jos laitteistoon lisätään tutkimuksen edetessä massavirtausventtiilit kaasujen syötöille, on myös niiden oltava ATEX-laiteluokkaa 1. Laitteiston välitön läheisyys, tässä tapauksessa vetokaappi, voidaan luokitella tilaluokaksi 2. Räjähdysvaarallisia ilmaseoksia ei pitäisi syntyä, koska laitteistoa tyhjennettäessä vetyä ja hiilimonoksidia pääsee vetokaappiin niin pieniä määriä, ettei leimahdusvaaraa ole. Jos räjähdysvaarallinen seos kuitenkin syntyy, se on vetokaapissa hyvin lyhyen ajan sekoittuen suureen määrään ilmaa ja muuttuen näin vaarattomaksi. (17)

7.5 Paineastialaki

Painelaitteeksi luokitellaan lain mukaan säiliö, putkisto, höyry- tai kuumavesikattila, varolaite tai paineenalainen lisälaite, jonka suurin sallittu käyttöpaine on yli 0,5 bar ylipainetta. Painelaite on aina rakennettava ja sitä on hoidettava niin, ettei se vaaranna kenenkään terveyttä, turvallisuutta tai omaisuutta. Painelaitteet jaetaan suunnittelua, valmistusta ja vaatimustenmukaisuuden arviointia varten kahteen ryhmään.

Ensimmäiseen ryhmään kuuluvat vaatimuksenmukaisuusluokat I-IV, ja toinen ryhmä kuuluu hyvän konepajakäytännön piiriin. Painelaite luokitellaan johonkin edellä mainituista ryhmistä sen tyyppin, suurimman sallitun käyttöpaineen, tilavuuden tai nimellisuuruuden, sisällön ja sisällön vaarallisuuden mukaan. Luokitus tapahtuu vaatimuksenmukaisuuden arviointikuvien perusteella (KTMp 938/1999 liite II) .

Edellisen perusteella rakennettu laitteisto voidaan luokitella luokkaan hyvä konepajakäytäntö. Hyvän konepajakäytäntö määritellään suunnittelu- ja valmistustavaksi, joka on ottanut huomioon kaikki laitteen turvallisuuteen vaikuttavat tekijät. Lisäksi laite on valmistettu, tarkastettu ja toimitettu niin, että sen turvallinen oikeaoppinen käyttö on mahdollista laitteen koko käyttöajan. (9,16,18)

7.6 Varolaitteet

Koska rakennetussa synteasilaitteistossa käytetään vaarallisia aineita (vety, hiilimonoksidi), paine sekä lämpötila ovat korkeat ajon aikana ja kyseessä on painelaite, on laitteistoon liitettävä turvallisuuden vuoksi varolaitteita. Putkiston äkillisen paineen nousun estämiseksi ja räjähdysvaaran eliminoimiseksi putkiston päähän on liitetty varoventtiili, joka aukeaa, jos paine nousee liian suureksi. Toinen varoventtiili on asennettu t-haaraan ennen reaktoriputkea. Varoventtiili aukeaa erittäin nopeasti, joten myös paine laitteistossa alkaa heti laskea. Varoventtiilit aukeavat putkeen, joka johtaa saman vetokaapin yläosassa olevaan letkuun, josta purkautunut synteetikaasu johdetaan ulos. Kaasupullojen läheisyyteen on sijoitettu vetykaasun ja hiilimonoksidin ”haistelijat”, jotta mahdolliset vuodot pulloissa voidaan havaita.

8 Laitteiston suunnittelu, mitoitus ja rakennus

8.1 Laitteiston suunnittelu

Laitteiston suunnittelun pohjana on käytetty Kokkolassa sijaitsevassa Jyväskylän yliopistoon kuuluvassa Yliopistokeskus Chydeniuksessa olevaa laboratoriomittakaavan Fischer-Tropsch-laitteistoa sekä kirjallisuudessa esitettyjä laboratoriomittakaavan laitteistojen virtauskaavioita. Suunnittelu on tehty yhdessä tämän insinööriyön ohjaavien opettajien Pekka Lehtosen sekä Seppo Lahden kanssa. Tässä työssä rakennettu laitteisto on suunniteltu mahdollisimman yksinkertaiseksi niin, että sitä on helppo haluttaessa päivittää. Ensimmäisen koelaitteiston käyttötarkoituksena on saada prosessi vain toimimaan kirjallisuudessa esitetyissä optimiolosuhteissa kobolttikatalyyttiä käyttäen. Toimivuuden varmistamisen jälkeen voidaan varsinaisen tutkimuksen teko aloittaa. Tämä insinööriyö painottui kuitenkin vain laitteiston suunnitteluun ja toimintakuntoon saattamiseen. (19)

Laitteiston suunnittelu aloitettiin mitoittamalla laitteisto, päättämällä sen sijoituspaikka sekä valitsemalla alustavat ajo-olosuhteet prosessille. Kaikki tämä tehtiin kirjallisuuden pohjalta. Koska laitteella halutaan tehdä dieselin valmistukseen liittyvää tutkimusta, valittiin ensimmäiseksi katalyytiksi kobolttipohjainen katalyytti sekä sille parhaiten soveltuvat olosuhteet. Laitteiston ensimmäisten koeajojen tavoitteena on saada valmistettua pieniä määriä haluttua tuotetta eli dieseliä. (19)

8.2 Suunnittelussa huomioituja asioita

Laitteiston suunnittelussa tärkeimmät huomioitavat asiat liittyivät laitteiston muunneltavuuteen, laitteiston mitoitukseen sekä prosessiturvallisuuteen. Laitteiston helppo muunneltavuus on eduksi jatkossa suunniteltua tutkimus- ja kehitystyötä ajatellen. Laite on suunniteltu niin, että hyvin pienin muutoksin sillä voidaan tehdä

käytännössä mitä tahansa Fischer-Tropsch-prosessiin liittyvää tutkimusta, pois lukien reaktoreihin liittyvä tutkimus. Katalyytteihin liittyvää tutkimusta voidaan tehdä irrotettavan reaktoriputken ansiosta. Putki on kiinnitetty laitteistoon helmiliittimin, joten se on helppo ja nopea ottaa irti, vaihtaa putken sisällä oleva katalyytti ja kiinnittää uudelleen. Reaktio-olosuhteiden tutkiminen on myös helppoa. Reaktoriputki on uunin sisällä, joten lämpötilan säätö on äärimmäisen helppoa, eikä pienen virtauksen ansiosta erillistä jäähdytystä tarvita vaan uunin termostaatti pystyy pitämään lämpötilan riittävän vakiona. Painetta voidaan puolestaan säätää paineensäätöventtiilin avulla. Lisäksi raaka-aineina käytettävät vety ja hiilimonoksidi ovat kaasupulloissa 200 baarin paineessa, joten myös syöttöpainetta voidaan säätää helposti. Lisäksi laitteistossa olevaan syöttösäiliöön voidaan valmistaa haluttu synteetikaasuseos, jos halutaan tutkia syötön koostumuksen vaikutusta tuotteen koostumukseen. (19)

Kriittinen kohta suunnittelussa oli syötön järjestelystä päättäminen. Taustatietojen perusteella laitteistosta saatavan tuotteen määrä on hyvin pieni, joten synteetikaasun kulutuksenkin pitäisi olla pieni. Tämän tiedon johdosta päädyttiin hanoilla eristettyyn syöttösäiliöön. Säiliöön on helppo valmistaa haluttu synteetikaasuseos, joka pysyy varmasti muuttumattomana, koska säiliö on erotettu kaasupulloista ajon aikana. Ongelmana tässä järjestelyssä on, että ei tiedetä, paljonko synteetikaasua prosessi todellisuudessa kuluttaa. Mikäli kulutus on suuri, paine säiliössä laskee liikaa prosessin toimivuuden sekä tutkimuksen laadun kannalta. Toisaalta synteetikaasun kulutuksen määrä on tässä järjestelyssä helppo laskea ideaalikaasun tilanyhtälön avulla, ja tätä tietoa voidaan käyttää hyödyksi vaikka järjestely osoittautuisi toimimattomaksi. Jos havaitaan, että edellä mainittu järjestely ei toimi, on laitteisto suunniteltu niin, että syöttöön voidaan liittää massavirtaventtiilit, joiden avulla voidaan valmistaa jatkuvatoimisesti haluttua synteetikaasua syöttösäiliöön. (19)

Prosessiturvallisuuteen on myös kiinnitettävä erityistä huomiota, koska laite toimii erittäin herkästi syttyvien ja vaarallisten aineiden kanssa korkeassa paineessa ja lämpötilassa. Laitteiston suunnitteluun liittyviä prosessiturvallisuuden asioita on käsitelty luvussa 7. Samassa luvussa on kerrottu, miten kyseiset asiat on otettu huomioon laitteen suunnittelussa ja rakentamisessa.

8.3 Laitteiston mitoitus

Laitteiston suunnittelussa mitoitukset on tehty kirjallisuuden ja kirjallisuudessa esiintyvien vastaavien laitteiden perusteella. Normaaliin prosessisuunnitteluun kuuluvien reaktioaikojen, viipymäaikojen, virtausten ja reaktiokinetiikan määrittely laskennallisesti on erittäin hankalaa, koska suureet riippuvat toisistaan ja reaktion kinetiikka perustuu hiilivetyketjun kasvun todennäköisyyteen. Laitteiston käyttöpaine noin 8 bar ja lämpötila noin 200 °C on suunniteltu kobolttikatalyytin käyttöä varten. Reaktoriputki on mitoitettu uuniin sopivaksi ja putken halkaisija on päätetty kirjallisuuden perusteella (pituus 50 cm ja ulkohalkaisija 15 mm). Syöttösäiliö on niin suuri, että laitteiston paineen tulisi pysyä lähes vakiona laitteistoa käytettäessä. Laskennallisesti voidaan osoittaa mahdollinen paineen lasku säiliössä ideaalikaasun tilanyhtälöä käyttäen. Kuitenkin vasta koeajot osoittavat kuinka paljon synteesikaasua kuluu todellisuudessa ajon aikana. Synteesikaasun kulutus riippuu myös muodostuvien hiilivetyjen ketjun pituudesta. Mitoitusta tehtäessä oletettiin, että synteesi tapahtuu melko hitaasti ja tuotteita syntyy melko vähän. Koeajot jatkossa osoittavat myös tämän paikkaansapitävyyden. Laitteisto on kuitenkin suunniteltu niin, että jos synteesikaasun kulutus ja reaktioaika poikkeavat oletetuista suuresti, niin laitteistoa on helppo muuntaa. Muutettavat kohteet ovat tällöin syötössä ja tuotteen keräyksessä. (9, 12, 19)

8.4 Laitteiston sijoitus

Laitteisto on sijoitettu Metropolia Ammattikorkeakoulun Myyrmäen yksikön prosessitekniikan laboratorion toiseen kerrokseen (huone VTYA141). Laitteisto on rakennettu niin, että sen kaikki toimilaitteet ovat vetokaapissa. Kaasupullot paineenalennusventtiileineen sijoitetaan kuitenkin vetokaapin viereen tilanpuutteen vuoksi. Kaasupullojen läheisyyteen hankitaan vety- ja hiilimonoksidi ”haistelijat”.

8.5 Laitteiston rakentaminen

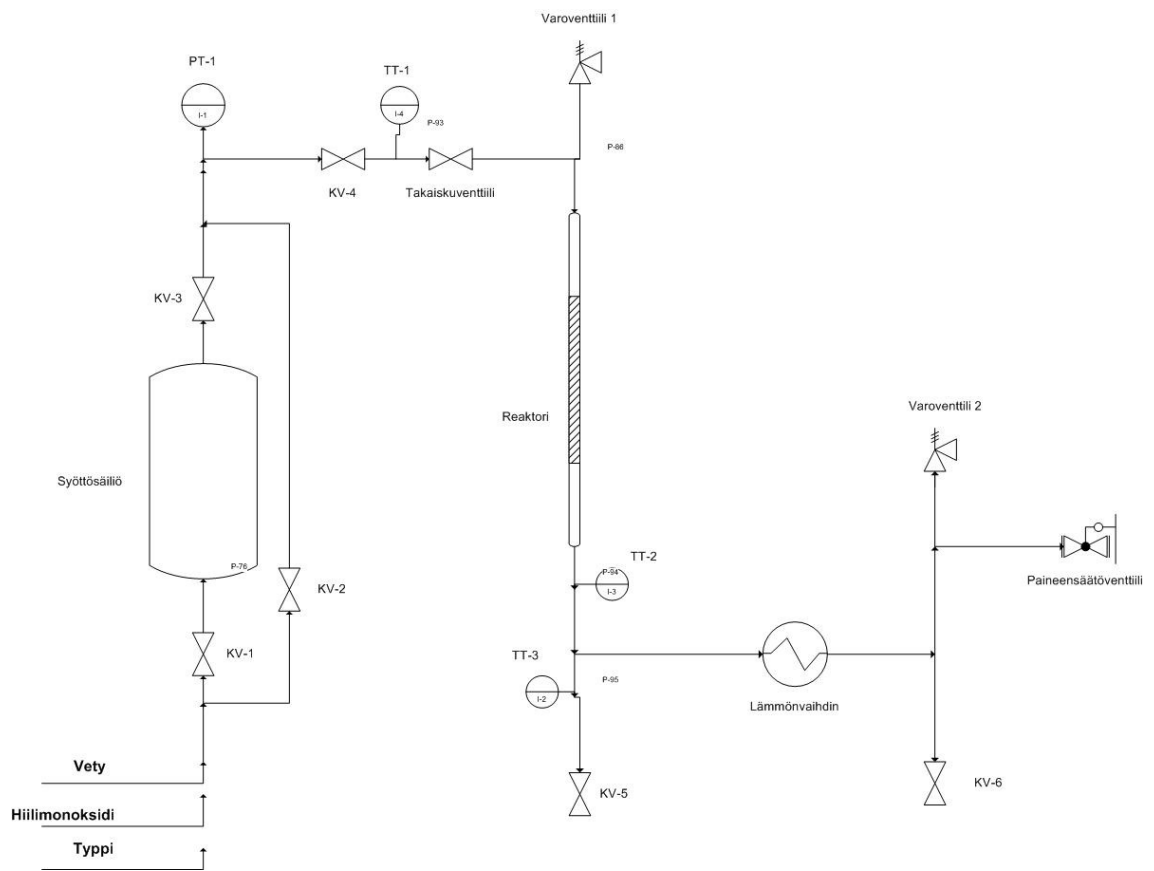
Laitteisto rakennettiin yhdessä Metropolia Ammattikorkeakoulun materiaali- ja pintakäsittelylaboratorion laboratoriomestari Leo Kuntun kanssa. Rakentaminen aloitettiin valmistamalla jäähdytintä. Seuraavaksi jäähdyttimen ympärille rakennettiin varsinaisen reaktoriputken jälkeinen osa. Tämä osuus koostuu kuumasta ja kylmästä kerääjäputkesta ja niiden päihin asennetuista hanoista sekä paineenalennusventtiilille ja varoventtiilille jätetystä tyhjistä haaroista. Seuraavaksi rakennettiin reaktoriputkea ennen oleva osuus laitteistosta. Tämä osuus koostuu varoventtiilistä, vastavirtaventtiilistä, painemittarista, syöttösäiliöstä, syöttösäiliön ohituksesta, kaasujen syöttöä varten rakennetuista haaroista sekä kaikkiaan neljästä hanasta. Lopuksi laitteisto kiinnitettiin vetokaappiin ja lisättiin varsinainen reaktoriputki edellä kuvattujen laitteiston alku- ja loppuosien väliin uunin sisälle. Valmis laitteisto kiinnitettiin vetokaapin yläosaan asennettuun metallitankoon kiinnitystangoilla ja -pannoilla. Lisäksi syöttösäiliö kiinnitettiin vetokaapin kylkeen kiinnityspannoilla.

Laitteistoa rakennettaessa kohdattiin lukuisia ongelmia liittimien, tiivistysten sekä toimilaitteiden kiinnityksen kanssa. Suurin ongelmien syy oli eri laitevalmistajilta ostetut toimilaitteet ja liittimet. Eri valmistajat käyttävät eri standardien mukaisia kierteitä ja liittimiä, jotka eivät sovi keskenään yhteen. Tämän vuoksi tulevaisissa projekteissa on ehdottoman suositeltavaa ostaa kaikki tarvikkeet samasta paikasta, jos se vain suinkin on mahdollista. Lisäksi laitteiston tiiveyttä testattaessa muutaman liittimen kierteet hajosivat niitä avattaessa, jolloin jouduttiin ostamaan uudet liittimet. Lisähaasteen rakentamiselle toi vielä rakennusvaiheessa alkuperäiseen suunnitelmaan tulleet muutamat pienet muutokset. Nämä ongelmat pystyttiin ratkaisemaan kuitenkin helposti. Edellä mainittujen ongelmien sekä yhteensopimattomien aikataulujen takia rakentaminen kesti huomattavasti suunniteltua kauemmin.

9 Laitteiston ajo-ohjeet sekä virtauskaavio

Aina ennen ajon aloittamista laitteisto on huuhdeltava typpikaasulla. Jos laitteiston syöttösäiliö on tyhjennetty edellisen ajon jälkeen tai epäillään, että syöttösäiliössä on ilmaa, on koko laite huuhdeltava. Tällöin avataan käsiventtiilit KV1, KV2, KV3 ja KV4 ja suljetaan käsiventtiilit KV5 ja KV6. Typen virtausta säädetään kaasupullon paineenalennusventtiilin ja laitteiston paineensäätöventtiilin avulla. Jos tiedetään, että syöttösäiliössä on vain synteetikaasua, voidaan muu laitteisto huuhdella ohittamalla syöttösäiliö. Tällöin suljetaan venttiilit KV1 ja KV3. Muuten järjestely on sama kuin koko laitetta huuhdellaessa Typpikaasua päästetään kaasupullosta laitteistoon muutaman minuutin ajan, jotta typpi varmasti syrjäyttää kaiken laitteistossa olevan happea sisältävän ilman.

Varsinainen ajo aloitetaan varmistamalla, että kaikki käsiventtiilit ovat kiinni. Tämän jälkeen avataan käsiventtiili KV1 ja päästetään hiilimonoksidikaasupullosta haluttu määrä kaasua syöttösäiliöön. Sama tehdään vetykaasulle. Haluttu synteetikaasu valmistetaan seuraamalla syöttösäiliön painemittaria. Kun haluttu synteetikaasuseos on valmistettu suljetaan käsiventtiili KV1. Uuni lämmitetään tämän jälkeen haluttuun lämpötilaan. Samalla tarkistetaan, että paineensäätöventtiili on asetettu haluttuun arvoon. Tämän jälkeen avataan käsiventtiili KV4 ja päästetään synteetikaasu laitteistoon. Prosessia ajetaan haluttu aika, jonka jälkeen suljetaan käsiventtiili KV4 ja sammutetaan uuni. Syöttösäiliön paineen muutoksesta voidaan laskea ajon aikana kuluneen synteetikaasun määrä. Laitteiston jäähtyttyä noin huoneenlämpöiseksi ajetaan paineensäätöventtiilin avulla laitteiston paine hitaasti normaaliin ilmanpaineeseen. Tämän jälkeen voidaan kerätä kerääjäputkiin kertyneet tuotteet ja analysoida ne. Lopuksi suljetaan kaikki venttiilit. Syöttösäiliötä ei tarvitse tyhjentää, jos samalla seoksella halutaan tehdä uusi ajo. Syöttösäiliö tyhjennetään asettamalla paineensäätöventtiili syöttösäiliön paineeseen, minkä jälkeen avataan käsiventtiili KV4. Tämän jälkeen päästetään synteetikaasu vetokaappiin painetta rauhallisesti alentamalla. Tyhjennyksessä uuni ei saa olla päällä.



Kuva 8. Laitteiston virtauskaavio



Kuva 9. Rakennettu laitteisto

10 Tiiviyn testaus

Laitteiston tiiviys testattiin inertillä typpikaasulla. Testaus aloitettiin sulkemalla laitteistossa olevat tyhjät haarat tulpilla. Seuraavaksi liitettiin typpikaasupullo laitteistoon. Varsinainen testaus suoritettiin syöttämällä typpikaasua laitteistoon. Havaittiin paineen laskevan, kun syöttö lopetettiin, joten laitteistossa oli vuotoja. Vuodot paikannettiin lisäämällä saippuanestettä kaikkiin liitoskohtiin. Näin löydettiin kymmenkunta vuotokohtaa. Vuotokohdat merkittiin ja laitteisto purettiin. Suurin osa vuodoista saatiin tukittua pelkällä helmiliittimen kiristyksellä.

Kolmessa kohdassa vuoto oli kuitenkin kierteellä kiinnitetyssä liitoksessa. Liitokset tulisi tiivistää avaamalla liitos ja vaihtamalla liitokseen kierteen ympärille kierretty teflonteippi. Kahdessa kohtaa kolmesta kierre kuitenkin ”leikkasi kiinni” tuntemattomasta syystä. Nämä liittimet jouduttiin vaihtamaan uusiin. Liittimien vaihdon ja tehtyjen kiristysten jälkeen testaus suoritettiin uudelleen ja havaittiin laitteiston olevan tiivis kymmenen baarin paineessa.

Ennen varsinaisten koeajojen aloittamista laitteiston tiiviys olisi hyvä testata myös pienellä määrällä vetyä, koska vety on molekyylikooltaan tyypeä huomattavasti pienempi aine ja näin ollen saattaa vuotaa paikoista, joista typpi ei vuoda. Tämä on kuitenkin turvallisuuden kannalta käytännössä mahdotonta, sillä vetokaappi johtaa ilmastointikanavaan, joka ei ole EX-suojattu. Testaus pitäisi suorittaa joko ulkona tai tilassa, joka on EX-suojattu. Tätä työtä tehtäessä tiiveiden testausta vedyllä ei suoritettu.

11 Laitteiston jatkokehitys

Tässä työssä rakennettu laitteisto on siinä tilassa, että koeajot voidaan aloittaa heti, kun hiilimonoksidi- ja vetykaasupullot hankitaan ja liitetään laitteistoon. Lisäksi laitteistoon tulee asentaa termoelementit lämpötilan tarkkailua varten. Termoelementit kiinnitetään ulkoisesti laitteiston putkistoon. Termoelementti pitää asentaa ainakin kuumen kerääjän putkeen, jotta varmistutaan, että putkeen kerääntyy haluttuja tuotteita. Unin sisälle tai

reaktoriputkeen uunin välittömään läheisyyteen asennettavalla termoelementillä saadaan tieto uunin todellisesta lämpötilasta. Lisäksi ennen vastavirtaventtiiliä tulisi asentaa vielä yksi termoelementti, jolla pystytään seuraamaan, että lämpötila ei nouse putkiston osassa, jossa sen ei tulisi nousta.

Laitteistosta puuttuu myös paineenalennusventtiili, joka asennetaan aivan laitteiston putkiston loppuun. Koeajoja suoritettaessa paineenalennusventtiili ei ole pakollinen mutta turvallisuuden kannalta erittäin suositeltava. Varoventtiilit estävät paineen kasvun vaarallisen korkeaksi, mutta paineenalennusventtiilin avulla voidaan ajon loputtua tyhjentää laitteisto huomattavasti turvallisemmin ja rauhallisemmin kuin tehtäessä se hanan kautta. Lisäksi ennen varsinaisia koeajoja ei tiedetä, miten nopeasti reaktio tapahtuu. Jos voimakkaasti eksotermisen reaktio tapahtuukin oletettua nopeammin ja tuotetta syntyy paljon, niin paine laitteistossa saattaa nousta nopeastikin. Tällöin paineenalennusventtiili pystyy pitämään paineen hallitusti halutun suuruisena ja ajoa voidaan jatkaa turvallisesti. Henkilökohtaisesti olen sitä mieltä, että koeajoja ei tulisi suorittaa ilman paineenalennusventtiiliä, koska ilman sitä laitteistoa ei voida tyhjentää turvallisesti.

Laitteistoon on mahdollista liittää myös kaasun massavirtaventtiilit. Tällöin prosessia voidaan ajaa jatkuvatoimisena ja ohittaa syöttösäiliö. On hyvin todennäköistä, että näin tullaan tekemään jatkossa. Etuna tutkimus- ja kehitystyön kannalta tässä järjestelyssä on prosessin olosuhteiden pysyminen tasaisempina kuin syöttösäiliötä käytettäessä. Panosprosessissa laitteiston paine laskee syöttösäiliössä olevan synteetikaasun ainemäärän laskiessa. Näin tulee tapahtumaan varmasti, kun prosessissa tapahtuu reaktioita.

12 Yhteenveto

Työn tavoitteena oli suunnitella ja rakentaa laitteisto Fischer-Tropsch-synteesin tutkimus- ja kehitystyölle Metropolia Ammattikorkeakoulussa. Tässä onnistuttiin kaiken kaikkiaan hyvin. Työn teoriaosuus on laadittu yleiseksi pohjaksi jatkossa

tehtävää tarkempaa tutkimus- ja kehitystyötä sekä mahdollisia prosessiin liittyviä yksityiskohtaisempia insinööritöitä varten. Fischer-Tropsch-prosessista on vuosien saatossa kirjoitettu valtava määrä julkaisuja ja kirjoja, mutta prosessia kohtaan uudelleen syntyneen kiinnostuksen ansiosta on huomattu, että puutteita on edelleen paljon. Prosessia tutkitaan ahkerasti ja uutta tietämystä syntyy jatkuvasti.

Itse laitteisto on suunniteltu ja rakennettu siten, että laitteistolla on mahdollista tutkia ja kehittää Fischer-Tropsch-synteesiä monipuolisesti. Mahdollisia tutkimus- ja kehityskohteita ovat syötön koostumus, reaktion olosuhteet tai katalyytit. Kaikkia näitä osa-alueita voidaan tutkia rakennetulla laitteistolla ilman merkittäviä muutoksia laitteistoon. Tässä työssä rakennettu Fischer-Tropsch-laitteisto antaa hyvät mahdollisuudet myös itse laitteiston jatkokehitykselle uusien insinööritöiden muodossa.

Laitteiston rakentamisen aikana havaittiin asioita, jotka tulee ottaa huomioon nyt rakennetun laitteiston jatkokehityksessä sekä muissa vastaavissa projekteissa. Ensimmäinen asia on huolellisen suunnittelun tärkeys. Mitä pidemmälle rakennettava laitteisto on suunniteltu ennen rakentamisen aloittamista, sitä helpompaa itse rakentaminen on. Tässä työssä suunnitteluun käytettiin paljon aikaa ja se tehtiin huolella. Silti rakentamisvaiheessa alkuperäistä suunnitelmaa jouduttiin muokkaamaan, koska kohdattiin odottamattomia ongelmia. Nämä ongelmat johtuivat pääosin eri laitevalmistajilta hankituista toimilaitteista sekä liittimistä, jotka eivät sopineet keskenään yhteen. Tämä on toinen tulevissa projekteissa huomioitava asia. Suosittelen ehdottomasti kaikkien projektissa tarvittavien toimilaitteiden ja liittimien hankkimista yhdeltä toimittajalta, mieluiten etukäteen. Yhteensopivuusongelmista johtuen tätä työtä tehdessä jouduttiin käymään ostoksilla lähes kymmenen kertaa, mihin kului paljon aikaa. Laitteisto olisi pystytty rakentamaan valmiiksi päivässä tai kahdessa, jos olisi toimittu kuten edellä suosittelen, mutta nyt rakentamiseen kului lähes kuukausi.

Laitteistoa käytettäessä tulee kiinnittää tarkkaa huomiota turvallisuusasioihin. Tässä työssä on käsitelty laboratoriomittakaavan Fischer-Tropsch-laitteistoon liittyviä turvallisuusasioita. Annettuja ohjeita tulee noudattaa ehdottomasti ja laitteistoa käytettäessä tulee olla aina äärimmäisen varovainen. Vety ja hiilimonoksidi korkeassa paineessa ja lämpötilassa on niin vaarallinen yhdistelmä, ettei pieniinkään virheisiin tai varomattomuuteen ole varaa. Turvallisuuden kannalta olennaista on laitteiston tiiviys,

joka on tässä työssä testattu tyypellä. Typpi on kuitenkin molekyylikooltaan vetyä huomattavasti suurempi, joten laitteiston tiiviys tulee tarkistaa myös vedyllä ennen koeajojen aloittamista. Huolellisesti ja oikein käytettynä laitteistoa voidaan käyttää turvallisesti.

Lähteet

1. Bowen, Brian H. Irwin, Marty W. Coal casification & Fischer-Tropsch. (WWW-dokumentti.) <<http://www.purdue.edu/dp/energy/pdf/Basics1-CoalGasification-July06.pdf>>. 6.2006. Luettu 12.3.2010
2. May, Jeremy. Fischer-Tropsch process and its influence. (WWW-dokumentti.) <http://stoltz.caltech.edu/litmtg/2002/may-lit-9_26_02.pdf>. 29.9.2002. Luettu 12.3.2010.
3. Stranges, Anthony. Germanys synthetic fuel industries. (WWW-dokumentti.) <http://www.fischer-tropsch.org/primary_documents/presentations/AIChE%202003%20Spring%20National%20Meeting/Presentation%2080a%20Stranges%20Germany.pdf>. Luettu 12.3.2010.
4. Scherb, Jean-Samuel. The Fischer-Tropsch (FT) Process: The key to alternative fuels production (WWW-dokumentti.) <<http://knol.google.com/k/the-fischer-tropsch-ft-process#>>. Päivitetty 3.4.2010 Luettu 15.3.2010.
5. Lee, Sunggyu. Handbook of Alternative Fuel Technologies. New York: CRC Press, 2005.
6. Fischer-Tropsch Process. (WWW-dokumentti.) <http://en.wikipedia.org/wiki/Fischer%E2%80%93Tropsch_process>. Päivitetty 14.2.2010. Luettu 13.3.2010.
7. Lassi, Ulla. Biomassan katalyyttinen konvertointi uusiksi kemikaaleiksi. Metsäbiomassasta uusia tuotteita-seminaari. Kokkola, 18.8.2009.
8. Zwart, Robin. van Ree, Rene. Biofuels. John Wiley & Sons Ltd. 2009. s. 97-100.
9. Atkins, Perer. de Paula, Julio. Elements of Phycical Chemistry, 4.painos.Oxford: Oxford University Press, 2005.
10. OVA-ohje: Vety. (WWW-dokumentti.) <<http://www.ttl.fi/internet/ova/vety.html>>. Päivitetty 17.12.2009. Luettu 17.4.2010.
11. Gas to liquids. (WWW-dokumentti.) <http://en.wikipedia.org/wiki/Gas_to_liquids>. Päivitetty 6.1.2010. Luettu 13.3.2010.
12. Fischer-Tropsch (FT) Process. (WWW-dokumentti.) <<http://dissertations.ub.rug.nl/FILES/faculties/science/1999/g.p.van.der.laan/c1.pdf>>. Luettu 15.3.2010.
13. OVA-ohje: Hiilimonoksidi. (WWW-dokumentti-) <<http://www.ttl.fi/internet/ova/hiilmono.html>>. Päivitetty 17.12.2009. Luettu 17.4.2010
14. Myrstad, Rune. Fischer-Tropsch synthesis in microstructured reactor. (WWW-dokumentti.) <www.aidic.it/icoscar3/webpapers/27Myrstad.doc>. 31.7.2010. Luettu 12.3.2010.

15. Puhdistus kemianteollisuuden prosesseissa. (WWW-dokumentti.)
<http://www.aga.fi/international/web/lg/fi/like35agafi.nsf/docbyalias/sol_purgin_g>. Luettu 17.3.2010
16. Heikura, Pekka. Senior Consultant, Pöyry Finland Oy. Keskustelu 11.3.2010
17. Paineastialaki. 869/1999.
18. Teollisuusputkistot ja painelainsäädäntö. Kunnossapitolehden erikoisliite 10/2001. s. 3.
19. Lehtonen, Pekka. Lahti, Seppo. Insinööriyön ohjaajat, Metropolia AMK. Palaverit kevään 2010 aikana.