

Publik projektrapport

Konvertering av förgasningsinfrastruktur hos Perstorp till återvunnen råvara och biomassa

Fredrik Weiland, Anders Wingren, Yngve Ögren

RISE Research Institutes of Sweden

Förord

Detta projekt har finansierats av Västsvenska Kemi- och Materialklustret genom VinnVäxt-satsningen Klimatledande Processindustri. Projektet har varit ett samarbete mellan organisationerna RISE, Perstorp AB, Stena Recycling International AB, Scandinavian Enviro Systems AB, Rejlers AB och Johanneberg Science Park. Förutom författarna har följande personer bidragit till projektet och denna slutrapport: Simon Fröjd (Perstorp), Oleg Pajalic (Perstorp), Farzad Moradian (Stena), Marianne Gyllenhammar (Stena), Fredrik Olofsson (Scandinavian Enviro Systems), Johan Landgren (Rejlers), Lars Josefsson (Johanneberg Science Park) och Magnus K Andersson (RISE).

Innehåll

Förord	2
Innehåll	3
Sammanfattning	4
1 Introduktion	5
2 Metod	8
2.1 Råvaruströmmar.....	8
2.2 Syngasproduktion.....	9
2.3 Teknoekonomisk uppskattning	9
3 Resultat	10
3.1 Jämviktsberäkningar.....	10
3.1.1 Temperatur och verkningsgrad.....	10
3.1.2 Gassammansättning.....	11
3.1.3 Gasproduktion.....	13
3.1.4 Föroreningar.....	14
3.2 Systemanalys.....	17
3.2.1 Övergripande systemanalys.....	18
3.2.2 Beskrivning av system för separat förgasning och separat gasrening.....	19
3.2.3 CapEx.....	21
4 Slutsatser	22
5 Bilaga	23
5.1 Aspen Plus modell.....	23
6 Referenser	25

Sammanfattning

I ett tidigare projekt drogs slutsatserna att kemisk plaståtervinning skulle kunna bli lönsamt genom nyttjandet av redan befintlig förgasningsinfrastruktur i Stenungsund (Berg, et al., 2019). Plastavfall som förbehandlas genom pyrolys kan utgöra lämplig råvara till förgasning inom kemiindustrin. Detta projekt har därför undersökt förutsättningarna för att ersätta fossil råvara på Perstorp med återvunnen råvara och biomassa. Studerade råvaror var däckpyrolysolja, återvunnen olja, pyrolysolja från blandat hårdplastavfall, samt pyrolysolja från sågspån. Kartläggningen innefattar en teoretisk utredning av utbyten och syngassammansättning från de olika råvarorna. Dessutom utvärderades föroreningsnivåer och eventuell påverkan på Perstorps befintliga gasrening. Slutligen uppskattades investeringskostnad för implementering.

Generellt pekar resultaten på att samtliga studerade oljor går att använda som råvaror till suspensionsförgasning inom kemiindustrin. Oljorna innehöll dock en signifikant större mängd föroreningar än naturgas, till exempel klor (Cl), svavel (S) och askämnen. Samtliga dessa förändringar kräver någon sorts hanteringsstrategi.

Projektet övervägde ett antal systemalternativ. I slutändan föreslogs att primärt studera alternativ som baserades på en fristående förgasare för oljeråvara. Nerströms oljeförgasaren kostnadsberäknades två alternativa system; ett system där syngasen direkt leds in i Perstorps befintliga gaskylning och gasrening, samt ett system med tillhörande enkel gasrening innan syngasen går in en bit nerströms i befintligt gasreningssystem hos Perstorp.

Kommande studier bör eftersträva att experimentellt validera syngasproduktion från återvunna råvaror. Framförallt gäller då att studera föroreningsnivåer i syngasen för att utreda behovet av gasrening. Dvs utreda huruvida systemalternativet utan separat gasrening är praktiskt möjligt, eller om det krävs ytterligare separat gasrening för implementering av konceptet. Baserat på de experimentella resultaten bör ytterligare modellering utföras i syfte att optimera systemet och ge underlag till bättre skattning av CapEx och OpEx för processen.

1 Introduktion

Den globala plastproduktionen nådde nästan 360 miljoner ton 2018, varav cirka 62 miljoner ton i Europa (PlasticsEurope, 2019). Den stora plastanvändningen har dock haft negativa miljökonsekvenser globalt. Plastföroreningar är utbredda över hela världen och problemen som orsakas av plastavfall är en av vår tids stora utmaningar (De-la-Torre, et al., 2021). Föroreningar av mikroplaster i den marina miljön är allvarliga (Pabortsava & Lampitt, 2020), vilket äventyrar både ekosystem och människors hälsa (Rai, et al., 2021).

Den övergripande plaststrategin i Europa är därför att skapa möjligheter för förbättrad återvinning och på så sätt också en hållbar plastindustri. Därigenom minskas negativ klimat- och miljöpåverkan från plast. Strategin inkluderar bland annat förbättrade avfallsuppsamlingsystem. Dessutom eftersträvas en förbättrad ekonomin för plaståtervinning genom bättre produktdesign, vilket i sin tur skulle underlätta återvinningen (EU, 2018).

Mekanisk återvinning är kanske den enklaste och mest effektiva återvinningsmetoden, speciellt för termoplaster som kan smältas om. Denna återvinningsstrategi är dock begränsad till ganska rena polymerströmmar. Utan ordentlig sortering kommer den återvunna plasten att degraderas till plastmaterial med lägre kvalitet (Ragaert, et al., 2017). Även med korrekt hantering försämras rena polymerer efter flera cykler av mekanisk återvinning (Eriksen, et al., 2019), (Schyns & Shaver, 2020), (Thiounn & Smith, 2020). Eriksen et al. (Eriksen, et al., 2019) drog slutsatsen att polymernedbrytning begränsar möjligheterna till långtgående mekanisk återvinning, i synnerhet för blandat polypropenavfall (PP).

Kemisk återvinning kan vara ett alternativ till de plastmaterial som degraderats så pass långt att det inte längre är försvarbart att mekaniskt återvinna dem, eller för hårdplaster som ej kan smältas om. Kemisk återvinning är också den enda återvinningsstrategin för komplext sammansatt avfall, som t.ex. mixade plastavfallsströmmar och flerskiktsförpackningar. Kemisk återvinning involverar vanligtvis termokemiska processer som bryter ner polymererna i mindre molekyler såsom gaser och/eller vätskor (Kumar, et al., 2011). Dessa mellanprodukter kan därefter användas som råvara i den petrokemiska industrin för att producera nya kemikalier och/eller plastråvaror (Al-Salem, et al., 2009). Kemisk återvinning innebär således en möjlighet att återfå plastens ursprungliga egenskaper efter många cykler av mekanisk återvinning, eller att användas när mekanisk återvinning inte är möjlig, t.ex. för blandat och heterogent plastavfall.

Pyrolys och förgasning är två termokemiska processer med hög teknologimognad (hög TRL) som kan användas för att behandla blandat plastavfall (Solis & Silveira, 2020). Anpassning av dessa teknologier till återvunnen plastråvara eller biomassa kan ses som avgörande teknologier för möjligheten att ställa om petroleumbaserad industri från användning av fossila råvaror (se t.ex. (Williams & Williams, 1999) och (Ray & Thorpe, 2007)).

Pyrolys är en termokemisk process där råmaterialet omvandlas till mindre molekyler genom uppvärmning under en inert atmosfär. Många reaktorkonfigurationer rapporteras i litteraturen, t.ex. fast bädd, fluidiserad bädd, roterande kon och ablativa

reaktorer (Nanda & Berruti, 2021). Produktfördelningen av gas, olja och koks beror i hög grad på råvaran och processförhållandena under pyrolys (Al-Salem, et al., 2017). Höga temperaturer, snabba uppvärmningshastigheter och korta uppehållstider resulterar i allmänhet i högre utbyten av pyrolysolja. Tvärtom resulterar måttliga temperaturer, långsamma uppvärmningshastigheter och lång uppehållstid i allmänhet till högre utbyten av koks (Nanda & Berruti, 2021). Oljeprodukten från plastpyrolys innehåller vanligtvis en mix av olika fraktioner (tung olja, lätt olja, mellandestillat och nafta) (Angyal, et al., 2007). Beroende på råvaran innehåller de tyngre oljorna en blandning av paraffiner, olefiner, aromater och högmolekylära komponenter, vanligtvis med kokpunkter över 250 °C. Detta vaxliknande material är oftast fast vid rumstemperatur. Pyrolys av polyeten (PE) har till exempel visat sig generera en relativt stor andel vax vid låg pyrolystemperatur (450 °C) (Miandad, et al., 2017). Högre temperatur (över 600 °C) resulterar istället i att vax bryts ner till kortare molekyler, vilket främjar lägre produktviskositet, men samtidigt erhålls också mer gasformiga produkter från pyrolysen och oljeutbytet riskerar att minska (Al-Salem, et al., 2017).

Förgasning är en annan termokemisk process som huvudsakligen omvandlar kolinnehållande bränslen till en kemiskt enkel produktgas med ett användbart värmevärde. Här tillsätts en kontrollerad och begränsad mängd syrgas eller annan oxidant. Produktgasen, även kallad syntesgas eller syngas, innehåller huvudsakligen kolmonoxid (CO) och väte (H₂), som kan användas för kemisk syntes till olika bränslen och kemikalier, samt till nya plastråvaror (Higman & van der Burgt, 2008). Flera olika förgasningstekniker har utvecklats genom åren, huvudsakligen avsedda för förgasning av kol och/eller biomassa. Lopez et al. (Lopez, et al., 2018) sammanställde en omfattande översikt över de vanligaste förgasningsteknikerna för plastavfall. Man drog slutsatsen att olika typer av fluidbäddförgasare var vanligast, eftersom dessa förgasartyper oftast var beskrivna i litteraturen i samband med förgasning av plastavfall (Lopez, et al., 2018). De flesta förgasningsresultaten med fluidiserad bädd som sammanfattades av Lopez et al. utfördes vid temperaturer mellan 750–900 °C. Därför rapporterades också betydande tjärutbyten. Tjärbildning rapporterades vara en av de största utmaningarna under förgasning av plastavfall. Det resulterar i allvarliga driftsproblem och minskar den totala verkningsgraden. Utbytet av tjärkomponenter beror naturligtvis på driftförhållandena i förgasaren, reaktordesignen och råmaterialets egenskaper. En förhöjd förgasningstemperatur är ett effektivt sätt att främja de endotermiska reformeringsreaktioner som bryter ner tjärar och andra kolväten (Lopez, et al., 2018). Emellertid krävs i allmänhet temperaturer över 1100 °C för att bryta ner de flesta tjärar (Qin, et al., 2012), (Qin, et al., 2012), (Zhang, et al., 2010). Fluidiserade bäddförgasare är vanligtvis begränsade till temperaturer långt under 1000 °C för att undvika askrelaterade problem såsom agglomering och sintring av bäddmaterialet (t.ex. (Brus, et al., 2005), (Niu, et al., 2016), (Skrifvars, et al., 1992))

När det kommer till att producera en ren syngas avsedd för nedströms syntes till kemikalier och drivmedel är det istället medströmsförgasning (entrained-flow gasification på engelska) som är den mest tillämpade tekniken i världen. Skälet till detta är att medströmsförgasare producerar en högkvalitativ syntesgas, huvudsakligen fri från tjärar och andra oönskade biprodukter som ofta erhålls från andra förgasningsteknologier som körs vid lägre temperatur (Higman & van der Burgt, 2008). Orsaken till den höga processtemperaturen i medströmsförgasare är att ren syrgas, O₂, normalt används som oxidant. Syrgas och bränsle matas därigenom in

”medströms” till reaktorn. Uppehållstiden i förgasaren är kort, bara i storleksordningen några sekunder. Därför måste råmaterialet finfördelas till små partiklar eller droppar för att säkerställa fullständig brännslekvertering inuti reaktorn. Fast bränslematning utgör en utmaning vid medströmsförgasning. Exempelvis är fasta plastavfall svåra, för att inte säga omöjliga, att mala till tillräckligt fina pulver. Plastavfall har istället en tendens att smälta vid malning och sätter därigenom igen malutrustning. Om malning trots allt kan genomföras finns en överhängande risk att pulvret blir mycket lätt, och tar formen av ett voluminöst lågdensitetsmaterial, vilket omöjliggör kontinuerlig matning. Pyrolys av den fasta råvaran kan emellertid vara ett möjligt förbehandlingssteg för att övervinna dessa problem. Den producerade pyrolysoljan kan sedermera sprayas in till medströmsförgasaren likt redan kommersiella processer som använder fossila oljor.

I ett tidigare, RE:Source-finansierat, projekt studerades (2019) två olika återvinningsrutter för plastavfall ur ett teknoekonomiskt perspektiv. Studien baserades på uppförandet av ny återvinningsanläggning, byggd från grunden. Den ena återvinningsrutten baserades på pyrolys av plastavfall, för att nyttja den naftaliknande delen av pyrolysoljan som ersättning i befintliga naftackracker i Stenungsund. Den andra rutten baserades istället på nyttjandet av hela pyrolysoljefraktionen som råvara till förgasning, följt av metanolsyntes och slutligen metanol-till-olefin-syntes (MTO). Slutsatserna från studien var bland annat att förgasningsrutten gav högre utbyten av olefiner än pyrolysrutten, men att förgasningsanläggningens investeringskostnad var för stor för att nå en rimlig återbetalningstid. Förgasningskonceptet ansågs emellertid kunna bli lönsamt om man istället kunde nyttja redan befintlig förgasningsinfrastruktur i Stenungsund (Berg, et al., 2019).

Perstorp är världsledande tillverkare av specialkemikalier. Vid anläggningen i Stenungsund produceras syngas via medströmsförgasning av naturgas. Tidigare användes även fossil olja som råvara till processerna. I detta projekt har förutsättningarna undersökts för att ersätta fossil råvara på Perstorp med återvunnen råvara (däckpyrolysolja, återvunnen olja, samt pyrolysolja från blandat hårdplastavfall) och biomassa (pyrolysolja från sågspån). Kartläggningen innefattar både en teoretisk utredning av utbyten och syngassammansättning, inklusive föroreningsnivåer, från de olika råvarorna, eventuell påverkan på Perstorps befintliga gasrening samt en uppskattning av investeringskostnad för implementering. Ur ett systemperspektiv valdes att räkna på kostnaderna för en separat oljeförgasare med tillhörande gaskylning och enklare gasrening för att avlägsna eventuella partiklar och tjära ur syngasen. Därefter anses rimligt att leda in syngasen i befintlig infrastruktur för slutrening på Perstorp. På detta sätt undviks många höga investeringskostnader som annars är förknippade med fristående anläggningar.

2 Metod

2.1 Råvaruströmmar

Projektkonsortiet definierade gemensamt fyra olika råvaruströmmar som skulle studeras. Resultaten jämfördes sedan med förgasning av naturgas (NG, vilket är nuvarande råvara på Perstorp). De fyra råvaruströmmarna var (1) Återvunnen olja (KEO, från Stena), (2) Pyrolysolja från sågspån från gran och tall (PO Trä, från RISE ETC), (3) Pyrolysolja från däck (PO Däck, från Scandinavian EnviroSystems), och (4) Pyrolysolja från blandat hårdplastavfall (PO Plast, från Stena). Existerande bränsleanalyser från oljorna inhämtades från respektive projektpart. Dessvärre fanns ingen pyrolysolja från Stenas blandade hårdplastavfall (4) att tillgå. Efter diskussion mellan RISE ETC och Stena inhämtades därför en realistisk bränslesammansättning för den sistnämnda råvaran från litteraturen (Lopez-Urionabarrenechea, et al., 2015).

Tabell 1 visar bränsleanalysen för de utvärderade bränslena i studien. Här ingår naturgas (NG), återvunna oljor (KEO), Pyrolysolja (PO) från Trä, Däck och Plast. Tabellen visar värmevärdet, askhalten och den elementära sammansättningen för de olika bränslena.

Tabell 1. Bränsleanalys för utvärderade bränslena i studien.

Bränsleanalys	NG	KEO	PO Trä	PO Däck	PO Plast
Effektivt värmevärde (MJ/kg)	47.4	40.9	18.8	39.9	39.9
Fukthalt (vikt %)	0	0.1	17.3	-	-
Askhalt (vikt % TS)	0	0.8	0.01	0.01	-
Elementär sammansättning (vikt % TS)					
C	74.7	84.1	49.4	86.8	85.9
H	23.9	12.6	6.9	11.0	11.2
N	0.33	0.1	0.1	0.005	0.1
O	1.06	2.5	43.5	1.2	2
S	<0.001	0.61	0.05	0.49	0.1
Cl	-	0.15	0.005	<0.001	0.8

Eftersom bränslenas värmevärden (MJ/kg) är vitt skilda så krävs det olika bränsleflöden (kg/h) för att uppnå en viss önskad termisk last i förgasaren (MW_{th}). Pyrolysolja från trä innehåller högre andel syre, vilket ger upphov till det relativt låga värmevärdet jämfört med övriga råvaror.

2.2 Syngasproduktion

Globala termodynamiska jämviktsberäkningar nyttjades för att teoretiskt uppskatta syngasproduktionen från storskalig förgasning av projektets definierade råvaror. Det har tidigare visats att liknande jämviktsberäkningar överensstämde relativt väl med experimentella data från medströmsförgasning av svartlut vid hög temperatur (Wiinikka, et al., 2015). Konverteringen av metan (CH_4) är dock kinetiskt begränsad vid relevanta förgasningsbetingelser (Dufor, et al., 2009), (Dupont, et al., 2007), (Jand, et al., 2009). Därför är det allmänt accepterat att jämviktsberäkningarna inte är tillräckligt tillförlitliga när det gäller att prediktera CH_4 och andra högre kolväten. Dessa komponenter underskattas med termodynamisk jämviktsmodellering. Men tack vare de höga förgasningstemperaturer som normalt används i Perstorps förgasare så bedöms halterna av CH_4 och andra högre kolväten vara tillräckligt låga för att resultaten ändå bör bli relevanta. Jämviktsberäkningarna anses därmed ge tillräcklig kunskap om syngasutbyten och -sammansättning. De ger framförallt en uppfattning om hur vissa specifika föroreningar från råvarorna föreligger efter förgasningsreaktorn.

Den producerade gasen från olika bränslen (se Tabell 1) uppskattades genom beräkningsmjukvaran Factsage 7.1. Jämviktsberäkningarna bygger på minimering av Gibbs fria energi. Databaserna FTmisc 7.1, FToxid 7.1, FTsalt 7.1 och FactPS 7.1 användes för att beräkna jämviktssammansättningen. Här är egentligen FactPS den viktiga databasen eftersom halten oorganiskt i bränslet i de flesta fall var väldigt låg och dominerades av svavel, klor och kväve. Beräkningarna tar ingen hänsyn till kinetik, utan förutsätter termodynamisk jämvikt. Den beräknade gassammansättningen avser i detta arbete endast den varma gasen ut från förgasaren. Därmed försummas möjliga effekter som teoretiskt kan uppkomma från nerkyllning av gasen.

Beräkningarna gjordes för olika syrgas-stökiometrier. Syrgas-stökiometrin, λ , definieras som kvoten mellan tillförd mängd syrgas till förgasaren och syrebehovet vid fullständig förbränning, enligt:

$$\lambda = \frac{O_2 \text{ tillförd}}{O_2 \text{ stökiometriskt behov vid fullständig förbränning}}$$

Vid stökiometrisk förbränning är $\lambda = 1$. Förgasning sker således vid $\lambda < 1$.

Förgasningsverkningsgraden definieras normalt genom den så kallade kallgasverkningsgraden, 'cold-gas-efficiency', CGE. CGE definieras som kvoten mellan värmevärdet på den producerade gasen och det ingående bränslet. Önskvärt är naturligtvis att maximera förgasningsprocessen mot CGE.

2.3 Teknoekonomisk uppskattning

Flowsheetingprogrammet Aspen Plus version 11.1 (AspenTech 20 Crosby Dr, Bedford, MA 01730, USA) användes för att simulera efterföljande gasrening, och omfattade primärt kylare och skrubbrar. I Aspen Plus finns färdiga modeller för dessa enhetsoperationer. Baserat på indata beräknar programmet sammansättning, flöde och fysikaliska data för alla strömmar i systemet.

Simuleringsmodellen användes för att bestämma hur förgasning av olika mängder alternativa bränslen påverkar Perstorps befintliga system, tex genom förändrade volymflöden, ökade kondensatmängder samt den förändrade gassammansättningen inkl. högre halter av föroreningar.

Resultatet från Aspen Plus ligger också till grund för dimensioner av huvudutrustning i förgasningssystemet. I detta arbete användes såväl Aspens inbyggda modeller för dimensionering, samt generella tumregler.

Uppskattning av investeringskostnader gjordes genom att uppskatta kostnader för huvudmaskiner och utifrån dessa skatta kostnader för kringutrustning såsom rördragning, el, automation etc. utifrån erfarenhetssiffror för liknande system. Kostnad för huvudmaskiner har tagits fram i Aspen Process Economic Analyzer ver 11.1 (AEPA) eller utifrån leverantörsdata.

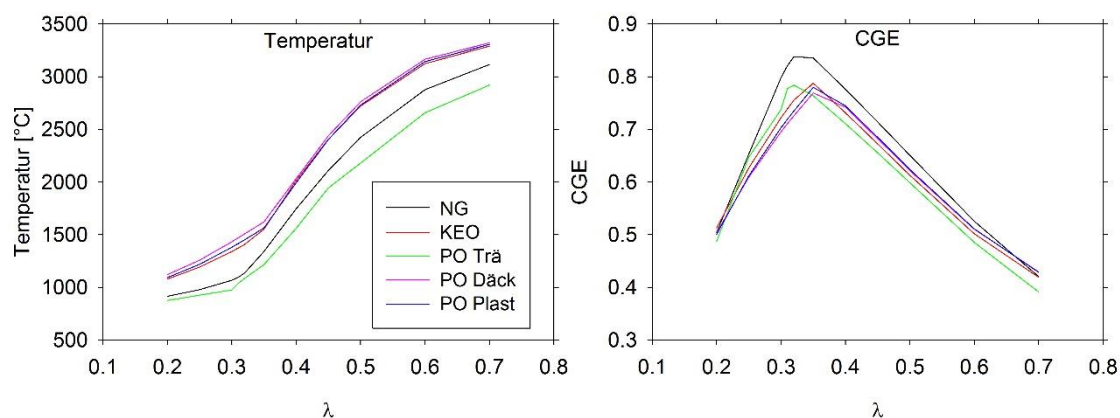
3 Resultat

3.1 Jämviktsberäkningar

3.1.1 Temperatur och verkningsgrad

Figur 1 visar att den högsta predikterade förgasningstemperaturen erhöles med KEO-olja och pyrolysolja från plast eller däck, skillnaden mellan bränslena var liten. Vid $\lambda=0.35$ uppskattades temperaturen till över 1550 °C med KEO-olja och pyrolysolja från plast eller däck. Så pass höga temperaturer ger generellt sett minimala mängder kolbaserade föroreningar som tjära och sot, men kräver samtidigt ett tegel som klarar dessa höga temperaturer. Pyrolysolja från trä eller naturgas gav lägre temperaturer vid låga λ . Detta resulterar normalt sett till högre produktion av kolväten, sot och tjära. För att undvika dessa oönskade effekter krävs drift vid högre λ för dessa bränslen.

Högst teoretiskt CGE (cold-gas-efficiency) erhöles för naturgas. De andra bränslena gav ca 10 % lägre teoretiskt CGE. Anledningen var främst naturgasens höga andel väte. KEO, samt pyrolysolja från plast eller däck, gav en maximal CGE vid ungefär $\lambda =0.35$, medan pyrolysolja från trä och naturgas gav maximalt CGE vid $\lambda =0.3$. Som nämnts i stycket ovan resulterar drift vid låga λ också till lägre förgasningstemperatur, och därmed en större risk för bildning av oönskade produkter som högre kolväten, sot och tjära. Rent praktiskt blir det därför svårt att uppnå teoretiskt CGE-maximum med pyrolysolja från trä eller naturgas.

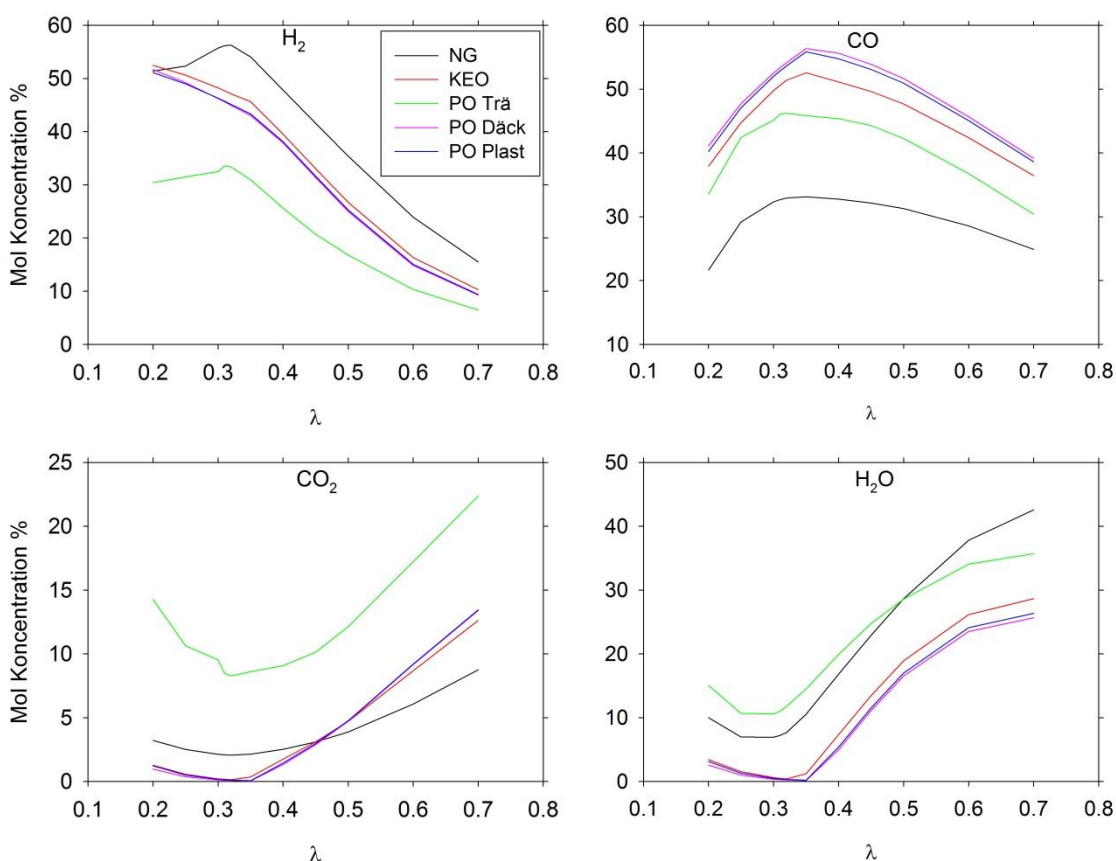


Figur 1. Uppskattad temperatur och verkningsgrad (CGE) som funktion av stökiometrin, λ .

3.1.2 Gassammansättning

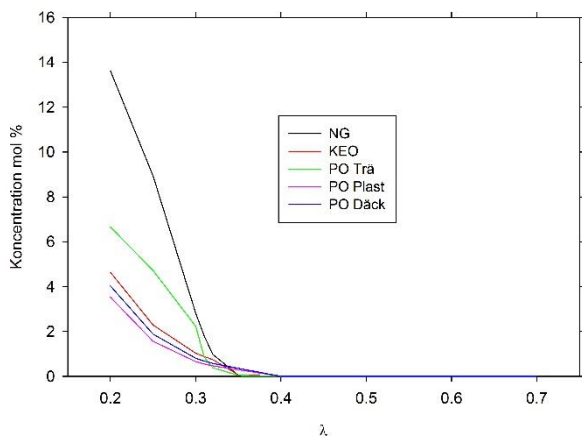
Figur 2 visar att den uppskattade gassammansättningen vid olika λ . Naturgas ger den väterikaste gasen, därefter KEO och pyrolysoljorna från däck och plast, pyrolysolja från trä ger lägst H_2 koncentration. Oljorna ger betydligt högre koncentration av CO än naturgas, detta på grund av den höga kolhalten i olja relativt naturgas. Naturgas ger en H_2/CO kvot på över 1.5, medan kvoten för oljorna är under 1. För produktion av kemikalier eftersträvas en gas med H_2/CO kvot över 1.

Vid förgasning kring $\lambda = 0.35$ erhålls låga halter av CO_2 för alla bränslen utom pyrolysolja från trä. Pyrolysolja från trä och naturgas ger även högre vattenhalt i gasen jämfört med de andra bränslena. Detta på grund av att naturgas innehåller proportionellt mer väte än övriga bränslen och att pyrolysolja från trä innehåller en hel del vatten (17 % enligt analysen, Tabell 1).



Figur 2. Syntesgasens sammansättning för olika stökiometrier, λ .

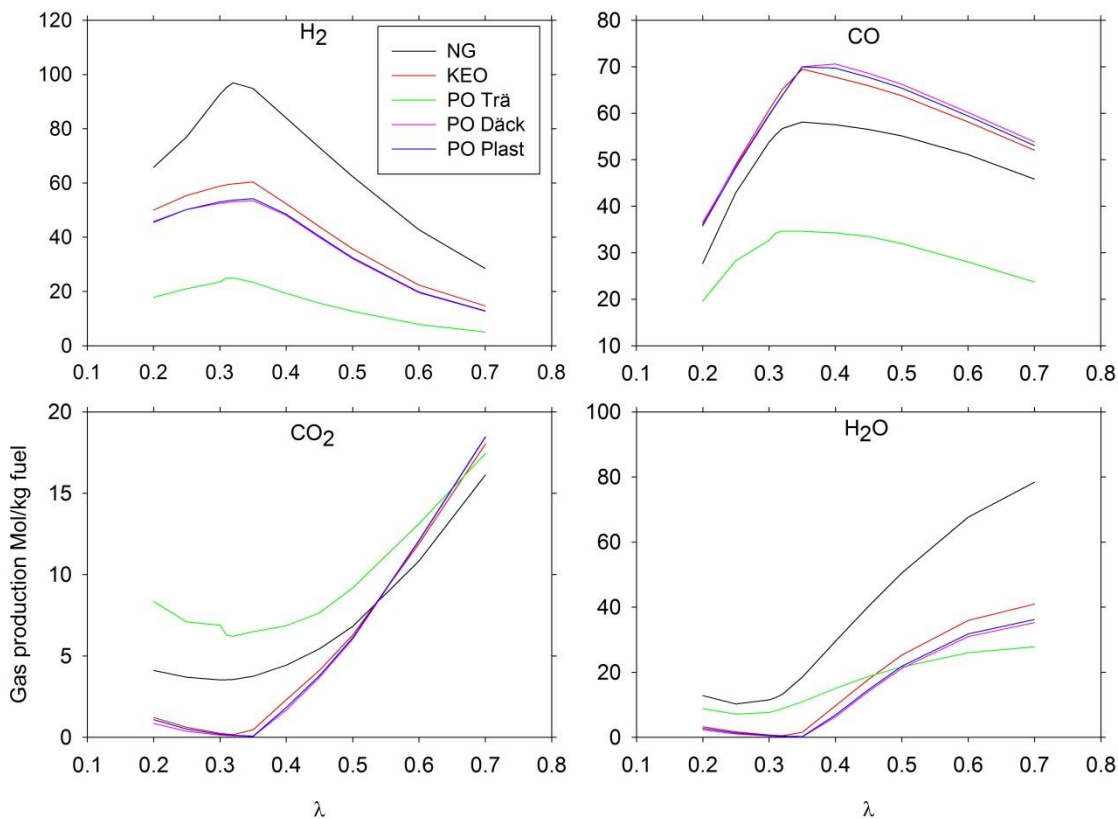
Figur 3 visar den beräknade metanhalten i syntesgasen. Enligt beräkningarna produceras nämnvärda metanhalter vid $\lambda < 0.4$. Vid $\lambda = 0.3$ kan man förvänta sig minst 1 % metan enligt beräkningarna. Naturgas och pyrolysolja från trä gav mer metan vid låga λ eftersom dessa bränslen resulterade till en lägre förgasningstemperatur. Jämviktsberäkningar brukar generellt underskatta metankoncentrationen, en del publikationer påstår att det är på grund av begränsningar i reaktionskinetiken (Dufor, et al., 2009), (Dupont, et al., 2007), (Jand, et al., 2009). Experimentella studier har visat att drift vid hög temperatur minskade metankoncentrationen (Weiland, et al., 2015).



Figur 3. Koncentrationen av metan (CH_4) i syngasen från de olika råvarorna vid olika stökiometri.

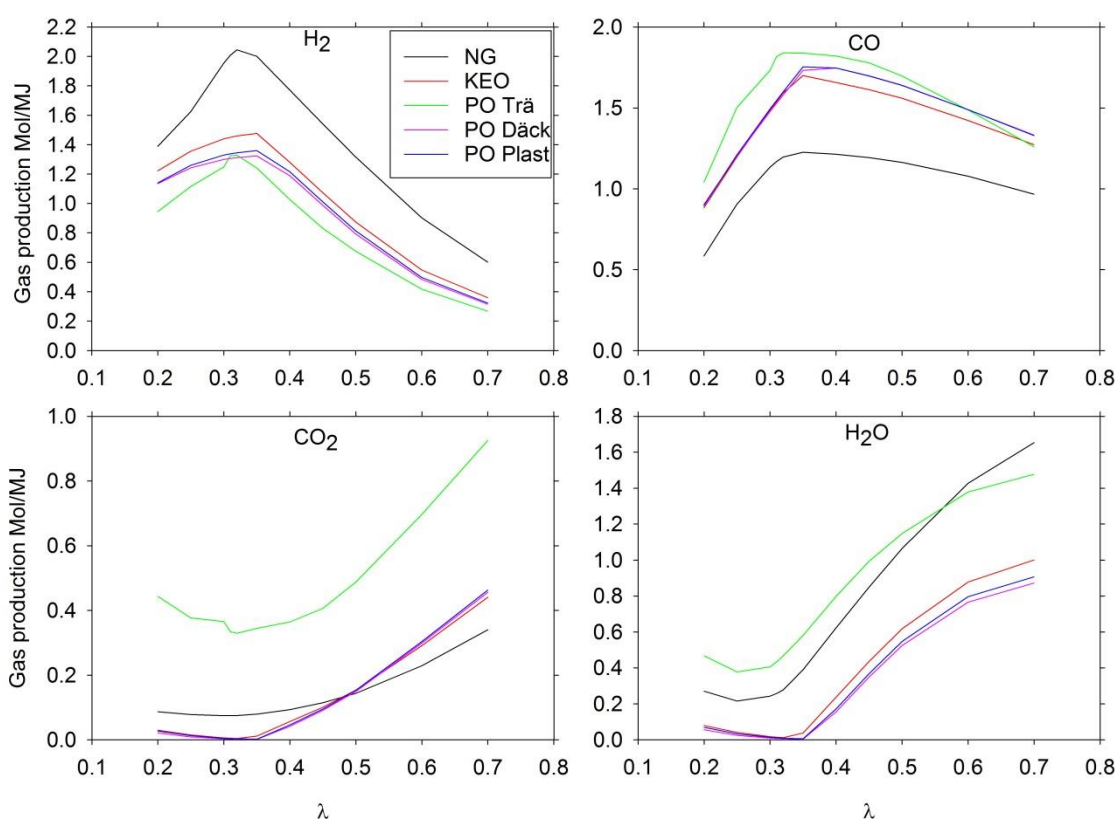
3.1.3 Gasproduktion

Figur 4 visar gasproduktionen av CO , H_2 , CO_2 och H_2O per kg av vardera bränsle. Naturgas resulterade i störst syntegasutbyte av önskade produkterna CO och H_2 per kg bränsle. Utbytena av CO och H_2 per kg bränsle blev lägst från pyrolysolja av trä. Övriga råvaror gav utbyten däremellan. Maximala utbytet $\text{CO}+\text{H}_2$ blev ca 150 mol/kg bränsle för naturgas och ca 130 mol/kg för pyrolysoljorna från däck och plast samt KEO oljan, medan pyrolysolja från trä uppskattades till ca 60 mol per kg bränsle.



Figur 4. Produktionen av de olika gaskomponenterna per kg bränsle (mol/kg bränsle).

Bränslenas olika värmevärden (Tabell 1) innebär att olika mängd bränsle krävs för att uppnå förgasning vid en viss önskad termisk last (MW_{th}). Normaliserar man gasproduktionen med bränslenas värmevärden blir utbytesgraferna något annorlunda. Figur 5 visar produktionen av de olika syngaskomponenterna normaliserade mot bränslets värmevärde. Pyrolysolja från trä har lågt värmevärde vilket resulterar i att en mycket större mängd bränsle behöver användas för att uppnå samma bränsleeffekt (MW_{th}) som övriga bränslen. Detta resulterar i en större gasproduktion i förhållande till inmatad bränsleeffekt. Jämför man gasproduktionen per MJ bränsle så ger alla oljor ungefär jämförbar produktion av CO och H_2 . I Figur 5 framgår dessutom tydligt att pyrolysolja från trä ger lägst H_2/CO -kvot (<0.8).



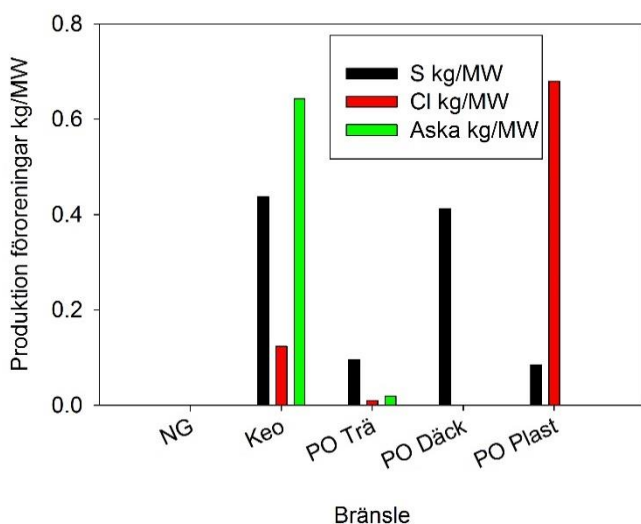
Figur 5. Produktionen av de olika gaskomponenterna normaliserad för värmevärdet (mol/MJ).

3.1.4 Föroreningar

Figur 6 visar ett histogram över totala mängden föroreningar som introduceras till processen normaliserad för tillförd bränsleeffekt (MW_{th}). Naturgas är enligt analysen askfritt, klorfritt och innehåller låga halter svavel. Detta gör att endast små mängder föroreningar produceras. Katalytiska processer är dock väldigt känsliga för föroreningar, vilket gör att gasen ändå måste renas från dessa annars försumbara mängder. Drift baserad på andra bränslen än naturgas kommer kräva betydligt större kapacitet i hantering av svavel (S). För pyrolysolja från plast eller träpulver behöver svavelreningskapaciteten motsvara $>0,1 \text{ kg}/MW_{th}$. För KEO och däckpyrolysolja måste svavelreningen klara $>0,5 \text{ kg}/MW_{th}$.

KEO och pyrolysolja från plast innehåller även en stor andel klor (Cl). I pyrolysoljan från plast härstammar kloreten förmodligen från PVC plast (polyvinylklorid). Beroende på proportionerna av andra oorganiska komponenter i bränslet kan olika klorföreningar bildas vid förgasning. Om det exempelvis finns stora mängder alkali- och alkaliska jordartsmetaller närvarande, som kalium (K) och kalcium (Ca), kan olika alkaliklorider bildas, tex KCl. Stor del av detta lämnar förgasningsreaktorn som gasformiga föreningar, för att sedan kondensera någonstans nerströms där syngasen kyls ner. Det innebär att aerosoler och beläggningar kan bildas i nerströmsutrustning. Annars bildas huvudsakligen gasformig saltsyra (HCl) vid förgasning av klorinnehållande bränslen (Weiland, et al., 2021).

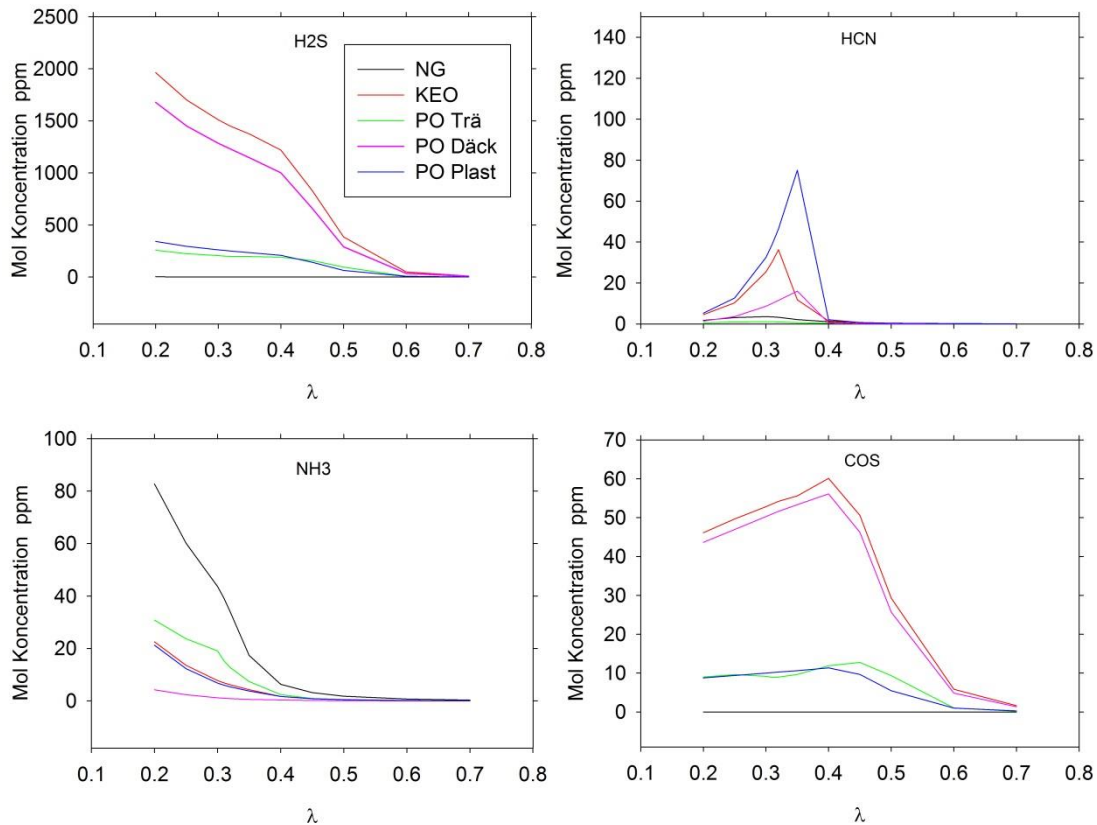
Vid drift med pyrolysolja från plast eller KEO behövs ett reningssystem som klarar större klormängder. Predikterade klormängder motsvarande 0,7 kg/MW_{th} för plastpyrolysoljan och 0,15 kg/MW_{th} för KEO. De andra bränslena innehåller mindre mängder klor. Alla oljorna innehåller viss del övrigt oorganiskt i form av tex askkomponenter. Bränsleanalyserna för pyrolysoljan från plast innehöll tyvärr inga uppgifter om askhalt. Pyrolysolja från trä och däck har en askhalt i storleksordningen 0,01 % (Tabell 1). För KEO oljan är askhalten ca 0,8 %, vilket resulterar i ca 0,7 kg/MW_{th} aska som behöver hanteras. Askan i KEO består till största del av zink (Zn) och en blandning av andra metaller. Beroende på förgasningstemperatur och reaktionsbetingelser blir dessa atomiska eller oxider. Vissa metaller som Zn har visat sig vara relativt flyktiga och lämnar förgasningsprocessen i gasfas, för att sedan kondensera till partikulärt material i flygaska (Weiland, et al., 2021). Aska som resulterar från de olika oljorna behöver hanteras i nerströms reningssystem.



Figur 6. Produktionen av föroreningar per tillförd bränsleeffekt (MW) av vardera råvara.

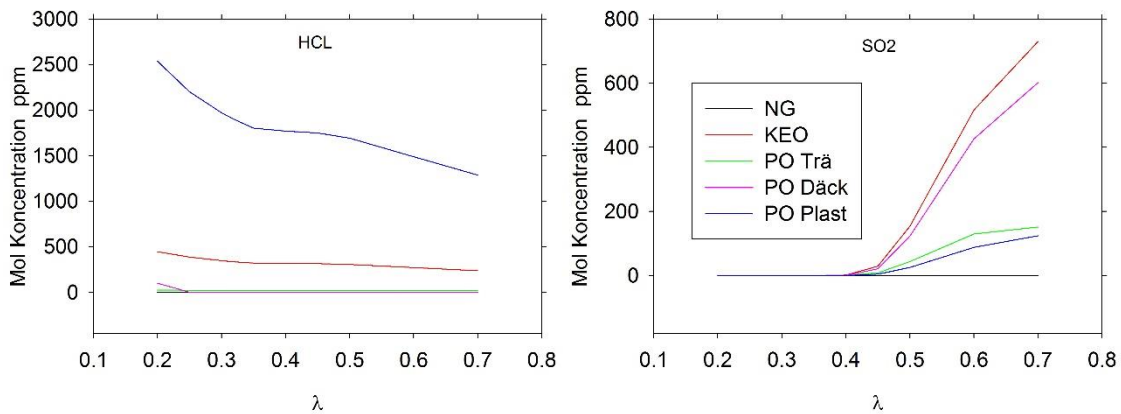
Figur 7 visar koncentrationen av H₂S, HCN, NH₃, och COS vid olika stökiometrier. Alla oljorna gav högre halter av H₂S än naturgas, detta pga att de innehöll mer svavel. KEO och pyrolysolja från däck innehöll mest svavel och resulterade i högst halter H₂S (>1000 ppm), de andra bränslena gav ca 200 ppm H₂S i gasen. Alla bränslen utom pyrolysolja från trä gav högre halter HCN än naturgas. Naturgas gav kring 4 ppm,

medan oljorna gav kring 50 ppm vid $\lambda=0.32$. Enligt beräkningarna gav oljorna lägre produktion av NH_3 än NG, detta kan bero på de lägre innehållet av N och H än naturgasen. De svavelrika oljorna uppskattades producera ca 50 ppm COS och de svavelfattiga ca 20 ppm, medan endast försumbara mängder COS predikterades från naturgas.



Figur 7. Koncentrationer av H_2S , HCN , NH_3 och COS i syngasen vid olika driftbetingelser vid förgasning.

Figur 8 visar koncentrationer av HCl och SO_2 i syngasen vid olika stökiometrier vid förgasning. Figuren visar att uppemot 2000 ppm HCl predikterades från plastpyrolysoljan, medan KEO oljan gav >200 ppm HCl vid förgasning. SO_2 halterna var enligt beräkningarna försumbara vid förgasning, men kan teoretiskt öka med ökande λ (se Figur 8).



Figur 8. Koncentrationer av HCl och SO₂ i syngas vid olika driftbetingelser vid förgasning.

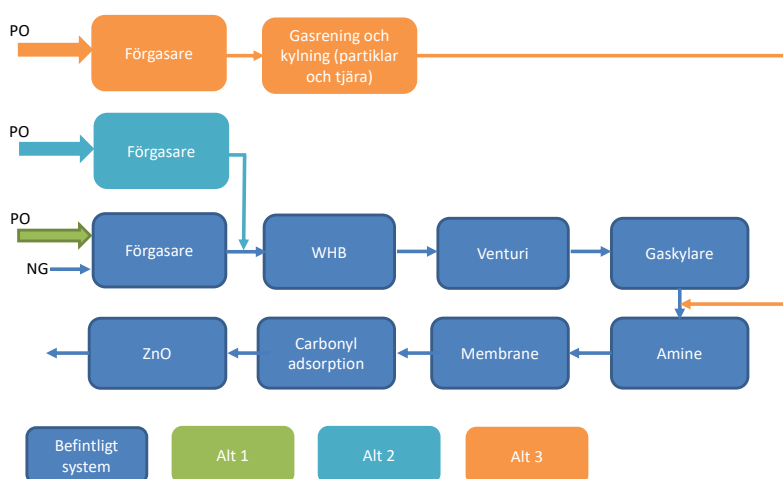
3.2 Systemanalys

Perstorps nuvarande gasrening består av ett flertal delsteg i syfte att producera en gas vars sammansättning är acceptabel för den efterföljande oxo-syntesen. Förgasaren följs av följande processteg (Figur 9):

- Ångpanna: Syngasen kyls och värmen används för att producera ånga.
- Venturiskrubber: I detta steg avskiljs partikulära ämnen tex sot och koks.
- Gaskylare: Gasen kyls i en kondenserande tubvärmväxlare genom värmväxling med kylvatten. Kondensat leds till vattenrening.
- Aminsysteem: I processen avskiljs primärt CO₂ men även H₂S samt till viss del COS.
- Membran: Justering av H₂/CO kvoten.
- Kolfilter: Kolfilter används för att avskilja återstående karbonyler.
- ZnO bäddar: Avskiljning av svavelföreningar t.ex. H₂S och COS, för renhetskrav långt under ppm-nivå i utgående syntesgas.

3.2.1 Övergripande systemanalys

Tre olika system för inblandning av syntesgas från alternativa oljor kan vara aktuella och dessa visas nedan i Figur 9.



Figur 9 Befintlig gasrening innan oxo-syntes samt föreslagna alternativ för samförgasning eller fristående förgasning av oljor.

Alternativ 1 innebär att oljan samförgasas med naturgas i befintlig förgasare. Alternativet förutsätter också att nuvarande gasrening kan hantera förändringar i gassammansättning och i volymsflöde.

Alternativ 2 innebär att pyrolysoljan förgasas i en separat förgasare och att produktgasen leds in i befintligt system innan ångpannan. Systemet innebär att förgasningsprocessen för pyrolysolja kan arbeta vid optimala betingelser som dessutom kan anpassas till olika kvaliter på pyrolysolja.

Alternativ 3 innebär liksom alternativ 2 att pyrolysoljan förgasas i en separat förgasare samt att gasen konditioneras i ett separat system primärt för att avskilja tjära och sot. Därefter leds gasen in innan befintlig gasrening innan amins-systemet.

I alternativ 1 och 2 finns risk för påslag av tjära och sot på tubväggar i befintlig ångpanna. Den ökade risken uppstår vid förgasning av olja där produktgasen kan innehålla högre halter av tjära och sot jämfört vid förgasning av naturgas. Den höga förgasningstemperaturen talar dock för försumbara halter tjära (Hernández, et al., 2013) men i de fall de förekommer kommer somliga tjärkomponenter falla ut vid kylning av gasen.

Ovanstående risk kan beaktas genom att bygga ett fristående system för att rena gasen som produceras vid förgasning av oljorna. Detta system kan designas för att hantera föroreningar såsom partiklar och tjära men också andra föroreningar. Därför bedöms alternativ 3 vara det fall som bör utredas först. Detta fall innebär möjligen största möjliga investering men å andra sidan lägst tekniska risk för Perstorp.

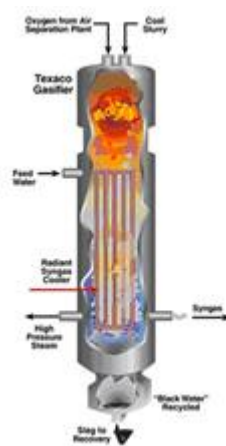
För att bedöma potentialen med alternativ 2 skattades även investeringskostnaden för detta fall.

3.2.2 Beskrivning av system för separat förgasning och separat gasrening

3.2.2.1 Förgasare

Traditionella oljeförgasare för produktion av högvärdig syngas är av suspensionstyp. Det finns ett flertal kommersiella tillverkare av suspensionsförgasare, t ex GE Energy (tidigare Chevron Texaco), Shell, Siemens, Uhde-Prenflo, mfl. (NETL, 2021). Ett exempel är på förgasare som visas i Figur 10 är GE Energys oljeförgasare som kombinerar förgasning med kylning i form av strålningskylare. Andra varianter har i stället quenchning av gasen med hjälp av kall recirkulerad syngas, eller i form av direktverkande vattenbaserad quench. Normalt är samtliga dessa förgasare kapacitetsmässigt mycket stora, vilket krävs för att uppnå rimlig investeringskostnad. Detta gäller i synnerhet de system där förgasning kombineras med strålningskylare för tillvaratagande av högvärdig värme.

En förgasare för alternativ olja kommer att vara av suspensionstyp liknande GE Energy förgasaren. Dock avsevärt mycket lägre kapacitet vilket troligen innebär en quenchbaserad kylning för att uppnå rimlig investeringsnivå. För att minska oljans viskositet förvärms den innan förgasaren (Fagernäs, 1995). Detta för att underlätta pumpning och tryckstegring samt för att säkerställa effektiv finfördelning av oljan i dysorna in till förgasaren.



Figur 10. GE Energys oljeförgasare i kombination med strålningskylare.

3.2.2.2 Gasrening

Gasrening kan designas på olika sätt beroende på vilka typer av föroreningar och vilka halter som ska avskiljas, samt vilka krav som ställs på den färdiga syntesgasen (Asadullah, 2012). Våta gasreningssystem kan antingen vara vattenbaserade eller oljebaserade alternativt en kombination av dessa. Systemen består oftast av en kombination av kylare, skrubbrar samt i vissa fall elektrostatiska elfilter. I oljebaserade system (Pallozzi, et al., 2018) sker avskiljning av tjärämnen genom en

3.2.3 CapEx

Skattning av CapEx har gjorts för den utrustning som visas i Figur 11 för såväl alternativ 2 som alternativ 3. Dimensionering av utrustning har gjorts i Aspen Plus (ref Aspen Plus version 11.1) eller genom tumregler och erfarenhetssiffror.

Kostnader har beräknats av APEA V11.1 (Aspen Process Economic Analyzer ver 11.1, Aspen Technologies) eller genom diskussioner med leverantörer.

Kostnad för huvudutrustning utgör endast en liten del av den totala projektkostnaden. För skattning av kringutrustning såsom rördragning, el, styr och regler etc. har totala kostnaden för mekanisk utrustning multiplicerats med en faktor 6. Detta kan anses som relativt högt men kan anses motiverat givet processens komplexitet, höga tryck, explosiv gas samt gasens toxicitet.

Aspen Plus modellen beskrivs närmare i bilaga 5.1.

Total projektkostnad beräknades utifrån en omfattning motsvarande det som visas i Figur 11. De största kostnaderna ligger på förgasare, venturi, skrubber samt på separatorn för att avskilja tjära och partiklar från recirkulerande processvatten.

4 Slutsatser

Förgasning av de studerade oljorna gav lägre gasproduktion per kg bränsle än förgasning av naturgas. Studerar man istället gasproduktionen per tillförd termisk bränsleeffekt (MW_{th}) blir skillnaderna mindre. Produktgasens sammansättning med hänsyn till H_2/CO kvoten blir också annorlunda från oljorna jämfört med från naturgas. Det innebär att syngasen från återvunna råvaror, eller biomassa, kan behöva skiftas för att uppfylla kravspecifikation hos Perstorp.

Sammanfattningsvis gav samtliga oljor ungefär likvärdiga syngasutbyten av H_2 och CO per tillförd bränsleeffekt. Generellt pekar resultaten på att oljorna går att använda som råvaror till suspensionsförgasning, och bedöms därmed kunna utgöra råvaror vid eventuell framtida implementering inom kemiindustrin. Baserat på valet av råvara behöver emellertid förgasare och nerströmsutrustning designas på sådant sätt att ökade flöden av önskade produkter och föroreningar kan omhändertas.

Projektet övervägde ett antal systemalternativ. I slutändan föreslogs att primärt studera alternativ som baserades på en fristående förgasare för oljeråvara. Nerströms oljeförgasaren kostnadsberäknades två alternativa system; ett system där syngasen direkt leds in i Perstorps befintliga gaskylning och gasrening, samt ett system med tillhörande enkel gasrening innan syngasen går in en bit nerströms i befintligt gasreningssystem hos Perstorp.

Projektet har avgränsats till systemet för förgasare, inklusive bränslematningssystem och gasrening, och har därmed inte beaktat vare sig logistik, pris eller tillgång till oljeråvara. De största kostnaderna ligger på förgasare, venturi, skrubber samt på separatoren för att avskilja tjära och partiklar från recirkulerande processvatten. All ingående processutrustning kan dimensioneras för avsevärt högre kapacitet utan behov av att installera parallella enheter. Bedömningen är därför att investeringsnivån för ett system med högre kapacitet blir avsevärt mycket lägre per installerad bränsleeffekt.

Trots att den uppskattade syngasen från jämviktsbräkningarna kan antas vara lik den verkliga syngasen från förgasning av projektets råvaror i kommersiell skala, så rekommenderas ändå experimentell validering av resultaten före en eventuell byggnation av en fullskaleanläggning. Experiment i pilotskala ger dels information om produktutbytet för huvudkomponenterna (H_2 och CO), men resulterar kanske framförallt till förbättrad kunskap kring hur eventuella föroreningar föreligger i processen. Dessutom erhålls praktiska erfarenheter som kan vara värdefulla inför fullskalig implementering av konceptet.

5 Bilaga

5.1 Aspen Plus modell

Flödesschemat i Aspen Plus visas i Figur 12.

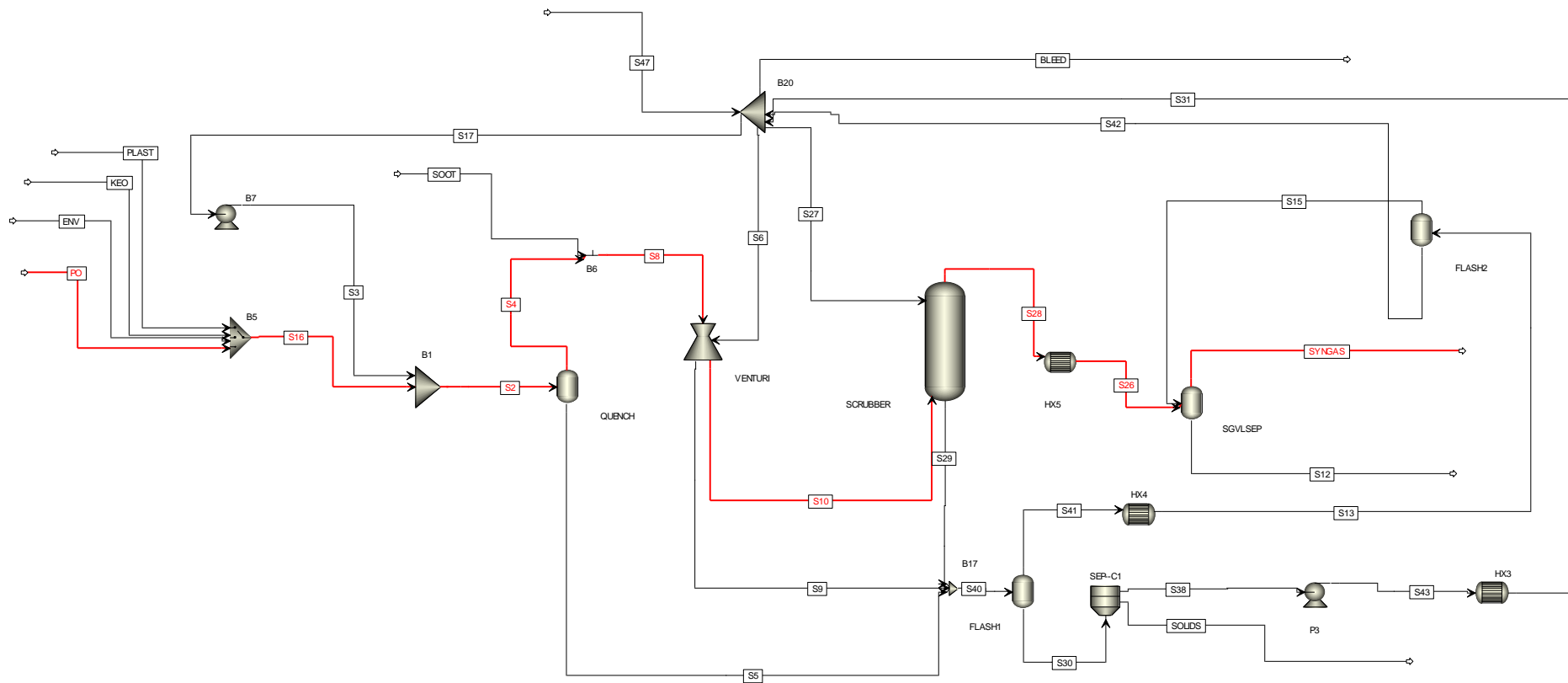
Modellen består av en quench, en venturiskrubber, en skrubber samt en slutkylare. Quench modelleras som ett flashkärl med jämvikt på utgående ström. Venturiskrubbern modelleras med den inbyggda modulen Vscrub med specificerad venturiförstrykning på 0.09 m. Den packade bädden simulerades med den inbyggda modulen RADFRAC med MELLAGRID strukturerad packning med en höjd motsvarande 7 ideala steg. Slutkylaren modellerades med en HeatX modul följt av en FLASH modul för att separera kondensat från produktgasen.

Förgasaren modellerades inte i Aspen Plus. I stället började modelleringen med syntesgas med en sammansättning utifrån jämviktsberäkningarna i FactSage. De fyra strömmarna definierades och vilken ström som används bestäms utifrån ett selectorblock.

Processvatten recirkulerar i ett nästintill slutet system med avblödning av överskottsvatten samt separering av tjära och partiklar. Vatten från quench, venturi och skrubber flashas till atmosfärstryck och vätskefasen samlas upp i en tank. Flashad ånga kyls i en tubvärmeväxlare, kondensatet avskiljs som överskottsvatten. Icke-kondenserade gaser leds in i huvudströmmen efter slutkylaren.

Vattnet pumpas till en separator där tjära och sot avskiljs innan processvattnet kyls och pumpas tillbaka till quench, venturi och skrubber. Även från denna krets blöds överskottsvatten av.

Vid simuleringarna användes Peng-Robinsons tillståndsekvation för skattning av termodynamiska egenskaper.



Figur 12 Flowsheet i Aspen Plus

6 Referenser

Al-Salem, S. et al., 2017. A review on thermal and catalytic pyrolysis of plastic solid waste (PSW). *Journal of Environmental Management*, Volume 197, pp. 177-198.

Al-Salem, S., Lettieri, P. & Baeyens, J., 2009. Recycling and recovery routes of plastic solid waste (PSW): A review. *Waste Management*, 29(10), pp. 2625-2643.

Angyal, A., Miskolczi, N. & Bartha, L., 2007. Petrochemical feedstock by thermal cracking of plastic waste. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Volume 79, pp. 409-414.

Asadullah, M., 2012. Biomass gasification gas cleaning for downstream applications: A comparative critical review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Volume 40, pp. 118-132.

Berg, J. et al., 2019. *Feedstock recycling i ett plastreturraffinaderi: teknoekonomi, hållbarhet och policy*, Göteborg: RE:Source, RISE.

Brus, E., Öhman, M. & Nordin, A., 2005. Mechanisms of bed agglomeration during fluidized-bed combustion of biomass fuels. *Energy & Fuels*, Volume 19, pp. 825-832.

De-la-Torre, G., Dioses-Salinas, D., Pizarro-Ortega, C. & Santillán, L., 2021. New plastic formulations in the anthropocene. *Science of The Total Environment*, Volume 745, p. 142216.

Dufor, A. et al., 2009. Mechanisms and kinetics of methane thermal conversion in a syngas. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, pp. 6564-6572.

Dupont, C. et al., 2007. Study about the kinetic processes of biomass steam gasification. *Fuel*, 86(1-2), pp. 32-40.

Eriksen, M., Christiansen, J., Daugaard, A. & Astrup, T., 2019. Closing the loop for PET, PE and PP waste from households: Influence of material properties and product design for plastic recycling. *Waste Management*, Volume 96, pp. 75-85.

EU, 2018. *A European strategy for plastics in a circular economy*, Strasbourg: European Commission.

Fagnäs, L., 1995. *Chemical and physical characterisation of biomass-based pyrolysis oils: Literature review*, Espoo, Finland: VTT Technical Research Centre of Finland.

Graber, A., Skvarc, R. & Junge-Berberovic, R., 2009. Elimination of phenols, ammonia and cyanide in wash water from biomass gasification, and nitrogen recycling using planted trickling filters. *Water Science & Technology*, 60(12), pp. 3253-3259.

Grabow, L. & Mavrikakis, M., 2011. Mechanism of methanol synthesis on Cu through CO₂ and CO hydrogenation. *ACS Catalysis*, Volume 1, pp. 365-384.

- Hernández, J., Ballesteros, R. & Aranda, G., 2013. Characterisation of tars from biomass gasification: Effect of the operating conditions. *Energy*, Volume 50, pp. 333-342.
- Higman, C. & van der Burgt, M., 2008. *Gasification*. Burlington/Oxford: Gulf Professional Publishing.
- Jand, N., Brandani, V. & Foscolo, P., 2009. Thermodynamic limits and actual product yields and compositions in biomass gasification processes. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 48(14), pp. 6564-6572.
- Kumar, S., Panda, A. & Sinch, R., 2011. A review on tertiary recycling of high-density polyethylene to fuel. *Resources, Conservation and Recycling*, Volume 55, pp. 893-910.
- Lopez, G. et al., 2018. Recent advances in the gasification of waste plastics. A critical overview. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Volume 82, pp. 576-596.
- Lopez-Uribebarrenechea, A. et al., 2015. Upgrading of chlorinated oils coming from pyrolysis of plastic waste. *Fuel Processing Technology*, Volume 137, pp. 229-239.
- Miandad, R. et al., 2017. Effect of plastic waste types on pyrolysis liquid oil. *International Biodeterioration & Biodegradation*, Volume 119, pp. 239-252.
- Milne, T., Evans, R. & Abatzoglou, N., 1998. *Biomass Gasifier "Tars": Their Nature, Formation, and Conversion*, Golden, CO (US): National Renewable Energy Laboratory.
- Nanda, S. & Berruti, F., 2021. Thermochemical conversion of plastic waste to fuels: a review. *Environmental Chemistry Letters*, Volume 19, pp. 123-148.
- NETL, 2021. *National Energy Technology Laboratory - Entrained flow gasifiers*. [Online] Available at: <https://www.netl.doe.gov/research/coal/energy-systems/gasification/gasifiedpedia/entrainedflow> [Accessed 14 04 2021].
- Niu, Y., Tan, H. & Hui, S., 2016. Ash-related issues during biomass combustion: Alkali-induced slagging, silicate melt-induced slagging (ash fusion), agglomeration, corrosion, ash utilization, and related countermeasures. *Progress in Energy and Combustion Science*, Volume 52, pp. 1-61.
- Pabortsava, K. & Lampitt, R., 2020. High concentrations of plastic hidden beneath the surface of the Atlantic Ocean. *Nature Communications*, p. 4073.
- Pallozzi, V., Di Carlo, A., Bocci, E. & Carlini, M., 2018. Combined gas conditioning and cleaning for reduction of tars in biomass gasification. *Biomass and Bioenergy*, Volume 109, pp. 85-90.
- PlasticsEurope, 2019. *Plastics - the Facts 2019*, Düsseldorf: PlasticsEurope.
- Qin, K., Jensen, P., Weigang, L. & Jensen, A., 2012. Biomass gasification behavior in an entrained flow reactor: Gas product distribution and soot formation. *Energy and Fuels*, 26(9), pp. 5992-6002.
- Qin, K., Lin, W., Jensen, P. & Jensen, A., 2012. High-temperature entrained flow gasification of biomass. *Fuel*, Volume 93, pp. 589-600.

Ragaert, K., Delva, L. & Van Geem, K., 2017. Mechanical and chemical recycling of solid plastic waste. *Waste Management*, Volume 69, pp. 24-58.

Rai, P., Lee, J., Brown, R. & Kim, K.-H., 2021. Environmental fate, exotoxicity biomarkers, and potential health effects of micro- and nano-scale plastic contamination. *Journal of Hazardous Materials*, Volume 403, p. 123910.

Ray, R. & Thorpe, R., 2007. A comparison of gasification with pyrolysis for the recycling of plastic containing wastes. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*.

Schyns, Z. & Shaver, M., 2020. Mechanical recycling of packaging plastics: A review. *Macromolecular Rapid Communications*, p. 2000415.

Skrifvars, B.-J., Hupa, M. & Hiltunen, M., 1992. Sintering of ash during fluidized bed combustion. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 31(4), pp. 1026-1030.

Solis, M. & Silveira, S., 2020. Technologies for chemical recycling of household plastics - A technical review and TRL assessment. *Waste Management*, Volume 105, pp. 128-138.

Thiounn, T. & Smith, R., 2020. Advances and approaches for chemical recycling of plastic waste. *Journal of Polymer Science*, 58(10), pp. 1347-1364.

Weiland, F. et al., 2021. Aspects of chemical recycling of complex plastic wastes via the gasification route. *Waste Management*, Volume 126, pp. 65-77.

Weiland, F. et al., 2015. Influence of process parameters on the performance of an oxygen blown entrained flow biomass gasifier. *Fuel*, pp. 510-519.

Wiinikka, H. et al., 2015. Evaluation of black liquor gasification intended for synthetic fuel or power production. *Fuel Processing Technology*, pp. 216-225.

Williams, P. & Williams, E., 1999. Interaction of plastics in mixed-plastics pyrolysis. *Energy and Fuels*, pp. 188-196.

Zhang, Y., Kajitani, S., Ashizawa, M. & Oki, Y., 2010. Tar destruction and coke formation during rapid pyrolysis and gasification of biomass in a drop-tube furnace. *Fuel*, Volume 89, pp. 302-309.



RISE Research Institutes of Sweden AB Box 857, 501 15 BORÅS Telefon: 010-516 50 00 E-post: info@ri.se, Internet: www.ri.se	RISE ETC Rapport 2021- 04_Publik
---	-------------------------------------