

■ www.energy.sintef.no ■

**SINTEF Energiforskning AS**

Postadresse: 7465 Trondheim
Resepsjon: Sem Sælands vei 11
Telefon: 73 59 72 00
Telefaks: 73 59 72 50

www.energy.sintef.no

Foretaksregisteret:
NO 939 350 675 MVA

TEKNISK RAPPORT

SAK/OPPGAVE (tittel)

Gasskraftverk med CO₂-håndtering Studie av alternative teknologier

SAKSBEARBEIDER(E)

Olav Bolland, Roger I. Hagen, Ola Maurstad, Grethe Tangen, Olav Juliussen, Hallvard Svendsen

OPPDRAKSGIVER(E)

Statoil

TR NR.	DATO	OPPDRAKSGIVER(E)S REF.	PROSJEKTNR.
TR A5693	2002-09-11	Arne Lynghjem	17X314
ELEKTRONISK ARKIVKODE		PROSJEKTANSVARLIG (NAVN, SIGN.)	GRADERING
020516gt113933		Olav Bolland <i>Olav Bolland</i>	Åpen
ISBN NR.	RAPPORTTYPE	FORSKNINGSSJEF (NAVN, SIGN.)	OPPLAG SIDER
82-594-2358-8		Inge R. Gran <i>Inge R. Gran</i>	87
AVDELING	BESØKSADRESSE	LOKAL TELEFAKS	
Termisk energi	Kolbjørn Hejes vei 1A	73 59 28 89	

RESULTAT (sammendrag)

Rapporten dokumenterer en studie som beskriver og sammenligner 12 ulike teknologier for gasskraftverk med CO₂-håndtering.

Merkostnaden for å fjerne CO₂ i forbindelse med elektrisitetproduksjon er i studien beregnet til minst ca. 18-19 øre/kWh kWh sammenlignet med konvensjonell gasskraftproduksjon uten CO₂-innfangning. Beregnet merkostnad er noe høyere enn tidligere publiserte tall. Forskjellen skyldes i hovedsak at estimert kostnad for rørledning og injeksjonssystem for CO₂ er høyere enn i andre studier. Fjerning av CO₂ i forbindelse med gasskraftproduksjon gir et merforbruk av naturgass. De mest utviklede teknologiene vil medføre en prosentvis økning i forbruk av gass per kWh elektrisitet i intervallet 18-25%. Gasskraftverk basert på de aktuelle teknologiene vil ha virkningsgrader i området 46-49%. Virkningsgraden for konvensjonelle gasskraftverk uten CO₂-håndtering antas å være 58%.

Det er ikke grunnlag for å peke ut en "vinner" blant teknologiene som er sammenlignet i studien. Dersom en ser bort fra om teknologiene faktisk er tilgjengelige i dag, er det ingen av teknologiene som klart peker seg ut som bedre enn de andre ut fra kostnader. Gassturbin med integrert membranbasert separasjon av oksygen fra luft (AZEP) har et potensial for lavere kostnader, men innebærer utfordrende teknologiutvikling og dermed betydelig teknologirisiko. To teknologier, Innfangning av karbon fra naturgass før forbrenning og Eksosgassrensing basert på absorpsjon, kan tas i bruk i løpet av 3-4 år. De andre teknologiene trenger mer utviklingsarbeid og modningstid. Tre av teknologiene kan være spesielt fremtidsrettet fordi hydrogen kan produseres som et tilleggsprodukt.

Demonstrasjonsanlegg og valg av teknologi:

- Det er begrenset behov for demonstrasjonsanlegg med hensyn til teknologiutvikling.
- Det er viktig for teknologiutviklingen å kunne teste ulike teknologier i et laboratorium eller i et fleksibelt pilotanlegg.
- Mange teknologier og komponenter kan testes og demonstreres, men utvalget begrenses av risiko, kostnad og virkningsgradsbetraktninger.

STIKKORD

EGENVALGTE	gasskraft	elektrisitet
	CO ₂	energi

INNHOLDSFORTEGNELSE

	Side
1 INNLEDNING	4
1.1 BAKGRUNN	4
1.2 MÅL FOR STUDIEN	4
2 REFERANSE GASSKRAFTVERK.....	5
3 TEKNOLOGIER FOR GASSKRAFTVERK MED CO ₂ -HÅNDTERING	7
3.1 AKTUELLE TEKNOLOGIER FOR CO ₂ - HÅNDTERING.....	9
3.1.1 Eksosgassrensing basert på absorpsjon	9
3.1.2 Innfanging av karbon fra naturgass før forbrenning.....	12
3.1.3 Støkiometrisk forbrenning av naturgass (Oxy-fuel combined cycle).....	15
3.2 POTENSIELLE TEKNOLOGIER FOR CO ₂ -HÅNDTERING	17
3.2.1 Gassturbin med integrert membranbasert separasjon av oksygen fra luft (AZEP)	17
3.2.2 Høytemperatur brenselcelle (SOFC)	22
3.2.3 Kjemisk sirkulasjonsforbrenning (Chemical Looping Combustion)	25
3.2.4 Kalsiumkarbonat som karbonbærer i to-reaktorsystem varmeintegert med SOFC	27
3.2.5 Jernsmelteprosess	29
3.2.6 Electric Swing Adsorption (ESA) for eksosgassrensing	31
3.3 ANDRE TEKNOLOGIER	34
3.3.1 Carbon Black produksjon for binding av karbon i fast form.....	34
3.3.2 Binding av karbon ved hjelp av alger.....	36
3.3.3 Binding av karbon ved hjelp av Olivin.....	37
4 KOSTNADSVURDERINGER.....	40
4.1 ANTAGELSER.....	40
4.2 RESULTATER	42
4.3 DISKUSJON AV RESULTATER.....	43
5 SAMMENSTILLING OG DISKUSJON AV RESULTATER	45
5.1 SAMMENLIGNING AV VIRKNINGSGRAD.....	45
5.2 SAMMENLIGNING AV TEKNOLOGIRISIKO.....	46
5.3 SAMMENLIGNING AV MERKOSTNADER	47
6 VALG AV TEKNOLOGI FOR DEMONSTRASJONSANLEGG	49
6.1 GRUNNLAG FOR VALG AV TEKNOLOGI.....	49
6.2 ANBEFALINGER FOR VALG AV TEKNOLOGI.....	51

7	OPPSUMMERING	55
8	REFERANSER	57
VEDLEGG A Tilleggsinformasjon om gassturbin med integrert membranbasert separasjon av oksygen fra luft (AZEP)		
		64
VEDLEGG B Eksosgassrensing basert på absorpsjon - Utvidet beskrivelse		
	B-1 Beskrivelse av prosessen.....	67
	B-2 Vurdering av egenskaper ved prosessen	70
	B-3 Forbedringer og forbedringspotensiale	72
VEDLEGG C Membranteknologi.....		
	C-1 Innledning.....	76
	C-2 Transportmekanismer og variable av betydning for separasjonen.....	78
	tørking av gass.....	80
	C-3 Status og muligheter ved membranseparasjon for CO ₂ -innfanging.....	82
	C-4 Konklusjon	85
	C-5 Notasjoner	86

1 INNLEDNING

1.1 BAKGRUNN

Parallelt med industrialiseringen har det vært en betydelig global økning i mengden utslipp av karbondioksid (CO₂). Så lenge man ikke kan avvise sammenhengen mellom menneskeskapte utslipp av klimagasser som CO₂ og dramatiske endringer i klimaet, er det ønskelig å begrense ytterligere vekst i utslippene. Ett virkemiddel er å sørge for innfanging av CO₂ i forbindelse med konvertering av energi fra fossile brensel til kraft og/eller varme.

I Stortingets behandling av ”Utbygging, anlegg og drift av Snøhvit LNG”, (St.prp. nr. 35 (2001-2002), Innst. S. nr. 100 (2001-2002)), ble følgende vedtak (nr. 206) fattet:
”Stortinget ber Regjeringen sørge for at Statoil og rettighetshaverne utarbeider en tidsatt plan for å utprøve CO₂- reduserende teknologier, og at Regjeringen kommer tilbake til Stortinget med en orientering om fremdriften, kostnadsoverslag og hvordan et pilotanlegg kan finansieres - i forbindelse med fremleggelse av gassmeldingen.”

Blant norske aktører innen området gasskraftverk med CO₂-håndtering er det forskjellige oppfatninger om hva som er den riktige teknologien å satse på. Når Statoil skal velge teknologi for et demonstrasjonsanlegg, er det viktig å ha et så bredt grunnlag som mulig. Valget som Statoil foretar vil sannsynligvis også ha stor betydning for veien videre innen nasjonal forskning og utvikling, og det vil bli en betydelig internasjonal interesse rundt et demonstrasjonsanlegg.

Denne rapporten dokumenterer en studie utført på oppdrag fra Statoil og Naturkraft. Studien inkluderer en teknologivurdering som skal danne grunnlag for valg av teknologi for et demonstrasjonsanlegg for gasskraftverk med CO₂-håndtering. Arbeidet i studien er utført av SINTEF Energiforskning i samarbeid med SINTEF Kjemi.

1.2 MÅL FOR STUDIEN

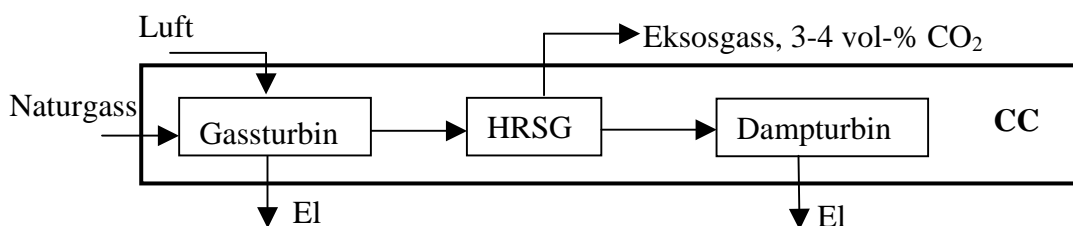
Det overordnede målet for studien har vært å kartlegge status og utviklingspotensial for forskjellige teknologier for gasskraftverk med CO₂-håndtering, med hovedvekt på store anlegg (ca. 400 MW og større). Ulike metoder for CO₂-innfanging i forbindelse med naturgassbasert kraftproduksjon er beskrevet og vurdert opp mot hverandre.

2 REFERANSE GASSKRAFTVERK

For å ha et felles sammenligningsgrunnlag for de aktuelle teknologier for CO₂-håndtering, defineres en 400 MW kombinert gass/dampturbin prosess uten CO₂-håndtering som referanseanlegg.

Prinsippet for en kombinert gassturbin/dampturbin-prosess (kombikraftverk, Combined Cycle, CC) er vist i Figur 2-1. Forbrenningen i gassturbinen foregår med et betydelig luftoverskudd (ca. 2.5 ganger støkiometrisk luftmengde). Konsentrasjonen av CO₂ ligger på 3-4 vol-% i eksosgassen. Den varme eksosgassen passerer gjennom en HRSG¹ hvor varme til produksjon av vanndamp avgis. Den produserte vanndampen driver en dampturbin hvor ytterligere elektrisitetsproduksjon finner sted.

Referansekraftverket har ingen håndtering av CO₂ og det er antatt en elektrisk virkningsgrad på 58 %. Naturgassen som er antatt brukt danner ved forbrenning 211 gram CO₂ per kWh brennverdi, og elektrisitetsproduksjonen vil dermed medføre et utslipp på 363 gram CO₂ per kWh el produsert. Utslipet vil i det følgende være referansen for anlegg med CO₂-håndtering.



Figur 2-1 Prosess-skjema for kombinert gassturbin-/dampturbinprosess (Combined Cycle=CC)

Proessen i referanseanlegget er basert på kommersielt tilgjengelig teknologi. For store anlegg med 400-500 MW elektrisk ytelse, er det et fåtall selskaper som kan levere utstyr (General Electric, Alstom Power, Siemens-Westinghouse og Mitsubishi). I de senere årene har teknologien i veldig stor grad blitt standardisert for hver leverandør.

I dagens marked er prisen på store gasskraftverk, levert ”nøkkelferdig”, ca. 400-450 \$US per kW installert netto elektrisk effekt. Totale kostnader for bygging av et stort gasskraftverk kan dreie seg om ca. 5000 NOK per installert netto elektrisk effekt, dvs. ca. 2 milliarder kroner for et gasskraftverk på 400 MW. Virkningsgraden (forhold mellom netto elektrisitetsproduksjon og brennverdi i brennslet) for slike anlegg har økt betydelig i de siste 10-15 årene og kan ligge opp mot 58-60% på de største og mest avanserte anlegg. De senere årene har utviklingen med

¹ HRSG=Heat Recovery Steam Generator

forbedret virkningsgrad til en viss grad stagnert. Mye av årsaken er knyttet til tekniske problemer med de største gassturbinene.

Teknologien i referanseanlegget anses som moden, selv om det fremdeles skjer store og små teknologiendringer. Det er ennå et utviklingspotensial med hensyn til høyere virkningsgrad blant annet gjennom høyere temperaturer og bruk av keramiske materialer.

Miljøutslipp fra gasskraftverk av den typen som beskrives her er først og fremst knyttet til utslipp av nitrogenoksider (NO_x). Typisk mengde utslipp er 9-25 ppm på volumbasis i tørr eksos, korrigert til 15% O_2 .

3 TEKNOLOGIER FOR GASSKRAFTVERK MED CO₂-HÅNTERING

Denne rapporten beskriver i alt 12 teknologier for CO₂-innfangning. Mange av teknologiene er svært forskjellige og det er stor variasjon i hvor moden teknologiene er, hvor mye forskning og utvikling som legges ned innenfor de ulike teknologier, og i hvilken grad det foreligger underlag som dokumenterer teknologiene. Rapporten skiller mellom teknologier som er aktuelle for CO₂-håndtering og teknologier som er potensielle for CO₂-håndtering:

- **Aktuelle teknologier for CO₂-håndtering**

Inkluderer teknologier som for en stor grad er moden, men hvor det kan gjenstå noe teknologiutvikling og utprøving før demonstrasjonsanlegg basert på teknologiene kan etableres. Det er liten risiko i forhold til om man teknisk sett lykkes i å anvende teknologiene til CO₂-håndtering. Usikkerheten for teknologier i denne kategorien er i første rekke knyttet til kostnadene ved introduksjon av teknologiene i energikonverteringsprosesser.

- **Potensielle teknologier for CO₂-håndtering**

Inkluderer teknologier som kan ha stort potensial for CO₂-håndtering i fremtiden, men hvor det er betydelige tekniske utfordringer som må løses før oppskalerte demonstrasjonsanlegg er aktuelle. Det videre arbeidet med teknologiene innebærer stor grad av forskning og det er en reell risiko for at man ikke lykkes fullt ut med å anvende teknologiene for håndtering av CO₂.

- **Andre teknologier**

Inkluderer teknologier som per i dag ikke anses aktuelle med hensyn på storskala elektrisitetsproduksjon med CO₂-innfangning.

Membranteknologi er ikke presentert som en egen metode for å fange inn CO₂ fra kraftverk, men ulike typer membraner inngår i forskjellige teknologier. I Vedlegg C Membranteknologi presenteres en oversikt over og en status for ulike membrantyper. Følgende metoder utnytter membran som en del av teknologien:

- Eksosgassrensing basert på absorpsjon, se kap. 3.1.1
 - Aker Kværners membranteknologi.
- Innfangning av karbon fra naturgass før forbrenning, se kap. 3.1.2
 - Alternativ til CO₂-absorpsjon med aminer fra trykksatt syntesegass.
- Gassturbin med integrert membranbasert separasjon av oksygen fra luft (AZEP), se kap. 3.2.1
 - Ioneledende membran for å skille oksygen fra luft.
- Høytemperatur brenselcelle (SOFC), se kap. 3.2.2
 - Ioneledende membran for å bringe oksygen fra anode til katode

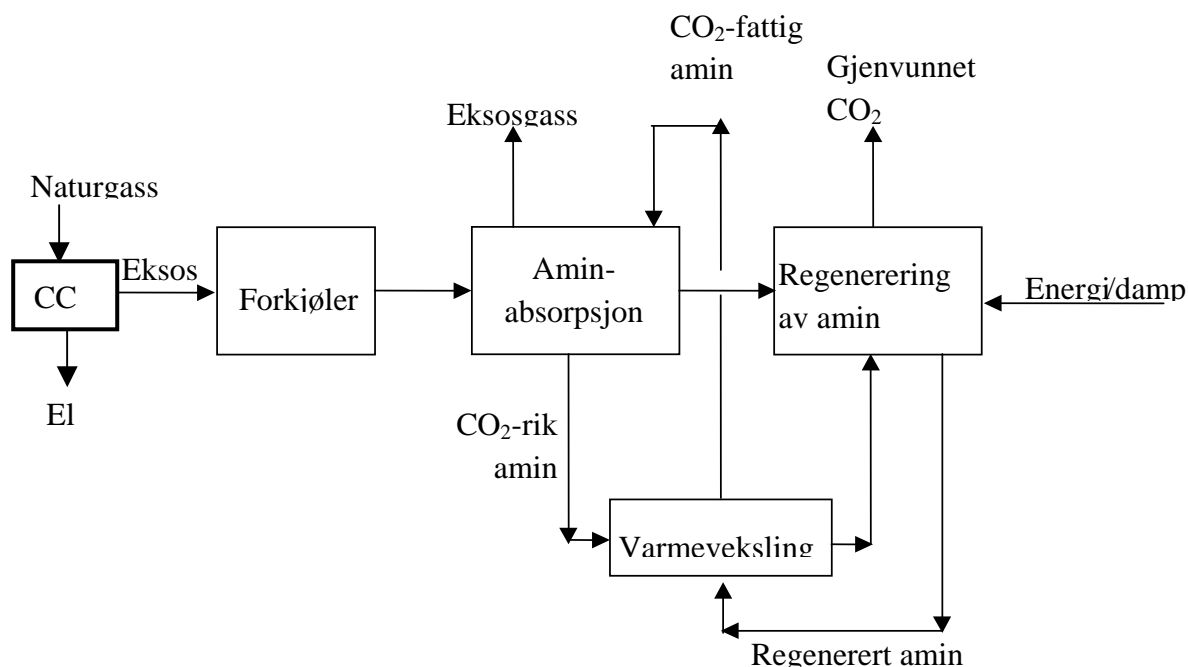
- Ioneledende membran i ”etterbrenner” for å holde anode og katodestrøm atskilt.
- Kalsiumkarbonat som karbonbærer i to-reaktorsystem varmeintegrert med SOFC, se kap. 3.2.4
 - Ioneledende membran for å bringe oksygen fra anode til katode

Såkalte *membranreaktorer* kan være en potensiell teknologi, men er ikke diskutert i denne rapporten på grunn av mangelfull informasjon. Teknologien er så langt kun på idéstadiet.

I denne rapporten er teknologiene karakterisert blant annet ut fra virkningsgrad, som her betyr forholdet mellom produksjon av elektrisitet og nedre brennverdi for naturgass. Tall for virkningsgrad inkluderer fradrag for egetforbruk av energi i prosessene og energibehov for kompresjon av CO₂ til 100 bar.

3.1 AKTUELLE TEKNOLOGIER FOR CO₂- HÅNTERING

3.1.1 Eksosgassrensing basert på absorpsjon



Figur 3-1 Forenklet prosess-skjema for absorpsjonsprosess

Beskrivelse:

I eksosgassrensing basert på absorpsjon fjernes karbonet i brenset etter at forbrenning har funnet sted (se prosess-skjema i Figur 3-1). Eksosgassen som inneholder ca. 3.5 volum% CO₂, må kjøles ned til normal driftstemperatur for aminvask som ligger på rundt 40-55 °C. I absorpsjonstårnet (Aminabsorpsjon i Figur 3-1) overføres CO₂ i gassen til væskefasen (aminløsningen) ved kjemisk absorpsjon. Det benyttes et pakningsmateriale som gir stor kontaktflate mellom gass og væske. Tårnet vil bli høyt og selv med effektive pakningstyper vil det komme opp i høyde på 20-30 m. For et anlegg på 400 MW ligger gassmengden på ca. 2 500 000 Nm³/h. Nødvendig tverrsnitt i absorpsjonskolonnen vil da ligge på 140-320 m². Etter vaskeprosessen inneholder avgassen noe amindamp som må fjernes før utslipp til atmosfæren. Dette gjøres i et etterfølgende vasketrinn med vann.

I neste trinn fjernes CO₂ fra aminløsningen ved at løsningen oppvarmes til 120 - 125 °C i et regenereringssanlegg. Her benyttes det damp til fortynning og transport av CO₂ ut av anlegget. Etter nedkjøling og kondensasjon separeres CO₂ og vann. På samme måte som for absorpsjonstårnet er dette en kolonne fylt med pakning for å skape stor overflate for masseoverføring fra væske til damp. Også dette tårnet vil bli høyt og kommer opp i høyder på rundt 20 m. Nødvendig tverrsnitt i desorpsjonskolonnen vil ligge på 50-150 m². Aminløsningen kan nå benyttes igjen for absorpsjon etter at varmen i løsningen er gjenvunnet

og temperaturen er kommet ned til riktig nivå. Desorpsjonsprosessen har et betydelig varmebehov, og dette er hovedårsaken til den reduserte virkningsgraden som et kraftanlegg med denne CO₂-gjenvinningsteknologien gir.

Vurdering av egenskaper ved prosessen:

- **Virkningsgrad:**

Virkningsgraden for denne teknologien er i litteraturen beregnet til typisk 47-51 % hvis virkningsgraden for referanseanlegget antas å være 58%. Dette betyr en reduksjon på 7-11 %-poeng i forhold til referansekraftverket.

- **Miljø:**

Utslipp av CO₂ er antatt redusert med 85 % i forhold til referanseanlegget. En viss reduksjon av NO_x utslippet kan forventes, men dette er vanskelig å kvantifisere. Siden anlegget benytter kjemikalier i vaskeprosessen, vil det bli et visst utslipp av aminer til luft. Nedbryting av amin i prosessen skaper et avfall (se nedenfor).

- **Teknologiens modenhet:**

- + Absorpsjon/desorpsjon med aminer er kjent teknologi både fra produksjon av CO₂ til industrielle formål, rensing av naturgass og innfangning av CO₂ fra syntesegass. Det ble bygd et slikt renseanlegg på et gasskraftverk i Lubbock, Texas i 1980.
- + Aminvasking kan medføre at andeler av NO_x vaskes ut av eksosen sammen CO₂. NO₂ er surere enn CO₂ og vil derfor binde seg til aminer. Dette kan innebære at NO_x-rensing er overflødig. Det finnes lite informasjon om dette i litteraturen (Barchas & Davis, 1992; Allam & Spilsbury, 1992). Dette kan innebære et fortrinn for aminvasking hvis utslippskrav på NO_x er meget strenge (dvs. nedstrømsstak er nødvendig). Et mulig problem kan være økt biprodukt dannelse sammenlignet med NO_x-fri avgass.
- + I et internasjonalt F&U-perspektiv, så har denne teknologien størst fokus. Det finnes to noe større forsøksanlegg i Japan (Kansai Electric Power Company sammen med Mitsubishi HI) og vi har i Norge et stort forsøksanlegg på Kårstø gassterminal og et mindre anlegg på NTNU i Trondheim. Planer for et større forsøksanlegg i Canada er på gang. I tillegg finnes noen mindre forsøksanlegg i forskjellige laboratorier rundt omkring, f.eks. hos TNO i Nederland.
- Prosessen gir utslipp av NO_x (samme nivå som konvensjonell gasskraftteknologi) og noe CO₂ (rensegrad kan typisk være 83-86% per kWh elektrisitet)
- Noe tap av løsningsmiddel i eksosgassen som går ut via skorstein
- Noe tap av løsningsmiddel i produsert CO₂
- Skumming og korrosjon (inhibitorer må tilsettes)
- Oksidasjon og termisk nedbrytning av amin i desorpsjonsprosessen. Dette innebærer et avfall som må håndteres (brennbart). Mengden avfall hersker det stor usikkerhet om. For et 400 MW anlegg er det sannsynlig med ca. 90-1500 tonn/år herav 30-500 tonn/år med amin, salter og organisk karbon (kilder: Fluor Daniel, ABB Lummus og Mitsubishi HI).

- Teknologien med aminvasking har ikke utviklet seg vesentlig de siste 10 år. Kværner har dog gjort fremskritt med sin membranteknologi, og Mitsubishi har kommet med forbedrede aminløsninger.

Leverandører av denne teknologien kan være Fluor Daniel (USA) og ABB Lummus (USA) og Mitsubishi Heavy Industries (Japan).

- **Overføringsverdi av teknologi:**

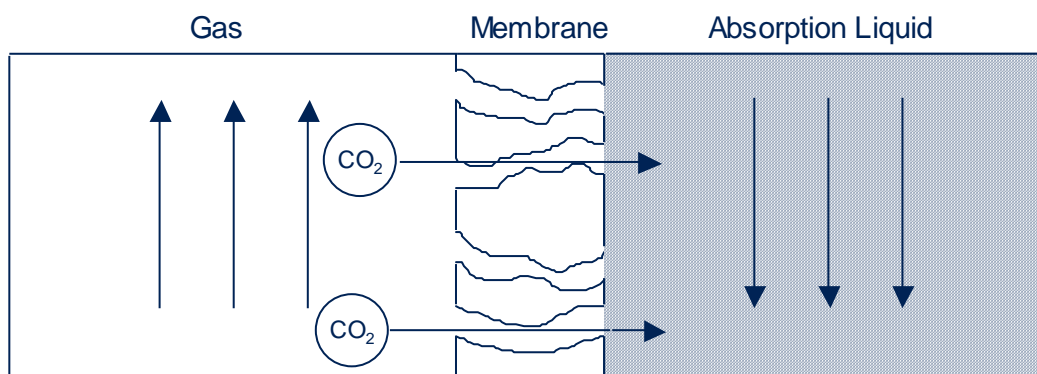
- + Teknologien har overføringsverdi til kullkraftverk hvis CO₂ skal fjernes på eksisterende anlegg.
- + Teknologien har også overføringsverdi til surgassfjerning fra naturgass

Anslått tid til et anlegg kan stå ferdig (fra beslutning om bygging) vil være ca.3 år, dvs. det samme som for et konvensjonelt gasskraftverk.

Aker Kværners membranteknologi:

Dette er i prinsippet samme metode som beskrevet i dette kapittelet. Forskjellen er metodikken for kontakt mellom eksosgass med CO₂ og væsken (amin) som skal binde til seg CO₂ fra eksosgassen. Normalt gjøres dette ved å ha et pakningsmateriale som fuktes på overflaten av væsken. Dette innebærer direkte kontakt mellom væske og eksosgass, noe som for aminer er uheldig på grunn av liten toleranse for oksygen.

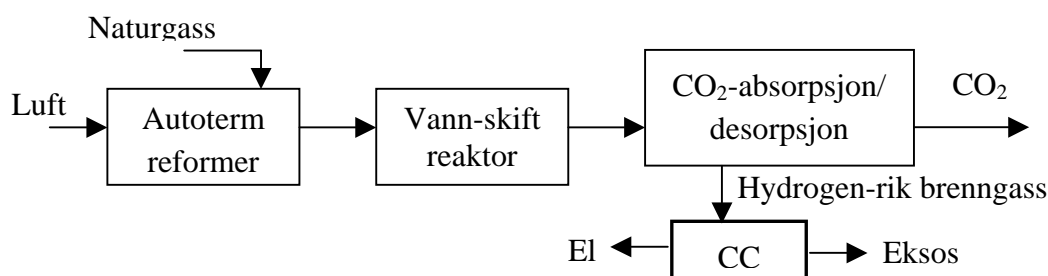
Kværner har siden tidlig på 1990-tallet utviklet en membranteknologi (materiale PTFE) i samarbeid med et amerikansk firma, W. L. Gore & Associates. Prinsippet for membranen er vist i Figur 3-2. Ved å benytte en membranvegg mellom væske og gass, minimaliseres kontakt mellom væske og gass. Problematikk rundt medrivning og fordampning av væske i eksosgass reduseres. Trykktap for eksosgassen kan reduseres, noe som betyr mindre reduksjon av virkningsgrad.



Figur 3-2 Aker Kværners membranteknologi

Denne teknologien innebærer et potensial for å redusere kostnader i forbindelse med innfangning av CO₂ ved absorpsjon. Teknologien egner seg også godt i forbindelse med innfangning av CO₂ fra naturgass.

3.1.2 Innfangning av karbon fra naturgass før forbrenning



Figur 3-3 Prosess-skjema for innfangning av karbon fra naturgass før forbrenning

Beskrivelse:

I denne teknologien fjernes karbonet i naturgassen fra brenslaget før forbrenning i gassturbinen finner sted (se Figur 3-3). I reformeren skjer en kjemisk omdannelse av naturgassen hvor brennverdien (energiinnholdet) i stor grad overføres til de brennbare gassene karbonmonoksid (CO) og hydrogen (H₂) – også kalt ”syngass”. I vannskift-reaktoren konverteres så CO sammen med vanndamp (H₂O) til CO₂ og H₂, slik at det meste av brennverdien i CO overføres til H₂. Etter vannskift-prosessen er den totale brennverdien redusert til ca. 85% av det opprinnelige i naturgassen som tilføres.

Det neste prosesstrinnet før gassturbinen er CO₂-innfangning. Her benyttes typisk kjemisk absorpsjon. Trykket i prosessen frem til CO₂-innfangingen kan være i området 15-40 bar. Dette betyr at innfangingen av CO₂ skjer under trykk, noe som minsker gassvolumet i absorberer samt at trykkreduksjon kan benyttes i desorpsjonsprosessen. Absorpsjon av CO₂ under trykk skiller CO₂-innfangingen fra metoden beskrevet i kapittel 3.1.1. Prosessen med trykk er i prinsippet billigere, krever mindre utstyr og er mindre energikrevende. Membraner kan også benyttes for å fange inn CO₂ i denne prosessen, som et alternativ til absorpsjon.

Før gassen går til gassturbinen, kan det blandes inn vanndamp for å tilfredsstille krav til brenselegenskaper gitt av gassturbinen. En typisk sammensetning av brenngassen kan være 46% hydrogen, 40% nitrogen, 13% vanndamp og noe karbonmonoksid, metan og CO₂. Brennverdien er ca. 8-9 MJ/kg. Vanndampandelen har en reduserende effekt på NO_x-utslippet. Et for høyt innhold av vanndamp kan imidlertid redusere levetiden til turbinskovlene. Den siste delen av prosessen tilsvarer i prinsippet et vanlig gaskraftverk med

kombinert gassturbin- og dampturbinsyklus (se Kapittel 2). Brenselet er imidlertid ikke naturgass, men en hydrogenrik gassblanding.

For å få en akseptabel virkningsgrad bør reformeringsprosessen og kraftverket integreres gjennom utveksling av luft og damp. Fra gassturbinens luftkompressor tas en luftstrøm ut (10-12% av kompressorstrømmen), og denne benyttes i en luftblåst autoterm reformer. Damp utveksles også. Mellomtrykksdamp (15-40 bar) tas fra kraftverket og blandes med naturgassen inn i reformeren. Høytrykksdamp (>100 bar) produseres ved avkjøling av syntesegassen ut av reformeren, og går til dampturbinprosessen.

Denne teknologien ble foreslått av Norsk Hydro i april 1998 under betegnelsen "Hydrokraft".

Vurdering av egenskaper ved prosessen:

- **Virkningsgrad:**

Virkningsgraden for denne teknologien anslås til 44 - 47 % med dagens beste tilgjengelige gassturbinteknologi. Det vil si en reduksjon på 11-14 %-poeng i forhold til referansekraftverket med 58 % elektrisk virkningsgrad.

- **Miljø:**

Antar man at 90 % av CO₂-gassen etter vannskift-reaktoren fjernes, vil dette sammen med en antatt el.virkningsgrad på 47 % gi et utslipp på 45 g CO₂/ kWh el. Tilsvarende fås 48 g CO₂/ kWh el. dersom virkningsgraden er 44 %. Altså vil prosessen medføre CO₂-utslipp i området 45 – 48 g/kWh el. Dette tilsvarer en reduksjon i utslipp på omtrent 87% sammenlignet med referansealternativet som er 363 g CO₂/ kWh el. Prosessen vil sannsynligvis gi NO_x-utslipp på samme eller noe lavere nivå enn konvensjonell gasskraftteknologi (10-25 ppm) (Todd & Battista, 2000). Dette krever imidlertid nærmere undersøkelser.

- **Teknologiens modenhet:**

- + Mest moden komponentsteknologi av teknologiene som er vurdert i denne studien. Syngassproduksjonen inkludert CO₂-utskilling er kjent teknologi fra hydrogenproduksjon for ammoniakksyntese. All teknologi i både reformeringsanlegg og kraftverk er verifisert.
- + Reformeringsanlegg har meget høy driftsregularitet.
- + General Electric som mulig leverandør av gassturbin for denne anvendelsen har stor erfaring med hydrogenholdige brenslere (IGCC², raffinerigasser etc.) på til sammen 200 000 timer per juni 1999 (Todd & Battista, 2000). For teknologien som ønskes anvendt av Norsk Hydro er det ca. 25 000 driftstimer loggført per juni 1999.
- + Alle nødvendige komponenter er kommersielt tilgjengelige.
- + Gassturbinen i en slik teknologi kan også benytte naturgass som brensel.

² IGCC=Integrated Gasification Combined Cycle

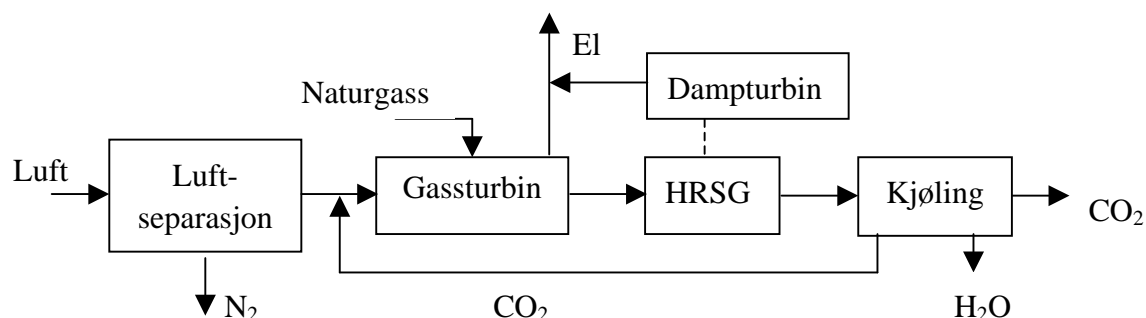
- Det er kun én gassturbinprodusent (General Electric) som kan sies å være langt fremme innen gassturbinteknologi på dette området. Siemens-Westinghouse, Alstom Power og Mitsubishi HI har betydelig mindre erfaring enn GE, og har så langt noe eldre gassturbinteknologi tilgjengelig for formålet. Hvis en skulle sette ut en ordre i dag på et slikt anlegg, så ville sannsynligvis bare GE være aktuell for gassturbinen.
- Selv om komponentene i denne teknologien er velprøvd, så finnes det ikke eksempler på eksisterende anlegg med en slik tett integrasjon mellom reformeringsanlegg og kraftverk. Det nærmeste det finnes erfaring på er gassturbinbaserte kraftverk med kullgassifisering (IGCC).
- Prosessen er teknisk sett komplisert med tett integrasjon (damp, luft og brensel) mellom reformeringsanlegg og kraftverk.
- Det er lite sannsynlig å etterinstallere denne teknologien på et konvensjonelt gasskraftverk, såfremt ikke forberedelser gjøres ved bygging av anlegg. Disse forberedelsene innebærer først og fremst at det velges en type gassturbin som kan brenne den aktuelle brenngassen. Mer spesifikt omfatter disse forberedelsene installasjon av en bestemt type brennkamre og system for brennstofftilførsel. Videre fordres en tilpasset design av avgasskjelen. Det må legges til rette for et større luftuttak på gassturbinens kompressor. Dampsystemet må legges til rette for utveksling av damp med reformeringsanlegg. En lengre driftstans må påregnes.

Anslått tid til et anlegg kan stå ferdig (fra beslutning om bygging) vil ligge i området 4-7 år. Potensialet for kostnadsreduksjoner (øre/kWh) ligger hovedsaklig i å bygge anlegget stort. Enkeltkomponentene er modne, spesielt innen reformeringsprosessen. Den pågående utviklingen av større gassturbiner vil bidra til lavere kostnad per produsert enhet elektrisitet.

- **Overføringsverdi av teknologi:**

- + Gassturbinteknologi for denne anvendelsen kan være den samme som for kullgassifisering (IGCC), dvs. at teknologiutvikling med tanke på CO₂-innfangning fra naturgass blir hjulpet gjennom utvikling på et annet område.
- + Teknologien innebærer mulighet for at syntesegass kan benyttes til produksjon av andre produkter, f.eks. innen et fremtidig energimarkedet. Det vil da fordre at reformeringsanlegget produserer mer syntesegass enn kraftverket forbruker.
- + Det er ikke funnet noen økonomiske vurderinger rundt en tilleggsproduksjon av andre produkter basert på syntesegass. En kan se for seg et fremtidig marked for metanol og ammoniakk produsert i en slik kraftprosess, men ikke fra mange. Markedsmuligheter for slike tilleggsprodukter må derfor sees på som del av en visjon om fremtidig utvikling, innen f.eks. drivstoff til fremtidens bilpark (brenselceller).

3.1.3 Støkiometrisk forbrenning av naturgass (Oxy-fuel combined cycle)



Figur 3-4 Prosess-skjema for støkiometrisk forbrenning av naturgass

Beskrivelse:

I denne teknologien fjernes nitrogenet fra luften før forbrenningen i gassturbinen. Dvs. at forbrenningen skjer med rent oksygen (O_2) istedenfor med luft som er det vanlige. Ideelt sett benyttes akkurat nok oksygen til reaksjon med brensel (såkalt støkiometrisk forbrenning). Forbrenningsproduktene (eksosen) består da av vanndamp (H_2O) og karbondioksid (CO_2). Vanligvis (jfr. referansealternativet) består eksosen av mye nitrogen, men dette unngås her. Vanndamp og CO_2 kan enkelt skilles ved en nedkjøling med kjølevann der mesteparten av vanndampen kondenserer mens CO_2 forblir i gassform. Prinsippet for kraftprosessen i figuren over er en kombinert gassturbin/dampturbin-prosess, hvor gassturbinen i faglitteraturen ofte refereres til som en "oxyfuel" gassturbin. Kraftverket kan utformes etter andre prinsipper, f.eks. en konvensjonell dampturbinprosess med en fyrt dampkjel (trykksatt eller atmosfærisk). Det finnes også en rekke andre teknologier basert på forbrenning i ren oksygenatmosfære; "Water-Cycle", "Graz-Cycle" og "Matiant-Cycle" (Bolland et al., 2001).

Oksygenet må produseres i et luftseparasjonsanlegg, og dette er en energikrevende prosess (typisk 0.25-0.30 kWh/kg O_2 , atmosfærisk trykk på oksygenet). Fra luftseparasjonsanlegget vil det være store mengder nitrogen tilgjengelig. Mengde nitrogen (N_2) i forhold til mengde CO_2 fra kraftprosessen er ca.5 tonn N_2 /tonn CO_2 dersom man antar at naturgassen består av 100% metan.

Støkiometrisk forbrenning med oksygen medfører for høye temperaturer, og det er påkrevd at en inertgass tilsettes i forbrenningsprosessen. Det mest nærliggende er å benytte avkjølte forbrenningsprodukter, dvs. hovedsaklig CO_2 og noe vanndamp. Støkiometrisk forbrenning er i tillegg vanskelig å realisere fordi det dannes mye karbonmonoksid (CO). Videre må det påregnes å benytte ekstra oksygen i forhold til støkiometriske forhold.

Vurdering av egenskaper ved prosessen:

- **Virkningsgrad:**

Virkningsgraden for denne teknologien anslås til 43-48 %. Det vil si en reduksjon på 10-15 %-poeng i forhold til referansekraftverket med 58 % elektrisk virkningsgrad. Luftseparasjonsanlegget og etterfølgende komprimering av oksygen utgjør ca. 12%-poenger i virkningsgrad.

- **Miljø:**

Proessen vil praktisk talt ikke medføre CO₂-utslipp, i og med at forbrenningsproduktene i sin helhet går til deponering. Nitrogenoksider (NO_x) dannes fra nitrogen i brensløt, men vil ikke slippes ut til atmosfæren.

- **Teknologiens modenhet:**

- + Luftseparasjon basert på prinsippet med kryogen destillasjon er en meget moden og velkjent teknologi, med flere leverandører. Carl von der Lindes prinsipper er fremdeles i bruk ca. 100 år etter at det første anlegget ble bygget.
- + Teknologien kan teknisk sett realiseres på kort tid ved bruk av en konvensjonell dampturbinprosess. Noe utviklingsarbeid må påregnes på dampkjel. Virkningsgrad for en slik teknologi kan være opp til 35-37% (mest moderne teknologi).
- Det finnes ikke gassturbinteknologi som kan brenne naturgass direkte med oksygen, eller som kan benytte CO₂/vanndamp som resirkulert inertgass. Hovedårsaken er at CO₂ og luft er gasser med betydelig forskjell i egenskaper, dvs. lydhastighet, tetthet, spesifikk varmekapasitet og isentropekspont. Dette betyr at strømningsforholdene i en standard gassturbinkompressor og -turbin ville være dårlig tilpasset geometrien og at derved ytelsene ville bli uakseptabelt lave. Det er mulig å bygge et anlegg i liten skala med teknologi fra prosessindustri, men dette vil ikke være noe å basere seg på med tanke på bygging av større anlegg.
- Det er ikke kjent at det pågår noen utvikling av nødvendig gassturbinteknologi. Unntaket er Alstom Power UK som etter sigende er i ferd med å starte opp et prosjekt for å designe en oxyfuel gassturbin.

Anslått tid til et anlegg med en nyutviklet oxyfuel gassturbin kan stå ferdig (fra beslutning om bygging) vil ligge i området 9-12 år. For et anlegg basert på dampturbinteknologi kan denne tiden være ca. 4-6 år. Potensialet for kostnadsreduksjoner ligger hovedsakelig i gassturbinprosessen. Kryogene luftseparasjonsanlegg er såpass moden teknologi at denne sannsynligvis ikke vil kunne videreutvikles i særlig grad. Aker Kværner har lagt sitt Oxyfuel-prosjekt på is.

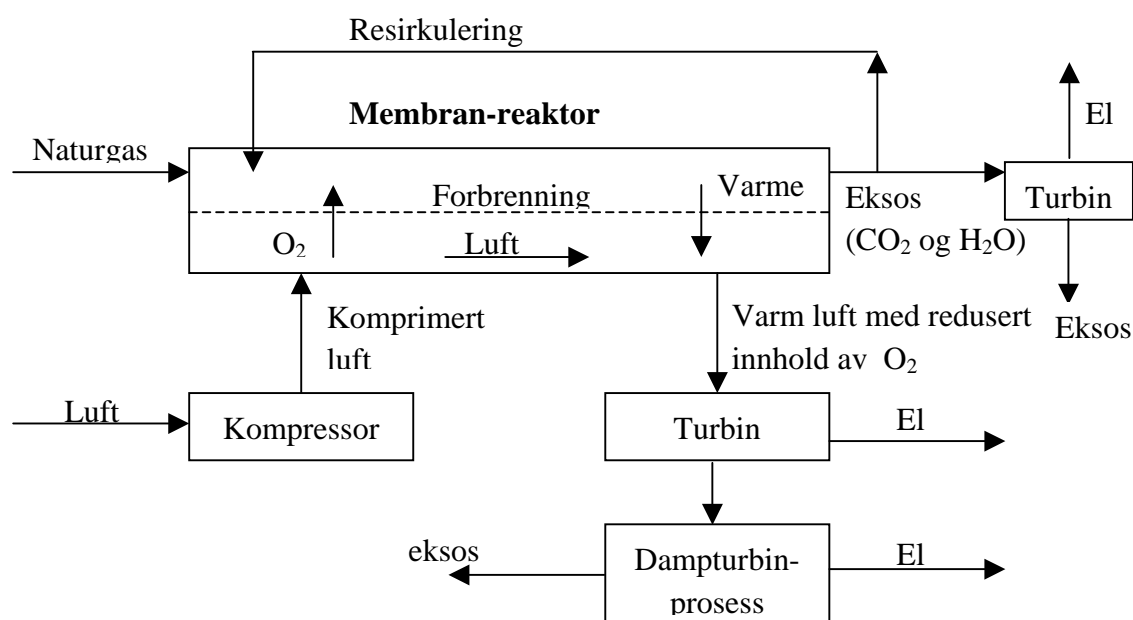
Det er grunn til å tro at fremtiden for denne typen prosess avhenger av utvikling av teknologi for å produsere rent oksygen. Ioneledende membraner er for tiden mest lovende teknologi, selv om teknologien for store kapasiteter ligger noe frem i tid.

- **Overføringsverdi av teknologi:**

- + Teknologien har en viss overføringsverdi til kullkraftverk hvis CO₂ skal fjernes på eksisterende anlegg.
- + Nitrogenet som produseres i luftseparasjonsanlegget kan benyttes til EOR ("Enhanced Oil Recovery" - trykkstøtte for økt oljeproduksjon), og mengden som injiseres kan endres over tid for å tilpasse seg et injeksjonsprofil.
- Den nødvendige nye gassturbinteknologien har sin relevans kun i forbindelse med "innfangning" eller "produksjon" av CO₂. Dette betyr at det må skapes et markedsgrunnlag innen "innfangning" eller "produksjon" av CO₂ for at slik teknologi skal kunne utvikles.

3.2 POTENSIELLE TEKNOLOGIER FOR CO₂-HÅNDTERING

3.2.1 Gassturbin med integrert membranbasert separasjon av oksygen fra luft (AZEP)



Figur 3-5 **Prosess-skjema for gassturbin med integrert membranbasert separasjon av oksygen fra luft (AZEP)**

Beskrivelse:

AZEP³-prosessen er en gassturbinprosess der forbrenningen av naturgass skjer med oksygen istedenfor luft. Dette betyr at prosessen, i likhet med den tidligere beskrevne oxyfuel-prosessen, unngår store mengder nitrogen i eksosen. Istedenfor består eksosen av vanndamp og CO₂ som enkelt kan atskilles ved en nedkjøling med kjølevann slik at mesteparten av vanndampen kondenserer mens CO₂ forblir i gassform.

Luft komprimeres i gassturbinens kompressor. Luften og naturgassen sendes inn på membranreaktoren i atskilte strømmer (se Figur 3-5). En membran sørger for at en viss mengde oksygen separeres fra luftstrømmen og blandes med naturgassen slik at forbrenning finner sted. Varmen som utvikles under forbrenningen overføres til luftstrømmen (som nå inneholder mindre oksygen) ved hjelp av en varmeveksler. Deretter ekspanderes den varme luftstrømmen gjennom turbinen som produserer elektrisitet via en generator.

Alstom Power, Norsk Hydro og flere samarbeidspartnere arbeider med forskning og utvikling på området. Arbeidet er delt inn i to faser, hver med varighet anslått til 3 år. Det er videre anslått av Alstom/Hydro at AZEP-konseptet er kommersielt tilgjengelig 2 til 4 år etter dette (Sundkvist et al., 2001).

Varme- og massebalanser for prosessen:

For å kunne vurdere potensiell elektrisk virkningsgrad, samt anslå nødvendig størrelse på varmeveksleren, er AZEP-prosessen modellert i dataprogrammet PRO/II. Det ble sett på 2 tilfeller der temperaturen etter forbrenning var hhv. 1200 og 1400 °C. Hovedresultatene av simuleringene er oppsummert i Tabell 1.

³ AZEP= Advanced Zero Emissions Power Plant – Norsk Hydro/Alstom-betegnelse

Tabell 1 Ytelse og virkningsgrad for AZEP kombinert med dampturbinprosess.

Type dampturbinprosess: 3P-RH = 3-trykks dampproduksjon med reheat, 2P = 2-trykks dampproduksjon.

Temperatur, etter forbrenning	C	1400	1200
Kompressorarbeid	MW	237.9	237.9
Turbinarbeid	MW	440.3	392.2
CO ₂ Turbinarbeid	MW	22.5	17.8
Booster-kompressor arbeid	MW	8.5	9.1
Brutto arbeid gassturbinprosess	MW	216.3	162.9
Generatorvirkningsgrad		98.60 %	98.60 %
Mekanisk virkningsgrad		99.50 %	99.50 %
Egetforbruk		99.00 %	99.00 %
Netto arbeid gassturbin	MW	210.1	158.2
Type dampturbinprosess		3P-RH	2P
Netto arbeid dampturbinprosess	MW	127.1	84.6
Netto arbeid Combined Cycle	MW	337.2	242.8
Brenselenergi	MW	609.0	483.2
Virkningsgrad gassturbin		34.5 %	32.7 %
Virkningsgrad dampturbin		20.9 %	17.5 %
Virkningsgrad Combined Cycle		55.4 %	50.3 %
CO ₂ -kompresjon, estimat		2.0 %	2.0 %
Netto virkningsgrad		53.4 %	48.3 %

Virkningsgrad for produksjon av elektrisitet, inklusive CO₂-kompresjon til 100 bar, ble beregnet til å være hhv. 48 og 53 % for de to temperaturene på 1200 og 1400 °C. Det er antatt at luftstrømmen inn i prosessen er lik den for en stor moderne gassturbin (635 kg/s, 15 °C, trykkforhold 14.6, GE 9FA). Med denne gassturbinen vil en kombinert gassturbin/dampturbinprosess yte ca. 390 MW. Det er i utregningen forutsatt at varmen i eksosen fra AZEP-gassturbinen blir utnyttet til å drive en dampturbinprosess for ytterligere elektrisitetsproduksjon (Combined Cycle). I beregningene er det ikke tatt hensyn til kjøling av turbinen. Dette er en forenkling som gjør at beregnede virkningsgrader er noe optimistiske. På den høyeste temperaturen, kan en anta at virkningsgraden er ca. 2% lavere enn beregnet, dvs. ca. 51 i stedet for 53%. Temperaturen på luften til turbinen etter varmeveksling, er satt til å være 50 °C under temperaturen fra brennkammer, dvs. 1350 og 1150 °C. Dette betyr at innløpstemperaturen til turbinen etter første ledeskovlråd (hvor den normalt defineres) er på ca. 1220 og 1050 °C.

Norsk Hydro (Åsen, 2002) har beregnet netto virkningsgrad for AZEP til å ligge mellom 50-55%, inkludert CO₂-kompresjon.

Forbrenningsteknologien i AZEP innebærer at masse går ut av gassturbinprosessen mellom kompressor og turbin, noe som betyr redusert trykk før turbinen. Konsekvensen av redusert trykkforhold vil være redusert virkningsgrad. Dette er en analogt med hva som skjer i en gassturbin brukt i et kullgassifiseringsanlegg, hvor luft fra kompressoren benyttes i et luftseparasjonsanlegg, og hvor i prinsippet bare oksygenet kommer tilbake til gassturbinene. Problemet med manglende masse i slike prosesser kompenseres ofte ved å rekomprimere nitrogenet og sende det inn i gassturbinen. I AZEP er det ingen fri gasstrøm som kan benyttes

slik, men ”manglende” masse er ikke så stor i AZEP som ved kullgassifisering. I beregningene er det ikke tatt hensyn til om en eksisterende gassturbin benyttes til tross for redusert trykk og i hvilken grad virkningsgraden reduseres.

Et viktig aspekt med hensyn til kostnader ved AZEP-prosessen er fysisk størrelse på membran, brennkammer og varmeveksler i gassturbinen. Disse tre komponentene erstatter et tradisjonelt brennkammer. Et tradisjonelt brennkammer har en energitetthet på ca. 10-25 MW/(atm·m³). Med et trykkforhold på 15 så er energitettheten ca. 150-350 MW/m³. For sammenligning kan man gi et estimat av fysisk størrelse ut fra størrelsen på kjernen (”core”) av varmeveksleren etter forbrenningen i AZEP-prosessen, dvs. støttestruktur og rør/flenser/inspeksjonsvolumer er utelatt (se **Tabell 2**). Med de antagelser som er gjort i tabellen ble nødvendig varmevekslervolum anslått til å ligge i området 300-700 kubikkmeter med en kompakthet typisk for prosessindustri, og i området 10-100 kubikkmeter med en meget stor grad av kompakthet. Det er grunn til å tro at varmeveksleren i AZEP er sammenlignbar med LNG-varmevekslere i kompakthet (m² heteflate per m³ varmevekslervolum). Totalt varmevekslervolum kan typisk være det dobbelte av de tall (for ”core”) som er oppgitt i **Tabell 2**. Det betyr at energitettheten er ca. 3 MW/m³, dvs. ca. en faktor 100 mindre enn et gassturbinbrennkammer.

Tabell 2 Størrelse på varmeveksler ”core” etter forbrenning i AZEP-prosessen.

Kompakthet er definert på tre nivåer: Shell&Tube = 200 m²/m³, ”LNG” = 1500 m²/m³, veldig kompakt = 5000 m²/m³. ”Kubisk lengde” er tredjeroten av volumet, og er angitt for å gi et enkelt inntrykk av dimensjon.

Temperatur, etter forbrenning	C	1400	1200
Varmeveksler, etter forbrenning	MW	602.8	480.9
Minimum temperaturdifferanse	K	50	50
UA-verdi, beregnet	MW/K	10.1	8.5
U-verdi, antatt	W/(m ² K)	150	200
Varmevekslende areal	m ²	67000	42350
Volum, varmeveksler, "Shell&Tube"	m ³	670	424
Volum, varmeveksler, "LNG"	m ³	89	56
Volum, varmeveksler, veldig kompakt	m ³	27	17
Kubisk lengde, varmeveksler, "Shell&Tube"	m	8.8	7.5
Kubisk lengde, varmeveksler, "LNG"	m	4.5	3.8
Kubisk lengde, varmeveksler, veldig kompakt	m	3.0	2.6

AZEP-prosessen er avhengig av høy temperatur for å oppnå høy virkningsgrad, og dette er et meget kritisk punkt for varmeveksleren. For tilfellet med 1400 °C ut av brennkammer, vil veggtemperaturen i varmeveksleren være nær opp til 1400 °C, og i store deler varmeveksleren vil temperaturen være over 1000 °C. Dette overskrider temperaturgrenser som så langt er oppnådd gjennom industriell design av varmevekslere. Maksimal temperatur for disse er typisk opp mot 800-900 °C. Både fysisk størrelse på komponenter og den høye temperaturen i AZEP-prosessen innebærer betydelige utfordringer, både produksjonsteknisk og driftsmessig.

Membraner for å produsere oksygen eller for å oppkonsentrere oksygen i luft, har kapasitet til å produsere opp til ca. 10 tonn oksygen per døgn. I AZEP-prosessen (her: 160-340 MW, i Combined Cycle) er behovet for oksygen ca. 50 kg/s, dvs. ca. 4300 tonn/døgn. For slike mengder benyttes derfor utelukkende kryogene prosesser (Linde-prinsippet) i dag. Luftseparasjonsanlegget på Tjeldbergodden har en kapasitet på ca. 1100 tonn/døgn. Det er en stor utfordring å lage en membranprosess som kan produsere så store mengder oksygen. Det er i denne studien ikke utført kvantitative størrelsesvurderinger, men i følge opplysninger fra Norsk Hydro (Åsen, 2002) så vil membranen i AZEP være ca. halvparten av varmeveksleren i volum.

Norsk Hydro (Åsen, 2002) hevder å ha teknologi både for membran og varmeveksler utviklet til et stadium hvor pilottesting er et naturlig neste steg.

Vurdering av egenskaper ved prosessen:

- **Virkningsgrad:**

Virkningsgraden for denne teknologien anslås til rundt 48-53%.

Det vil si en reduksjon på ca. 5-10%-poeng i forhold til referansekraftverket med 58 % elektrisk virkningsgrad.

- **Miljø:**

Prosessen vil praktisk talt ikke medføre CO₂-utslipp. Dette betyr en reduksjon i utslipp på tilnærmet 100 % sammenlignet med referansealternativet. Utslipp av NO_x vil være ubetydelig. Det er ikke noe forbruk eller utslipp av kjemikalier, med unntak av smøreoljer.

- **Teknologi:**

Hovedutfordringen ligger i utviklingen av membranreaktoren som erstatter det brennkammeret i en tradisjonell gassturbin. AZEP-utviklingen er et samarbeidsprosjekt mellom Alstom Power og Norsk Hydro. Det hevdes fra disse at AZEP vil gjøre separasjon av karbondioksid 35-50 % billigere enn eksosgassrensing innen 10 år (Sundkvist et al., 2001).

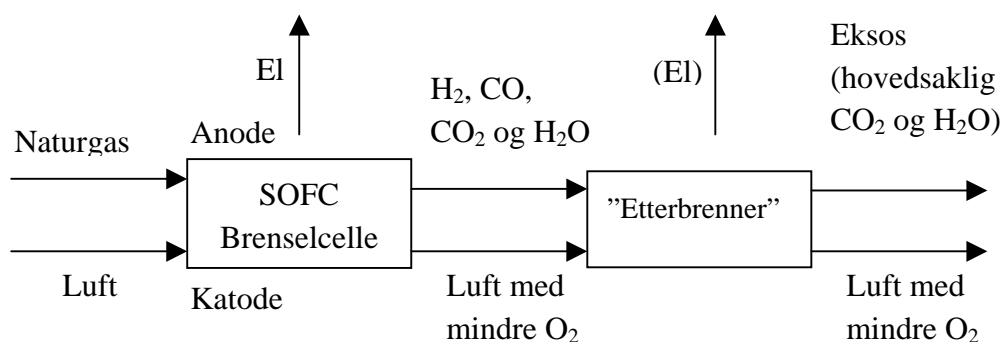
- + Potensialet for høy virkningsgrad er stort, men avhenger av svært høy temperatur på en stor varmeveksler. Veggtemperaturer opp til 1350-1400 °C gir ca. 53% netto virkningsgrad (inkl. CO₂-kompresjon). Veggtemperaturer opp til 1150-1200 °C gir ca. 48%.
- + Gassturbinen og hjelpesystemer kan baseres på standard kommersielt utstyr med noe modifikasjon.
- + Stort potensial for spin-off produkter med utgangspunkt i ferdig utviklet oksygenmembran og varmeveksler.

- + Membranteknologien er har en mulig nytteverdi innen fastoksid brenselceller (SOFC).
- + Installasjon av AZEP-teknologi på eksisterende anlegg er i prinsippet mulig.
- Gassturbinen må modifiseres.
- Ingen membranteknologi for så store mengder oksygen finnes per i dag, og teknologien må karakteriseres som umoden.
- Høy virkningsgrad avhenger av svært høy temperatur på en stor varmeveksler. Veggtemperaturer opp til 1350-1400 °C gir ca. 53% netto virkningsgrad (inkl. CO₂-kompresjon). Veggtemperaturer opp til 1150-1200 C gir ca. 48%. Ny teknologi for høytemperatur varmeveksling (1200-1400 °C) må utvikles. Mest sannsynlig må keramiske materialer benyttes. Brennkammer med støkiometrisk forbrenning av oksygen og naturgass ved lav temperatur må utvikles. Dette er en stor utfordring (mikseproblematikk, ufullstendig forbrenning, bruk av inertgass).

Anslått tid til et anlegg kan stå ferdig (fra beslutning om utvikling/bygging) vil ligge i området 10-15 år. Potensialet for kostnadsreduksjoner i forhold til eksisterende teknologi (aminabsorpsjon fra eksosgass) er meget vanskelig å vurdere. Produksjonskostnadene til utstyrskomponentene i AZEP kan ligge forholdsvis lavt. På en annen side kan det sannsynligvis ligge betydelige utviklingskostnader i prosessen, siden både oksygenmembran, brennkammer og varmeveksler krever teknologisprang.

Se Vedlegg A for tilleggsinformasjon om denne teknologien.

3.2.2 Høytemperatur brenselcelle (SOFC)



Figur 3-6 Prosess-skjema for høytemperatur brenselcelle (SOFC)

Beskrivelse:

Naturgass og luft tilføres en brenselcelle av typen SOFC⁴. Naturgassen og luften strømmes inn i adskilte kanaler gjennom brenselcellen (se Figur 3-6). De to strømmene er skilt av et keramisk materiale bestående av tre lag: anode, elektrolytt og katode. Naturgassen entrer anodesiden av brenselcellen, mens luften entrer katodesiden.

På anodesiden skjer de kjemiske reaksjonene: $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$ (reforming av naturgass med vanndamp til karbonmonoksid og hydrogen) og $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_2 + \text{CO}_2$ (vannskift-reaksjonen der karbonmonoksid og vanndamp reagerer til hydrogen og karbondioksid). I tillegg skjer de elektrokjemiske reaksjonene $\text{H}_2 + \text{O}^{2-} \leftrightarrow \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}$ (oksidasjon av hydrogen til vanndamp) og $\text{CO} + \text{O}^{2-} \leftrightarrow \text{CO}_2 + 2\text{e}$ (oksidasjon av karbonmonoksid til karbondioksid). Disse reaksjonene på anodesiden frigir altså elektroner og disse ledes som likestrøm via en ytre krets til katodesiden.

På katodesiden skjer reaksjonen $\text{O}_2 + 4\text{e} \rightarrow 2\text{O}^{2-}$ (oksygen fra luften reduseres til oksygenioner ved hjelp av elektronene tilført via den ytre kretsen). Oksygenionene som produseres på katodesiden i denne reaksjonen transporteres gjennom elektrolytten til anoden hvor de deltar i reaksjonene beskrevet over.

SOFC brenselcellen er en høytemperatur-brenselcelle og opereres typisk ved en temperatur på rundt 1000 °C. Den produserer elektrisitet ved de elektrokjemiske reaksjonene som forklart over og har ingen ordinær forbrenning med flamme som i gassturbinsystemer. Fra brenselcellen vil anodestrømmen alltid inneholde en viss mengde ikke-reagert brensel (hydrogen, karbonmonoksid og metan). Denne er typisk på rundt 15 %. Derfor ledes anodestrømmen videre inn på en etterbrenner sammen med luftstrømmen fra katoden, hvor resterende del av brenset omdannes til varme. I en SOFC med innfangning av CO₂ er målet å oksidere ("forbrenne") mesteparten av det resterende ikke-reagerte brenselet uten å blande inn store mengder nitrogen (slik man får ved ordinær forbrenning med luft). For tiden er det to teknologier for såkalte "etterbrennere" som undersøkes. I den ene teknologien er "etterbrenneren" en brenselcelle (også SOFC) koblet i serie etter hovedcellen. "Etterbrenneren" vil således bidra til elektrisitetsproduksjonen (10-15 % for hele SOFC). I den andre teknologien skilles oksygen fra katodestrømmen og ledes til anodestrømmen med en oksygenledende membran (lignende membranprisnippet i AZEP, men ved lavere temperatur og med betydelig lavere oksygenmengder). Restbrenset i anodestrømmen forbrennes med tilførselen av oksygen gjennom membranen. For begge teknologiene vil eksosgassen hovedsaklig inneholde vanndamp og karbondioksid.

⁴ SOFC= Solid Oxide Fuel Cell

I vanlige gasskraftverk består eksosen av mye nitrogen, men dette unngås her. Vanndamp og CO₂ kan enkelt skilles ved en nedkjøling med kjølevann der mesteparten av vanndampen kondenserer mens CO₂ forblir i gassform.

Dersom brenselcellen opereres under trykk og kombineres med en gassturbin, snakker man om et såkalt hybridteknologi. Hensikten er å øke den elektriske virkningsgraden, samt å redusere spesifikke kostnader og størrelse. En SOFC med CO₂-håndtering kan inngå i en slik hybridløsning.

Vurdering av egenskaper ved prosessen:

- **Virkningsgrad:**

Virkningsgraden for denne teknologien (ikke hybrid-løsning) anslås til å bli rundt 48-50 % på et 250 kW demonstrasjonsanlegg på Kollsnes som er under utvikling i samarbeid mellom Shell og Siemens-Westinghouse. Det vil si en reduksjon på ca. 8-10 %-poeng i forhold til referansekraftverket med 58 % elektrisk virkningsgrad når det gjelder det planlagte demonstrasjonsanlegget. Fremtidige hybridteknologier kan oppnå høyere virkningsgrader på 60 – 70%. Potensielt kan en hybrid SOFC få høyere virkningsgrad enn dagens beste gasskraftverk, selv om CO₂-innfanging for førstenevnte er inkludert. Det må her understrekes at sammenligningen med referansekraftverket må sees i lys av at SOFC-teknologi på 10 års sikt vil være 2-3 størrelsesordener mindre i effekt enn store konvensjonelle gasskraftverk.

- **Miljø:**

Proessen vil praktisk talt ikke medføre CO₂-utslipp. Dette betyr en reduksjon i utslipp på tilnærmet 100 % sammenlignet med referansealternativet.

Utslipp av NO_x vil være ubetydelig på grunn av lave temperaturer sammenlignet med flammetemperatur i et brennkammer, samt lite nitrogen i tilført oksygen.

- **Teknologi:**

- + SOFC-brenselcellen representerer en enklere teknologi enn andre brenselceller fordi den består av kun fast materiale.
- + Brenselceller kan oppnå høye virkningsgrader for små anlegg, og kan derfor bli viktige innen distribuert kraftproduksjon.
- + Driftsmessig kan en SOFC ha betydelige driftstekniske fordeler sammenlignet med gassturbiner og annet roterende utstyr.
- Det største demonstrasjonsanlegget for en SOFC-brenselcelle har en elektrisk effekt på 220 kW og er bygget av Siemens-Westinghouse. Det er et såkalt hybridteknologi med brenselcelle i kombinasjon med en gassturbin. Det har hittil oppnådd en elektrisk virkningsgrad på 53%. Oppskalering er en av de mest kritiske forhold med hensyn til bruk i forbindelse med CO₂-innfanging.

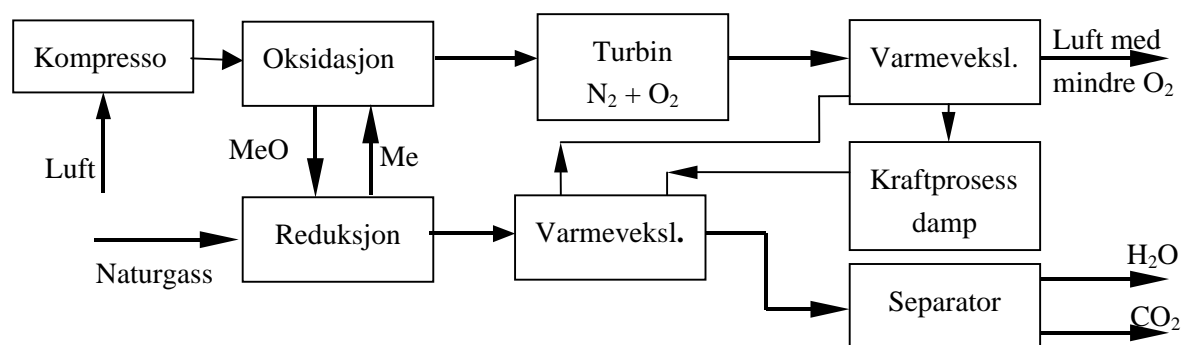
- Ingen SOFC-brenselcelle med CO₂-håndtering er bygget per i dag, og teknologien må karakteriseres som umoden. Imidlertid arbeider Shell og Siemens-Westinghouse med den beskrevne teknologien, og konkrete planer om et anlegg med elektrisk effekt på 250 kW foreligger. Etter planen skal et demonstrasjonsanlegg være i drift i 2004.
- Per i dag koster SOFC-teknologi mye i forhold til å kunne være kommersiell interessant. Det arbeides med å bringe kostnadene (kr/kW) nedover: serieproduksjon (lærekurven), nye celletyper, optimalisert ”stacking” ved høyere trykk, mer elegante løsninger for varmeveksling, optimalisert layout, kompakte DC/AC systemer og optimalisert reformering. Oppskalering av enhetsstørrelser fra 1-250 kW til 5-20 MW vil også kunne bidra til å redusere kostnader.
- Det er mindre sannsynlig at SOFC-teknologi kan skaleres opp til ytelser som f.eks. 400 MW.

Anslått tid til et kommersielt anlegg kan stå ferdig (fra beslutning om bygging) vil ligge i området 7-15 år, hvor spennet reflekterer ytelser i området 0.5-20 MW. Et demonstrasjonsanlegg på Kollsnes er under utvikling i samarbeid mellom Shell og Siemens-Westinghouse. Shell Technology Norway leder dette prosjektet.

3.2.3 Kjemisk sirkulasjonsforbrenning (Chemical Looping Combustion)

Beskrivelse:

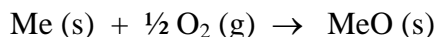
En alternativ metode til støkiometrisk forbrenning slik det er beskrevet i Kapittel 3.1.3 er såkalt kjemisk sirkulasjonsforbrenning (Chemical Looping Combustion, CLC) som er enkelt skissert i Figur 3-7 (Brandvoll & Bolland, 2002; Copeland, 2001).



Figur 3-7 Eksempel på gasskraftproduksjon med kjemisk sirkulasjonsforbrenning

I kjemisk sirkulasjonsforbrenning benyttes det to separate reaktorer. I den ene reaktoren blir et metall oksidert med forvarmet (400-500 °C) luft, mens i den andre reaktoren blir metalloksidet redusert ved reaksjon med hydrokarbon/metan (500-900 °C).

Reaksjonsligningene blir som følgende:



Metallet sirkulerer mellom de to reaktorene. Metalloksidet som kommer fra den ene reaktoren fungerer som oksygenkilde ved ”forbrenningen” av naturgass. Det utvikles varme i oksidasjonsreaktoren, mens reduksjonsreaktoren krever tilført varme. Men metalloksidet tilføres ved høy temperatur slik at vi får to kraftproduserende strømmer eller kretser. I prinsippet kan flere metall/metalloksid-par benyttes til en CLC-prosess. Foreløpig kjennes det til arbeid med systemer bestående av jern (Fe)/jernoksid, nikkel (Ni)/nikkeloksid og nikkeloksid/nikkelaluminat.

Kjemisk sirkulasjonsforbrenning gir støkiometrisk reaksjon med oksygen og er derfor beslektet med oxy-fuel prosesser. Separasjon av CO₂ i prosessen skjer uten noe ekstra energiforbruk.

Vurdering av egenskaper ved prosessen:

Virkningsgrad:

- + Forprosjektering (Brandvoll & Bolland, 2002) av en CLC prosess antyder en mulig og lovende virkningsgrad på 51-53%
- Virkningsgraden forutsetter en metalloksidasjonstemperatur på 1200 °C.
- + Separasjon av CO₂ i prosessen skjer uten noe ekstra energiforbruk
- + Netto effekt pr. kg luft er 20-30% høyere enn for en gassturbinprosess

Miljø:

- + Man antar at 99% av CO₂-gassen kan tas hånd om i denne prosessen, det vil si at prosessen slipper ut minimalt med CO₂.

Teknologiens modenhet:

- + Ni/NiO er brukbart opptil 1050 °C. NiO/NiAl₂O₄ vil kanskje tåle opp mot 1200°C.
- Metall/metalloksid-systemene er for lite utprøvet praktisk. Levetid er muligens begrenset, siden kjemisk ytelse og mekaniske egenskaper forringes. Langtidsdrift er ikke gjennomført.
- Jernsystemet er brukbart bare opptil 800°C.
- CLC er avhengig av å benytte spesiell teknologi for turbinene som nok bør videreutvikles for denne aktuelle anvendelsen. ”Forbrenningsgassen” for den ene turbinen får høyere CO₂-innhold og høyere molvekt enn for en vanlig forbrenningsgass, dvs. en rekke andre egenskaper. Mens den andre turbinen får høy temperatur opp mot 1200 °C. Eksisterende

gassturbiner må modifiseres ved at brennkammer erstattes av reaktorsystemet. En slik modifikasjon har mange likhetstrekk med aktuell modifikasjon for AZEP-teknologien (Kapittel 3.2.1).

- Det er uklart om det oppnås 100% gasskonvertering i prosessen ved temperaturer fra 500 °C og oppover. En rekke parametere bør testes omfattende i pilotanlegg over tid.

Teknologien er lovende når det gjelder høy virkningsgrad, men det gjenstår omfattende forskning og utvikling før det kan sies å være en moden teknologi.

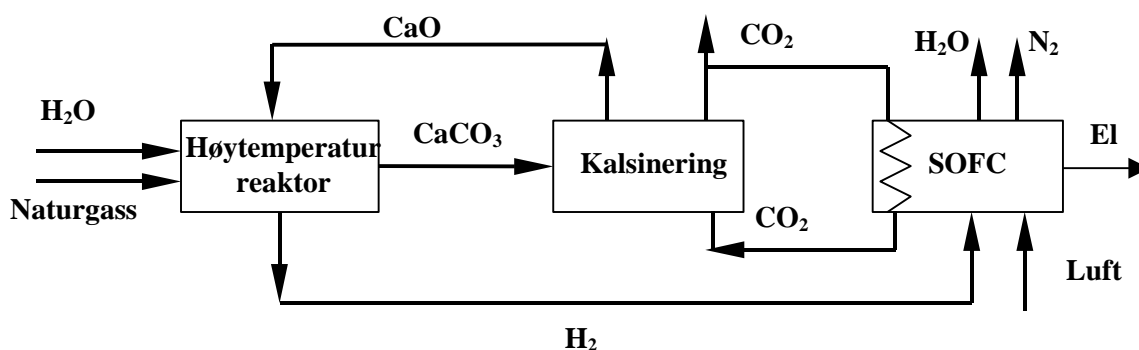
Overføringsverdi av teknologi:

- + Teknologien kan utvikles videre for bruk av kull som brensel, men et gassifiseringstrinn må da innføres foran selve CLC-prosessen.

3.2.4 Kalsiumkarbonat som karbonbærer i to-reaktorsystem varmeintegrert med SOFC

Prosessbeskrivelse:

Denne prosessen bygger videre på CONSOLs prosess for produksjon av hydrogen fra kull som ble utviklet på 70-tallet. I prosessen som utvikles ved IFE omdannes naturgass til hydrogen i en reaktor ved hjelp av blant annet kalsiumoksid (CaO), høy temperatur og katalysator (Arekleit & Nygaard, 2002) og (Los Alamos National Laboratory, 2000). Det benyttes bare to reaktorer i tillegg til en høytemperatur brenselcelle (SOFC⁵) som vist i **Figur 3-8**.



Figur 3-8 Prinsipp for prosess med kalsiumkarbonat som karbonbærer i et to-reaktorsystem som er varmeintegrert med en SOFC

I den første reaktoren blandes naturgass og vann med et metalloksid (CaO) som kan reagere med CO_2 under høytemperatur. Ved bruk av en katalysator dannes det hydrogen og karbonat i den første reaktoren. I den andre reaktoren varmes karbonaten inntil CO_2 blir frigjort analogt

⁵ SOFC = Solid Oxide Fuel Cell

med en vanlig kalsineringsprosess. Prosessen har en fordel ved at den avgir konsentrert CO₂. Reaksjonene i reaktorene er som følger:



IFE ser for seg å utføre begge reaksjonene i samme reaktor ved en slags svitsjingsoperasjon mellom to reaktorer. På denne måten slipper man å transportere det faste stoffet mellom reaktorer. Driften kan bli komplisert selv om gass-strømmer kan stenges av. Ved overgang fra naturgass til kull og biobrensel vil en slik driftsmåte være vanskeligere.

Det pekes på at CO₂ utskilles som fast stoff – kalk (Gassteknologiutvalget, 2002), men kalken må regenereres igjen, og denne prosessen vil uvilkaarlig ha CO₂ i gassform som et produkt.

Vurdering av egenskaper ved prosessen:

- **Virkningsgrad:**

- Det har ikke vært mulig å finne informasjon om virkningsgrad. Gassteknologiutvalget har i sin rapport (Gassteknologiutvalget, 2002, s.137 og s.138) angitt svært høye virkningsgrader, men det er ikke funnet noe basis for dette.

- + Potensiell høy virkningsgrad.
- + Prosessforenkling ved to prosesstrinn sammenlignet med fem trinn for konvensjonelle hydrogenfremstillingsmetoder
- + Økt hydrogenutbytte i forhold andre prosesser som reformer-shift reaktor.
- + Totalt 20% bedret energieffektivitet ved hydrogenfremstillingen (uten bruk av spillvarme fra SOFC)
- Kalsineringsprosessen for å spalte kalk til CO₂ og brent kalk trenger høytemperaturrenergi.
- Kalsineringsprosessen har normalt et energitap som ikke er nevnt/avklart
- Høytemperatur SOFC gir ikke høytemperatur spillvarme
- Det er mindre sannsynlig at SOFC-teknologi kan skaleres opp til ytelser som f.eks. 400 MW. På samme måte som for SOFC (kap. 3.2.2) er det mest realistiske ytelsesområdet 0.5-20 MW.

- **Miljø:**

- + Man forventer at 100% ren CO₂ oppnåes og denne kan fanges opp i sin helhet.

- **Teknologiens modenhet:**

- Teknologien er uprøvd når det gjelder gasskraftverk og bruk sammen med SOFC

- De to reaktorprosessene tenkes utført i samme reaktorenhet ved en svitsjing i prosessen. Dette kan gi komplisert drift.
 - Kalsiumoksidet som skal brukes i den første reaktoren må ha spesielle egenskaper, og hvis roterovner vil være nødvendig til kalsinering av kalsiumkarbonat, forventes det et ikke uvesentlig energitap.
 - Det er uklart om høytemperaturrenergien fra SOFC kan dekke behovet til reaktorene.
 - Begge reaktorene har endoterme reaksjoner, dvs. trenger varmetilførsel.
- **Overføringsverdi av teknologi:**
 - + Teknologien kan overføres til ren kullgassifisering, men prosessen må endres mye.
 - + Teknologien kan benyttes i alle land

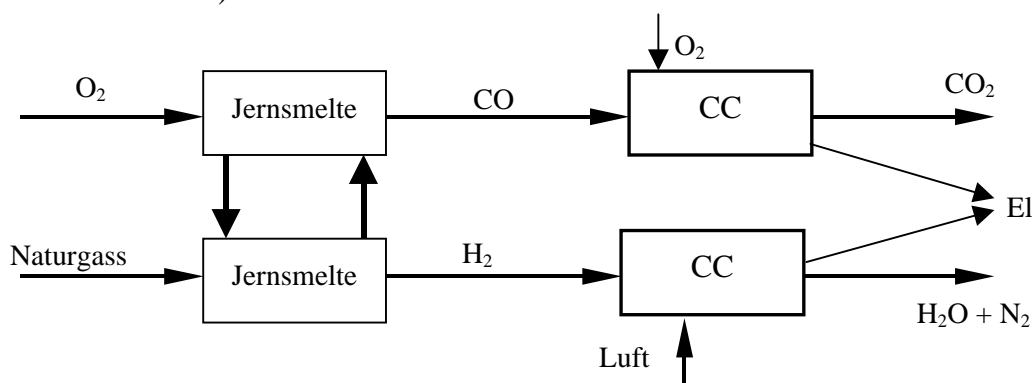
Kostnadstall:

Kostnadstall for prosessen er ikke tilgjengelig.

3.2.5 Jernsmelteprosess

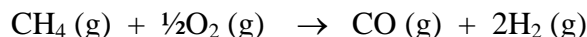
Beskrivelse:

I jernsmelteprosessen benyttes en jernsmelte til å pyrolysere metan/naturgass til hydrogen gass og oppløst karbon i jernsmelten. Den karbonrike jernsmelten kan så benyttes til produksjon av CO ved innføring av oksygen. Prosessen er vist skjematisk i Figur 3-9 (Kolbeinsen 2000-2002).



Figur 3-9 Prosessskjema for jernsmelteprosess

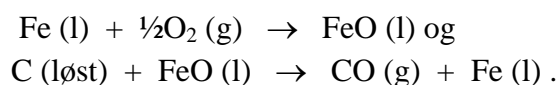
Jernsmelteprosessen gir en støkiometrisk forbrenning med oksygen og er derfor beslektet med oxy-fuel prosessene. Denne prosessen har ikke til oppgave å produsere metall/jern, siden metallbadet kun benyttes som reaksjonsmedium. Jernsmelteprosessen produserer to separate gass-strømmer med henholdsvis karbonmonoksid (CO) og hydrogen (H₂) med en temperatur på 1200 °C og et trykk på 15 bar. Reaksjonen for hele prosessen er gitt ved:



For å forstå prosessen må imidlertid flere delreaksjoner studeres. Injeksjon av metan i flytende jern gir:



I temperaturområdet 1153 – 1600 °C vil det kunne løses 4,3 – 5,6 veks% karbon i jernsmelten. Injeksjon av oksygen i jernsmelten vil gi to reaksjonstrinn:



De to siste reaksjonene er sterkt eksoterme men den aller første reaksjonen med dekomponering av metan er så vidt endoterm at hele reaksjonen trenger en energitilførsel på 2 MJ/m³ metan. Ved 1300 °C er totalreaksjonen fullstendig forskjøvet mot høyre.

Vurdering av egenskaper ved prosessen:

- **Virkningsgrad:**

- + Virkningsgraden er angitt til 10 %-poeng lavere enn for et moderne konvensjonelt gasskraftverk, det vil si ca. 48% (Kolbeinsen, 2000). Energiforbruket er beregnet til 1,5 kWh/kg metan til cracking av hydrokarbonet og ca 0,75 kWh/ kg metan til oksygenproduksjon for både smelte og forbrenningsprosess, samt komprimeringsarbeid.
- + Virkningsgraden kan økes hvis hydrogenet benyttes i brenselceller
- + Hvis man bare ønsker å produsere kraft uten innfangning av CO₂ blir virkningsgraden ca 10 % høyere.
- + Siden bare en av gasstrømmene trenger å forbrennes med oksygen, vil det totale behovet for bruk av rent oksygen være halvert i forhold til oxy-fuel prosessene.
- + Hydrogenet kommer ut ved relativt høyt trykk, f.eks. 15 bar

- **Miljø:**

- + Prosessen gir mulighet for oppfangning av ren CO₂ uten noen utslipp av CO₂.
- + Prosessen gir hydrogen som et delprodukt

- **Teknologiens modenhet:**

- + De aktuelle reaksjonene er vel kjente innenfor prosessmetallurgi for stålproduksjon
- + Kan benytte både lette og tunge hydrokarboner
- For de aktuelle betingelser må foringsmaterialer undersøkes
- Prosessen må utvikles med tanke på strømning av jern med gassbobler

- Av hensyn til induktiv energitilførsel må elektromagnetiske forhold i smelten undersøkes nærmere.
- Den ene kraftprosessen er en oxy-fuel prosess, med bruk av en støkiometrisk mengde oksygen. Dette innebærer behov for utvikling av en kraftprosess, for eksempel en gassturbin, som benytte oksygen i stedet for luft.
- Hele teknologien bør utvikles før det bygges et demonstrasjonsanlegg, men pilotforsøk kan utføres i nær framtid ved bruk av en industriell decarburiser på hele 120 tonn (Fe).

• Overføringsverdi av teknologi:

Teknologien kan overføres til andre land med tilgang på gass og/eller olje.

Teknologien kan ikke overføres til kulldrift uten videre, siden man trenger hydrogengassen for å drive strømning i jernsmelten.

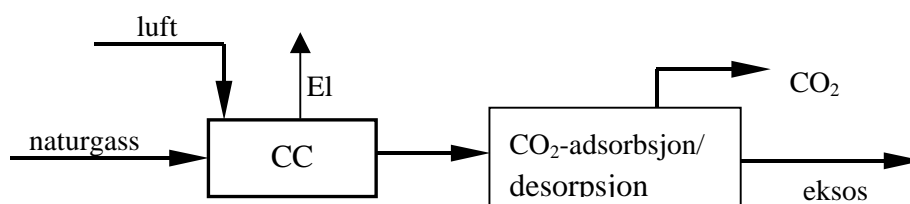
Kostnadstall:

Kostnadstall er ikke kjent, men de kan estimeres med relativt bra nøyaktighet siden teknologien er forholdsvis godt kjent.

3.2.6 Electric Swing Adsorption (ESA) for eksosgassrensing

Beskrivelse:

Bruk av adsorpsjon til eksosgassrensing (se Figur 3-10) vil gi en lignende type prosess som ved bruk av absorpsjon eller aminvask, men adsorpsjonsprosessene kjøres vanligvis satsvis og må ha flere enheter i parallell.



Figur 3-10 Prosess-skjema for gasskraftverk med adsorpsjonsanlegg til utskilling av CO₂

I en adsorpsjonsprosess vil CO₂ fanges opp i et porøst fast stoff kalt adsorbent. Det finnes mange typer adsorbenter, men den patenterte Electric Swing Adsorption prosessen (ESA) benytter en spesiell karbonfiber kompositt molekysil (CFCMS)(Burchell et al., 1997 – 2000). Foruten å ha gode egenskaper til å adsorbere CO₂ i forhold til f. eks. metan har denne adsorbenten god elektrisk ledningsevne. Dette har bidratt til utvikling av en helt ny regenereringsmetode hvor det sendes strøm gjennom adsorbenten når gassen ønskes desorbert og frigjort (ESA). Andre regenereringsmetoder er PSA (pressure swing adsorption) som benytter trykksenkning og TSA (temperature swing adsorption) som benytter temperaturøkning til regenerering. PSA har kort regenereringstid i forhold til TSA. Det

hevdes at ESA har kortere regenereringstid enn PSA, men dette må verifiseres i pilotforsøk først.

Karbonfibrene som benyttes av ESA har bedre mekaniske egenskaper enn granulert aktivkull og det gir mulighet for bedre utforming av adsorbere, som horisontale enheter, og større enheter.

Problemet med alle adsorpsjonsprosessene er at kapasiteten for adsorpsjon av CO₂ er forholdsvis lav ved atmosfærisk trykk og en lav konsentrasjon på 3 – 4 vol%. Vi kan regne med en kapasitet på høyst 10 g CO₂ pr kg adsorbent og det ved 30 °C. Videre utvikler adsorpsjonsprosesser varme slik at det ikke kan regnes med isotherm adsorpsjon, dvs temperaturen stiger under prosessens gang og vi får dermed også lavere adsorpsjonskapasitet. Det arbeides på den annen side med å utvikle impregnerte basiske adsorbenter som skal ha høyere kapasitet for CO₂ også ved høyere temperaturer (Yong et al., 2002). Detaljerte data er ikke kjent for ESA når det gjelder adsorbent og kostnader. PSA-anlegg som ligger nærmest å sammenligne med har en reduksjon på 19 % poeng for virkningsgrad. Det regnes med at adsorpsjon vil fange opp 95 % av CO₂. Mens PSA vil gi et produkt med 50% CO₂ p.g.a. strippegass, kan det regnes med at ESA vil gi et langt mer konsentrert produkt som ikke er kjent foreløpig.

Vurdering av egenskaper ved prosessen:

- **Virkningsgrad:**

- Energiforbruket forventes å bli noe lavere for ESA enn PSA. Anlegg med PSA er estimert til å ha en virkningsgrad som er 19 %-poeng lavere enn et referansekraftverk med 52% elektrisk virkningsgrad (IEA, 2000). Det anslås grovt foreløpig at kraftverk med ESA vil ha en virkningsgrad på ca. 40-45% (ref. 58%).

- **Miljø:**

- + Det antas at minst 95% av CO₂ vil bli fjernet fra avgassene.
- + Det forventes et høyt CO₂-innhold i den regenererte gass-strømmen.
- Deponering av utbrukt adsorbent vil utgjøre et avfallsproblem

- **Teknologiens modenhet:**

- + ESA-teknologien er i en tidlig utviklingsfase
- + ESA kan være en interessant metode for gasser med høyt trykk
- Drift ved atmosfæretrykk gir lav adsorpsjonskapasitet for CO₂

- **Overføringsverdi av teknologi:**

- + Adsorpsjonsteknologi kan benyttes på avgasser fra anlegg fyrt med både kull og biobrensel

Kostnadstall:

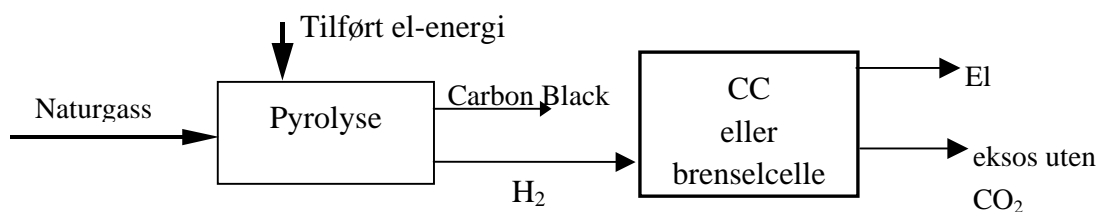
Kostnadstall foreligger ikke for ESA. Men adsorpsjonsanlegg viser seg å gi høye investeringskostnader.

3.3 ANDRE TEKNOLOGIER

3.3.1 Carbon Black produksjon for binding av karbon i fast form

Prosessbeskrivelse:

Det finnes flere prosesser for produksjon av Carbon Black. Når det gjelder å binde karbon for å unngå CO₂-produksjon, tenkes det spesielt på Kværners prosess. Prosessen innebærer en pyrolyse (dekomponering ved høy temperatur i lysbue) av naturgass til karbon og hydrogen som vist i Figur 3-11 (Amdal et al., 1999).



Figur 3-11 Enkel prinsippskisse av Kværners Carbon Black prosess

Pyrolysen skjer i en høytemperatur reaktor hvor varmen for spalting av hydrokarbon-forbindelser blir forsynt av en plasmabrenner. Det benyttes resirkulert hydrogen fra prosessen som plasmagass. Prosess-strømmene blir forvarmet i et varmevekslersystem.

Kværners Carbon Black prosess har en fordel ved at flere parametere i prosessen kan reguleres slik at man kan produsere en rekke kvaliteter av Carbon Black. Hvis man ønsker å produsere mest mulig hydrogen i Carbon Black prosessen må all energien tilføres som elektrisk kraft. Men noe av hydrogenet kan også benyttes til å drive lysbueprosessen.

Fra et tonn naturgass kan det teoretisk produseres 736 kg Carbon Black og 2436 Nm³ H₂. Energiforbruket i Kværners Carbon Black og hydrogen prosess er oppgitt til 1,25 kWh/ Nm³ H₂ (Bellona, 1999; Kolbeinsen, 2001). Det antas at det ikke noe hydrogen blir forbrukt i prosessen. Lønnsomheten i prosessen er avhengig av markedsprisene på både Carbon Black og hydrogen.

Vurdering av egenskaper ved prosessen:

- **Virkningsgrad:**

- Det kan være vanskelig å snakke om virkningsgrad i denne prosessen siden Carbon Black også har en nytteverdi.
- + For prosessen oppgis det et energiforbruk på 1,25 kWh/ Nm³ H₂. Ut fra den latente forbrenningsvarmen til hydrogen kan man teoretisk si at denne prosessen har brukt opp 44

% av energien, eller at prosessen har en estimert virkningsgrad på 56%. Det vil imidlertid bli noe mer tap når hydrogenet skal utnyttes igjen, for eksempel brukt i et gasskraftverk med 58% virkningsgrad. Da vil total virkningsgrad for elektrisitetsproduksjonen være ca. 32%.

- **Miljø:**

- + Prosessen oppgives å være meget miljøvennlig uten CO₂-utslipp.
- Naturgass inneholder noe inertgasser, slik at et gassutslipp nok må behandles etter prosessen.

- **Teknologiens modenhet:**

- + Teknologien ansees som ferdig utviklet over en 12 års periode
- + Prosessen har vært kjørt i omfattende langtidstesting både i forskningsskala og i pilotskala i Sverige. Et fullskala anlegg ble startet opp i Canada i 1999. Driftsregularitet er ikke kjent for prosessen.

- **Overføringsverdi av teknologi:**

- + Prosessen kan benyttes på alle typer brensler/hydrokarboner, men hydrogenproduksjonen vil være avhengig av hydrogeninnholdet i brensllet.
- + Prosessen kan overføres til alle land som bruker hydrokarboner, fra gass til olje.
- + MIT holder på å utvikle en plasmareformer som lettere skal kunne benytte de helt tunge oljefraksjonene.

Ut fra vurderinger gjort i denne studien anses ikke Carbon Black så langt som en metode for elektrisitetsproduksjon fra naturgass med CO₂-innfangning. Det er tre hovedårsaker til dette:

- Mengde fast karbon som produseres i et stort anlegg overstiger langt et forventet behov i markedet
- Ved produksjon av elektrisitet oppnås i beste fall en virkningsgrad på ca. 32%
- Ved en industriell anvendelse av Carbon Black er det sannsynlig at noe vil før eller senere vil forbrennes og dermed skape tilførsel av CO₂ til atmosfæren.

Det første punktet kan dokumenteres gjennom et regnestykke:

Brennverdi naturgass (100% metan): 50 MJ/kg = $5 \cdot 10^4$ MJ/tonn. Driftstid: 8000 timer/år.

Produsert elektrisitet (referanse): 400 MW_{el} = $3,2 \cdot 10^6$ MWh/år = $11,5 \cdot 10^9$ MJ/år (1W=1J/s)

Med 32% virkningsgrad, må det tilføres brensel med brennverdi tilsvarende: $36 \cdot 10^9$ MJ/år

Mengde naturgass som må tilføres: $(36 \cdot 10^9 \text{ MJ/år}) / (5 \cdot 10^4 \text{ MJ/tonn}) = 7,2 \cdot 10^5$ tonn/år

1 tonn naturgass kan teoretisk produsere 736 kg Carbon Black. For et anlegg med kapasitet 400MW_{el} gir det: $7,2 \cdot 10^5 \text{ tonn/år} \cdot 736 \text{ kg CB/tonn} = 5,3 \cdot 10^8 \text{ kg CB/år} = 5,3 \cdot 10^5$ tonn CB/år.

Det vil si at det produseres ca. 530 000 tonn Carbon Black i løpet av et år. Det er ca. 40% av dagens behov for Carbon Black i Europa, og 8% av verdensmarkedet.

Kostnadstall:

Kostnadsdata foreligger i liten grad. Prosessens lønnsomhet vil være svært avhengig av markedsprisene for både Carbon Black og hydrogen. For en anleggsstørrelse på henholdsvis 100 og 500 mill. Nm³ H₂/år er det antydnet hydrogenpriser på 0.11 og 0.08 US\$/Nm³ ved en Carbon Black pris på 100 \$/tonn CB og 6 og 3 cent/Nm³ ved en Carbon Black pris på 250 \$/tonn CB.

3.3.2 Binding av karbon ved hjelp av alger

Nyttiggjøring av CO₂ hos alger til fiskefôr vil trenge gjødsling for å bli en effektiv prosess. Eksos med CO₂ inneholder nitrogenoksider (NO_x) som kan skade alger, men NO_x kan omdannes til nitrater som utgjør en gjødselkomponent. Absorpsjon av nitrogenoksider i væskeløsninger er en langsom og tildels vanskelig prosess sett fra et industrielt synspunkt. NO_x kan imidlertid fjernes fra eksos med en hydrogenperoksidmetode hvor peroksidet sørger for hurtigere absorpsjon av NO_x. Ved gasskraftverk vil det være viktig å redusere utslippet av nitrøse gasser. En hydrogenperoksidprosess vil i denne sammenheng være en viktig gassrensprosess til forbehandling før selve CO₂-innfangingsprosessen (Valmot, 2002; NFR, 2002).

Norges landbrukshøgskole, NIVA, Global Green Energy AS og Nutreco samarbeider om et prosjekt for å produsere alger intensivt til fiskefôr ved bruk CO₂-gass.

Virkningsgrader og økonomi for en koblet peroksid-algeprosess er ikke kjent for prosjektet.

Vurdering av egenskaper ved prosessen:

- **Virkningsgrad:**

- Virkningsgrad er ikke kjent.

- **Miljø:**

- Usikkerhet rundt miljømessige konsekvenser av prosessen i forhold til karbonsyklusen
- Absorpsjonsvæskens fra peroksidprosessen kan representere et miljøproblem hvis den skal slippes ut og ikke benyttes til produksjon av nitrater.

- **Teknologiens modenhet:**

- Teknologien er på idestadiet.
- Et aktuelt anlegg for alger vil bli temmelig stort i utstrekning og vil kreve mye energi (solenergi) til dyrking ved 25 °C. Gassteknologiutvalget (2002) anser en kommersiell utnyttelse som aktuell bare for mindre mengder med CO₂ og ikke aktuell i gasskraftsammenheng (Gassteknologiutvalget, 2002, s. 140). Det er grunn til å studere emnet nærmere og gi rom for kreative ideer.

- **Overføringsverdi av teknologi:**

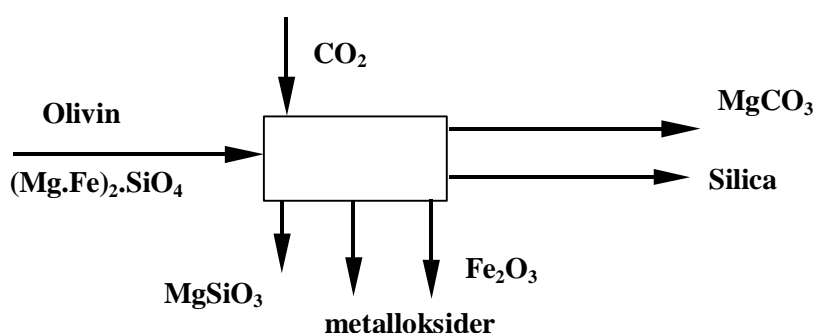
+ Teknologien vil være overførbart til alle land med tilstrekkelig våtareal.

Kostnadstall:

Kostnadsoverslag er ikke kjent for prosjektet.

3.3.3 Binding av karbon ved hjelp av Olivin

Beskrivelse:



Figur 3-12 Mulig prosess for utnyttelse av olivin til innfangning av CO₂

Olivin er et naturlig mineral som forekommer i betydelige mengder i Norge og i resten av verden. Olivin har i overveiende grad sammensetningen $(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$, men kan inneholde en rekke andre sporstoffer eller tungmetaller som Ni. Olivin karakteriseres som en magnesiumrik og ultrabasisk bergart.

Når det snakkes om Olivinprosesser, så har vi to hovedgrupper, nemlig deponeringsprosesser for lagring av CO₂ og foreslåtte produksjonsprosesser for produksjon av magnesiumkarbonat og silika, samt en rekke biprodukter som metalloksider. CO₂ kan reagere med magnesiumrike silikatmineraler (olivin eller serpentin) og danne magnesiumkarbonat og kvarts. Sluttproduktene forekommer alle i naturen, og er en del av den naturlige geologiske karbonsyklus.

Deponering av CO₂ som magnesiumkarbonat er en del av ZECA (Zero Emission Coal Alliance)-teknologien som utvikles ved Los Alamos National Laboratory i USA. Beregninger utført i ZECA prosjektet tyder på at det er realistisk å forvente en deponeringskostnad på 15 – 20 US\$/tonn CO₂. Den teknologiske utfordringen ligger i å oppnå en kjemisk prosess som går raskt nok. Tilsetning av enkle og billige kjemiske forbindelser som katalysator, har gitt lovende resultater. Trykk og temperatur vil også være viktige parametere i arbeidet med å

finne frem til en optimal prosess for immobilisering av CO₂ ved reaksjon med magnesiumrike bergarter (Gassteknologiutvalget, 2002; Kohlmann et al., 2002).

CO₂/Olivin prosessen som er lansert av Silica Tech ANS vil produsere magnesiumkarbonat og silica som hovedprodukt. Siden reaksjonen mellom olivin og CO₂ er veldig langsom, har man utviklet en prosess som løser opp olivin i svovelsyre. Derved dannes oppløst magnesiumsulfat og fast silica som kan filtreres fra. Magnesiumsulfatet blir reagert med ammoniumkarbonat slik at magnesiumkarbonat kan filtreres ut som et rent produkt. Den dannede ammoniumsulfatet gjenvinnes til slutt til svovelsyre og ammoniakk. CO₂ absorberes i ammoniakken under dannelsen av ny ammoniumkarbonat som på nytt kan benyttes i prosessen (PetroAdvisor 2002).

Ved forbruk av 500 000 tonn CO₂ pr. år er det beregnet et energibehov på 75 MW eller 50 MW hvis 25 MW kan utnyttes i fjernvarmeanlegg ol.

Denne prosessen må først og fremst anses som en deponeringsmetode og ikke en innfangningsmetode for CO₂. Den er likevel beskrevet her, da det i prinsippet også kan benyttes eksosgass direkte i prosessen.

Vurdering av egenskaper ved prosessen:

- **Virkningsgrad:**

- Det er uklart om prosessen er effektiv direkte på eksos eller om CO₂ først må være konsentrert opp. Hvis eksos skal absorberes i ammoniakk, kan det være fare for betydelige tap av ammoniakk.

- **Miljø:**

- Hvis magnesiumkarbonat skal benyttes kjemisk vil CO₂ kunne frigjøres igjen, men vi slipper å få ytterligere tilførsel ved bruk av naturlig magnesiumkarbonat.
- Bruk av ammoniakk til innfangning av CO₂ i eksos bør vurderes nærmere.

- **Teknologiens modenhet:**

- Teknologien har blitt testet i laboratoriet i 1½ år.
- + Markedsundersøkelser er gjennomført med positive utsikter og det er lønnsom økonomi.
- Prototyp tester er planlagt utført i 2002 og 2003.

- **Overføringsverdi av teknologi:**

- + Teknologien kan overføres til kullkraftverk.
- Teknologien kan overføres til alle land som har drivverdige olivinforekomster.

Kostnadstall:

Når det gjelder en ren deponeringsprosess, forventes det en deponeringskostnad på 15 – 20 US\$/tonn CO₂ i følge Los Alamos National Laboratory i USA (Gassteknologiutvalget, 2002).

I SilicaTech prosessen er det beregnet at ved et forbruk på 500 000 tonn CO₂ pr år vil man få en omsetning på 1500 – 2000 mill NOK/år ved driftskostnader på 350 – 400 mill NOK/år.

Det er antatt også en prisreduksjon på 50 – 70 % p.g.a. konkurranse i markedet. Investeringer er beregnet til 600 – 800 mill NOK, dvs en mulig nedbetaling på ett år. Det er ikke klart om prosessen forventer gratis CO₂ fra et eventuelt gasskraftverk.

4 KOSTNADSVURDERINGER

Kvantitative kostnadsvurderinger er utført for tre teknologier:

- 1) Eksosgassrensing basert på absorpsjon (Post-Comb)
- 2) Innfanging av karbon fra naturgass før forbrenning (Pre-Comb)
- 3) Støkiometrisk forbrenning av naturgass i en kombinert gassturbin/dampsturbinprosess (Oxy-Fuel)

For de andre teknologiene har det ikke vært mulig å finne kostnadstall med samme kvalitet som for de tre nevnte. Følgelig er disse teknologiene vurdert i en blanding av kvalitative og kvantitative betraktninger.

Denne kostnadsvurderingen omfatter anlegg med blokkstørrelse 400 MW. Det er kjent fra tidligere studier at skalaeffekten ved å bygge større anlegg er betydelig (Bolland & Lindeberg, 2000; Undrum et.al., 2000). Resultatene i denne studien bør sees i lys av det.

4.1 ANTAGELSER

Metodikken og data for økonomi er i stor grad basert på Bolland og Lindeberg (2000).

Kostnadsestimering av gasskraftverk med CO₂-innfanging vil være beheftet med noe større usikkerhet enn ved andre mer kjente og anvendte teknologier. Den type teknologi det her er snakk om er til nå ikke anvendt i kraftverk med produksjonskapasitet på 400 MW, selv om delprosesser kan være velkjent teknologi.

Hensikten med kostnadsanalysen er å gi et generelt bilde av ekstrakostnader for å fjerne CO₂ fra naturgassfyrte kraftverk, og se om det eventuelt er enkelte teknologier som peker seg ut bedre enn de andre.

Det er en viss usikkerhet rundt kostnadsestimering for bygging av landbaserte prosessanlegg i Norge, og tallene som presenteres i denne rapporten må sees i lys av det.

Generelle antagelser i denne studien er følgende:

- Kostnader for gassrørledning inn til kraftverk er ikke inkludert. Brenselkostnad er antatt 60 øre/Sm³ eller 14.7 NOK/GJ.
- Kostnader for nettilknytning er ikke inkludert.
- Investeringsavgift er ikke inkludert.
- For teknologiene Pre-Comb og Post-Comb: En standard kraftverksblokk på 400 MW er antatt å koste 2 milliarder kr (450 \$/kW i turn-key kostnad + 50%).

- For Pre-Comb: I rapport av Bolland og Lindeberg (2000) har Hydro bidratt med kostnader for ett anlegg på 1200 MW, dvs. 3 blokker. Kostnaden for kraftverket er satt til det samme som for referansekraftverket, dvs. 2 milliarder kroner. Kostnaden for reformerananlegget, CO₂-kompresjonsanlegget og "balance of utilities" er antatt proporsjonal med kapasiteten opphøyd i 0.7. Det betyr at kostnaden for en blokk er fremkommet ved å ta $(1/3)^{0.7}=0.46$ multiplisert med kostnaden for 3 blokker.
- For Post-Comb: I rapport av Bolland og Lindeberg (2000) har Statoil bidratt med kostnader for tre sammenlignbare anlegg med eksosgassrensing basert på absorpsjon. Et gjennomsnitt av disse kostnadene er benyttet.
- For Oxy-Fuel: Kostnaden per kW for en oxy-fuel Combined Cycle er antatt 30% høyere enn et standard gassturbinbasert gasskraftverk. Prinsipielt vil det ikke være noen kostnadsforskjell, men det er lagt til grunn at antallet slike anlegg vil være nokså begrenset i et 10-årsperspektiv, og følgelig vil utviklingskostnader i større grad måtte gå inn i anleggskostnaden. Risiko ved ny teknologi må det også tas høyde for. Luftseparasjonsanlegget estimeres til 1.25 milliarder (6200 tonn/døgn).
- Rørledning og injeksjonssystem for CO₂: Kostnad antas til 1.5 milliarder for 1 million tonn per år. Dette er et estimat fremskaffet av Statoil for denne studien. Det er antatt at kostnaden er proporsjonal med kapasiteten opphøyd i 0.5.
- NO_x: Det forutsettes at krav til NO_x-utslipp vil være 5 ppmv (15% O₂, tørr). Det er i dag kun den såkalte SCONOX-teknologien som kan greie såpass lave utslipp. Bruk av vanninjeksjon og selektiv katalytisk reduksjon (SCR) kan redusere utslipp til under 10 ppmv. Det har ikke vært mulig å få ut entydige kostnadstall på SCONOX-teknologi. SFT hevder at kostnaden ligger på ca. 15-20 kr/kg fjernet (antar dette som kg NO₂). Naturkraft hevder ca. 60 kr/kg. I GTW (1999) refereres en kostnad på ca. 55 kr/kg fjernet for anlegg større enn 150 MW. Det er noe usikkerhet rundt disse tallene, og det gjelder spesielt om det dreier seg om reduksjon fra 15-25 ppmv til 5 ppmv NO_x (lav-NO_x forbrenningsteknologi), eller om det er reduksjon fra konvensjonelle brennere (+100 ppmv til 5 ppmv NO_x). I denne studien antas at NO_x må reduseres fra 20 ppmv til 5 ppmv. Alle teknologier behandles i så måte likt med unntak av Oxy-Fuel, hvor det antas at det ikke er NO_x-utslipp til atmosfæren. For et konvensjonelt gasskraftverk (CC400) så tilsvarer dette at ca. 0.2 g NO₂/kWh må fjernes til en kostnad på 50 kr/kg, dvs. 1 øre/kWh. Kostnaden for de andre teknologiene skaleres i henhold til virkningsgrad.
- Driftskostnader er satt til 3%/år av investeringsbeløp.
- Det er ikke tatt hensyn til driftskostnader i byggeperiode eller oppstartskostnader ("commissioning").
- Det antas et investeringsprofil på tre år (10%, 40%, 50%).
- Ekvivalent driftstid: 8000 timer/år
- Avskrivning kapital: 25 år, 7%/år

Komponent	mol-%
Nitrogen	0.36
Vann	0.00
Karbondioksid	1.86
Metan	81.20
Etan	8.97
Propan	4.26
Sum butaner	2.35
Sum pentaner+J10	1.00
Totalt	100.0
Nedre brennverdi	40.8
gram CO ₂ /Sm ³	2.39

Figur 4-1 Naturgassammensetning (Statpipe) med brennverdi (MJ/Sm³) og mengde CO₂ ved forbrenning

4.2 RESULTATER

I Tabell 3 er det gitt en overordnet masse- og energibalanse. I Tabell 4 er presentert kostnadstall. Teknologiene er sammenlignet på grunnlag av produksjonskostnad for elektrisitet (øre/kWh) og kostnad per tonn unngått CO₂-utslipp.

Tabell 3 Masse- og energibalanser

		CC400	Post-Comb	Pre-Comb	Oxy-Fuel
Effekt kraftverk	MW	400	400	433	517
Redusert effekt pga. rensing/CO ₂ -kompresjon	%		15.4 %	9.6 %	22.6 %
Netto effekt inkl. CO ₂ -innfanging/kompresjon	MW	400	338	392	400
Virkningsgrad	%	58.0 %	49.0 %	46.5 %	48.0 %
Forbruk naturgass	MW	690	691	842	833
Forbruk naturgass	MSm ³ /år	487	488	595	589
Produksjon elkraft	TWh/år	3.2	2.71	3.13	3.20
CO ₂ -produksjon	mill.tonn/år	1.16	1.16	1.42	1.40
CO ₂ -produksjon	g/kWh el.	363	430	453	439
Innfangingsgrad eksos	%		86.0 %	89.0 %	100.0 %
CO ₂ -utslipp	g/kWh el.	363	60	50	0
CO ₂ -utslipp	mill.tonn/år	1.162	0.163	0.156	0
Effektiv CO ₂ -reduksjon relativ Referanse	%/kWh	-	83.4 %	86.3 %	100.0 %
Merforbruk naturgass pga. CO ₂ -innfanging	%/kWh el.	0.0 %	18.4 %	24.7 %	20.8 %

Tabell 4 Kostnadsanalyse

		Post-Comb	Pre-Comb	Oxy-Fuel	CC400
Investering kraftverk	mill. kr.	2000	2000	3360	2000
Investering renseanlegg	mill. kr.	2100	2480	1250	0
Rørledning og brønn	mill. kr.	1500	1686	1998	0
Sum investeringsbeløp	mill. kr.	5600	6166	6608	2000
Spesifikk investeringskostnad	kr/kWh	17260	16412	17223	5212
Kapitalkostnad	øre/kWh	18.5	17.6	18.5	5.6
Driftskostnader	øre/kWh	6.2	5.9	6.2	1.9
Brenselkostnader	øre/kWh	10.8	11.4	11.0	9.1
NOx-rensing	øre/kWh	1.2	1.1	0.0	1.0
Sum netto produksjonskostnader	øre/kWh	36.7	36.0	35.7	17.6
Endring fra referanse (CC400)	øre/kWh	19	18	18	-
Kostnad fjerning av CO ₂	kr/tonn	517	456	412	
Kostnad fjerning av CO ₂	\$/tonn	69	61	55	
CO ₂ fjernet	mill tonn/år	1.00	1.26	1.40	

4.3 DISKUSJON AV RESULTATER

Merkostnaden (regnet i produksjonskostnad for elektrisitet, sammenlignet med konvensjonell gasskraft) for å fjerne CO₂ er beregnet til ca. 18-19 øre/kWh kWh (400 MW, 7% kalkulasjonsrente, 25 år økonomisk levetid, 60 øre/Sm³ naturgass). Dette er noe høyere enn tidligere publiserte tall. Forskjellen ligger mye i estimeringen av rørledning og injeksjonssystem for CO₂. I denne studien er dette satt til 1.5 milliarder NOK for 1 million tonn/år, mens det for tidligere studier (Bolland & Lindeberg, 2000) har vært brukt ca. 500 millioner NOK.

En usikkerhet ligger i det norske kostnadsnivået for landbaserte prosessanlegg. Ved bruk av estimeringsmetodikk fra petroleumsindustri, ville de beregnede merkostnadene vært høyere. SINTEFs antagelse her er at det er mulig å bygge "billige" landbaserte prosessanlegg.

Merforbruket av gass, for å fjerne CO₂ per kWh elektrisitet er i intervallet 18-25%. Dette tilsvarer virkningsgrader i området 46-49% (58% for konvensjonell gasskraft). Kostnadsmessig utgjør forskjeller i brenselforbruk mellom teknologiene ikke så mye, da investeringskostnadene veier mer enn for konvensjonell gasskraft.

Det er ut fra foreliggende informasjon, ikke grunnlag for å peke ut en "vinner" av de tre teknologiene som er sammenlignet i Tabell 3 og Tabell 4. Hvis en ser bort fra teknisk tilgjengelighet på teknologien, så er det ut fra kostnader ikke grunnlag for å si at noen av teknologiene peker seg bedre ut enn de andre. Denne konklusjonen understøttes av en IEA-rapport (IEA, 2000). Både Pre-Comb (innfanging av karbon fra naturgass før forbrenning) og Post-Comb (Eksosgassrensing basert på absorpsjon) anses som kommersielt tilgjengelige, mens Oxy-Fuel er en teknologi hvor det må utvikles en ny gassturbin.

Teknologien Pre-Comb har den mest modne komponentsteknologien. Komponentene som inngår er velkjente og er i stor grad utprøvd. Et mulig fortrinn for denne teknologien er muligheten til å samprodusere syntesegassbaserte produkter i tillegg til elektrisitet. Det er spesifikt produkter rettet mot et fremtidig økt behov for hydrogen eller hydrogenbærere. Et moment til fordel for denne teknologien er at den aktuelle gassturbinteknologien er den samme som nå i økende grad benyttes i kullgassifiseringsanlegg (IGCC).

Teknologien Post-Comb har et fortrinn fremover i kraft av at denne teknologien har størst internasjonal fokus. Det betyr at potensial for å kunne frembringe forbedret teknologi er stort. På en annen side har teknologi for CO₂-innfanging fra atmosfæriske gassblandinger vært kjent og i bruk i lang tid, men uten at de store fremskritt har blitt gjort.

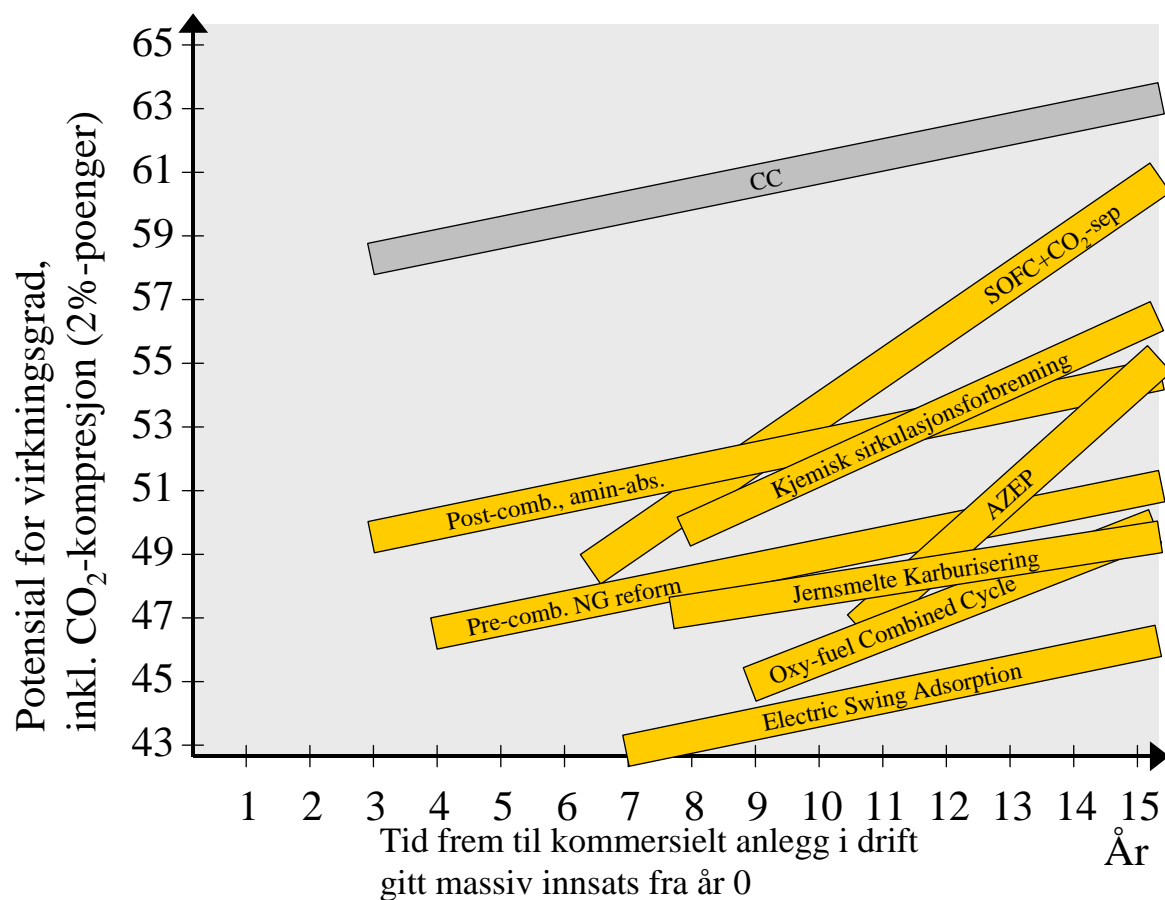
Når det gjelder mulighetene fremover for teknologien Oxy-Fuel, så kan en si at denne type gassturbinteknologi har sin relevans kun i forbindelse med "innfanging" eller "produksjon" av CO₂. Dette betyr at det må skapes et markedsgrunnlag innen med "innfanging" eller "produksjon" av CO₂ for at slik teknologi skal kunne utvikles. I tillegg til CO₂ kan også nitrogen fra luftseparasjonen benyttes som injeksjonsgass (EOR). Det produseres 5 kg N₂/kg CO₂ fra den beskrevne Oxy-Fuel teknologien. Nitrogen kan ha en økonomisk verdi som injeksjonsgass.

5 SAMMENSTILLING OG DISKUSJON AV RESULTATER

Det er utført en vurdering av både kostnader (se kapittel 4), virkningsgrader og risiko forbundet med de forskjellige teknologiene for gasskraftverk med CO₂-håndtering. I det følgende sammenlignes teknologiene/metodene med hensyn til når et anlegg kan komme i drift, virkningsgrad, teknologirisiko og kostnader.

5.1 SAMMENLIGNING AV VIRKNINGSGRAD

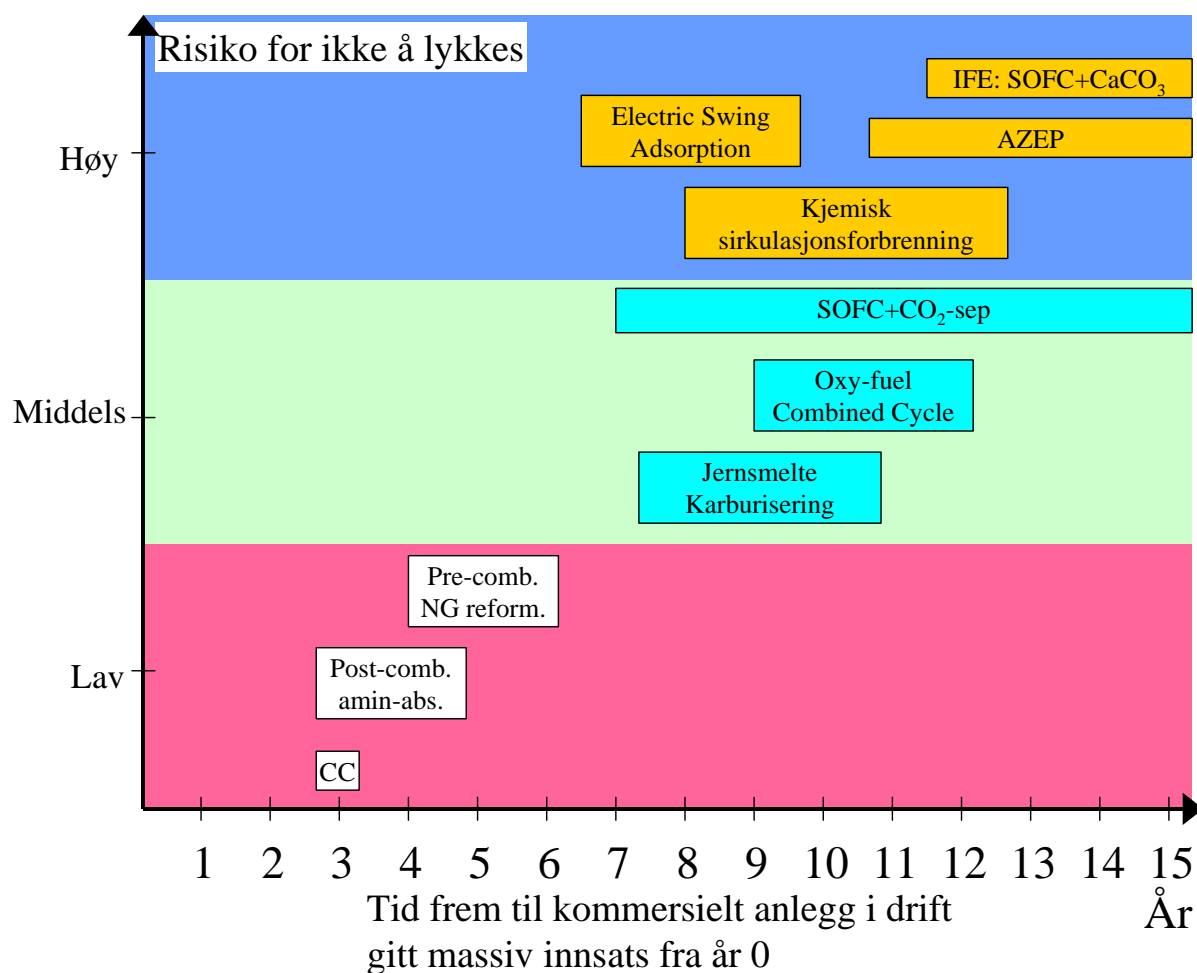
Potensial for virkningsgrader for de ulike teknologier er illustrert i Figur 5-1. "CC" – Combined Cycle, representerer mest moderne konvensjonelle gasskraftverkteknologi. Det er ikke vesentlig forskjellig virkningsgrad mellom de ulike teknologier for CO₂-innfangning. Høytemperatur brenselcelle (SOFC) peker seg ut med et høyt potensial for virkningsgrad. Teknologier som baserer seg på beste tilgjengelig gassturbinteknologi, vil kunne få høyere virkningsgrad over tid bare som følge av teknologutviklingen på gassturbiner. Teknologier som baserer seg på spesielt utviklet gassturbinteknologi, kan ikke påregne en like rask utvikling som "standard" gassturbiner.



Figur 5-1 Sannsynlige virkningsgrader for gasskraftteknologier med angivelse av tidsperspektiv

5.2 SAMMENLIGNING AV TEKNOLOGIRISIKO

Risiko knyttet til teknologiutvikling er en viktig parameter for valg av teknologier for fremtidig kraftproduksjon. En vurdering av teknologirisiko for de forskjellige teknologiene for gasskraft med CO₂-håndtering er illustrert i Figur 5-2. Teknologier i risikonivå ”lav” er i kommersielt tilgjengelig. I risikonivå ”middels” inkluderes teknologier hvor en videreutvikling vil kreve til dels betydelig innsats. Det innebærer likevel ikke forsering av barrierer som en ikke har løsninger for per i dag. Risikonivå ”høy” inkluderer teknologier som det kreves betydelig innsats å utvikle, og utviklingen forutsetter teknologisprang. Den siste gruppen sv teknologier innebærer altså høyrisiko utviklingsprosjekter.



Figur 5-2 Risiko (3 nivåer) ved teknologiutvikling for gasskraftteknologier med angivelse av tidsperspektiv

5.3 SAMMENLIGNING AV MERKOSTNADER

Figur 5-3 illustrerer merkostnadene for å fange inn og fjerne CO₂ fra gasskraftverk på ca. 400 MW. Som tidligere diskutert er det teknologier som er usannsynlige i overskuelig fremtid med ytelser opp mot 400 MW. Disse teknologienes (SOFC og SOFC+CaCO₃) kostnader bør sees i lys av ytelse som er 2-3 størrelsesordener mindre enn 400 MW.

De tre teknologiene som er behandlet i kapittel 4 (CC, Post-Comb, Pre-Comb og Oxy-Fuel), er i figuren strekt noe for å illustrere usikkerhet. De laveste kostnadene er oppnåelig ved å bygge meget store anlegg (for eksempel 1200 MW).

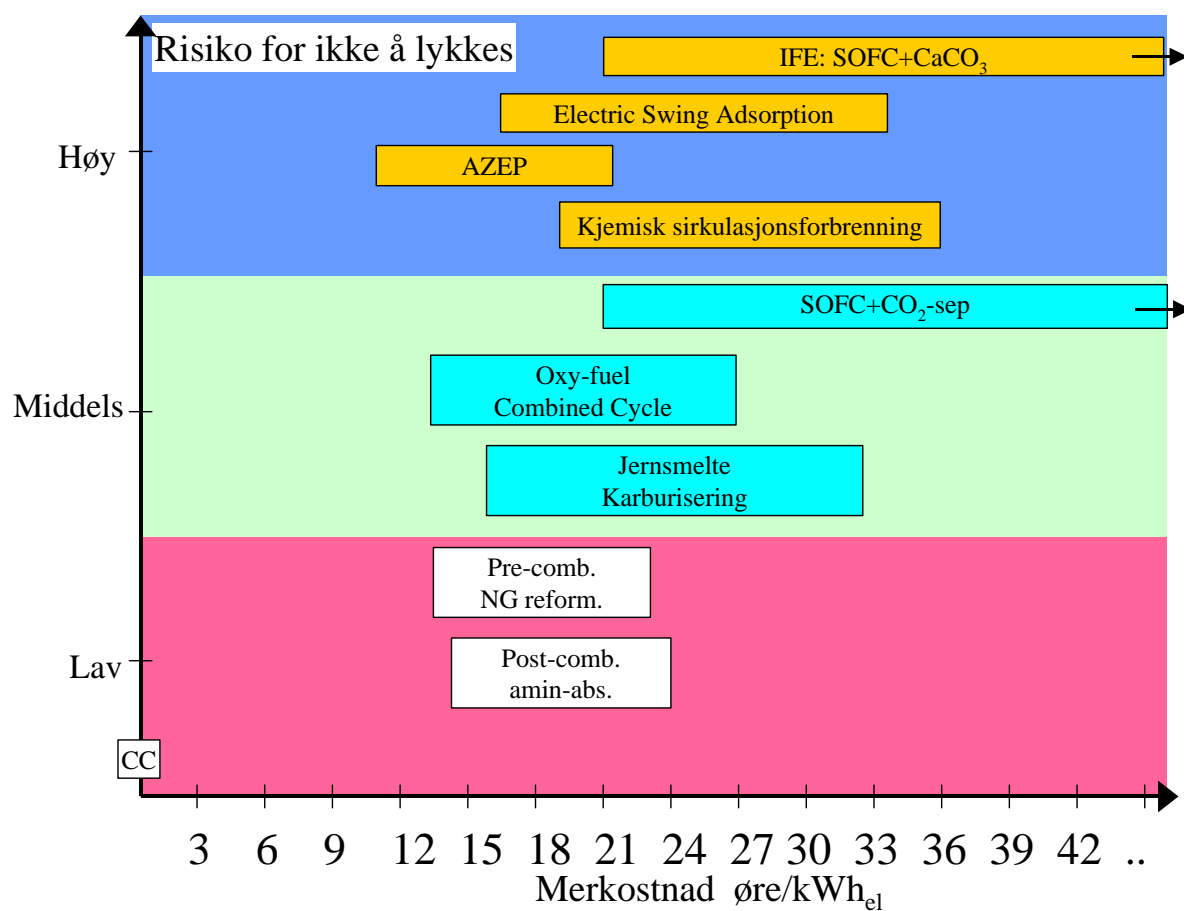
Teknologien med Jernsmelte vil ut fra å se på antall delprosesser falle noe mer omfattende enn Oxy-Fuel, og vil følgelig sannsynligvis være noe dyrere.

For noen av teknologiene (for eksempel SOFC) så er det et meget stort spenn i kostnadene. SOFC innebærer i dag høye investeringskostnader på ca. kNOK 50-100 i forhold til konvensjonell gasskraft (ca. kNOK 5). Det er i tillegg vanskelig å vurdere potensialet for kostnadsreduksjon på SOFC. Det må også bemerkes at denne teknologien er vanskelig å skalere opp til for eksempel 400 MW. En mer sannsynlig størrelse for SOFC er 20 MW. IFEs SOFC/kalsiumkarbonatprosess vil mest sannsynlig kostnadmessig kunne vurderes på linje med SOFC.

AZEP finnes det ingen informasjon om utover anslag fra Norsk Hydro som indikerer at kraftverket med innfangingsteknologien koster ca. US\$ 100 per tonn CO₂ som unngås. Med de anslag på kostnad for kompresjon/tørking, og kostnad på rørledning/injeksjon som antatt i denne studien, så kommer AZEP ut på ca. 11 øre/kWh i merkostnad. Ut fra utstyrsomfang på innfangingsteknologien for CO₂, vurderes AZEP å ha et potensial til å oppnå lave kostnader i denne sammenheng.

Kjemisk sirkulasjonsforbrenning bruker i stor grad standard komponenter, men det er en del usikkerhet rundt høytemperaturteknologien. Det er også usikkert om virkelig store anlegg er praktisk å bygge, og det er derfor satt en forholdsvis høy nedre kostnad for denne teknologien.

Electric Swing Adsorption har mange likhetstrekk med aminabsorpsjon (Post-Comb), men både virkningsgrad og dimensjoner på utstyrkomponenter vil gi høyere kostnader.



Figur 5-3 Sammenligning av merkostnad for gasskraftverk med "CO₂-innfanging" i forhold til konvensjonelle gasskraftverk

6 VALG AV TEKNOLOGI FOR DEMONSTRASJONSANLEGG

Valg av teknologi for demonstrasjonsanlegg kan gjøres langs flere akser. Viktige moment å fokusere på i forbindelse med en slik vurdering er hvorfor man ønsker et demonstrasjonsanlegg og hva slags demonstrasjonsanlegg man ønsker å satse på. Det kan i tillegg være flere muligheter i forhold til hvilken rolle en industribedrift vil ha i forhold til oppbygging og drift av et demonstrasjonsanlegg. Dette avsnittet vil belyse ulike sider ved valg av teknologi for demonstrasjonsanlegg.

6.1 GRUNNLAG FOR VALG AV TEKNOLOGI

Målsetting med demonstrasjonsanlegg:

”Demo-effekt”: Vise i mindre skala at man ved hjelp av eksisterende teknologi kan bygge og drive gasskraftanlegg med CO₂-håndtering. Inkluderer utstyrsenheter basert på utprøvd teknologi, og anlegg kan komme i drift på relativt kort tid. Ønsket resultat er å demonstrere/synliggjøre for politikere, industri og allmennhet at gasskraft med CO₂-håndtering er mulig også med tilgjengelig teknologi. Dette kan skape større tro på mulighetene og åpne for teknologiutvikling på lengre sikt. Kan innebære positiv publisitet ved at en aktør markerer seg som en forkjemper for fremtidsrettet og miljøvennlig energiforsyning. Lav risiko ifm. bygging og drift. Med demonstrasjonsanlegg forstås et anlegg som i prinsippet fungerer som et fullskalaanlegg, men i betydelig mindre størrelse (f. eks. kraftverksytelse 10-30 MW, eksosmengde 25-55 Nm³/s).

Teknologiutprøving og verifisering: Etablere anlegg basert på teknologier som man har god teoretisk kunnskap om, men som inneholder elementer som ikke er prøvd ut på samme måte som konvensjonell teknologi. Inkluderer pilotanlegg som gir mulighet for å teste ut komponenter og/eller systemløsninger i større skala, som man bare har analysert teoretisk eller undersøkt gjennom laboratorieforsøk. Her defineres størrelse på et pilotanlegg til å være en størrelsesorden mindre enn demonstrasjonsanlegg. Kan bidra til posisjonering i forhold til utvikling og igangsetting av gasskraftproduksjon med CO₂-håndtering. Noe mer risiko i forhold planlegging og gjennomføring av bygging og testing, men betydelig rimeligere i både bygging og drift enn et demonstrasjonsanlegg.

Forskning og utvikling av ny teknologi: Etablere laboratorieanlegg som åpner for uttesting av nye løsninger, som innebærer betydelige tekniske/vitenskapelige utfordringer. I størrelse vil et laboratorieanlegg være betydelig mindre enn et pilotanlegg. Dersom man lykkes vil løsningene ha stort potensial for å avhjelpe CO₂-håndtering. Innebærer stor usikkerhet mht. planlegging og gjennomføring og stor risiko for ikke å lykkes. Kostnader forbundet med slike anlegg vil være betydelig lavere både til bygging og drift enn et pilotanlegg og man vil derved kunne akseptere større usikkerhet mht. planlegging og gjennomføring og større risiko for ikke å lykkes. Dette vil typisk være forskningsprosjekt med stort innslag av teknologiutvikling.

Drivkraft i utvikling av nye løsninger for håndtering av CO₂. Risikoen kan reduseres ved å legge til rette for uttesting av alternative teknologier i samme anlegg.

Type demonstrasjonsanlegg:

Man kan tenke seg flere strategier for utforming av et demonstrasjonsanlegg. Her beskrives kort to alternativer.

Mini gasskraftverk

Etablerer et gasskraftverk i mindre skala med en komplett linje. Inneholder alle komponenter som et fullskala gasskraftverk med CO₂-håndtering må inneholde, kanskje også opplegg for testing av CO₂-transport og deponering.

Testfasilitet for ulike teknologier

Demonstrasjonsanlegg som legger til rette for uttesting av flere lovende teknologier (ulike komponenter, ulike materialer og/eller ulike systemløsninger). Kan teste ut forskjellige prinsipper i større skala, sammenligne resultater etc. og dermed bidra til videreutvikling av eksisterende teknologi og utvikling av ny teknologi. Kan karakteriseres som et storskala laboratorium. Interessant fordi det er mange og svært ulike teknologier som er aktuelle for gasskraftproduksjon med CO₂-håndtering. Det er imidlertid ikke mulig å integrere mange ulike teknologier i et testanlegg.

Eksisterende demonstrasjonsanlegg:

Når det gjelder demonstrasjonsanlegg for hele prosessen så finnes det i dag minst to helt moderne anlegg hvor kraftproduksjonen er basert på kull og hvor en 3-4% slipstream av gassen går til absorpsjonsanlegg. Det ene basert på et nytt amin (KS1), som Mitsubishi har bygget i Malaysia med en kapasitet på ca. 160 t CO₂/døgn, dvs. ca. 5% av CO₂-strømmen fra et gasskraftverk. Det andre er bygget av Fluor Daniel og er basert på deres MEA-teknologi (Warrior Run utenfor Pittsburgh). Kapasiteten her er også ca. 160 t CO₂/døgn. Håndtering av CO₂ fra kullfyrte kraftverk er annerledes enn fra et naturgassfyrte verk. Det finnes også eksempler på innfanging av CO₂ fra naturgassfyrte kraftverk (Bolland & Lindeberg, 2000).

Roller i forhold til utvikling og bruk av demonstrasjonsanlegg:

Ulike virksomheter vil velge ulike roller i forhold til etablering og utnyttelse av demonstrasjonsanlegg.

Etablering av anlegg

- Etablering av demonstrasjonsanlegg på egen hånd
- Etablering av demonstrasjonsanlegg sammen med andre enten industribedrifter og/eller leverandører

- Bidra økonomisk til etablering av demonstrasjonsanlegg (utføres av andre)

Anvendelse av demonstrasjonsanlegg

- Delta aktivt i forskning og teknologiutvikling på demonstrasjonsanlegg (økonomisk og vitenskaplig)
- Være premissleverandør for og finansiere forskning og utvikling
- Finansiere forskning og teknologiutvikling som utføres av annen industri eller forskningsinstitutter

Utvikling av ny teknologi for gasskraftverk med CO₂-innfangning innebærer så høye kostnader og så stor risiko for å ikke lykkes at det er nærmest utenkelig for aktørene å operere alene. Allianser mellom ulike aktører er derfor mest aktuelt i forbindelse med etablering av demonstrasjonsanlegg som ikke baseres på moden teknologi.

Teknologi som er aktuell for demonstrasjonsanlegg:

Parametere som influerer valg av teknologi for demonstrasjonsanlegg:

- Kostnader
- Risiko / usikkerhet
- Virkningsgrad / potensial

Som det går frem av diskusjonen i forrige kapittel, gir ulike teknologier forskjellig uttelling på disse parametrene. En aktør som ønsker å bidra til etablering av demonstrasjonsanlegg må derfor ta stilling til hvilke av disse parametrene som betyr mye og hvilke av parametrene som betyr mindre. Den vurderingen vil i stor grad påvirke valgmulighetene når det gjelder teknologi.

6.2 ANBEFALINGER FOR VALG AV TEKNOLOGI

Teknologier/komponenter som bør undersøkes videre og testes

Denne studien anbefaler følgende teknologielementer, under forutsetning av at teknologi skal demonstreres/testes/utvikles med start så snart som mulig:

For teknologi: Eksosgassrensing basert på absorpsjon med aminer (Post-Comb)

- a) Resirkulering av eksosgass til tilbake til gassturbinens kompressor. Hensikten vil være å se virkningen på gassturbinen (design av kanaler og evt. spjeld, regulering, regulerbarhet, ytelse) og for absorber å måle betydningen av CO₂-konsentrasjon.
- b) Pakningstyper i absorber

- c) Integrasjon av PTFE-membraner (AkerKværner) i absorpsjonskolonne med stort tverrsnitt
- d) Integrasjon av PTFE-membraner i desorpsjonskolonne
- e) Langtidstesting av nye aminer og aminblandinger

Punkt a) krever et større anlegg, for eksempel en gassturbin på 20-30 MW.

Punkt b) og e) krever et anlegg på samme størrelse som det eksisterende testanlegget på Kårstø, dvs. mindre enn et demonstrasjonsanlegg.

Punkt c) og d) omfatter utstyr som er modulbasert, og størrelsen på et testanlegg bør tilpasses denne modulstørrelsen slik at resultatene enkelt kan benyttes til oppskalering til fullskalaanlegg.

For teknologi: Innfanging av karbon fra naturgass før forbrenning (Pre-Comb)

- a) Bruk av hydrogen i gassturbiner med lav- NO_x forbrenningsteknologi
- b) Testing av ny membranteknologi for innfanging av CO_2 fra trykksatt gass

Punkt a) krever test i brenner hos gassturbinleverandør eller i et laboratorium med muligheter for trykksatt forbrenning.

Punkt b) krever p.t. kun et laboratorieanlegg.

For teknologi: AZEP

- a) Test av oksygenionledende membran
- b) Test av støkiometrisk forbrenning
- c) Test av høytemperatur keramisk varmeveksler

Punkt a)-c) bør testes sammen i en sløyfe. Test bør skje i mindre skala enn demonstrasjonsanlegg, av den grunn at teknologien ikke anses som moden nok til å bygges i 10-30 MW skala.

For teknologi: Høytemperatur brenselcelle (SOFC) med CO_2 -innfanging

- a) Testing av ny "etterbrenner" teknologi (oksygenledende membran)
- b) Testing av trykksatt SOFC integrert i gassturbin

Punkt a) Shell Technology Norway er i ferd med et demonstrasjonsprosjekt på Kollsnes, planlagt oppstart av anlegg er i 2004.

Punkt b) En lignende test finner sted i California (230 kW). En evt. test i Norge burde satse på et større anlegg (>1 MW). Sannsynlig størrelse på et slikt test/demo-anlegg kan være ca. 2-5 MW. Det vil ta noe tid å få et såpass stort SOFC anlegg klart til installasjon.

For teknologi: Høytemperatur brenselcelle (SOFC) med kalkreaktorer (SOFC+ CaCO_3)

- a) Testing av "sløyfe" med reaktorer ($\text{CaO} - \text{CaCO}_3$). Både virkemåte og langtidsforsøk bør utprøves.

- b) Testing av system for varmeintegreert SOFC mot reaktorsystemet.

Punkt a-b): Dette bør gjøres i laboratorieskala.

For teknologi: Jernsmelteprosess

- a) Testing av carburiser med industriell størrelse (120 tonn jern)

Punkt a): Må gjøres i en rimelig stor skala for å skaffe kunnskap om blant annet strømming av jern med gassbobler i smelten.

For teknologi: Electric Swing Adsorption (ESA)

- a) Testing av adsorpsjon og desorpsjon av CO₂ i bed med karbonfibre

Punkt a): Det har nylig blitt utført en del testing på ESA på Oak Ridge Laboratory i USA. Resultatene derfra er ikke kjente, men vil være retningsgivende for evt. videre testing. Dette er tester som bør utføres i laboratorieskala.

CO₂-kompresjon/transport:

- a) Undersøkelse av korrosjonsforhold med hensyn til innhold av vann og andre fluider
- b) Undersøke innvirkning av og egenskaper ved tilstedeværelse av inerte gasser (nitrogen, metan, karbonmonoksid, oksygen): Dette gjelder både med tanke på kompresjon (for rørtransport) og spesielt for CO₂ væskedannelse/nedkjøling for transport i bulk.
- c) Deponering av CO₂ i forskjellige strukturer

Punkt a) krever kun et laboratorieanlegg med muligheter for langtidsdrift.

Punkt b) krever kun et laboratorieanlegg.

Punkt c) gjøres allerede forskjellige steder i verden. Virkningen av injeksjon i oljeprodukerende brønner (EOR/IOR) kan være interessant, men dette fordrer meget store mengder (>1 million tonn/år) og er altfor mye for et demonstrasjonsanlegg.

Engineering/konstruksjon:

Det er en kjent sak at landbaserte prosessanlegg i Norge koster mer enn i sammenlignbare land. Et demonstrasjonsanlegg kunne benyttes til å utprøve nye prosedyrer, andre kvalitetsnormer, prefabrikasjonsprinsipper med målsetting om å kunne redusere kostnader ved fullskalaanlegg (av forskjellige typer). Dette krever at demonstrasjonsanlegget bygges rimelig stort, anslagsvis 20-30 MW.

Valg av teknologi for et demonstrasjonsanlegg

Det er så langt ikke grunnlag for å velge en klar "vinner" blant teknologiene. Hvis et demonstrasjonsanlegg for gasskraftverk med CO₂-håndtering skal bygges fort, og videre med et fullskalaanlegg innen for eksempel 2008, anbefales eksosgassrensing basert på absorpsjon

med aminer (Post-Comb). Hvis en ser dette over noe lengre tid, anbefales det å satse parallelt på flere teknologier.

Oppsummering angående demonstrasjonsanlegg:

Det er over gitt en gjennomgang av de forskjellige teknologiene med hensyn til behov for uttesting og demonstrasjoner. Følgende konklusjoner kan trekkes:

- Behovet for demonstrasjonsanlegg er ikke stort med hensyn til teknologiutvikling.
- Det er helt klart størst behov for å teste ut forskjellige teknologier i laboratoriesammenheng eller i et fleksibelt pilotanlegg likt det som i dag finnes på Kårstø. Denne typen anlegg ville gagne teknologiutviklingen mer enn et demonstrasjonsanlegg vil kunne gjøre.
- Det er mange teknologier og komponenter som kan testes og demonstreres, men begrenses av risiko, kostnad og virkningsgradsbetraktninger.
- Det må vurderes om et komplett kraftverk eller bare innfangingsanlegget skal bygges? Det er kun teknologivalg som krever endring av gassturbinen som trenger et demonstrasjonsanlegget med gassturbin. Hvis selve kraftgenereringen er "proven technology" og det er innfangning av CO₂ fra eksosen man konsentrerer seg om, vil eksisterende kraftverk være mer passende. Et eksempel er anlegget på Kårstø, der man har representativ eksosgass.

7 OPPSUMMERING

For å vurdere fremtiden for utvikling av gasskraftverk med CO₂-håndtering, så er det viktig å forstå bransjen for produksjon av kraftverksutstyr. Det er et fåtall selskaper (General Electric, Alstom Power, Siemens-Westinghouse og Mitsubishi) som leverer gassturbiner til store gasskraftverk. Gassturbiner er hovedkomponenten i et gasskraftverk, og er et meget høyteknologisk og komplekst produkt. Innkjøpskostnaden for en stor gassturbin er ca. 400-500 millioner kroner. Typisk utviklingskostnad for en standard gassturbin er rundt 5 milliarder kroner. Bransjen kan for tiden karakteriseres ved høy teknologisk risiko og lav inntjening. Det har vært et par store omstruktureringer i bransjen de siste 3 årene. I de siste 5 årene har det vært betydelige tekniske problemer knyttet til store gassturbiner. Det er ikke uten videre gitt at nye eller modifiserte gassturbiner får forsikring og finansiering.

Flere av de foreslåtte teknologiene for gasskraft med CO₂-håndtering innebærer modifikasjon av eksisterende gassturbiner eller utvikling av nye. Både produsenter, brukere, forsikringsselskaper og banker vil ventelig ha stor vegring mot introduksjon av ny gassturbinteknologi i tiden fremover. Det er dog en trend at gassturbinprodusentene er mer villige til å diskutere tilpasning av gassturbiner med hensyn til CO₂-innfangning enn før.

Vurderingen av gasskraftverk med CO₂-håndtering er langt i fra bare en teknisk-økonomisk betraktning av alternative teknologier. Både risiko knyttet til teknologien og risiko knyttet til et evt. fremtidig marked for gasskraftverk med CO₂-håndtering vil i stor grad bestemme hvilke teknologier som vil vinne frem i et mulig fremtidig marked gasskraftverk med CO₂-håndtering. Av dette kan det sluttas at teknologier som kan baseres på eksisterende gassturbiner, vil ha et fortrinn i forhold til de teknologier som krever betydelige modifikasjoner eller ny design av gassturbiner.

I alt 12 forskjellige teknologier er beskrevet og sammenlignet i denne studien.

Merkostnaden (regnet i produksjonskostnad for elektrisitet, sammenlignet med konvensjonell gasskraft) for å fjerne CO₂ er i denne studien beregnet til minst ca. 18-19 øre/kWh kWh (400 MW, 7% kalkulasjonsrente, 25 år økonomisk levetid, 60 øre/Sm³ naturgass). Dette er noe høyere enn tidligere publiserte tall. Forskjellen skyldes estimeringen av kostnad for rørledning og injeksjonssystem for CO₂.

Merforbruket av gass, for å fjerne CO₂ per kWh elektrisitet er i intervallet 18-25% for de mest utviklede teknologier. Dette tilsvarer virkningsgrader i området 46-49% (58% for konvensjonell gasskraft).

Det er ut fra foreliggende informasjon, ikke grunnlag for å peke ut en "vinner" blant teknologiene som er sammenlignet. Dersom en ser bort fra teknisk tilgjengelighet på teknologien, så er det ut fra kostnader ikke grunnlag for å si at noen av teknologiene peker seg

ut som bedre enn de andre. AZEP har et potensial for lavere kostnader enn de andre konseptene, men innebærer meget utfordrende teknologiutvikling. To teknologier (Pre-Comb, innfangning av karbon fra naturgass før forbrenning og Post-Comb, Eksosgassrensing basert på absorpsjon) kan tas i bruk i løpet av 3-4 år. De andre teknologiene trenger mer utviklingsarbeid og tid. Teknologiene Pre-Comb, Jernsmelte og IFEs SOFC+CaCO₃ kan være fremtidsrettet ved at hydrogen kan produseres som et tilleggsprodukt, til for eksempel energiformål utenfor kraftverket.

Angående demonstrasjonsanlegg:

- Behovet for demonstrasjonsanlegg er ikke stort med hensyn til teknologiutvikling.
- Det er helt klart størst behov for å teste ut forskjellige teknologier i laboratoriesammenheng eller i et fleksibelt pilotanlegg likt det som i dag finnes på Kårstø. Denne typen anlegg ville gagne teknologiutviklingen mer enn et demonstrasjonsanlegg vil kunne gjøre.
- Det er mange teknologier og komponenter som kan testes og demonstreres, men dette utvalget begrenses av risiko, kostnad og virkningsgradsbetraktninger.

8 REFERANSER

Sammenlignende studier

Bolland O. og Lindeberg E.G.B, 2000: "Status for gasskraftverk i Norge med CO₂-fjerning og deponering - teknologi og kostnader", SINTEF-rapport TR A5182, ISBN 82-594-1794-4, [\[sammendrag\]](#)

Bolland, O. et al., 2000: "Power generation with CO₂ capture and sequestration. Research and development needs" Teknisk rapport TR A5269. SINTEF Energiforskning AS.

Gassteknologiutvalget: "Gassteknologi, miljø og verdiskaping" Rapport fra utvalg oppnevnt av Olje og Energidepartementet, NOU?, 2002.

Gottlicher, G. og Pruschek, R., 1997: "Comparison of CO₂ Removal Systems for Fossil-fuelled Power Plant Processes". Energy Conversion Management, Vol. 38, pp S173-S178.

IEA Greenhouse Gas R&D Programme, 2000, Rapport PH3/14: "Leading Options for the Capture of CO₂ Emissions at Power Stations", laget av Stork Engineering Consultancy, Nederland.

Undrum, H., Bolland, O., og Aarebrot, E.: "Economical assessment of natural gas fired combined cycle power plant with CO₂ capture and sequestration", presentert på the Fifth International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies, Cairns, Australia, august 2000.

Eksosgassrensing basert på absorpsjon

Allam og Spilsbury, Energy Conv. Mgmt Vol 33, No 5-8, 1992

Barchas og Davis, Energy Conv. Mgmt Vol 33, No 5-8, 1992

Green, D.A. et al.: "Carbon dioxide capture from flue gas using dry regenerable sorbents". Quarterly Technical Progress Report. Research Triangle Institute, 2001.

Rynning Øyen, J. et al.: "Optimalisering og kostnadsestimering av absorpsjonsanlegg for fjerning av CO₂ fra eksosgass". Prosjektering NTNU, 2002.

Innfanging av karbon fra naturgass før forbrenning

Todd D.M. og Battista R.A.: "Demonstrated Applicability of Hydrogen Fuel for Gas Turbines", "Gasification 4 the future", konferanse arrangert av IchemE, Amsterdam 11.-13. april 2000.

Støkiometrisk forbrenning av naturgass (Oxy-fuel combined cycle)

Molburg, J.C. og R.D. Brockmeier, R.D. N.F.: "CO₂ capture from PC Boilers with O₂- firing". Annual International Pittsburg Coal Conference, 2001.

Bolland, O. og Kvamsdal, H.: "Water-Cycle, Graz-cycle and Matiant-cycle – a technical evaluation". Teknisk rapport TR F5379. SINTEF Energiforskning AS, 2001.

Bolland O., Kvamsdal H.K., og Boden J.C., "[A thermodynamic comparison of the oxy-fuel power cycles Water-Cycle, Graz-Cycle and Matiant-Cycle](#)", publisert i proceedings til International Conference POWER GENERATION AND SUSTAINABLE DEVELOPMENT, Liège (Belgia), 8-9 Oktober, 2001.

Gassturbin med integrert membranbasert separasjon av oksygen fra luft (AZEP)

Åsen, K.I., Norsk Hydro, personlig kommunikasjon, august 2002.

Sundkvist, S.G., Griffin, T. og Thorshaug, N.P.: "AZEP – Development of an Integrated Air Separation Membrane – Gas Turbine". Second Nordic Minisymposium on Carbon Dioxide Capture and Storage, Göteborg, 2001.

Shah, R.K.: "Classification of Heat Exchangers", in Kakac et al: "Heat Exchangers – Thermal Hydraulic Fundamentals and Design", Hemisphere Publishing Corp, 1981.

Høytemperatur brenselcelle (SOFC)

M. R. Haines, W. K. Heidug, K. J. Li og J. B. Moore: "Progress with the development of a CO₂ capturing solid oxide fuel cell", Journal of Power Sources, Vol. 106, pp. 377-380, 2002.

Web-side hos Siemens-Westinghouse om eksisterende SOFC-demonstrasjonsanlegg.
<http://www.siemenswestinghouse.com/en/fuelcells/demo/>.

N. F. Bessette, B. P. Borglum, H. Schichl og D. S. Schmidt: "Siemens SOFC Technology on the Way to Economic Competitiveness", Power Journal, Magazine of the Siemens Power Generation Group, 1/2001.

Chemical looping combustion/ Kjemisk sirkulasjonsforbrenning

Anheden, M. and Svedberg, G.: "Exergi Analysis of Chemical – Loop Combustion". Energy Convers. Mgmt. 39 (1998) No. 16-18 p 1967-1980.

Brandvoll, Ø. og Bolland, O.: "Inherent CO₂ capture using chemical looping combustion in a natural gas fired power cycle". Proceedings of ASME TURBO EXPO 2002, Amsterdam.

Copeland, R.J.: "Quarterly Technical Progress Report – A Novel CO₂ Separation System". TDA Research Inc. (80 overheads), 2001.

Copeland, R.J.: "Sorbent energy transfer system (SETS) for CO₂ separation with high efficiency". Clearwater Conference 2002. The 27. International Technical conference on Coal Utilization & Fuel Systems.

Mattisson, T. og Lyngfelt, A.: "Capture of CO₂ using chemical – looping combustion". First Biennial Meeting of the Scandinavian-Nordic Section of the Combustion Institute, Göteborg, 2001.

Wolf, J., Anheden, M. og Yan, J.: "Performance Analysis of Combined Cycles with Chemical Looping Combustion for CO₂ Capture". Pittsburg Coal Conference, 2001.

Vestøl, S: CHEMICAL LOOPING COMBUSTION - METODE FOR INNFANGNING AV CO₂ FRA GASSKRAFTVERK, hovedoppgave NTNU, 2001

Kalsiumkarbonat som karbonbærer i to-reaktorsystem varmeintegreert med SOFC

Areklett, I. og Nygaard, L.P.: "Future Energy Plants". Greenhouse Issues No. 59, s.4, March 2002, IEA.

Wright, I.W.: "Update on the CO₂ Capture Project". Greenhouse Issues No. 59, March 2002, IEA.

Carbon Black produksjon for binding av karbon i fast form

Bellona report, "Green Heat and Power", NO3:1999

Amdal, R., Helgesen, J., Johansen, L. Ø., Lien, T. A., Seland, F.: "Hydrogensamfunnet - et innblikk i fremtiden", prosjektoppgave NTNU, 1999

Membraner

Anand M. et al.: "Multicomponent gas separation by selective surface flow (SSF) and poly-trimethylsilylpropyne (PTMSP) membranes" J.Membr.Sci., 123, 1997.

Baker, R: "Future direction of membrane gas separation technology" Ind. Eng.Chem.Res.; 41, 2002, pp1393-1411.

Bhide, B.D. og Stern, S.A.: "Membrane processes for the removal of acid gases from natural gas" J.Membr.Sci., 81, 239, 1993.

Cussler, E.L.: "Facilitated and active transport" in D.R.Paul and Y.P. Yampl'skii, eds., Polymeric Gas Separation Membranes, CRC Press, Boca Raton, Fl, 1994, pp 273-300.

Drioli, E.; Univ. of Calabria, Italy; personal mail.

Ekiner, O.M.; Hayes,R.A. og Manos, P.: "Novel multicomponent fluid separation membranes" US Patent 5,085,676 (1992).

Geankoplis, C.J.: "Transport Processes and Unit Operations" 3rd ed., Chp.13, Prentice-Hall Int.Ed., New Jersey, 1993.

Geiszler, V.C. og Koros, W.J.: "Effects of polyimide pyrolysis conditions on carbon molecular sieve membranes properties" Ind.Eng.Chem.Res., 35, 1996, pp 2999-3003.

Hirayama, Y. et al.: "Novel Membranes for Carbon Dioxide separation" Energy Convers.Mgmt, 36 (6-9), 1995, 435-438.

Jones, C.W. og Koros, W.J.: "A solution to adverse humidity effects" Ind.Eng.Chem.Res., 34, 1995, pp164-167.

Jones, C.W. og Koros, W.J.: "Carbon molecular sieve membranes II: Regeneration following organic exposure" Carbon 12, 8, 1994, pp1427-1432.

Koros, W.J. og Mahajan, R.: "Pushing the limits on possibilities for large scale gas separation; which strategies?" J.Membr.Sci., 175, 2000, pp 181-196.

Koros, W.J.: "Polymeric membrane materials for solution-diffusion based permeation separations" Prog.Polym.Sci., 13, 1988, pp339-401.

Lee, A.L. et al.: Gas Sep. Purif., 9, 35, 1995

Li, B og Hägg,MB: "Polyvinylamine composite membrane with carrier effect for CO₂-separation" not yet published – in writing.

Mahajan, R. and Koros, W.J.: "Mixed matrix Gas Separation membranes" International Congress on Membranes, Toronto, Canada, 1999.

Matsumiya, N. et al.: "Effect of water vapour o CO₂ separation performance of membrane separator" P-4-1-7, ICOM 1996, Yokohama, Japan.

Menendez, I. og Fuertes, A.B.: "Aging of carbon membranes under different environments" Carbon 39, 2001, pp 733-740.

Mulder, M.: "Basic Principles of Membrane technology" 2nd ed., Chp.8, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1996.

Nakanishi, S. et al.: "Development of polyimide gas permeation membranes", CSCHE, Calary, Canada 1997.

Rautenbach, R. og Struck, A.: "Assesment of different membrane gas separation processes for separations with low driving force" ICOM 1996; Yokohama, Japan.

Singh, A. og Koros, W.J.: "Significance of entropic selectivity for advanced gas separation membranes" Ind.Eng.Chem.Res., 35, 1996, pp1231-1234.

Soffer, A. og Gilron, J.: "Process for the production of hollow carbon fibre" European Patent # 0 671 202 A2.

Touda T. et al. : "Development of hollow fibre membranes for CO₂ separation" Energy Convers. Mgmt., 38 Suppl., 1997, 11-117.

Way, J.D. og Noble, R.D.: "Facilitated transport" in W.S.W. Ho and K.K.Sirkar, eds., Membrane Handbook, Chapman & Hall, New york, 1992, pp 833-866.

Zolandz, R.R. og Fleming, G.K. in Membrane Handbook; Hoand Sirkar, eds., Chapman & Hall, London 1992, p 88.

Jernsmelteprosess

Kolbeinsen, L.: "Pre-project: Combining Technologies for Power Generation Featuring Low CO₂ Emission" NFR-søknad 2002 med vedlegg.

Kolbeinsen, L.: "Metallurgical conversion of Natural Gas". Prosjektforslag, 2002.

Kolbeinsen, L.: "Virkningsgrad for MCNG (Metallurgical Conversion of Natural Gas)". SINTEF-notat, 2000.

Kolbeinsen, L.: "Virkningsgrad for MCNG (Metallurgical Conversion of Natural Gas)". SINTEF-notat revidert, 2000.

Kolbeinsen, L.: "Prosesskonsepter for konvertering av naturgass- Kommentar vedrørende energibalanser. SINTEF-notat 2001.

Binding av karbon ved hjelp av alger

Valmot, O.R., "Eksos gir fôr", Teknisk Ukeblad, 149(2002), nr. 3, , 2002

Workshop om FoU innen "Renseteknologi for gasskraftverk", overheads, NFR, 15. jan 2002

Electric Swing Adsorption (ESA)

(Høytemperaturadsorpsjon av CO₂ med impregnerte adsorpsjonsmidler)

Burchell, T.D., Judkins, R.R., Rogers, M.R. og Williams, A.M.: "A novel process and material for the separation of carbon dioxide and hydrogen sulfide gas mixtures". CARBON 35 (1997) no. 9 p. 1279-1294 .

Burchell, T.D.: DOE-Proposal for CO₂ Capture Technology. Oak Ridge National Laboratory, 2000.

Burchell, T. and Judkins, R.: " A novel adsorbent carbon fiber composite molecular sieve gas separation media". Sixteenth Annual Int. Pittsburg Coal Conference 1999.

Judkins, R.R. and Burchell, T.D.: "Gas separation device based on electrical swing adsorption" US Patent no. 5 972 077, 1999.

Wilson, K.A., Burchell, T.D. and Judkins, R.R.: "Carbon fiber Composite molecular sieve electrically regenerable air filter media". US Patent 5 827 355, 1998.

Abrahamson, J.: "The surface energies of graphite". CARBON 11 (1973) p 337-363, 1973.

Yong, Z., Mata, V. and Rodrigues, A.E.: "Adsorption of carbon dioxide at high temperature – a review". Separation and Purification Technology 26 (2002) 195-205.

Binding av karbon ved hjelp av Olivin

J.Kohlmann, R.Zevenhoven, A.B.Mukherjee og T.Koljonen:"Mineral carbonation for long-term storage of CO₂ from flue gases". Final report for Finnish National Research , 2002.

PetroAdvisor: "Draft 22.mai 2002 Olivin/CO₂ prosjekt" (en forretningsplan for SilicaTech ANS, med prosess- markeds- og økonomiske vurderinger.).

Programme CLIMTECH (1999-2002). Report TKK-ENY-9, Helsinki University of Technology, June 2002.

Andre referanser

Herzog, J.H.: "CO₂ Capture, Reuse and Sequestration Technologies for Mitigating Global Climate Change". MIT Energy Laboratory, 1998.

"JIP" 1999: "Next Generation CO₂ Capture and Geologic Sequestration JIP". Preliminary draft document, 1999.

Los Alamos National Laboratory, 2000: Diverse websider på:
www.lanl.gov/energy/est/zeca/index.html

Forslag til langsiktig forskningsprogram i USA
U.S. Department of Energy, 1999: "Carbon Sequestration Research and Development."
www.ornl.gov/carbon_sequestration/

Oversikt med mye data
IEA Greenhouse Gas R&D Programme, rapport, "Carbon Dioxide Capture from Power Stations"
www.ieagreen.org.uk/sr2p.htm

VEDLEGG A Tilleggsinformasjon om gassturbin med integrert membranbasert separasjon av oksygen fra luft (AZEP)

Nærmere informasjon om simuleringene:

- En gitt luftmengde går gjennom kompressoren i alle casene. Brenselet (metan) tilføres i støkiometrisk forhold til den mengde oksygen som går gjennom membranen og inn i brennkammeret.
- For å oppnå ønsket temperatur i brennkammeret varierer to parametre:
 - molfraksjon av oksygen i luftstrømmen "REACTOR_AIR" som går gjennom membranen til brennkammeret
 - molfraksjon av strømmen "COOL_EXHAUST" som resirkuleres
- I tillegg til å oppnå ønsket temperatur i brennkammeret, er det tilstrebet å oppnå parallelle temperaturprofiler i varmeveksleren (som er modellert som en perfekt motstrøms veksler). Temperaturdifferansen "varm inn – kald ut" er satt til 50 grader.
- Følgende tabell viser hvilke parameterverdier som resulterte i ønsket brennkammertemperatur og parallelle temperaturprofiler:

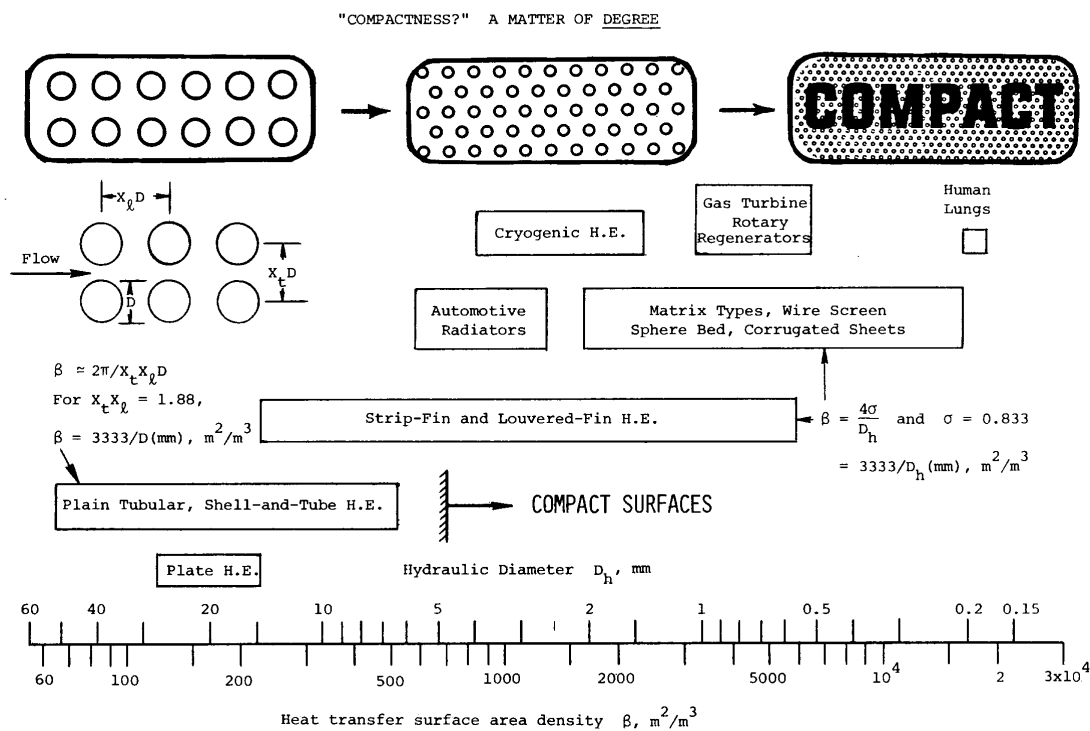
Temperatur, brennkammer	C	1400	1200
Fraksjon, resirkulasjon	-	0.825	0.865
Fraksjon, oksygen gj. membran	-	0.368	0.292

Volum varmeveksler:

Compactness is a measure of how much heat transfer surface that can be accommodated per unit heat exchanger volume. The compactness indicator β is for a two-fluid heat exchanger defined as

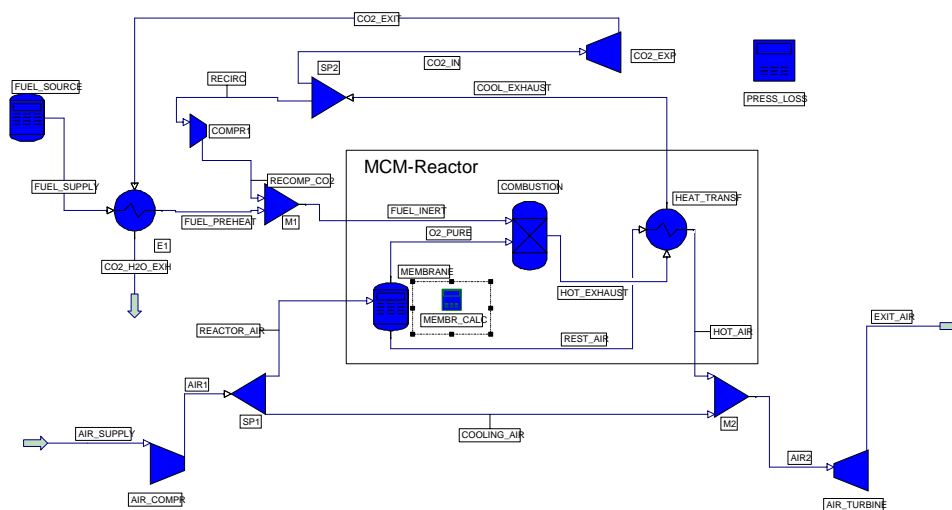
$$\beta = \frac{A_c + A_h}{V} \quad <\text{m}^2/\text{m}^3>$$

where A_c is the cold fluid side heat transfer surface, A_h is the hot fluid side heat transfer surface and V is the heat exchanger core volume. Thus, it is likely that for a given duty, a heat exchanger with a high β value will have a smaller core volume than a unit with small β value. Of course, differences in heat transfer coefficients and pressure drop coefficients may increase or reduce the actual difference in the heat exchanger volume for a given duty. Furthermore, it should be pointed out that classification according to compactness does not reflect costs, as it is widely experienced that the more compact surfaces often have a much higher cost per unit heat transfer surface than less compact units, whereas footprint and support structure costs are reduced with reduced volume/weight.



Figur A-0-1 Klassifisering av varmevekslere i henhold til kompakthet (Shah,1981)

Stream Name Stream Description		FUEL_SUPPLY	FUEL_PREHEAT	RECIRC	RECOMP_CO2	CO2_PURE	HOT_EXHAUST	COOL_EXHAUST	CO2_IN	CO2_EXIT
Phase		Vapor	Vapor	Vapor	Vapor	Vapor	Vapor	Vapor	Vapor	Vapor
Temperature	C	25.000	150.000	431.561	450.501	373.936	1199.331	431.561	431.561	178.122
Pressure	BAR	50.000	50.000	13.596	14.162	14.162	13.596	13.596	13.596	1.013
Flowrate	KG-MOL/SEC	0.602	0.602	11.623	11.623	1.205	13.430	13.437	1.814	1.814
Composition										
METHANE		1.000	1.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
O2		0.000	0.000	0.000	0.000	1.000	0.000	0.000	0.000	0.000
CO2		0.000	0.000	0.333	0.333	0.000	0.333	0.333	0.333	0.333
H2O		0.000	0.000	0.667	0.667	0.000	0.667	0.667	0.667	0.667
NITROGEN		0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000



Stream Name Stream Description		AIR_SUPPLY	AIR1	REACTOR_AIR	COOLING_AIR	REST_AIR	HOT_AIR	AIR2	EXIT_AIR
Phase		Vapor	Vapor	Vapor	Vapor	Vapor	Vapor	Vapor	Vapor
Temperature	C	15.000	373.922	373.922	373.922	373.936	1149.350	1070.875	509.502
Pressure	BAR	1.003	14.600	14.600	14.600	14.162	13.737	13.737	1.043
Flowrate	KG-MOL/SEC	22.100	22.100	19.890	2.210	18.685	18.685	20.895	20.895
Composition									
METHANE		0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
O2		0.207	0.207	0.207	0.207	0.156	0.156	0.162	0.162
CO2		0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
H2O		0.010	0.010	0.010	0.010	0.011	0.011	0.011	0.011
NITROGEN		0.783	0.783	0.783	0.783	0.833	0.833	0.828	0.828

Calculator Name	WORK	EFFICIENCY	HEAT_TRF
Calculator Description			
Result 1	392.1911	158.3272	480.9450
Result 2	17.9646	483.2130	58.2681
Result 3	237.9253	32.7655	8.2540
Result 4	9.2181	n/a	41270.0391
Result 5	n/a	n/a	8.2540

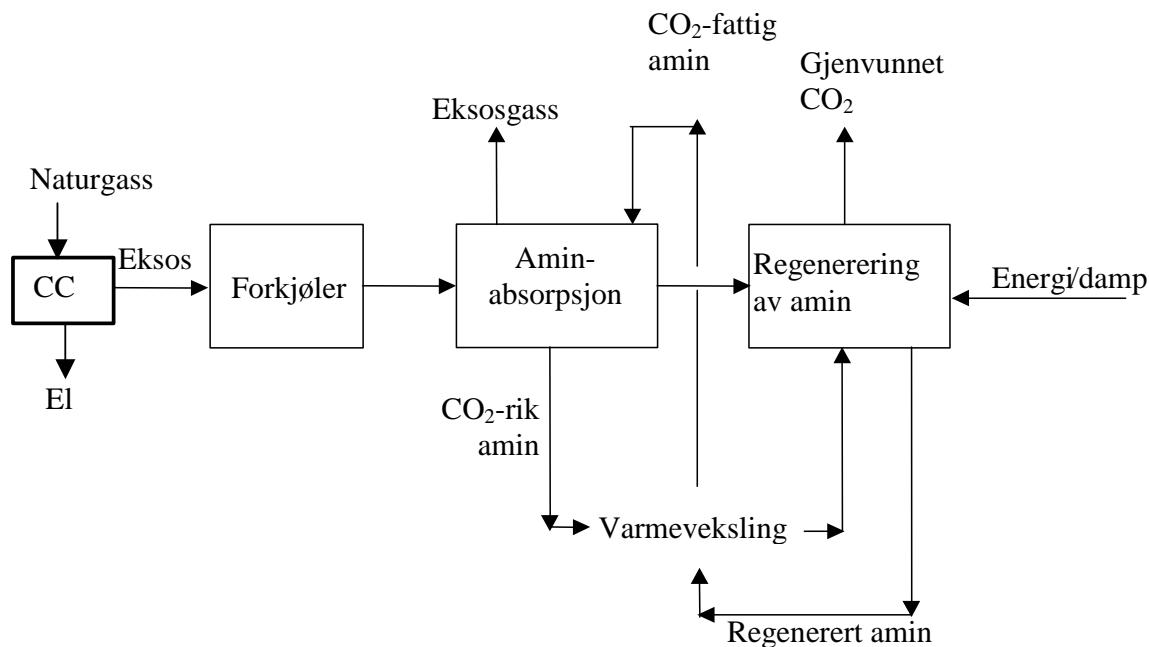
WORK	EFFICIENCY	HEAT_TRF
------	------------	----------

TEMP_DIFF

Calculator Name	TEMP_DIFF
Calculator Description	
Result 1	57.6256
Result 2	50.0000
Result 3	n/a
Result 4	n/a
Result 5	n/a

Figur A-0-2 Flytskjema for AZEP fra PRO/II, eksempel med 1200 °C utløpstemperatur fra brennkammer

VEDLEGG B Eksosgassrensing basert på absorpsjon - Utvidet beskrivelse



Figur B-1 Forenklet prosess-skjema for absorpsjonsprosess

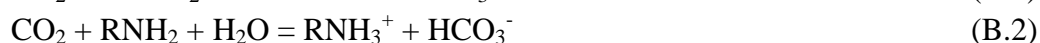
B-1 Beskrivelse av prosessen

Forkjøling

Rågassen må kjøles ned til normal driftstemperatur for aminvask som ligger på rundt 40-55 °C. Dette kan foregå ved direkte kjøling i pakket tårn slik at kjølingen skjer ved fordampning av vannet. Høyere driftstemperaturer enn 55 °C forekommer også, men er i utgangspunktet ikke ønskelig.

Absorpsjon

Reaksjonene som hovedsakelig skjer ved absorpsjon av CO₂ i vandig aminløsning er for et primært amin som f.eks. MEA:



Ligningene ovenfor beskriver henholdsvis:

1. dannelse av karbamat-ion (absorpsjon)
2. bikarbonatdannelse (absorpsjon)
3. spalting av karbamat-ion

For primære aminer og lave CO₂ trykk er reaksjon B.1 dominerende, men er ihht. reaksjonsligningen begrenset til 0.5 mol CO₂/ mol amin.

Absorpsjonskolonnen består av to deler: 1) hoveddelen som benyttes for absorpsjonen av CO₂, og 2) et vasketårn på toppen for fjerning av amin fra CO₂ renses eksos.

Selve tårnet er en kolonne fylt med pakning for å skape stor overflate for masseoverføring fra gass til væske. Lineær gasshastighet i tårnet kan ligge i området 2-3 m/s avhengig av tillatt trykkfall og type pakning, men i moderne pakninger som f.eks Sulzer Mellapak Plus kan man operere med opptil 5 m/s lineær gasshastighet ved atmosfæriske forhold. Tårnet vil bli høyt og selv med de mest effektive pakningstyper vil de to delene tilsammen komme opp i høyde på 20-30 m. I tillegg må kolonnen ha andre komponenter innvendig som krever ekstra høyde:

- sump i bunnen for væske
- inn-/utløpskanaler for gass
- væskefordelere
- støtter for pakning
- dråpefanger

For et anlegg på 400 MW (før CO₂ rensing) ligger gassmengden på ca. 2 500 000 Nm³/h. Nødvendig tverrsnitt i absorpsjonskolonnen vil da ligge på 140-320 m².

Desorpsjon

Ved desorpsjon reverseres reaksjon B.1 ovenfor og CO₂ frigis fra absorpsjonsløsningen. Dette skjer ved at løsningen oppvarmes til rundt 120 -125 °C.

På samme måte som for absorpsjonstårnet er denne kolonne fylt med pakning for å skape stor overflate for masseoverføring fra væske til damp. Spesifikk væskebelastning i tårnet kan ligge i området 20-50 m³/m²,h avhengig av ønsket kvalitet på regenerert væske (loading), pakningstype og -høyde. pakning. Også dette tårnet vil bli høyt og selv med de mest effektive pakningstyper vil det komme opp i høyde på rundt 20 m. I tillegg må kolonnen ha andre komponenter innvendig som krever ekstra høyde:

Tverrsnittet vil imidlertid bli langt lavere sammenlignet med kontaktoren. For et anlegg på 400 MW (før CO₂ rensing) ligger resirkulert væskemengde i området 2200-3000 m³/h. Nødvendig tverrsnitt i desorpsjonskolonnen vil derfor ligge på 50-150 m².

Varmevekslere

I anlegget trenger man 5 varmevekslere:

- Kryssvarmeveksler for amin i strippeanlegget
- Kjøler for lean amin til lagertank
- Kjøler for fødegass inn på kontaktoeren
- Kjøler for vannvask til kontaktoeren
- Kondensator for å ta ut vann fra CO₂ fra stripper

Av disse er kryssvarmeveksleren en viktigste da en effektivisering her vil kunne redusere energikostnadene.

Karbonfilter og partikkelfiltre (ikke vist på skissen ovenfor)

Det er vanlig å behandle en delstrøm på 10-20 % av totalstrømmen, men det er tilfeller hvor hele væskestrømmen behandles. Partikkelfilter på 5 µm benyttes foran karbonfilteret for å fjerne partikler og slam fra aminløsningen samt hindre tetting av porene i adsorbenten. Nedstrøms karbonfilteret benyttes partikkelfilter på 10 µm for å fjerne finstoff som rives løs fra karbonfilteret.

Typisk bed-høyde på karbonfilteret er 1.5-3 m med en væskebelastning på 5-25 m³/m²,h som avhenger bl. a. av partikkelstørrelsen. Levetiden for et karbonfilter er enten bestemt av trykkfallet over filteret eller av adsorpsjonsevnen. Regenerering kan skje med overhetet lavtryksdamp, med levetiden vil være kortere enn for en ny adsorbent.

Fjerning av biprodukter fra amin

Høytkokende nedbrytingsprodukter av aminer sammen med suspenderte komponenter, kan fjernes fra løsning ved destillasjon av en mindre sidestrøm. For MEA og DGA er det vanlig med ett trinns destillasjon (bare kokertrinnet) ved samme trykk som i reboileren, og benytte dampen direkte som strippedamp sammen med dampen fra reboileren. Derved unngår man kostnader til separat kondensator. For aminer med høyere kokepunkt som DEA og MDEA må prosessen drives ved vakuum for å unngå termisk degradering ved temperatur som tilsvarer atmosfæretrykk eller høyere trykk.

Hvor langt inndampingen (og dermed temperaturen) skal drives er viktig mht. dekomponeringen av amin og de andre (høytkokende) komponentene og samtidig unngå belegg på heteflater. Det er har vært vanlig å sette ca. 145 °C som øvre temperaturgrense. Økt gjenvinningen av amin kan oppnås ved å tilsette vann til kokeren. Vannbalansen i systemet vil ikke endres hvis aminkonsentrasjonen i dampen er samme som i resirkulerende væske.

Energibehov

Elektrisk energi

Elektrisk energi brukes hovedsakelig til drift av vifte for gasstransport og pumper. Typisk vil 2-4% av det totale energibehovet være elektrisk energi. På grunn av høyere pris på elektrisitet utgjør dette imidlertid kanskje 10% av energikostnadene.

Varmebehov

Varmebehovet går til å dekke følgende deler:

1. Etteroppvarming av den resirkulerende væske for å dekke temperaturdifferansen i kryssvarmeveksleren. Denne energidelen er gitt av varmevekslerens design og areal samt syklisk (netto) CO₂ opptak. Her er det viktig å optimalisere mhp. vekslerareal, syklisk kapasitet og investeringskostnader.
2. Generering av strippedamp til fortynning og transport av CO₂ ut av desorberanlegget. Denne andelen avhenger av krav til nødvendig kvalitet på regenerert løsning (CO₂ innholdet). Spesifikk mengde strippedamp (kg damp/kg CO₂) i en motstrømsprosess er lavest ved likevekt mellom CO₂ i inngående væske og utgående damp.
3. Energi for spalting av kjemisk bundet CO₂(aq). Denne avhenger av aminets reaktivitet mhp. CO₂. Kjemisk bundet energi er høyest for primære aminer og lavest for tertiære aminer. For MEA ligger absorpsjonsvarmen i området 80 kJ/mol CO₂ absorbert ved loading i område 0.15-0.45 mol CO₂/mol MEA. For tertiære aminer er absorpsjonsvarmen i området 55-65 kJ/mol CO₂ absorbert ved loading i område 0-0.5 mol CO₂/mol MDEA

B-2 Vurdering av egenskaper ved prosessen

• **Virkningsgrad:**

En studie utført av Bolland et al. 2000 viser at virkningsgraden reduseres med 8-9 %-poeng med aminvask i forhold til referanseanlegget hvor virkningsgraden ble beregnet til 58%.

Et studie utført av IEA (IEA Greenhouse Gas Programme 1992) viser at virkningsgraden reduseres med 10 %-poeng med aminvask. Reduksjonen i den angitte virkningsgraden er basert på at referansekraftverket hadde 52 % virkningsgrad, og hvor denne ble beregnet til 42% etter 85 % CO₂ rensing.

Benyttes data fra studentarbeide (J. Rynning Øyen et al. 2002), viser beregningene at virkningsgraden uten varmeintegrasjon reduseres med 11%-poeng når virkningsgraden for referanseanlegget ligger på 58%. Reduksjon i virkningsgrad er hovedsakelig knyttet til varmebehovet til regenereringen og bare i mindre grad til drift av pumper og vifter (2-3% elektrisk energi i forhold til totalt energibehovet).

Tap i virkningsgrad vil avhenge av valg av aminer og design av anlegg. Denne kan økes ved å kjøre prosessen nærmere likevekt i absorpsjon- og desorpsjonsanleggene. Dette vil redusere væskemengen som resirkuleres og dermed energi til etteroppvarmingen. Behov for etteroppvarming kan reduseres ved bruk av større varmevekslere slik at temperaturen på den CO₂-rike løsningen til desorpsjonsanlegget økes. Derimot er kjemisk bindingsvarme gitt for en gitt type amin. Varmeintegrasjon med kraftanlegget vil også kunne spare betydelig energi.

- **Miljø:**

Utslipp av CO₂ er antatt redusert med 85 % i forhold til referanseanlegget. En viss reduksjon av NO_x utslippet kan forventes, men dette er vanskelig å kvantifisere. Siden anlegget benytter kjemikalier i vaskeprosessen, vil det bli et visst utslipp av aminer til luft. Nedbryting av amin i prosessen skaper et avfall, se nedenfor.

- **Teknologiens modenhet:**

- + Absorpsjon/desorpsjon med aminer er kjent teknologi; både fra produksjon av CO₂ til industrielle formål, rensing av naturgass og innfangning av CO₂ fra syntesegass. Det ble bygd et slik renseanlegg på et gasskraftverk i Lubbock, Texas i 1980.
- + Kraftverket påvirkes i mindre grad av aminvaskeanlegget. Standardanlegg kan benyttes. Beste tilgjengelige gassturbinteknologi kan til enhver tid benyttes.
- + Ved bruk av bypass-skorstein kan kraftverket kjøre uavhengig av driftsstans i aminvaskeanlegget.
- + Gir høy virkningsgrad sammenlignet med andre teknologier som kan realiseres teknisk på kort sikt.
- + Aminvasking kan medføre at andeler av NO_x vaskes ut av eksosen sammen CO₂. NO₂ er surere enn CO₂ og den derfor vil binde seg til aminer. Dette kan innebære at NO_x-rensing (som SCONOX) er overflødig. Det finnes lite informasjon om dette i litteraturen (Barchas og Davis 1992; Allam og Spilsbury 1992). Dette kan innebære et fortrinn for aminvasking hvis utslippskrav på NO_x er meget strenge (dvs. nedstrømsstak er nødvendig). Et mulig problem kan være økt biproduktdannelse sammenlignet med NO_x-fri avgass.
- + Anlegg for innfangning av CO₂ kan etterinstalleres (i tid). Fordelaktige forberedelser er å tilrettelegge tomt for CO₂-innfangingsanlegget, lage avtapningssystem for damp på dampturbinen, benytte liggende avgasskjel for å kunne lettere lede eksos inn i absorpsjonstårnet.
- + I et internasjonalt F&U-perspektiv, så har denne teknologien størst fokus. Det finnes to noe større forsøksanlegg i Japan (Kansai Electric Power Company sammen med Mitsubishi HI) og vi har i Norge et stort forsøksanlegg på Kårstø gassterminal og et mindre anlegg på NTNU i Trondheim. Planer for et større

forsøksanlegg i Canada er på gang. I tillegg finnes noen mindre forsøksanlegg i forskjellige laboratorier rundt omkring, f.eks. hos TNO i Nederland.

- Absorpsjonsanlegget blir meget stort (ca. 140-320 m² strømningsareal i kolonne for et 400 MW anlegg).
- Prosessen gir utslipp av NO_x (samme nivå eller noe lavere enn konvensjonell gasskraftteknologi) og noe CO₂ (rensegrad kan typisk være 83-86%)
- Noe tap av løsningsmiddel i eksosgassen som går ut skorstein
- Noe tap av løsningsmiddel i produsert CO₂
- Skumming og korrosjon (inhibitorer må tilsettes)
- Oksidasjon og termisk nedbrytning av amin i desorpsjonsprosessen. Dette innebærer et avfall som må håndteres (brennbart). Mengden avfall hersker det stor usikkerhet om. Avfallet består hovedsakelig av (i vektprosent) 10% amin, 0.02% ammoniakk, 8% salter, 15% organisk karbon og balanse (ca. 2/3) med vann. pH-verdien på avfallet er ca. 10-11. For et 400 MW anlegg er det sannsynlig med ca. 90-1500 tonn/år herav 30-500 tonn/år med amin, salter og organisk karbon (kilder: Fluor Daniel, ABB Lummus og Mitsubishi HI).
- Teknologien med aminvasking har ikke utviklet seg vesentlig de siste 10 år. Kværner har dog gjort fremskritt med sin membranteknologi, og Mitsubishi har kommet med forbedrede aminløsninger.

Leverandører av denne teknologien kan være Fluor Daniel (USA) og ABB Lummus (USA) og Mitsubishi Heavy Industries (Japan). Kværner har en mulig nisje med sin membranteknologi, hvor PTFE-membraner kan benyttes i absorpsjonprosessen.

- **Overføringsverdi av teknologi:**

- + Teknologien har overføringsverdi til kullkraftverk hvis CO₂ skal fjernes på eksisterende anlegg.

B-3 Forbedringer og forbedringspotensiale

- **Anlegg**

I et konvensjonelt MEA-basert absorpsjonsanlegg vil ca 50 - 70% av de årlige kostnader være knyttet til kapitalkostnader. Redusert anleggskostnad vil derfor utgjøre en betydelig gevinst i hele kostnadsbildet. Av anleggskostnadene utgjør de to tårnene ca. 50%, og av dette igjen er 80% relatert til absorpsjons-tårnet.

Tårnkostnad

Absorpsjonstårn for aminprosesser bygges i dag i hovedsak i karbonstål. Dette har en del fordeler som enkel tilgang til pakningen innvendig og muligheter for modifikasjoner, men deler av anleggene er utsatt for korrosjon. Det ligger et potensiale i å bygge tårnene i andre materialer, som f.eks. betong. Spesielt når tårnene får store diametre vil dette kunne være fordelaktig.

Integrert anlegg 1

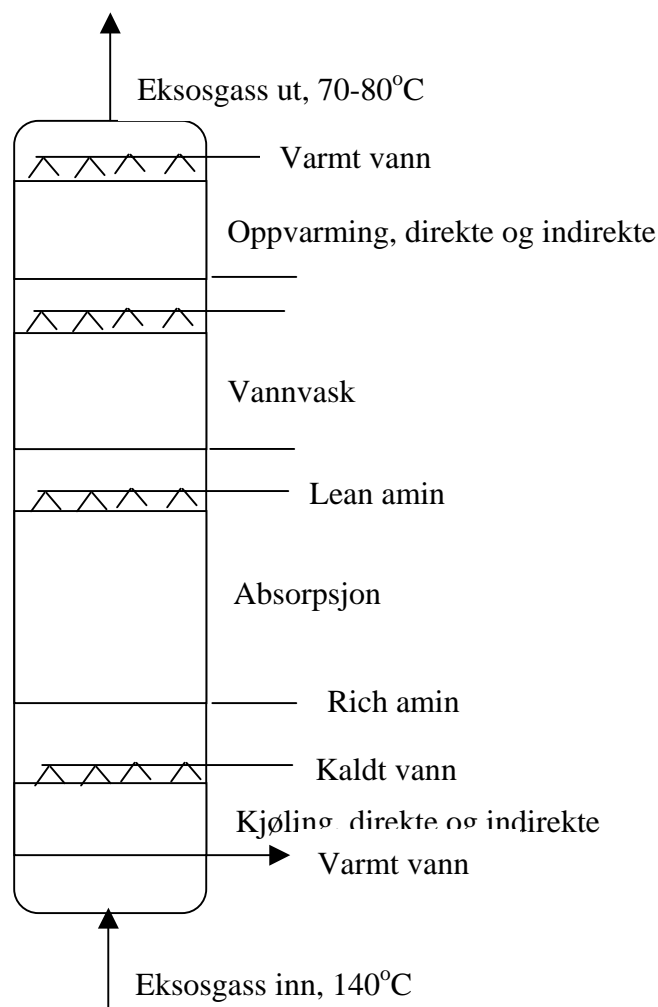
En videreføring av ideen om tårn i betong vil være å bygge kjøleenhet, absorber og vannvask, samt en "reheater" sammen i et betongtårn. F.eks kan man tenke seg tårn som ligner på kjøletårene brukt i atomkraftanlegg hvor gassen er drevet av naturlig konveksjon. Det kan også tenkes gjort i eksisterende skorsteiner ved kraftanleggene. Lineære gasshastigheter i piper kan være høye; 10-25 m/s, og hvis man plasserer en overrislet pakning direkte inn her vil man sannsynligvis få høy medrivning og derved redusert pakningseffektivitet. Imidlertid vil man vanligvis ha mye høyde å gå på slik at dette kan tas igjen ved en høyere pakning. Det samme vil gjelde vannvaskeseksjonen som vil få dråper av amin transportert. Dette må kompenseres med en noe lengre seksjon. Hvis innholdet av amin i vannet på toppen av vannvaskeseksjonen er lavt nok vil man kunne tenke seg å la dette bli med gassen ut. Ellers må man ha en demister installert. Etter vannvasken må gassen varmes igjen for å skape nok oppdrift for den naturlige konveksjonen, eller for å redusere trykktapet. Dette vil spare dukting for et separat aminvaskeanlegg og tårnkostnader. Fleksibiliteten med bypass ved feil i aminanlegget blir imidlertid borte. Desorberen må plasseres utenom skorsteinen på konvensjonelt vis.

Opplegget er grovt skissert i Figur B-2. utfordringer vil være å få energibalansene og vannbalansene til å gå sammen uten for mye ekstern varmeveksling

Integrert anlegg 2

En forbedring av det første forslaget til et integrert anlegg vil kunne være å erstatte alle kontaktenhetene med membranheter. Her vil problemet med medrivning ikke eksistere idet det ikke er fri væskeoverflater som kan rives opp. Man slipper også problemene med oppsamling av væske mellom de ulike seksjonene og derved problemer med mulig kontaminering av amin ned i kjøleseksjonen. Membranheterene har også mulighet for drift ved høyere gasshastigheter enn konvensjonelle pakninger. En siste kanskje spesielt viktig fordel med membranheterene er at man kan spille på porøse og coatede membraner og derved enkelt få direkte eller indirekte gass-væske kontakt etter eget ønske og meget komprimert. I ikke-retrofit utgave vil anleggene kunne skreddersys bedre idet kjøle og absorpsjonsdelen kan lages i det tverrsnitt og den form man ønsker og så kan

skorsteinen plasseres oppå. Eksempel på slikt anlegg finnes for absorpsjon av SO_2 ved aluminiumsverk.



Figur B-2 Integrert prosess

- **Energisparing**

Det store forbruket av energi finner sted i desorberenheten. Alle de tre varmeslukene nevnt tidligere, reaksjonsvarme, sluttoppvarming til strippetemperatur og varme til ekstra strippedamp, tilføres i stripperen. Varmen som tap føres ut av prosessen i lean amin kjøler, resirkulasjonskjøler for vannvask og i kondensatoren for vann fra CO_2 fra stripper. Spesielt går mye varme tapt i kondensatoren, dvs ca 50% av reboiler duty.

Varmetapet i kryssvarmeveksleren kan som nevnt reduseres ved å effektivisere denne, og ved å lage den større. En optimalisering av denne har ikke vært et stort poeng ved

eksisterende anlegg og vil være et potensial for energisparing, og muligens også for en total kostnadsreduksjon.

En reduksjon i energiforbruket ved avspaltingen av CO_2 kan fås hvis man finner en absorbent som har en lavere reaksjonsvarme. Her kommer blandede amins-systemer inn. Man kan tenke seg å ha et amin med lav reaksjonsvarme som sørger for bulkinnfangingen av CO_2 . Ofte vil de svakere aminene også ha en ulempe ved at de tar opp CO_2 langsomt. De trenger derfor en promotor eller akselerator som tar opp raskt og kan omsette CO_2 videre til det langsomme aminet. De virker også slik at de gjør blandinger i stand til å ta opp CO_2 ved de lave partialtrykk det er snakk om for eksosgassrensing, spesielt for forbrenning av naturgass. Ved høye ladningsgrader vil ofte disse komponentene miste mye av sin virkning fordi de er helt oppbrukt. Da kommer en annen viktig egenskap inn, nemlig hvordan likevektene for de ulike komponentene påvirkes av temperaturen. Hvis man kan finne en promotor som er svært sterk ved lave temperaturer, eller ved absorber-temperaturen, men som ved ca. $90\text{--}100^\circ\text{C}$ har dårligere likevekter enn hovedaminet, så vil man oppnå at strippingen, eller omskiftingen av det høyenergetiske aminet vil kunne skje i kryssvarmeveksleren. Altså vil løsningen idet den ankommer desorberen ha CO_2 som i all hovedsak er bundet til det lavenergetiske aminet. Varmeforbruket kan dermed reduseres og tilsvare absorpsjon med det lavenergetiske aminet. Dette gjør på et vis kryssvarmeveksleren mer effektiv selv om den arbeider ved samme temperaturtilnærming.

Det siste sluket er forbruket av strippedamp. Dette forbruket henger sammen med den ladningsgrad man kan oppnå på aminet i absorber sammenlignet med den stripegrad man kan oppnå i desorberen, altså med avstanden mellom likevektskurvene ved absorber og strippetemperatur. Det er dette som gir Mitsubishi's KS1-3 sine fordeler, ikke at de har lavere reaksjonsvarmer. Større avstand mellom likevektskurvene vil gi høyere syklisk kapasitet og høyere damptrykk av CO_2 i stripperen. damptrykket av vann trenger derfor ikke være så høyt, man får dermed et høyere CO_2 /vannforhold i stripperens gassfase, og faktisk også muligheten til å redusere kokertemperaturen noe. Det siste kan redusere degraderingsraten av aminet.

VEDLEGG C Membranteknologi

C-1 Innledning

For separasjon av gasser med membraner vil, i tillegg til typer komponenter, prosessbetingelser (trykk, temperatur, sammensetning, krav til renhetsgrad) være utgangspunkt for materialvalget. Der må være et meget tett samspill mellom forståelse av gassenes fysiske egenskaper og membranmaterialets egenskaper og kjemiske struktur for at separasjonen skal bli optimal. Likeledes vil der alltid være en mulighet for optimalisering av en separasjon gjennom prosessdesign (resirkulering av strømmer, endring av strømningsmønstre gjennom moduldesign etc.)

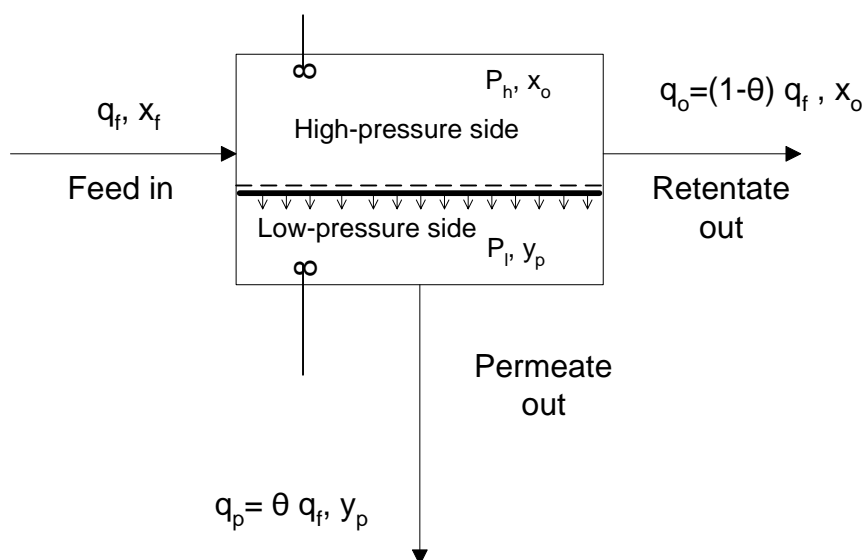
De grunnleggende likninger for separasjonen er følgende (notasjoner gitt bak kapitlet)

$$J_i = \frac{P_i}{l}(p_{0,i} - p_{1,i}) = \frac{P_i}{l} \Delta p_i \quad (\text{utledet fra Fick's 1.lov}) \quad (1)$$

eller uttrykk med mer målbare størrelser ved en permeasjon (se Figur C-1):

$$J_i = \frac{q_i}{A_m} = \frac{q_p y_{p,i}}{A_m} = \left(\frac{P_i}{l} \right) (p_h x_{0,i} - p_l y_{p,i}) \quad (2)$$

Ut fra ligningene ser man klart at for å opprettholde en høy fluks for den permeerende komponent ($J_i = \text{m}^3(\text{STP})/\text{m}^2\text{h}$) uten at membranarealet (A_m) blir for stort, så bør ikke membranen være for tykk (l), permeabilitetskoeffisienten (P_i) må være høy, og den drivende kraft, partialtrykkdifferensen for komponenten (Δp_i), optimal. Dette forklarer hvorfor det iblant er gunstig å benytte “sweep gas” på permeatsiden ($y_{p,i}$ blir lav).



Figur C-1: Illustrasjon av permeasjon ved antatt ideell blanding (Geankoplis, 1993)

Høy fluks (eller permeabilitet) må alltid vurderes sammen med den selektivitet gassen har i forhold den/de komponenter gassen skal separeres fra (her CO_2 ifht. CH_4 , N_2 , O_2 , NO_x , etc..). Krav til renhet (f.eks. på permeert CO_2 for injisering eller tillatt mengde CO_2 i gjenværende retentatstrøm til utslipp) blir vesentlig for materialvalg og prosessløsning. Selektivitet for gasskomponentene uttrykkes som vist i likningene 3) og 4)

$$\alpha = P_i / P_j \quad \text{selektivitet uttrykt for de rene gasser (3)}$$

$$\alpha_{mix} = \frac{y_{p,i} / y_{p,j}}{x_{0,i} / x_{0,j}} \quad \text{selektivitet for gassblandinger (4)}$$

Gasser i blanding vil påvirke hverandres permeasjon, vanligvis slik at selektiviteten går ned i forhold til målinger basert på rene gasser. Dette kan imidlertid unngås dersom man kjenner, eller kan kartlegge, hvordan transportprosessen endres med prosessbetingelsene (temperatur og trykk) for de enkelte komponenter som skal separeres og materialets egenskaper – heri ligger nettopp de store mulighetene for å skreddersy membranmaterialer for en gitt gassblanding – som for eksempel innfangning av CO_2 fra eksos.

Permeabiliteten, P , uttrykt ved likning 5, er i prinsippet en konstant (ved (STP) for permeasjon av en gitt gass gjennom et gitt materiale – denne verdien kan ofte finnes i tabeller for kjente materialer. Som det fremgår av likningen er permeabiliteten et produkt av to variable; en diffusjonskoeffisient (D_i) og en løselighetsfaktor (S_i).

Siden membranmaterialer er være svært forskjellige, vil spesielt løselighetsfaktoren være av overordnet eller underordnet betydning for en ikke-ideell gass (som CO₂)

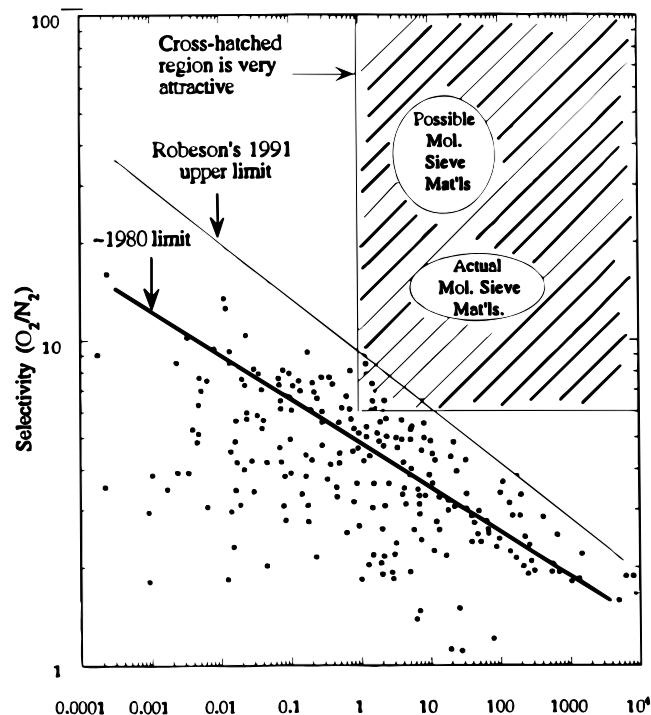
$$P = D \cdot S \quad (5)$$

Analysen av hvilken transportprosess som vil være den dominerende for en gitt separasjon, er nitid og vanskelig, men vil kunne forklare hvordan et membranmateriale kan optimaliseres (skreddersys). Figur 2 (det såkalte "Robson-plott" – revidert i 1996 av Koros) viser hvordan utviklingen av membranmaterialer har gått de siste 20 årene, her illustrert ved selektiviteten av O₂ / N₂ s.f.a. O₂'s permeabilitet. (Høy fluks kombinert med høy selektivitet, er hva man alltid tilstreber i membranseparasjon.). Dette plottet gir også en indikasjon på hvor man har forventninger til at utviklingen går videre. Status pr. idag (2002) er at i det skraverte område ligger der en meget spennende og lovende utvikling av 1) (mikro)porøse membraner (uorganiske-, karbon-, glass-, og overflatemodifiserte uorganiske materialer), og 2) "tette" polymere materialer med bærere ("fixed-site-carriers"), 3) metaller og 4) såkalte "mixed-matrix" materialer. Ikke alle de nevnte materialtyper er like egnet for CO₂-separasjon – dette diskuteres nærmere under.

C-2 Transportmekanismer og variable av betydning for separasjonen

Ved CO₂-separasjon (hovedsaklig fra CH₄ og N₂), vil følgende transportmekanismer kunne være gjeldende for separasjonen:

1. Løselighetsdiffusjonmekanisme (tette polymere)
2. Løselighetsdiffusjon kombinert med selektive bærere (FSC og SLM)
3. Molekylsiling (basert på molekylstørrelse; både diameter, form og energitilstand)
4. Selektiv overflate adsorpsjon, SSF (mikroporøse materialer)
5. Knudsen diffusjon (basert på molekylvekt; ref. standard likning for Knudsen diff.)

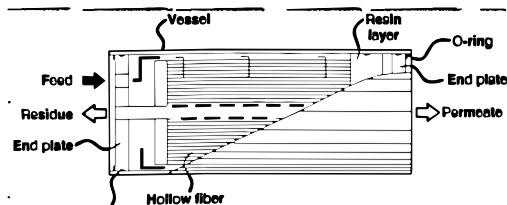


Figur C-2 : “Trade-off” kurve for oksygen permeabilitet vs. O_2/N_2 selektivitet (Singh et al., 1996)

Når så et egnet materiale er valgt ut fra fluks og selektivitet, vil de videre viktige vurderinger være prosessbetingelsene og modulutforming. Dette kan f.eks. være:

- Betingelser separasjonen prosessbetingelser som er økonomisk akseptable (høyt trykk på fødesiden, vakuum på permeatside, eller sweep gass)?
- Hva kreves av permeasjonsarealer og hvordan er membran-modulutforming? (Polymere materialer, glass og karbon kan fremstilles som fibre eller spiral-rullet med høy pakketetthet (m^3/m^2). Uorganiske (keramer og metaller) som rør eller plater med relativt lav pakketetthet. Se Figur C-3)
- Kan prosessen optimaliseres ved resirkulasjon eller kaskadeløsninger? (se Figur C-4)
- Hvor lang er levetiden på materialene? (Degraderes de lett, kan de renses / regenereres? Polymere materialer degraderes (aldres) vanligvis hurtigere enn uorganiske, men er til gjengjeld billigere å erstatte.)
- Vil materialet tåle de temperaturer og trykk som prosessen krever over tid? (Polymere membranmaterialer tåler generelt lavere temperaturer enn uorganiske materialer – unntak er fluoropolymere, men disse brukes ikke som “tette” gassmembraner.
- Til slutt: Vil en kombinert løsning med membranteknologi og tradisjonell teknologi være et aktuelt alternativ? (Det benyttes ved flere installasjoner.)

Ovenstående er alle vesentlig spørsmål som står i fokus når en membranløsning for gasseparasjon skal vurderes. Selve separasjonen krever altså en vurdering av bådmaterialene og gassblandings kjemiske–fysikalske egenskaper, mens de øvrige spørsmål greitt kan besvares ved hjelp av simuleringer (krever spesialprogram).



Membrane med hulfibre; høyt trykk føding på skall-siden

Design: kryss-strøm

fødegass trenger forbehandling

god fordeling av fødestrøm

benyttes av Medal, Cynara, andre

Typiske applikasjoner:

Typiske applikasjoner:

H₂ gjenvinning ved raffinerier

CO₂-fjerning fra naturgass

Modul med hulfibre; lavt trykk føding i hulfibrene

Design: motstrøm

fouling ikke problem

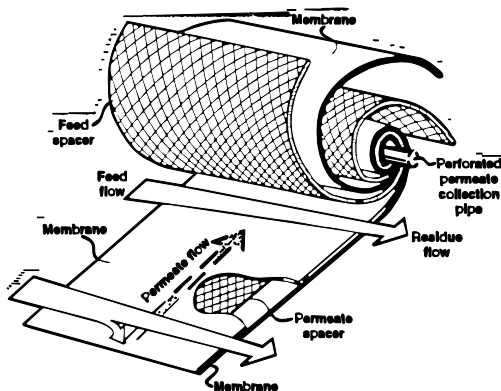
benyttes av Medal, Air

Products, m.f.

Typiske applikasjoner:

N₂ fra luft

tørking av gass



Spiral-rullet modul

Design: kryss-strøm fouling

ikke problem

benyttes for mange typer polymere

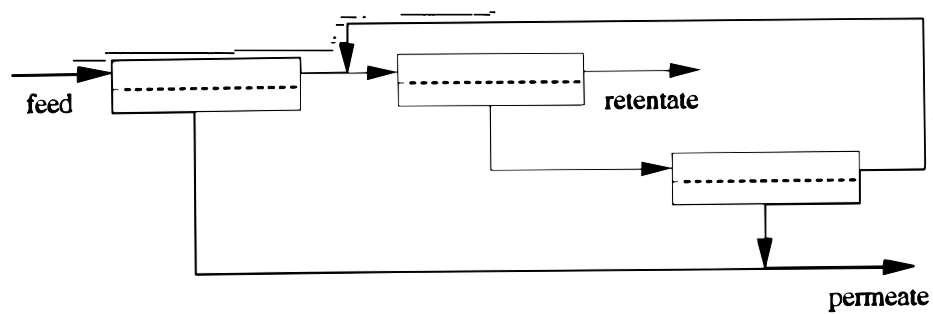
benyttes av Separex, MTR

Typiske applikasjoner:

CO₂ fjerning fra naturgass

damp-gass separasjon

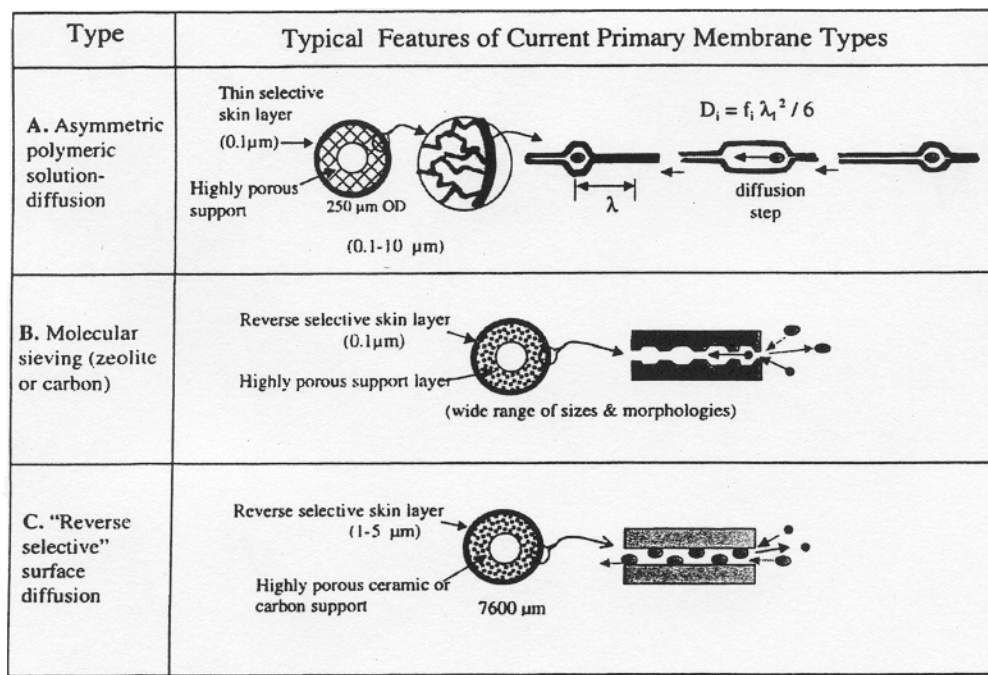
Figur C-3: Prinsipielt forskjellige membran moduler for gass separasjon (Baker, 2002).



Figur C-4: Typisk prosessdesign for fjerning av CO₂ fra CH₄ (naturgass)
(Mulder, 1996)

C-3 Status og muligheter ved membranseparasjon for CO₂-innfangning

Membrantypene som presenteres i dette avsnittet er inndelt etter måten separasjonen finner sted. Tre av mekanismene nevnt foran er illustrert i Figur C-5, og nærmere beskrevet under. Fokus for de nevnte materialer er separasjon av CO₂ fra CH₄ og N₂.



Figur C-5: Illustrasjon av separasjonsmekanismer for gass (Koros & Mahajan, 2000).

A Tette polymere membraner

For de polymere tette membraner er separasjonen basert på løselighets-diffusjonsmekanismen illustrert ved likning (5). Dette har til nå vært de vanligste typer membraner, og materialene som dominerer er polyimider (PI), polysulfoner (PS), cellulose acetat (CA) og derivater av disse. De er lette å fremstille, er relativt rimelige, og kommersielt tilgjengelige i forskjellige varianter.

Selektiviteten mellom CO₂/CH₄ ligger typisk i området 20-50, noe lavere for CO₂/N₂ (Nakanishi et al., 1997; Koros, 1988). CA har den høyeste selektivitet, men kan kun operere ved lavere temperaturer (<50°C). Membranene er stabile og driftsikre, og der er flere installasjoner rundt i verden hvor denne membranen benyttes for CO₂-innfangning - spesielt nevnes to relativt store installasjoner i Texas som har vært i drift siden 1984 (Zolandz & Fleming, 1992; Lee et al., 1995) og verdens største anlegg som står i Kadanwari i Pakistan (Drioli) - dette anlegget håndterer 180 MMMSCFD ved 90 bar fødetrykk. For store gassmengder anses imidlertid selektiviteten på de kommersielt tilgjengelige materialer å være for lav.

Rautenbach og Struck (Rautenbach & Struck, 1996) har diskutert hvor grenseverdiene for de drivende krefter vil måtte ligge for at membran-prosessen skal være økonomisk forsvarlig: *Eksempelvis*: Om CO₂ skal separeres fra N₂ (føde 10% CO₂, 90% N₂), kreves et trykkforhold på 100 for selektivitet lik 30, for selektivitet lik 100 så kan trykkforholdet reduseres til 10. (Bhide & Stern; 1993) har tilsvarende sett på alternative modulkonfigurasjoner (jmf. fig. 4) for å optimaliserer membranrenseprosessen s.f.a. molfraksjon CO₂ i føden.

CO₂ vil kunne svelle polymeren og således reduseres selektivitet mens fluks øker. Ved kontrollert kryssbinding av polymeren kan svelling hindres, og selektivitet opprettholdes. Om vanddamp er tilstede i føden vil denne permeere raskere enn CO₂, og vil således kunne fortynne permeatet slik at de drivende krefter øker – strømningsmønsteret blir viktig for effekten (Matsumiya et al., 1996).

B Polymere med aktive bærere (FSC- og SLM-membraner)

(“fixed-site-carriers” og “supported liquid membranes”)

Polymere med aktive bærere er ikke kommersielt tilgjengelige idag, men der foregår en utstrakt forskning på disse lovende materialene. Prinsippet for denne “facilitated transport” er at der i tillegg til løselighet-diffusjons-mekanismen vil være en reversibel komplekseringsreaksjon. For innfangning av CO₂ kan der således være en “fixed-site” reaktiv amingruppe på polymeren, eller en aminløsning i væske-membranen. Problemet har hittil vært stabiliteten til disse membranene. FSC-membranene er basert på at membranen må holdes i svellet tilstand (eg. intet problem om gassen er fuktig, mens for SLM er faren for direkte fysisk degradering størst. Fordelen med membranene er at de er svært selektive ($\alpha \rightarrow \infty$ for CO₂ / CH₄ er målt (Li & Hagg) og man skal potensielt kunne måle høye permeabiliteter ved lave drivende krefter (Way & Noble, 1992; Cussler, 1994). Vurderingen er at disse membranene er svært lovende for fremtidige applikasjoner der CO₂ rik gass skal renses.

C Molekylsiling – karbonmembraner

Karbonmembraner kan fremstilles som fibre eller i flak (da på bærestruktur).

Membranene fremstilles ved pyrolyse etter to prinsipielt forskjellige metoder:

a) Soffer og Gilron (Soffer & Gilron) har patent på metoden hvor cellulosefibre pyrolyseres så der dannes relativt store porer, deretter overflatebehandles fibre til ønsket porestørrelse for separasjon av gitte gasskomponenter ved molekylsiling (MS). Porestørrelsen ved MS ligger vanligvis i området (3 – 5) Å. (L-J diameter (Å) : $D_{CO_2} = 3.94$, $D_{N_2} = 3.80$, $D_{CH_4} = 3.76$.) Både form og størrelse, samt molekylenes energetiske tilstand er av interesse for separasjon ved molekylsiling.

Den “entropiske selektivitet” blir avgjørende for separasjonen (Singh & Koros, 1996) jmf. Figur C-2.

Disse membranene var inntil nylig kommersielt tilgjengelige, for utvalgte applikasjoner fra Carbon Membranes Ltd., Israel (bl.a. for gjenvinning av SF₆), men firmaet har for tiden ingen produksjon pga. den ustabile situasjonen i Midt-Østen. Firmaet har i flere år levert membraner til vår forskning i Norge hvor de bl.a. testes for HC-separasjon og CO₂-fjerning fra gasstrømmer.

b) En alternativ metode er beskrevet av Koros og Geiszler (Geiszler & Koros, 1996) hvor den endelige porestørrelsen styres av pyrolysebetingelsene. Dette er en metode som er noe mer komplisert å styre, men karbonmembranene fremstilt slik har fremragende egenskaper (selektivitet CO₂/CH₄ målt til ~75).

Ube (Japan) har karbonmembraner under utvikling etter samme pyrolysemetode. Hovedutfordringen for kommersialiseringen har vært montering av membranfibrene i moduler som er tette. Karbonmembrane kan benyttes ved høye temperaturer (opptil 400-500°C dersom modulene kan lages tette), har høy permeabilitet samt selektivitet for permeerende komponent (her CO₂ i forhold til N₂ og CH₄). Et hovedproblem med karbonmembranene er at de tåler ikke høyt fuktighetsinnhold i gasstrømmen (<50% rel.fuktighet) (Jones & Koros, 1995) og at det er nødvendig med regenerering med jevne mellomrom da fluksen vil gå noe ned over tid. Der er forskjellige metoder for regenerering (Jones & Koros, 1994; Menendez & Fuertes, 2001). Som fibre kan de pakkes tett (stor m²/m³ modulvolum), og vil egne seg for håndtering av større gassvolumer gitt god holdbarhet og stabilitet

D Separasjon med selektiv overflateadsorpsjon – (mikro)porøse membraner

Karbonmembraner, glassmembraner og uorganiske membraner (zeolitter) vil kunne separere gasser etter en mekanisme for selektiv overflateadsorpsjon (SSF).

Porestørrelsen ligger da vanligvis i områder $5\text{Å} < d_p < 12\text{Å}$. Det vil i dette tilfellet være de største molekylerne, de som kondenserer lettest og er ikke-ideelle, som permerer (adsorberer til overflaten og “vandrer gjennom) mens de mindre, mer ideelle molekyler stenges ute. Dvs. at CO₂ vil permeere, mens N₂ og tildels CH₄ holdes tilbake. Ved en riktig skreddersydd porestørrelse, vil svært høye permeabiliteter og selektiviteter kunne oppnås. Disse membranene kan være sårbare for poreplugging dersom porene ikke er riktige for gassblandingen. Igjen understrekes viktigheten av å vurdere gasskomponentene i forhold til materialer og porestørrelser for å optimalisere separasjonen. Membraner av denne type er ennå ikke kommersielt tilgjengelige, men et anlegg i pilotskala er testet ut for H₂-anrikning fra en HC-strøm (Anand et al., 1997).

E “Blandede” membranmaterialer

Der er en spennende utvikling at nye membraner hvor kjente materialer kombineres og derigjennom frembringer nye og lovende materialer. To eksempler på dette er hhv 1) Cardo-polymere som utvikles innen RITE-programmet (NEDO-Japan) (Hirayama et al., 1995; Touda et al., 1997). Dette kan være polyimider med en spesiell

ringstruktur lagt inn i polymer kjeden som gjør den svært åpen og således separasjonsegenskaper som en SSF-membran.

2) Uviklingen av “Mixed matrix membranes” er muligens noe av det mest spennende som skjer for tiden innen membraner - oppsiktsvekkende resultater publiseres Ekiner et al.; 1992; Mahajan & Koros, 1999). Polymere danner der “nettverkstrukturen”, og uorganiske partikler (som gir SSF-separasjon) er blandet inn i materialet. Slik oppnår man en kombinasjon av gode egenskaper, og får et mindre sårbart og lettere formbart materiale enn man har for uorganiske membraner.

C-4 Konklusjon

De kommersielt tilgjengelige membraner egnet for CO₂-innfanging, er tette polymere. Pga. for dårlig selektivitet egner ikke disse seg for store gassvolumer. Det skjer en rivende utvikling av alternative materialer for membran-gasseparasjon. De mest lovende vurderes for den aktuelle separasjonen til å være: membraner med aktive bærere (FSC), “mixed matrix” membraner, (mikro)porøse membraner (uorganiske eller karbon). Holdbarhet og aldring/regenerering utforskes parallelt.

C-5 Notasjoner

J_i	permeasjonsfluks for komponent i	$[m^3(STP)/(m^2 \cdot h)]$
P_i	permeabilitet for komponent i	$m^3(STP)/(m^2 \cdot m \cdot h \cdot bar)$
l	membrantykkelse	$[m]$
$p_{o,i}$	partialtrykk av komponent i, fødeside	$[bar]$
q_i	fluks for komponent i	$[m^3(STP)/h]$
A_m	membranareal	$[m^2]$
$y_{p,i}$	fraksjon av komponent i, permeatside	$[-]$
$x_{o,i}$	fraksjon av komponent i fødeside	$[-]$
θ	cut rate (q_p/q_f)	$[-]$
α	selektivitet	$[-]$
D	diffusjonskonstant	$[m/s^2]$
S	løselighetskonstant	$[m^3(STP)/m^3 \cdot bar]$

SINTEF Energiforskning AS
Adresse: 7465 Trondheim
Telefon: 73 59 72 00

SINTEF Energy Research
Address: NO 7465 Trondheim
Phone: + 47 73 59 72 00