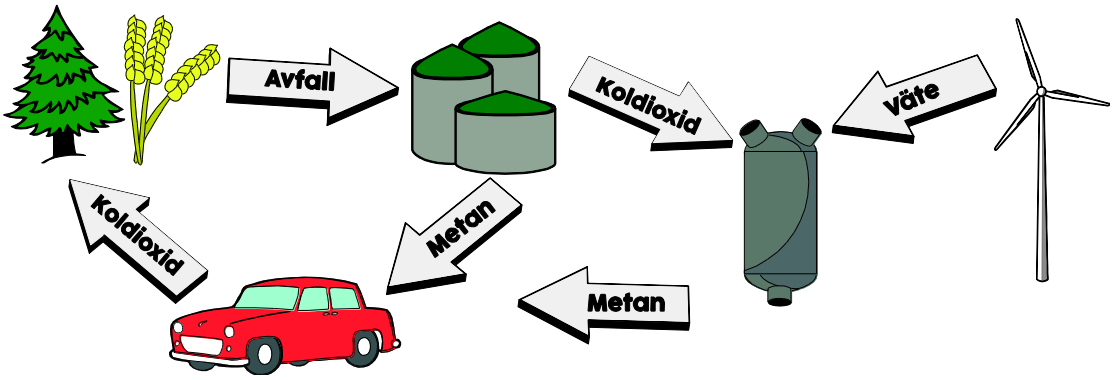
CHALMERS



Katalytisk framställning av biogas

En del av Chalmers EcoMarathon

Kandidatarbete i Tillämpad mekanik i samarbete med Energi och miljö och Kemi- och bioteknik

LUKAS DAHLGREN
SANDRA JONSSON
LINNEA JÖRGNER
FELIX LARSSON
ERIK MÖLLER
PETER TRAN

Institutionen för Tillämpad mekanik
Avdelningen för förbränning
CHALMERS TEKNISKA HÖGSKOLA
Göteborg, Sverige, 2014
Kandidatarbete 2014:03

KANDIDATARBETE 2014:03

Katalytisk framställning av biogas

En del av Chalmers EcoMarathon

Kandidatarbete i Tillämpad mekanik i samarbete med Energi och miljö och Kemi- och bioteknik

LUKAS DAHLGREN

SANDRA JONSSON

LINNEA JÖRGNER

FELIX LARSSON

ERIK MÖLLER

PETER TRAN

Institutionen för Tillämpad mekanik
Avdelningen för förbränning
CHALMERS TEKNISKA HÖGSKOLA
Göteborg, Sverige 2014

Katalytisk framställning av biogas
En del av Chalmers EcoMarathon
Kandidatarbete i Tillämpad mekanik i samarbete med Energi och miljö
och Kemi- och bioteknik
LUKAS DAHLGREN, SANDRA JONSSON, LINNEA JÖRGNER, FELIX
LARSSON, ERIK MÖLLER, PETER TRAN

© LUKAS DAHLGREN, SANDRA JONSSON, LINNEA JÖRGNER, FELIX
LARSSON, ERIK MÖLLER, PETER TRAN, 2014

Kandidatarbete 2014:03
ISSN 1654-4676
Institutionen för Tillämpad mekanik
Avdelningen för förbränning
Chalmers tekniska högskola
SE-412 96 Göteborg
Sverige
Telefon: + 46 (0)31-772 1000

Omslag:
Ett utökat kretslopp för biogas där biprodukten koldioxid reagerar med vätgas till ytterligare biogas

Chalmers Reproservice
Göteborg, Sverige 2014

Förord

Gruppen vill börja med att tacka handledaren Jonas Sjöblom för ett stort engagemang och intresse som har gjort att arbetet fortlöpt som planerat. Ett stort tack riktas också till Sebastian Sundqvist och Dongmei Zhao för betydelsefull hjälp vid laborationerna. Vidare tack går till Marika Männikkö för vägledning vid katalyssyntesen och till Esa Väänänen för förverkligande av reaktordesignen.

Gruppen vill också passa på att sända ett stort tack till alla personer som har bidragit med information och kunskap. Ingemar Gunnarson från Göteborg Energi och Mariette Lindgren på AGA för att de kopplade ihop kandidatarbetet med näringslivet genom att tillhandahålla data som annars hade varit svåråtkomlig. Gruppen tackar Maria Grahn och Maria Taljegård för ett intressant seminarium om elektrobränslen och för att de delade med sig av sina källor. Derek Creaser och Stefan Heyne tackas för sin vägledning rörande masstransport respektive uppskalning av kemiska processer. Till sist ska examinatorn Sven B Andersson ha stort tack för att han har delat med sig om sitt kunnande om Chalmers EcoMarathon och för att han presenterade gruppens affischer i Rotterdam under Shell Eco-marathon.

Göteborg, 9 juni 2014

Sammanfattning

En omfattande miljöpåverkan till följd av användandet av fossila bränslen har lett till ett behov av alternativa energikällor som inte bidrar till en ökad växthuseffekt. Biogas har potential att produceras som ett koldioxidneutralt bränsle. Det energibärande ämnet i biogas är metan och kandidatarbetets syfte är att framställa metan under katalytiska processer.

Metan kan skapas genom den så kallade Sabatier-reaktionen där koldioxid och vätgas reagerar till just metan och biprodukten vatten. Denna reaktion har studerats ur ett praktiskt, miljömässigt och ekonomiskt perspektiv. En Sabatier-reaktor i laborativ skala har designats och konstruerats. Flertalet försök har gjorts för att utvärdera effekten av olika parametrar så som temperatur, volymsflöde och gassammansättning. De miljömässiga konsekvenserna har studerats utifrån ett större perspektiv. I kandidatarbetet har även en fallstudie genomförts, där en teoretisk uppskalning av den tillverkade reaktorn till industriell nivå gjorts. I fallstudien har hänsyn tagits till investerings- och produktionskostnader av en uppskalning integrerad med en befintlig biogasanläggning, samt möjliga inkomster av en sådan process.

Slutsatsen är att metanisering med Sabatier-reaktionen är genomförbar utan större svårigheter. Utbytet av metan blev inte så högt som skulle kunna önskats och det beror främst på att katalysatorn som tillverkades visade på flera kvalitativa brister.

Metan producerad med den metod som är behandlad i kandidatarbetet har visat sig ha flera miljömässiga fördelar jämfört med fossila bränslen. Gasen är även konkurrenskraftigt gentemot andra förnyelsebara energikällor då infrastrukturen för distribution av gasen redan finns i flera länder. Metanframställning på stor skala har potential att bli lönsam förutsatt att den bästa utrustningen och tekniken används. Eftersom en uppskalningsanläggning har höga investerings- och produktionskostnader, främst för vätgasframställning, är en implementering av metoden inte aktuell i dagsläget. Om tekniken fortsätter att utvecklas har biogasproduktion enligt Sabatier-reaktionen potential att utgöra en betydande del av hållbar bränsleframställning i framtiden.

Abstract

The environmental impact caused by the use of fossil fuels has created a demand for alternative fuels that do not increase the green house effect. Methane has the potential to be such a fuel, and the production of this gas is the subject of this thesis.

Methane can be produced through a reaction known as the Sabatier reaction where carbondioxide and hydrogen reacts and form methane and water. This reaction has been examined through a practical, environmental and economical perspective. The practical part consisted of the design and construction of a Sabatier reactor. The reactor was then used in a series of tests to investigate the effects of different parameters such as temperature, volumetric flow and composition. The environmental impacts of the use of methane produced with this method have been investigated both on a small and a large scale, with a focus on the green house effect. The investment and production costs of scaling up the production to an industrial level have been estimated together with the possible income.

The conclusion is that methane production using the Sabatier reaction is fairly easy to perform. The desired yield was not achieved, probably because of deficiencies of the catalyst. Methane produced with the method suggested in this paper has been showed to be environmentally superior to fossil fuels. It also has an advantage compared to other environmentally-friendly fuels like fuel cells because the infrastructure is already in place in some countries. Methane production could indeed be profitable on a large scale if the best equipment is used, but because of the high investment and production costs of the hydrogen production a full scale implementation of the reactor lies in the future.

Innehåll

1 Inledning **1**
- 1.1 Metanframställning . . . 2
- 1.2 Chalmers EcoMarathon . . . 3
- 1.3 Syfte . . . 4
- 1.4 Avgränsningar . . . 4

2 Teori **5**
- 2.1 Sabatier-reaktionen . . . 5
- 2.2 Katalysator . . . 6
  - 2.2.1 Val av metall och metallhalt . . . 6
  - 2.2.2 Supportmaterial . . . 7
  - 2.2.3 Monolit . . . 7
- 2.3 Kemisk jämvikt . . . 7
  - 2.3.1 Vattenavskiljning . . . 8
- 2.4 Kinetiska modeller . . . 8
- 2.5 Värmetransport . . . 9
- 2.6 Masstransport . . . 10
- 2.7 Försöksplanering . . . 11
  - 2.7.1 Factorial design - faktorförsök . . . 11
  - 2.7.2 Linjär regression . . . 12
  - 2.7.3 Signifikanta parametrar . . . 13
- 2.8 Uppskalning av reaktorsystem . . . 15

3 Utförande **17**
- 3.1 Katalysatorsyntes . . . 17
- 3.2 Reaktortillverkning . . . 18
  - 3.2.1 Reaktordesign . . . 18
- 3.3 Kopplingsschema . . . 19

3.4 Vattenavskiljning 20
3.5 Reaktortester 20
3.6 Försöksplanering 21

4 Resultat och diskussion **23**
4.1 Omsättning 23
4.2 Kemisk jämvikt 24
4.2.1 Effekt av vattenavskiljning 26
4.3 Värmetransport 28
4.4 Masstransport 31
4.5 Försöksplanering 33
4.5.1 Modellanpassning 34
4.5.2 Känslighetsanalys 35
4.5.3 Kinetisk modell 36
4.6 Uppskalning 36
4.6.1 Processdesign 36
4.6.2 Kostnadsberäkningar 37
4.6.3 Miljöpåverkan 40
4.7 Mätutrustning 41
4.7.1 Katalysatorsyntes 41

5 Slutsats **43**

Nomenklatur **43**

Litteratur **51**

Bilaga A Syntes av Ni/Al_2O_3 katalysator på monoliter **53**

Bilaga B Uppskalning **55**
B.1 Fall 1 55
B.2 Fall 2 57
B.3 Miljöpåverkan 60

Bilaga C Matris med försöksplaneringsresultat **63**

Bilaga D Värmetransport **65**
D.1 Uppvärmningen av reaktanter i ugnen 65
D.2 Värmeväxlare 66

Bilaga E Bilder **67**

Bilaga F Mätdata **71**

1

Inledning

Mänskligheten utsläpp av växthusgaser ökar samtidigt som utsläpp av andra ämnen försämrar luftkvalitén och skadar miljön. Det behövs därför alternativa, förnyelsebara energikällor för att kunna tillgodose ett växande energibehov på ett hållbart sätt, både miljömässigt och ekonomiskt. En fjärdedel av Sveriges slutliga energianvändning gick år 2011 till transportsektorn och även om användandet av förnyelsebara bränslen ökar är det fortfarande fossila bränslen som utgör den större delen av transportsektorns energiförsörjning (Energimyndigheten, 2013).

Sveriges regering startade år 2012 en utredning om åtgärder för att minska användandet av fossila bränslen inom transportsektorn. Den så kallade FFF-utredningen (Fossiloberoende fordonsflotta) har lett fram till en vision om att alla bränslen ska vara klimatneutrala år 2050 (Näringsdepartementet, 2012). Utredningen har bland annat undersökt att från primärel producera kolvätebaserade bränslen, så kallade elektrobränslen, vilket har visat på flera fördelar. Att kunna utnyttja produktion av elektrobränslen för att lagra överskottsenergi från exempelvis vind- och solkraft är därmed en möjlig lösning till de väderberoende variationerna i tillgången på förnyelsebar energi (Nikoleris & Nilsson, 2013).

Fördelar med att framställa metan för lagring av kemisk energi är bland annat dess höga energidensitet samt att det är enkelt att integrera lagring och distribution av gasen i befintlig infrastruktur (Nikoleris & Nilsson, 2013; Sterner, 2009, s. 107). Metaniseringsprocessen kan, i jämförelse med till exempel metanolproduktion, genomföras under mindre energikrävande förhållanden gällande tryck och temperatur (Mohseni, 2012).

1.1 Metanframställning

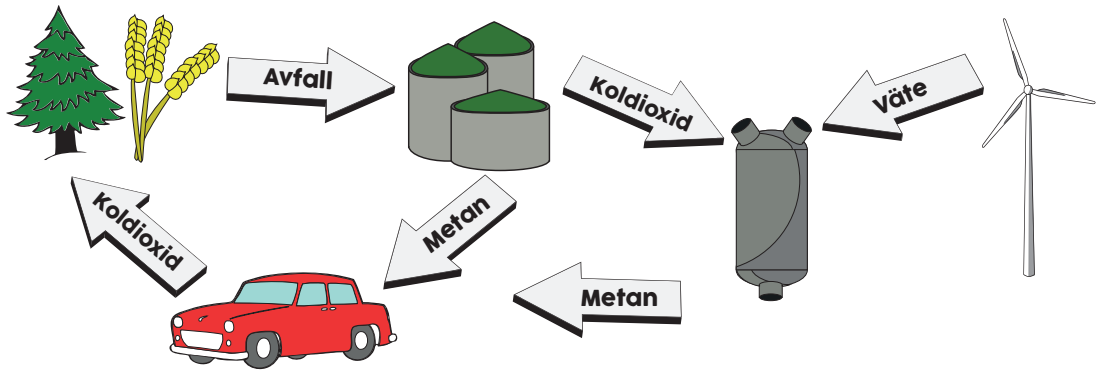
Metoden att omvandla elektrisk energi till kemisk energi, genom bildandet av metan, kallas ofta för *Power-to-Gas*. Metaniseringen kan ske genom biologiska eller katalytiska processer. Under biologisk metanisering omvandlas koldioxid och väte till biogas av mikroorganismer under anaeroba förhållanden. Biogasen innehåller då främst metan och koldioxid (G. Benjaminsson, J. Benjaminsson & Boogh Rudberg, 2013).

Katalytisk framställning av metan kan ske från koldioxid och vätgas genom den så kallade Sabatier-reaktionen:

$$CO_2 + 4H_2 \rightleftharpoons 2H_2O + CH_4 \tag{R1}$$

De reaktanter som ingår i Sabatier-reaktionen är möjliga att framställa under koldioxidneutrala förhållanden. Vätgas kan erhållas via elektrolys av vatten, en metod som klyver vatten i sina beståndsdelar väte och syre med hjälp av elektricitet, där primärel från förnyelsebara energikällor utnyttjas. För att producera ett fossilfritt bränsle behöver koldioxiden erhållas från förnyelsebara energikällor, till exempel rötgas- och förgasningsprocesser, från vilka det bildas biogas som kan innehålla upp till 50 % koldioxid (J. Benjaminsson, G. Benjaminsson & Boogh Rudberg, 2013). Det är således möjligt att använda koldioxid från biologisk metanisering och därför har den katalytiska metaniseringen goda förutsättningar att integreras med en befintlig biogasanläggning. En sådan integrering leder till en ökad metanproduktion från hela anläggningen (Mohseni, 2012). Det koldioxidneutrala kretsloppet med biologisk samt katalytisk metanisering illustreras i figur 1.1.

Metangas har, med hjälp av förnyelsebar elektricitet och fossilfri koldioxid, potential att vara helt koldioxidneutral. Det innebär att denna energikälla är ett verkligt alternativ för att bli en del av lösningen på dagens energi- och miljöproblem.



Figur 1.1: Figuren visar ett exempel på ett koldioxidneutralt kretslopp, där matavfall och spillrester från skogsindustrin bryts ned under biologiska processer i en biogasanläggning. Den överflödiga koldioxiden används i en så kallad Sabatier-reaktor tillsammans med vätgas som utvunnits genom elektrolys driven av förnyelsebar el. I Sabatier-reaktorn sker en katalytisk metanisering och den producerade metangasen från både biogasanläggning och reaktor kan användas som bränsle.

1.2 Chalmers EcoMarathon

Chalmers tekniska högskola genomför varje år ett projekt kallat Chalmers EcoMarathon. Syftet med projektet är att studenter från olika masterprogram får konstruera och bygga bilar som kan färdas så långt som möjligt med minsta möjliga bränsleförbrukning. Fordonen deltar i den årliga tävlingen Shell Eco-marathon[1], där studenter från hela världen tävlar om att framföra den mest energisnåla bilen. Det är möjligt att driva bilarna på olika energikällor så som bensin, diesel, bränsleceller, metanol och etanol. Chalmers strävar efter att bidragets bränsleförbrukning skall bli helt koldioxidneutralt, vilket skulle kunna genomföras genom att exempelvis använda metan producerad utifrån den metod det här projektet behandlar. Kandidatarbetet och Chalmers EcoMarathon bidrar med viktiga delar i lösningen om att klara målen om en fossiloberoende fordonsflotta. Det är tydligt att flera discipliner måste samverka för att skapa en hållbar framtid.

[1]Shell Eco-marathon (http://www.shell.com/global/environment-society/ecomarathon.html)

1.3 Syfte

Syftet med kandidatarbetet är att tillverka en katalytisk reaktor i laborationsskala som omvandlar koldioxid och vätgas till metan enligt Sabatier-reaktionen (R1). De optimala betingelserna så som temperatur, flödeshastigheter och sammansättning undersöks liksom möjligheten att skala upp processen till industriell nivå samt vilka effekter det kan medföra, såväl miljömässiga som ekonomiska. Projektet presenteras också med två affischer på Shell Eco-marathon i Nederländerna i maj 2014 och ska ligga till grund för bränsleframställning till framtida bidrag från Chalmers i denna tävling.

1.4 Avgränsningar

Under läsåret 2012/2013 utfördes ett liknande kandidatarbete med syfte att producera biobränsle till Chalmers EcoMarathon, då med kolmonoxid istället för koldioxid (Ferrand-Drake del Castillo et al., 2013). Detta projekt lade en del av tiden till att utvärdera olika typer av katalysatorer och årets kandidatarbete kommer inte att innefatta en sådan utvärdering.

Vätgasen erhålles i det här projektet inte från elektrolys av vatten. Kontakt kommer emellertid att hållas med ytterligare en grupp vars kandidatarbete[2] syftar till att klyva vatten till syre och vätgas. Inget praktiskt samarbete kommer dock att genomföras.

Projektets mål är att framställa metan som sedan skulle kunna användas som bränsle till Chalmers bidrag i Shell Eco-marathon. Det kommer inte ske något tillvaratagandet av producerad metan och således kommer det inte användas i årets upplaga av tävlingen. Tillvaratagandet av produkt lämnas till kommande kandidatarbeten.

[2]TIFX02-14-50, Chalmers Tekniska Högskola

2

Teori

För att bättre förstå projektet krävs en god grund inom kemitekniken. I följande avsnitt sammanfattas teoribakgrunden för de delar som behandlas. Vidare behandlas försöksplanering för att få ut så mycket information som möjligt från de tester som gnomfördes. Kapitlet avslutas med uppskalning av reaktorsystem. Denna teori ligger till grund för att kunna utvärdera huruvida en implementering av reaktorn på industriell skala skulle bli lönsam eller ej.

2.1 Sabatier-reaktionen

Reaktionen som undersöks i detta projekt kallas för Sabatier-reaktionen efter den franske kemisten Paul Sabatier. Den upptäcktes redan år 1913, men har inte fått stor uppmärksamhet för att tillverka metan eftersom den kräver den relativt ovanliga reaktanten vätgas (Sterner, 2009, s 109).

Sabatier-reaktionen innebär alltså att vätgas och koldioxid bildar metan och vatten. Det är en exoterm reaktion, vilket innebär att värme kommer att avges.

$$\mathrm{CO_2} + 4\mathrm{H_2} \rightleftharpoons 2\mathrm{H_2O} + \mathrm{CH_4} \tag{R1}$$

$$(\Delta H_{R,298K} = -165{,}01 kJ/kg)$$

Reaktionen sker i två steg som ses som två kopplade jämvikter:

$$\mathrm{CO_2} + \mathrm{H_2} \rightleftharpoons \mathrm{H_2O} + \mathrm{CO} \tag{R2}$$

$$\mathrm{CO} + 3\mathrm{H_2} \rightleftharpoons \mathrm{H_2O} + \mathrm{CH_4} \tag{R3}$$

I det första steget (R2) kan koldioxid och vätgas reagera till kolmonoxid och vatten. Vidare kan sedan kolmonoxiden reagera till metan med hjälp av ytterligare vätgas (R3).

2.2 Katalysator

För att sänka aktiveringsenergin på Sabatier-reaktionen (R1) används en nickel-alumina (Ni/Al_2O_3) katalysator. Aktiveringsenergi är den energi som krävs för att en reaktion ska äga rum, och genom att sänka denna kan reaktionen utföras vid en lägre temperatur och reaktionshastigheten kan ökas. Reaktionen sker enbart på ytan av katalysatorn. Därför utformas både supportmaterial och bärarmaterial (hädanefter benämnd monolit) så att en så stor kontaktyta som möjligt uppnås. Då katalysatorn är i fast fas och reaktanterna är i gasfas sker reaktionen genom så kallad heterogen katalys.

2.2.1 Val av metall och metallhalt

Nickel var den metall som Paul Sabatier använde när han upptäckte reaktionen och det är vanligt att den används för detta ändamål än i dag (Daintith, 2008). Anledningarna är att nickelbaserade katalysatorer besitter en hög katalytisk aktivitet och selektivitet för metan samt att de är relativt billiga (Hwang, 2011). Andra övergångsmetaller såsom rutenium och rodium (Brooks, 2007) kan vara både mer effektiva och motstå deaktivering bättre, men dessa ädelmetallers höga pris gör nickel mer attraktivt (Holleman & Wiberg, 1985).

Andelen nickel i katalysatorn har betydelse för dess effektivitet. Lägre metallhalt leder vanligtvis till att en högre andel av metallen är dispergerad (finfördelad) och att storlek på metallpartiklarna blir mindre (Brooks, 2007). Små partiklar har större yta per volymsenyhet jämfört med stora. Dessa egenskaper resulterar i en högre turnover-frequency, vilket är antalet molekyler av substrat som katalysatorn kan konvertera till produkt per katalytiskt säte och tidsenhet (Alberts et al., 2002, s. 159-160). En högre metallhalt leder dock generellt till en högre sätesdensitet, vilket är antalet aktiva säten per ytenhet (Brooks, 2007). Dessa förhållanden kan sammanfattas med att en högre metallhalt ger fler katalytiska säten, medan en lägre metallhalt har färre säten men dessa är mer lättåtkomliga för substratet på grund av den högre dispersionen och katalysen blir därmed effektivare.

Metallhalten på katalysatorn i denna studie är 40 % och baseras på en rapport av Hwang (2011) som studerade hur nickelhalten i katalysatorn påverkade metanproduktionen från väte och kolmonoxid. Resultatet från denna studie visade på att metanproduktionen steg kraftigt med högre metallhalt upp till 40 % viktandel nickel, varefter den endast steg marginellt.

2.2.2 Supportmaterial

För att öka kontaktytan och därmed höja effektiviteten hos katalysatorn används ofta supportoxider (Brooks, 2007). Den supportoxid som används i detta kandidatarbete är aluminiumoxid i den mer porösa formen $\gamma-$alumina. Aluminium är termodynamiskt stabilt över stora temperaturintervall, vilket är en anledning till att ämnet ofta används som support vid heterogen katalys (Chen & Goodman, 2007).

Katalysatorn tillverkades genom en metod som brukar benämnas sol-gel. Sol är en lösning av kollodiala (små) partiklar i en vätska och en gel är en suspension i fast eller flytande fas i ett fast material (Atkins & Jones, 2010, s. 370). Vid katalyssyntesen framställdes en sol med $Al(OH)_3$-partiklar med sådan liten storlek att de inte reflekterar ljus. Partiklarna sedimenterar inte heller på grund av Brownsk rörelse, vilket är den slumpmässiga rörelse som uppstår hos partiklar som är så pass små att de påverkas av molekylkollisioner.

Nickeljoner, som är den katalytiskt aktiva substansen, kan adsorbera på $Al(OH)_3$-partiklarna. När lösningen sedan avlägsnas bildar aluminiumhydroxid en gel. Gelen ger struktur och är porös, vilket ger en hög kontaktyta. Efter kalcinering, en aerob upphettning under en längre tid, övergår $Al(OH)_3$ till det mer porösa $\gamma - Al_2O_3$ (Karim et al., 2011).

2.2.3 Monolit

Som bärarmaterial för katalysatorbeläggningen används monoliter av kordierit. Detta keramiska material är mycket motståndskraftigt mot termisk chock, vilket är sprickbildning till följd av expansion orsakad av temperaturhöjning (Ferroceramic, 2014). Monoliterna är utformade som cylindrar innehållandes mikrokanaler för att få en stor kontaktyta för den genomflödande gasen och minimera tryckfallet.

2.3 Kemisk jämvikt

Vissa kemiska reaktioner som betecknas med en dubbelpil i reaktionsformeln är så kallade jämviktsreaktioner. Detta betyder att reaktanter kan reagera till produkter samtidigt som produkterna kan reagera tillbaka till reaktanter. En jämvikt uppstår när reaktionshastigheten är lika stor åt båda hållen och denna jämvikt bestämmer hur hög halten är av alla komponenter i systemet.

Jämvikten beror på temperaturen. Den så kallade jämviktskonstanten K_{eq} kan enligt Atkins och Jones (2010, s. 394) skrivas som

$$K_{eq}(T) = exp\left(\frac{-\Delta G_r(T)}{RT}\right). \tag{2.1}$$

Vid just jämvikt måste denna konstant motsvara kvoterna av reaktionens komponenters aktiviteter upphöjt till dess stökiometriska faktor på formen

$$K_{eq} = \frac{(a_C)^c(a_D)^d}{(a_A)^a(a_B)^b} \tag{2.2}$$

för en reaktion på formen aA(g) + bB(g) $\rightleftharpoons$ cC(g) + dD(g) (Atkins & Jones, 2010, s. 388).

För Sabatier-reaktionen (R1), som är i gasfas, skulle aktiviteterna vara dess partialtryck i ekvation 2.2. Då skulle en tabell som beskriver förändring i partialtryck ställas upp och jämviktsinställningen skulle kunna lösas ut (Atkins & Jones, 2010, s. 403). På grund av att Sabatier-reaktionen består av två kopplade jämvikter blir detta dock svårt och tidskrävande, istället kan datorprogram lösa dessa problem. Programmet skulle då också ta hänsyn till kolmonoxid i fallet då denna ingår i Sabatier-reaktionens två delreaktioner (R2 och R3). Resultatet blir en såkallad jämviktskurva som presenteras i avsnitt 4.2 i figur 4.1.

2.3.1 Vattenavskiljning

I Sabatier-reaktionen bildas både den önskade produkten metan samt biprodukten vatten. När jämvikt är uppnådd, så som förklarat i avsnitt 2.3, kan inte mer metan bildas även om koldioxid och vätgas finns tillgängligt. För att förskjuta denna jämvikt kan vatten avskiljas från de andra komponenterna genom att flödet kyls till en temperatur där vatten kondenseras. Då kommer jämvikten i gasfasen att förskjutas enligt *Le Chateliers princip*. Principen innebär att när en förändring görs i ett system agerar systemet så att förändringen motverkas (Atkins & Jones, 2010, s. 405). Detta möjliggör att mer vätgas och koldioxid kan reagera till produkter när vatten avskiljs.

2.4 Kinetiska modeller

För att modellera hur Sabatier-reaktionen (R1) beter sig vad det gäller temperatur, sammansättningar och flöden är det bra om det finns en underliggande kinetisk modell som beskriver hur reaktionshastigheten r beror på dessa parametrar.

För en Ru/Al_2O_3-katalysator har följande kinetiska modell tagits fram av Lunde och Kester (1973).

$$r = k \cdot exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right)\left(P^n_{CO_2}P^{4n}_{H_2} - \frac{P^{2n}_{H_2O}P^n_{CH_4}}{K_e(T)^n}\right) \tag{2.3}$$

med

$$K_e(T) = exp\left[\left(\frac{1}{1.987}\right)\left(\frac{56000}{T^2} + \frac{34633}{T} - 16.4ln(T) + 0.00557T\right) + 33.2\right] \quad (2.4)$$

där konstanterna har följande värden: $k = 0.1769 \times 10^{10}$ $\text{hr}^{-1}\text{atm}^{-0.125}$, $n = 0.225$, $Ea = 74.06$ kJ/mol.

Ett system av ordinära differentialekvationer på formen

$$\frac{dP_i}{dt} = \nu_i \cdot r \quad (2.5)$$

kan lösas för komponenterna i Sabatier-reaktionen, där ν_i är den stökiometriska koeffecienten för respektive komponent. Lösningen för ekvationssystemet beskriver hur koncentrationerna av komponenterna varierar beroende på upphållstiden för gasblandningen.

2.5 Värmetransport

I den aktuella reaktordesignen, beskrivet i figur 3.4, ingår sex stycken delreaktorer placerade i en cirkelformation genom en ugn. Delreaktorerna har likvärdiga positioner i ugnen och därmed räcker det att endast se till en delreaktor. Syftet med ugnen är att värma gasen till en temperatur där katalysatorn är som mest aktiv. Värmeöverföring genom fasta material sker genom konduktion enligt

$$q = -Ak\nabla T \quad (2.6)$$

där A är arean och k är det konduktiva värmeöverföringstalet, q är värmeflödet och T är temperaturen (Welty, Wicks, Wilson & Rorrer, 2007). Ett högt värde på den konduktiva värmeöverföringskoefficienten k leder således till en liten temperaturskillnad mellan de två sidorna av kroppen. Detta innebär att värmetransporten genom solider med högt värde på k vid höga temperaturer kan försummas.

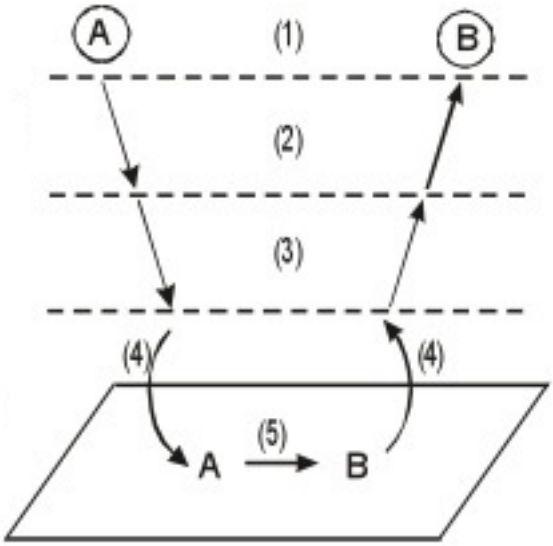
Vid uppvärmning av gas med hjälp av en het yta sker värmetransporten främst via konvektion enligt

$$q = Ah\Delta T \quad (2.7)$$

där h är den konvektiva värmeöverföringskoefficienten (Welty et al., 2007).

2.6 Masstransport

För att avgöra om och i så fall hur reaktionen är begränsad vid en viss temperatur används beräkningar för yttre och inre masstransport. I figur 2.1 illustreras var de olika masstransportstegen sker i förhållande till katalysatorytan och vad varje steg innebär.



Figur 2.1: Masstransportsteg där en katalytisk reaktion sker.
(1.) I bulken sker transport genom konvektion. (2.) Genom gränsskiktet/filmen sker yttre masstransport. (3.) I katalysatorporerna sker inre masstransport. (4.) Genom porerna ner till katalysatorytan adsorberas reaktanterna av ytan och efter att reaktionen skett desorberas produkterna upp genom porerna. (5.) Reaktionen sker på katalysatorytan.

Två olika kriterium används för att bestämma om huruvida inre eller yttre masstransport är reaktionsbegränsande. Kriterierna definieras som en jämförelse mellan den observerade reaktionshastigheten och den maximala teoretiska diffusionshastigheten. För yttre masstransportsbegränsning för en filmmodell kan Mears' kriterium användas:

$$\frac{\text{Observerad reaktionshastighet}}{\text{Maximal teoretisk diffusionshastighet}} < 0.15 \tag{2.8}$$

Då värdet blir mindre än 0.15 kan koncentrationsgradienten mellan gasbulk och gränsskikt ses som icke existerande och yttre masstransport kan försummas (Fogler, 2005).

Vid utvärdering om reaktionen är inre masstransportsbegränsad används Weisz-Praters kriterium:

$$C_{WP} = \frac{-r_A(obs)\rho_p r_p^2}{D_e C_{As}} \tag{2.9}$$

där $r_A(obs)$ står för den observerade reaktionshastigheten, ρ_p är densitet av den totala porösa katalysatormassan, r_p är tjockleken på katalysatorfilmen, D_e är den effektiva diffusiviteten och C_{As} är koncentrationen av reaktant vid katalysatorytan. C_{As} bestäms genom att anta att yttre masstransport kan försummas och att $C_{As} = C_{Ab}$, bulkkoncentration. För en första ordningens reaktion gäller att inre masstransport kan försummas då $C_{WP} < 1$ och för en nollte ordningens reaktion kan inre masstransport försummas då $C_{WP} < 6$. Kan inre transport försummas betyder det att koncentrationsgradienten inom katalysatorporerna kan antas ej existerande (Fogler, 2005).

2.7 Försöksplanering

För att minimera antalet experiment som skall utföras skapas en försöksplanering utifrån några standardförsök, som sedan ligger till grund för fortsatta experiment. Från de första försöken skapas en modell för att kunna prediktera utfall, analysera känsligheten för modellen och sedan bestämma framtida försök.

2.7.1 Factorial design - faktorförsök

Den generaliserade versionen av *factorial design* beskriver en metod baserad på k st parametrar. Metoden kallas alltså 2^k factorial design då varje parameter består av ett intervall med ett högt och ett lågt värde, noteras +-nivå och −-nivå. I detta kandidatarbete kommer tre parametrar att beaktas, därför behandlas en 2^3 factorial design. Geometriskt avbildas försöken som ett rätblock där varje axel beskriver en parameter och hörnpunkter motsvarar det höga eller låga värdet i varje intervall. De $2^3 = 8$ st försöken sammanfattas i en designmatris (Tabell 2.1). Hur intervallen bestäms beror på kvalificerade uppskattningar och antaganden för experimentet.

Var och ett av försöken kommer leda till en respons, exempelvis utbyte av metan. Responsen betecknas y och utifrån denna kan en linjär eller icke-linjär modell passas in, en så kallad regressionsmodell. Regressionsmodellen byggs upp av kodade variabler (x_1, x_2 och x_3) och beta-parametrar (β_0, β_1, β_2 osv.). Beta-parametrarna är värdena som kommer ges som optimala värden inom intervallet för var och en av variablerna för modellen som ansatts (Montgomery, 2009, s. 215-229).

Tabell 2.1: Designmatris för en utökad 2^3 factorial design.

försök nr	x_1	x_2	x_3	x_1x_2	x_1x_3	x_2x_3	$x_1x_2x_3$	y
1	−	−	−	+	+	+	−	y_1
2	+	−	−	−	−	+	+	y_2
3	−	+	−	−	+	−	+	y_3
4	+	+	−	+	−	−	−	y_4
5	−	−	+	+	−	−	+	y_5
6	+	−	+	−	+	−	−	y_6
7	−	+	+	−	−	+	−	y_7
8	+	+	+	+	+	+	+	y_8

För att vidare kunna bestämma regressionsmodellen kommer även korstermer tas i beaktning. Korstermerna är kombination av variablerna som beror av varandra. Resultatet av en utökad designmatris visas i tabell 2.1.

Som komplement till tabell 2.1 kan nollpunkter användas, där värdena tas mitt i intervallet för varje parameter. Nollpunkter används då de ökar det totala antalet experiment i matrisen samtidigt som de ger replikat på ett visst experiment.

2.7.2 Linjär regression

Till en början krävs att en enkel linjär modell ställs upp där alla variabler ingår med motsvarande beta-parametrar. En sådan generell modell är

$$y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_3 x_3 + \cdots + \beta_k x_k + \varepsilon \tag{2.10}$$

där ε definierar residualen i modellen. $x_1, \ldots, x_k$ är de skalade effekterna (+1 till −1). Relationen mellan de skalade variablerna och de verkliga värdena bestäms genom

$$x_1 = \frac{A - (A^- + A^+)/2}{(A^+ - A^-)/2} \tag{2.11}$$

där $A^{\pm}$ visar det högsta samt lägsta värdet i intervallet. (Montgomery, 2009, s 212) För att enklare kunna bestämma och lösa ut beta-parametrar skrivs modellen på matrisform

$$y = X\beta + \varepsilon \tag{2.12}$$

$$y = \begin{bmatrix} y_1 \\ y_2 \\ \vdots \\ y_n \end{bmatrix}, \quad X = \begin{bmatrix} 1 & x_{11} & \cdots & x_{1k} \\ 1 & x_{21} & \cdots & x_{2k} \\ \vdots & & \ddots & \\ 1 & x_{n1} & \cdots & x_{nk} \end{bmatrix}, \quad \beta = \begin{bmatrix} \beta_0 \\ \beta_1 \\ \vdots \\ \beta_k \end{bmatrix}, \quad \varepsilon = \begin{bmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \vdots \\ \varepsilon_n \end{bmatrix}.$$

Beta-parametrarna, eller regressionskoefficienterna, mäter effekten av ändringen för de skalade variablerna på medelvärdet för responsen y. Effekten, i sin tur, uppskattas av ändringen +1 till −1. Metoden för att bestämma beta-parametrarna kallas minsta kvadrat-metoden (Montgomery, 2009, s 213).

Det som söks är $\hat{\beta}$, vilket definieras som vektorn för minsta kvadratuppskattningen, med andra ord den förväntade skattningen av β. $\hat{\beta}$ bestäms genom matrismultiplikation som följer:

$$X^T X\hat{\beta} = X^T y. \tag{2.13}$$

Detta leder fram till

$$\hat{\beta} = (X^T X)^{-1} X^T y. \tag{2.14}$$

Det skattade värdet på y, det vill säga väntevärdet, bestäms nu av

$$\hat{y} = X\hat{\beta}. \tag{2.15}$$

Det förväntade värdet på ε är nu noll, ty den skattade modellen antas vara rätt anpassad. Residualvektorn är skillnaden mellan de verkliga och skattade responsvektorerna och för att kunna bestämma felet i modellen används summan av det kvadratiska felet (Rasmuson, R. Andersson, Olsson & B. Andersson, 2014, s. 123-127).

$$SS_E = \sum_{i=1}^{n} (y_i - \hat{y}_i)^2 = \sum_{i=1}^{n} \varepsilon_i^2 \tag{2.16}$$

För att kontrollera att felet är slumpmässigt och inte följer en trend kan en residualplot skapas. Ett slumpmässigt fel leder till att residualen följer normalfördelningen ($\frac{\varepsilon}{\sigma} \sim N(0,1)$, där σ är variansen) och för att studera slumpmässigheten kan felet i varje experimentpunkt ritas upp. Möjliga variabler att studera residualen för är regressionsvaribeln x_i, tiden t och den skattade responsen $\hat{y}$. Vilken typ som väljs bestäms av syftet med residualanalysen (Rasmuson et al., 2014, s. 142-145).

2.7.3 Signifikanta parametrar

Vid bestämning av signifikanta parametrar kan ett t-test användas. t-testet följer Student's t-fördelning vid signifikant nollhypotes och används vid beräkning

av konfidensintervall. Grundläggande för konfidensintervall är att felet i modellen följer normalfördelningen och därmed också de skattade regressionsparametrarna. t-testet är uppbyggt av signifikansnivån samt frihetsgraderna för modellen. Signifikansnivån för testet blir även halverat ($\alpha/2$) på grund av utseendet av t-fördelningen. En vanlig signifikansnivå är $\alpha = 0.05$, vilket ger ett konfidensintervall på 95 %. Antalet frihetsgrader ges av $v = n-p$, där n är totala antalet experiment och p är antalet parametrar som ska varieras (ekvation 2.17). För att kunna jämföra med konfidensintervallet behöver ett observerat t beräknas för varje parameter och då krävs först en väntevärdesriktig skattare $\hat{\sigma}^2$, vilket också är det samma som variansen för modellen.

$$\hat{\sigma}^2 = \frac{SS_E}{n-p} \tag{2.17}$$

SS_E är given i ekv. 2.16. Kvadratroten ur $\hat{\sigma}^2$ ger standardavvikelsen för konfidensintervallet (Rasmuson et al., 2014, kap. 7.5).
Det observerade t att jämföra med t-fördelningen ges i ekv. 2.18.

$$t_{obs} = \frac{\hat{\beta}_j}{se(\hat{\beta}_j)} \tag{2.18}$$

$se(\hat{\beta}_j)$ definieras som standardfelet för regressionskoefficienten $\hat{\beta}_j$ och beräknas genom ekv. 2.19

$$se(\hat{\beta}_j) = \sqrt{\hat{\sigma}^2 C_{jj}} \tag{2.19}$$

C_{jj} är diagonalelementen i $(X^T X)^{-1}$-matrisen (Montgomery, 2009, kap. 10).
Vid signifikanta parametrar är $|t_{obs}| > t(v; \alpha/2)$ och parametrarna kan behållas i modellen (Rasmuson et al., 2014, kap. 7.5).

Vidare kan även modellens signifikans kontrolleras, om modellen är tillräckligt bra eller om termer behöver adderas. Det enklaste sättet att studera modellsignifikans är genom ett F-test. För att ta fram F-värdet att jämföra med det statistiska värdet används residualen.

$$SS_{reg} = \sum_{i=1}^{n} (\hat{y}_i - \overline{y})^2 \tag{2.20}$$

Ekvation 2.20 är alltså summan av kvadraten för regressionen, skillnaden mellan responsen i varje mätpunkt och medelvärdet av alla punkter i testet.

$$F_{obs} = \frac{SS_{reg}}{\hat{\sigma}^2 (p-1)} \tag{2.21}$$

Vid signifikant modell ska $F_{obs} > F_{stat}(p-1, n-p, \alpha)$, där $p-1$ och $n-p$ är frihetsgrader för SS_{reg} respektive SS_E. α är konfidensintervallet, men här bara för ett enkelsidigt intervall (Rasmuson et al., 2014, s. 146-148).

2.8 Uppskalning av reaktorsystem

En teoretisk uppskalning av projektet ger en indikation på vilka investeringar, produktionskostnader och inkomster som kan förväntas på en industriell nivå. Genom att räkna på en uppskalning fås ett svar på huruvida verksamheten kommer att vara lönsam eller ej. Det är dock viktigt att poängtera att uppskalningar baseras på antaganden och enbart ger en indikation på vad den slutgiltiga lönsamheten blir.

Ett exempel på uppskalning ges av ekvation 2.22, som visar vilka parametrar som kan ingå när kostnaden beräknas för att producera metan motsvarande 1 kWh. I ekvationen ingår även intäkterna för produktionen och ett negativt värde innebär således att en förtjänst görs på varje producerad kWh.

$$C_{\mathrm{CH_4}} = \frac{a + O + P - i}{F_{\mathrm{CH_4}} \cdot \alpha_{CH_4} \cdot t} \tag{2.22}$$

a står för annuiteten, O för operation och underhåll, P för produktionskostnader och i för intäkter. $F_{\mathrm{CH_4}}$ är volymsflödet av metan, α är omvandlingsfaktor och t är drifttiden.

Annuiteten fås av ekvation 2.23 och ger en årlig kostnad av investeringen. Det beräknade värdet av annuiteten tar hänsyn till investeringens ekonomiska livslängd, vilket är det antal år som investeringen behöver betalas av, samt kalkylräntan, vilken är den förväntade avkastningen.

$$a = I\frac{r(1+r)^n}{(1+r)^n - 1} \tag{2.23}$$

I är värdet på den totala investeringen, n är investeringens ekonomiska livslängd och r är kalkylräntan. Om de årliga inkomsterna subtraherat med produktionskostnaderna överstiger värdet på annuiteten kan investeringen anses lönsam (Hansson, Arvidson & Lindquist, 2012).

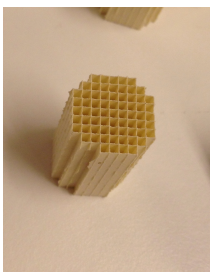
3

Utförande

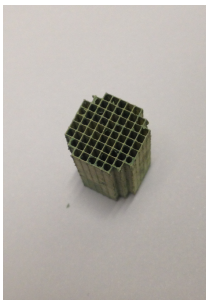
I följande del beskrivs de olika delmomenten som utfördes experimentellt.

3.1 Katalysatorsyntes

Katalysatorn tillverkades enligt sol-gel-metoden. En sol bestående huvudsakligen av supportmaterialet aluminiumisopropoxid (AIP, $[(CH_3)_2CHO]_3Al$) framställdes och nickeldinitrathexahydrat ($Ni(NO_3)_2$), som är den katalytiskt aktiva komponenten, adderades. Solen torkades i trycksatt behållare i vattenbad och sedan frystorkades samt kalcinerades för att bilda en gel som sedan löstes upp i avjoniserat vatten. Monoliterna doppades i suspensionen och torkades med varmluft tills rätt mängd katalysator hade fastnat. Se figur 3.1 och 3.2 för jämförelse före och efter behandlingen. För en mer ingående beskrivning av katalyssyntesen se bilaga A.



Figur 3.1: Obehandlad monolit.



Figur 3.2: Monolit täckt med katalysatorbeläggning.

3.2 Reaktortillverkning

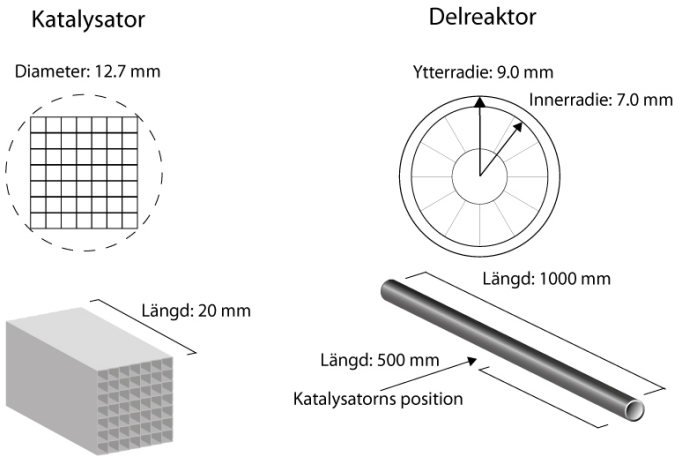
Målet vid tillverkningen var att skapa en tät reaktor med en jämn temperatur över katalysatorerna. Det skulle gå att studera effekten av antalet delreaktorer och hur vattenavskiljning mellan dem påverkar resultatet. Reaktordesignen skulle tillåta enkla och smidiga omkopplingar genom att hantera reglage.

3.2.1 Reaktordesign

Reaktorn består av sex stycken identiska seriekopplade delreaktorer. För att kunna studera hur faktorer som antal delreaktorer och vattenavskiljning påverkar utbytet är det med reglerbara flervägskopplingar möjligt att bestämma hur många delreaktorer som ingår vid varje försök. Om endast en större reaktor hade använts hade inte någon slutsats kunnat dras om hur stor katalysatormängd som utnyttjas vid ett specifikt flöde och vattenavskiljning hade inte varit möjlig.

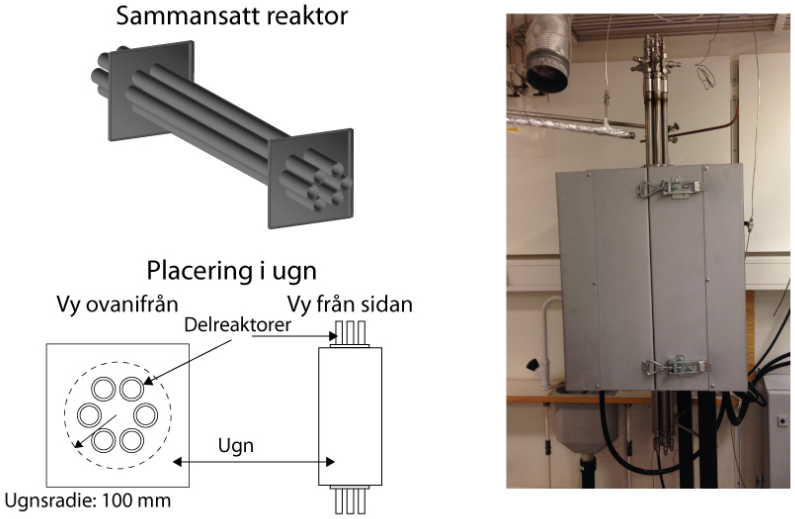
Varje delreaktor består av ett stålrör med en katalysator positionerad i mitten av röret, se figur 3.3 för design och mått. Katalysatorn är omgiven av två skyddsmonoliter utan katalysatorbeläggning, för att undvika strålningsförluster.

För att försäkra att gasflödet verkligen flödar genom katalysatorn och inte runt om lindades den in i glasull. Till en början hade monoliterna en form som i figur 3.1 och 3.2, men vid montering i tuberna var de monoliter som lindats i glasull för stora. Därför beskars en rad med kanaler på varje sida på de monoliter som var belagda med katalysator. Katalysatorerna har därför de mått som redovisas i figur 3.3.



Figur 3.3: Design och mått av delreaktor med katalysator.

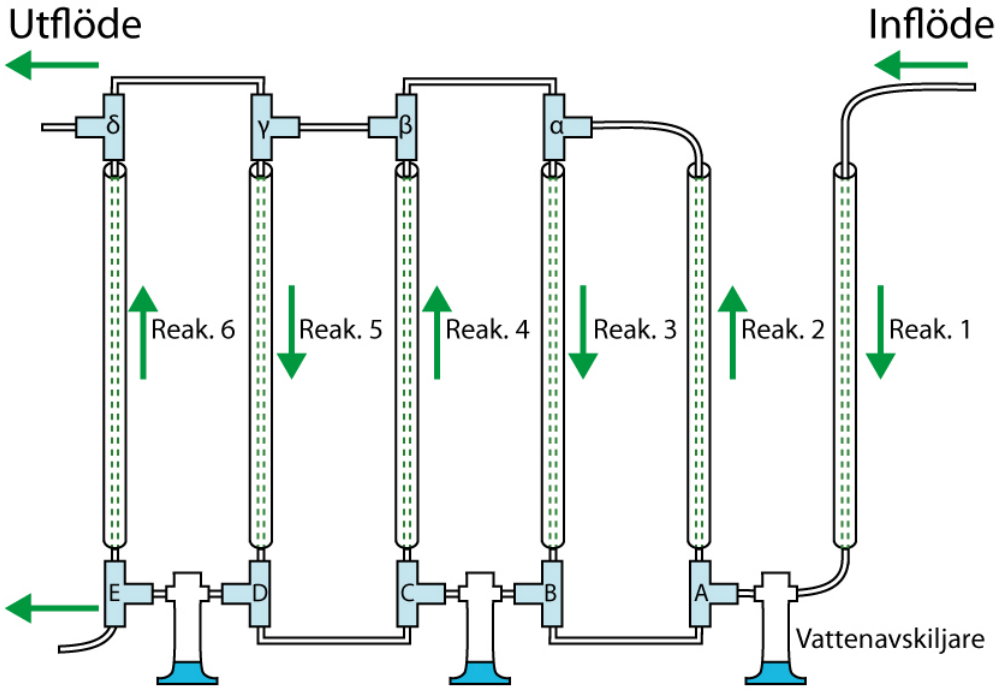
Delreaktorerna placerades i en ugn då reaktionen kräver en viss temperatur för att reaktionen ska komma igång. En ringformation av delreaktorerna användes för att alla skulle ha likvärdig placering i ugnen, se figur 3.4. Höjden justerades så att katalysatorerna var i mitten av ugnen.



Figur 3.4: Design av sammansatt reaktor och dess position i ugnen.

3.3 Kopplingsschema

För att kunna koppla till och från reaktorer och vattenavskiljare användes trevägskopplingar. Med detta tillvägagångssätt behövdes inga rör dras om utan gasflödet styrdes med reglagen på kopplingarna. Det kopplingsschema som användes ges av figur 3.5. Det bör noteras att på grund av trevägskopplingarnas mekanism tillåter designen många men inte alla kombinationer. Till exempel går det inte att enbart hoppa över delreaktor 3 utan då måste även delreaktor 4 förbikopplas. Se figur 3.5 för sammanfattning. Sammansättningen på den inflödande gasen reglerades manuellt med massflödesregulator. I den första delreaktorn placerades ett termoelement i skyddsmonoliten ovanför katalysatorn för att kunna mäta temperaturen.



Figur 3.5: Kopplingsschema för reaktorn, där tre vattenavskijare kopplades in i systemet.

3.4 Vattenavskiljning

I avsnitt 2.3.1 beskrevs nödvändigheten med att avskilja vatten för att uppnå en så hög metanproduktion som möjligt. Detta gjordes genom att koppla in flera vattenavskiljare i systemet. Vattenavskiljarna kopplades in mellan delreaktor ett och två, delreaktor tre och fyra samt delreaktor fem och sex (figur 3.5). Allt eventuellt vatten i utflödesgasen avskiljdes för att inte skada analysatorn. Bild på själva vattenavskiljaren finns i bilaga E.

3.5 Reaktortester

För att mäta utflödets koncentration användes en analysator. Denna kalibrerades med en blandgas bestående av 15 % vätgas, 20 % kolmonoxid, 25 % metan och 40 % koldioxid. Då analysatorn rapporterade en vätgaskoncentration på 80 % när reaktorn kördes med ren vätgas antogs att analysatorn inte kunde mäta högre koncentrationer av vätgas än vad den var kalibrerad för. På grund av detta användes enbart datan som analysatorn gav för metan, kolmonoxid och koldioxid. Hur

mycket vatten som hade avskiljts i vattenavskiljare samt hur stort vätgasutflödet var räknades fram med hjälp av kol-, syre- och vätebalanser.

För att avgöra hur stort inflödet av gas var användes massflödesregulatorer som reglerades manuellt. Eftersom dessa regulatorer var kalibrerade med kvävgas gjordes en ny kalibrering med vätgas och koldioxid med en flödesmätare av typ Bios Definer 220. Ett flöde på mellan 675 och 1034 ml H_2/min mättes upp med fem mätpunkter där varje mätpunkt var ett snitt på 10 mätningar vid respektive flöde. För CO_2 mättes tre flöden mellan 227 och 305 ml/min. För båda massflödesregulatorerna gjordes en linjär modell där kalibrerkurvan tvingades skära origo och för båda kaliberkurvor hade determinationskoefficienten R^2 ett värde större än 0.999.

3.6 Försöksplanering

De parametrar som valdes att variera mellan testerna var temperaturen, det ingående volymsflödet samt inflödets sammansättning. Samtliga tester antogs vara tagna under stationära förhållanden. För att spara tid och resurser lades en testplan upp med factorial design enligt tabell 3.1. I försöksplanen ingick också tre nollpunkter, spridda över matrisen. Var nollpunkterna placerades valdes efter hur smidigt det skulle vara att ställa in värdena. Då de fördelades jämnt över matrisen var det möjligt att studera om tiden hade någon inverkan på resultatet.

Tabell 3.1: Försöksplan för reaktorexperiment med värden för hög och låg nivå för varje parameter samt tre nollpunkter.

försök nr	**S**	$\dot{V}$ $[ml/min]$	**T** [°C]	y_A	y_B	y_C
1	0: 4:1	0: 1025	0: 505	y_{A1}	y_{B1}	y_{C1}
2	– : 3.5:1	– : 800	– : 480	y_{A2}	y_{B2}	y_{C2}
3	+: 4.5:1	– : 800	– : 480	y_{A3}	y_{B3}	y_{C3}
4	– 3.5:1	+: 1250	– : 480	y_{A4}	y_{B4}	y_{C4}
5	+: 4.5:1	+: 1250	– : 480	y_{A5}	y_{B5}	y_{C5}
6	0: 4:1	0: 1025	0: 505	y_{A6}	y_{B6}	y_{C6}
7	– : 3.5:1	– : 800	+: 520	y_{A7}	y_{B7}	y_{C7}
8	+: 4.5:1	– : 800	+: 520	y_{A8}	y_{B8}	y_{C8}
9	– : 3.5:1	+: 1250	+: 520	y_{A9}	y_{B9}	y_{C9}
10	+: 4.5:1	+: 1250	+: 520	y_{A10}	y_{B10}	y_{C10}
11	0: 4:1	0: 1025	0: 505	y_{A11}	y_{B11}	y_{C11}

I tabell 3.1 finns tre olika responser; omsättning (y_A), selektivitet (y_B) samt utbyte (y_C), alla definierade under avsnitt 4.

4

Resultat och diskussion

Nedan presenteras resultat med påföljande diskussion som har erhållits från laboration, litteraturstudie och fallstudie. För att göra resultaten mer tydliga ges inledningsvis en förklaring till hur omsättning, selektivitet och utbyte definieras.

4.1 Omsättning, utbyte och selektivitet

Grundläggande har här omsättning, utbyte och selektivitet definierats enligt följande:
Omsättningen baseras på hur mycket av reaktanten i inflödet som reagerar.

$$X_{\mathrm{CO_2}} = \frac{\text{mol koldioxid som reagerat}}{\text{mol koldioxid tillfört}} = \frac{\mathrm{CO_{2}}_{in} - \mathrm{CO_{2}}_{ut}}{\mathrm{CO_{2}}_{in}} \tag{4.1}$$

Utbytet är andelen metan som bildats av det maximala som kan bildas.

$$Y_{\mathrm{CH_4}} = \frac{\text{mol metan som bildats}}{\text{mol koldioxid tillfört}} = \frac{\mathrm{CH_{4}}_{ut}}{\mathrm{CO_{2}}_{in}} \tag{4.2}$$

Selektivitet för reaktionen är andelen önskad produkt som bildats av det totala som reagerat.

$$S_{\mathrm{CH_4}} = \frac{\text{mol metan som bildats}}{\text{mol koldioxid reagerat}} = \frac{\mathrm{CH_{4}}_{ut}}{\mathrm{CO_{2}}_{in} - \mathrm{CO_{2}}_{ut}} \tag{4.3}$$

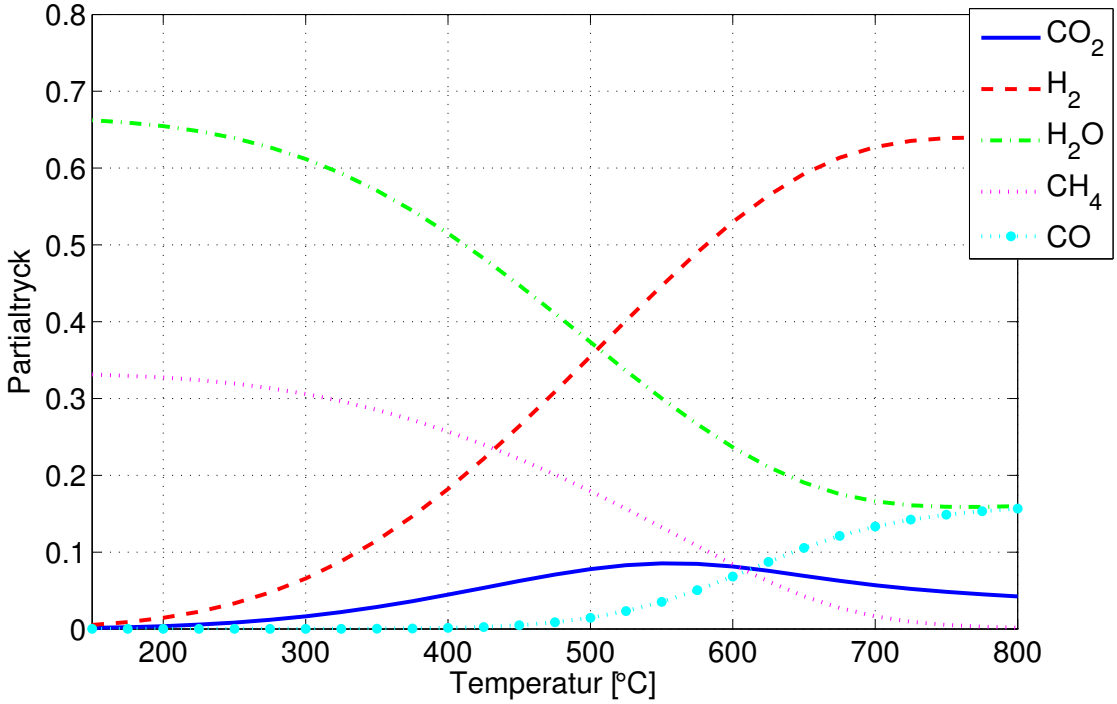
Utbytet av metan kan även erhållas genom att multiplicera omsättningen av koldioxid med selektiviteten för metan.

$$Y_{\mathrm{CH_4}} = X_{\mathrm{CO_2}} S_{\mathrm{CH_4}} \tag{4.4}$$

4.2 Kemisk jämvikt och temperaturberoende

För att avgöra hur bra prestanda reaktorn har krävs kunskap om vad som kan begränsa den. Den största begränsningen för prestanda är den kemiska jämvikten. I figur 4.1 är jämvikten uppritad för ett flöde med molfraktionen H_2:CO_2 = 4:1. Figuren visar att en lägre temperatur ger ett större flöde av metan och höga temperaturer ger ett sämre flöde. Det skulle vara optimalt att ha en temperatur på under 250 °C, då det är först då som flödet av reaktanter är litet i förhållande till önskade produkter.

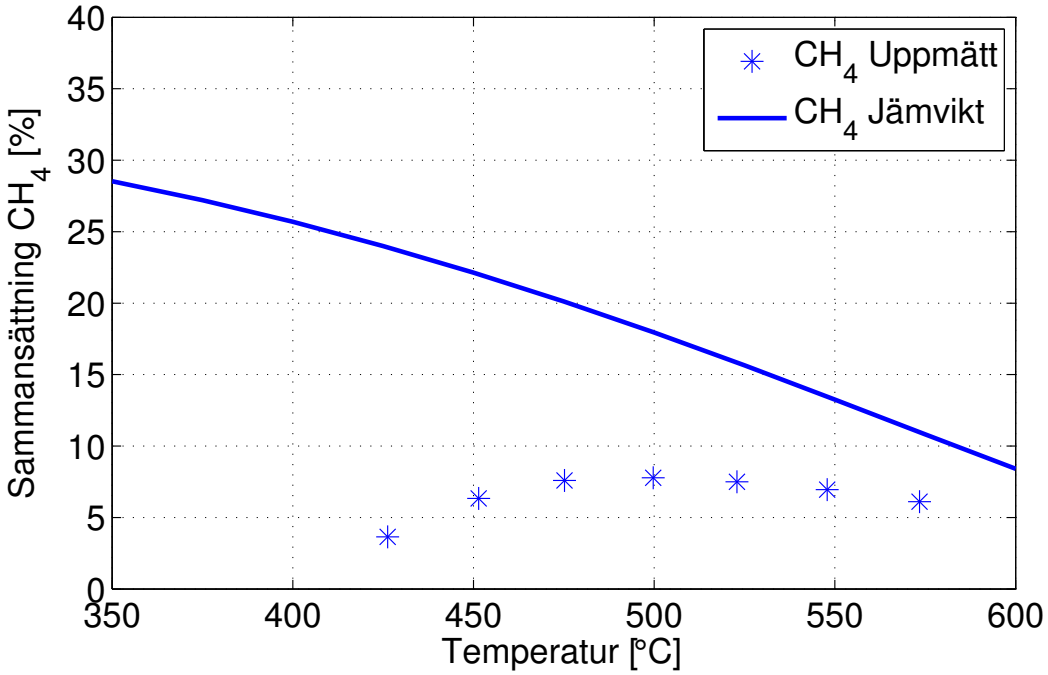
I figur 4.1 tas också hänsyn till att Sabatier-reaktionen består av två underliggande reaktioner (R2) och (R3) introducerade i avsnitt 2.1. Av denna anledning syns också komponenten CO.



Figur 4.1: Kemisk jämvikt för Sabatier-reaktionen med en H_2:CO_2-ratio på 4:1 gjord i programmet CEAgui.[1]

[1]Chemical Equilibrium with Applications av NASA, http://www.grc.nasa.gov/WWW/CEAWeb/

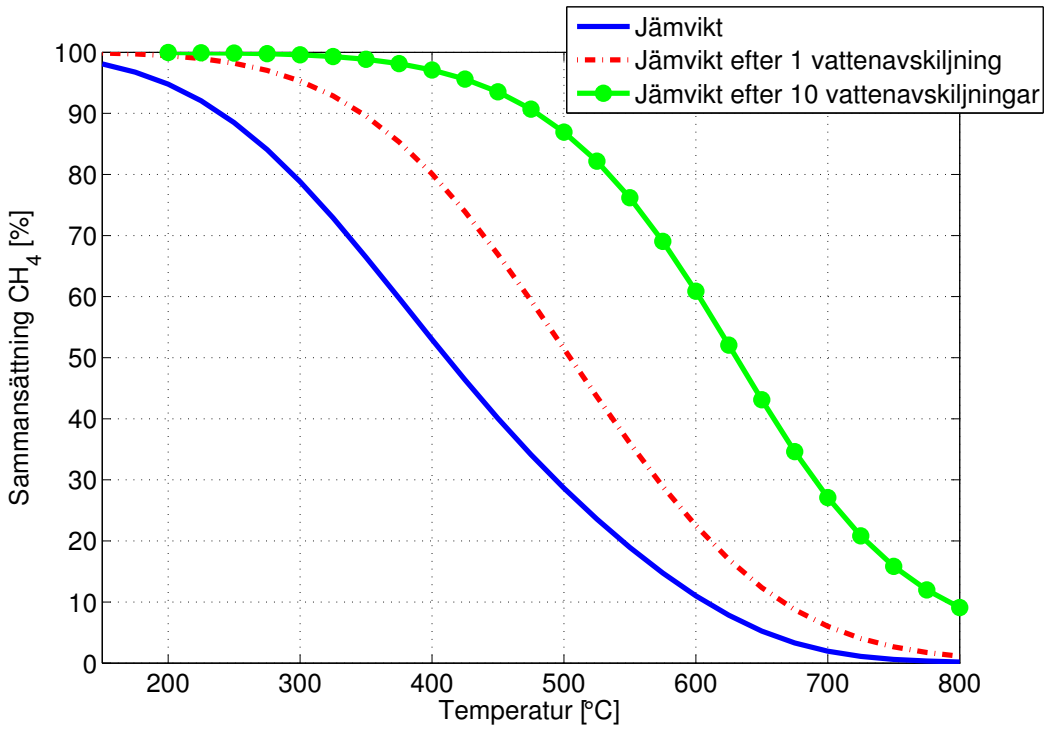
För att undersöka vilken temperatur som krävdes för att reaktionen skulle komma igång gjordes ett försök där temperaturen varierades samtidigt som flöde och sammansättning hölls konstant. Enbart en delreaktor användes. I figur 4.2 syns att maximalt utflöde av CH_4 erhålls vid en temperatur på 500 °C, men att utflödet ändå ligger en bit från jämvikt. Att flödet inte uppnår jämvikt kan bero på att bara en delreaktor inte ger reaktanterna tillräckligt lång uppehållstid över katalysatorn.



Figur 4.2: Försök med 1 reaktor och ett totalt flöde på 500ml och en H_2:CO_2-ratio på 4:1. De datapunkter som används är 26–32 i tabell F.1.

4.2.1 Effekt av vattenavskiljning

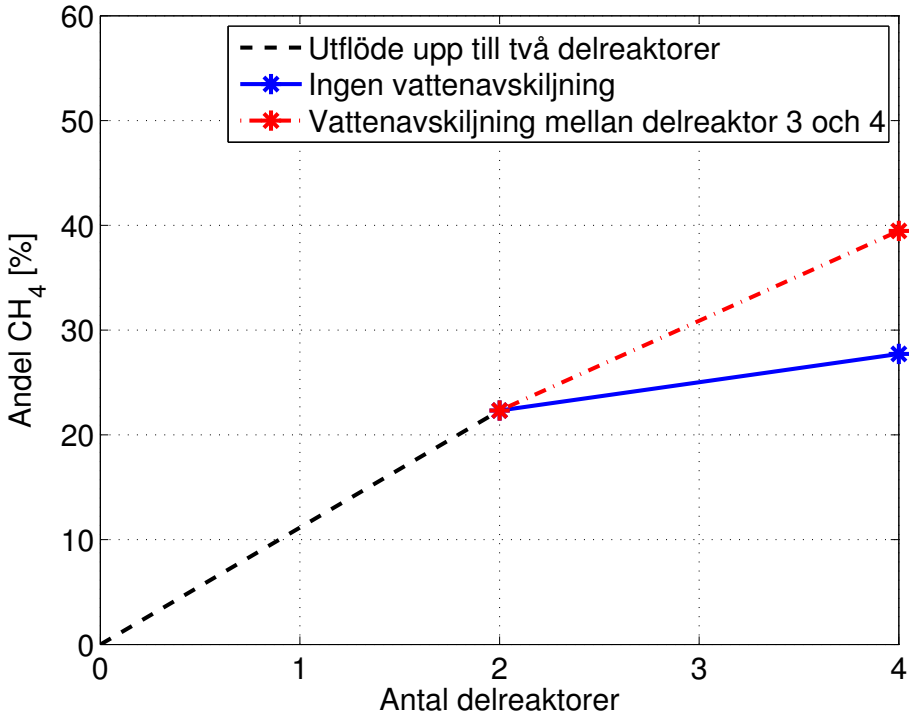
För att få ett bättre utbyte kan jämvikten också påverkas av vattenavskiljning enligt avsnitt 2.3.1. I figur 4.3 har metanhalten ritats upp mot temperatur i tre olika fall. Vid normal jämvikt ses en hög halt metan vid temperaturer under 250 °C och detta är samma fall som ritas upp i detalj i figur 4.1. Om vatten kondenseras och avskiljs en gång kan samma halt metan erhållas vid en högre temperatur. I figuren ritas också jämvikten upp om processen med vattenavskiljning sker tio gånger.



Figur 4.3: Effekt på jämvikt efter en och tio vattenavskiljningar. Beräkningarna är gjorda vid atmosfärstryck för ett 4:1-förhållande av H_2:CO_2

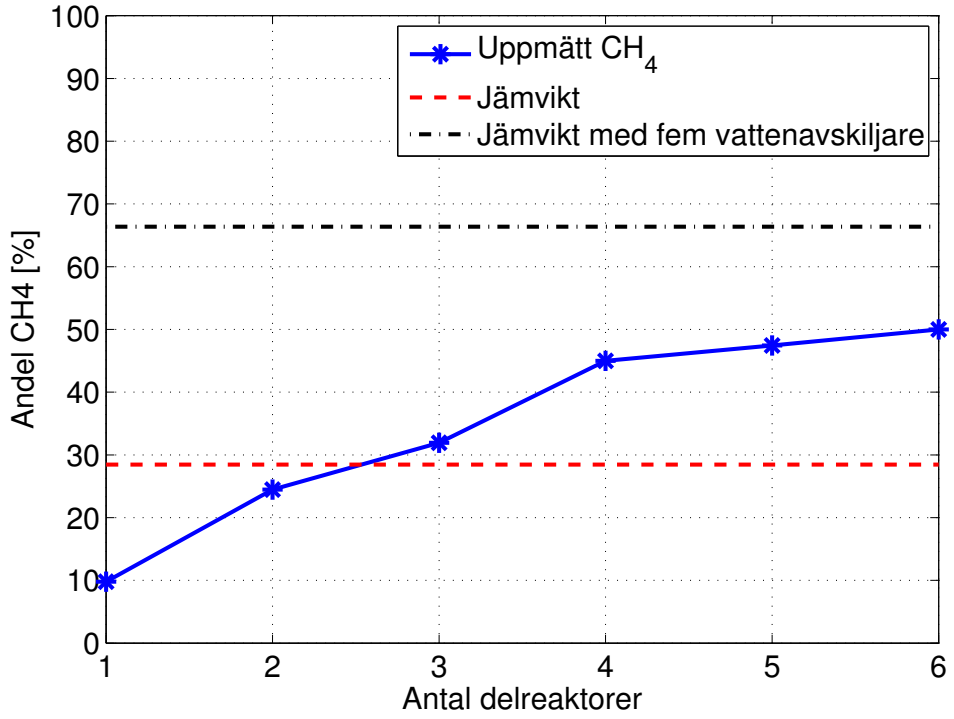
Resultatet visar på att vattenavskiljning behövs bara om reaktorn arbetar vid en högre temperatur än 250 °C. Då försök som redovisas i figur 4.2 visar på att en högre temperatur behövs tyder detta på att vattenavskiljning skulle vara bra för ett högre utbyte av metan för katalysatorn som tillverkades i detta projekt. Effekten av en vattenavskiljning är märkbar, däremot ger nästkommande vattenavskiljningar mindre och mindre effekt.

I figur 4.4 ses tydligt att vattenavskiljning har en stor effekt. I detta försök har ett totalflöde på 1036 ml/min och ett 3.4:1-förhållande används för CO_2/H_2-blandningen.



Figur 4.4: Effekt av vattenavskiljning mellan reaktor 3 och 4. Den vertikala skalan mäter CH_4-andelen i utflödet av reaktorn där vatten är kondenserat och avskiljt. De datapunkter som används är 35–37 i tabell F.1.

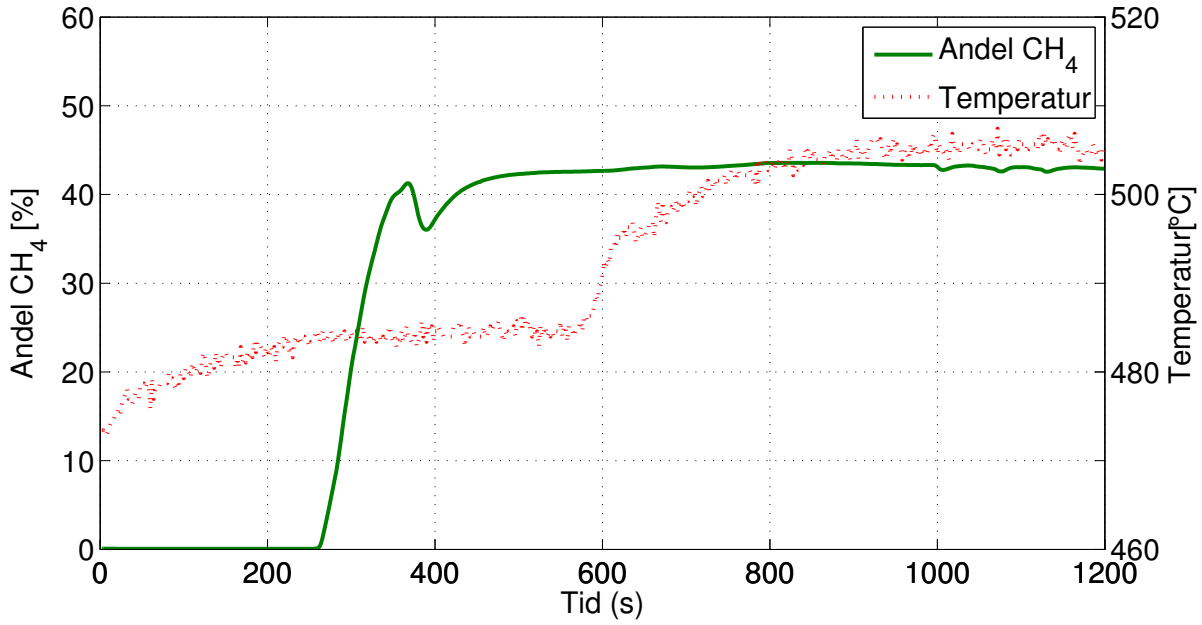
Effekterna av vattenavskiljning har dock varit svåra att mäta på grund av oavsiktlig vattenavskiljning. På grund av de små flödena och att rör och kopplingar inte var isolerade utanför reaktorn har vatten hunnit kondensera i dessa rör. I figur 4.5 har ett försök gjorts där effekten av antal delreaktorer utan vattenavskiljning skulle undersökas. Detta gjordes för att mäta effekten av mer katalysator då figur 4.2 visade att jämvikt ej kunde uppnås. Att utflödet överstiger den kemiska jämvikten beror sannolikt på att vatten har avskiljts även mellan delreaktorerna. Den oavsiktliga vattenavskiljningen bekräftades också när kopplingssystemet öppnades och vatten rann ut. Då upp till sex delreaktorer har använts är också jämvikten för fem stycken vattenavskiljningar inritade. I verkligheten blir resultatet någonstans mittemellan dessa två fall. Detta innebär att resultatet av ökad katalysatormängd inte har kunnat isolerats från effekten av vattenavskiljning.



Figur 4.5: Effekt av oavsiktlig vattenavskiljning. Ett totalflöde på 500 ml/min med en 4:1-sammansättning har fått passera en till sex delreaktorer. Flödet går över sin kemiska jämvikt. De datapunkter som används är 38–43 i tabell F.1.

4.3 Värmetransport

Så som visats i avsnitt 4.2 är temperaturen viktig för att reaktorn ska ge ett optimalt resultat. Mätningarna av temperatur gjordes genom att ett termoelement placerades i en skyddsmonolit över katalysator-monoliten i den första delreaktorn som beskrivits i avsnitt 3.2.1. Då flödet kom uppifrån mättes alltså temperaturen innan reaktanterna hade reagerat. Trots detta ökade den uppmätta temperaturen ungefär 20 °C när reaktionen kom igång jämfört med när reaktorn bara hade ett flöde av inert kvävgas, se figur 4.6 som visar rådata för det första försöket i försöksplaneringen (tabell 3.1). Denna temperaturhöjning beror sannolikt på att Sabatier-reaktionen är exoterm och avger energi som värmer upp katalysatorn och som sin tur värmer upp skyddsmonoliten genom strålning.



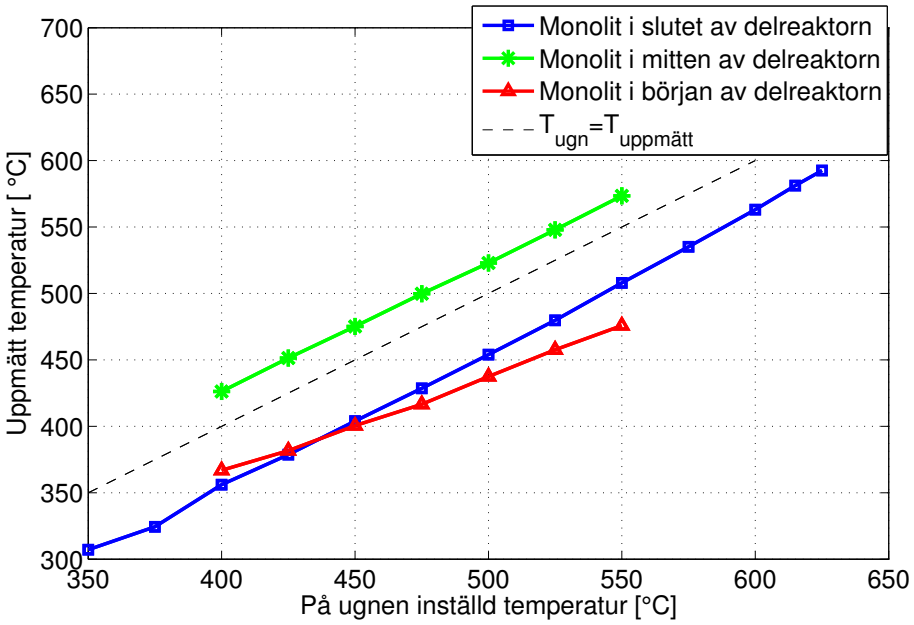
Figur 4.6: Den karaktäristiska temperaturhöjningen när reaktion sker. Ugnens temperatur hålls konstant och vid tidpunkten 250 s byts det inerta flödet ut mot ett flöde av reaktanter. Efter en viss fördröjning höjs temperaturen på grund av reaktionen och reaktorn antas ha ett stationärt tillstånd vid 1200 s.

Något som ej mättes var temperaturen efter reaktorn, vilket skulle vara intressant för att se hur mycket värme som utvecklades under reaktionen.

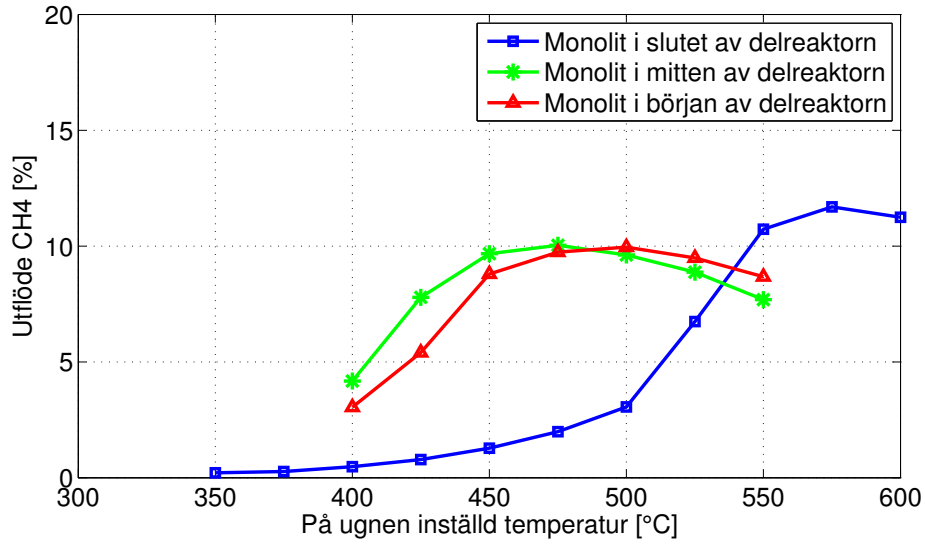
För att beräkna om gasen blev lika varm som termoelementet visade utfördes beräkningar enligt bilaga D. Inloppstemperaturen antogs vara 20 °C då gasen snabbt blev rumstempererad på grund av de oisolerade gasledningarna (enligt resonemang i avsnitt 4.2.1).

Exempelberäkningen gjordes med väte-koldioxidkvoten 4:1 och ekvation D.6 användes för att beräkna temperaturen vid katalysatorn. Värmetransporten antogs ske endast via konvektion. Ugnen antogs vara adiabatisk och värmefördelningen i delreaktorn antogs vara homogen. T_{ugn} antogs vara 500 °C och, som nämnt, $T_{in} =$ 20 °C . Modellen visar att flödet når ugnens temperatur redan efter drygt 10 cm. För att undersöka denna förutsägelse experimentellt placerades delreaktorn längre upp och längre ned i ugnen och den avlästa temperaturen ritades upp mot den på ugnen inställda temperaturen. Resultaten som presenteras i figur 4.7 visar på att ugnen har en temperaturprofil där temperaturen är högst i mitten och lägre ju längre upp eller ned i ugnen temperaturen mäts.

Samma försök visar också att om katalysatorn placerades senare i reaktorn kan utflödet av CH_4 vara högre. Resultatet för detta presenteras i figur 4.8.



Figur 4.7: Uppmätt temperatur i monoliten mot inställd temperatur för olika placeringar i höjdled på ugnen.



Figur 4.8: Utflöde av CH_4 mot inställd temperatur på ugnen för tre olika fall där monoliten placerades på olika positioner i ugnen.

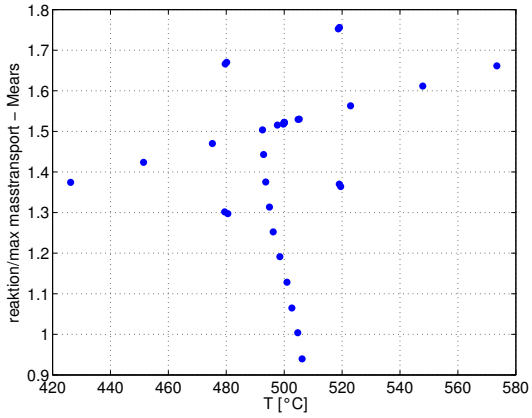
Att utbytet ökar med ökad uppvärmningssträcka kan bero på att gasen inte haft samma temperatur som ugnen. Om detta är fallet är inte värmeöverföringen så effektiv som det antagits i beräkningarna. Några anledningar till den låga värmeöverföringen kan vara till exempel dålig omblandning i gasen och att reaktorväggen hade lägre temperatur än ugnen. Ett sätt att öka värmeöverföringen är ytförstoring på reaktorns innervägg vilket skulle öka den värmeöverförande ytan.

Att ha katalysatorn i slutet på delreaktorn är enligt testerna bättre om ett högre utflöde av CH_4 är målet. Däremot är den upplevda temperaturen vid det maximala utflödet ungefär den samma som för fallet där monoliten placerades i mitten av ugnen.

Att monoliten kräver högre inställd ugnstemperatur längst ned i ugnen beror sannorlikt på värmeförluster eftersom monoliten då bara befinner sig någon decimeter från ugnens undersida där det är rumstemperatur. Förlusterna hade kunnat minskas om reaktorn hade isolerats även utanför ugnen vilket också skulle kunna hålla gasen varm mellan delreaktorerna. Detta skulle vara fördelaktigt för att minimera effekterna av oavsiktlig vattenavskiljning som diskuterats i avsnitt 4.2.1.

4.4 Masstransport

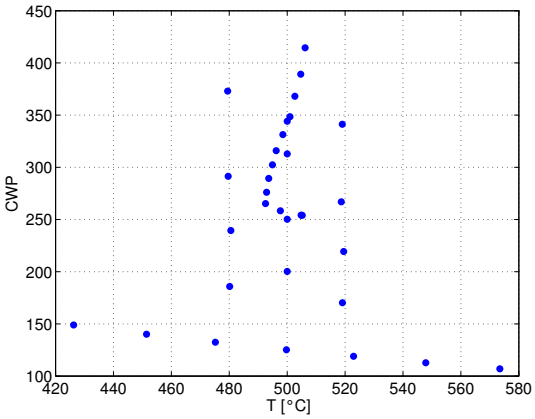
För att undersöka om reaktionen är masstransportsbegränsad utfördes vissa beräkningar enligt avsnitt 2.6. Data som användes hittas i bilaga F. Både yttre och inre masstransportsbegränsning studerades genom Mear's kriterium (ekvation 2.8) respektive Weisz-Prater-kriteriet (ekvation 2.9). Vid yttre masstransportsmotstånd gäller att Mear's > 0.15 och vid inre motstånd är $C_{WP} > 1$. I båda fallen visade det sig att begränsningen var signifikant vid temperaturintervallet 420-580 °C (figur 4.9 och 4.10). Anmärkningsvärt är att Mear's blir > 1 i de flesta redovisade försöken. Enligt definitionen skulle detta inte kunna vara möjligt då den observerade reaktionshastigheten inte kan bli större än den teoretiskt maximala (ekvation 2.8). Detta skulle kunna bero på att det antas att filmen är stagnant. Dock har Sabatierreaktionen inte ett ekvimolärt flöde, vilket ger ett nettoflöde i filmen. Ingen hänsyn har tagits till nettoflödet under beräkning av Mear's kriterium och det skulle kunna vara anledningen till att resultatet är orealistiskt.



Figur 4.9: Mear's kriterium för mätpunkter gjorda för olika temperaturer. Mear's > 0.15 för yttre masstransportsbegränsning.

För inre masstransportsmotstånd blev $C_{WP} >> 1$ och därför existerar motståndet oavsett reaktionsordning. Viktigt att notera är att ytkoncentrationen ansattes som bulkkoncentrationen med antagande om att yttre masstransport kan försummas, vilket inte är fallet baserat på figur 4.9. Vid yttre masstransportsbegränsning är $C_{Ab} > C_{As}$.

Resultaten innebär att koncentrationsgradienter existerar genom filmen på katalysatorytan samt genom katalysatorporerna. Eftersom Mear's är orimligt högt tyder det dock på att en koncentrationsgradient enbart existerar i filmen. Koncentrationsgradienten sänker katalysatorns aktivitet och bidrar till ett försämrat resultat.



Figur 4.10: Weisz-Prater-kriteriet för mätpunkter gjorda för olika temperaturer. $C_{WP} > 1$ för inre masstransportsbegränsning

4.5 Försöksplanering

I tabell 4.1 visas responserna enligt försöksplanen för de experiment som utfördes. De markerade värdena är de värden i respektive kolumn som är högst, det vill säga det försök av de elva som var bäst för varje respons.

Studeras tabell 4.1 noggrannare med fokus på de markerade värdena kan det utläsas att försök 3 och 8 är de försök som gett bäst respons generellt. Gemensamt för dessa två försök är att sammansättningen är hög och flödet lågt. Temperaturen för båda försöken varierar alltså, vilket visar på att den inte har någon inverkan i intervallet $480 - 520\,^{\circ}\mathrm{C}$.

Tabell 4.1: Tabell för de tre responserna för försöksplanen enligt tabell 3.1. De markerade värdena är det högsta värdet i varje kolumn.

försök nr	omsättning (y_A)	selektivitet (y_B)	utbyte (y_C)
1	0.885	0.874	0.774
2	0.809	0.873	0.706
3	0.916	**0.940**	0.861
4	0.781	0.790	0.617
5	0.876	0.878	0.769
6	0.877	0.864	0.758
7	0.826	0.823	0.679
8	**0.940**	0.922	**0.867**
9	0.828	0.759	0.628
10	0.909	0.855	0.777
11	0.855	0.854	0.730

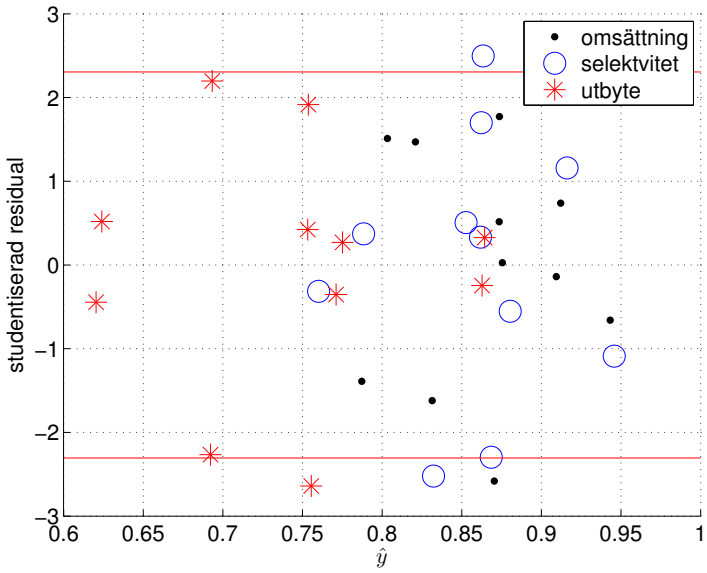
I experimentplanen ingår även tre nollpunkter. Syftet med replikat är att se hur mycket försök med exakt samma parameterinställningar skiljer sig, vilket ger en indikation på hur stor felmarginalen är. Den största skillnaden finns i försök 11 jämfört med de andra två (försök 1 och 6). Det kan bero på att temperaturen inte är rätt inställd. Vid nollpunkt tas värden mitt i intervallet och temperaturen ska således vara inställd på $505\,^{\circ}\mathrm{C}$, men i försök 11 är temperaturen $497\,^{\circ}\mathrm{C}$ (visas i tabell C.1, där alla mätvärden listas). Mellan de andra två replikaten skiljer inte responsen märkvärt.

4.5.1 Modellanpassning

De tre parametrarna som varierades var sammansättning (med avseende på halten vätgas), totalflöde och temperatur. Responsen från matrisen kunde ges i antingen omsättning av CO_2, selektivitet för jämviktsreaktionerna eller utbyte av CO_2 till CH_4. Modellen som ansattes var av enkel linjär modell (2.10).

För att undersöka om modellen var signifikant utfördes också regressionsanalys. För ett 95%-igt konfidensintervall utfördes ett F-test som beskrivet i avsnitt 2.7.3. F-testet visade att modellen var signifikant för alla tre responserna. Eftersom modellen ansågs giltig behövdes inte fler modeller studeras än enkel linjär modell.

I figur 4.11 visas den studentiserade residualen för modellen. Här valdes den skattade responsen ($\hat{y}$) att ritas upp för var och en av responserna. Ytterligare parameteranalys utfördes. Då ingen tidsvariabel finns valdes $\hat{y}$ att studeras i residualfiguren. Ingen trend kan anas i grafen och de flesta punkter ligger inom konfidensintervallet på 95 %, visat som röda linjer i figur 4.11. Då punkterna verkar stokastiskt placerade tyder även detta på att modellen kan anses giltig för samtliga responser.



Figur 4.11: Studentiserad residualfigur för en enkel linjär modell uppritat för de olika responserna.

4.5.2 Känslighetsanalys

För $y = \beta_0 + \beta_1 \cdot S + \beta_2 \cdot \dot{V} + \beta_3 \cdot T$ blir parametrarna enligt tabell 4.2. För ett 95%-igt konfidensintervall gäller att $|t_{obs}| > t_{stat} = 2.3060$ vid signifikanta parametrar. Tabellen visar att det är endast när responsen definieras som utbytet av CO_2 till CH_4 som inte alla parametrar är signifikanta, i detta fall är det endast sammansättning och flöde som spelar in i modellen. I alla övriga fall är alla termer signifikanta för modellen. Varför inte temperaturen är signifikant för utbytet kan bero på att intervallet är för litet.

Tabell 4.2: Tabell över varje variabels signifikans och β-parameter för de olika responserna. $|t_{obs}| > t_{stat} = 2.3060$ för 95%-igt konfidensintervall vid enkel linjär modell.

	omsättning		**selektivitet**		**utbyte**	
	β	t_{obs}	β	t_{obs}	β	t_{obs}
konstant	0.8632	255.6376	0.8582	247.5468	0.7426	146.6343
S	0.0504	12.5928	0.0443	10.7616	0.0815	13.5649
$\dot{V}$	-0.0120	-3.0190	-0.0348	-8.5657	-0.0404	-6.8016
T	0.0166	4.1271	-0.0144	-3.4992	0.0017	0.2834

Tabell 4.2 visar även på varje variabels bidrag till responsen i form av β-parametrar; hur mycket och på vilket sätt varje variabel spelar in för responsen. Första raden visar resultatet för modellens första term (β_0), det vill säga den variabeloberoende termen, och den är också alltid signifikant för en linjär modell.

Det som är mest utmärkande är att β_2 (flödet) är negativ, det vill säga när flödet minskar ökar värdet på responsen. Det förklaras även av att de bästa försöken var när flödet var som lägst, vilket var väntat eftersom ett lågt flöde ökar uppehållstiden i reaktorn och reaktionen hinner drivas längre. Vidare kan det noteras att temperaturen påverkar selektiviteten negativt. En rimlig förklaring är som ovan; att intervallet som testades låg långt ifrån optimum och då gynnas inte heller selektiviteten för den önskade produkten. Den teorin styrks också av figur 4.1, där det visas hur jämvikten ändras med temperaturen.

För utbytet och omsättningen har temperaturen en positiv påverkan, om än liten. Omsättningen och utbytet gynnas alltså av den högre temperaturen i intervallet, detta visas även i tabell 4.1 samt i tabell C.1, där omsättningen och utbytet har maxvärdet i försöket där temperaturen är det högsta i intervallet. Vid högre temperatur kommer således mer koldioxid att reagera, det är dock inte givet att mer metan bildas. Därför är det viktigt att även studera selektiviteten. Selektiviteten har i sin tur sitt högsta värde i försöket där temperaturen är på den låga

nivån i försöksplanen, i kombination med hög sammansättning och lågt flöde som tidigare kommenterat. Vid hög sammansättning kommer mer koldioxid att reagera till metan, men utflödet kommer också bestå av mer vätgas, vilket är en annan poäng att ta i beaktning.

4.5.3 Kinetisk modell

En icke-linjär regression av kinetikmodellen som presenterades i avsnitt 2.4 gjordes med startgissningen som presenterades där. Regressionen gjordes över försöksplanen och resultatet visade att parametrarna i kinetikmodellen blev snarlika. Reaktionsordningen, n, blev 0.187. Aktiveringsenergin, E_a blev 82.1 kJ/mol och den pre-exponetiella faktorn blev $0.1104 \times 10^{10}\ atm^{-0.125} hr^{-1}$.

Även om dessa värden är rimliga skulle fler mätpunkter med bredare temperaturintervall behövas studeras. Då projektet avgränsades av att inte undersöka katalysatorn mer ingående gjordes detta ej.

4.6 Uppskalning av reaktor

En teoretisk uppskalning av reaktorn utfördes för att utvärdera om det finns ekonomiska förutsättningar för att implementera tekniken på industriell nivå.

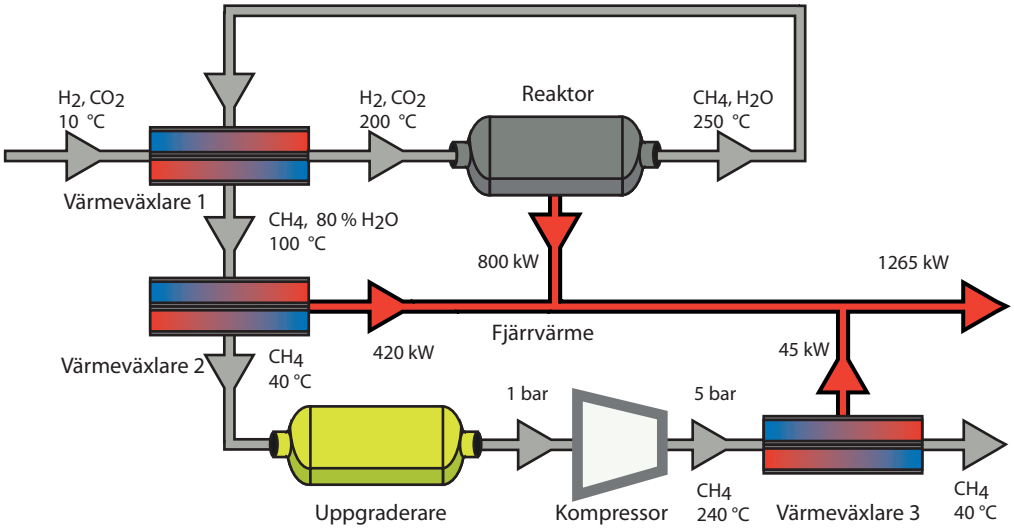
4.6.1 Processdesign

Uppskalning av processen gjordes med hänsyn till att Sabatier-reaktorn integreras med en befintlig biogasanläggning för att maximera biogasproduktionen. I den här fallstudien kommer koldioxidflödet från Göteborg Energis uppgraderingsanläggning för biogas, Gasendal[2]. Koldioxidflödet som kan tas tillvara från Gasendal är 400-500 Nm^3/h (Gunnarsson, 2014) och därav beräknas uppskalningsanläggningen till att kunna hantera ett koldioxidflöde på 450 Nm^3/h.

Processdesignen baseras på nyss nämnda koldioxidflöde samt resultaten från projektets laborativa del. Då det inte finns några kommersiella Sabatier-reaktorer i dagsläget med den nödvändiga kapaciteten för att hantera koldioxidflödet så designades den till en motströms tubvärmeväxlare. Det får antas vara en god approximation då en sådan till stor del liknar den ursprungliga reaktorn. Den varma gasen kyls av kallvatten som värms upp av den värme som utvecklas i den exoterma reaktionen och kan distribueras till fjärrvärmenätet. Fjärrvärmedistribution blir därmed en extra inkomst utöver metanförsäljningen. Vätgasflödet som behövs i processen erhålles från elektrolys av vatten. Två värmeväxlare används för att

[2]https://www.goteborgenergi.se/Privat/Projekt_och_etableringar/Fornyelsebar_energi/Biogas/Gasendal

reglera temperaturen på gasen. En uppgraderingsapparatur är med i processdesignen för att rena metangasen från kolmonoxid, koldioxid, vätgas och det vatten som inte avskiljs i värmeväxlarna för att slutprodukten ska uppfylla kriterierna för Wobbeindex. Wobbeindex är ett mått på hur mycket energi det går att utvinna ur gasen under ett visst tryck och måste uppfyllas för att gasen ska få säljas på marknaden (Svenskt Gastekniskt Center, 2011). Gasflödet komprimeras i en kompressor så att rätt tryck uppnås för leverans till gasnätet. Tryckförändringen ger upphov till en temperaturökning som måste regleras med en tredje värmeväxlare. Se figur 4.12 för sammanfattning.



Figur 4.12: Processdesign. Reaktanterna värms upp till operationstemperatur innan de går in i reaktorn. Temperaturen ökar i reaktorn på grund av att reaktionen är exoterm. Överskottsvärmen antas kunna användas som fjärrvärme. Den utgående gasen kyls i två värmeväxlare där den första värmer upp ingångsgasen och den andra utvinner värme som antas kunna användas som fjärrvärme. Den nedkylda gasen uppgraderas sedan för att avskilja eventuella biprodukter. Gasen komprimeras för anpassning till gasnätet och regleras till rätt temperatur med en tredje värmeväxlare. Processdesignen representerar Fall 2 (Fall 1 och Fall 2 beskrivs under det kommande stycket 4.6.2). Processdesignen för fall 1 är densamma, men har andra värden.

4.6.2 Kostnadsberäkningar

Kostnadsberäkningarna baseras på ovan nämnda flöden av koldioxid och drifttiden för uppskalningsanläggningen antas vara 8000 h/år i normalfallet. Elpriset är baserat på ett medelvärde från år 2013. Energiåtgången hos elektrolysen baseras på resultat från kandidatarbetet TIFX02-14-50 vid Chalmers tekniska högskola

för att ge en indikation på hur effektiva framidens katalysatorer kan bli. Samtliga parametrar och antaganden återfinns i tabell B.1.

Intäkterna fås från försäljning av metan och det syre som produceras tillsammans med vätgasen under elektrolysen. Det antas även att den värme som den exoterma reaktionen utvecklar skulle kunna distribueras som fjärrvärme. Se bilaga B för fullständiga beräkningar.

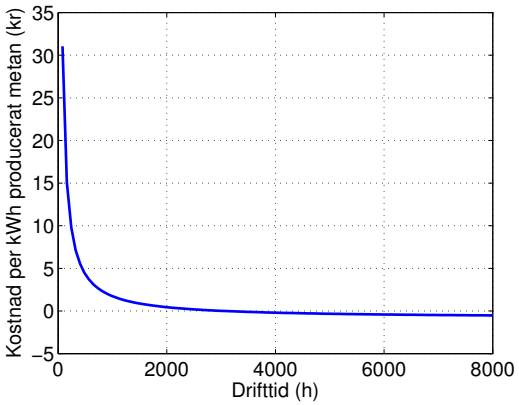
Två fall studerades. Fall 1 baseras på laborationerna, både resultatsmässigt och kostnadsmässigt. Fall 2 behandlar en kommersiell katalysator med högre aktivitet än den som tillverkats under projektet. Effektiviteten hos elektrolysen i de båda fallen baseras på resultat från kandidatarbetet TIFX02-14-50. Mer detaljerad information angående beräkningar och antaganden återfinns i bilaga B. De två fallen jämfördes för att få en bild av hur projektets reaktor står sig mot en industriell.

Fall 1

$C_{\mathrm{CH_4}}$, nettokostnaden för att producera metan motsvarande 1 kWh, beräknades enligt ekvation 2.22 till 0.0813 kr/kWh. Detta innebär att en förlust görs på varje kWh producerad.

Resultatet visar att inkomsterna från metanproduktionen inte kompenserar för investerings- och produktionskostnaderna för uppskalningsanläggningen med de parametrar som redovisas i bilaga B. Då elkostnaderna från elektrolysen utgör så gott som hela produktionskostnaden (96,72 %) påverkar elpriset lönsamheten i stor utsträckning. För att investeringen ska vara lönsam under dessa omständigheter behöver årsmedelpriset av el vara max 24.00 öre/kWh. En sänkning på elpriset från 28.2 öre/kWh (Energimyndigheten, 2013) till 24.00 öre/kWh, vilket motsvarar ca 1.27 Mkr om året, skulle innebära att produktionen inte går med förlust. Detta skulle kunna åstadkommas genom exempelvis en subventionering från staten. En annan möjlighet är att den anläggning som reaktorn integreras i har tillgång till billigare elektricitet, till exempel om det det rör sig om en elleverantör.

Det är problematiskt att ta till vara överskottsel i och med att elektricitet är svårt att lagra. En metod är att lagra energin som vätgas genom att använda överskottselen för elektrolys av vatten. Även vätgas är dock svårt att lagra (Zhou, 2005) och en lösning är att omvandla vätet till metan i en Sabatier-reaktor. Ett intressant scenario är således att enbart köra reaktorn när det finns tillgång på överskottsel, som då antas vara ekvivalent med gratis el. Eftersom det är nödvändigt att ta hänsyn till investeringskostnaden genom att använda annuiteten måste ett visst antal drifttimmar per år ha gratis el för att lönsamhet ska uppnås. För Fall 1 är detta antal knappt hälften av året (3100 drifttimmar/år), se figur 4.13.



Figur 4.13: Kostnad för att framställa metan motsvarande 1 kWh om elektriciteten antas vara gratis. Ett negativt värde innebär att en förtjänst görs.

Som ges av figur 4.6 i avsnitt 4.3 innebär en låg temperatur ett lågt utbyte. Det är möjligt att en större katalysatormängd skulle leda till ett utbyte vid en temperatur där jämvikten är mer fördelaktig. Detta fall undersöktes inte på grund av projektets avgränsningar.

Fall 2

På samma sätt som i Fall 1 beräknades $C_{\mathrm{CH_4}}$ till -0.0263 kr/kWh. För detta fall, som är det optimala, är investeringen knappt lönsam för de parametrar som redovisas i bilaga B. Resultatet, som skiljer sig relativt lite från resultatet från Fall 1 på 0.0813 kr/kWh, beror främst på att katalysatorn är mer effektiv.

Viktigt att poängtera är att uppskalning alltid är en uppskattning. Faktorer som kan bidra till att fallen verkar mer lönsamma än de skulle vara i verkligheten är de extra inkomsterna förutom metanförsäljning. Syregas- och fjärrvärmedistributioenn motsvarade knappt 20 % vardera av de totala intäkterna för både Fall 1 (syre: 19.0 %, fjärrvärme: 20.5 %) och Fall 2 (syre: 15.0 %, fjärrvärme: 18.5 %). Denna relativt stora del av de totala intäkterna visar att dessa extra inkomster absolut kan vara avgörande för lönsamhet. I fallen antas att all spillvärme kan säljas som fjärrvärme, vilket är mindre troligt då förluster alltid förekommer. Vidare försummas kostnaderna för distributionen av både fjärrvärme och syre. Detta antagande är speciellt intressant för fallet med syre. Istället för att sälja syret i bulk, som det antas för båda fallen, skulle det vara möjligt att göra det i mindre tuber. En sådan distribution kräver ytterligare anläggning och höjer därför investeringskostnaden, men det skulle vara möjligt att sälja syrgasen till ett högre pris och därmed kunna få en större lönsamhet på sikt. Detta fall undersöktes dock inte.

Personallöner inkluderas inte i beräkningarna. Detta motiveras med att tanken är att reaktorn ska integreras i en existerande anläggning. Den befintliga personalen antas då kunna övervaka processen utan större arbetsbelastning.

Ytterligare en faktor som påverkar resultatet är att effektiviteten hos elektrolysen antas vara 4.0 kWh/Nm^3 H_2 (baserat på resultat från kandidatarbetet TIFX02-14-50) istället för 4.4 kWh/Nm^3 H_2 som var det värde som leverantören tillhandahöll (Langås, 2014). En uppskalning av den förstnämnda elektrolysen är dock orimlig då den baseras på en katalysator av iridium, vilket är ett av de mest ovanliga grundämnena på jorden (Nationalencyklopedin, 2014). Varför denna katalysator ändå valdes var för att ge en indikation på vilken effektivitet som kan uppnås med fortsatt forskning. Då elektrolysen är den enskilt största produktionskostanden är förbättringar av metoden avgörande för att uppnå lönsamhet.

Sammanfattningsvis tyder resultaten tyder på att en uppskalning till industriell nivå kan bli ekonomiskt lönsam, framförallt vid användandet av kommersiella katalysatorer. En stor kostnad utgörs av vätgastillverkningen. Priset för elektrolys förväntas dock minska de kommande åren (Grahn, Taljegård, Ehnberg & Karlsson, 2014) vilket kan göra att metanproduktion enligt denna metod blir mer attraktiv i framtiden, speciellt då efterfrågan av koldioxidneutrala bränslen ökar.

4.6.3 Miljöpåverkan

Metanströmmen som erhålls i ovan uppskalade anläggning är 450 Nm^3/h. För att sätta detta i ett större perspektiv konstateras att metanet räcker till att förse 2700 moderna gasdrivna bilar med bränsle (Volvo personvagnar, 2012). Fullständiga beräkningar återfinns i bilaga B.2. En installation av den process som behandlas i denna rapport på Göteborgs Energis anläggning Gasendal skulle innebära en ökning av produktionen med 55 %. Ökningen kommer från att koldioxiden som nyttjas i reaktionen inte tas till vara i dagsläget och utgör en förhållandevis stor del av produkten. En uppgradering som denna på alla anläggningar i Sverige resulterar i en total kapacitet att förse 110 000 gasbilar i Sverige med bränsle. Detta motsvarar 2.4 % av den aktiva fordonsflottan (Transportstyrelsen, 2014). Om dessa bilar hade ersatt bensinbilar i drift skulle minskningen av växthusgaser bli 368 500 ton CO_2-ekv/år.

Enligt Naturvårdsverket släppte Sverige år 2012 ut 11.11 miljoner ton CO_2-ekv/år i transportsektorn, bara personbilar inräknat. Minskningen av växthusgaser med 368 500 ton CO_2-ekv/år som motsvarar bara 2.4 % av den aktiva fordonsflottan skulle motsvara 3.3 % av den totala utsläppen för transportsektorn(bara personbilar inräknat). Tittar man på hur fördelningen av CO_2-ekv/år utsläppen blev för varje sektor år 2012 hade transportsektion högst utsläpp (Naturvårdsverket, 2014). En minskning av denna är nödvändigt för ett hållbart transportsektor. Biogasen kan inte minska denna helt, men får bli en del av lösningen.

Totalt sett bedöms Sverige ha en kapacitet att producera motsvarande 22 TWh biogas (metangas) per år (Dahlgren, Liljeblad, Cerruto, Nohlgren & Starberg, 2013). 22 TWh gas skulle räcka till att förse 1 800 000 bilar, det vill säga 40 % av landets alla personbilar. Sabatier-reaktorer i processerna skulle öka denna andel ytterligare eftersom mer koldioxid kan tas tillvara till reaktionen.

4.7 Mätutrustning och felkällor

Eftersom analysatorn gav osannolika värden för vätgasutflödet (beskrivet i avsnitt 3.5) är det en möjlig felkälla till de resultat som erhållits. Samtliga utflödeskoncentrationer och beräkningar av hur mycket vatten som avskiljts hade en viss osäkerhet på grund av analysatorn. Då de flesta av försöken låg nära eller inom kalibreringsintervallen för massflödesregulatorn samt det faktum att R^2 var så nära 1 anses inflödena till försöken vara korrekta till hög noggrannhet vid de flesta försöken. De försök som genomfördes som inte låg inom dessa kalibreringsintervall var försöken med ett totalflöde på 500 ml/min.

Att vattenavskiljning och jämvikt har en betydande roll för reaktionen behandlas i avsnitt 2.3. Det är svårt att dra en generell slutsats om vilken temperatur det inkommande gasflödet faktiskt hade. Termoelementet som användes i första delreaktorn ett var täckt av svart oxid och det tyder på att termoelementet var utslitet. Detta kan ha försämrat dess förmåga att mäta värmen. Ytterligare ett termoelement försökte stoppas in i delreaktor sex för att kunna mäta temperaturen efter den sista delreaktorn. Dock fastnade termoelementet i mynningen och en bit av omslutande aluminium gick sönder när det skulle dras ut igen, vilket tydde på att det var ganska sprött från början.

4.7.1 Katalysatorsyntes

Vid tillverkningen av katalysatorerna delades lösningen upp i två rundkolvar för att underlätta torkningen. Innehållet i dessa två rundkolvar var efter torkningen inte ekvivalenta, den ena innehöll mer vätska än den andra och hann därmed inte bilda en gel. Anledningen skulle kunna vara att sammansättningen i de två rundkolvarna skiljde sig åt eller att den ena var närmare elementet i vattenbadet. Konsekvensen av det här kan vara att katalysatorerna blev sämre än förväntat.

Det faktum att monoliterna kapats för att passa in i reaktortuberna innebär att en viss mängd katalysatormassa försvunnit, vilket sänker aktiviteten hos katalysatorerna. Detta eftersom monoliterna även fick mindre volym i delreaktorerna som kan ha lett till att gasflödet kan ha flödat genom sidan av katalysatorerna istället för genom själva katalysatorn.

5

Slutsats

I stora delar av resultatet diskuteras kemisk jämvikt och dess temperaturberoende. Slutsatsen är att katalysatorn som tillverkades i detta projekt kräver en arbetstemperatur långt över vad som är det bästa med avseende på kemisk jämvikt. Jämvikten kan dock med fördel förskjutas med hjälp av vattenavskiljning och ge bättre resultat. Osäkerhet i uppmätning av gastemperatur samt det faktum att en längre uppvärmningssträcka gav bättre resultat tyder på att gasens och katalysatorns temperatur måste undersökas noggrannare.

Som nämnt i avsnitt 4.5.2 gav lägre totalflöde högre uppehållstid som ledde till högre omsättning. Bäst omsättning och utbyte gavs också vid sammansättning av inflödet på över 4:1 (H_2:CO_2). 4:1 är den stökiometriskt optimala sammansättningen, men vid högre andel vätgas reagerar ännu mer koldioxid och ger bättre omsättning och utbyte enligt Le Chateliers princip. Dock kommer även andelen vätgas att öka i produktströmmen vilket kan, vid uppskalning till industri, bli dyrt och omständigt att recirkulera.

Den nickel-alumina-katalysator som tillverkats och använts i det här projektet konstaterades ha flertalet brister för ändamålet. Exempelvis fanns både inre och yttre masstransportsmotstånd, vilket försämrar reaktionen. På grund av katalysatorns egenskaper behövde reaktorn hålla en högre temperatur än vad som är optimalt för Sabatier-reaktionen, vilket missgynnar jämvikten.

Metanframställning med Sabatier-reaktor kan i dagsläget göras lönsam om den bästa tekniken används och samtliga möjliga inkomstkällor utnyttjas till fullo. Dock ligger storskalig produktion en bit in i framtiden. De största hindren är de stora investerings- och produktionskostnaderna för vätgasframställningen. Priset för elektrolys förväntas emellertid sjunka.

Biogas som bränsle har många miljömässiga fördelar men kan inte ersätta fossila bränslen helt, utan får bli en del av lösningen på frågan om hållbara bränslen.

Nomenklatur

Latinska bokstäver:

A Area $[m^2]$

a Annuitet [kr/år]

a_i Aktivitet för komponent i

$C_{A,s}$ Koncentrationen av reaktant vid katalysatorytan $[mol/m^3]$

C_p Värmekapacitet $[J/(mol \cdot K)]$

CO_{2in} Koncentrationen av koldioxid i inflödet $[mol/dm^3]$

CO_{2ut} Koncentrationen av koldioxid efter sista reaktorn $[mol/dm^3]$

CH_{4ut} Koncentration av metan efter sista reaktorn $[mol/dm^3]$

C_{CH_4} Kostnad per producerad metan motsvarande 1 kWh $[kr/kWh]$

$d_{\mathbf{rör}}$ Rördiameter $[m]$

D_e Effektiva diffusiviteten $[m^2/s]$

E_a Aktiveringsenergi $[J/mol]$

F Volymsflöde $[Nm^3/h]$ eller molflöde $[mol/s]$

h Konvektiv värmekoefficient $[W/(m^2 \cdot K)]$

I Total investeringskostnad $[kr]$

i Intäkter $[kr/$år$]$

k Hastighetskonstant alt. konduktiv värmekoefficient $[W/(m \cdot K)]$

K_{eq} Jämviktskonstant. Enheten beror på reaktionen.

L Längd $[m]$

n Reaktionsordning alt. ekonomisk livslängd [år]

O Operation- och underhållskostnad [kr/år]

P Produktionskostnad $[kr/år]$

P_i Partialtryck för komponent i $[Pa]$

Q Tillförd/Bortförd värme $[W]$

r Reaktionshastighet alt. kalkylränta

r_p Partikelradie $[m]$

R Allmänna gaskonstanten $[J/mol \cdot K]$

S_i Selektivitet

T Temperatur $[K]$

t Drifttid $[h/år]$

U_{skb} Skenbara värmegenomgångstalet $[W/m^2K]$

v Flödeshastighet $[m/s]$

$\dot{V}$ Volymsflöde $[ml/min]$

W_{ec} Kompressionsarbete $[W]$

X_i Omsättning av ämne i

y Respons eller responsvektor för en given modell

Y_i Utbyte av ämne i

Grekiska bokstäver:

α Omvandlingsfaktor $[kWh/Nm^3]$

β Parametrar vars värden visar hur mycket varje variabel påverkar responsen

ΔG_r^o Gibbs fria energi i standardtillstånd $[kJ/mol]$

$\Delta H_{R,i}^o$ Bildningsentalpi för ämne i i standardtillstånd $[kJ/kg]$

ε Residualen eller residualvektorn för modellen

ρ Densitet $[kg/m^3]$

σ Varians

Dimensionslösa tal:

Nu Nusselts tal; $Nu = \frac{hL}{k}$

Pe Peclets tal; $Pe = \frac{dv\rho C_p}{k}$

Litteratur

Alberts, B., Johnson, A., Lewis, J., Raff, M., Roberts, K. & Walter, P. (2002). *Molecular biology of the cell* (5th). Garland Science, Taylor och Francis Group.

Atkins, P. & Jones, L. (2010). *Chemical principles, the quest for insight* (5th). C. Marshall.

Bauer, F., Hultberg, C., Persson, T. & Tamm, D. (2013). Biogasuppgradering - granskning av kommersiella tekniker. Svenskt Gastekniskt Center AB.

Benjaminsson, G., Benjaminsson, J. & Boogh Rudberg, R. (2013). *El till gas - system, ekonomi och teknik*. Svenskt Gastekniskt Center AB. SGC Rapport 2013:284.

Benjaminsson, J., Benjaminsson, G. & Boogh Rudberg, R. (2013). *Integrering av vätgas och syntesgas med befintliga biogasanläggningar*. Avfall Sverige.

Brooks, K. P. (2007). Methanation of carbon dioxide by hydrogen reduction using the sabatier process in microchannel reactors. *Chemical Engineering Science*, 1161–1170.

Chen, M. & Goodman, D. W. (2007). Oxide-supported metal clusters. *The Chemical Physics of Solid Surfaces*, *12*, 202–203. doi:lO.lOl6/S1571-0785(07)12005-8

Dahlgren, S., Liljeblad, A., Cerruto, J., Nohlgren, I. & Starberg, K. (2013). Realiserbar biogaspotential i sverige år 2030 genom rötning och förgasning. http://www.biogasportalen.se/BiogasISverigeOchVarlden/Biogaspotential/franrotning. Studie gjord av WSP på uppdrag av Energigas Sverige.

Daintith, J. (2008). *Oxford dictionary of chemistry*. 6 ed. Oxford University Press, Oxford.

Energimyndigheten. (2013). Energiläget 2013. ET 2013:22. Statens energimyndighet.

Energimyndigheten. (2014). Så räknar vi miljöpåverkan. http://www.miljofordon.se/fordon/miljopaverkan/sa-raknar-vi-miljopaverkan. Hämtad 2014-05-12.

Ferrand-Drake del Castillo, G., Gustavsson, A., Lindblom, A., Stenberg, V., Tegehall, L. & Winberg, K. (2013). Produktion av metangas till chalmers ecomarathon.

Ferroceramic. (2014). Cordierite. http://www.ferroceramic.com/Cordierite_table.htm. 27 mars 2014.

Fogler, H. S. (2005). *Elements of Chemical Reaction Engineering* (4th). Prentice Hall.

Göteborgs energi AB. (2014). Gasendal. http://www.goteborgenergi.se/Privat/Projekt_och_etableringar/Fornyelsebar_energi/Biogas/Gasendal. Hämtad 2014-05-18.

Grahn, M., Taljegård, M., Ehnberg, J. & Karlsson, S. (2014). *System perspectives on renewable power*. Chalmers University of Technology. ISBN 978-91-980974-0-5.

Gunnarsson, I. (2014). Göteborg Energi. Personlig kommunikation.

Hansson, S., Arvidson, P. & Lindquist, H. (2012). *Ekonomi för ingenjörer*. Del 3, kapitel 9. Studentlitteratur AB, Lund.

Heyne, S. (2013). Bio-SNG from Thermal Gasification - Process Synthesis, Integration and Performance. Diss. Chalmers University of Technology.

Holleman, A. & Wiberg, N. (1985). *Lehrbuch der anorganischen chemiey* (33. utg.). De Gruyter.

Hwang, S. (2011). Methane production from carbon monoxide and hydrogen over nickel–alumina xerogel catalyst: effect of nickel content. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, *17*, 154–157.

Karim, M. R., Rahman, M. A., Miah, M. A. J., Ahmad, H., Yanagisawa, M. & Ito, M. (2011). Synthesis of gamma-alumina particles and surface characterization. *The Open Colloid Science Journal*, *4*, 32–36.

Langås, H. G. (2014). Sales Director NEL Hydrogen. Personlig kommunikation.

Lindgren, M. (2014). Försäljningschef AGA Gas AB. Personlig kommunikation.

Lunde, P. J. & Kester, F. L. (1973). Rates of Methane Formation from Carbon Dioxide and Hydrogen Over a Ruthenium Catalyst. *Journal of catalysis*, *30*, 423–429.

Mohseni, F. (2012). *Power to gas - bridging renewable electricity to the transport sector*. KTH Royal Institute of Technology.

Montgomery, D. C. (2009). *Design and analysis of experiments* (7th). John Wiley & Sons.

Mörtstedt, S.-E. & Hellsten, G. (2010). *Data och diagram* (7. utg.). Liber AB.

Näringsdepartementet. (2012). Fossiloberoende fordonsflotta - ett steg på vägen mot nettonollutsläpp av växthusgaser. Dir. 2012:78.

Nationalencyklopedin. (2014). Iridium. http://www.ne.se/lang/iridium/213236. Hämtad 2014-05-19.

Naturvårdsverket. (2014). Nationella utsläpp av växthusgaser 1990 - 2012. http://www.naturvardsverket.se/Sa-mar-miljon/Statistik-A-O/Vaxthusgaser--nationella-utslapp/. Hämtad 2014-06-07.

Nikoleris, A. & Nilsson, L. J. (2013). *Elektrobränslen - en kunskapsöversikt*. Institutionen för teknik och samhälle vid Lunds universitet.

Rasmuson, A., Andersson, R., Olsson, L. & Andersson, B. (2014). *Mathematical modeling in chemical engineering* (1st). Cambridge University Press.

Smith, R. (2005). *Chemical process design and integration*. John Wiley & Sons, Inc.

Sterner, M. (2009). Bioenergy and renewable power methane in integrated 100% renewable energy systems. *Erneuerbare Energien und Energieeffizienz - Renewable Energies and Energy Efficiency, 14*. Hämtad från http://www.uni-kassel.de/upress/online/frei/978-3-89958-798-2.volltext.frei.pdf

Ström, K. (2013). Kurs-pm - designprojekt i grundläggande kemiteknik. Institutionen för kemi- och bioteknik, Chalmers Tekniska Högskola.

Svenskt Gastekniskt Center. (2011). *Basdata om biogas*.

Transportstyrelsen. (2014). Fordonsstatistik januari 2014 - Registerförda fordon i Sverige efter fordonstyp. http://www.transportstyrelsen.se/sv/Press/Statistik/Vag/Fordonsstatistik/Fordonsstatistik-januari-2014/. Hämtad 2014-05-14.

Volvo personvagnar. (2012). BI-FUEL (GAS- OCH BENSINDRIFT). http://www.volvocars.com/se/top/about/values/Pages/Miljobilar.aspx. Hämtad 2014-05-18.

Welty, J., Wicks, C., Wilson, R. & Rorrer, G. (2007). *Fundamentals of momentum, heat and mass transfer* (5th). John Wiley & Sons, Inc.

Zhou, L. (2005). Progress and problems in hydrogen storage methods. *Renewable and Sustainable Energy Review, 9*, 395–408.

A

Syntes av Ni/Al_2O_3 katalysator på monoliter

24.030 g Aluminium isopropoxid (AIP,$[(CH_3)_2CHO]_3Al$) vägdes upp och blandades i en bägare med 0.5 l MilliQ-vatten. 19.817 g nickeldinitrathexahydrat ($Ni(NO_3)_2 \cdot 6\,H_2O$) vägdes upp och blandades i en annan bägare med 0.1 l MilliQ-vatten. AIP-lösningen värmdes upp till 82 °C under magnetomröring i ca. 1 h, under tiden monoliter av kordierit täljdes som hade 7x7 celler. Storleken på monoliterna var 2.0 cm i längd och hade sidlängderna 0.7 cm. Nickelnitratlösningen blandades i AIP-lösningen samtidigt som värmningen stängdes av.

Lösningens pH mättes till 5.5 med pH-papper och reglerades med droppvis tillsättning av 10%-ig HNO_3 tills dess pH uppmättes till 4.5. Solen som bildats fördelades i två 1000 ml rundkolvar som sattes i vattenbad med en varierande temperatur mellan 32 °C - 45 °C där trycket sänktes för att torka bort vattnet och bilda en gel. Gelen fick torka i vattenbadet under 4 dygn och frystes dagen därpå ned med hjälp av flytande kväve och fick sedan frystorkas i 1 dygn. Den torkade gelen värmdes upp med 2 °C /min till 600 °C och kalcinerades i 6 h för att sedan mortlas till mindre partiklar.

För att kunna fästa katalysatormassan i monoliterna förbereddes en wash-coat bestående av 0.4 g katalysatorpulver med 0.1 g bindningsmedel (Disperal P2 (Sasol)) samt 2 g MilliQ-vatten. Lösningen ställdes på omrörning med magnetomrörare för att inte sedimentera. Monoliterna kalcinerades i 600 °C under 20 min varpå de doppades i vatten för att inte få för mycket katalysatormassa på en gång, då det kan blockera kanalerna. De doppades därefter i katalysatorlösningen.

Eventuella ansamlingar av lösning blåstes ur med tryckluft. Monoliterna värmdes med varmluftspistol i 90 °C under 5 min och ytterligare 2 min vid 550 °C för att

katalysatorlösningen skulle torka. Efter uppvärmningen vägdes monoliterna och hela proceduren från att de doppades i katalysatorlösningen upprepades till 0.2 g hade fastnat. Slutligen fördes monoliterna till var sin degel för att sedan värmas i ugn vid 600 °C under 3 h.

B

Uppskalning

Tabell B.1: Data för uppskalningsberäkningar

Drifttid[1]	8000 h/år
Ekonomisk livslängd (n)	15 år
Kalkylränta (r)	7%
Elpris[2]	28.2 öre/kWh
Koldioxidpris[3]	0 kr/Nm^3
Metanpris[4]	4.95 kr/Nm^3
Syrgaspris[4]	0.6 kr/Nm^3
Fjärrvärmepris[5]	0.5 kr/kWh

B.1 Fall 1

Sammansättning 4.5:1 och ett CO_2-flöde på 450 Nm^3/h ger ett H_2-flöde på 2025 Nm^3/h. Elektrolysen producerar ett H_2-flöde på 1800 Nm^3/h vilket motsvarar en sammansättning med förhållandet 4:1. Då utbytet för detta fall inte är 100 % finns det vätgas i utflödet som antas recirkuleras. Detta gör att det ingående

[1] Antaget värde baserat på befintliga biogasanläggningar.
[2] Baseras på ett medelpris år 2013,(Energimyndigheten, 2013)
[3] Koldioxidflödet antas kostnadsfritt då processen är integrerad med en biogasanläggning.
[4] Prisindikation från AGA Gas AB (Lindgren, 2014)
[5] (Gunnarsson, 2014)

flödet får den rätta sammansättningen av 4.5:1 en tid efter start. Investerings- och driftkostnader för recirkulering har försummats. Utbytet (Y_{CH_4}) är, baserat på försöket som använts till fallstudien, i detta fall 87% vilket ger ett CH_4-flöde på 391.5 Nm^3/h. Reaktorns temperatur hålls till 519 °C, även detta baserat på försöket som använts till fallstudien.

Tabell B.2: Investeringskostnader för uppskalningsanläggningen i Fall 1.

Komponent[6]	**Kapacitet**	**Kostnad**
Värmeväxlare 1	449.75 kW	0.52 Mkr
Värmeväxlare 2	386.83 kW	0.08 Mkr
Värmeväxlare 3	40.87 kW	0.08 Mkr
Reaktor	869.42 kW	0.08 Mkr
Uppgraderingsutrustning[7]	1750 Nm^3/h	5.59 Mkr
Kompressor	450 Nm^3/h	0.11 Mkr
Kapitalkostnad (C_T)		**6.45 Mkr**
Kompensering för direkta kostnader		
Projektering och byggnation[8]	$1.0 \cdot C_T$	
Rördragning[8]	$0.7 \cdot C_T$	
Installering av utrustning[8]	$0.4 \cdot C_T$	
Värme och vatten[8]	$0.5 \cdot C_T$	
Kompensering för indirekta kostnader		
Design och konstruktion[8]	$1.0 \cdot C_T$	
Oplanerade utgifter[8]	$0.4 \cdot C_T$	
Övriga investeringskostnader		
Elektrolysapparatur[9]	4 st á 450 Nm^3/h	51.30 Mkr
Total investeringskostnad I		**83.57 Mkr**

[6]Värmeväxlar-, reaktor- och kompressorkostnad enligt avsnitt D.2

[7]Uppgraderingsutrustning behövs med antagandet att den recirkulerar kvarvarande vätgas, avskiljer vatten och renar gasen från koldioxid och kolmonoxid.Kostnaden har hämtats från Bauer, Hultberg, Persson och Tamm (2013) med antagandet om att rågasutflödet är 1750 Nm^3/h efter vattenavskiljning.

[8](Smith, 2005)

[9]NEL A Atmospheric electrolyzer, (Langås, 2014), i inköpskostnaden för elektrolysapparatur ingår kostnaden för alla delar som kompenseras för med faktorer hos övriga komponenter.

Tabell B.3: Produktionskostnader för uppsklaningsanläggningen i Fall 1.

Produktionskostnad	**Specifik kostnad**	**Årlig kostnad**
Elektricitet[10]	28.2 öre/kWh	18.27 Mkr
Katalysator[11]		0.257 Mkr
Operation och underhåll[12]	$0.05 \cdot C_T$	0.32 Mkr
Total Produktionskostnad		**18.89 Mkr**

Tabell B.4: Inkomster för Fall 1.

Produkt	**Specifik inkomst**	**Årlig inkomst**
Metan[4]	4.95 kr/Nm^3	15.50 Mkr
Fjärrvärme[13]	0.5 kr/kWh	5.20 Mkr
Syrgas[14]	0.6 kr/Nm^3	4.86 Mkr
Totala inkomster		**25.36 Mkr**

$$Annuitet = I\frac{r(1+r)^n}{(1+r)^n - 1} = 9.62Mkr \tag{B.1}$$

B.2 Fall 2

Sammansättning 4:1 och ett CO_2-flöde på 450 Nm^3/h ger ett H_2-flöde på 1800 Nm^3/h. Utbytet i Fall 2 är antaget till 100 % vilket ger ett CH_4-flöde på 450 Nm^3/h. Reaktortemperaturen hålls här till 200 °C .

[10]Kandidatarbete TIFX02-14-50 har räknat på katalys med rubidium och fått en elkonsumtion på 4. kWh/Nm^3 H_2 för katalysatorn.

[11]Katalysatorpris för fall 1 är baserat på bilaga A och kemikaliepriser hos http://www.sigmaaldrich.com/sweden.html och att katalysatorn har en livsitd på 1 år.

[12](Heyne, 2013), här ingår även löner.

[13]Baseras på värmet som utevcklas från reaktorn och värmeväxlare 2, 869.42 kW respektive 376.43 kW.

[14]Från elektrolysen erhålls ett O_2-flöde på 900 Nm^3/h

Tabell B.5: Investeringskostnader för uppskalningsanläggningen i Fall 2.

Komponent [15]	**Kapacitet**	**Kostnad**
Värmeväxlare 1	154.64 kW	0.29 Mkr
Värmeväxlare 2	416.89 kW	0.11 Mkr
Värmeväxlare 3	43.48 kW	0.08 Mkr
Reaktor	797.49 kW	0.19 Mkr
Uppgraderingsutrustning[16]	1750 Nm^3/h	5.59 Mkr
Kompressor	450 Nm^3/h	0.11 Mkr
Kapitalkostnad (C_T)		**6.45 Mkr**
Kompensering för direkta kostnader		
Projektering och byggnation[17]	$1.0 \cdot C_T$	
Rördragning[8]	$0.7 \cdot C_T$	
Installering av utrustning[8]	$0.4 \cdot C_T$	
Värme och vatten[8]	$0.5 \cdot C_T$	
Kompensering för indirekta kostnader		
Design och konstruktion[8]	$1.0 \cdot C_T$	
Oplanerade utgifter[8]	$0.4 \cdot C_T$	
Övriga investeringskostnader		
Elektrolysapparatur[18]	4 st á 450 Nm^3/h	51.30 Mkr
Total investeringskostnad *I*		**83.57 Mkr**

[15] Värmeväxlar-, reaktor- och kompressorkostnad enligt avsnitt D.2

[16] Uppgraderingsutrustning behövs med antagandet att den recirkulerar kvarvarande vätgas, avskiljer vatten och renar gasen från koldioxid och kolmonoxid. Kostnaden har hämtats från Bauer, Hultberg, Persson och Tamm (2013) med antagandet om att rågasutflödet är 1750 Nm^3/h efter vattenavskiljning.

[17] (Smith, 2005)

[18] NEL A Atmospheric electrolyzer, (Langås, 2014), i inköpskostnaden för elektrolysapparatur ingår kostnaden för alla delar som kompenseras för med faktorer hos övriga komponenter.

Tabell B.6: Produktionskostnader för uppskalningsanläggningen i Fall 2.

Produktionskostnad	**Specifik kostnad**	**Årlig kostnad**
Elektricitet[19]	28.2 öre/kWh	16.24 Mkr
Katalysator[20]	2 €/kW	0.08 Mkr
Operation och underhåll[21]	$0.05 \cdot C_T$	0.36 Mkr
Total Produktionskostnad		**16.68 Mkr**

Tabell B.7: Inkomster för Fall 2.

Produkt	**Specifik inkomst**	**Årlig inkomst**
Metan[4]	7.5 kr/Nm^3	17.82 Mkr
Fjärrvärme[22]	0.5 kr/kWh	5.04 Mkr
Syrgas[23]	0.6 kr/Nm^3	4.32 Mkr
Totala inkomster		**27.18 Mkr**

$$Annuitet = I\frac{r(1+r)^n}{(1+r)^n - 1} = 6.5Mkr \tag{B.2}$$

[19]Kandidatarbete TIFX02-14-50 har räknat på katalys med rubidium och fått en elkonsumtion på 4.0 kWh/Nm^3 H_2 för katalysatorn.

[20](Grahn, Taljegård, Ehnberg & Karlsson, 2014), 1€=9.52 kr 2014-05-07

[21](Heyne, 2013)

[22]Baseras på värmet som utvecklas från reaktorn och värmeväxlare 2, 797.49 kW respektive 407.13 kW.

[23]Från elektrolysen erhålls ett O_2-flöde på 900 Nm^3/h

B.3 Miljöpåverkan

Hur många bilar kan metan från en Sabatier-reaktor inkopplad till Gasendal driva?
Om anläggningen producerar 450 Nm^3 metan per timme och antagen drifttid är 8 000 h per år gäller:

$$450 \times 8\ 000 = 3\ 600\ 000\ Nm^3 \text{ metan per år} \tag{B.3}$$

Då 1 Nm^3 biogas motsvarar ungefär 0.71 kg (Mörtstedt & Hellsten, 2010) biogas produceras cirka 3 600 000 × 0.71 = 2 556 000 kg metan per år.

En ny Volvo V70 gasbil med manuell växling drar 6.3 kg fordonsgas/100 km (Volvo personvagnar, 2012). En genomsnittlig personbil antas köra 1 500 mil per år. Detta ger en årsförbrukning på

$$6.3 \times \frac{15\ 000}{100} = 945 \text{ kg metan per år} \tag{B.4}$$

Anläggningen skulle då kunna förse 2 556 000 / 945 = 2 705 ≈ 2 700 bilar med metan varje år.

Hur mycket ökar den totala kapaciteten hos anläggningen om en Sabatier-reaktor integreras?
Gasendal har en kapacitet på 60 GWh per år (Göteborgs energi AB, 2014). Då en Sabatier-reaktor integreras i anläggningen blir produktionshastigheten 2 556 000 kg metan per år. Energiinnehållet i metangas är 13 kWh/kg och det innebär att effektökningen till följd av installationen är 33.23 GWh per år. Alltså ökar kapaciteten med 55.4 %.

Om denna åtgärd sker i hela landet, hur stor del av dagens fordonsflotta kan förses med bränsle från dessa anläggningar?
År 2012 uppgraderades 845 GWh, 53 %, av den svenskproducerade biogasen till fordonsgas. Antag att en installation av Sabatier-reaktorer innebär samma kapacitetshöjning på samtliga biogasanläggningar som på Gasendal (55.4 %) och att den svenska produktionen av biogas till fordonsdrift därmed ökar med samma procent. Detta skulle innebära en svensk produktion på ca 1 300 GWh.

En gasbil kräver drygt 12 MWh per år. Den svenska biogasen skulle då räcka till ungefär 110 000 gasbilar. Enligt SCB fanns det i Sverige 4 487 658 personbilar i trafik i januari 2014. Av dessa finns det då möjlighet att ersätta 2.4 % med gasfordon genom installation av Sabatier-reaktorer på befintliga anläggningar.

Hur stort nettoutsläpp av växthusgaser undviks genom denna åtgärd?
För att se hur lönsamt det är miljömässigt, att byta ut bensin mot biogas, kan en

jämförelse göras. Beräkningarna nedan jämför utsläppen av kg CO_2-ekvivalenter (förkortas ekv) som släpps ut vid förbränning av biogas och bensin av motsvarande energimängd. Antal CO_2-ekvivalenter beskriver hur stor växthuseffekt en viss gas har på miljön. Metan påverkar växthuseffekten 21 gånger mer än koldioxid och motsvarar därmed 21 ton CO_2-ekv per ton metan. Eftersom utsläppsvärden är well-to-wheel (det vill säga tar hänsyn till hela bränslecykeln) räknas utsläpp från produktion, distribution och användning med i detta värde.

Biogas antas vara koldioxidneutralt, men släpper ut 0.80 kg CO_2-ekv/Nm^3 metan, WTW (Energimyndigheten, 2014). 450 Nm^3 biogas skulle då släppa ut $450 \times 0.80 = 360kg$ CO_2-ekv. För en anläggning med drifttiden 8 000 h/år blir utsläppen för att driva 2 700 bilar:

$$450 \times 8\ 000 \times 0.8 = 2\ 556\ 000 \text{ kg } CO_2\text{-ekv/år för biogas.} \tag{B.5}$$

CO_2-utsläpp per bil blir då 2 556 000/2 700 = 950 kg CO_2-ekv/bil och år för biogas.

Ren bensin släpper ut 2.82 kg WTW CO_2-ekv/liter (Energimyndigheten, 2014). Energimängden i metan är 50 MJ/kg, vilket motsvarar energimängden i 1.14 kg bensin (44 MJ/kg) (Mörtstedt & Hellsten, 2010).

$$1.14 \times 450 \times 8\ 000 \times 2.82 = 11\ 573\ 280 \approx 11\ 600\ 000 \text{ kg } CO_2\text{-ekv/år för bensin.} \tag{B.6}$$

CO_2-utsläpp per bil blir då 11 600 000/2 700 = 4296 $\approx$ 4 300 kg CO_2-ekv/bil och år för bensin. Om 110 000 bilar drivna med bensin hade ersatts med biogas, det vill säga 2.4 % av bilarna registrerade januari år 2014, hade minskningen i CO_2-utsläpp blivit:

$$110000 \times 4300 = 473\ 000\ 000 \text{ kg } CO_2\text{/år} = 473\ 000 \text{ ton } CO_2\text{-ekv/år.} \tag{B.7}$$

CO_2-utsläpp från biogasdrivna bilar:

$$110\ 000 \times 950 = 104\ 500\ 000 \text{ kg } CO_2\text{-ekv/år} = 114\ \ 500 \text{ ton } CO_2\text{-ekv/år.} \tag{B.8}$$

Minskningen i CO_2-ekv/år hade blivit 368 500 ton CO_2-ekv/år, räknat WTW, om 2.4 % av Sveriges bensindrivna bilar ersattes med biogas.

Enligt Naturvårdsverket släppte Sverige år 2012 ut 11.11 miljoner ton CO_2-ekv/år i transportsektorn, bara personbilar inräknat . Minskningen av växthusgaser med 368 500 ton CO_2-ekv/år som motsvarar bara 2.4 % av den aktiva fordonsflottan skulle motsvara $368500/11.11 \times 10^6 = 3.3$ % av den totala utsläppen för transportsektorn(bara personbilar inräknat).

C

Matris med försöksplaneringsresultat

Tabell C.1: Resultat av reaktorförsök enligt försöksplan för 2^3 factorial design inkl. tre nollpunkter. Parametrarna visar de faktiska inställningarna för reaktorsystemet.

försök	**S**	$\dot{V}$ $[ml/min]$	**T** [°C]	y_A omsättning	y_B selektivitet	y_C utbyte
1	3.996	1025.61	504.8	0.885	0.874	0.774
2	3.499	800.43	480.5	0.809	0.873	0.706
3	4.5095	800.14	480.1	0.916	0.940	0.861
4	3.513	1249.08	479.4	0.781	0.790	0.617
5	4.498	1249.95	479.6	0.876	0.878	0.769
6	3.996	1025.62	505.2	0.877	0.864	0.758
7	3.499	800.42	519.5	0.826	0.823	0.679
8	4.509	800.14	519.1	0.940	0.922	0.867
9	3.513	1249.08	519.0	0.828	0.759	0.628
10	4.498	1249.95	518.7	0.909	0.855	0.777
11	3.996	1025.62	497.7	0.855	0.854	0.730

D

Värmetransport

D.1 Uppvärmningen av reaktanter i ugnen

Uppvärmningen av gasen beräknas utifrån en generell värmebalans.

$$Ackumulation = In - Ut + Producerat \tag{D.1}$$

Steady-state antas och således är $Ackumulation = 0$. In- och ut-termerna skrivs:

$$In = \dot{V}\rho C_p T \Delta t|_z \tag{D.2}$$

$$Ut = \dot{V}\rho C_p T \Delta t|_{z+\Delta z} \tag{D.3}$$

Slutligen skrivs produktionstermen enligt:

$$Prod = h(T_{ugn} - T)\Delta z d_{\text{rör}}\pi \tag{D.4}$$

Genom att låta Δz gå mot noll erhålls:

$$\frac{dT}{dz} = \frac{-h(T_{ugn} - T)d_{\text{rör}}\pi}{\dot{V}\rho C_p} \tag{D.5}$$

Lösningen till denna differentialekvation med randvillkoret $T(0) = T_{in}$ är:

$$T(z) = (T_{in} - T_{ugn}) \exp\left(\frac{-h d_{\text{rör}}\pi z}{\dot{V}\rho C_p}\right) + T_{ugn} \tag{D.6}$$

Nusselts tal och därmed även värmeöverföringstalet h bestäms för en viss temperatur enligt

$$Nu_D = \frac{hD}{k} = 1.86(\frac{PeD}{L})^{1/3} \tag{D.7}$$

där

$$Pe = \frac{dv\rho C_p}{k}. \tag{D.8}$$

I beräkningarna antas att gasblandningens egenskaper kan uppskattas genom att vikta beståndsdelarnas egenskaper med respektive molbråk.

D.2 Värmeväxlare och kompressorer

För kapacitetsberäkningar av värmeväxlare och kompressor används en generell värmebalans enligt

$$0 = \sum_{in} F_j H_j - \sum_{ut} F_j H_j + \sum_{vap} F_i \Delta H_{vap} + Q + W_{ec}$$

där F är flöden, H är entalpier, Q är tillförd/bortförd värme och W_{ec} är kompressionsarbete.

Värmet som en värmeväxlare överför kan beräknas med hjälp av sambandet

$$Q = U_{skb} A \Delta T_{lm} \tag{D.9}$$

där U_{skb} är det skenbara värmegenomgångstalet [W/(m^{2}K)] och ΔT_{lm} är den logaritmiska medeltemperaturen i värmeväxlaren. Värmegenomgångstalet är olika beroende på vilken typ av värmeväxling som sker. I fall med gas-gas-värmeväxling används ett värmegenomgångstal på 50 W/(m^{2}K) och för gas-vätska-värmeväxling används 200 W/(m^{2}K).

Kapaciteten av en kompressor beräknas med hjälp av värmebalansen samt kännedom om utloppstemperaturen. Den beräknas enligt

$$T_{ut} = T_{in} + \frac{T_{ut,is} - T_{in}}{\eta_{is}} \tag{D.10}$$

där η_{is} är isentropverkningsgraden och $T_{ut,is}$ är den isentropa temperaturen som beräknas enligt

$$T_{ut,is} = T_{in} \left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{\frac{\kappa-1}{\kappa}} \tag{D.11}$$

där κ är ämnes adiabatiska konstant $\kappa = \frac{C_p}{C_v}$ och P_1 samt P_2 betecknar trycket före respektive efter kompressorn. Kostnaderna är tagna ur Ström (2013).

E

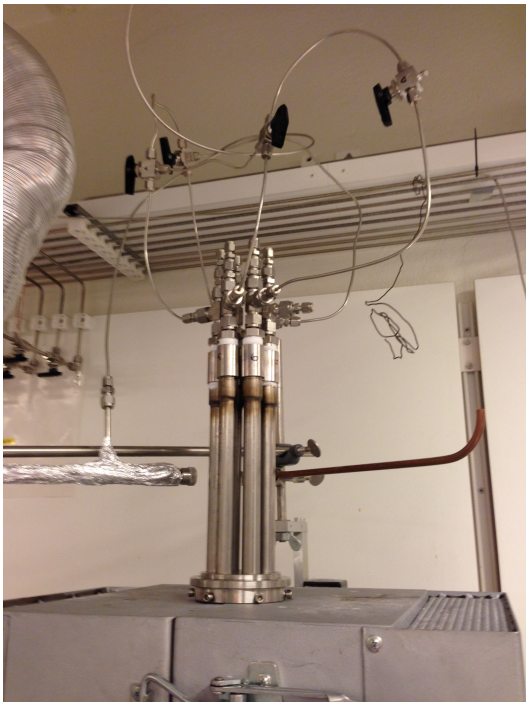
Bilder



Figur E.1: Vattenbad för torkning av sol



Figur E.2: Sammansatt reaktor innan montering



Figur E.3: Ovansidan på reaktorn på plats i ugn med tillhörande kopplingar



Figur E.4: Vattenavskiljare till reaktorn

F

Mätdata

I följande tabell finns att mätdata från de olika försöken. Datapunkter anges med ett unikt nummer. Temperatur, inflöden, utflöden, totalflöde, sammansättningskvot och responser finns med i tabellen. Olika konfigurationer (Konf.) redovisas med och utan vattenavskiljning samt hur många delreaktorer som använts. Talet innan r betecknar så många delreaktorer som har använts.

VA betyder vattenavskiljning och i konfigurationen $6r\,VA$ användes sex stycken delreaktorer med 3 vattenavskiljningar inkopplade ($1 \rightarrow 2.\ 3 \rightarrow 4.\ 5 \rightarrow 6$). I fallet $4r\,VA$ användes en vattenavskiljning ($3 \rightarrow 4$).

Tabell F.1: Alla värden som avlästs från analysatorn under laborationer och som ligger till grund för beräkningar.

Nr.	T [°C]	CO_{2in}	H_{2in}	CO_{2ut}	H_{2ut}	H_2O_{ut}	CH_{4ut}	CO_{ut}	$\dot{V}$	S	y_A	y_B	y_C	Konf.
1	504.82	205.30	820.32	23.52	164.93	339.11	158.95	22.83	1026	4.00	0.89	0.77	0.87	6r VA
2	480.53	177.92	622.50	34.05	101.34	269.73	125.58	18.29	800	3.50	0.81	0.71	0.87	6r VA
3	480.14	145.23	654.91	12.21	147.09	257.92	125.01	8.01	800	4.51	0.92	0.86	0.94	6r VA
4	479.43	276.77	972.31	60.62	247.16	385.25	170.80	45.35	1249	3.51	0.78	0.62	0.79	6r VA
5	479.62	227.35	1022.60	28.27	305.05	370.94	174.75	24.32	1250	4.50	0.88	0.77	0.88	6r VA
6	505.21	205.30	820.32	25.28	177.66	333.56	155.55	24.46	1026	4.00	0.88	0.76	0.86	6r VA
7	519.53	177.92	622.50	31.02	113.15	267.71	120.84	26.07	800	3.50	0.83	0.68	0.82	6r VA
8	519.08	145.23	654.91	8.72	143.98	260.76	125.92	10.58	800	4.51	0.94	0.87	0.92	6r VA
9	519.01	276.77	972.31	47.69	226.49	400.57	173.77	55.31	1249	3.51	0.83	0.63	0.76	6r VA
10	518.68	227.35	1022.60	20.75	294.07	379.24	176.66	29.94	1250	4.50	0.91	0.78	0.86	6r VA
11	497.66	205.30	820.32	29.69	197.95	324.00	149.97	25.64	1026	4.00	0.86	0.73	0.85	6r VA
12	506.18	298.06	729.79	102.48	88.17	349.20	138.79	56.79	1028	2.45	0.66	0.47	0.71	6r
13	504.69	284.37	745.44	88.94	92.54	351.74	144.87	50.57	1030	2.62	0.69	0.51	0.74	6r
14	502.67	272.21	758.85	78.03	97.59	352.92	149.60	44.59	1031	2.79	0.71	0.55	0.77	6r
15	500.98	260.80	772.26	67.85	101.45	354.84	154.09	38.87	1033	2.96	0.74	0.59	0.80	6r
16	498.50	250.16	784.56	58.58	109.76	354.41	157.56	34.02	1035	3.14	0.77	0.63	0.82	6r
17	496.22	240.27	794.61	53.21	130.22	347.78	155.89	31.17	1035	3.31	0.78	0.65	0.83	6r
18	494.92	231.91	805.79	52.32	158.40	336.86	153.27	26.32	1038	3.47	0.77	0.66	0.85	6r
19	493.62	223.55	814.73	44.35	170.83	334.60	153.89	25.30	1038	3.64	0.80	0.69	0.86	6r

Nr.	T [°C]	CO_{2in}	H_{2in}	CO_{2ut}	H_{2ut}	H_2O_{ut}	CH_{4ut}	CO_{ut}	$\dot{V}$	S	y_A	y_B	y_C	Konf.
20	492.90	215.18	823.67	38.22	178.79	333.89	154.06	22.90	1039	3.83	0.82	0.72	0.87	6r
21	492.51	208.34	831.49	33.95	186.83	331.38	156.28	18.10	1040	3.99	0.84	0.75	0.90	6r
22	500.00	160.00	640.00	14.13	89.42	280.12	136.21	9.65	800	4.00	0.91	0.85	0.93	6r VA
23	500.00	200.00	800.00	18.40	136.10	341.83	161.85	19.75	1000	4.00	0.91	0.81	0.89	6r VA
24	500.00	250.00	1000.00	26.19	184.26	420.94	197.68	26.13	1250	4.00	0.90	0.79	0.88	6r VA
25	500.00	275.00	1100.00	32.00	221.30	454.06	213.57	29.43	1375	4.00	0.88	0.78	0.88	6r VA
26	426.24	100.00	400.00	68.36	300.67	57.12	16.72	14.92	500	4.00	0.32	0.17	0.53	1r
27	451.43	100.00	400.00	52.01	256.24	82.00	27.75	20.25	500	4.00	0.48	0.28	0.58	1r
28	475.20	100.00	400.00	45.93	236.45	92.54	32.54	21.53	500	4.00	0.54	0.33	0.60	1r
29	499.74	100.00	400.00	43.56	231.56	95.81	33.26	23.18	500	4.00	0.56	0.33	0.59	1r
30	522.92	100.00	400.00	42.27	235.60	94.92	32.28	25.45	500	4.00	0.58	0.32	0.56	1r
31	547.85	100.00	400.00	41.35	240.87	93.77	30.24	28.41	500	4.00	0.59	0.30	0.52	1r
32	573.44	100.00	400.00	40.77	250.56	90.86	26.94	32.29	500	4.00	0.59	0.27	0.45	1r
33	506.71	209.86	833.73	35.33	277.99	295.25	139.77	34.76	1044	3.97	0.83	0.67	0.80	4r
34	504.30	209.86	833.73	48.47	341.48	265.37	122.89	38.50	1044	3.97	0.77	0.59	0.76	2r
35	502.73	234.95	801.32	68.03	302.21	273.05	119.94	46.98	1036	3.41	0.71	0.51	0.72	2r
36	501.04	234.95	801.32	57.79	249.63	297.25	134.35	42.82	1036	3.41	0.75	0.57	0.76	4r
37	498.50	234.95	801.32	51.50	168.46	328.54	159.23	24.22	1036	3.41	0.78	0.68	0.87	4r VA
38	511.33	189.33	842.67	63.69	537.46	179.85	71.15	54.49	1032	4.45	0.66	0.38	0.57	1r
39	507.55	189.33	842.67	33.27	335.81	267.23	128.45	27.61	1032	4.45	0.82	0.68	0.82	2r
40	504.88	189.33	842.67	24.61	270.52	295.05	146.77	17.95	1032	4.45	0.87	0.78	0.89	3r
41	500.91	189.33	842.67	11.88	186.83	332.02	169.24	8.21	1032	4.45	0.94	0.89	0.95	4r
42	500.13	189.33	842.67	9.88	173.98	337.89	172.36	7.09	1032	4.45	0.95	0.91	0.96	5r
43	503.32	189.33	842.67	7.40	161.57	343.80	175.44	6.50	1032	4.45	0.96	0.93	0.96	6r