



Kemisk absorption av koldioxid efter en Water-Gas Shift-reaktor

Studentproducerat bibränsle till Shell Eco-marathon

Hanna Bengtsson
Anton Deleskog
Joakim Ferring
Stefanus Ivarsson Bergenhem
Petrus Jakobsen
Lisa Winberg

Institutionerna för Energi och Miljö, Tillämpad mekanik, Kemi och kemiteknik
CHALMERS TEKNISKA HÖGSKOLA
Göteborg, Sverige 2016
ENMX02-16-04

Förord

Under kandidatarbetets gång har vi fått mycket hjälp och stöd från olika personer vars bidrag har gjort denna rapport möjlig.

Inledningsvis vill vi tacka våra handledare Jonas Sjöblom och Martin Seemann för hjälp, stöd och utmanande frågeställningar genom hela kandidatarbetet. Stort tack riktas även till Sébastien Pissot för sin behjälplighet under laborerandet och till Dongmei Zhao för all information kring labbet. Tack till Mattias Zetterberg för utlåning av labbutrustning samt till Ida Friberg, Rasmus Jonsson och avdelningen *Kompetenscentrum Katalys* för handledning vid katalysatorsyntesen. Vi vill även tacka Sven Andersson för information kring Chalmers EcoMarathon och Shell Eco-Marathon samt för presentation av våra planscher under Shell Eco-Marathon sommaren 2016. Slutligen vill vi tacka övriga personer som bidragit med svar på frågor, tips och råd eller på annat sätt bidragit till arbetets färdigställande.

Sammandrag

Detta kandidatarbete syftar till att skapa en reaktor för koldioxidavskiljning att använda mellan en water-gas shift-reaktor och en metaniseringsreaktor i en process för tillverkning av metangas från biomassa. Valet av koldioxidavskiljningsmetod föll på en kemisk absorption av koldioxid i natriumhydroxid med tillsats av kalciumhydroxid, och en enkel reaktor bestående av glasflaskor med gasdistributör ställdes upp. Laborativa tester gjordes där olika parametrar varierades för att uppnå optimal koldioxidabsorption ur en gasström med 20 % koldioxid. Fullständig absorption erhöles vid seriekoppling av två reaktorflaskor innehållandes natriumhydroxidlösning med pH 13 och 3,66 g kalciumhydroxid vardera.

En jämförelse har gjorts mellan två katalysatorer avsedda för användning i water-gas shift-reaktor med 3 respektive 5 vikts-% palladium. Utifrån gjorda experiment kunde inga slutsatser dras kring haltens inverkan på omsättningsgrad.

Den framtagna koldioxidavskiljningsreaktorn bedöms inte kunna användas i en storskalig produktionsanläggning, men lämpar sig å andra sidan väldigt bra för demonstration då uppställningen är enkel och visuell.

Abstract

The aim of this bachelor thesis is to create a reactor for carbon dioxide capture to use in between a water-gas shift reactor and a methanisation reactor in a process for creating methane gas from biomass. The reactor built in this study is set up from glass flasks with gas distributor and uses chemical absorption of carbon dioxide in sodium hydroxide with calcium hydroxide added. Laboratory experiments were made where different parameters were changed in order to reach optimal absorption of carbon dioxide from a gas stream with 20 % carbon dioxide. Complete absorption was acquired when two reactor flasks were put in series, each containing a sodium hydroxide solution with pH 13 and 3,66 g calcium hydroxide.

A comparison between two different catalysts intended for use in a water-gas shift reactor with 3 respectively 5 weight-% of palladium was performed. Based on made experiments it cannot be concluded if the conversion is influenced by the amount of palladium in the catalysts.

Evaluation of the absorption reactor created in this bachelor project leads to the conclusion that it is most probably not suitable for a fullscale process plant, but is on the other hand good for use in demonstrative purposes since the set is both simple and visual.

Innehåll

Nomenklatur	1
1 Inledning	4
1.1 Syfte och mål	5
1.1.1 Projektmål	6
1.1.2 Effektmål	6
1.2 Avgränsningar	6
2 Teori	7
2.1 Produktion av biogas från syntesgas	7
2.2 Avskiljningsmodell	8
2.2.1 Absorption av koldioxid i vatten och natriumhydroxid	8
2.2.2 Regenerering av natriumhydroxid	10
2.2.3 Masstransport för absorptionsmodell	11
2.2.4 Gasbubblans transport i reaktionslösningen	14
2.3 Alternativa metoder för koldioxidavskiljning	14
2.4 Katalysator till WGS-reaktor	15
3 Metod	16
3.1 Tillverkning av WGS-katalysator med 3 respektive 5 vikts-% palladium	16
3.2 Test av WGS-katalysatorer	16
3.3 Konstruktion av prototyp för kemisk absorption av koldioxid med natriumhydroxid	17
3.4 Bubbelutveckling under varierande gasflöden	18
3.5 Test av koldioxidabsorption i prototyputrustningen	19
4 Redovisning och diskussion av resultat	19
4.1 Omsättning vid framtagna driftpunkter för katalysatorer	20
4.2 Koldioxidavskiljningsprototyp	21
4.2.1 Gasflödets påverkan på bubbelstorlek och strömningsförhållanden	22
4.2.2 Natriumhydroxidlösning av varierande pH-värde med och utan tillsats av kal- ciumhydroxid	23
4.2.3 Varierande gasflöde	24
4.2.4 Tillsats av kalciumhydroxid i varierande mängder	25
4.2.5 Gasdistributörer med olika porstorlek med och utan tillsatts av kalciumhydroxid	26
4.2.6 Varierande höjd på vätskepelaren natriumhydroxid i reaktorflaskan	27
4.2.7 Inflöde med varierande halt koldioxid	28
4.2.8 Seriekoppling av reaktorflaskor	29
4.2.9 Sammanfattning av resultat från avskiljningsprototyp	30
4.3 Felkällor och dess inverkan på resultaten	30
5 Övergripande diskussion	32
5.1 Fortsatt utveckling av biogasprocessen till kommande kandidatarbeten	32
5.2 Avskiljningsmodellens framtidsutsikter	33
6 Slutsats	34
Appendix	35

A	Beräkningar	35
A.1	Reaktionsberäkning	35
A.2	Masstransportberäkningar	36
A.3	Beräkningar för pH-intervall i koldioxidabsorptionsdata	37
A.4	Överslagsberäkning på erhållen kapacitet för den konstruerad absorptionprototypen	39
A.5	Överslagsberäkning på absorptionsmetoden i ett verkligt fall	39
B	Alternativa koldioxidavskiljningsmetoder	41
B.1	Aminabsorption	41
C	Laborations-PM	43
C.1	Syntetisering av palladiumkatalysator för WSG-reaktorn	43
C.2	Absorptionsprototyp	48
D	Planscher till Shell-Eco Marathon	50
D.1	Carbon dioxide capture by chemical absorption	50
	Referenser	51

Nomenklatur

Ord och begrepp

Chalmers EcoMarathon	Chalmers bidrag till Shell Eco-marathon.
Cold spot	Områden i ledning där temperaturen avviker.
Cpsi	<i>Cells per square inch</i> , antal celler per kvadrattum hos kordieritblocket.
Fritt	Sintrat kvartsglas som distribuerar gas
GoBiGas	<i>Gothenburg Biomass Gasification Project</i> . Produktionsanläggning för biogas genom förgasning av biomassa, drivs av <i>Göteborg Energi</i> .
P0	Porositetsindex 0, 160 – 250 μ m
P1	Porositetsindex 1, 100 – 160 μ m
Kordierit	Silikamineral som används till monoliter.
Metanisering	Reaktion för bildande av metan från kolmonoxid och vätgas.
MFC	<i>Mass flow regulator</i> , massflödesregulator som reglerar gasflöden.
MOF	<i>Metal organic framework</i> , adsorbenter till gasavskiljning.
Monolit	Byggsten till katalysator som beläggs med katalysatormassa.
PSA	<i>Pressure swing adsorption</i> , gasavskiljningsmetod.
Shell Eco-Marathon	Tävling för studentbyggda energisnåla fordon.
Syntesgas	Gasblandning av vätgas och kolmonoxid.
WGS	<i>Water-gas shift</i> , vattengasskift. Reaktion mellan kolmonoxid och vatten till koldioxid och vätgas. Det engelska namnet är det mest vedertagna även i det svenska språket och är det som används i denna rapport.

Variabler och konstanter

A	Arrhenius konstant [$\text{kg}/(\text{mol} \cdot \text{s})$]
c_i	Koncentration [mol/m^3]
c_A^*	Koncentration vid jämvikt enligt Henrys lag [mol/m^3]
d	Diameter [m]
$D_{i,j}$	Diffusivitetskonstant för komponent i som diffunderar genom komponent j [m^2/s]
E_a	Aktiveringsenergi [J/mol]
g	Gravitationskonstanten [m/s^2]
H	Henrys konstant [$\text{Pa} \cdot \text{m}^3/\text{mol}$]
k	Hastighetskonstant
k_i^f	Hastighetskonstant för framåtreaktionen
k_i^b	Hastighetskonstant för bakåtreaktionen
k_G	Konvektiv massöverföringskoefficient i gasfas [$\text{mol}/(\text{m} \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$]
k_L	Konvektiv massöverföringskoefficient i vätskefas [m/s]
K_L	Total massöverföringskoefficient i vätskefasen [m/s]
K_{sp}	Löslighetsprodukt
μ	Dynamisk viskositet [$\text{Pa} \cdot \text{s}$]
N_i	Molflux [$\text{mol}/(\text{s} \cdot \text{m}^2)$]
$p_{A,i}$	Partialtryck [Pa]
p_i	Tryck [Pa]
R	Allmänna gaskonstanten [$\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$]
ρ_l	Densitet för vätska [kg/m^3]
ρ_g	Densitet för gas [kg/m^3]
T	Temperatur [K]
v	Hastighet [m/s]
V	Volym [m^3]
x_i	Molfraktion i vätskefas
y_i	Molfraktion i gasfas

Kemiska formler

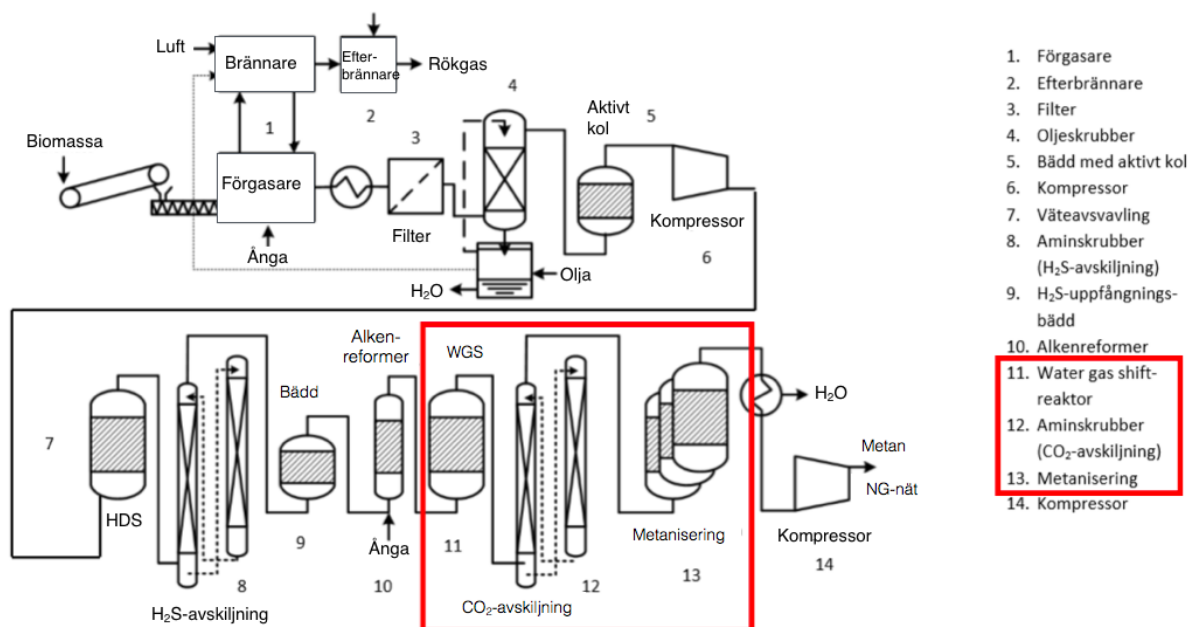
$Al_3(MgFe)_2[Si_5AlO_{18}]$	Kordierit
Ca^{2+}	Kalciumjon
$Ca(OH)_2$	Kalciumhydroxid
$CaCO_3$	Kalciumkarbonat
CeO_2	Ceriumoxid
CH_4	Metan
CO	Kolmonoxid
CO_2	Koldioxid
CO_3^{2-}	Karbonatjon
H_2	Vätgas
H_2CO_3	Kolsyra
H_2O	Vatten
HCl	Saltsyra
HCO_3^-	Vätekarbonatjon
N_2	Kvävgas
Na_2CO_3	Natriumkarbonat
$NaOH$	Natriumhydroxid
$NH-COO^-$	karbamat
OH^-	Hydroxidjon
Pd	Palladium
$Pd(NO_3)_2$	Palladiumnitrat

1 Inledning

Dagens samhälle förlitar sig till stor del på fossila bränslen som drivmedel för fordon. Användning av fossila bränslen genererar stora utsläpp av växthusgaser, vilket bidrar till klimatförändringar. År 2008 tog den svenska regeringen fram en proposition med lagförslaget att Sverige till år 2050 *“ska ha en hållbar och resurseffektiv energiförsörjning utan nettoutsläpp av växthusgaser i atmosfären”* [1]. Ett steg mot målet är en fossiloberoende fordonsflotta till år 2030 [1]. För att uppnå detta mål krävs det stora satsningar på att ta fram förnyelsebara och framförallt fossilfria bränslealternativ med mindre klimatpåverkan.

Fordonsgas är ett alternativt drivmedel med hög halt metangas som idag finns till försäljning på marknaden i olika sammansättningar av fossil naturgas och förnyelsebar biogas [2]. Biogas framställs idag genom rötning eller termisk förgasning av organiskt material, vilket ger en metangashalt på 40 – 80 %. Resterande gas utgörs till största del av koldioxid och kväve. För att kunna använda biogasen som bränsle krävs att metanhalten höjs till 97 %, vilket görs genom avlägsnande av koldioxid från biogasen [3].

Företaget *Göteborg Energi* har sett biogasens potential och driver därför ett projekt, *GoBiGas (Gothenburg Biomass Gasification Project)*, där målet är en storskalig produktion av högkvalitativ biogas genom förgasning av restprodukter från skogsindustrin [4]. GoBiGas är idag en demonstrationsanläggning där uppmätt framställning av metan uppgår till 0,4 GWh per dygn [5]. Ett processchema över framställning av metangas från förgasning av biomassa visas i *Figur 1* och liknar det på GoBiGas.



Figur 1: Exempel på förgasningsprocess för framställning av metangas. De inringade avsnitten är de som studeras i detta och tidigare kandidatarbeten inom området. Återgiven med tillstånd [7]

Rekordsiffra vad gäller kontinuerlig drifttid för GoBiGas-anläggningen nåddes under perioden 25:e augusti till 28:e september hösten 2015, det vill säga drygt en månad. Drifttiden uppgick till 900 timmar och gav uppemot 0,01 TWh metangas [5]. Enligt Energimyndigheten var energianvändningen för inrikes transporter 85 TWh år 2013, varav 12 % utgjordes av biodrivmedel [6]. GoBiGas är därmed en liten anläggning i sammanhanget.

Under ett flertal år har det genomförts kandidatarbeten vid Chalmers Tekniska Högskola kring en GoBiGas-liknande process för framställning av metangas [8] [9] [10]. Målet är att den framställda gasen ska kunna användas som bränsle till de bilar som byggs av studenter till Chalmers EcoMarathon som är ett projekt på Chalmers till Shell Eco-marathon som i sin tur är en global tävling för studentbyggda energisnåla fordon [11]. Hittills har de olika kandidatarbetena fokuserat på avsnitt 11 och 13 i *Figur 1*, vattengasskift (Water-Gas Shift, WGS) och metanisering.

Detta kandidatarbete går främst ut på att studera koldioxidavskiljningen i avsnitt 12 i *Figur 1* för att kunna koppla samman processavsnitten 11 och 13. Genom att minska mängden koldioxid ökar andelen metan i biogasen vilket medför att gasen kan fungera som fordonsbränsle. Då den tillverkade biogasen är ämnad att användas som fordonsbränsle bör innehållet av metan därför motsvara den i naturgas, vilket är mer än 90 % [2][3]. Ett högt koldioxidinnehåll in i metaniseringsreaktorn kan dessutom gynna bakåtreaktionen av *Reaktion 1*, vilken ursprungligen tar plats i WGS-reaktorn [12].



Som följd av en bakåtreaktion skulle ett sämre utbyte av önskad produkt ges i metaniseringen, där vätgas och kolmonoxid reagerar till metan enligt



Detta kandidatarbete involverar även framställning av en katalysator för den WGS-reaktor som byggdes under 2015-års kandidatarbete, *Tillverkning och analys av Water-Gas Shift-reaktor för användning inom biometanproduktion* [10]. Katalysatorn används för att sänka aktiveringsenergin för reaktionen mellan kolmonoxid och vatten som krävs för att skapa en procesström in i metaniseringen där förhållande mellan vätgas och kolmonoxid är 3:1 [10].

1.1 Syfte och mål

Rapporten syftar till att koppla samman water-gas shift- och metaniseringsreaktorerna från tidigare kandidatarbeten med ett steg för koldioxidavskiljning mellan dessa två reaktorer. Initialt undersöks därmed olika separationsmetoder för att välja den som är bäst lämpad för projektet. Alternativa metoder för koldioxidavskiljning föreslås för framtida kandidatprojekt.

Det kommer även undersökas ifall 2015 års WGS-reaktor går att förbättra med annan sammansättning på katalysatorn. Nya katalysatorer syntetiseras med olika halt palladium för att se ifall en högre halt palladium ger bättre utbyte.

Det övergripande målet är att detta kandidatarbete, tillsammans med föregående och kommande, ska skapa ett fungerande processavsnitt för att producera metangas som kan användas för att driva de studentbyggda fordon i Chalmers EcoMarathon. Processavsnittet ska även kunna användas som demonstrationsanläggning för att kunna sprida kunskap om och öka förståelsen för biogasproduktion. Detta arbete är således en del i ett större projekt.

1.1.1 Projekt mål

Arbetet kan delas in i tre större projekt mål.

- Design, tillverkning och utvärdering av en metod för koldioxidavskiljning.
- Tillverkning och utvärdering av 3 respektive 5 vikts-% palladiumkatalysator till befintlig WGS-reaktor.
- Sammankoppla processavsnitt med WGS-reaktor, koldioxidavskiljning och metanisering samt granska och utvärdera driftsbetingelser.

1.1.2 Effektmål

Resultatet med detta arbete planeras i ett större perspektiv mynna ut i följande effektmål.

- Minskad klimatpåverkan genom substitution av fossilt till förnyelsebart bränsle för fordon .
- Uppgradering av biogas, det vill säga öka andelen metan, vilket ger effektivare bränsle.

1.2 Avgränsningar

Projektet avgränsas till att behandla katalysatorn i WGS-reaktorn och steget för koldioxidavskiljning, det vill säga avsnitt 11 och 12 i *Figur 1*. Inflödet till WGS-reaktorn utgörs av syntesgas, alltså kolmonoxid och vätgas med förhållandet 1:1, och vattenånga.

Metodvalet för koldioxidavskiljning begränsas av de tryck som systemet klarar av. WGS-reaktorn från 2015 tål ett maximalt tryck på 3 bar och arbete vid högre tryck skulle dessutom medföra en betydande säkerhetsrisk [13]. Detta resulterar i att valet genast blir begränsat eftersom flera avskiljningsmetoder arbetar vid höga tryck eller utnyttjar tryckskillnader. Den metod som studeras i denna rapport är kemisk absorption av koldioxid i natriumhydroxid med tillsats av kalciumhydroxid.

2 Teori

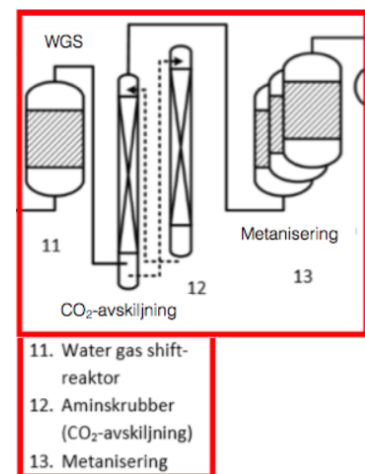
Teorikapitlet inleds med en kort förklaring om hur biogas generellt framställs vilken följs av beskrivning av processschemat i *Figur 1* ovan. Försättningsvis beskrivs de olika stegen i den valda koldioxidavskiljningen med natriumhydroxid. Dessa är kemisk absorption, masstransport av koldioxid från gasfas till vätskefas samt bubblans transport genom reaktionslösningen. Därpå redovisas principerna för de alternativa koldioxidavskiljningsmetoderna som ett diskussionsunderlag för valet av den valda metoden. Sist i detta kapitel presenteras katalysatorn till WGS-reaktorn.

2.1 Produktion av biogas från syntesgas

Det finns idag två alternativa metoder för att tillverka biogas. Den första metoden är via rötning av biologiskt avfall och den andra är via termisk förgasning av biomassa. Att tillverka biogas via den andra metoden, termisk förgasning, är ett område där mycket forskning och utveckling görs. År 2011 valde energimyndigheten att starta ett forskningsprogram kring tre olika förgasningstekniker för att framställa biogas ur biomassa [14]. Programmet täcker en 10-års period och på Chalmers pågår forskning kring indirekt förgasning, en av de tre förgasningsteknikerna som finns med i forskningsprogrammet. Tekniken tillämpas på *Göteborgs Energis* anläggning *GoBiGas* och är därmed, tack vare samarbete med Chalmers, världsledande inom området. Detta gör att anläggningen är extra intressant och ger upphov till diskussioner kring statligt bidrag och investeringar. I dagsläget väntar *GoBiGas* på investeringar för ytterligare utveckling och för att kunna ta steget från en demonstrationsanläggning till kommersiell produktion av biogas genom termisk förgasning av biomassa [4].

Som bränsle till processen används skogsråvara såsom skogsflis och överblivet trä som bryts ner termiskt och förgasas till syntesgas, se steg 1 i *Figur 1* i *Kapitel 1*. Efter förgasningen sker ett flertal reningssteg för att avlägsna bland annat svavelhaltiga föroreningar, som till exempel vätesulfid och olika kol-svavel-föroreningar, men även olika kolväten ur syntesgasen. Dessa flera reningssteg placeras efter varandra och kan ses i *Figur 1*, steg 3 – 10.

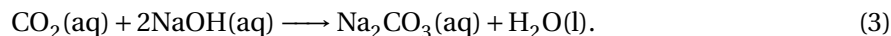
Figur 2 ger en förstordad bild över de slutliga stegen där det produceras metangas i processen från *Figur 1* i *Kapitel 1*. För att producera metangas reagerar den renade syntesgasen i metaniseringsreaktorn enligt *Reaktion 2* i *Kapitel 1* och bildar metangas, steg 13 i *Figur 2*. Genom att höja halten vätgas i inflödet med hjälp av en WGS-reaktion där vattenånga reagerar med kolmonoxid i förhöjd temperatur enligt *Reaktion 1*, kan önskat utbyte fås i metaniseringen. Förhållandet mellan vätgas och kolmonoxid som eftersträvas i inflödet är 3:1. I WGS-reaktorn, se steg 11 i *Figur 2*, höjs dock inte bara halten vätgas utan det bildas även koldioxid som biprodukt i procesströmmen. För att den slutgiltiga biogasen ska kunna användas och säljas som fordonsbränsle måste koldioxiden först avskiljas ur gasflödet före eller efter metaniseringsreaktorn. I *GoBiGas*-anläggningen är koldioxidavskiljningen placerad före metaniseringen, se steg 12 i *Figur 2*, för att skapa god omsättningsgrad och undvika eventuella bakåtreaktioner i metaniseringsreaktorn.



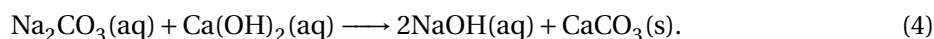
Figur 2: Förstoring av processstegen 11 till och med 13 från *Figur 1* i *Kapitel 1*.

2.2 Avskiljningsmodell

Detta kandidatarbete använder en kemisk absorptionsmetod med natriumhydroxid för att avskilja koldioxid från procesströmmen. Metoden kallas även våtskrubbing och koldioxiden absorberas till lösningen [15].



Då natriumhydroxiden förbrukas sjunker pH-värdet varpå kalciumhydroxid tillsätts för att regenerera natriumhydroxiden,



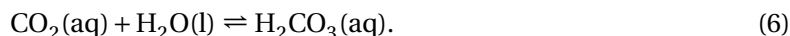
Dessa reaktioner sker i en semisatsreaktor där gasen tillåts flöda genom lösningen via en gasdistributör och fällningen med kalciumkarbonat förs bort satsvis i samband med att ny absorptionslösning tillförs.

2.2.1 Absorption av koldioxid i vatten och natriumhydroxid

När gasformig koldioxid kommer i kontakt med vatten löser sig en del av gasen, vilken kan beräknas med hjälp av Henrys lag,

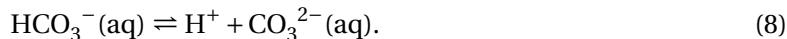
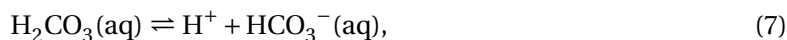
$$p_{\text{CO}_2(\text{g})} = H \cdot c_{\text{CO}_2(\text{aq})}, \quad (5)$$

där H är Henrys konstant. Henrys lag beskriver det linjära sambandet mellan ämnets partialtryck i gasfas och dess koncentration i vätskefas vid jämvikt [16]. Den lösta koldioxiden reagerar vidare i vattnet och bildar kolsyra enligt

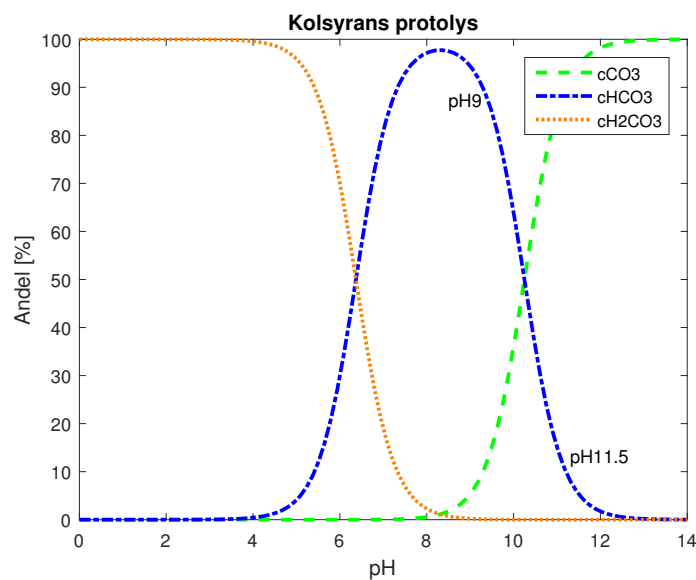


Bildandet av kolsyra är en homogen jämviktsreaktion och dess kinetik styrs av de ingående hastighetskonstanterna, både för framåt- och bakåtreaktionen. Hastighetskonstanten talar om hur fort en reaktion sker, och vid jämvikt äger inga koncentrationsändringar med tiden rum då både framåt- och bakåtreaktionen går lika snabbt. De ingående hastighetskonstanterna beskriver alltså hur fort den lösta koldioxiden bildar kolsyra respektive hur fort den lösta koldioxiden återbildas.

Kolsyran som bildas av den lösta koldioxiden är en tvåprotonig svag syra. Detta innebär att den kan deprotoneras i två steg och bilda två olika former av karbonatjoner,



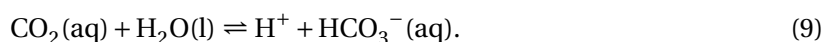
Vilken form av karbonatjoner som dominerar beror på lösningens pH-värde. Övergångarna mellan de dominerande karbonatjonerna i vattenlösningen ges av reaktionens pK_a -värde som beskriver när andelen protonerade molekyler är lika stor som andelen deprotonerade. pK_a -värdena för deprotoneringen är 6,4 för *Reaktion 7* och 10,2 för *Reaktion 8* [17]. Hur fördelningen av de olika karbonatjonerna i lösningen beror av pH demonstreras i *Figur 3* som utgör kolsyrans protolysförlopp.



Figur 3: Figuren beskriver kolsyrans protolysförlopp. Vid lägre pH är kolsyra till 100% i ursprungliga formen H_2CO_3 och vid högre pH har allt deprotonerats till karbonatjoner, CO_3^{2-} .

Redan vid pH 9 har koncentrationen av kolsyra sjunkit till noll och reagerat vidare till vätekarbonatjoner. Detta betyder att vid högre pH, då det råder låg koncentration av kolsyra, kommer jämvikten för *Reaktion 6* att störas. Som följd kommer det att bildas mer kolsyra i vattnet för att återställa systemet i jämvikt, som senare övergår i karbonatjoner, vilket möjliggör ytterligare gasformig koldioxid att lösas i vattnet. Högre pH leder alltså till ökad absorption av koldioxid.

Kolsyrans första deprotonering har en hög hastighetskonstant och sker väldigt snabbt. Alltså kan *Reaktion 6* skrivas om enligt



Hastighetskonstanter för reaktioner i saltlösning är vanligtvis beroende av temperatur, jonstyrka i lösningen och reaktionens aktiveringsenergi. Utifrån experiment har en hastighetskonstant för reaktionen tagits fram och jämförts med hur de överensstämmer med Arrhenius ekvation,

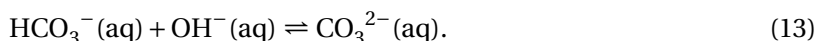
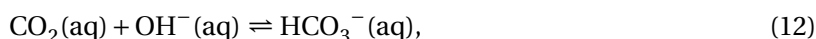
$$\ln(k) = \ln(A) - \frac{E_a}{R \cdot T}, \quad (10)$$

där A är Arrhenius konstant och E_a aktiveringsenergin. De experimentella värden som tagits fram för hastighetskonstanten för *Reaktion 9* (k_9^f) avviker från Arrhenius ekvation. En kurvanpassning av hastighetskonstanten har gjorts enligt Zeebe och Wolf-Gladrow i *Ekvation 11* [18].

$$\ln(k_9^f) = 1246.98 - \frac{6.19 \cdot 10^4}{T} - 183 \cdot \ln(T). \quad (11)$$

I kurvanpassningen är hastighetskonstanten enbart beroende av temperaturen. Aktiveringsenergin har vid experiment varierat mellan 40-90 kJ/mol men har vid kurvanpassningen till data ansetts temperaturoberoende [18]. Även jonstyrkan i lösningen kan påverka värdet på hastighetskonstanten, men i detta fall då två neutrala molekyler reagerar med varandra har dess påverkan på hastighetskonstanten försumrats [18]. Vid exempelvis 25°C antar hastighetskonstanten k_9^f värdet 0.037 1/s.

I absorptionsmetoden för projektet används natriumhydroxidlösning istället för vatten. Den gasformiga koldioxiden absorberas först till lösningen där den sedan reagerar vidare med upplösta hydroxidjoner enligt,



På liknande sätt som att hastighetskonstanten för *Reaktion 9* bestämdes med experiment gjordes även försök att hitta ett uttryck för hastighetskonstanten för framåtreaktionen i *Reaktion 12* (k_{12}^f). De experimentella värdena gav slumpmässiga avvikelser från Arrhenius ekvation vilket förhindrade möjligheten till en bra dataanpassning. Därför anses hastighetskonstantens temperaturberoende beskrivas, trots avvikelse, med hjälp av Arrhenius ekvation. Aktiveringsenergin för reaktionen är 23.2 kJ/mol och Arrhenius konstant, A , är $4,7 \cdot 10^7 \text{ kg}/(\text{mol} \cdot \text{s})$ [18].

Då hastighetskonstanterna för *Reaktion 9* och *12* är kända vid en given temperatur kan deras reaktionshastigheter vid identiska betingelser tecknas och jämföras enligt

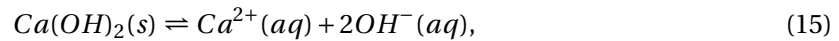
$$\frac{r_{12}}{r_9} = \frac{k_{12}^f \cdot [\text{CO}_2] \cdot [\text{OH}^-] \cdot V}{k_9^f \cdot [\text{CO}_2] \cdot V} = \frac{k_{12}^f \cdot [\text{OH}^-]}{k_9^f}, \quad (14)$$

där V är lösningens volym. Som till synes är reaktionshastigheten för *Reaktion 12*, r_{12} , beroende av halten hydroxidjoner i lösningen. Vid högre pH är halten hydroxidjoner högre och medför alltså att reaktionen går snabbare. Vid exempelvis 25°C och pH 11 antar kvoten i *Ekvation 14* värdet 121,62 och visar därmed att absorptionen av koldioxid går snabbare i en natriumhydroxidlösning än i vatten då kvoten är större 1. Dock styrs inte absorptionen av koldioxid enbart av kemiska jämviktsreaktioner utan även av masstransport av koldioxid. Därför har en överslagsberäkning med grova antagningar gjorts i *Appendix A.1* där det konstateras att den kemiska reaktionen inte borde vara den begränsade faktorn vid absorption av koldioxid.

2.2.2 Regenerering av natriumhydroxid

I den kemiska absorptionen av koldioxid förbrukas det hydroxidjoner enligt *Reaktion 12*. Då halten hydroxidjoner minskar i lösningen minskar även reaktionshastigheten. Därför krävs det en tillförsel av hydroxidjoner för att hålla konstanta driftbetingelser. I projektet används därför fast kalciumhydroxid för att upprätthålla mängden hydroxidjoner i lösningen.

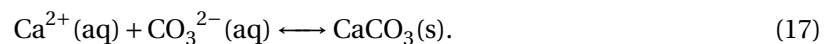
Då kalciumhydroxid tillsätts i lösningen, löses pulvret upp i kalcium- och hydroxidjoner enligt



där mängden fast kalciumhydroxid står i jämvikt med mängden kalcium- och hydroxidjoner. Genom att låta systemet gå till jämvikt kommer produkten av aktiviteten för de lösta jonerna anta ett konstant värde. Det är detta värdet som utgör löslighetsprodukten, K_{sp} . Vid ideala förhållanden för joner i lösning kan aktiviteten sättas lika med koncentrationen och löslighetsprodukten kan skrivas som

$$K_{sp, \text{Ca}(\text{OH})_2} = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{OH}^{-}]^2, \quad (16)$$

och antar värdet $5,5 \cdot 10^{-6}$ vid 25°C och atmosfärstryck [19]. Om den faktiska produkten av koncentrationerna för de lösta jonerna avviker från löslighetprodukten störs jämvikten. Detta resulterar antingen i att kalciumhydroxid löses upp eller fälls ut enligt *Reaktion ??*. I samband med att halten hydroxidjoner i lösningen sjunker då koldioxid absorberas störs jämvikten för upplösningen av kalciumhydroxid, *Reaktion ??*. För att återgå till jämvikt kommer därför ytterligare kalciumhydroxid i fast form att lösas upp. De upplösta kalciumjonerna reagerar sedan vidare med de karbonatjoner som bildas i kolsyrans protolys, *Kapitel 2.2.1*, enligt



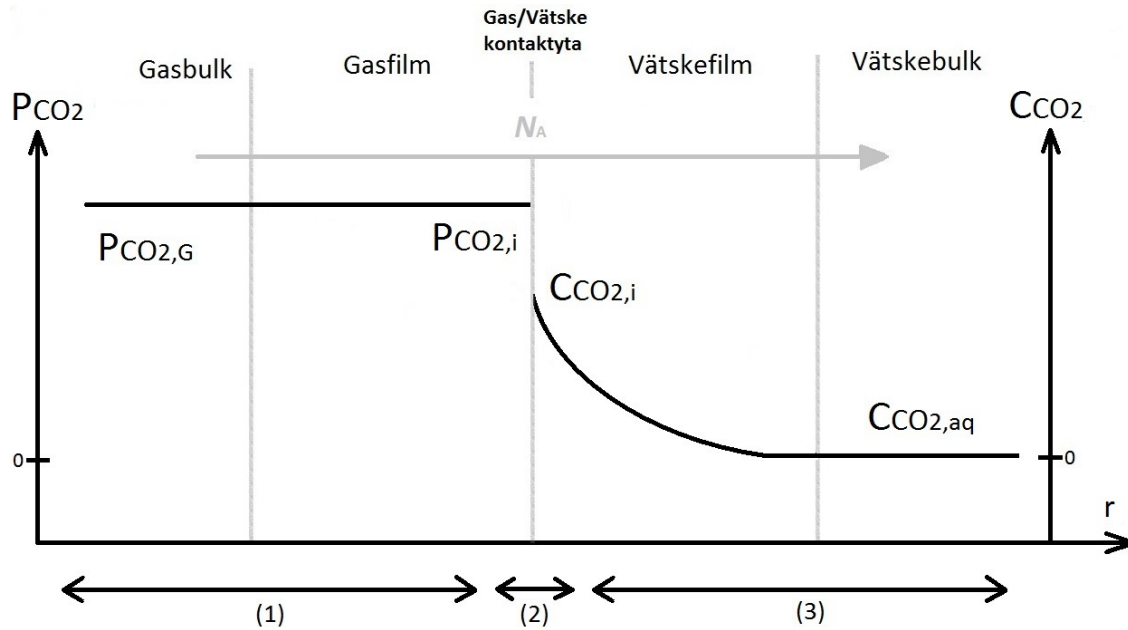
där produkten kalciumkarbonat fälls ut. Löslighetsprodukten, K_{sp, CaCO_3} , för fällningen antar värdet $8,7 \cdot 10^{-9}$ vid 25°C och atmosfärstryck [19]. Vad som är anmärkningsvärt är att löslighetsprodukten för kalciumkarbonat är mycket låg. Detta medför alltså att utfällning kommer att ske redan vid låga koncentrationer av kalcium- och karbonatjoner i lösningen.

2.2.3 Masstransport för absorptionsmodell

För att beskriva transporten av koldioxid från gasfasen i bubblorna till vätskefasen i reaktionsbullen används tvåfilmsteorin som beskriver masstransporten mellan två närliggande faser [20] [21]. För fallet med masstransport från gasfas till vätskefas sker transporten i följande tre steg vilka förtydligas i *Figur 4*.

1. Transport från gasens bulkfas genom gasfilmen till kontaktytan.
2. Transport över fasernas kontaktyta.
3. Transport från kontaktytan genom vätskefilmen till vätskebulken.

Tvåfilmsteorin bygger på två grundantaganden; att transporten över kontaktytan inte har något motstånd och att hastigheten för den totala masstransporten, från gasbulk till vätskebulk, bestäms av transporten i gas- och vätskefilmen. Det första grundantagandet i tvåfilmsteorin medför att motståndet för steg 2 kan försummas. Följaktligen råder det jämvikt vid gränsytan mellan gas- och vätskefilmen. Det andra grundantagandet medför att masstransporten i gas- och vätskebulken inte utgör en begränsade faktor för den totala masstransporten.



Figur 4: Masstransporten av koldioxid ut ur en gasbubbla till reaktionsbulken där den kemiska absorptionen antas snabb. Transporten av koldioxid i natriumhydroxid begränsas av vätskefilmen. (1), (2) och (3) är uppdelningen av masstransporten i tre steg. På x-axeln diffusionsriktning r , på y-axeln partialtryck p och koncentration c .

För att transporten över bulken inte ska vara begränsande i varken gas- eller vätskefasen krävs det bland annat att god omrörning och god konvektion råder [21]. Masstransporten inom bulkfaserna beskrivs med Ficks första lag [16]. Då variation i koncentration och partialtryck antas enbart variera i radiell riktning ut från bubblan finns det enbart en diffusionsriktning, r . Därför appliceras Ficks lag i en dimension för att beskriva fluxet av koldioxid i bulken och tecknas enligt

$$N_{CO_2,r} = -cD_{CO_2,Bulk} \frac{dy_{CO_2}}{dr} + y_{CO_2} (N_{CO_2,r} + N_{Bulk,r}), \quad (18)$$

där $D_{CO_2,Bulk}$ är diffusivitetskonstanten vilken beskriver diffusivitet för koldioxid i bulken och c är den totala koncentrationen. Fluxet bestäms av två termer; koncentrationsgradienten och konvektionen. Bidraget från koncentrationsgradienten ges av den första termen och konvektionsbidraget ges av den andra termen i *Ekvation 18*. Att gas- och vätskebulken antas ha god konvektion och vara väl omblandad medför då att konvektionsbidraget är relativt stort jämfört med bidraget från koncentrationsgradienten. För gas- och vätskefilmerna gäller det motsatta, låg konvektion och koldioxiden antas diffundera genom filmerna då de anses som stagnanta [21].

Den drivande kraften för diffusion av koldioxid ut från gasbulken i bubblan till vätskebulken ges då av en partialtrycksgradient i gasfasen och en koncentrationsgradient i vätskefasen. Enligt det andra grundantagandet i tvåfilmsteorin är det transporten i gas- och vätskefilmen som bestämmer den totala diffusionen av koldioxid ut från bubblan till vätskan. Vid steady-state förhållanden kan fluxet av koldioxid genom gasfilmen skrivas enligt

$$N_{CO_2,r} = k_G(p_{CO_2,G} - p_{CO_2,i}), \quad (19)$$

och fluxet av koldioxid genom vätskefilmen som

$$N_{CO_2,r} = k_L(c_{CO_2,L} - c_{CO_2,i}). \quad (20)$$

k_G och k_L är de konvektiva massöverföringskoefficienterna i gas- respektive vätskefas [20]. Eftersom partialtryck och koncentration av koldioxid vid gränssytan behöver vara känt för att använda ekvationerna ovan används istället en sammanlagd massöverföringskoefficient K_L som definieras enligt

$$N_{CO_2,r} = K_L(c_{CO_2}^* - c_{CO_2,L}). \quad (21)$$

där $c_{CO_2}^*$ är den korresponderande koncentrationen i vätskefasen som står i jämvikt med partialtrycket av koldioxid i gasbulken, $c_{CO_2,G}$ [20]. Införandet av massöverföringskoefficienten K_L möjliggör därmed ett samlat uttryck för hela masstransporten genom båda filmerna med den drivande kraften uttryckt i koncentration av koldioxid. Genom att uttrycka den motsvarande koncentrationen vid jämvikt med hjälp av Henrys lag enligt

$$c_{CO_2}^* = \frac{p_{CO_2,G}}{H}, \quad (22)$$

kan masstransporten beskrivas med det ofta kända partialtrycket och koncentrationen i bulkflödena, $p_{CO_2,G}$ respektive $c_{CO_2,L}$. Genom omskrivning av *Ekvation 21* och insättning av uttryck för flux enligt *Ekvation 19 och 20* fås följande uttryck

$$\frac{1}{K_L} = \frac{(c_{CO_2}^* - c_{CO_2,L})}{N_{CO_2,r}} = \frac{(c_{CO_2,i} - c_{CO_2,L})}{N_{CO_2,r}} + \frac{(p_{CO_2,G} - p_{CO_2,i})}{HN_{CO_2,r}} = \frac{1}{Hk_G} + \frac{1}{k_L}. \quad (23)$$

$\frac{1}{K_L}$ motsvarar det totala motståndet för masstransporten. Med hjälp av omskrivning enligt *Ekvation 23* är nu det totala motståndet uttryckt i k_L och k_G vilka var för sig motsvarar transportmotståndet i respektive film [20]. I många fall är motståndet i den ena filmen dominerande över den andra och i fallet med koldioxid i en hydroxidlösning kommer motståndet i vätskefilmen att vara dominant, $\frac{1}{Hk_G} \ll \frac{1}{k_L}$. Att motståndet i vätskefilmen är dominant betyder att $K_L \approx k_L$ [16][22]. Det totala fluxet koldioxid som uttrycks i *Ekvation 21* kan därför skrivas med k_L istället för K_L ,

$$N_{CO_2,r} = k_L(c_{CO_2}^* - c_{CO_2,L}). \quad (24)$$

Eftersom motståndet i vätskefilmen är dominerande för transport av koldioxid i natriumhydroxidlösning bestäms fluxet av den konvektiva massöverföringskoefficienten. Nedan följer en sammanställning av olika experimentella framtagna värden på k_L i olika uppställningar och system, *Tabell 1*. En exempelberäkning återfinns i *Appendix A.2* som visar på att masstransporten är viktig att ta i beaktning när en absorptionsutrustning konstrueras.

Tabell 1: En sammanfattning av experimentellt framtagna värden på k_L för massöverföring av koldioxid mellan vätske- och gasfas.

k_L [m/s]	Kommentar	Källa
$1 - 4 \cdot 10^{-4}$	Litteraturvärden som används, mätta i bubbelkolonn	[23]
$1 - 3 \cdot 10^{-4}$	Labbförsök för en bubbelkolonn med bubbeldiametrar på 3-6mm, använder aminlösningar	[24]
$6.5 \cdot 10^{-4}$	Bubbelkolonn med impeller (1000 – 2000 varv/min) i kalklösning.	[22]
5.95, 6.85 och $6.46 \cdot 10^{-4}$	Kolonn med NaOH lösning med impeller (740, 1100 och 1420 varv/min)	[25]
4.83, 5.11, 5.31 och $5.14 \cdot 10^{-4}$	Bubbelkolonn med varierande gashastighet (13, 22, 28 och 45 cm/s)	[25]

2.2.4 Gasbubblans transport i reaktionslösningen

För att veta under hur lång tid absorptionen av koldioxid i bubblan sker behöver bubblans transport genom reaktionslösningen beskrivas. Detta är mycket komplex då en rad olika fenomen samspelar, däribland sammanslagning av bubblor, strömningsförhållanden kring bubblans yta, strömningsförhållanden i reaktionskärlet samt dispersion och koncentrationsgradienter i reaktionslösningen. En enkel modell för att beskriva en gasbubblas färd genom en lösning är *Stokes lag*, se *Ekvation 25* [26]. Gasbubblan stiger i lösningen på grund av densitetsskillnaden mellan bubblan och lösningen med hastigheten,

$$v = \frac{(\rho_l - \rho_g)d^2g}{18\mu}. \quad (25)$$

Vätskans dynamiska viskositet betecknas μ och påverkas av koncentrationerna av natriumhydroxid, kalciumkarbonat och kalciumhydroxid. Dessa koncentrationer kan variera över tid och kan även bero på position i lösningen. Stokes lag beskriver endast transporten under laminära förhållanden och tar ej hänsyn till strömningar i reaktionskärlet [27]. Eftersom hastigheten är proportionell mot diametern i kvadrat kommer storleken på bubblan vara av betydelsen när uppehållstiden räknas ut, där en mindre diameter ger en längre uppehållstid.

2.3 Alternativa metoder för koldioxidavskiljning

Idag finns ett flertal kommersiellt användbara metoder för koldioxidavskiljning utöver absorption med natriumhydroxid. Initialt i kandidatarbetet studerades olika metoder för att välja den bäst lämpade för kandidatarbetets process. Nedan följer en kortfattad beskrivning av de avvisade metoderna aminabsorption, membranseparation och *Pressure Swing Adsorption* (PSA).

Aminabsorption är i likhet med natriumhydroxid en kemisk absorptionsmetod och idag en utav de vanligaste metoderna för att avskilja koldioxid ur gasblandningar. Processen, som beskrivs djupare i *Appendix B*, består av en absorptions- och en desorptionsreaktor. De aminer som används

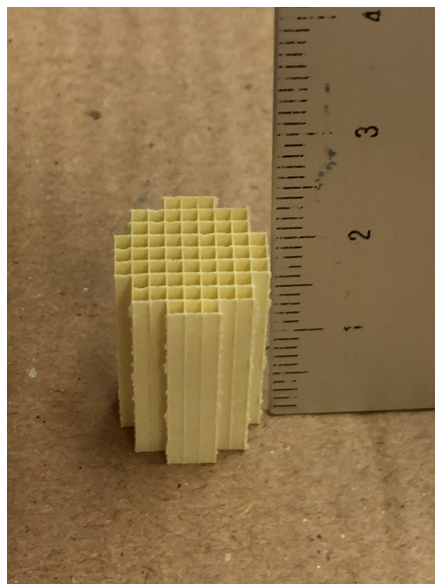
för absorption regenereras i desorptionsreaktorn och kan därmed användas på nytt. Reaktorerna arbetar båda kontinuerligt och är energikrävande då höga temperaturer krävs i processen [28].

Två metoder som arbetar under höga tryck är membranseparation och PSA. Det förstnämnda alternativet bygger på att trycka blandningar av gas genom ett membran. Beroende på gasens permabilitet genom membranet fås separation av de olika ingående komponenterna. Separationen med membran sker vanligtvis runt 25-40 bar [29]. Precis som för aminabsorption regenererar PSA adsorptionsmaterialet som kan bestå av aktivt kol, zeoliter eller *metallic organic framework* (MOF). Adsorptionen sker under stegrat tryck och under regenereringen sänks trycket ned till strax över vakuum [30].

2.4 Katalysator till WGS-reaktor

Under 2015 års kandidatarbete, *Tillverkning och analys av Water-Gas Shift-reaktor för användning inom biometanproduktion*, byggdes en WGS-reaktor med målet att erhålla en omsättningsgrad på 50 % med avseende på kolmonoxid [10]. Detta ger ett utflöde bestående av vätgas och kolmonoxid med sammansättningen 3:1. För att erhålla önskad omsättningsgrad används *Pd/CeO₂*-katalysatorer bestående av ceria (ceriumoxid, CeO_2) och palladium (Pd), vilka visat sig fungera bra för den önskade reaktionen [31].

Katalysatorns yta maximeras genom att applicera en blandning av ceria och palladium på monoliter i kordierit. *Figur 5* visar en monolit som är utskuren ur ett kordieritblock med 400 cpsi (cells per square inch) enligt skissen i *Figur 6* i *Kapitel 3.1*.



Figur 5: Monolit av kordierit till WGS-reaktor.

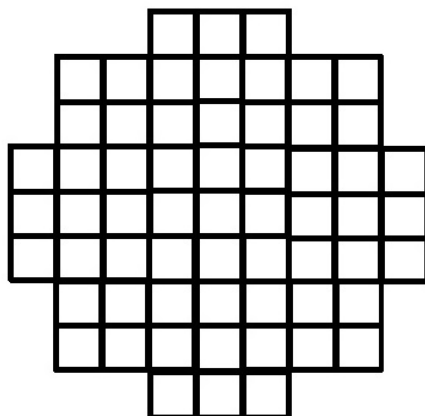
Kordierit är en silikamineral, $\text{Al}_3(\text{MgFe})_2[\text{Si}_5\text{AlO}_{18}]$, med höga termiska chockegenskaper som klarar temperaturer på över 1000°C [32] [33]. Eftersom WGS-reaktionen sker vid höga temperaturer passar mineralen bra som beståndsdel för den monolit som palladiumkatalysatorn appliceras på.

3 Metod

Detta kapitel beskriver arbetsgången för de laborativa momenten i kandidatarbetet. Först förklaras framställning av två olika palladiumkatalysatorer följt av tester med dessa i den WGS-reaktor som byggdes till 2015 års kandidatarbete [10]. Därpå beskrivs de experiment som gjordes med den ovan valda koldioxidavskiljningsmetoden. Fördjupad läsning till de laborativa avsnitten ges av laborations-PM i *Appendix C*.

3.1 Tillverkning av WGS-katalysator med 3 respektive 5 vikts-% palladium

Tillverkning av Pd/CeO_2 -katalysator genomfördes med metoden *Incipient Wetness Impregnation* och går ut på att palladiumnitratlösning tränger in i porositeten hos ceria genom kapillärkraft [13]. Palladiumlösning och ceria blandades och bildade efter torkning och kalcinering ett katalysatorpulver. Pulvret blandades med ett bindemedel, ceriumacetatsol, och späddes med milliQ-vatten till en slurry. Monoliter skars ut i kordierit enligt *Figur 6* och dessa doppades i slurryn.



Figur 6: Skiss av ruttmönster för monolit med 400 cpsi (cells per square inch) till palladiumkatalysatorn. [10]

Två varianter av katalysatorer tillverkades, 3 respektive 5 vikts-% palladium med avseende på massan katalysatorpulver. Ett mer detaljerat utförande återfinns i *Appendix C.1*.

3.2 Test av WGS-katalysatorer

Utformningen för testerna av de tillverkade katalysatorerna började med att först placera dem en eller två åt gången i WGS-reaktorn. Katalysatorerna lindades in i glasull för att täppa till luftrummet mellan dem och reaktorväggen. På så sätt flödade all gas genom monolitens kanaler och de hölls på plats i reaktorn. Temperaturmätande elektroder fästes nära katalysatorerna och reaktorn placerades i ugn, läcktestades med inert gas samt isolerades. Vid reaktorns inflöde fästes värmeband under isoleringen. In till reaktorn fördes en blandning av syntesgas och vattenånga. Syntesgasen bestod av 50 % vätgas och 50 % kolmonoxid. Vattenångan som blandades med syntesgasen producerades av en ånggenerator som pulserade ut ånga till procesströmmen. Ånggeneratoren matades

med vatten från en vattenfylld bägare som stod placerad på en våg. Genom att mäta hur vikten i bägaren minskade med tiden kunde den motsvarande ångvolymen och resulterade ångflödet räknas ut. Utflödet från reaktorn kyldes i ett isbad och avvattnades i en kondensator varefter flödet analyserades.

Inledningsvis testades en 3 vikts-% palladium katalysator för att göra en analys av systemet i helhet och dess funktionalitet. Vidare tester utfördes med två katalysatorer i serie för att uppnå än längre uppehållstid på katalysatorytan. För att kunna konstatera att en högre halt palladium har bättre kapacitet än en lägre halt krävs en jämförelse av experimentella mätvärden vid samma driftpunkter. För att kontrollera driftbetingelserna i reaktorn justerades ugnens temperatur, syntesgas- och ångflöden samt sammansättningen mellan kolmonoxid och ånga. De driftpunkter som undersöktes redovisas i *Tabell 2 och 3*.

Tabell 2: Redovisning av de driftpunkter som undersöktes med två katalysatorer med 3 vikts-% palladium och ett medelångflöde 500 ml/min.

Driftpunkt	Temperatur [°C]	Syngas [ml /min]	Förhållande $H_2O(g) : CO(g)$
1	370	540	1.85
2	330	380	2.60
3	340	400	2.50

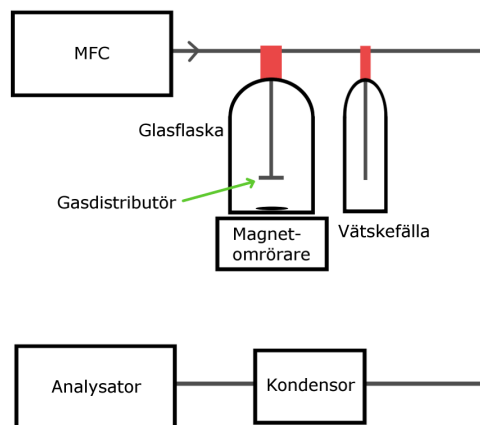
Tabell 3: Redovisning av de driftpunkter som undersöktes med två katalysatorer med 5 vikts-% palladium och ett medelångflöde 500 ml/min.

Driftpunkt	Temperatur [°C]	Syngas [ml/ min]	Förhållande $H_2O(g) : CO(g)$
1	370	540	1.85
2	330	380	2.60
3	340	400	2.50
4	330	460	2.15
5	360	460	2.15
6	360	370	2.70

3.3 Konstruktion av prototyp för kemisk absorption av koldioxid med natriumhydroxid

Den valda metoden för koldioxidavskiljning innebar en enkel metoduppställning. En glasflaska med gasdistributör kopplades samman med gas från en massflödesregulator (mass flow controller, MFC) med hjälp av plastslangar. Flaskan placerades på en magnetomrörare. Efter flaskan sattes en mindre behållare med vatten som reagerad gas fick bubbla igenom för att förhindra eventuella natriumhydroxidmolekyler att ta sig vidare. pH i vätskefällan kontrollerades före och efter ett laborationstillfälle för att försäkra att ingen ytterligare koldioxidabsorption skedde där. Värdet höll

sig på pH 7 varpå inga fler pH-tester gjordes i vätskefällan. Analysatorn är inte anpassad för vatten, varpå gasen gick via en kondensor som avlägsnar all vattenånga innan analys. Uppställningen demonstreras översiktligt i *Figur 7*.



(a) Schematisk bild för koldioxidavskiljning. Gas kommer genom en massflödesregulator (MFC) och bubb- lar vidare genom en glasflaska med gasdistributör. En vätskefälla hindrar natriumhydroxid att följa med gasen till kondensorn där eventuell vattenånga kyls bort. Sist når gasen analysatorn.

(b) Fotografi av en del av labbupställningen. I bilden syns glasflaskan till vänster och vätskefällan till höger.

Figur 7: Uppställning för koldioxidavskiljning.

3.4 Bubbelutveckling under varierande gasflöden

Ett första test av utrustningen gjordes genom ett enkelt experiment med kvävgas och vatten, alltså skedde ingen kemisk reaktion. Upp- sättningen bestod av MFC, glasflaska, magnetomrörare och gas- distributör med porositetindex 0, se *Figur 8*. För att utvärdera stor- leken på bubblorna placerades en linjal bakom gasdistributören. Utvecklingen av bubblornas storlek och hastighet studerades ge- nom att testa olika flöden av kvävgas genom gasdistributören in i flaskan. Processen filmades för att i efterhand kunna analysera och sammanställa resultaten. Vatten ansågs ha liknande densitets- och viskositetsegenskaper som den natriumhydroxidlösning med kal- ciumkarbonat som används i koldioxidavskiljningsprototypen. De flöden som testades var 0,125, 0,250, 0,500, 1,0 och 2,0 l/min.



Figur 8: Uppställning för att analysera bubbelutveckling av kvävgas från gasdistributören i vatten.

3.5 Test av koldioxidabsorption i prototyputrustningen

Koldioxidavskiljningen testades genom uppställning av systemet på det sätt som beskrivits i *Kapitel 3.3* varpå en parameter undersöktes åt gången. När en vald parameter undersöktes varierades dess värde medan övriga parametrar var konstanta. Ett standardvärde för varje parameter valdes efter inledande försök med godtagbara resultat. De undersökta parametrarna återfinns i *Tabell 4*. Fetstilta värden är de som valdes som standardvärden.

Tabell 4: Parametrar som undersöktes vid tester av koldioxidavskiljningen. Fetstilta värden är de som användes som standarduppsättning.

Parameter				
Gasflöde [l/min]	0.5	0.75	1	
Koldioxidhalt i gasflödet [%]	20	30	40	
pH i reaktorflaska [pH]	11	12	13	
Tillsatt $Ca(OH)_2$ [g]	1.83	3.66	5.49	7.32
Höjd [cm]	6.8 (H0)	8.8 (H1)	10.8 (H2)	12.8 (H3)
Porositet på gasdistributör [μ m]	160-250 (P0)	100-160 (P1)		

Vid test av volymsflöden varierades det totala volymsflödet av gas in till reaktorflaskan. Försöken med olika halt koldioxid i gasflödet byggde på varierande koncentrationer av de ingående gaserna. Tre olika pH på lösningen med natriumhydroxid undersöktes både med och utan tillsats av kalciumhydroxid. För att variera höjd på vätskepelaren användes två olika flaskor, både den i ursprungsuppställningen och en större med annan gasdistributör. Genom att ändra volymen natriumhydroxid kunde fyra olika höjdskillnader mellan gasdistributörens utlopp och vätskepelarens nivå undersökas. I den stora flaskan användes en gasdistributör med index P0 vilket motsvarar en porstorlek på 160 – 250 μ m. Distributören i den lilla flaskan har index P1 vilket motsvarar en porstorlek på 100 – 160 μ m. För att kunna dra slutsatser kring höjdexperimenten krävdes att påverkan av gasdistributörerna testades. Försök gjordes därför med både den stora och den lilla flaskan med samma lösning och samma höjd över gasdistributören.

4 Redovisning och diskussion av resultat

De experimentella försök beskrivna i ovanstående avsnitt har givit diverse olika resultat. Kapitlet inleds med redovisning av erhållna resultat från katalysatorförsöken. Därefter följer resultat från experimenten med koldioxidabsorption där olika parametrar varierats. Resultaten presenteras i grafer där halten koldioxid i utflödet redovisas under drifttiden och diskussion förs om respektive parameters påverkan på absorptionen. Initialt under varje drift flödar inert gas genom absorptionssystemet vartefter koldioxidhaltigt flöde introduceras. Analysatorns avläsning av det initiala flödet leder till en sänka i halten koldioxid, vilket redogörs i graferna.

Efter det inledande laborationstillfället visade analysatorn avvikande värde på 2 procentenheter från det faktiska värdet på 20 % för halten koldioxid. Ytterligare felkällor som noterats under laborationsarbetet och dess påverkan på resultatet diskuteras i slutet av kapitlet.

4.1 Omsättning vid framtagna driftpunkter för katalysatorer

En direkt jämförelse med resultaten från tidigare års arbete och deras driftpunkter är inte möjlig då olika analysatorer har använts [10]. Analysatorn som använts för detta arbete har ett högre tröskelvärde för att detektera flödessammansättning än den analysator som användes föregående år. Istället har nya driftpunkter tagits fram som motsvarar samma temperatur samt förhållande mellan vattenånga och kolmonoxid. Driftpunkterna i WGS-reaktorn för tre- respektive femprocentiga palladiumkatalysatorerna redovisas i *Tabell 5* respektive *Tabell 6*.

Tabell 5: Resultat för tre olika driftfall i reaktorn med två katalysatorer med 3 vikts-% palladium och 500 ml/min i medelångflöde.

Temperatur [°C]	Syngas [ml/min]	Förhållande $H_2O : CO$	Omsättning, $\bar{X}_{CO}$ *
370	540	1.85 : 1	0.85
330	380	2.60 : 1	0.30
340	400	2.50 : 1	0.30

*Medelomsättning under tidsintervall för respektive driftpunkt.

Tabell 6: Resultat för olika driftfall i reaktorn med två katalysatorer med 5 vikts-% och 500 ml/min i medelångflöde.

Temperatur [°C]	Syngas [ml/min]	Förhållande $H_2O : CO$	Omsättning, $\bar{X}_{CO}$ *
370	540	1.85 : 1	0.525
330	380	2.60 : 1	0.60
340	400	2.50 : 1	0.60
330	460	2.15 : 1	0.58
360	460	2.15 : 1	0.44
360	370	2.70 : 1	0.80

*Medelomsättning under tidsintervall för respektive driftpunkt.

Den omsättning som redovisas vid respektive driftpunkt är en medelomsättning beräknat på tidsperioden mellan att systemet är relativt stabilt efter en driftpunktsändring tills att ny driftpunkt ställs in. Detta gör att omsättningen varierade med tiden och gav ibland över eller under den omsättning som redovisas i tabellerna.

I det inledande testet med en 3 vikts-% palladiumkatalysator i WGS-reaktorn inträffade en plötsligt sänka i omsättningen. Försök gjordes för att återställa omsättning av kolmonoxid i reaktorn genom att justera temperatur och flöden. Orsak till sänkan kan förklaras av en trolig ångkondensation i ledningarna som därmed förhindrar reaktionen i WGS-reaktorn vilket ger en plötsligt sänkt omsättning, *Figur 9*.

För att undvika kondensation i ledningarna höjdes effekten i de omgivande värmebanden för att därmed öka temperaturen i gasledningarna. Värmebanden höll inledningsvis en temperatur på 120°C vilket ligger endast 20°C över mättnadstemperaturen för vattenånga i gasledningarna. Med en temperaturmarginal på enbart 20°C förekommer det stor risk för så kallade *cold spots*, det vill säga områden utmed ledningarna där temperaturen sjunker och kan orsaka eventuell kondensation [13]. Förekomsten av *cold spots* uppstår antingen vid bristande isolering eller dålig kontakt mellan värmeband och ledningar på grund av exempelvis krökningar. För att förebygga kondensation i de senare försöken höjdes därför temperaturen på värmebanden till 140°C. Utöver temperaturökningen förbättrades även isoleringen samt kontakten mellan ledningar och värmeband på utsatta områden.

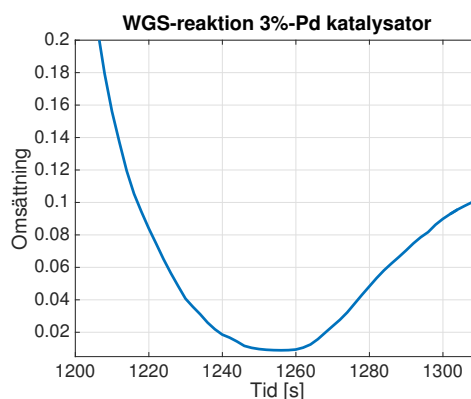
De första tre driftpunkterna för respektive uppsättning av katalysatorer var identiska, jämför de översta raderna i *Tabell 5* och *6*. Vid högre förhållande mellan vattenånga och kolmonoxid ger de 5 vikts-% palladium katalysatorerna en högre medelomsättning än de med 3 vikts-% palladium. Däremot gav katalysatorerna med 3 vikts-% en väsentligt högre omsättning vid den första driftpunkten där förhållandet mellan kolmonoxid och vattenånga var 1,85.

Efter en till två timmars drifttid märktes en tydlig försämring av utbytet i WGS-reaktorn. Katalysatorerna i reaktorn undersöktes och en tydlig igentäppning av kanalerna var synlig. Det hade bildats avlagringar och katalysatorn hade skiftat färg från brunorange till kolsvart. Denna degeneration av katalysatorerna har inte utvärderats ytterligare i detta projekt utan det har enbart konstaterats att den sker. Degenerationen av katalysatorerna var även märkbar under tester i föregående års kandidatarbete [10]. Palladiumet i katalysatorerna har egenskapen att ändra oxidationstal vilket kan vara orsak till den märkbara degenereringen [13].

Utifrån erhållna resultat kan ingen slutsats dras kring hur olika halt palladium i katalysatorn påverkar kapaciteten. För att göra det krävs det ett mer metodiskt och utförligt utförande av testerna för respektive katalysator. Fler driftpunkter skulle behöva undersökas samt replikat av de olika körningarna för att kunna utesluta katalysatorernas degeneration som med stor sannolikhet påverkar resultatet.

4.2 Koldioxidavskiljningsprototyp

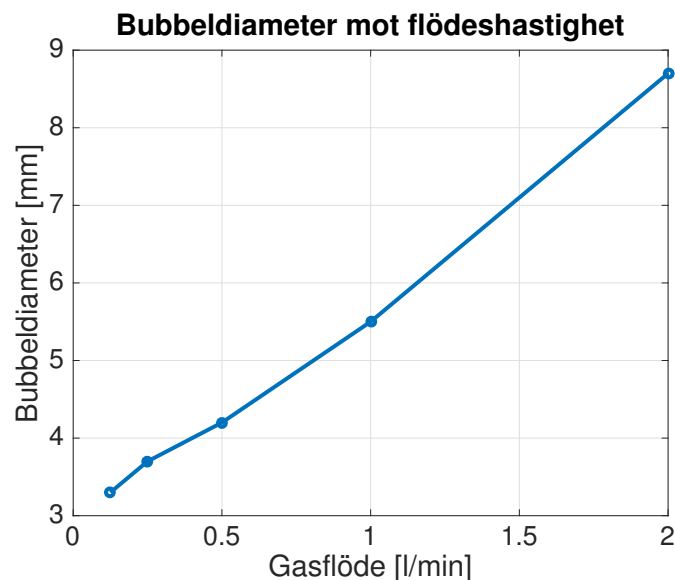
Prototypen testades i ett första skede utan natriumhydroxid för att studera laborationsuppsättningen. Därefter följde en rad tester där olika parametrar varierades och absorptionen studerades.



Figur 9: Omsättning av kolmonoxid i WGS-reaktorn med en 3%-Pd katalysator mot tid. Plötslig sänka för omsättningen kring 1220 sekunders körtid som troligtvis beror på kondensation av vattenånga i gasledningarna.

4.2.1 Gasflödets påverkan på bubbelstorlek och strömningsförhållanden

Genom att testa de olika flödena i *Kapitel 3.4* kunde dess påverkan på bubbelstorlek och andra strömningsförhållande i prototyptrustningen observeras. Då flödet ökade kunde det observeras att bubblor steg från större del av gasdistributörens yta. Med ett lågt flöde bildades bubblorna först i de inre porerna och vid ökat flöde ökade även antalet använda porer utåt. Bubblorna var inte sfäriska utan hade en mycket skiftande form vilket blev speciellt tydligt för de större bubblorna. Magnetomrörningen skapade en viss axiell hastighet på bubblorna. Ett ökat gasflöde gav en kraftigare omblandning i reaktionskärlet. För alla de testade flödena fanns det bubblor av storlekar med ett brett intervall. Det går därför inte att säga ifall bubbelstorleksfördelningen skiftade med flödet. Däremot kunde det observeras att ett ökat flöde ledde till att de största bubblorna blev större. Resultatet på detta kan ses i *Figur 10*.

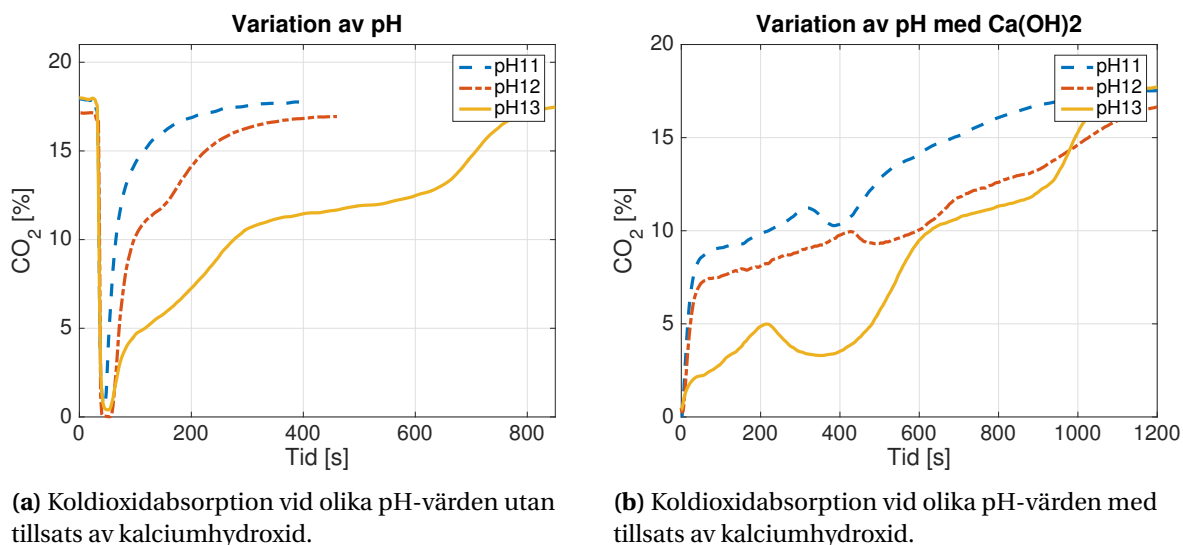


Figur 10: Mätningar på de största bubblorna för varierande gasflöde i liter per minut. De uppmätta punkterna visar på ett linjärt förhållande mellan gasflöde och storleken på de största bubblorna

Som åskådliggörs i *Figur 10* blir storleken på de största bubblorna större med ett ökat flöde. Anledningen till detta är troligen att bubblor slås ihop vid högre flöden. Storleken på de största bubblorna tycks vara linjärt beroende av gasflödets storlek. Även om storleksfördelningen på bubblorna inte kunde mätas kan det vara rimligt att anta att även bubbelstorleksfördelningen förskjutits mot större med högre flöden. Större bubblor skulle enligt *Stokes lag* i *Kapitel 2.2.4* få en högre hastighet och därmed en kortare uppehållstid i reaktorn. Två exempelberäkningar på bubblors hastighet och uppehållstid görs i *Appendix A.2*. Då de större bubblorna hade en relativt stor volym kommer också den totala uppehållstiden för koldioxiden bli mindre för de högre flöderna. En större genomsnittlig diameter ger också en mindre area per volymsenhet. Både den lägre uppehållstiden och den lägre arean per volymsenhet bör vara negativ för koldioxidavskiljningen. Mängden koldioxid som kan transporteras genom gränsskiktet på bubblorna är proportionell mot arean och både reaktion och masstransporten är tidsberoende. Däremot ger ett ökat flöde större omrörning i reaktionskärlet vilket är positivt för regenerations- och absorptionsreaktionerna eftersom koncentrationsgradienterna blir gynnsammare med bättre omrörning. Man kan även se det som att eventuella stagnanta zoner i reaktorn minskas och reaktorns kapacitet utnyttjas bättre.

4.2.2 Natriumhydroxidlösning av varierande pH-värde med och utan tillsats av kalciumhydroxid

Natriumhydroxidens pH-värde varierades mellan pH 11, 12, och 13 medan gasflödet hölls konstant på 1 l/min. För att efterlikna flödet från WGS-reaktorn ställdes MFC:n in på 20 % koldioxid och 80 % kvävgas, vilket motsvarar den koldioxidhalt som 50 % omsättning i WGS-reaktorn skulle ge. Absorptionen av koldioxid studerades både med och utan tillsats av kalciumhydroxid. Resultaten demonstreras i *Figur 11* där *Figur 11a* är absorptionen för enbart 400 ml natriumhydroxidlösning och *Figur 11b* är för försöken med 3,66 g tillsatt kalciumhydroxid.



(a) Koldioxidabsorption vid olika pH-värden utan tillsats av kalciumhydroxid.

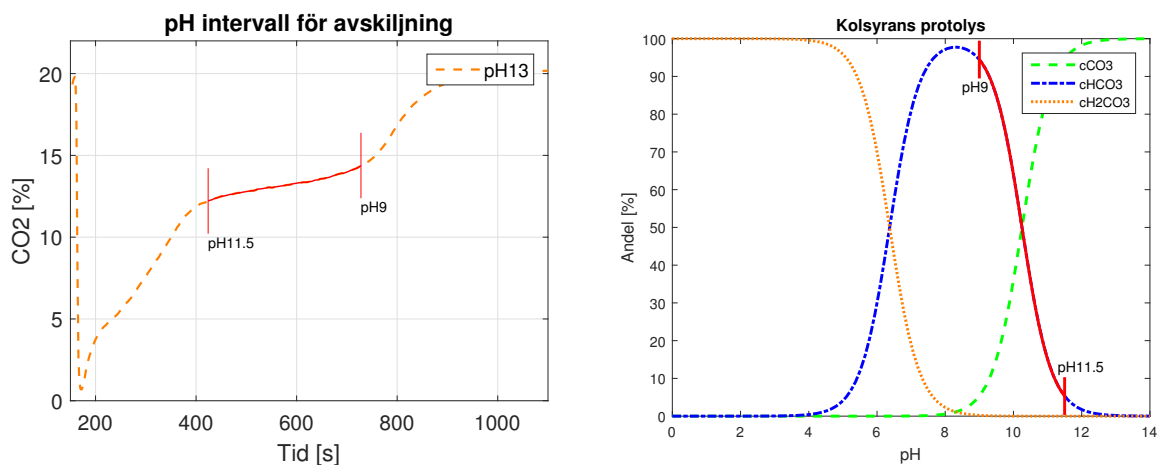
(b) Koldioxidabsorption vid olika pH-värden med tillsats av kalciumhydroxid.

Figur 11: Koldioxidabsorption för pH 11, 12 och 13 med (a) och utan (b) tillsats av kalciumhydroxid. Gasflödet är 1 l/min, höjd vätskepelare H1 och porositetsindex P0 hos gasdistributör.

Ur *Figur 11* kan det avläsas att det blir bäst absorption vid det högsta pH-värdet, pH 13, då båda graferna uppehåller sig vid låga halter koldioxid under en längre tid. *Figur 11b* visar på att absorptionen blir effektivare vid tillsats av kalciumhydroxid eftersom det tar längre tid för halten koldioxid att stiga. Detta uppfyller förväntningarna då kalciumhydroxiden verkar regenererande och säkerställer ett högre pH under en längre tid.

I försöket med pH 13 utan kalciumhydroxid är det tydligt att en platå bildas mellan 300 s och 680 s vilket kan antas bero på pH-variationer i lösningen. För att undersöka ifall pH orsakar platåbildningen beräknas pH i lösningen. Detta görs med hjälp av balanser och teoretisk information om kolsyrans protolysförlopp, och dess arbetsgång finns noggrant beskriven i *Appendix A.3*. Resultatet visas i *Figur 12* där det markerade intervallet är mellan de beräknade värdena pH 9 och pH 11,5.

Intervallet pH 9 – 11,5 valdes för att visa hur platån i *Figur 12a* verkar motsvara den nära linjära omvandlingen mellan karbonatjoner och vätekarbonat i *Figur 12b*. Att en platå uppvisas vid just detta pH-intervall kan tänkas ha två anledningar. När vätekarbonat bildas av koldioxid krävs bara en hydroxidjon istället för två vilket är fallet när karbonatjonen är produkt. Detta gör att förbrukningen av hydroxidjoner blir lägre när pH sjunker och vätekarbonat blir en vanligare produkt. Den andra orsaken är att när pH sjunker kommer karbonat att ombildas till vätekarbonat och som följd av denna ombildning återskapas en hydroxidjon vilket medför att pH kommer sjunka med minskande hastighet. Denna återbildningsprocess kommer att ske i hela intervallet pH 11,5 ner till



(a) Koldioxidabsorption i pH 13 natriumhydroxid utan buffert. Intervallet pH 9–11,5 är markerat. Datan är från det försök med pH 13 då analysatorn angav mer korrekt halt koldioxid, det vill säga nära 20 %. (b) Kolsyrans protolysförlopp med samma pH-intervall som i Figur 12a markerat.

Figur 12: pH-intervall för koldioxidabsorption.

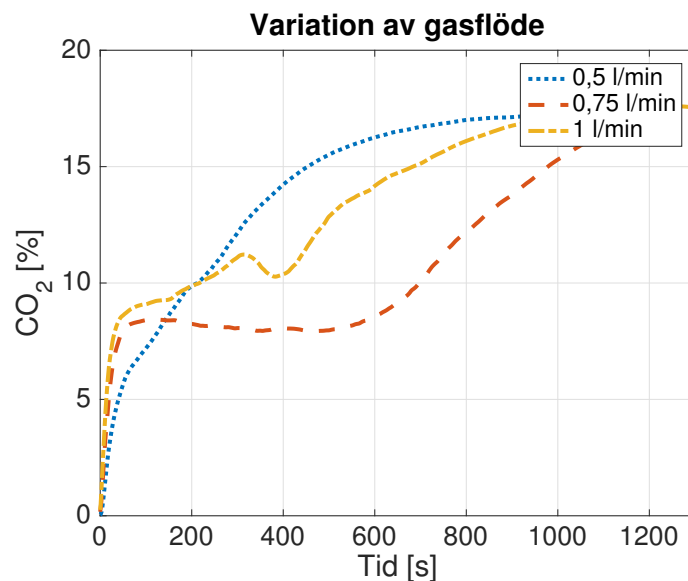
pH 9. Att göra om testet med kontinuerlig pH-mätning skulle kunna konfirmera dessa antaganden och är därför intressant för framtida studier.

Utifrån dessa experiment kan det konstateras att pH-värdet i lösningen starkt påverkar reaktorns absorptionsgrad. Att masstransporten har en inverkan på absorptionsgraden går dock inte att utesluta. Med hjälp av arbetsgången i *Appendix A.1* borde reaktionshastigheten fortfarande vara mycket större, cirka 200 gånger, än inflödet koldioxid när pH ligger på 11.5. Detta tyder på att det även finns andra förklaringar än reaktionsbegränsningar. Detta skulle till exempel vara masstransportbegränsningar vilket indikeras av beräkningar i *Appendix A.2*. Då omrörningen inte kan antas vara perfekt finns även en möjlighet att stagnanta zoner sänker reaktionshastigheten. Stagnanta zoner sänker volymen i reaktionsuttrycket och då även reaktionshastigheten. Även om dessa zoner antas vara stora sjunker inte reaktionshastigheten tillräckligt för att förklara den låga absorptionen. I punkten med pH 9 beräknas med arbetsgången i *Appendix A.1* att reaktionshastigheten nu sjunkit så mycket att reaktionshastigheten är lägre än inflödet koldioxid. Detta motsäger dock inte att även masstransporten begränsar absorptionen. Antagligen är masstransporten en viktigare faktor för högre pH och reaktionshastigheten viktigare att ta i beaktning vid lägre pH.

4.2.3 Varierande gasflöde

Figur 13 nedan åskådliggör resultaten från mätningar vid de olika flödena beskrivna i Kapitel 3.5.

Det går tydligt att se att 0,5 l/min är ett för lågt flöde för att få bra total absorption. Som tidigare nämnts är bubbelstorleken proportionell mot flödeshastigheten. Följaktligen skulle ett lågt flöde innebära mindre bubblor och därmed större specifik ytareal vilket skulle kunna resultera i bättre absorption. Det är å andra sidan möjligt att det låga flödet inte kan upprätthålla en tillräckligt god omrörning i flaskan varpå stagnanta zoner kan uppstå vilka försämrar absorptionen. 0,5 l/min påvisar en bättre absorption de första 150 s, vilket kan förklaras med de positiva följderna nämnt



Figur 13: Hur koldioxidabsorption varierar med olika gasflödes hastigheter vid pH 11, 3,66 g $\text{Ca}(\text{OH})_2$, höjd vätskepelare H1 och distributör med porositetsindex P0.

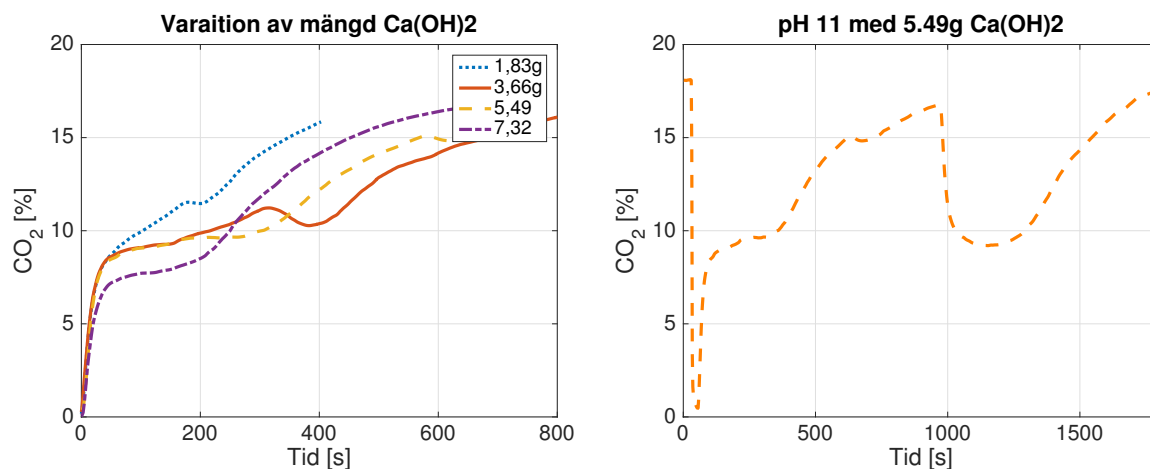
i Kapitel 4.2.1 av ett lägre flöde. En annan förklaring till den bättre absorptionen de första 150 s kan vara att ett lägre flöde innebär att volymsflödet av koldioxid in till systemet är lägre. Mindre mängd koldioxid in till systemet leder till att färre hydroxidjoner förbrukas per tidsenhet och pH-värdet minskar långsammare. I Kapitel 4.2.2 konstaterades det att högre pH ger bättre absorption av koldioxid, därmed borde absorptionen vara fortsatt god. Efter de första 200 sekunderna blir absorptionen bättre för de båda högre flödes hastigheterna, vilket antagligen kan förklaras med den bättre omrörningen.

Redan vid 0,75 l/min har grafens utseende ändrats och en konstant absorptionsplata erhålls vid 8 % koldioxid. Koldioxidhalten understiger inte denna halt vilket troligen beror på att pH 11-lösningen inte har större absorptionskapacitet.

4.2.4 Tillsats av kalciumhydroxid i varierande mängder

För att undersöka kalciumhydroxidens inverkan på absorptionen gjordes ett flertal försök där tillsatt mängd varierades. Resultaten illustreras i Figur 14 som består av två bilder. Bilden till vänster redovisar försöken med olika mängd kalciumhydroxid som tillsats och bilden till höger redovisar ett av försöken med en förlängd tidsaxel.

Resultatet visar att mängden kalciumhydroxid påverkar absorptionen. Tillsats av 1,83 g ger en mindre absorptionsplata än de större mängderna. Platan är önskvärd då den innebär en driftspunkt där absorptionen sker relativt konstant under en tidsperiod. Den största mängden, 7,32 g, ger dock inte den längsta platan varpå det finns en optimal tillsats av kalciumhydroxid mellan 1,82-7,32 g. Den mängd som använts i standarduppställningen, 3,66 g, verkar därmed vara en fullgod mängd kalciumhydroxid med befintlig omrörning. Med mycket god omrörning är det rimligt att anta att det hade funnits ett linjärt förhållande mellan mer kalciumhydroxid och bättre absorption, men med den befintliga magnetomröraren kan detta förhållande ej påvisas.



Figur 14: Till vänster redovisas hur koldioxidabsorptionen varierar med olika tillsatser kalciumhydroxid vid pH 11, 1L/min gasflöde, höjd vätskepelare H1 och distributör med porositetsindex P0. Till höger redovisas testet med 5.49g tillsats kalciumhydroxid som visar inverkan av kraftig omrörning vid $t = 1000s$

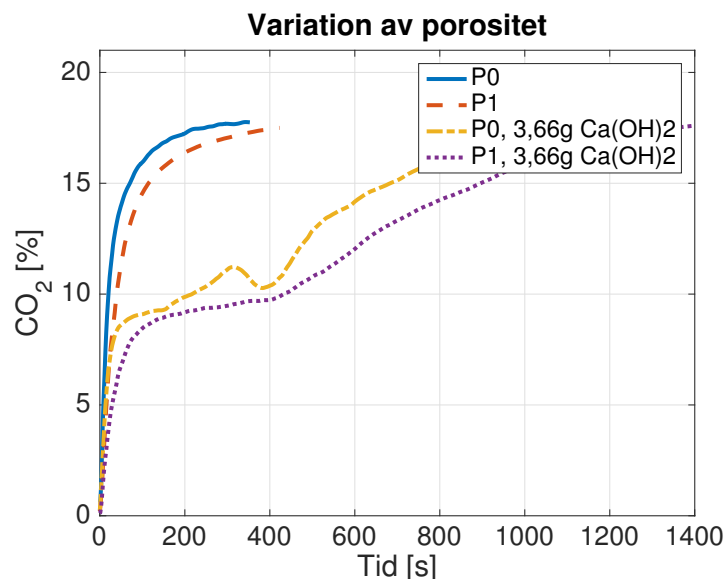
I försöket med 5,49 g tillsats undersöktes en ökad omrörning efter 1000 sekunder när absorptionen avtagit, bilden till höger i *Figure 14*. Genast sjönk halten koldioxid och absorptionen förbättrades vilket tydligt kan ses i figuren. Således kan slutsatsen dras att en god omrörning är viktig för att absorptionen ska vara så effektiv som möjligt. Omrörning är extra viktigt vid stora tillsatser kalciumhydroxid eftersom denna annars sedimenterar och inte kan verka lika regenererande. Den snabba sänkningen av halten koldioxid som sker indikerar att regenereringen av hydroxidjoner som beskrivs i *Kapitel 2.2.2* sker mycket snabbt vid god omrörning. En snabb regenerering innebär att det inte är ett begränsande steg för den valda metoden.

4.2.5 Gasdistributörer med olika porstorlek med och utan tillsatts av kalciumhydroxid

De två gasdistributörerna som användes hade index P0 och P1 vilket innebar en porstorlek på $P0=160-250 \mu m$ och $P1=100-160 \mu m$. *Figur 15* visar koldioxidabsorptionen för de två olika porstorlekarna med och utan tillsats av kalciumhydroxid. Resultatet visar att försöken med en mindre porstorlek visar en tendens till bättre koldioxidabsorption. Detta då koldioxidhalten sjunker längre och håller sig nere en längre tid.

Flaskan som användes till försöket med P1 var större än flaskan med P0. Det gör att uppehållstiden för systemet blir större när volymen ovanför vätskeytan blir större. Upphållstiden i reaktionslösningen blev samma då lika höjd på vätskepelare användes. Den ökade uppehållstiden i systemet kan vara förklaringen till den till synes bättre koldioxidabsorptionen som syns i *Figur 15*. Detta kan bero på att den större mängden inert gas som finns ovan vätskeytan späder ut koldioxiden varpå en lägre halt registreras i analysatorn.

Den större flaskan medförde också att volymen reaktionslösningen vid lika hög höjd som den mindre flaskan blev större. Mängden natriumhydroxid som användes för P0 var 0,4 liter och för P1 0,7 liter. Större volym natriumhydroxid borde öka reaktionshastigheten, i detta fall nästan med det dubbla. Eftersom reaktionshastigheten tros vara en begränsande faktor borde det synas större



Figur 15: Hur koldioxidabsorptionen varierar med två olika porositetsindex hos distributören. pH 11, 1 l/min gasflöde, höjd vätskepelare H1 och 0/3,66g kalciumhydroxid.

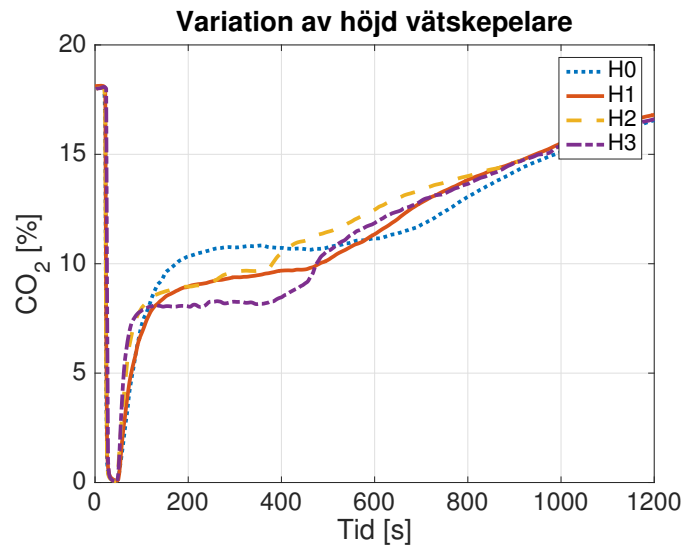
skillnad mellan de olika flaskorna i grafen. En ökad volym i axiell riktning tycks alltså inte ha någon större inverkan på absorptionen. En möjlig förklaring till detta är att det finns mycket stagnanta zoner i reaktionskärlet och att de blir större när volymen ökar i axiell riktning. Ökad volym borde även öka kapaciteten i lösningen genom att upprätthålla pH på en högre nivå under en längre tid, vilket borde ge en bättre absorption.

Det är svårt att säga om den bättre absorptionen för gasdistributören med de mindre porerna helt kan förklaras med den längre uppehållstiden i systemet och den ökade volymen eller om porstorleken har en inverkan på absorptionen. Ett antagande som gjorts är att större porer ger större bubblor. Hur stor inverkan porstorleken hade på bubbelstorleken undersöktes dock inte, varpå ingenting kan sägas om porstorlekens påverkan på absorptionen. Det kan vara så att bubbelstorleken inte i någon större utsträckning påverkas av porositeten utan mer av flödes hastigheten och flödesförhållanden som redovisades i *Kapitel 4.2.1* men detta behöver undersökas vidare.

4.2.6 Varierande höjd på vätskepelaren natriumhydroxid i reaktorflaskan

Genom att variera volymen natriumhydroxid i en flaska kunde påverkan av vätskepelarens höjd och mängd natriumhydroxid observeras. Det främsta syftet med experimentet var att testa påverkan av höjden på vätskepelaren vilket innebär en längre uppehållstid för gasbubblorna i reaktionslösningen. Dock medför förändringen att även volymen natriumhydroxid ändrades. Resultaten av försöken redovisas i *Figur 16*.

Variationen i höjd på vätskepelaren undersöktes i steg på två centimeter. Höjden gick från H0 till H3, där H3 var den högsta vätskepelaren. Volymen för försöket med högsta och lägsta vätskepelare var 0,5 respektive 1,2 liter, således närmare en dubbling av volymen. Resultatet visar på att en högre vätskepelare ger en bättre absorption. Den längre uppehållstiden i reaktionslösningen ger större möjlighet för masstransporter och reaktioner att ske. Det är dock svårt att säga om det är

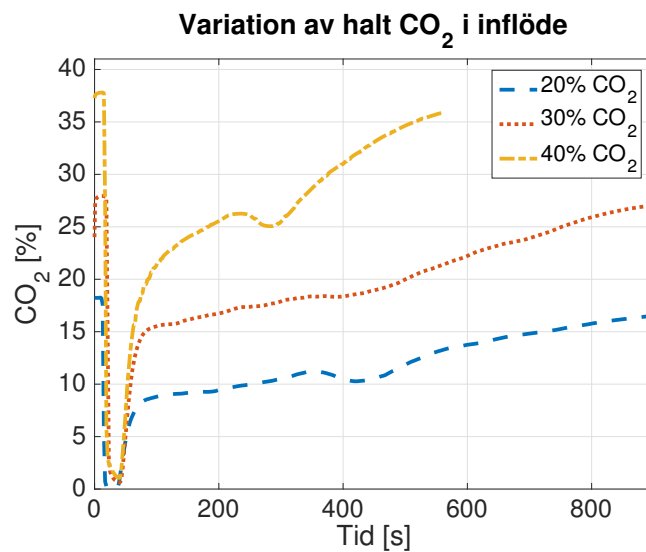


Figur 16: Variation av höjd på vätskepelare för natriumhydroxidlösning av pH 11, porositetsindex 1, 3.66 g kalciumhydroxid och gasflöde 1 l/min. Höjdskillnanden mellan de olika höjderna är 2 cm, från H0=6,8 cm upp till H3=12,8 cm

längre uppehållstid eller ökad volym som påverkar absorptionsförmågan. Volymens påverkan på absorptionen diskuteras ovan i *Kapitel 4.2.5*.

4.2.7 Inflöde med varierande halt koldioxid

Försöken gick ut på att förstå hur koldioxidavskiljningen påverkades vid olika halter koldioxid i inflödet till reaktorn, som redovisas i *Figur 17*.

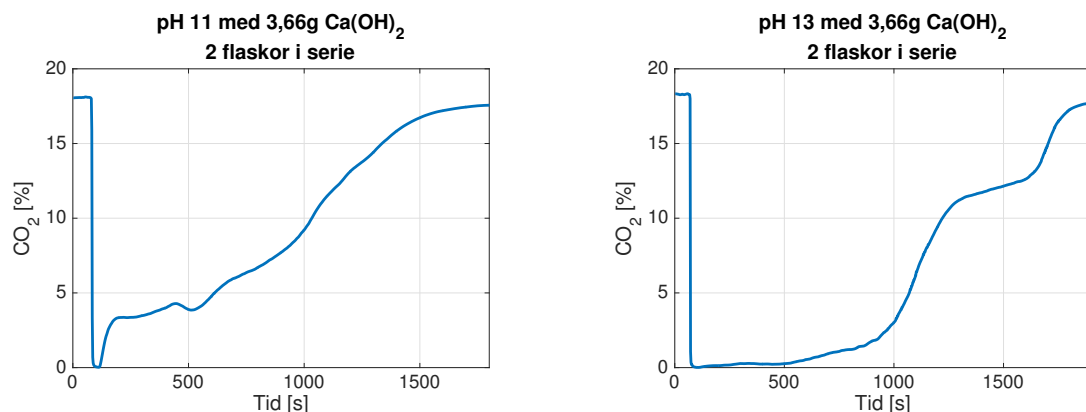


Figur 17: Koldioxidabsorption för olika halter koldioxid i inflödet, 20, 30 och 40 %. Testerna utfördes i natriumhydroxidlösning med pH 11, gasflöde på 1 l/min, höjd på vätskepelare H1 och distributör med porositetsindex 0.

I Figur 17 kan man se att en högre halt koldioxid i inflödet ger en brantare lutning på kurvan, vilket innebär att absorptionen sker under en kortare tid. Med 40 % koldioxid i gasströmmen klarar lösningen av att absorbera i 550 s, medan den för 30 % och 20 % absorberar under 900 s eller mer. Hydroxidjonerna förbrukas vid absorptionen varpå pH sjunker snabbare, vilket tyder på att mer koldioxid absorberas per tidsenhet vid en högre halt. Storleken på massfluxet är direkt proportionerligt mot koncentrationsgradienten enligt *Ekvation 24* i *Kapitel 2.2.3*, och eftersom gradienten blir större borde massfluxet öka. Högre halt koldioxid i gasfasen ger en högre halt även i vätskefasen enligt Henrys lag, *Ekvation 5*, i *Kapitel 2.2.1*. Mer koldioxid i vätskefasen möjliggör i sig ett snabbare reaktionsförlopp då absorptionsreaktionerna är koncentrationsberoende. Både reaktioner och masstransport borde gynnas av en högre koldioxidhalt i gasfasen. Vilken faktor som är viktigast går inte att säga utifrån de erhållna resultaten då liknande resultat kan förväntas oavsett om masstransport eller reaktion är hastighetsbegränsande.

4.2.8 Seriekoppling av reaktorflaskor

Genom att testa två flaskor i serie fick gasen en längre uppehållstid i absorptionslösningen och en bättre kapacitet observerades. Flaskor i serie kan ses som en ändring av vätskepelarens höjd och därmed volym på en enskild flaska, men skillnaden mellan att öka höjden på reaktionskärlet och sätta flaskor i serie är att bubblorna ombildas i en gasdistributör i varje flaska. Detta gör att eventuell variation av koldioxidens koncentration i och mellan bubblorna jämnas ut. Omrörningen förbättras dessutom då båda distributörerna medverkar till turbulens och dubbla magnetomrörare används. I Figur 18 demonstreras resultatet för två flaskor för pH 11 respektive pH 13.



(a) Koldioxidabsorption för två flaskor med pH 11 i serie (b) Koldioxidabsorption för två flaskor med pH 13 i serie

Figur 18: Koldioxidabsorption för två seriekopplade flaskor med 1 l/min gasflöde, höjd vätskepelare H1, 3,66g kalciumhydroxid och porositetsindex 0 hos distributör i respektive flaska.

Absorptionen i seriekopplade flaskor är bättre jämfört med övriga försök på bara en flaska. Likt tidigare resultat ger ett högt pH bättre absorption och för pH 13 erhöles en total koldioxidabsorption under en tidsperiod om 500 sekunder.

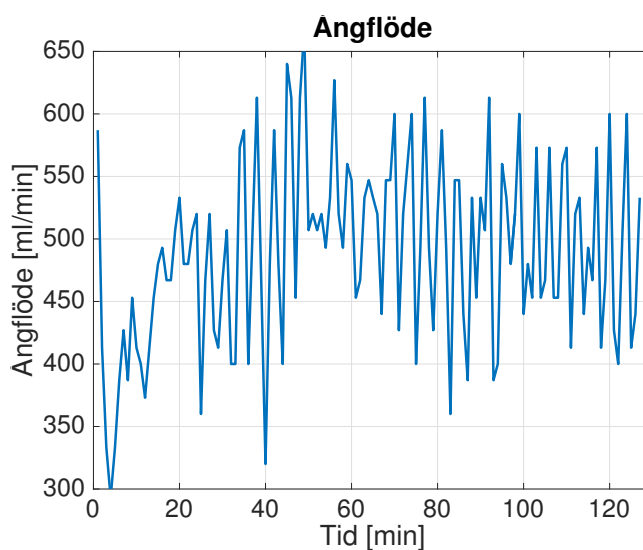
4.2.9 Sammanfattning av resultat från avskiljningsprototyp

En samlad utvärdering av den kemiska absorptionen av koldioxid i natriumhydroxid visar att absorptionsförmågan ökar då pH-värdet i lösningen stiger. Detta tyder på att den kemiska reaktionshastigheten begränsar absorptionen. Antagligen spelar både reaktions- och masstransportsbegränsningar roll i koldioxidabsorptionen, dock olika mycket beroende på driftbetingelserna. Ett gemensamt problem för många av experimenten var att få ordentlig omrörning av kalciumhydroxid i reaktorflaskan. Med god omrörning höjdes den absorberande förmågan, se *Figur 14 i kapitel 4.2.4*.

Det kan konstateras att absorptionsprototypen som konstruerats är funktionsduglig och att den uppställning som gav bäst resultat var två seriekopplade flaskor med pH 13, där det var möjligt att nästan helt absorbera all koldioxid ur gasinflödet under 500 sekunder. Ett av målen med anläggningen är att kunna producera bränsle till Chalmers EcoMarathon. Den mängd bränsle som krävs är 2 liter metangas med ett tryck på 70 bar [13]. En enkel överslagsberäkning, som visas i *Appendix A.4*, ger att prototypen producerar cirka 1,2 % av den önskade produkten vid ett gasinflöde på 1 l/min med en koldioxidhalt på 20 %. Emellertid bör det noteras att omrörningen i prototypen inte fungerar helt optimalt och därmed utnyttjas inte hela reaktionsflaskans potential. Den byggda prototypen är alltså ett steg på vägen, men mer utvecklingsarbete krävs för att reaktorn ska kunna vara del i en process för bränsletillverkning till Chalmers EcoMarathon.

4.3 Felkällor och dess inverkan på resultaten

Under laborationsarbetet med WGS och absorption har det noterats störningar och möjliga felkällor till de resultat som erhållits. Vid experimenten med WGS-reaktorn uppdagades fluktuationer i det levererade ångflödet från ånggeneratoren, vilka redovisas i *Figur 19*. Utifrån ånggeneratorns bristande drifttillstånd har ett konstant medelångflöde på 500 ml/min använts för respektive mätning.

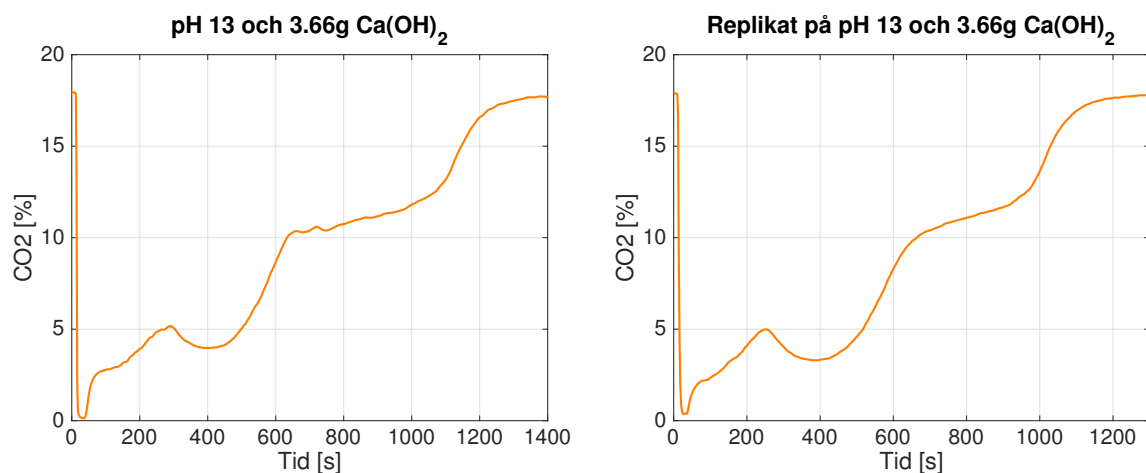


Figur 19: Mätningar på levererat ångflöde till WGS-reaktorn från ångflödesregulatorn. Mätningarna utfördes en gång per minut under 127 minuter. Figuren visar på ångflödesregulatorns fluktuationer.

Uppskattningen av bubbelstorlekar som redovisas i *Kapitel 4.2.1* är approximativa då de bygger på visuella uppskattningar från filminspelningar av bubbelförloppet. Då bubblorna som mäts är olika långt från linjalen i vattnet kommer uppskattningen försvåras av avståndsskalning. Bubblornas skiftande form försvårade mätningen av diametern.

Tidigt under försöken med koldioxidabsorption observerades att gaskoncentrationerna i utflödet som analysatorn visade avvek med cirka 2 procentenheter när koncentrationen understeg 50 %. Felet noterades då en extern kalibreringsapparat kontrollerade gasflödets koncentrationer, men accepterades och således fortskred arbetet. Det bör noteras att samtliga resultat för koldioxidhalt som presenterats i detta arbete har tagits fram med den felaktiga analysatorn och därmed avviker med 2 procentenheter från det önskade värdet 20 %.

Avsaknad på replikat av experimenten är ytterligare en bristfällighet som medför att det blir svårt att dra statistiskt säkra slutsatser utifrån de resultat som erhållits under kandidatarbetet. Endast försök med pH 13 med tillsatts av kalciumhydroxid gjordes två gånger, se *Figur 20*. De två resultaten var i stort sett identiska vilket ger en indikation på att de resultat som redovisats i rapporten kan upprepas. Utöver det har enbart de försök gjorts om som påvisat uppenbara felaktigheter under laborationen.



Figur 20: Koldioxidabsorption för pH 13 med tillsats av 3.66g kalciumhydroxid. Gasflödet är 1 l/min, höjd vätskepelare H1 och porositetsindex 0 hos gasdistributör. Replikat till höger.

Vidare fanns störningar i omrörningen i reaktorflaskan. Som beskrivits tidigare i *Kapitel 4.2.4* justerades omrörningshastigheten under ett av försöken, vilket ledde till att halten koldioxid i utflödet snabbt sjönk från 17 % till 9 %. Detta indikerar att omrörningen inte var optimal genom hela försöket.

Beläggning på gasdistributören är ytterligare en faktor som kan ha påverkat resultatet. Under ett försök då omrörningen varit stagnerad lossnade slangen som ledde gasinflödet till reaktorflaskan som en konsekvens av att hålen i gasdistributören täppts igen av fast material bestående av kalciumhydroxid och kalciumkarbonat. Detta ledde till en tryckökning i slangen som då lossnade. Att hålen allt eftersom försöket fortskrider täpps igen påverkar gasspridningen i lösningen till det sämre. Då en lika stor volym gas ska spridas genom färre hål finns det en möjlighet att storleken på gasbubblorna ökar vilket i sin tur ger en mindre yta för masstransport ut i vätskan och därmed en försämrad absorption.

5 Övergripande diskussion

Nedan följer en mer övergripande diskussion och analys av kandidatarbetet i ett större perspektiv. Avsnittet behandlar hur framtida kandidatprojekt kan arbeta vidare mot målet med ett studentproducerat drivmedel i Chalmers EcoMarathon och framtidsutsikter för den valda avskiljningsmetoden i ett hållbart samhälle.

5.1 Fortsatt utveckling av biogasprocessen till kommande kandidatarbeten

Försöken med 3 och 5 vikts-% palladium i WGS-reaktorn kunde inte bekräfta att en högre halt palladium gav ett bättre utbyte. Avsikten var även att undersöka hur katalysatorerna kunde regenereras för att öka omsättningsgraden under drift, men på grund av tidsbrist genomfördes aldrig sådana försök. En möjlig regenereringsmetod är att bränna med vätgas följt av genomblåsning av inert gas för att återställa ursprungligt oxidationstal hos palladium samt för att motverka avlagringen i katalysatorns kanaler. För en effektivare water-gas shift-reaktion är det av intresse att vidare studera WGS-reaktor och katalysator.

Den kemiska koldioxidavskiljningen som studerats i denna rapport har givit resultat, men kan utvecklas ytterligare. Målet med de olika försöken i *Kapitel 4.2* var att finna de parametrar som gav längsta möjliga absorptionsplatå, det vill säga konstant absorptionen under en längre tidsperiod. Det är också önskvärt med en hög absorption då det leder till god omsättningsgrad i metaniseringsreaktorn samt ett mer energieffektivt bränsle. Enligt litteraturen är masstransporten den faktor som är mest begränsande för absorptionen, men det har inte bekräftats av utförda laborationer. Dock visar resultaten genomgående på att ett högre pH-värde ger bättre absorption vilket tyder på att reaktionen är det begränsande steget. För att optimera absorptionen skulle det därför krävas pH-mätning i realtid för att kunna följa vad som sker i reaktorflaskan. Förutom pH-värde är god omrörning samt gasens uppehållstid i reaktorlösningen viktiga parametrar att beakta vid optimering av driftsbetingelser.

I *Kapitel 4.2.8* uppnåddes fullständig absorption av koldioxid under 500 sekunder när två flaskor seriekopplades. Det är ett bra resultat, men inte tillräckligt för att kunna användas för att producera den mängd metangas som krävs till Chalmers EcoMarathon eftersom absorptionen då skulle behöva upprätthållas under en längre tidsperiod. Med utgångspunkt i rapportens uppvisade resultat består den optimala uppställningen av seriekopplade flaskor som ger upprepad distribution av gasflödet samt längre uppehållstid för gasen i absorptionslösningen utan att mängden kalciumhydroxid behöver öka per flaska. En större mängd kalciumhydroxid ökar den regenererande effekten och höjer pH-värdet då hydroxidjonerna återbildas, men ställer samtidigt högre krav på omrörningsanordningen i reaktorflaskan. Ett alternativ till magnetomrörare är en impeller, men konstruktionen blir mer komplicerad i flaskan tillsammans med gasdistributören. En större storlek på magnetomrörare kan då vara att föredra. Vidare ger även ökad mängd natriumhydroxid bättre absorption liksom en flödeshastighet på minst 0,75 l/min. Då gasflödets hastighet minskar förloras den omrörningseffekt som bubblorna ger och risken för kanalbildningar i lösningen är stor. Problemet med stagnanta zoner kringgås genom att välja en absorptionsreaktor med liten diameter, dock kan det bli mer komplicerat att fördela kalciumhydroxiden längs hela reaktorns höjd.

Vid val av avskiljningsmetod studerades flertalet metoder där två av dem, membranseparation

och PSA, avvisas på grund av arbets- och säkerhetsbetingelser i laboratoriet. Att syntetisera en adsorbent av typen MOF som adsorberar vid atmosfärstryck och konstruera en reaktor till skulle överskrida projekttiden. Det alternativ som utöver natriumhydroxid var av intresse var aminabsorption, en kontinuerlig process som arbetar vid atmosfärstryck. Absorptionen är emellertid mer komplicerad och energikrävande än den med natriumhydroxid. Mer utrustning krävs också för att genomföra koldioxidavskiljningen med aminer, bland annat två ugnar med temperaturer på cirka 50 respektive 130°C, två reaktorkolonner och en återkokare, vilket saknas i laboratoriet som använts i detta kandidatarbete.

Ett av kandidatarbetets mål var att med framtagna koldioxidavskiljningsreaktor kunna koppla ihop 2013-års metaniseringsreaktor med 2015-års WGS-reaktor till ett fungerande processavsnitt. Det är något som inte hunnits med då mycket tid lagts på experiment med absorptionsreaktorn. Den enkla uppställningen borde dock gå att koppla samman med de två nämnda reaktorerna i det använda labbet. WGS och metanisering sker vid ungefär samma temperatur och borde därför kunna placeras i samma ugn [8][10].

5.2 Avskiljningsmodellens framtidsutsikter

En aspekt som diskuterats under projektets gång är den valda metodens möjlighet till uppskalning. Att modellen är satsvis medför vissa svårigheter. En stor reaktor måste vara väl omblandad för att kapaciteten fullständigt ska utnyttjas, alternativ måste driften stoppas ofta för en liten reaktor då kemikalierna behöver bytas ut. Genom att titta på siffrorna för produktionen vid GoBiGas ger en enkel överslagsberäkning enligt *Appendix A.4* att drygt 150 ton kalciumhydroxid krävs för att avskilja koldioxiden. Vid framställning av kalciumhydroxid produceras koldioxid då kalciumkarbonat bränns. Detta innebär att vid avskiljning av 91 ton koldioxid med den valda absorptionsmetoden frigörs lika mycket. För att kunna dra en slutsats huruvida metoden passar in i ett hållbart samhälle måste en större livscykelanalys för produktion av kalciumhydroxid och natriumhydroxid genomföras och jämföras mot alternativ metoder. Då skulle även en undersökning kring vad som sker med den avskilda koldioxiden göras, vilket inte har diskuterats i denna rapport.

I perspektivet att bygga en pilotanläggning för att demonstrera hur processen med biogasproduktion går till är metoden med natriumhydroxid mycket lämplig. Modellen är både enkel och relativt billig, men framförallt visuell då reaktionskärnen består av glas och gasflödets genomströmning tydligt kan observeras. Det är av stort värde att med enkla modeller skapa intresse för och lära allmänheten om produktionen av biobaserade bränslen. För att Sverige ska nå de mål som satts upp med fossiloberoende fordonsflotta krävs stora investeringar i både utbildning, forskning och produktion vilka måste backas upp av hela samhället för att transformeringen ska bli möjlig.

6 Slutsats

Försöken på den konstruerade absorptionsreaktorn resulterade i att avskiljning av koldioxid ur en gasström är mer reaktionsbegränsad än vad som framgår av litteraturen. Den parameter som har störst påverkan på absorptionsförmågan är lösningens pH-värde och därmed erfodras pH-mätning i realtid för att kunna faställa optimala driftsbetingelser för processteget.

Den satsvisa absorptionsreaktorn testades med variation av olika parametrar, och fullständig absorption erhöles som längst i 500 sekunder. Försöken med water-gas shift-katalysatorerna gav däremot inte ett statistiskt säkerhetsställt resultat huruvida en högre halt palladium ger ett bättre utbyte i WGS-reaktionen.

Rapporten behandlar ett område som är viktigt för den nödvändiga övergången från fossila till förnyelsebara drivmedel i dagens samhälle. Kandidatarbetet bidrar med en enkel och visuell modell som kan användas i utbildningssyfte för allmänheten så att fler ska kunna få ökad förståelse för hur biogas tillverkas och används.

Appendix

A Beräkningar

A.1 Reaktionsberäkning

Approximation av reaktionshastighet

Beräkning av reaktionshastighet genom att betrakta *Reaktion 12* beräknas reaktionshastigheten r mol/s med *Ekvation 26*.

$$r = \frac{c_{\text{CO}_2, \text{aq}} c_{\text{OH}^-} V_{\text{bulk}} k_{12}^f}{\rho} \quad (26)$$

Hastighetskonstanten för framåtreaktionen (k_{12}^f) är $4,05 \cdot 10^3 \text{ kg}/(\text{mol} \cdot \text{s})$ vid atmosfärstryck, ρ för vatten approximeras till 1 kg/l och V_{bulk} är den i försöken använda volymen på $0,0004 \text{ m}^3$. För att räkna ut koncentrationen koldioxid används en variant av Henrys lag, *Ekvation 27*, där koncentrationen i vätskefasen antas stå i termodynamisk jämvikt med gasfasen.

$$c_{\text{CO}_2, \text{aq}} = \frac{H p_{\text{atm}} x_{\text{CO}_2}}{RT} \quad (27)$$

x_{CO_2} är molbråket koldioxid i gasfasen, det vill säga i bubblorna, och H är Henrys konstant, $0,8317$ vid 298 K [34]. Ekvationen för reaktionshastigheten blir nu

$$r = \frac{H p_{\text{atm}} c_{\text{OH}^-} V_{\text{bulk}} k_{12}^f x_{\text{CO}_2}}{\rho RT} \quad (28)$$

Reaktionshastigheten kommer variera med molbråket i bubblorna, x_{CO_2} . Molbråket kommer sjunka från 20% till 0% . Genom att ta ett medelvärde på r när x_{CO_2} varierar från $0,2$ till $0,0$ fås en grov approximation på reaktionshastigheten.

Tabell 7: Beräknad medelreaktionshastighet vid varierande pH

pH	$\langle r \rangle$ [mol/s]
9	$5,56 \cdot 10^{-5}$
11	0,0056
13	0,5500

Jämförelse av reaktionshastighet med inflödet koldioxid

För att få en god absorption måste reaktionshastigheten åtminstone motsvara storleken på inflödet av koldioxid som också beräknas för att kunna jämföra hastigheterna. Gasinflödet består av 1 liter med 20% koldioxidhalt per minut. Detta motsvarar ett inflöde koldioxid på $\approx 1,38 \cdot 10^{-4} \text{ mol/s}$. Reaktionshastigheten är mycket högre än inflödet av koldioxid i det högre pH-intervallet, men när

pH-värdet går ner mot 10 blir de jämförbara. Detta innebär att reaktionen är snabb och antagligen inte kommer vara en begränsande faktor så länge pH hålls stabilt i de högre pH-intervallet.

Reaktionshastighet för pH intervall i *Kapitel 4.2.2*

Beräkning av reaktionshastigheten för punkterna i pH-intervallet 11,5-9 med ovanstående arbetsgång. För pH 11,5 varierar x_{CO_2} mellan 20 % och 12 % utifrån *Figur 12a*. Detta ger en reaktionshastighet, $r \approx 0,028$ mol/s, vilket är cirka 200 gånger större än inflödet av koldioxid. För pH 9 varierar x_{CO_2} mellan 20 % och 14 % utifrån *Figur 12a*, vilket ger en reaktionshastighet, $r \approx 9,45 \cdot 10^{-5}$ mol/s, motsvarande cirka är 0,7 gånger av det ingående flödet koldioxid.

A.2 Masstransportberäkningar

Enkel modell av filmtransport

Nedan följer en enkel modell för att beskriva förloppet av hur halten koldioxid minskar i bubblan med hjälp av en balansräkning. Gasbubblan antas ha konstant radie och partialtrycket av koldioxid i bubblan som står i jämvikt med den korresponderande koncentrationen, $c_{CO_2}^*$, enligt *Henrys lag* och minskar till 1 % av dess ursprungliga värde.

Massbalans med avseende på koldioxid: Ack = In - Ut

$$\frac{d(CO_2^* \cdot V_{bubbla})}{dt} = 0 - N_{CO_2} \cdot A_{tv} \quad (29)$$

Både volymen av gasbubblan och dess koncentration av koldioxid är tidsberoende vilket medför derivering enligt produktregeln i *Ekvation 29*.

$$V_{bubbla} \cdot \frac{dc_{CO_2}^*}{dt} + c_{CO_2}^* \cdot \frac{dV_{bubbla}}{dt} = -N_{CO_2} \cdot A_{tv} \quad (30)$$

Molflux vid ytan ges av

$$N_{CO_2} = -k_L \cdot (c_{CO_2}^* - c_{CO_2,L}), \quad (31)$$

enligt *Ekvation 21 i Kapitel 2.2.3*. $c_{CO_2}^*$ är den korresponderande koncentrationen och $c_{CO_2,L}$ är koncentration koldioxid i vätskan. k_L är masstransportkoefficienten i vätskan.

Då volymen av bubblan antas konstant, det vill säga $dV_{bubbla}/dt = 0$, och insättning av uttrycket för molfluxen enligt *Ekvation 31* i *Ekvation 30* sker fås

$$\begin{aligned} V_{bubbla} \cdot \frac{dc_{CO_2}^*}{dt} &= k_L \cdot (c_{CO_2}^* - c_{CO_2,L}) \cdot A_{tv} \\ \Rightarrow \frac{4\pi r^3}{3} \cdot \frac{dc_{CO_2}^*}{dt} &= k_L \cdot (c_{CO_2}^* - c_{CO_2,L}) \cdot 4\pi r^2 \\ \Rightarrow \frac{r}{3} \cdot \frac{dc_{CO_2}^*}{dt} &= k_L \cdot (c_{CO_2}^* - c_{CO_2,L}). \end{aligned} \quad (32)$$

Då en snabb kemisk absorption antas kan koncentrationen av koldioxid i vätskan, $c_{CO_2,L}$, sättas lika med noll.

$$\begin{aligned}
 \frac{dc_{CO_2}^*}{dt} &= \frac{3k_L}{r} \cdot c_{CO_2}^* \\
 \Rightarrow \frac{1}{c_{CO_2}^*} dc_{CO_2}^* &= \frac{3k_L}{r} \cdot dt \\
 \Rightarrow \left[\ln(c_{CO_2}^*) \right]_{0.01 \cdot c_{CO_2}^{0*}}^{c_{CO_2}^{0*}} &= 3k_L \cdot t \\
 \Rightarrow t &= \frac{r}{3k_L} \cdot \ln\left(\frac{1}{0.01}\right)
 \end{aligned} \tag{33}$$

Tabell 8: Beräknad diffusionstid för gasbubbla med konstant radie

radie [μm]	k_L [m/s]	t_{diff} [s]
150	$5 \cdot 10^{-4}$	0,46
275	$1 \cdot 10^{-4}$	4,22

$c_{CO_2}^{0*}$ betecknar den startkoncentration som väljs. Värden på den konvektiva massöverföringskoefficienten, k_L , väljs utifrån *Tabell 1* där värdena tas i det nedre och övre intervallet. I den första beräkningen är förutsättningarna gynnsamma med en större massöverföringskoefficient och mindre radie.

Beräkning på bubblans uppehållstid i reaktorn

Med *Stokes lag* kan en approximativ hastighet, v_{bubbla} beräknas för de olika bubbelstorlekarna och utifrån det en uppehållstid, $t_{uppehållstid}$ i reaktionskärlet med en tilltänkt höjd, $H = 0,088$ m, motsvarande höjden på vätskepelaren med standardfylld glasflaska. Den dynamiska viskositeten för vatten vid rumstemperatur är $\mu \approx 1 \cdot 10^{-3}$ Pa · s.

Tabell 9: Beräknad uppehållstid för gasbubbla i reaktorflaska med vätskepelarhöjd på 8,8 cm

radie [μm]	v_{bubbla} [m/s]	$t_{uppehållstid}$ [s]
150	0,049	1,84
275	0,165	0,53

Beroende på bubbelstorlek och vald massöverföringskoefficient kommer masstransport vara begränsande eller inte.

A.3 Beräkningar för pH-intervall i koldioxidabsorptionsdata

Arbetsgång följer för att beräkna pH vid specifika tidpunkter i resultat-data för koldioxidabsorption i natriumhydroxid utan tillsats av kalciumhydroxid. Beräkningarna gjordes för resultat med

lösning på pH 13. I *Ekvation 34* beräknas den totala mängden hydroxidjoner n_{OH^-} i början av experimentet. V är volymen lösning.

$$n_{OH^-,total} = V \cdot 10^{(14-pH_{start})} \quad (34)$$

Hydroxidjoner för den befintliga lösningen kan existera i fyra olika former, som rena hydroxidjoner OH^- eller uppbundet i karbonat CO_3^{2-} , kolsyra HCO_3^- och vätekarbonat H_2CO_3 . I det undersökta intervallet över pH 8 kommer mängden vätekarbonat kunna antas försumbar. I *Ekvation 35* beskrivs summan av dessa former.

$$n_{OH^-,total} = n_{CO_3^{2-}} + n_{HCO_3^-} + V \cdot 10^{(pH_{aktuell}-14)} \quad (35)$$

Koldioxid kommer absorberas av natriumhydroxiden och bilda kolsyra och vätekarbonat, där det krävs en hydroxidjon för att bilda kolsyra och två för karbonat. Från *Kapitel 2.2.1* vet vi att det finns ett förhållande mellan mängden kolsyra och karbonat beroende på pH, och då vätekarbonatmängden försummas inom pH-intervallet 8 – 14 kommer summan av kolsyra och karbonat bli 1. Fraktionen kolsyra kan då beskrivas enligt

$$X = \frac{CO_3^{2-}}{CO_3^{2-} + HCO_3^-} \quad (36)$$

Kolsyran och karbonatjonerna kan nu beskrivas med hjälp av den absorberade mängden koldioxid,

$$n_{OH^-,total} = 2Xn_{CO_2,absorberad} + (1-X)n_{CO_2,absorberad} + 10^{(14-pH_{aktuell})} \quad (37)$$

Genom att lösa ut den absorberade mängden fås ett uttryck beroende av pH och förhållandet mellan karbonat CO_3^{2-} och kolsyra HCO_3^- , se *Ekvation 38*.

$$n_{CO_2,absorberad} = \frac{n_{OH^-,total} - V10^{(pH_{aktuell}-14)}}{(1 + X)} \quad (38)$$

Ett pH kan nu väljas och motsvarande fraktion X beräknas. Med *Ekvation 38* beräknas den teoretiska mängden absorberad koldioxid vid detta pH. Med hjälp av integration i *MatLab* kan den experimentellt absorberade koldioxiden från laborationsdata beräknas. Dock måste hänsyn tas till att den inerta gas som finns i systemet först ska gå igenom analysatorn innan korrekta halter visas. Genom att använda testet med pH 11 som referens kan den inerta gasens påverkan dras bort. pH 11 antas absorbera försumbart mycket koldioxid jämfört med pH 13 då kapaciteten, mängden hydroxidjoner, är en hundradel. Genom att bit för bit integrera fram den experimentellt absorberade mängden koldioxid tills den är lika med den teoretiska mängden fås den punkt då pH-värdet motsvarar det pH som valdes för beräkningen av den teoretiska mängden.

A.4 Överslagsberäkning på erhållen kapacitet för den konstruerad absorptionprototypen

Utifrån de i rapporten erhållna resultat från uppställningen med två reaktorflaskor i serie, se Kapitel 4.2.8, görs en överslagsberäkning på kapaciteten för den konstruerade absorptionsmodellen. Med en gasflödes hastighet på 1 l/min och en koldioxidhalt på 20 % beräknas volymen syngas per tidsenhet,

$$1l_{syngas+CO_2}/min * 0,80 = 0,8l_{syngas}/min. \quad (39)$$

Ration av vätgas och kolmonoxid är 3:1 in i metaniseringsreaktorn och molförhållandet kolmonoxid och metan är 1:1 enligt Reaktion 2.

$$\frac{0,8l_{syngas}/min}{4} = 0,2l_{CO}/min = 0,2l_{CH_4}/min. \quad (40)$$

Om ett försök antas pågå i 500 sekunder vid atmosfärstryck beräknas volymen metan till

$$0,2l_{CH_4}/min * \frac{500s}{60s/min} = 1,667l_{CH_4}/försök. \quad (41)$$

Med allmänna gaslagen, $V_1P_1 = V_2P_2$, beräknas produktens volym vid 70 bar:

$$1,667l_{CH_4} * 1bar = V_{CH_4} * 70bar \rightarrow \frac{1,667 * 1}{70} = 0,024l_{CH_4}. \quad (42)$$

A.5 Överslagsberäkning på absorptionsmetoden i ett verkligt fall

För att få ett större perspektiv på den valda absorptionsmodellen appliceras den på ett verkligt fall, GoBiGas demonstrationsanläggning. Vid GoBiGas produceras 0,4 GWh metangas per dygn vilket motsvarar 41365 Nm³ enligt Biogasportalen [5] [35].

$$\frac{0,4 * 10^9 Wh}{9,67 * 10^3 Wh/Nm^3} = 41365 Nm^3 \quad (43)$$

Detta motsvarar i sin tur drygt 33 ton eller $2 * 10^6$ mol biogas per dygn [36].

$$41365 Nm^3 * 0,8kg/Nm^3 = 33092kg \quad (44)$$

$$\frac{33092kg}{0,016kg/mol} = 2068250mol \quad (45)$$

Ration mellan producerad biogas i metaniseringsreaktorn och koldioxid i WGS-reaktorn är 1:1 och ger att 91 ton koldioxid måste avskiljas per dygn. Med den valda absorptionsmetoden krävs därmed 153 ton kalciumhydroxid varje dag.

$$2068250\text{mol} * 0,044\text{kg/mol} = 91003\text{kg}_{CO_2} \quad (46)$$

$$2068250\text{mol} * 0,074\text{kg/mol} = 153050\text{kg}_{Ca(OH)_2} \quad (47)$$

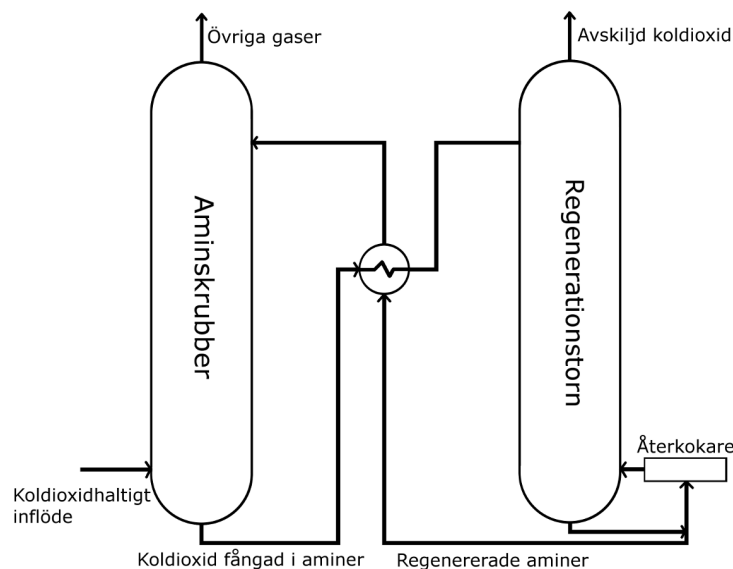
B Alternativa koldioxidavskiljningsmetoder

B.1 Aminabsorption

Koldioxidavskiljning med hjälp av aminer är en etablerad metod inom bränsleproduktion, bland annat är det den metod som används vid GoBiGas. Olika typer av aminer kan användas för att absorbera koldioxid, bland andra *Monoetanolamin (MEA)*, *Diethanolamin (DEA)* och *Metyldiethanolamin (MDEA)* [28].

Metoden går kortfattat ut på att koldioxidhaltig gas förs genom en scrubber från botten och upp, enligt *Figur 21*, där aminer i vattenlösning absorberar koldioxid vid 1 bar och 40 – 60°C [28]. Vidare följer två mycket energikrävande steg då amin- och koldioxidlösningen går från botten av scrubbern till ett termiskt regenerationstorn där koldioxid desorberas vid 120 – 140°C och komprimeras för lagring [28] [37]. Ett exempel på mängden energi som krävs presenteras i rapporten *Carbon Dioxide Capture from Existing Coal-Fired Power Plants*, där det för att avskilja 90 % koldioxid ur en gasström med MEA, krävs cirka 0,55 MWh per ton koldioxid för desorption samt komprimering till 138 bar [38]. Jämförelsevis skulle det krävas cirka 6,1 kW för att avskilja 20 vol-% koldioxid ur ett gasflöde på 1 l/min, samma flöde som användes under kandidatarbetets laborationer, enligt *Ekvation 48*. Det bör observeras att beräkningarna är genomförda utan skalexponent. Densiteten för koldioxid vid 50°C är 0,9228 g/cm³ [39].

$$0,20 \text{ dm}^3_{\text{CO}_2} / \text{min} = 12000 \text{ cm}^3_{\text{CO}_2} / \text{h} = 0,0110736 \text{ ton}_{\text{CO}_2} / \text{h} = 6090,48 \text{ W} \quad (48)$$



Figur 21: Amincykel för absorption och desorption av koldioxid. Koldioxidhaltig gas flödar in i botten av absorbern och blandas med aminer där koldioxid absorberas. Koldioxidbefriad gas avgår ur absorbers topp. Lösningen med koldioxid förs vidare till desorbern där aminerna regenereras termiskt och återförs till absorbern. Flödena mellan kolonnerna kan värmeväxlas med varandra för att energieffektivisera processen [40].

De regenererade aminerna förs därefter tillbaka till scrubbern för vidare absorption av koldioxid.

Den nu koldioxidbefriade gasen fortsätter vidare uppåt i scrubbern där den renas från aminer med vattentvätt innan den släpps ut i atmosfär eller vidare i andra processteg [40].

Absorptionen av koldioxid i aminlösningen är komplex då gas och vätska blandas. För att koldioxidmolekylerna ska reagera med aminerna i lösningen måste de transporteras genom gasbulken till vätskeytan där reaktionerna sker vid jämvikt [37] [40]. En av de idag vanligast använda aminerna är MEA, vilket till stor del beror på att kostnaden för framställning är låg. Dock bildas det korrosiva karbamater ($NH - COO^-$) i absorptionsreaktionen,



och det krävs höga temperaturer för att regenerera MEA som binder starkt till koldioxid [41] [42]. För att minska korrosiva produkter, som karbamaten, OHC_2H_4NCOO , och minska energibehovet används istället med fördel MDEA [41] och värmeåtervinning appliceras om möjligt.

C Laborations-PM

C.1 Syntetisering av palladiumkatalysator för WSG-reaktorn

I WSG-reaktorn används en palladiumkatalysator för att sänka aktiveringsenergin för water-gas shift-reaktionen. I detta appendix beskrivs hur syntetiseringen av katalysatorer med två olika vikts-% palladium gick tillväga.

Kemikalier

- Palladiumnitratlösning ($Pd(NO_3)_2$), 15,05 vikts-% palladium
- Ceria (CeO_2)
- Ceriumacetatsol, 23 vikts-% ceria
- MilliQ-vatten
- Flytande kväve

Materiel

- Mikropipetter, 100 μl och 1000 μl
- Våg
- Spatel
- Glas- och keramikbägare
- Ugn (600°C)
- Trycktorkskåp
- Värmepistol (90°C och 250°C)
- Monolit av kordierit
- Pappkniv

Steg 1 - beredning av katalysatorpulver med hjälp av metoden *Incipient Wetness Impregnation*

Första steget i laborationen gick ut på att bereda katalysatorpulvret och skära till monoliter varpå katalysatorn sedan ska appliceras. Pulvret består av ceria och 3 respektive 5 vikts-% palladium med avseende på slutgiltiga massan av katalysatorpulvret. Detta gjordes med hjälp av metoden *Incipient Wetness Impregnation*, som bygger på att porvolymen hos cerian bestäms empiriskt varpå en lika stor volym palladiumnitratlösning tillsätts och tränger in i porerna [13]. Fyra prov bereddades, två av varje procenthalt.

Initialt mättes porvolymen genom droppvis tillsats av milliQ-vatten till 1,0031 g ceria under omrörning tills provet var mättat och såg blankt och fuktigt ut. Volymen tillsatt milliQ-vatten var 505 μl . Porvolymen per gram ceria beräknades således till 503,44 g/ μl .

Av varje prov bereddades 4 g pulver, där det antogs att den slutgiltiga vikten enbart bestod av ceria och palladium. Således kunde den enkla beräkningen göras att 3 respektive 5 vikts-% var palladium och resterande vikt var mängd ceria som skulle vägas upp. Mängden Pd-lösning som krävdes för att erhålla önskad vikts-% beräknades enligt

$$m_{Pd-lösning} = \frac{m_{Pd}}{0,1505}, \quad (50)$$

där 0,1505 anger halten palladium i lösningen. Flaskan med palladiumnitrat var märkt med 12 – 16 vikts-% Pd, och tidigare tester påvisade att halten var 15,05 %. Erfoderliga mängder visas i *Tabell 10* nedan.

Tabell 10: Önskad mängd palladium samt motsvarande mängd ceria och palladiumnitrat respektive katalysator.

	3 vikts-% Pd	5 vikts-% Pd
m_{Pd} [g]	0,120	0,200
m_{CeO_2} [g]	3,880	3,800
$m_{Pd-lösning}$ [g]	0,797	1,329

För att kunna späda Pd-lösningen till rätt halt pipetterades lösningen på våg tills $m_{Pd-lösning} = 0,7910$ g, vilket motsvarade $560 \mu l$. Massan palladiumnitrat var mindre än den önskade enligt *Tabell 10*, men på grund av att pipetten minst kunde mäta upp $10 \mu l$ hade ytterligare volym gett ett mer felaktigt resultat. Densiteten kunde från detta beräknas till $\rho_{Pd-lösning} = 0,0014125$ g/ μl och önskad volym av palladiumnitrat för att uppnå 5 vikt-% bestämdes.

Ceria vägdes upp i fyra numrerade keramikkrärl och porvolymen för respektive prov beräknades med avseende på provets vikt. Önskad volym Pd-lösning späddes med milliQ-vatten till porvolymen, och den utspädda lösningen droppades till cerian. Provet rördes sedan med spatel under 10 minuter. Uppmätta och beräknade värden för de fyra katalysatorproverna demonstreras i följande *Tabell 11*.

Tabell 11: Porvolym och mängd ceria, palladiumlösning och milliQ-vatten för respektive katalysatorprov.

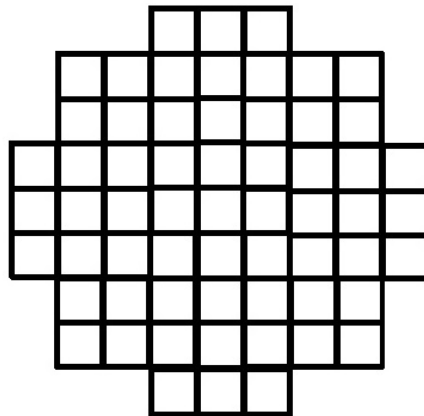
Prov	Vikts-% Pd	m_{CeO_2} [g]	$V_{Pd-lösning}$ [μl]	V_{por} [μl]	V_{milliQ} [μl]
1	3	3,882	560	1954	1394
2	3	3,886	560	1957	1397
3	5	3,801	941	1914	973
4	5	3,801	941	1914	973

Vid den efterföljande frystorkningen hölls kärnen med katalysatorproverna med tång i flytande kväve under cirka 5 minuter tills kvävet runt omkring kärlet slutat koka våldsamt. Provkärnen täcktes med perforerad aluminiumfolie och placerades i glaskärl varur luften sögs ut och ett kraftigt

undertryck erhöjls. Kylan och det låga trycket låter vattnet sublimera, vilket är mer önskvärt än vanlig torkning. I torkning övergår vatten från vätska till gas, och i förångningsprocessen riskerar Pd-molekyler att följa med vattnet och således inte vara lika jämnt fördelat i ceriapulvret. Vid sublimering stannar Pd-molekylerna kvar på ytan när vattnet lämnar, varpå katalysatorn blir mer homogen. Katalysatorproverna lämnades i undertryck under natten.

Proverna placerades nästkommande dag i ugn där temperaturen höjdes med 2°C/min från rumstemperatur till 600°C, varpå proven fick stå i ugnen i 2 timmar för kalcinering. I detta steg avlägsnas all nitrat från pulvret.

Steg 2 - beredning av monoliter Sex stycken kordieritmonoliter med 400 cpsi (*cells per square inch*) och en längd på 20 mm skars ut med hjälp av en pappkniv. Först skars 9x9 rutor ut ur den runda monolitkakan och därefter utformades monoliten med antalet rutor enligt figuren nedan. För att minimera den yttre arean putsades monoliten försiktigt med kniv innan den kalcinerades i luft i 600°C under 20 minuter.



Skiss av rutmönster för monolit med 400 cpsi till palladium-katalysatorn [10]

Steg 3 - fästa katalysatorn på kordieritmonoliterna

I nästa steg tillsattes ett bindmaterial av ceriumacetatsol till katalysatorproverna som först mortlas till ett fint pulver. En distinkt skillnad i färg gick att se mellan de mortlade proverna som innehåller 3 respektive 5 vikts-% Pd, där den större mängden palladium gav en brunare färg till pulvret medan proverna med 3 vikts-% var gula i färgen.

Det var önskvärt att ha 20 % bindemedel och vikten ceriumacetatsol beräknades med avseende på mängden katalysatorpulver enligt

$$m_{\text{CeAc-sol}} = m_{\text{katalysatorpulver}} * \frac{0,2}{0,8}, \quad (51)$$

för vart och ett av de fyra proverna. Bindemedlet och katalysatorpulvret späddes sedan till en slurry med milliQ-vatten vars mängd beräknades med *Ekvation 52* till att utgöra 80 % av slurryn med avseende på blandningen av pulver och bindemedel.

$$m_{\text{milliQ-vatten}} = m_{\text{blandning}} * \frac{0,8}{0,2} \quad (52)$$

I *Tabell 12* och *13* presenteras de beräknade mängderna för ceriumacetatsol och milliQ-vatten samt de verkliga uppmätta.

Tabell 12: Beräknade och tillsatta mängder av ceriumacetatsol med avseende på mängden katalysatorpulver.

Prov	m_{pulver} [g]	Beräknad m_{CeAcsol} [g]	Uppmätt m_{CeAcsol} [g]	Uppmätt $m_{\text{blandning}}$ [g]
1	4,015	1,004	1,021	5,036
2	3,989	0,997	1,028	5,197
3	3,980	0,995	0,996	4,976
4	3,962	0,990	0,995	4,957

Tabell 13: För 4 katalysatorprover (1-4), beräknade och tillsatta mängder milliQ-vatten med avseende på mängden katalysatorpulver och bindemedel.

Prov	Beräknad m_{milliQ} [g]	Uppmätt m_{milliQ} [g]
1	20,143	20,055
2	20,786	19,938
3	19,906	19,924
4	19,827	19,803

De sex kalcinerade monoliterna vägdes och doppades därefter i slurryn för att applicera katalysatorn på monoliten. För att förhindra att slurryn sedimenterade rörde den om med magnetomrörare. På monolit A-B applicerades prov 1, på C prov 2 och på D-F prov 4. Wash-coaten skulle utgöra 20 % av den totala vikten för katalysator och monolit. Massan beräknades då med *Ekvation 53*.

$$m_{\text{färdigkatalysator}} = m_{\text{monolit}} * \frac{1}{0,8} \quad (53)$$

Efter varje nedsänkning i slurryn torkades monoliten med en värmepistol under fem minuter i 90°C. De monoliter vars kanaler var igentäppta rensades med en nål innan monoliten torkades i 250°C under två minuter. De katalysatorbeklädda monoliterna vägdes återigen och proceduren med att applicera katalysator upprepades tills den uppmätta vikten var något större än den beräknade. Avslutningsvis kalcinerades katalysatorerna i ugn i 600°C under två timmar för att avlägsna föroreningar och vatten samt för att härda den mot höga temperaturer. Efter kalcineringen vägdes katalysatorn på nytt och placerades i en lufttätt provrör av plast för förvaring. Beräknade och uppmätta vikter presenteras i *Tabell 14*.

Riskbedömning

Under laborationen ska skyddsrock, -handskar och -glasögon användas och arbetet ska i möjligaste mån utföras i dragskåp. Palladium(II)nitrathydrat är oxiderande och mycket giftigt för vattenlevande organismer varpå allt avfall samlas upp. Kontakt med hud, ögon samt förtäring och inandning

Tabell 14: För sex katalysatorer (A-F), uppmätt vikt monolit, beräknad total katalysatorvikt samt uppmätt total katalysatorvikt före och efter kalcinering.

Prov	$m_{monolit}$ [g]	Beräknad $m_{katalysator}$ [g]	Uppmätt	Uppmätt
			$m_{katalysator,förekalc.}$ [g]	$m_{katalysator,eftercalc.}$ [g]
A (3 %)	0,681	0,851	0,863	0,860
B (3 %)	0,670	0,837	0,842	0,842
C (3 %)	0,721	0,902	0,933	0,930
D (5 %)	0,709	0,886	0,913	0,908
E (5 %)	0,744	0,930	0,944	0,942
F (5 %)	0,690	0,863	0,881	0,874

ska undvikas. Vid eventuella olyckor ska det drabbade området sköljas noga med vatten och läkare ska kontaktas. Undvik att använda brandsläckare med halokarbon vid brandbekämpning [43].

Cerium(IV)oxid är inte klassat som farligt. Vid kontakt med hud, mun och ögon sköljs området noga med vatten och vid kvarstående besvär kontaktas läkare. Spill och avfall samlas upp [44]. Samma sak gäller för Cerium(III)acetathydrat som däremot kan orsaka irritation. Vid brand används med fördel vattendimma, alkoholbeständigt skum, pulver eller koldioxid [45].

Flytande kväve har mycket låg temperatur och kräver därmed särskild försiktighet för att undvika frysskador. Termoskärlet med kväve placeras med fördel på golvet för att minimera risk för spill och skada.

C.2 Absorptionsprototyp

I detta appendix beskrivs mer i detalj hur prototyptestet med koldioxidabsorption i natriumhydroxid gick till.

Kemikalier

- Natriumhydroxid ($NaOH$), granulat
- Calciumhydroxid ($Ca(OH)_2$), pulver
- Saltsyralösning (HCl)
- Destillerat vatten

Materiel

- Glasbägare
- Våg
- Spatel
- Glasflaskor 500 ml med gasdistributör
- Slang
- Magnetomrörare
- Gassystem med flödesregulator och tillgång till inert gas och CO_2
- Analysator

Steg 1 - beredning av natriumhydroxidlösning

Innan prototyptestet kunde startas fick natriumhydroxidlösning beredas. Proceduren består enbart av att tillföra rätt mängd natriumhydroxidgranulat till destillerat vatten, och röra om tills all natriumhydroxid är löst. Dock måste några saker tas i akt i olycksförebyggande syfte. Skyddsglasögon, labbrock och handskar måste användas. Behållaren i vilken lösningen bereds ska vara tålig, gärna av materialet borosilikat och inte skadad. Värme bildas när natriumhydroxid löses i vatten så behållaren kan spricka om den det finns tidigare sprickor i den. Tänk dessutom på att tillföra granulatet till vattnet och inte tvärt om.

Massan granulat beräknas enligt följande: koncentrationen c vid pH kan beräknas från *Ekvation 54*,

$$c = 10^{(pH-14)}. \quad (54)$$

Med koncentrationen kan sedan molmängden natriumhydroxid beräknas, där V är den önskade volymen lösning. Med n beräknas massan granulat sedan med hjälp utav molmassan. Vid beredning användes 4 g natriumhydroxid per liter destillerat vatten för en lösning med pH 13. Lösningar med lägre pH tillverkades genom att späda den mer koncentrerade lösningen.

Steg 2 - montering av avskiljningsprototyp

Gasen som ska föras genom de koldioxidavskiljande flaskorna tas ut ur ett gassystem i laboratoriet. Vid systemet kan gasen föras direkt till analysatorn för läcktest och sammansättningskontroll. Med hjälp av en ventil kan gasen istället omdirigeras till en annan kanal från vilken det kopplas en plastslang som dras till ett dragskåp. I dragskåpet kopplas gasslangen till glasflaskor med gasdistributör vari absorptionen kommer att ske. Därefter fästs ytterligare en mindre flaskasom fylls med vatten vars funktion är att fånga upp natriumhydroxid som eventuellt följer med från absorptionsflaskorna. Detta för att undvika vidare absorption och för att inte få natriumhydroxid i analysatorutrustningen. Absorptionsflaskorna placeras på magnetomrörare och uppställningen placeras i en plastlåda för att undvika spill. Från den avslutande vattenfällan kopplas en slang tillbaka till analysatorn via en kondensator för att avskilja vattenånga, då analysatorn inte tål vatten. Efter analys förs gasen ut i ventilationen.

Steg 3 - drift av avskiljningsprototyp

På datorn som tillhör gassystemet startas ett program som tar emot data om sammansättning och flöde från analysatorn. Analysatorn kalibreras enligt instruktioner givna i laboratoriet. Flöden ställs in med hjälp av en flödesregulator och ett excel-dokument på datorn. Flödesregulatorn fungerar så att en ventil med en viss gas öppnas till ett visst procent av max. Hur stort massflöde, till exempel 30 % av maxflöde inert gas motsvarar, fås från beräkningar i excel-dokumentet.

Innan testet börjar ska ett läcktest genomföras. Flaskorna fylls med natriumhydroxid och om buffert ska användas vägs kalciumhydroxid upp och tillförs flaskorna som stängs ordentligt. Inert gas förs direkt till analysatorn och volymflödet noteras, sedan omdirigeras gasen istället via flaskorna och tillbaka till analysatorn där volymflödet kontrolleras. Om volymflödet är detsamma finns inga läckor. Om volymflödet däremot är lägre än när gasen fördes direkt till analysatorn så måste läckaget sökas upp och åtgärdas.

När läcktestet är slutfört förbereds en gasblandning av koldioxid och kvävgas som går direkt till analysatorn. När önskad sammansättning är uppnådd ska ett dokument skapas i datorn vari programmet sparar data när loggningen startas. Magnetomrörarna sätts på. Loggningen startas och efter några sekunder omdirigeras gasen mot flaskorna. När koldioxidhalten är tillbaka på ursprungs nivå avbryts loggningen och gasflödet omdirigeras direkt till analysatorn.

Saker att tänka på och syratvätt av gasdistributörer

Gasdistributörerna täpps lätt igen utav kalciumhydroxiden. Då problemet är tidskrävande att åtgärda är det viktigt att undvika. Kalciumhydroxiden kan förslagsvis tillföras flaskorna en stund innan distributören sänks i, så att den hinner ansamlas på botten av flaskan. Magnetomröraren ska aldrig startas samtidigt som gasflödet förs genom flaskorna. Då kan den hamna i gasdistributören när den rörs upp, vänta istället tills gasen börjat flöda genom distributören. Om porerna täpps igen vid ett aktivt gasflöde kan slangen på toppen av flaskan skjutas loss på grund av förhöjt tryck. Påföljden av detta kan ge kraftigt stänk och eventuellt skador på utrustning.

När distributören täpps igen kan detta åtgärdas med en syratvätt. Distributören sänks helt ned i saltsyra och tillåts stå i några timmar.

D Planscher till Shell-Eco Marathon

Detta appendix innehåller preliminär text till en av de planscher som kommer redovisas under Shell Eco-marathon i London sommaren 2016.

D.1 Carbon dioxide capture by chemical absorption

Carbon dioxide absorption

- In the biogas process, carbon dioxide needs to be removed in order to achieve methane gas that can be used as fuel.
- The method studied in this bachelor's thesis is carbon dioxide capture by wet scrubbing, where the carbon dioxide is led through a highly basic solution in order to get absorbed.

Laborative experiments

- The reactor was built by glass flasks filled with the basic solution and gas entered the bottle through a gas distributor.
- Different parameters such as pH, flow rate and number of flasks in series were tested in order to optimize the method.

Results and conclusions

The project succeeded in reaching two of the main goals.

- A full absorption of carbon dioxide was achieved during 500 s with pH 13 and two flasks in series.
- Two working catalysts for the water-gas shift-reactor was created.

Future Projects

- Separation of carbon dioxide by use of an amine scrubber.
- Connecting the different parts of the biogas production process from previous bachelor theses.

Referenser

- [1] Johansson T.B. *Fossilfrihet på väg, del 1*. Stockholm: Statens offentliga utredningar; december 2013. Rapport nr. SOU 2013:84. s. 35. Tillgänglig: <http://www.regeringen.se/contentassets/7bb237f0adf546daa36aaf044922f473/fossilfrihet-pa-vag-sou-201384-del-12>
- [2] Statoil.se [Internet]. Stockholm: Statoil Fuel & Retail: c2013 [citerad 2016-02-08]. Tillgänglig: https://www.statoil.se/sv_SE/pg1334072467656/privat/Drivmedel/%C3%B6vrigadrivmedel/Fordonsgas.html
- [3] Energigas.se [Internet]. Stockholm: Energigas Sverige: c2014 [citerad 2016-02-08]. Tillgänglig: <http://www.energigas.se/Energigas/FAQ/FAQBiogas>
- [4] Gobigas.goteborgenergi.se [Internet]. Göteborg: Göteborg Energi AB: c2016 [citerad 2016-02-04]. Tillgänglig: http://gobigas.goteborgenergi.se/Svensk_version/Om_GoBiGas
- [5] Göteborgenergi.se [Internet]. Göteborg: Göteborg Energi AB: c2016 [citerad 2016-02-11]. Tillgänglig: http://gobigas.goteborgenergi.se/Svensk_version/Anlaggningen/Folj_projektet
- [6] *Energiläget 2015*. Statens energimyndighet; 2013. Sida 26-31. Tillgänglig: https://www.energimyndigheten.se/contentassets/50a0c7046ce54aa88e0151796950ba0a/energilaget-2015_webb.pdf
- [7] *Produktion av biobränsle till Chalmers EcoMarathon, projektförslag*. Institutionen för Energiteknik och miljö; 2016. Tillgänglig: <http://www.chalmers.se/SiteCollectionDocuments/Energi%20och%20milj%c3%b6/Kandidatarbeten/2014-2015/ENMX02-16-04%20Produktion%20av%20biobr%c3%a4nsle%20till%20Chalmers%20EcoMarathon.pdf>
- [8] G. Ferrand-Drake del Castillo, A. Gustavson, A. Lindblom, V. Stenberg, L. Tegehall, K. Winberg. *Produktion av metangas till Chalmers Eco-marathon*. Institutionerna för Energi och miljö, Kemi- och bioteknik, Tillämpad mekanik vid Chalmers Tekniska Högskola; 2013. Tillgänglig: <http://studentarbeten.chalmers.se/publication/179141-produktion-av-metangas-till-chalmers-eco-marathon>
- [9] L. Dahlgren, S. Jonsson, L. Jörgner, F. Larsson, E. Möller, P. Tran. *Katalytisk framställning av biogas*. Institutionen för Tillämpad mekanik vid Chalmers Tekniska Högskola; 2014. Tillgänglig: <http://studentarbeten.chalmers.se/search/index.xsql?start=0&doSearch=true&query=Katalytisk+framst%C3%A4llning+av+biogas&submit01=S%C3%B6k>
- [10] J. Beiron, K. Ekström, I. Jobson, A. Mårtensson, E. Olsson, H. Sandström. *Tillverkning och analys av Water-Gas Shift-reaktor för användning inom biometanproduktion*. Institutionerna för Tillämpad Mekanik, Energi och Miljö, Kemi och Kemiteknik vid Chalmers Tekniska Högskola; 2015. Tillgänglig: <http://studentarbeten.chalmers.se/publication/231608-tillverkning-och-analys-av-water-gas-shift-reaktor-for-anvandning-inom-biometanproduktion>
- [11] Shell.com [Internet]. About Shell Eco-marathon: c2016 [citerad 2016-05-15]. Tillgänglig: <http://www.shell.com/energy-and-innovation/shell-ecomarathon/about.html>

- [12] Roberts George W. *Chemical Reactions and Chemical Reactors*. John Wiley & Sons, Inc. New Jersey; 2009. s.138.
- [13] Jonas Sjöblom and Seeman Martin. Handledare, Chalmers Tekniska Högskola, 2016.
- [14] Energimyndigheten.se [Internet]. Göteborg: Energimyndigheten: c2016 [citerad 2016-02-11]. Tillgänglig: <http://www.energimyndigheten.se/globalassets/forskning--innovation/transporter/programbeskrivning-sfc.pdf>
- [15] F. Zeman K. Lackner. *Capturing carbon dioxide directly from the atmosphere*. New York, USA. World Resource Review; 2014. Tillgänglig: [http://wordpress.ei.columbia.edu/lenfest/files/2012/11/ZEMAN\\$_\\$LACKNER\\$_\\$2004.pdf](http://wordpress.ei.columbia.edu/lenfest/files/2012/11/ZEMAN$_$LACKNER$_$2004.pdf)
- [16] J. R. Welty, C. E. Wicks, R. E. Wilson, G. L. Rorrer. *Fundamentals of Momentum, Heat and Mass Transfer*, femte upplagan. Sida 551-563. John Wiley & Sons, Inc. New Jersey; 2008.
- [17] Francis A. Carey. *Organic Chemistry*. Fifth edition; 2003. Kapitel 19, s.805.
- [18] R. E. Zeebe, D. Wolf-Gladrow, editors. *CO₂ in seawater: Equilibrium, kinetics, isotopes*. Elsevier Oceanography Series. Volume 65, Pages 1-346 (2001) <http://www.sciencedirect.com/science/bookseries/04229894/65>
- [19] Atkins Peter, Jones Loretta. *Chemical Principles The quest for insight*, tredje upplagan. Kapitel 11, s. 428. W.H. Freeman and Company. New York; 2005.
- [20] J R Welty, C E Wicks, R E Wilson, G L Rorrer. *Fundamentals of Momentum, Heat and Mass Transfer*, femte upplagan upplagan. 398-432 John Wiley & Sons, Inc. New Jersey; 2008.
- [21] W.K.Lewis, W.G.Whiteman. *Absorption symposium*. Industrial and engineering chemistry. December 1924. textcolorredÄR DETTA EN BOK? FINNS DET I SÅ FALL SIDNUMMER?
- [22] V. A. Juvekar, M. M. Sharma. *Absorption of CO₂ in a suspension of lime*. Chemical Engineering Science, 1973 , vol 28, pp 825-837.[Internet].[citerad 2016-03-04]. Tillgänglig: http://ac.els-cdn.com/0009250977800171/1-s2.0-0009250977800171-main.pdf?_tid=ff637ce2-e214-11e5-bbb7-00000aab0f02&acdnat=1457101731_940f551c319ce1dab6a973d52af99f68
- [23] J. Yue, G. Chen, Q. Yuan, Lingai, Y. Gonthier. *Hydrodynamics and mass transfer characteristics in gas-liquid flow through a rectangular microchannel*. Chemical Engineering Science; 2007. Vol 62 sida 2096-2108 [citerad 2016-03-31]. Tillgänglig: <http://www.microchem.dicp.ac.cn/07yuejun.pdf>
- [24] R. Maceras, S. S. Alves, M. A. Cancela, E. Alvarez. *Effect of bubble contamination on gas-liquid mass transfer coefficient on CO₂ absorption in amine solution*. Chemical Engineering Journal; 2008. Vol 137 sida 422-427[citerad 2016-03-31]. Tillgänglig: https://www.academia.edu/14977033/Effect_of_bubble_contamination_on_gas_liquid_mass_transfer_coefficient_on_CO2_absorption_in_amine_solutions
- [25] V. A. Juvekar, M. M. Sharman. *Chemical methods of the determination of liquid-side mass transfer coefficient and effective interfacial area in gas-liquid contactors*. Chemical Engineering Science; 1973. Vol 28 sida 976-977 [citerad 2016-03-31]. Tillgänglig: <http://by.genie.uottawa.ca/~macchi/CHG3122/Sharma/>

Chemical-methods-of-the-determination-of-liquid-side-mass-transfer-coefficient-and-effectiveness-factor-1977_Chemical-Engineering-Science.pdf

- [26] K. Holmberg. *Yt- och kolloidkemi*. Augusti 2007. sida 29-30.
- [27] S.A. Shearer, J.R. Hudson. *Fluid Mechanics: Stocke's Law and Viscosity*. Measurement Laboratory No 3 EGR 101 Biosystems and Agricultural Engineering [citerad 2016-05-02]. Tillgänglig: <http://http://isites.harvard.edu/fs/docs/icb.topic1032465.files/Final%20Projects/Fluids%20Drag/stokes%20lab.pdf>
- [28] Cheng-Hsiu Yu, Chih-Hung Huang, Chung-Sung Tan. *A Review of CO₂ Capture by Absorption and Adsorption*. Taiwan Association for Aerosol Research, 2015. [Internet]. [citerad 2016-04-01]. Tillgänglig: http://aaqr.org/vol12_no5_october2012/7_aaqr-12-05-ir-0132_745-769.pdf
- [29] Margareta Persson. *Utvärdering av uppgraderingstekniker för biogas*. Svenskt Gastekniskt Center. November 2003. sida 18-19 [Internet]. [citerad 2016-05-09]. Tillgänglig: <http://www.sgc.se/ckfinder/userfiles/files/SGC142.pdf>
- [30] Margareta Persson. *Utvärdering av uppgraderingstekniker för biogas*. Svenskt Gastekniskt Center. November 2003. sida 11-12 [Internet]. [citerad 2016-05-09]. Tillgänglig: <http://www.sgc.se/ckfinder/userfiles/files/SGC142.pdf>
- [31] X. Wang, R.J. Gorte, J.P. Wagner. *Deactivation Mechanism for Pd/Ceria during the Water-Gas-Shift reaction*. Journal of Catalysis 2002; 212(2):225-230. [citerad 2016-05-02]. Tillgänglig: http://ac.els-cdn.com/S0021951702937899/1-s2.0-S0021951702937899-main.pdf?_tid=7a552672-15b3-11e6-9866-00000aabb0f27&acdnat=1462777307_fef6cf1df4c49bc2cb9bab1d8dd69db2
- [32] *A Dictionary of Geology and Earth Sciences*. 4th ed. Oxford University Press; 2013. Cordierite.
- [33] Das Rathindra Nath, Madhusoodana C D, Panda P K, Okada Kiyoshi. Evaluation of thermal shock resistance of cordierite honeycombs. Bulletin of materials science. 2002 Apr 1; Volume 25. Issue 2. p. 127-132.
- [34] Milton Beychok. *Formula and Henry constant*. ChemEngineering. [Internet]. [citerad 2016-05-11] Tillgänglig: <https://chemengineering.wikispaces.com/Henry%27s+Law>
- [35] Biogasportalen.se [Internet]. Stockholm: Energigas Sverige; [uppdaterad 2015 aug 31; citerad 2016 maj 16]. Tillgänglig: <http://biogasportalen.se/FranRavaraTillAnvandning/VadArBiogas/Energiinnehall>
- [36] Gasbilen.se [Internet]. Stockholm: Energigas Sverige; [uppdaterad 2015 feb 10; citerad 2016 maj 16]. Tillgänglig: <http://gasbilen.se/Att-tankad-in-gasbil/kg>
- [37] Maroto-Valer M.M., editor. Developments and Innovation in Carbon Dioxide (CO₂) Capture and Storage Technology, Volume 1 - Carbon Dioxide (CO₂) Capture, Transport and Industrial Applications. Woodhead Publishing; 2010. Tillgäng: <http://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpDICDCOC2/developments-innovation-2/developments-innovation-2>
- [38] M. Ramezan, T.J. Skone (U.S. Department of Energy-National Energy Technology Laboratory). Carbon Dioxide Capture from Existing Coal-fired Power Plants. Final Report 2006 Dec. Revision Date: 2007 Nov. DOE/NETL-401/110907. Tillgänglig:

<http://www.netl.doe.gov/energy-analyses/pubs/CO2%20Retrofit%20From%20Existing%20Plants%20Revised%20November%202007.pdf>

- [39] Scifinder [Internet]. American Chemical Society. c2016 - [citerad 2016 mars 15]. Tillgänglig: <https://scifinder.cas.org/scifinder/view/scifinder/scifinderExplore.jsf>
- [40] CO2 Technology Centre Mongstad. [Internet].[citerad 2016-04-01]. Tillgänglig: <http://www.tcmda.com/en/Technology/Amine-technology/>
- [41] Fahim M.A. Alsahhaf T.A. Elkilani A. Fundamentals of Petroleum Refining. Kuwait University, Khaldeya Kuwait. Sida 297-298 Elsevier; 2010. Tillgänglig: <http://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpFPR00003/fundamentals-petroleum/fundamentals-petroleum>
- [42] Rochelle G.T. Amine Scrubbing for CO2 Capture. Science. 2009 sep 25;Vol 325, Issue 5948:1652-1654.Tillgänglig: <http://science.sciencemag.org/content/325/5948/1652.full#ref-10>

textcolorredOBS! fixa källorna

- [43] Säkerhetsdatablad Palladium(II)nitratehydrate. Alfa Aesar, A Johnson Matthey Company. 2015 Mar 13. http://dokument.port.se/SDB/GEMKEM/2015/alfa_aesar/11102_Alfa_S20150313.pdf
- [44] Säkerhetsdatablad Cerium(IV)oxid. Merck Millipore Corporation. 2012 Okt 16. http://dokument.port.se/SDB/GEMKEM/2013/merck1/12967_Merck_S20121016.pdf
- [45] Säkerhetsdatablad Cerium(III)acetate hydrate. Sigma-Aldrich Co. 2015 Mar 13. http://dokument.port.se/SDB/GEMKEM/2015/sigmaaldrich_sweden_ab1/134202_Sigma_S20120524.pdf