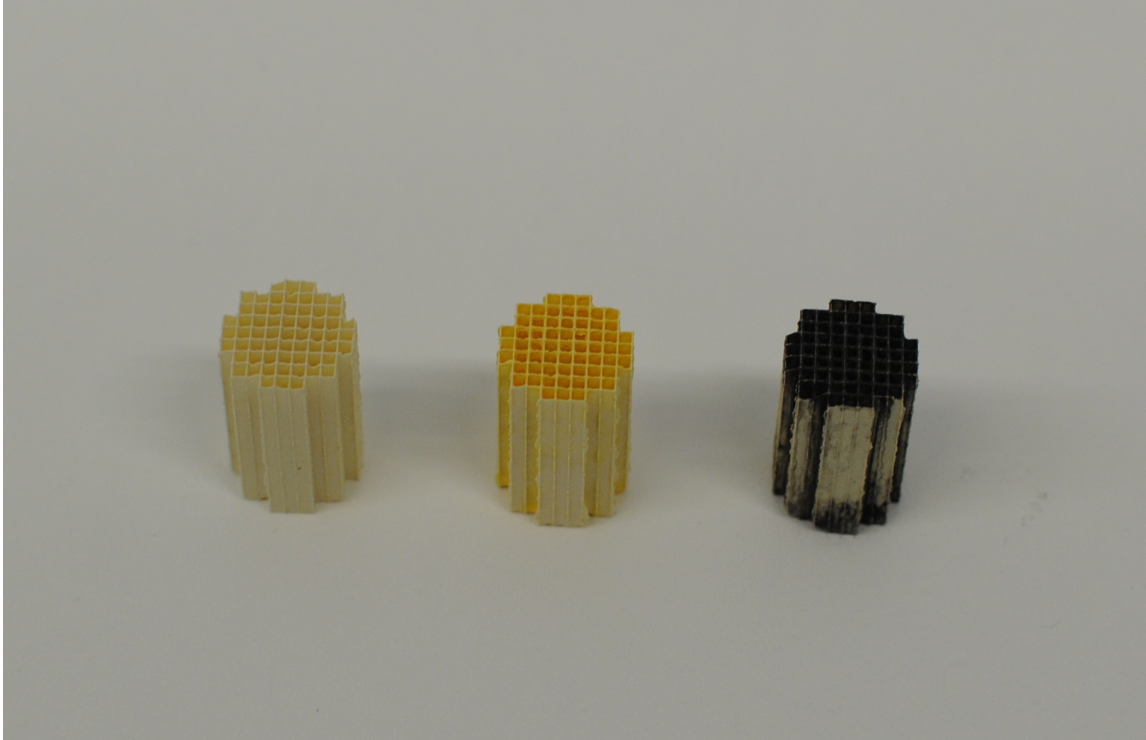




CHALMERS



Tillverkning och analys av Water-Gas Shift-reaktor för användning inom biometanproduktion

Kandidatarbete inom Tillämpad Mekanik

JOHANNA BEIRON
KRISTER EKSTRÖM
ISABELL JOBSON
ANNA MÅRTENSSON
ELIN OLSSON
HILDA SANDSTRÖM

Kandidatarbete 2015:02

Tillverkning och analys av Water-Gas Shift-reaktor för användning inom biometanproduktion

Kandidatarbete inom Tillämpad Mekanik

JOHANNA BEIRON
KRISTER EKSTRÖM
ISABELL JOBSON
ANNA MÅRTENSSON
ELIN OLSSON
HILDA SANDSTRÖM

Institutionerna för Tillämpad Mekanik, Energi och Miljö, Kemi och Kemiteknik

CHALMERS TEKNISKA HÖGSKOLA

Göteborg, Sverige 2015

Tillverkning och analys av Water-Gas Shift-reaktor för användning inom biometanproduktion

Kandidatarbete vid institutionerna för Tillämpad Mekanik, Energi och Miljö samt Kemi och Kemiteknik

JOHANNA BEIRON
KRISTER EKSTRÖM
ISABELL JOBSON
ANNA MÅRTENSSON
ELIN OLSSON
HILDA SANDSTRÖM

Handledare: Martin Seeman, Jonas Sjöblom
Examinator: Sven B Andersson

© JOHANNA BEIRON, KRISTER EKSTRÖM, ISABELL JOBSON,
ANNA MÅRTENSSON, ELIN OLSSON, HILDA SANDSTRÖM, 2015

Kandidatarbete 2015:02
ISSN 1654-4676
Institutionen för Tillämpad mekanik
Chalmers tekniska högskola
SE-412 96 Göteborg
Sverige
Telefon: +46 (0)31-772 1000

Omslag:

Tre monoliter vid olika skeden i projektet; utan katalysatorbeläggning, med katalysatorbeläggning och använd i reaktorn. Författarens egen bild.

Chalmers Reproservice
Göteborg, Sverige 2015

Förord

Vårt kandidatarbete har sträckt sig över 18 veckor och det är många på vägen som har hjälpt oss i vårt arbete. Först och främst skulle vi vilja tacka våra handledare Jonas Sjöblom och Martin Seemann som besvarat många frågor och agerat bra bollplank. Under katalysatortillverkningen blev vi handledda av Mattias Englund vilket uppskattades mycket. Vid konstruktionen av reaktorn stötte kandidatgruppen på många problem. Genom att ha gått experimentverkstadens, XPs, säkerhetskurs hade vi möjlighet att lösa dessa problem där, med hjälp av XPs personal. Ytterligare problem med utrustning stöttes på under laborationer då vår reaktor testades, då hjälpte inte bara våra handledare till utan också Volkmar Frick. Även Dongmei Zhao och Huong Nguyen hjälpte till med säkerhet och uppsättning i laboratoriet. Under kandidatarbetet hade vi även möjlighet att delta i Göteborg Energis seminarie, vilket vi även vill tacka för. Detta kandidatarbete har varit mycket lärorikt och bidragit till värdefull erfarenhet, med detta sagt önskar vi er en trevlig läsning.

Sammanfattning

Det här kandidatexamensarbetet är en studie av water-gas shift (WGS)-reaktionen i relation till biometanproduktion. En reaktor och katalysator för reaktionen designas och konstrueras följt av laborativa tester. Huvudmålet är att utveckla en fungerande reaktor i laborativ skala och att bestämma lämpliga driftförhållanden som möjliggör ett önskat utbyte av vätgas. En diskussion om biogasens potential som bränsle inkluderas också, liksom en analys av möjligheterna att skala upp reaktorn.

Metodiken utgörs av utförlig teoretisk modellering av WGS-reaktionen följt av experimentella försök på den framtagna reaktorn och katalysatorn. Resultaten analyseras sedan med statistiska metoder och modellanpassning. En hastighetskonstant för reaktionen tas också fram, och används för att skala upp reaktorn till större produktionsvolymmer.

I slutsatsen konstateras att reaktorn och katalysatorn var funktionella och lyckades producera den önskade mängden vätgas vid relativt låg temperatur. Reaktorn skulle därmed kunna integreras i en process för att tillverka biometan. Uppskalningen och analysen visade också på att mängden biometan som potentiellt kan produceras är begränsad av råvarutillgången, därmed behövs fler fossilfria bränslen än biometan för att driva den svenska fordonsflottan.

Abstract

This bachelor's thesis is a study of the water-gas shift (WGS) reaction in relation to biomethane production. A reactor and catalyst for the reaction are designed and constructed followed by laboratory tests. The main goal is to develop a working reactor in laboratory scale and to determine suitable operating conditions that enable a desired yield of hydrogen gas. A discussion of the potential for biogas as a fuel is also included, as well as an analysis of the possibilities to scale up the reactor.

The methodology consists of extensive theoretical modelling of the WGS-reaction followed by experimental tests on the constructed reactor and catalyst. The results are then analysed with statistical methods and model fitting. A rate constant for the reaction is also determined, and used to scale up the reactor for larger product quantities.

The conclusion states that the reactor and catalyst were functional and succeeded to produce the desired amount of hydrogen gas at relatively low temperature. The reactor could thereby be integrated into a process for biomethane production. The scaling up and analysis also showed that the potential amount of biomethane that can be produced is limited by the supply of raw material, therefore more fossil free fuels than biomethane are needed to power the Swedish transportation fleet.

Innehåll

Nomenklatur

1	Inledning	1
1.1	Syfte	2
1.2	Problemformulering	3
2	Teori	4
2.1	Termodynamik för water-gas shift-reaktionen	4
2.1.1	Adiabatisk arbetslinje för water-gas shift-reaktor	5
2.1.2	Vattenhalt i inflödet	7
2.2	Pd/CeO ₂ -katalysator och hastighetskonstant	9
2.3	Flödes hastighetens och masstransportens påverkan	10
2.4	Uppvärmning av gas i tubreaktor	13
2.5	Försöksplanering	14
2.6	Linjär regression och statistisk analys	16
3	Utförande	18
3.1	Modellering av WGS-reaktionen	18
3.2	Tillverkning av Pd/CeO ₂ -katalysator	18
3.3	Design och tillverkning av WGS-reaktor	19
3.4	Tester av WGS-reaktor och katalysatorer	20
4	Resultat och diskussion	24
4.1	Inledande försök med katalysatorer	24
4.2	Resultat av factorial design	27
4.3	Bestämning av hastighetskonstant	32
5	Projektet sett ur ett helhetsperspektiv	35
5.1	Uppskalning via hastighetskonstanten	35
5.2	Biometans potential som fordonsbränsle	37
5.3	Analys inför framtida projekt	39
6	Slutsats	41
	Referenser	42
	Appendix	45
A	Teoretiska härledningar för modellering	45
A.1	Kemisk jämvikt	45
A.2	Adiabatisk arbetslinje	45
A.3	Masstransportsuttryck med yttre masstransport	46
A.4	Värmetransport	47

A.5 Uppskalning av WGS-reaktor	49
B Bilder	52
B.1 Reaktorskiss	52
B.2 Foton på reaktorn	53
C Affischer som presenterats vid Shell Eco-Marathon	54

Nomenklatur

Latinska bokstäver

a_i	Aktivitet för ämne i
A	Area [m^2]
A_B	Pre-exponentiella faktorn
A_c	Tvärsnittsarea [m^2]
A_{kat}	Area katalysator [cm^2]
\vec{b}	Vektor med försöksplaneringsmodellens koefficienter
C_i	Koncentration av ämne i [mol/m^3]
$C_{i,b}$	Koncentration av ämne i i bulken [mol/m^3]
$C_{i,s}$	Koncentration av ämne i vid katalysatorytan [mol/m^3]
$C_{p,i}$	Värmekapacitet för ämne i [$\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$]
d	Rördiameter [m]
d_p	Partikeldiameter [m]
D_h	Monolitkanalens hydrauliska diameter [m]
D	Diameter på reaktorröret [m]
D_{H_2O}	Diffusivitet för H_2O [cm^2/s]
$D_{H_2O,m}^*$	Binära diffusivitetskonstanten [cm^2/s]
E_a	Aktiveringsenergi [J/mol]
F_i	Molflöde av ämne i [mol/s]
F_i^0	Initialt molflöde av ämne i [mol/s]
F_{obs}	F-distributionens jämförelsevärde []
F_{tot}	Totalt molflöde [mol/s]
h	Konvektiv värmeöverföringskoefficient [$\text{W}/(\text{m}^2 \cdot \text{k})$]
ΔH_R	Reaktionsentalpi [J/mol]
k	Värmeledningskoefficient [$\text{W}/(\text{mol} \cdot \text{K})$]
k_{g,H_2O}	Masstransportskoefficient för vatten [m/s]
k_v	Hastighetskonstant
K	Jämviktskonstant []
L	Längd [m]
m_{kat}	Massa katalysator [g]
M_i	Molekylmassa av ämne i [u]
n	Antal parametrar alternativt antal försök
n_i	Mol av ämne i [mol]
N_{AV}	Avogadros konstant [$\text{molekyler}/\text{mol}$]
N_{H_2O}	Massflux av H_2O [$\text{mol}/\text{m}^2 \cdot \text{s}$]
p	Antal parametrar
P	Tryck [Pa]
P_i	Partialtryck för ämne i [Pa]
P_{tot}	Totalt tryck [Pa]
\tilde{q}	Standardiserat och centrerat volymflöde [ml/min]

q	Volymflöde [m^3/s] eller [ml/min]
\bar{r}	Medelvärde av reaktionshastighet [beror på reaktionsordning]
r^*	Reaktionshastighet [molekyler/(s · cm^2)]
r	Reaktorradi [m]
r_i	Reaktionshastighet för ämne i
R	Allmänna gaskonstanten [$\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$]
s_j	Standardavvikelsen av \vec{x}_j
S_v	Katalysatorarea per bäddvolym [m^2/m^3]
t_{drift}	Drifttid [h/år]
$t_{obs,k}$	T-distributionens jämförelsevärde [h/år]
\tilde{T}	Standardiserad och centrerad temperatur [K]
T	Temperatur [K]
T_{in}	Intemperatur [K]
T_{ref}	Referenstemperatur [K]
T_{ugn}	Ugnstemperatur [K]
v	Hastighet [m/s]
W	Lutning [$\text{mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$]
x_1	Parameter 1 i försöksplaneringen
x_2	Parameter 2 i försöksplaneringen
\vec{x}_j	j :te vektorn i \mathbf{X}
\bar{x}_j	Medelvärdet av \vec{x}_j
X_i	Omsättning av ämne i []
\mathbf{X}	Försöksplaneringsmatris
\bar{y}	Experimentellt framtaget resultat
\hat{y}_i	Modellens skattade resultat
y_i	Uppmätt resultat
z	Längd i tuben [m] och längd på katalysator [m]

Grekiska bokstäver

β	Parametrar i modellen från försöksplaneringen
ε	Residual
ε_b	Porositet för packad bädd
μ	Dynamisk viskositet [$\text{Pa} \cdot \text{s}$]
μ_b	Fluidviskositet vid bulktemperaturen [$\text{Pa} \cdot \text{s}$]
μ_w	Fluidviskositet vid tubväggstemperaturen [$\text{Pa} \cdot \text{s}$]
ν	Kinematisk viskositet [m^2/s]
ν_i	Stökiometrisk koefficient för ämne i []
Ω_D	Kollisionsintegral []
ρ	Densitet [kg/m^3]
σ_{H_2O, N_2}	Kollisionsdiameter [Å]

Dimensionslösa tal

j_D	j-faktor för masstransport
Nu	Nusselts tal
Pe	Peclets tal
Re	Reynolds tal
Sc	Schmidts tal
Sh	Sherwoods tal

Kemiska förkortningar

CeO_2	Ceriumoxid
CH_4	Metan
CO	Kolmonoxid
CO^*	Kolmonoxid adsorberat på ädelmetall
CO_2	Koldioxid
H_2	Vätgas
H_2O	Vatten
H_2S	Vätesulfid
Pd	Palladium

1 Inledning

Dagens samhälle står inför problemet att kunna tillgodose dess energibehov på ett hållbart sätt. Transportsektorn står för en stor del av Sveriges totala energiförbrukning och ca 90% av transporterna baseras idag på fossila bränslen [1], vilket bidrar till den globala uppvärmningen. Sveriges regering har därför satt upp som mål att år 2030 ha en fossilfri fordonsflotta [2]. För att kunna uppfylla detta mål krävs stora satsningar på att ta fram, utveckla och integrera förnyelsebara fordonsbränslen.

Ett förnyelsebart bränslealternativ är biometan. Biometan är metangas precis som naturgas, men istället framställt från biologisk råvara. I och med att enda skillnaden mellan biometan och naturgas är dess ursprung skulle biometan med lätthet kunna integreras i och distribueras genom ett befintligt gasnät. Dessutom konstrueras allt fler fordon för att kunna drivas av gas som till stor del består av metangas.

Biometan kan produceras från olika råvaror på två olika sätt. Genom rötning, då matavfall och slam från reningsverk är möjliga råvaror, eller genom termisk förgasning följt av efterbehandling och metanisering, där exempelvis GROT (grenar och toppar från skogsavverkning) eller träpellets kan användas som råvara. I båda processerna bildas koldioxid som behövs separeras bort för att få ren metangas. Skiljs inte koldioxiden bort kallas gasblandningen för biogas, vilket också kan användas som bränsle men har lägre energiinnehåll. I detta projekt läggs fokus på processen genom termisk förgasning, då bildas syntesgas, kolmonoxid (CO) och vätgas (H₂) i lika mängder. Från den biologiska råvaran bildas även oönskade föreningar, bland annat innehållandes svavel. Dessa renas bort från gasströmmen för att inte förstöra katalysatorerna i efterföljande processteg [3]. Som sista processteg bildas metangas genom följande reaktion [4]:



kolmonoxid + vätgas \rightleftharpoons metangas + vatten

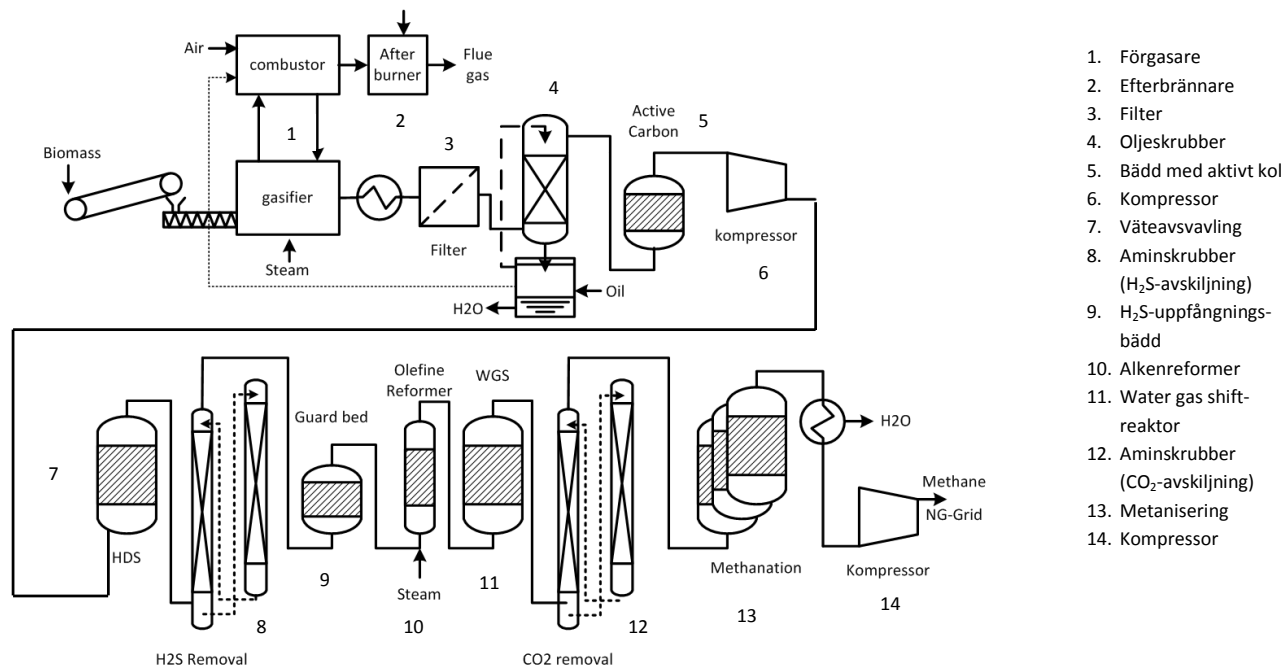
Detta innebär att det krävs tre gånger så mycket vätgas som kolmonoxid för att kunna utnyttja kolmonoxidtillgången fullt ut och få högt utbyte av metan. För att öka förhållandet mellan vätgas och kolmonoxid till 3:1 kan en water-gas shift-reaktor (WGS-reaktor) användas innan metaniseringen. I reaktorn sker water-gas shift-reaktionen (WGS-reaktionen) [4]:



kolmonoxid + vatten \rightleftharpoons koldioxid + vätgas

Förbrukning av kolmonoxid samtidigt som vätgas bildas leder till att förhållandet mellan vätgas och kolmonoxid ökar, vilket gör det möjligt att få tre gånger så mycket vätgas som kolmonoxid i gasströmmen. Ytterligare steg som behövs är vattenavskiljning både före och efter metaniseringen. Hela processen för framställning av metangas via

termisk förgasning presenteras i figur 1 där water-gas shift-reaktorn är steg 11 och metaniseringen steg 13.



1. Förgasare
2. Efterbrännare
3. Filter
4. Oljeskrubber
5. Bädd med aktivt kol
6. Kompressor
7. Väteavsvavling
8. Aminskrubber (H₂S-avskiljning)
9. H₂S-uppfångningsbädd
10. Alkenreformer
11. Water gas shift-reaktor
12. Aminskrubber (CO₂-avskiljning)
13. Metanisering
14. Kompressor

Figur 1: Processen för framställning av metangas, från förgasning till metanisering. Bioråvaran tas in i början, förgasas och går sedan igenom flera uppberedningssteg innan metaniseringen i slutet [5]. Återgiven med tillstånd.

Forskning och utveckling av processen pågår till exempel på Chalmers och Göteborg Energi. Forskningen på Chalmers sker bland annat i den förgasare som finns på campusområdet på Johanneberg.

Ett sammanhang där användandet av metangas är av intresse är i studenttävlingen Shell Eco-Marathon, en tävling för att ta fram mycket bränslesnåla fordon. En av tävlingsklasserna är fordon som drivs av metangas. Eftersom fordonen byggs av studenter finns från Chalmers sida en vision om att också bränslet skulle kunna tillverkas av studenter. Tidigare kandidatarbeten har utförts i detta syfte, dessa har fokuserat på framtagandet av metaniseringsreaktorn [6, 7].

1.1 Syfte

Projektet kommer att fokusera på framtagning och optimering av en WGS-reaktor med tillhörande katalysator, som är ett av stegen i tillverkningsprocessen av metangas genom

termisk förgasning. Reaktorn ska även kunna användas i kombination med tidigare och efterföljande kandidatarbeten som behandlar andra delsteg i processen. Detta för att i framtiden kunna utvinna studentproducerad biometan som kan driva ett fordon som deltar i Shell Eco-Marathon.

1.2 Problemformulering

Projektet kan delas upp i flera moment. Först och främst krävs konstruktion av reaktor och tillverkning av katalysator. Reaktorn ska till exempel konstrueras så att det är möjligt att öppna den för att justera katalysatorn. Katalysatorn behövs till reaktorn för att minska aktiveringsenergin för WGS-reaktionen, vilket gör att en hög reaktionshastighet kan uppnås vid en lägre temperatur [4].

Eftersom det för syntes av slutprodukten metan är önskvärt att uppnå ett 3:1 förhållande mellan vätgas och kolmonoxid måste reaktionsbetingelserna anpassas utifrån detta. Inflödet till reaktorn är en gasström med syntesgas, men den behöver också innehålla vatten som är en reaktant i WGS-reaktionen. Då reaktionen är reversibel och mängden vatten påverkar jämvikten behöver alltså fukthalten anpassas [8]. Hur mycket gas som reagerar beror även på temperatur och hur länge gasen är i kontakt med katalysatorn, därför behöver även temperatur och flödes hastighet anpassas [4].

Slutligen ska alla resultat från försök analyseras och utvärderas, med fokus på WGS-reaktorn. Betydelsen av projektet sätts i ett större sammanhang utifrån tre infallsvinklar. En uppskalad modell av WGS-reaktorn som är anpassad till att kunna använda gasen som produceras i Chalmers förgasare tas fram. Dessutom analyseras biogasens potential som fordonsbränsle och en utvärdering av projektet görs för att kunna föreslå vilka delar i processen som framtida projekt kan fokusera på.

Projektet begränsas på så sätt att gasen som tillverkas inte används som bränsle, utan släpps ut genom ventilationssystemet. Det antas att den enda reaktionen som sker i reaktorn är just WGS-reaktionen, alltså försummas alla eventuella sidoreaktioner. Dessutom finns det parametrar vars betydelse för reaktionen inte undersöks, såsom exempelvis trycket i reaktorn.

För att nå ut till fler människor med projektet utformas två affischer som ställs ut på Shell Eco-Marathon i Rotterdam. En som handlar om biometan som fordonsbränsle och en som fokuserar på WGS-reaktorn och detta projekt. Dessutom deltar projektet i Chalmers Teknologkonsulter ABs tävling, *Bachelor's Challenge*, där kandidatarbeten kan vara med för att få chansen att presentera sitt arbete inför en jury bestående av företagsrepresentanter.

2 Teori

Termisk förgasning av biomassa ger syntesgas som produkt. För att göra biometan av syntesgasen krävs ytterligare en process. De huvudsakliga stegen i denna process visas i figur 1. Det sista steget är själva metaniseringen där metangasen slutligen produceras. Enligt reaktion (1) och (2) gynnas metaniseringen av att använda en WGS-reaktor innan, som ökar förhållandet mellan H_2 och CO . Genom att öka mängden vätgas i relation till mängden kolmonoxid kan en större andel av kolmonoxiden reagera till metan, vilket i slutändan leder till att en större mängd användbar gas genereras. Det är alltså en fråga om att bättre utnyttja den råvara man har, och att öka processens materialeffektivitet.

Det önskade 3:1-förhållandet mellan vätgas och koldioxid motsvarar en omsättningsgrad av kolmonoxid, X_{CO} , på 50%. Omsättningsgrad innebär hur stor andel av en vald reaktant som förbrukas. Omsättningsgraden påverkas av flera olika faktorer så som vattenhalt, katalysatorn, hastighetskonstant, påverkan av värme- och masstransport samt flödes hastighet. Dessa faktorer samt hur försöken skall läggas upp för att bli så effektiva som möjligt förklaras i kommande delkapitel.

2.1 Termodynamik för water-gas shift-reaktionen

Water-gas shift-reaktionen är en reversibel reaktion, vilket innebär att reaktionen i (2) sker åt båda håll. Nettoreaktionshastigheten är summan av hastigheterna för framåt- och bakåtreaktionen. När nettoreaktionshastigheten är noll och reaktionen sker lika snabbt åt båda håll har kemisk jämvikt inträffat. Då sker ingen ändring av sammansättningen [4]. Det är intressant att studera jämvikten för en reaktion eftersom den begränsar omsättningsgraden vid en given temperatur. För en reaktion i jämvikt gäller följande ekvation [9]:

$$K = \Pi_i a_i^{\nu_i} \quad (3)$$

där K är jämviktskonstanten för reaktionen, a_i är aktiviteten och ν_i den stökiometrisk koefficienten för respektive ämne, det vill säga koefficienten framför respektive molekylslag i reaktionsformeln. Jämviktskonstanten gäller för en reaktion med en viss stökiometri, alltså förhållandet mellan mängden reaktanter och produkter, men beror av temperatur. För en ideal gas är aktiviteten lika med gasens partialtryck, vilket ger följande jämviktsuttryck för WGS-reaktionen:

$$K = \frac{P_{H_2} P_{CO_2}}{P_{CO} P_{H_2O}} \quad (4)$$

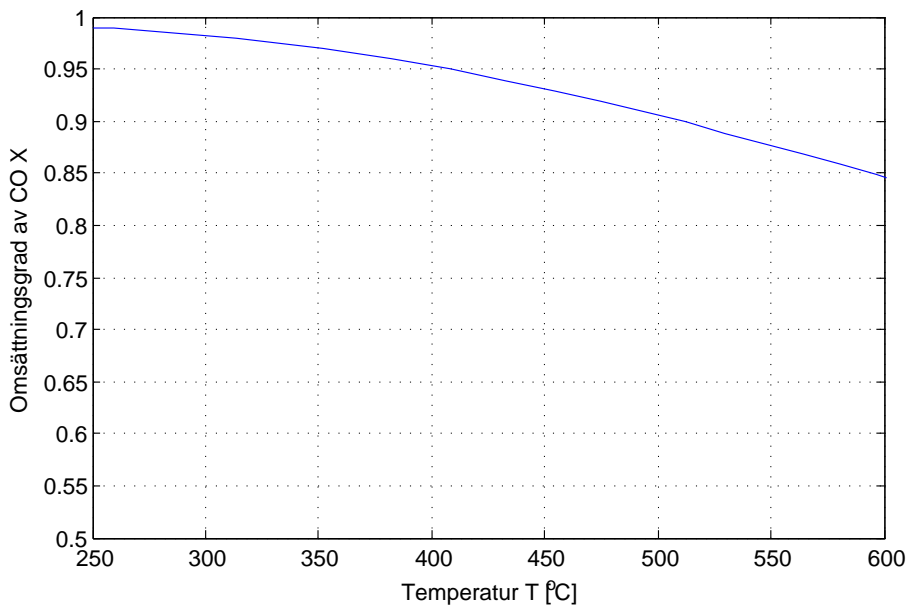
Jämviktskonstantens temperaturberoende beskrivs av följande uttryck [10]:

$$T = \frac{c_2}{\ln\left(\frac{K}{c_1}\right)} \quad (5)$$

där $c_1 = 0,0297$ och $c_2 = 4094$ K, och gäller för WGS-reaktionen framåt. Uttrycket kommer från Arrheniusekvationen som beskriver temperaturberoendet hos hastighetskonstanten, se ekvation (14). Jämviktskonstanten är relaterad till hastighetskonstanterna för framåt- och bakåtreaktionen enligt:

$$K = \frac{k_{framåt}}{k_{bakåt}} \quad (6)$$

Genom att kombinera (4) och (5) kan en jämviktskurva konstrueras. Detta beskrivs i appendix A.1. En jämviktskurva för när lika mängder kolmonoxid och vätgas samt ett vattenflöde fyra gånger så stort som koldioxid matas till reaktorn presenteras i figur 2. Denna visar hur omsättningsgraden av kolmonoxid vid jämvikt beror av temperaturen. Omsättningsgraden vid jämvikt ökar alltså vid lägre temperaturer, vilket även bekräftas av liknande studier [11].



Figur 2: Jämviktskurva för WGS-reaktionen vid förhållandet 4:1 mellan vatten och kolmonoxid, samt 1:1 mellan vätgas och kolmonoxid. Författarens egen graf.

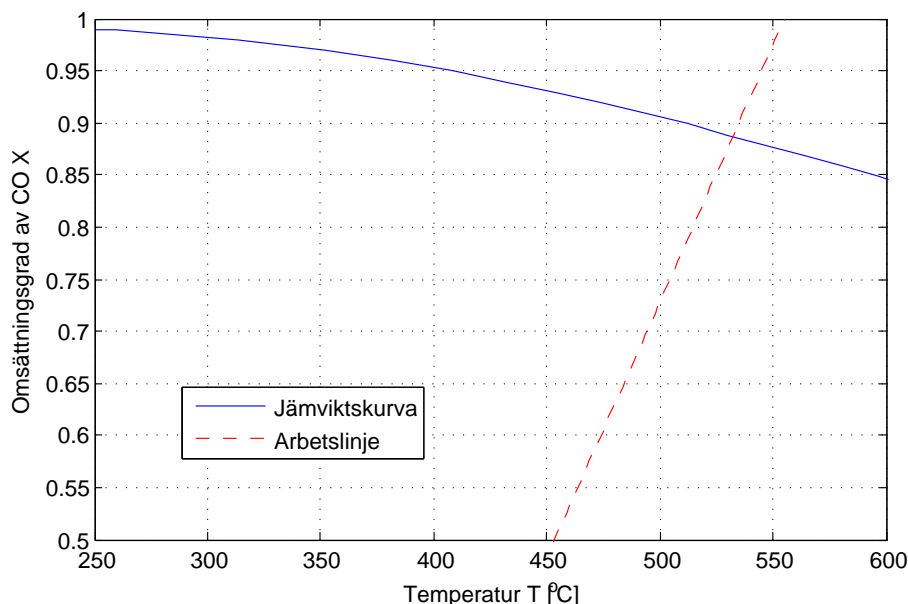
2.1.1 Adiabatisk arbetslinje för water-gas shift-reaktorn

Temperaturen ändras längs en tubreaktor som följd av den värme som bildas eller förbrukas av reaktionen. Genom att göra en energibalans över reaktorn vid steady state enligt ekvation (7), med antagandet att den är adiabatisk, fås ett uttryck för

hur omsättningsgraden av kolmonoxid beror av temperaturen i reaktorn [4]. Steady state innebär att det inte sker någon förändring av systemet över tid.

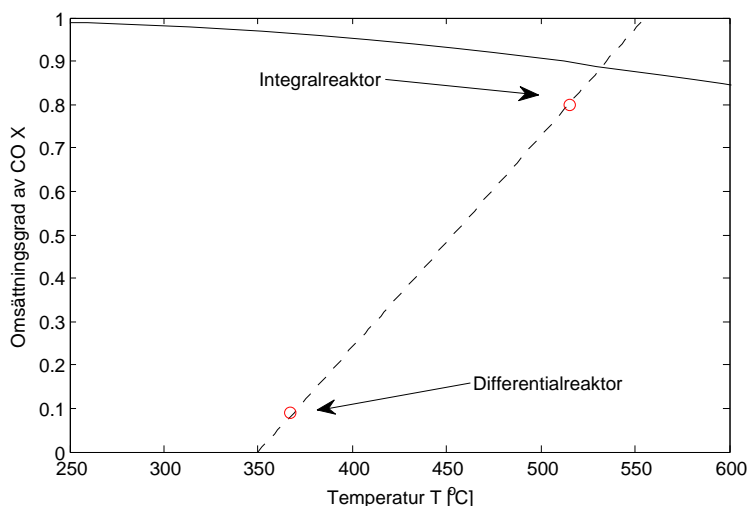
$$\text{Värmefflöde in} - \text{Värmefflöde ut} \pm \text{Bildat/Förbrukat värme} = \text{Ack. värme} \quad (7)$$

En adiabatisk balans innebär att systemet är isolerat och ingen energi tillförs eller förs bort utöver reaktionsvärmets. Den fullständiga energibalansen redovisas i appendix A.2. Uttrycket för omsättningsgradens temperaturberoende är den adiabatiska arbetslinjen, och är den linje som reaktorn arbetar längs allt eftersom reaktionen fortgår. Arbetslinjen kan visas i samma graf som jämviktskurvan, och en arbetslinje för reaktorn med inloppstemperaturen 350°C och samma inflöde som specificerats ovan visas i figur 3.



Figur 3: Jämviktskurva och arbetslinje för WGS-reaktionen vid 350°C och förhållandet 4:1 mellan vatten och kolmonoxid, samt 1:1 mellan vätgas och kolmonoxid. Författarens egen graf.

Vid antagandet att reaktorn är adiabatisk och går till jämvikt kommer tillståndet ut ur reaktorn, det vill säga omsättningsgrad och temperatur, vara så som det är i skärningspunkten mellan arbetslinjen och jämviktskurvan. En reaktor där uppehållstiden är tillräcklig för att reaktionen ska hinna uppnå en betydande omsättning kallas för en integralreaktor. Om gasen däremot lämnar reaktorn när endast en mycket liten del av jämviktsomsättningen uppnåtts kallas reaktorn för en differentialreaktor [4]. Gasen befinner sig då i ett tillstånd motsvarande en punkt på arbetslinjen långt under jämviktskurvan. Detta visualiseras i figur 4.



Figur 4: Jämförelse av integralreaktor och differentialreaktor. Pilarna pekar på de punkter som motsvarar uppnådd omsättningsgrad i en reaktor av respektive typ. Författarens egen graf.

Att reaktorn kan klassas som differentiell är viktigt när hastighetskonstanten, k_v , för reaktionen ska beräknas utifrån experimentella värden, se kapitel 4.3. Om reaktorn är differentiell kan den betraktas som isoterm, det vill säga att temperaturen är konstant längs reaktorn. Även partialtrycket kan betraktas som konstant. Reaktionshastigheten kan då också betraktas som konstant. Utifrån en massbalans över ett infinitesimalt tjockt tvärsnitt kan följande härledas [4]

$$-\bar{r}_i = X_i F_i^0 / W \quad (8)$$

där $-\bar{r}_i$ är ett medelvärde av hur fort komponent i förbrukas, det vill säga ett medelvärde av reaktionshastigheten, X_i är omsättningsgraden med avseende på komponent i , F_{i0} är flödeshastigheten av komponent i och W är mängden katalysator. Enheterna varierar från system till system. Om reaktionen är en första ordningens gasfasreaktion, ekvation (9), med $-\bar{r}_i$ beräknat från medelvärdet av partialtrycket i in- och utflödet kan ekvation (8) utvecklas till

$$-\bar{r}_i = k_v i_A \quad (9)$$

$$k_v = \frac{X_i F_{tot}}{WP(1 - 0.5X_i)} \quad (10)$$

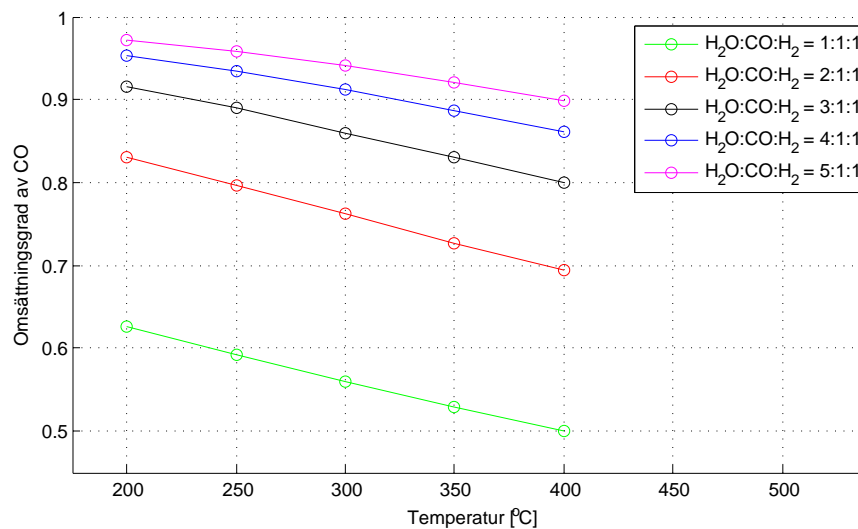
med vilken hastighetskonstanten, k_v , kan bestämmas utifrån experiment.

2.1.2 Vattenhalt i inflödet

Utöver temperatur så har också inflödets sammansättning en effekt på jämviktskurvan och arbetslinjen. Då förhållandet mellan väte och kolmonoxid i syntesgasen är konstant,

är det mängden vatten som tillförs i inflödet som påverkar sammansättningen. Ett sätt att tillföra vatten är att använda en ånggenerator. Den är lätt att justera men kan ha svårt att hålla ett konstant flöde av vattenånga. Det är önskvärt att ha mer vatten i inflödet än vad som krävs rent stökiometriskt sett, eftersom det vid låga vattenhalter finns risk att sidoreaktioner förekommer [12]. Å andra sidan är det fördelaktigt att minimera mängden vatten som används eftersom att överskottet bör separeras bort innan metaniseringen, ju mer vatten som skall separeras bort desto större blir energiåtgången. På samma sätt blir energiåtgången för uppvärmning av inflödet till WGS-reaktorn större ju mer vatten som finns i inflödet. Därför är det viktigt att anpassa vattenflödet för att minimera energibehov och resursanvändning.

För att uppskatta den effekt som inflödets vattenhalt har på omsättningsgraden görs en graf där jämviktsomsättningsgrad plottas mot vattenhalt för olika intemperaturer. Omsättningsgraderna vid jämvikt, se skärningspunkten mellan jämviktskurva och arbetslinje i figur 3, beräknas med hjälp av de jämviktskurvor och arbetslinjer som presenterats i avsnitten ovan. De molförhållanden som används är 1:1:x av $H_2:CO:H_2O$, där x varierar mellan 1 till 5. Den resulterande grafen visas i figur 5. I grafen syns att de resulterande jämviktsomsättningsgraderna ökar då vattenhalten i inflödet ökar, men minskar då intemperaturen ökar.

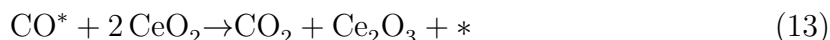
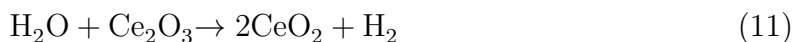


Figur 5: Grafen visar hur jämviktsomsättningen av CO varierar med intemperaturen, för olika förhållanden mellan vatten och kolmonoxid i inflödet. Författarens egen graf.

2.2 Pd/CeO₂-katalysator och hastighetskonstant

Eftersom reaktionen inte bara beror på termodynamiken, utan även reaktionens kinetik, går inte reaktionen alltid till jämvikt. För att förskjuta reaktionen mer mot jämvikt används en katalysator, vilket gör reaktionen mer material- och energieffektiv. Katalysatorn minskar den energi som krävs för att reaktionen ska ske, aktiveringsenergin, genom att skapa en alternativ reaktionsväg. Detta innebär att en större del av reaktanterna kan reagera vid en lägre temperatur.

Den katalysator som används består av ceriumoxid (CeO₂) och palladium (Pd), vilket har visat sig fungera bra för WGS-reaktionen [13, 3]. Endast palladium är ingen bra katalysator för WGS-reaktionen eftersom det inte oxideras enkelt av vatten. Däremot är oxidation av ceriumoxid med vatten termodynamiskt fördelaktigt och vätgas spjälkas av, se reaktion (11). Kolmonoxid som är adsorberad till ytan på palladium enligt reaktion (12) kan i sin tur oxideras av den oxiderade formen av ceriumoxiden och bilda koldioxid samtidigt som den släpper från det aktiva sätet på ädelmetallen, se reaktion (13) [13].



Stjärnan innebär ett aktivt säte på palladiumet, alltså där CO kan binda in, och CO* innebär att CO har bundit in till ett aktivt säte på ädelmetallen. Detta är ett exempel på heterogen katalys, vilket innebär att katalysatorn består av ett fast material medan reaktanterna är i gas- eller vätskeform och reaktionen sker på ytan av det fasta materialet [4].

Eftersom reaktionen sker på katalysatorns yta är ytans storlek ett viktigt mått på en katalysators kvalitet. Ett sätt att mäta ytan hos katalysatorn är BET-analys (Brunauer-Emmett-Teller) där ytan bestäms genom att mäta de små tryckförändringar som uppkommer när en ej reaktiv gas adsorberar på katalysatorytan.

För att kunna utnyttja katalysatorns yta effektivt krävs att så stor del av gasen som möjligt kommer i kontakt med katalysatorn när den flödar genom reaktorn. Ett sätt att göra detta är att fästa katalysatorn på ytan av ett material med smala kanaler i flödesriktningen. Kanalerna gör att gasen kan gå igenom utan att hindras av partiklar vilket ger ett lågt tryckfall, dessutom blir ytan som kan beläggas med katalysator stor. Det finns block av sådana material som kan skäras till önskad storlek, de utskurna bitarna kan beläggas med katalysator och kallas monoliter, se figur 11 i kapitel 3.2.

Katalysatorn påverkar reaktionshastigheten, därför är det intressant att ta reda på hastighetskonstanter för reaktionen. Heterogen katalys är väldigt komplicerat vilket gör det svårt att hitta bra värden på hastighetskonstanter i litteraturen. Utöver de vanliga

parametrarna som styr reaktionshastigheten, temperatur och koncentrationer, påverkar även BET-arean, porernas struktur och den kristallina strukturen hos katalysatorytan [4]. Extra komplicerat blir det för katalysatorer som i sig är heterogena, såsom den Pd-ceriumoxid katalysator som används, då även fördelningen och storleken av de olika nanopartiklarna i katalysatorstrukturen påverkar katalysatorns effekt [3].

För att skatta hastighetskonstanten användes Arrhenius ekvation (14) med den pre-exponentiella faktorn och aktiveringsenergin hämtad från litteraturen [13].

$$k_v = A_B e^{-E_a/RT} \quad (14)$$

Den pre-exponentiella faktorn, A_B , bestämdes i [13] till $0,3930 \cdot 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{Pa}^{-1}$ och aktiveringsenergin, E_a , bestämdes till $3,9806 \cdot 10^4 \text{ J/mol}$. Reaktionsordningen hämtades också från litteraturen [13] och är ett med avseende på H_2O och noll med avseende på CO [13]. Hastighetskonstanten skalas sedan linjärt, med lutningen ett, mot den viktiga parametern BET-area och linjärt mot antalet aktiva säten. Antalet aktiva säten skattades med antalet CO molekyler som kan adsorbera på katalysatorn. Lutningen mot antalet aktiva säten hämtades från litteraturen [3] och antalet CO molekyler som kan adsorbera skattades med det totala antalet Pd atomer i katalysatorn, vilket resulterar i följande ekvation:

$$k_v = \left(A_B + \frac{m_{kat}}{A_{kat}} W (n_{CO} - n_{CO,B}) \right) \exp(-E_a/(RT)) \frac{BET}{BET_B} \quad (15)$$

där W är lutningen hämtad ur litteraturen [3], $\frac{m_{kat}}{A_{kat}}$ är kvoten mellan vår katalysators massa och dess geometriska area, n_{CO} är mol adsorberat CO , BET är BET-area och indexet B svarar mot värden hämtade från samma artikel [13] som aktiveringsenergin och den pre-exponentiella faktorn. Värdet på de olika parametrarna presenteras nedan i tabell 2.

Tabell 2: Koeffecienter i ekvation (15) för den 3 vikt-% katalysatorn

Koeffecient	Värde	Enhet
W	$7,2200 \cdot 10^{-8}$	$[\text{mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}]$ [3]
n_{CO}	$1,4710 \cdot 10^{-6}$	$[\text{mol}/\text{cm}^2]$
$n_{CO,B}$	$1,1956 \cdot 10^{-9}$	$[\text{mol}/\text{cm}^2]$ [13]
BET	156,0119	$[\text{m}^2/\text{g}]$
BET_B	12	$[\text{m}^2/\text{g}]$ [13]

2.3 Flödes hastighetens och masstransportens påverkan

Då katalysatorn påverkar reaktionshastigheten är det intressant att sätta upp en molbalans upp över monoliten som i ekvation (17). På så sätt kan en modell för hur omsättningen förändras av flödes hastigheten uttryckas. I reaktorn förekommer

masstransport, både inre och yttre. Masstransport bygger på att systemet naturligt strävar efter att jämna ut koncentrationer av olika ämnen. Runt katalysatorpartikeln finns ett gränsskikt var den yttre masstransporten sker. Den inre masstransporten sker då gasen diffunderar in och ut ur porerna i katalysatorn. Den inre masstransportsbegränsningen kommer inte att analyseras i projektet då det inte inrymdes i projektet och antas då försummas. Den yttre masstransportsbegränsningen finns dock med i ekvation (17) då denna kunde beräknas utifrån litterära värden. Förutom att uttrycka en fullständig molbalans krävs det beräknade tal av masstransportskoefficient samt hastighetskonstant för att uttrycka omsättningsgrad i termer av flödeshastighet.

$$\text{Molflöde in} - \text{Molflöde ut} \pm \text{reagerat/producerat} = \text{Ack.mol} \quad (16)$$

$$F_{H_2O} - (F_{H_2O} + dF_{H_2O}) - r_{H_2O}(2\pi r)dz = 0 \quad (17)$$

där F_{H_2O} är molflödet av H_2O och r_{H_2O} är reaktionshastigheten, som är lika med massfluxet av H_2O , r_{H_2O} . I appendix A.3 utvecklas balansen samt kommande beräkningar. Då reaktionshastigheten och massfluxet antas vara lika kan följande samband ställas upp:

$$k_{g,H_2O}(C_{H_2O,b} - C_{H_2O,s}) = k_v C_{H_2O,b} \quad (18)$$

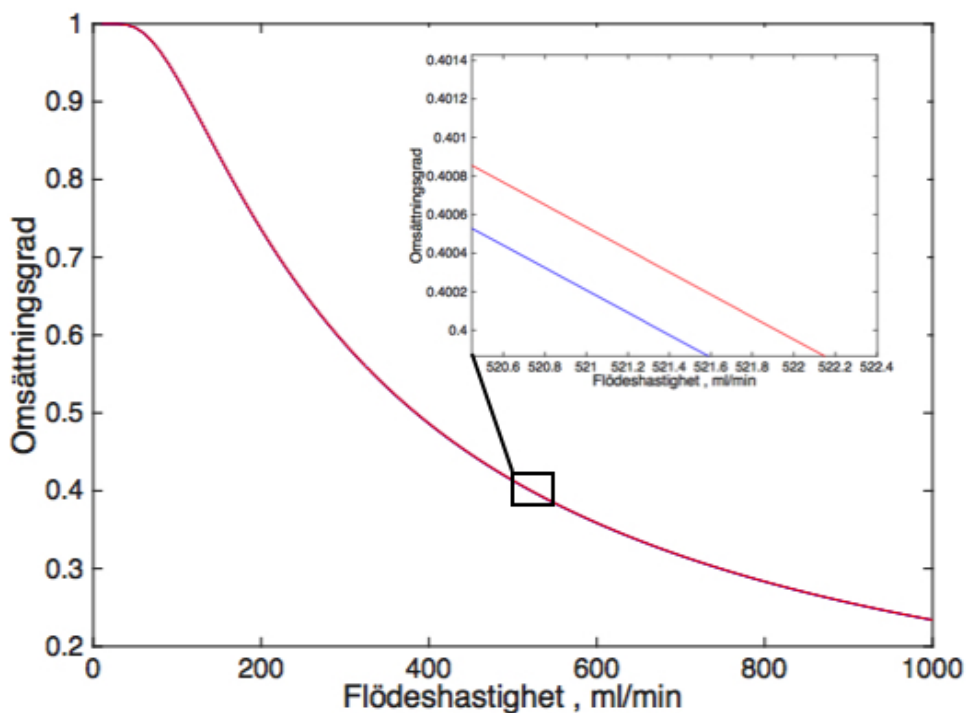
där $C_{H_2O,b}$ är koncentrationen av H_2O i bulkfasen, $C_{H_2O,s}$ är koncentrationen av detsamma i gränsskiktet och k_v är reaktionens hastighetskonstant. k_{g,H_2O} är masstransportskoefficienten som beräknades till $k_{g,H_2O} = 0,5441$ m/s genom uttrycket i ekvation (19) som förklaras ytterligare i appendix A.3.

$$k_{g,H_2O} = \frac{Sh D_{H_2O,m}^* \cdot 10^{-4}}{D_h} \quad (19)$$

där Sh är Sherwoodtalet, $D_{H_2O,m}^*$ och D_h är monolitkanalens hydraliska diameter. Hastighetskonstanten för reaktionen används vidare i beräkning av flödets påverkan på omsättningsgraden. Denna beräknades till $5,7965 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{m}^2 \frac{\text{mol}}{\text{m}^3 \text{s}}}$ vid 300°C genom ekvation 15. Omsättningsgraden i termer av flödeshastighet härleds, som i appendix A.3, till det slutliga uttrycket som visas i ekvation (20) och figur 6. I figuren plottas flödeshastigheten mot omsättningsgraden utifrån ekvationen.

$$X_{H_2O} = 1 - e^{-\left(\frac{2\pi r k_{g,H_2O} z}{F_{tot} RT}\right) P \left(1 - \frac{k_{g,H_2O}}{k_{g,H_2O} + k_v}\right)} \quad (20)$$

där X är omsättningsgraden, z är längden på monoliten, P är rådande tryck (1 atm), R är ideala gaskonstanten och T är temperaturen (573K).



Figur 6: Kurvorna visar hur omsättningsgraden av vatten beror på flödes hastigheten vid 300°C och användning av 2 stycken katalysatorer (4cm). Den inzoomade rutan visar den lilla skillnaden för modelleringen med och utan yttre masstransportsmotstånd. Författarens egen graf.

I figur 6 visas två grafer, den ena är en mycket inzoomad del av den andra grafen. Graferna visar omsättningsgradens beroende av flödes hastigheten i reaktorn, med och utan yttre masstransportsbegränsning. Den blå kurvan inkluderar masstransportbegränsning och den röda kurvan tar ej hänsyn till denna. Då dessa två kurvor ligger mycket nära varandra, notera axlarna i den inzoomade grafen, tyder det på att det yttre masstransportsmotståndet i detta fall påverkar reaktionen mycket lite. Grafen visar ytterligare på vilket sätt som omsättningsgraden är påverkad av flödes hastigheten. Den visar att vid lägre flöde erhålls betydligt högre omsättningsgrad vid 300°C. För att erhålla det önskade 3:1-förhållandet behövs en omsättning på 50% vilket enligt modelleringen motsvarar en flödes hastighet på cirka 384ml/min. Alltså begränsas man av ett relativt lågt flöde för att erhålla önskat resultat. Observera dock att dessa värden endast sker vid just 300°C, men reaktionen är mycket beroende på andra parametrar så som temperaturen. Om detsamma modelleras vid 350°C istället och 384ml/min flöde används igen kommer istället en omsättning på 76,07% att uppnås vilket då är för högt eftersom $H_2:H_2O$ -förhållandet blir 5,2:1. Vid 350°C fordras istället en flödes hastighet på 792ml/min.

2.4 Uppvärmning av gas i tubreaktor

För att kunna anta att gasen har samma temperatur som ugnen behöver detta modelleras. I första halvan av reaktorn antas det inte ske någon reaktion utan denna volym är till för att gasen skall hinna värmas upp. Över denna kontrollvolym görs en analys av värmeöverföringen.

Ack. Värme=Värme In- Värme Ut + Tillförd Värme

Genom att anta att systemet är i steady state, att det inte sker någon reaktion i kontrollvolymen, temperaturen på tubväggen är samma som temperaturen på ugnen vilken hålls konstant och ett antagande att $(\frac{\mu_b}{\mu_w})^{0,14} = 1$ (μ_w är viskositeten hos gasen vid väggtemperatur och μ_b är viskositeten hos gasen vid bulktemperaturen) fås följande ekvation:

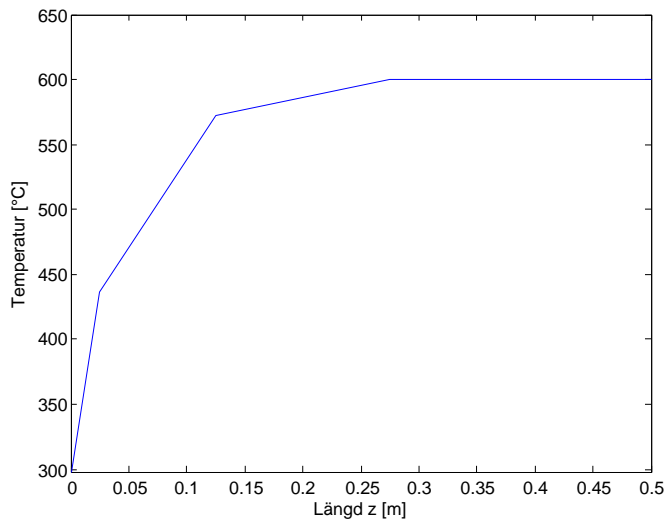
$$T(z) = T_{ugn} - (T_{ugn} - T_{in})e^{-\frac{h \cdot d \cdot \pi \cdot z}{\rho \cdot V \cdot C_p}} \quad (21)$$

Ekvationen beskriver hur temperaturen ut ur kontrollvolymen T [K] beror på dess längd z [m]. Nusselts tal (Nu) beskriver förhållandet mellan ledning och konvektion hos en fluid och är viktigt när man skall bestämma värmeöverföringen hos fluider.

$$Nu = \frac{hL}{k} \quad (22)$$

Gasens termiska konduktivitet k [W/(mol · K)] kan beskrivas som gasens kapacitet att leda värme. h är gasens värmekonvektionsförmåga [mol/s], hur värmen rör sig. Konvektionstalet hos gasen (h) kan bestämmas genom korrelationer. Ekvation (22) används för att beräkna konvektionstalet, se appendix A.4 [14].

Tuben delas in i fyra kortare system (tuber) där gasens densitet ρ [kg/m³], värmekoefficient C_p [J/(mol · K)] och fluidens termiska konduktivitet k antas vara konstant i temperaturintervallet. Genom att modellera detta i matlab blir temperaturen innan delen där reaktionen sker 599,9956 K då ugnstemperaturen T_{ugn} är 600 K, detta visas i figur 7. Temperaturen i tubreaktorn kan alltså antas vara samma som i ugnen för denna ugnstemperatur.



Figur 7: Grafen visar hur temperaturen på gasen ökar längs längden på tuben. Författarens egen graf.

2.5 Försöksplanering

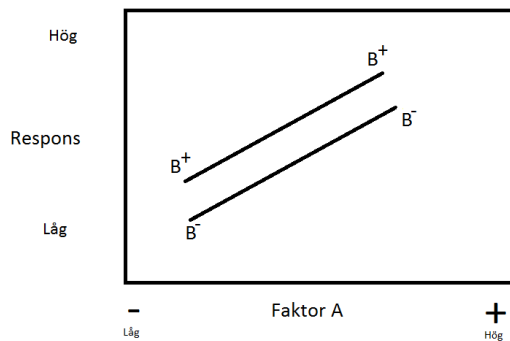
Ett av projektets mål är att få ut 3:1 förhållande av $H_2:CO$. För de parametervärden som tar fram denna sammansättning görs en försöksplanering för att se hur mycket sammansättningen förändras om någon av parametrarna förändras. Metoden tar fram linjära samband och samverkans effekter mellan parametrarna (hur parametrarna påverkar varandra). Ett resultat, y , beror vanligtvis på flera olika parametrar, x , $y = f(x)$. Antalet parametrar (n) bestämmer hur många försök som görs (2^n). För att reducera antalet försök brukar de parametrar som har större betydelse väljas ut. Modellen nedan används för att beräkna hur parametrarna och samverkan mellan parametrarna påverkar resultatet:

$$y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_{12} x_1 x_2 + \varepsilon \quad (23)$$

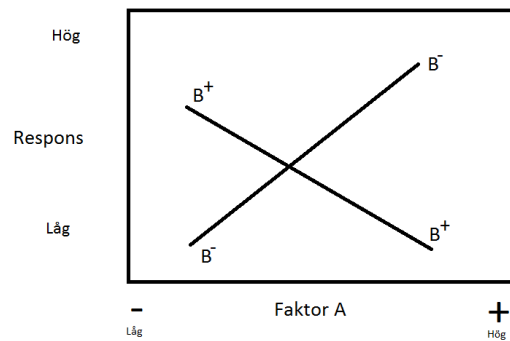
ε , residualen, är skillnaden mellan det experimentellt framtagna värdet och det beräknade värdet utifrån modellen. β är koefficienterna framför parametrarna och bestämmer vad responsen blir, dessa bestäms genom försök [15].

Factorial design är en metod som används för att beräkna hur dessa parametrar påverkar resultatet. Med factorial design menar man att alla max- och minimivärden av de valda faktorerna och kombinationerna undersöks för hur dessa påverkar modellen. I avsnittet ovanför sattes n till två, det valdes alltså två faktorer som kan döpas till x_1 och x_2 , detta innebär att en 2^2 factorial design kommer användas. Faktorerna x_1 och x_2 kommer att varieras från ett högsta värde (+) till ett lägsta värde (-) i ett

mönster som illustreras i 3. Valet av det högsta värdet respektive det lägsta värdet görs utifrån de intervall som är intressanta att undersöka. Väljs ett för snävt intervall kan den optimala punkten ligga utanför intervallet, väljs däremot ett för brett intervall blir modellen osäker då den bygger på linjära modeller. Detta visas i modellen genom att lägga till β_{12} som korrigerar responsen efter interaktionen mellan x_1 och x_2 . Om responsen mellan faktorerna inte är samma mellan alla nivåer finns det interaktion mellan faktorerna. Detta illustreras i figurerna 8 och 9.



Figur 8: Ett exempel på ett experiment utan interaktion mellan de två faktorerna (A & B), då linjerna är parallella. Författarens egen bild.



Figur 9: Ett experiment med interaktion mellan de två faktorerna (A & B), med stor interaktion då linjerna skiljer sig mycket i lutning. Författarens egen bild.

Utöver de högsta och lägsta värdena så körs även nollpunkter, dessa punkter ligger precis mitt emellan de högsta och lägsta värdet. Dessa punkter körs för att göra modellen bättre då vissa förändringar i planet ej tas med då man bara tar med värdet på de yttre punkterna. Försöken utförs i en speciell ordning vilket illustreras i tabell 3 [15].

Tabell 3: Designmatris för en 2^2 factorial design med nollpunkter

Försök nr.	x_1	x_2	x_{12}	y
1	+	+	+	y_1
2	-	+	-	y_2
3	+	-	-	y_3
4	-	-	+	y_4
5	0	0	0	y_5
6	0	+	0	y_6
7	0	-	0	y_7
8	+	0	0	y_8
9	-	0	0	y_9

2.6 Linjär regression och statistisk analys

För att hitta de bästa koefficienterna till modellen, ekvation (23), används minsta kvadratmetoden. Minsta kvadratmetoden bygger på att summan av kvadraten av residualerna, ε_i , minimeras:

$$SSE = \sum_i^n \varepsilon_i^2 \quad (24)$$

där \hat{y}_i är det med modellen skattade resultatet utifrån parametrarnas värden i experimentpunkt i och y_i är det vid samma experimentpunkt uppmätta resultatet. Summans minimipunkt hittas genom att hitta nollpunkten av dess derivata. Analysen resulterar i följande uttryck [16];

$$\vec{b} = (\mathbf{X}^T \mathbf{X})^{-1} \mathbf{X}^T \vec{y} \quad (25)$$

där \vec{b} är en vektor med modellens koefficienter, \mathbf{X} är en matris där första kolonnen är fylld av ettor och resterande kolonner är experimentvärden för parametrarna. \vec{y} är en kolonnvektor med de uppmätta resultaten i samma ordning som parametrarna i matrisens kolonner. Den första kolonnen, som är fylld av ettor, motsvarar konstanttermen, β_0 i ekvation (23). Om värdena i matrisen skiljer sig mycket i storlek standardiseras och centreras matrisens kolonner innan ovanstående beräkning utförs. Detta genom att utföra följande operation:

$$\vec{x}_j = \frac{\vec{x}_j - \bar{x}_j}{s_j} \quad (26)$$

där \vec{x}_j är den j :te i \mathbf{X} , \bar{x}_j är medelvärdet av kolonnen och s är kolonnens standardavvikelse.

Efter att modellens koefficienter beräknats undersöks modellens signifikans. Med

signifikans menar man att det observerade resultatet, till exempel en modell, kan kopplas till ett faktiskt fenomen med en viss säkerhet, signifikansnivå. Motsatsen, insignifikans, innebär att det observerad resultatet inte kan kopplas till fenomenet med den förbestämda signifikansnivån och det uppmätta resultatet kopplas istället till slumpmässiga variationer. I den här rapporten används en signifikansnivå på 95%.

Signifikansen undersöks med olika tester. För modellen används ett F-test. Modellens observerade F värde, F_{obs} , beräknas enligt

$$F_{obs} = \frac{\sum_i^n (\hat{y}_i - \bar{y})^2 / (p - 1)}{\sum_i^n (\hat{y}_i - y_i)^2 / (n - p)} \quad (27)$$

där n är antalet försök och p är antalet parametrar i modellen. Jämförs detta värde med F-distributionens värde för 95% och motsvarande frihetsgrader avgörs modellens signifikans. $F_{obs} > F(p - 1, n - p, 0,95)$ innebär att modellen är signifikant.

Om modellen klarar F-testet kan man gå vidare med individuella t-test för de olika parametrarna. De individuella t-testen undersöker likt F-testet modellens signifikans men tittar på en parameter i taget.

$$t_{obs,k} = \frac{\vec{b}_k}{s\sqrt{((\mathbf{X}^T\mathbf{X})^{-1})_{k,k}}} \quad (28)$$

$t_{obs,k}$ är det observerade t-värdet för den k:te parametern och ska jämföras mot värdet av t-distributionen för $n-p$ frihetsgrader och 97,5%. Om det observerade t-värdet är större än värdet från t-distributionen kan parametern anses signifikant. Om däremot det observerade t-värdet är mindre än värdet från t-distributionen är parametern insignifikant och den linjär regressionen och statistiska analysen måste göras om utan denna.

3 Utförande

Projektets utförande består av flera delar. Dels utförs design och konstruktion av reaktor och katalysator för WGS-reaktionen, liksom en utförlig teoretisk modellering av reaktionen. Sedan undersöks hur väl de teoretiska modellerna stämmer genom att genomföra experimentella tester med reaktor och katalysator och jämföra resultaten. Tester utförs även för att ta fram information om hastighetskonstanten för reaktionen. I de följande avsnitten beskrivs utförandet för varje delmoment i detalj.

3.1 Modellering av WGS-reaktionen

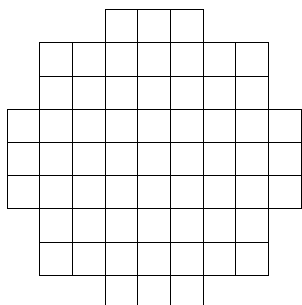
Teoretisk modellering av WGS-reaktionen utfördes inför de experimentella försöken för att skapa en uppfattning om vilka resultat som var att förvänta sig. Teorin som ligger till grund för modelleringen återges i kapitel 2, tillsammans med resulterande grafer. De frågor som undersökts är vilka driftsbetingelser som är passande för att få ett utbyte av 3:1 mellan vätgas och kolmonoxid från reaktorn. Dessutom undersöktes hur olika transportfenomen påverkar reaktionen. De slutsatser som drogs var att en låg inloppstemperatur och ett lågt gasflöde var att föredra, samt att det behövdes ett överskott av vatten i inflödet. Dessa observationer fungerade sedan som utgångspunkter för laborationerna.

3.2 Tillverkning av Pd/CeO₂-katalysator

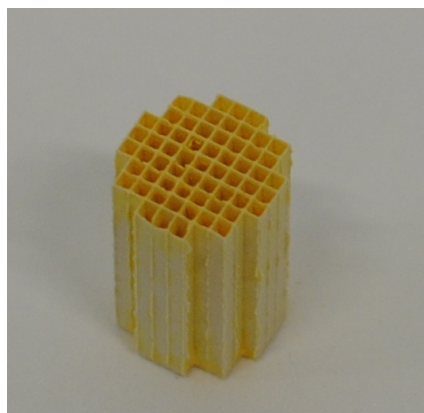
Tillverkningen av katalysatorn skedde i två steg. Först tillverkades ett pulver av katalysatormaterialet, som bestod av ceriumoxid (CeO₂) och palladium (Pd). Detta pulver blandades sedan till en slurry och fästes på en monolit. Två olika katalysatorpulver tillverkades, ett med 1 vikt-% palladium och ett med 3 vikt-% palladium. Som utgångsmaterial användes ceriumoxid och en palladiumnitratlösning med 15,05 vikt-% palladium, av varje pulver tillverkades 4 g.

För att veta hur mycket palladiumlösning som behövde tillsättas till cerian mättes först ceriumoxidens porvolym. Detta gjordes genom att tillsätta extremt rent vatten till 4,017 g ceriumoxid. Porvolymen uppmättes till 485 $\mu\text{l/g}$ och motsvarar den volym vatten som tillsatts då allt pulver var löst. Mängden palladiumlösning som behövdes till pulvret med 1-vikt% var 190 μl och för 3 vikt-% behövdes 460 μl . Palladiumlösningarna späddes sedan till porvolymen och tillsattes under omrörning till 3,96g respektive 3,88g ceria. Efter 10 min omrörning frystorkades lösningarna med flytande kväve, därefter calcinerades pulvrena i 600°C i 2 timmar, värmen ökades med 2°C/min.

Monoliter skars ut från ett större block med tjockleken 2 cm. För att få så många kanaler som möjligt och samtidigt kunna få in monoliten i reaktorn skars den enligt figur 10 så att den fick ungefärlig form av en cylinder med diametern 1,2 cm och längden 2 cm.



Figur 10: Formen på monoliten sett uppifrån, varje ruta har höjden och bredden 1mm. Författarens egen bild



Figur 11: Monolit belagd med katalysatormassa. Författarens egen bild.

För att fästa katalysatorn på monoliterna doppades de i en slurry innehållande katalysatorpulver och bindemedel i form av ceriumacetatlösning med 23 vikt-% ceriumoxid. Slurryn med 3 vikt-% katalysatormassa blandades genom att till 0,866 g katalysatorpulver tillsätta 0,216 g bindemedel, och 3,599 g extremt rent vatten. Slurryn med 1% katalysatorpulvret blandades på samma sätt men med dubbla mängder av alla ämnen för att få ut större volym, så att det skulle bli lättare att belägga hela monoliten.

Efter att monoliterna doppats i slurryn torkades de med hjälp av en varmluftspistol i 90°C för att sedan kalcineras i 550°C i 2 min. Denna procedur upprepades tills katalysatorbeläggningsen på monoliten uppgick till 20 vikt-% av den totala vikten på monoliten och katalysatormassan. I figur 11 visas en färdig monolit som är belagd med katalysatormassa, torkad och kalcinerad. För att ta reda på den specifika ytarean på katalysatorn gjordes BET-analyser av både pulvret med 1 vikt-% Pd och det med 3 vikt-%, analysresultaten användes sedan i beräkningen av hastighetskonstanten för reaktionen enligt ekvation (15). Resultaten av dessa tester presenteras i kapitel 2.2.

3.3 Design och tillverkning av WGS-reaktor

Efter att katalysatorn tillverkades skapades en reaktor. Reaktorn utformades som en tubreaktor med monoliten i mitten. Denna design är lämplig för en gasfasreaktion med fast katalysator. Eftersom det under den inledande modelleringen inte upptäcktes något behov av värmeväxling under reaktionens gång, beslutades att en reaktor med möjlighet att hålla flera monoliter i serie skulle vara tillräcklig för att uppnå ett 3:1-förhållande.

I designen ställdes krav på både säkerhet och flexibilitet. Möjligheten att enkelt kunna installera olika konfigurationer av katalysatorer och krav på täthet gjorde att Swagelok-kopplingar valdes till båda ändarna av reaktorn. Swagelok-kopplingar består av två

delar som sitter ihop med en gänga, och respektive del kläms fast direkt på respektiva rörände, för att koppla samman två rör. För att få maximal flexibilitet bestämdes reaktorns innerdiameter till 14 mm, så att en befintlig metaniseringskatalysator skulle få plats i reaktorn. Detta gör det möjligt att återanvända metaniseringskatalysatorn utan att behöva byta reaktor.

Reaktorn utgörs av ett en meter långt stålrör vilket är tillräckligt för att värma gasströmmen och ger möjlighet att hålla flera monoliter i serie. Eftersom Swagelok-kopplingar finns för ytterdiametrar på 18 mm beslutades att reaktorns dimensioner skulle vara 1000x14x18 mm och kopplingar inhandlades. För att nå de dimensioner som användes för gasledningarna i laboratoriet krävdes två Swagelok-kopplingar i serie, 18 mm till 12 mm följt av 12 mm till 6mm. För att göra det möjligt att använda termoelement i reaktorn anslöts kopplingen, i båda ändarna, till Swageloks T-kopplingar. I de resterande två ändarna på respektive T-koppling monterades små Swagelok-kopplingar från 6 mm till 3 mm då detta var dimensionen på gasledningarna. En skiss över reaktorns uppbyggnad finns i appendix B.1 och ett foto på den färdigmonterade reaktorn finns i appendix B.2.

När reaktorn skulle byggas saknades ett rör med de rätta dimensionerna så ändarna på ett rör med 21 mm ytterdiameter svarvades ner till de 18 mm som kopplingarna var designade för. För att säkerställa monolitens placering i mitten av reaktorn borrades ett hål för en tjock svetstråd 490 mm från den nedre ändan av reaktorn. Svetstråden svetsades sedan fast och ytan slipades jämn.

3.4 Tester av WGS-reaktor och katalysatorer

För att testa och verifiera den konstruerade reaktorn och tillhörande katalysatorer genomfördes en rad experimentella försök på WGS-reaktorn. Syftet med försöken var att undersöka WGS-reaktorns och katalysatorernas kapacitet, samt att hitta en lämplig driftpunkt för att uppfylla målet om att ha ett molförhållande av 3:1 mellan $H_2:CO$ i utflödet från reaktorn. Dessutom utfördes en factorial design och försök för att kunna bestämma reaktionens hastighetskonstant.

Försöken genomfördes i ett laboratorium med tillgång till de ingående gaserna, ånggenerator och ugn. En vattenavskiljare, massflödesregulatorer, värmeslingor och analysator användes också. För att analysera CO , CO_2 , CH_4 och O_2 används IR-mätning medan H_2 mäts genom analys av värmeledningsförmåga. Reaktorn monterades vertikalt i ugnen där reaktantströmmen fördes in nerifrån och produktströmmen togs ut på toppen. Värmeslingor lindades runt ledningarna fram till och efter ugnen för att förvärma samt hålla gasen varm så att vattnet inte kondenseras. En bild på reaktorn när den är monterad i ugnenInnan försöken inleddes täthetstestades reaktorn för att undvika läckage av giftiga gaser, såsom kolmonoxid. Analysatorn kalibrerades

även för att få noggranna mätresultat. Ugnen värmdes till den önskade temperaturen och övrig utrustning ställdes in, därefter startade testerna. Produktströmmen fördes från reaktorn vidare till vattenavskiljaren då analysatorn inte tål vatten. Eftersom en stor del av inflödet består av vatten i WGS-reaktionen monterades även en extra vattenavskiljare. Efter vattenavskiljarna fördes produktströmmen in i analysatorn och molsammansättningen i produktströmmen erhöles. Under alla försök hölls trycket konstant vid atmosfärstryck.

Som nämns i avsnitt 3.2 tillverkades två olika typer av katalysatorer och tester på båda gjordes. För att genomföra tester kring industriell trovärdighet valdes 1 vikt-% Pd katalysatorn. Detta för att det i industrin kan vara av intresse att hålla kostnaderna låga, då mindre mängd palladium betyder lägre kostnad, och istället öka temperaturen. Eftersom ett flertal katalysatorer gjordes ansågs det värdefullt att testa mycket höga temperaturer även om detta riskerade att förstöra katalysatorn. Eftersom katalysatorn upphettats till 600°C vid tillverkningen ansågs det vara den högsta möjliga temperaturen för testerna. Den 1%-iga katalysatorn testades i ett temperaturintervall på 400 - 600 °C där ugnens inställning ökades med 50°C per steg. Flödet av syntesgas hölls då konstant vid 280 ml/min och vattenflödet hölls i överskott i förhållande till stökiometrin. Driftsbetingelser för dessa försök redovisas i tabell 4.

Tabell 4: Driftsbetingelser för försök med en 1 vikt-% Pd katalysator.

Försök nr.	T [°C]	q [ml/min]
1	410	280
2	460	280
3	503	280
4	550	280
5	600	280
6	600	280

Efter 1 vikt-% Pd katalysatorn testades två stycken 3 vikt-% Pd katalysatorer för att säkerställa att hög omsättning skulle uppnås. Användning av den 3 vikt-% Pd katalysatorn utfördes i syfte att efterlikna förutsättningar för att göra studentproducerad gas, då katalysatormängden är mindre och produktionen av bränslet är av större betydelse. Syftet med detta testet är att hitta en punkt där omsättningsgraden var tillräckligt hög för att få 3:1 H₂:CO, men inte för hög så att för mycket CO förbrukades. Vid dessa försök varierades flödena av syntesgas och vatten något. Driftsbetingelser för dessa försök redovisas i tabell 5.

Tabell 5: Driftsbetingelser för försök med två 3 vikt-% Pd katalysatorer.

Försök nr.	T [°C]	q [ml/min]
1	360	280
2	305	280
3	330	280
4	330	350
5	350	350
6	350	280
7	340	300
8	350	300

Utifrån dessa resultat genomfördes sedan en försöksplanering runt punkten som undersökte optimala parametervärden för flödeshastigheten och temperaturen tillsammans samt hur små förändringar av parametrarna påverkar responsen. Intervallet på temperaturen var: 345 till 365 °C och intervallet på flödeshastigheten var 270 till 330 ml/min. För att vidare undersöka slutsatsernas trovärdighet används regressionsanalys och statistisk analys förklarar i teoriavsnittet. Försöksplaneringen som följdes under experimenten visas i tabellen 6.

Tabell 6: Designmatris för försöksplaneringen, där x_1 är temperaturen [°C] och x_2 är flödeshastigheten på syntesgasen [ml/min].

Försök nr.	x_1	x_2
1	345	300
2	345	330
3	345	270
4	355	300
5	355	270
6	355	330
7	365	270
8	365	300
9	365	330

För att erhålla ett värde på hastighetskonstanten för den tillverkade katalysatorn utfördes slutligen laborativa försök för detta ändamål. Försöken utfördes så att omsättningsgraden av kolmonoxid hölls låg, alltså differentialförhållanden. Detta uppnåddes genom att endast använda en 3 vikt-% Pd katalysator, hålla relativt låg temperatur och högre flöde genom reaktorn. Elva försök genomfördes med en 3 vikt-% Pd katalysator inom intervallet 250°C till 350°C som i tabell 7.

Tabell 7: Driftsbetingelser för försök med en 3 vikt-% Pd katalysator för bestämning av hastighetskonstant.

Försök nr.	T [°C]	q [ml/min]
1	250	280
2	260	280
3	270	280
4	280	280
5	290	280
6	300	280
7	310	280
8	320	280
9	330	280
10	340	280
11	350	280

Genom att mäta reaktionshastigheten i varje steg beräknas hastighetskonstanten vid de olika temperaturerna. Med hjälp av detta kan sedan aktiveringsenergin, E_a , och den pre-exponentiella faktorn, A_B , i ekvation (29) beräknas och ett uttryck för hastighetskonstantens temperaturberoende erhålls. Detta uttryck används sedan för att göra beräkningar för en uppskalad reaktor, se kapitel 5.1. Anledningen till att differentialförhållanden används till denna typ av mätningar är för att öka förutsättningarna för att resultatet för hastighetskonstanten blir mer noggrant [4].

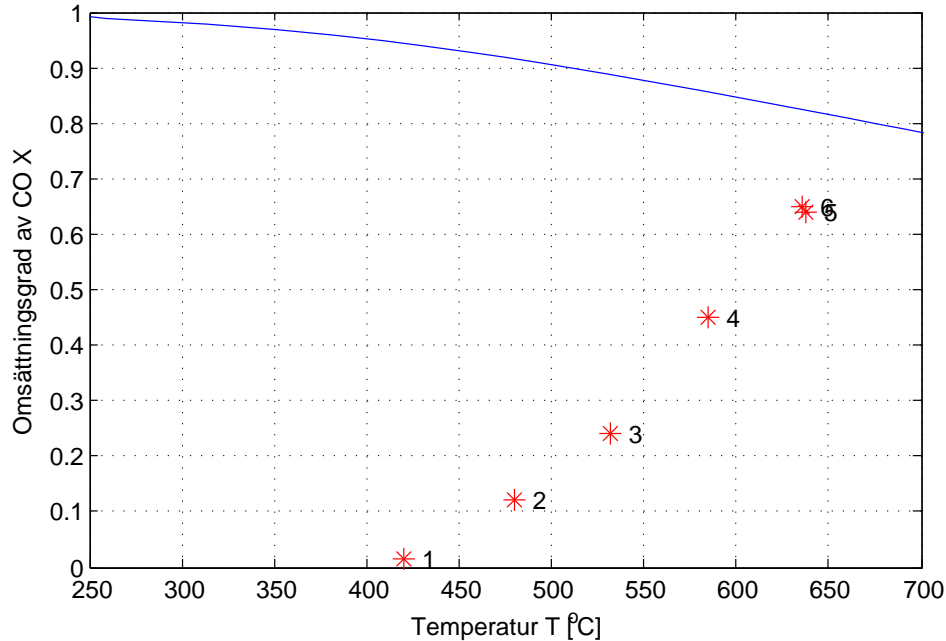
$$k_v = A_B e^{-E_a/RT} \quad (29)$$

4 Resultat och diskussion

De tester som utförts under projektets gång har genererat en mängd resultat. Dels har experimentella försök gett data om reaktionen som går att jämföra med de förväntade resultaten som tagits fram genom modelleringen. Dessutom har en factorial design genomförts för att undersöka hur stabil den uppmätta omsättningsgraden är, med hänsyn till variationer i temperatur och gasflöde. Slutligen har försök använts för att ta fram värden på konstanter som är specifika för den tillverkade katalysatorn som använts till WGS-reaktionen. De resultat som erhöles redovisas i de följande avsnitten.

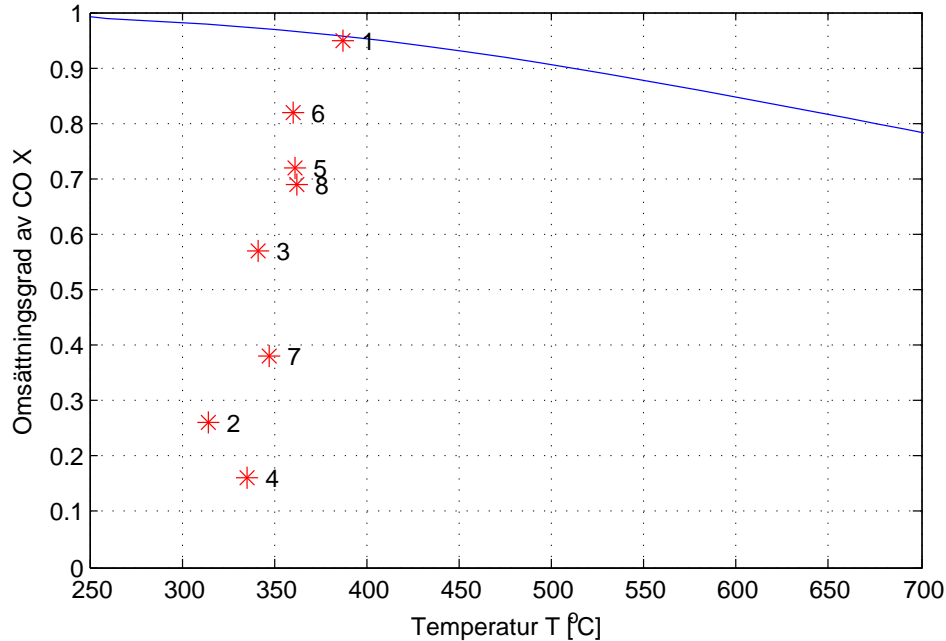
4.1 Inledande försök med katalysatorer

Eftersom reaktorn och katalysatorerna tillverkats egenhändigt genomfördes först några inledande försök för att testa deras funktionalitet och prestation, och om det var möjligt att uppnå den önskade omsättningsgraden av CO på 50%. Först testades en monolit med 1-vikt% palladium enligt tabell 4 i kapitel 3.4, temperaturen ökades alltså medan flödets hölls konstant. Resultaten från dessa tester visas i figur 12, där den uppnådda omsättningsgraden vid respektive försök visas tillsammans med jämviktskurvan för reaktionen. Det kan utläsas från figuren att reaktionen inte gick till jämvikt vid något av försöken och att tillräckligt hög omsättning inte erhöles förrän vid 600°C, vilket var i nivå med den uppskattade maxtemperatur som katalysatorn skulle klara av utan att förstöras. Omsättningsgraden är alltså lägre än den som förväntats utifrån modelleringen. Ett sätt att öka omsättningen skulle kunna vara att minska flödet, så att uppehållstiden förlängs. Men på grund av att analysatorn som användes inte kunde mäta vid allt för låga flöden var det inte möjligt att göra försök med lägre flöde. Eftersom dessa tester inte gav så hög omsättningsgrad av CO vid låga temperaturer antogs det att större mängd palladium behövdes samt att det skulle vara värdefullt att kunna öka uppehållstiden. Därför gjordes inte fler tester med denna katalysator.



Figur 12: Uppnådd omsättningsgrad mot uppmätt temperatur efter monoliten för en 1 vikt-% Pd monolit. Numreringen svarar mot försöken i tabell 4. Författarens egen graf.

Fokus lades istället på de katalysatorer som innehöll 3 vikts-% palladium, och för att kunna variera uppehållstiden placerades två monoliter med 3 vikt-% palladium i reaktorn. I testerna som utfördes varierades temperaturen och gasflödet enligt tabell 5. Resultaten av dessa försök presenteras i figur 13 och de resulterande omsättningsgraderna blev märkbart högre med de nya katalysatorerna. Mycket hög omsättningsgrad observerades redan vid det första försöket med en inloppstemperatur på ca 360°C, då jämvikt nästan uppnåddes. Därför minskades temperaturen till efterföljande tester. Vid resterande försök uppnåddes inte jämvikt men som tidigare tenderade omsättningsgraden att öka med ökad temperatur för respektive flödes hastighet, men inte lika ordnat som för en 1 vikt-% Pd katalysator. Försök 6 gjordes vid 350°C vid samma flöde som försök 1, men omsättningen av CO blev betydligt lägre, därför misstänks att katalysatorn degraderas, vilket diskuteras närmare i kapitel 4.2. Resultaten visade även att när flödet höjdes, och uppehållstiden alltså minskade, tycktes omsättningsgraden sjunka, vilket var i enlighet med den teoretiska modellen av reaktionen.



Figur 13: Uppnådd omsättningsgrad mot uppmätt temperatur efter monoliten för två 3 vikt-% Pd monoliter. Numreringen svarar mot försöken i tabell 5. Författarens egen graf.

Under försöken noterades dock att den uppmätta temperaturen i reaktorn vid katalysatorns inlopp låg betydligt lägre än den temperatur som ugnen var inställd på. Skillnaden var som mest ca 50°C. Dessutom kunde temperaturen variera något under ett försök. Denna temperaturskillnad kan vara en indikation på att ugnen hade svårt att hålla den önskade temperaturen men en annan anledning kan vara att värmeöverföringen från ugnen till gasen i reaktorn inte var så effektiv som modelleringen i kapitel 2.4 visat. Detta gjorde att temperaturen inte kunde regleras exakt, vilket ger en viss osäkerhet i hur omsättningsgraden faktiskt beror av temperaturen.

Det uppstod också problem med att kontrollera ångflödet till reaktorn. Den ånggenerator som användes klarade inte av att hålla ett konstant flöde av ånga, så det gick dessvärre inte att dra några slutsatser angående vattenhaltens påverkan på omsättningsgraden. Det beslutades således att låta vattenhalten ligga inom ett intervall (3 till 4 gånger kolmonoxidflödet) och inte variera denna parameter i kommande factorial design.

4.2 Resultat av factorial design

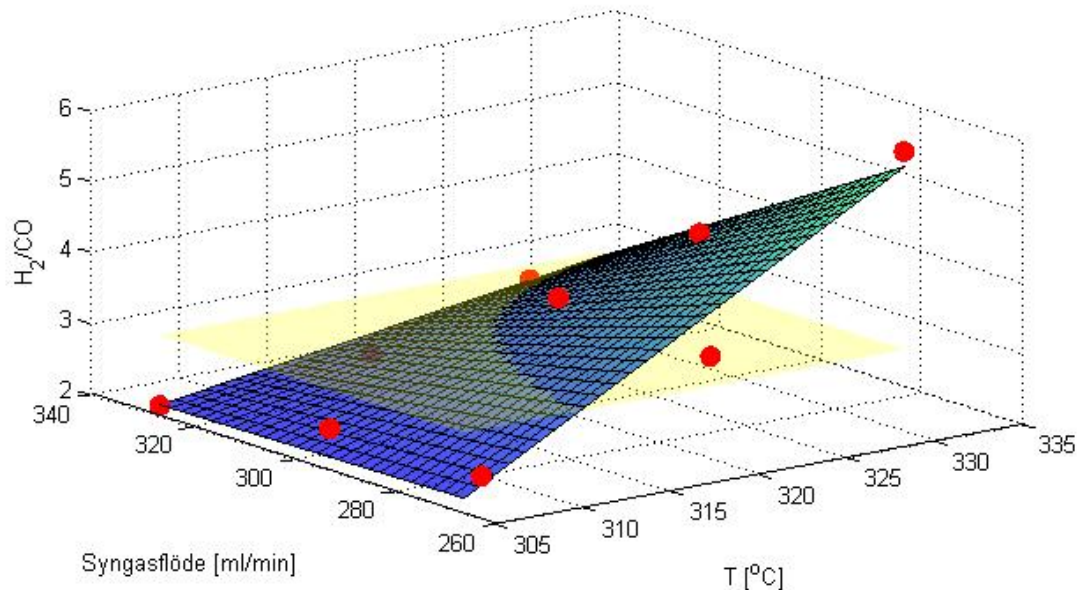
När en lämplig driftpunkt hittats för att uppnå 3:1 i förhållande mellan vätgas och kolmonoxid, utfördes försök för en factorial design enligt tabell 6. I driftpunkten som utgicks från var syntesgasflödet 270 ml/min och ugnen ställdes in på 355 °C. Samma två katalysatorer med 3 vikt-% Pd användes under dessa försök. När alla försöken genomförts räknades omsättningsgraden av CO och kvoten H₂/CO ut för varje försök, se tabell 8, och en linjär regression gjordes sedan enligt avsnitt 2.6 för att skatta modellparametrar. I den linjära regressionen användes kvoten H₂/CO som resultat, y . H₂/CO förhåller sig till omsättningsgraden av CO, X_{CO} , enligt följande ekvation:

$$H_2/CO = \frac{1 + X_{CO}}{1 - X_{CO}} \quad (30)$$

Tabell 8: Resultat från försöksplaneringen, där T är temperaturen [°C], q är flödes hastigheten på syntesgasen [ml/min], och omsättningsgraden av CO, X_{CO} , redovisas i procent, tillsammans med kvoten H₂/CO.

Försök nr.	T [°C]	q [ml/min]	X_{CO} [%]	Kvot H ₂ /CO
1	345	300	37,80	2,32
2	345	330	31,68	2,01
3	345	270	38,17	2,34
4	355	300	54,09	3,56
5	355	270	52,73	3,42
6	355	330	34,82	2,18
7	365	270	69,40	5,78
8	365	300	59,59	4,09
9	365	330	46,01	2,79

Utöver temperatur och syngasflöde ansågs även ångflödet vara en viktig parameter att ta med i försöksplanen. Men på grund av problemen med regleringen av ångflödet som diskuteras i kapitel 4.1 användes samma inställning på ånggeneratoren vid samtliga försök. Medelångflödet var 378,6 ml/min och standardavvikelsen var 15,2 ml/min över försöken i tabell 8. Först gjordes en linjär regression med vattenflödet som en varierande parameter. Medelångflödet från varje försök byggde tillsammans med temperaturen, flödes hastigheten på syntesgasen och produkten av de två upp matrisen till den linjära regressionen. Det visade sig dock i den statistiska analysen att ångflödet var en insignifikant parameter, varefter regressionen gjordes om utan ångflöde. När ångflödet exkluderats ur modellen klarade den både F-test och samtliga t-tester varefter figur 14 kunde tas fram. På grund av svårigheterna med temperaturinställningen används den uppmätta temperaturen istället för den temperatur som ställdes in på ugnen, för dessa beräkningar.



Figur 14: Den blå ytan visar den från regressionen beräknade modellen. Den gula halvtransparenta ytan har en konstant H_2/CO kvot på 3 och skärningen mellan de två planen visar lämpliga driftförhållanden för WGS-reaktorn. Prickarna är de experimentella data som regressionen är baserad på. Författarens egen graf.

Det blå planet som visar den från modellen beräknade H_2/CO -kvoten beskrivs av ekvation (31).

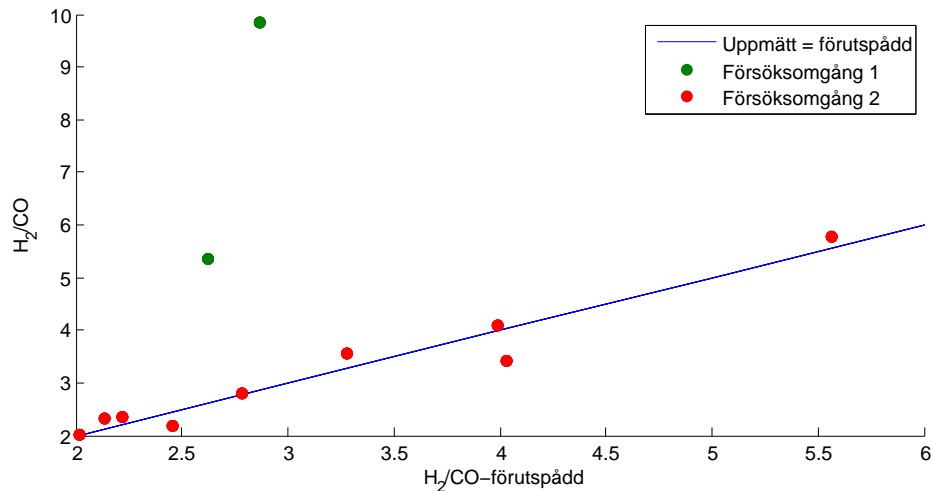
$$H_2/CO = 3,1255 + 0,8487\tilde{T} - 0,5714\tilde{q} - 0,4298\tilde{T}\tilde{q} \quad (31)$$

där \tilde{T} och \tilde{q} är standardiserad och centrerad temperatur respektive flödes hastighet av syngas. \tilde{T} och \tilde{q} beräknas utifrån ekvation (26) med $\bar{T} = 318,2$, $s_T = 9,6408$ och den uppmätta temperaturen, samtliga i $[\text{°C}]$, samt $\bar{Q} = 300$, $s = 25,9808$ och det inställda volymsflöde av syntesgas, samtliga i $[\text{ml/min}]$.

Planet ligger relativt centrerat kring den intressanta 3:1 nivån vilket ger en bra bild över hur känslig kvoten är för variation av de olika parametrarna i området. Skärningen mellan det gula och blå planet visar att det finns ett flertal möjliga kombinationer av parameter värden som ger 3:1 förhållande. Den blå ytan är förhållandevis brant vilket tyder på att små förändringar i flöde eller temperatur ger en betydande skillnad i respons. Detta gör det svårt att köra reaktorn så att det blir ett exakt 3:1 förhållande. Därför kanske ett regelsystem skulle behövas för ökad noggrannhet.

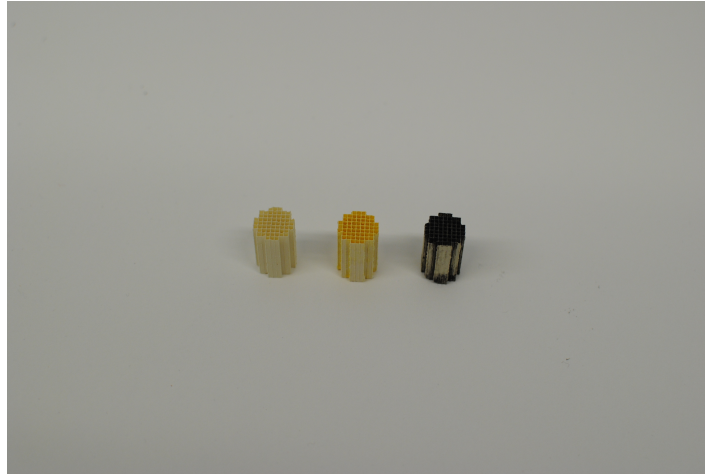
Inga replikat gjordes under testerna med factorial design, men under de inledande försöken som sedan ledde fram till försöksplaneringen gjordes två tester med samma

temperatur och flöde som i försöksplaneringen. Dessa två tester används som replikat och är inlagda i factorial design-modellen i figur 15, och representeras av de två gröna markeringarna.



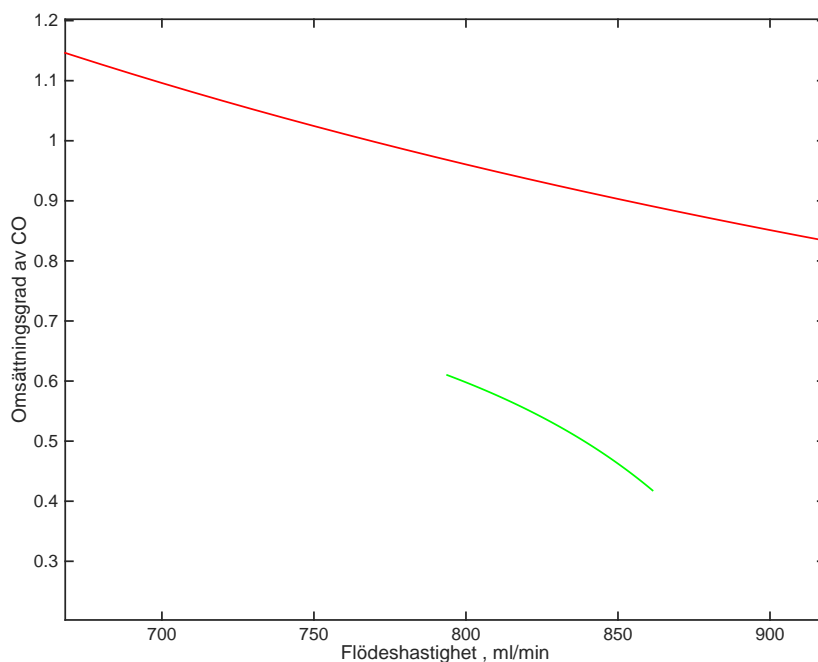
Figur 15: Punkterna i bilden visar uppmätta H_2/CO mot med modellen förutspådd H_2/CO . De röda punkterna är de experimentdata som ekvation (31) är baserad på medan de gröna punkterna är H_2/CO från en tidigare försöksomgång. Linjen svarar mot fallet där uppmätt kvot=förutspådd kvot. Författarens egen graf.

För att modellen ska vara trovärdig borde upprepning av försök ge samma respons. Det innebär att gröna och röda prickar borde ligga i närheten av varandra. Från figuren 15 kan man se att den förutspådda (med modellen uträknade) kvoten mellan H_2 och CO för den första försöksomgången är mycket mindre än den uppmätta. Det är tydligt att de försök som markerats med gröna prickar skiljer sig från övriga försök, vilket kan ha flera orsaker. En anledning är troligtvis att WGS-reaktionen inte är den enda som sker i reaktorn utan även sidoreaktioner förekommer. I sidoreaktionerna bildas kolföreningar som lägger sig som en beläggning på katalysatorytan och hämmar dess effekt. I figur 16 visas tre monoliter där den längst till höger har använts i reaktorn under försök. Som kan ses är den betydligt mörkare än de andra vilket tyder på kolavlagringar.



Figur 16: Bilden visar tre monoliter, den längst till vänster är ren monolit, den i mitten är belagd med katalysatormassa och den längst till höger är också belagd med katalysatormassa och använd i reaktorn. Författarens egen bild.

Genom användning av parametrarna i ekvation (31) kunde resultaten av försöken plottas i en graf för jämförelse mellan resultaten, den gröna kurvan, och modelleringen, den röda kurvan, som visas i figur 17. I resultatet och modelleringen används 320°C vilket valts på grund av att den ligger mitt i intervallet för grafen av figur 14.



Figur 17: Grafen visar hur modelleringen av omsättningen mot flödes hastigheten förhåller sig till resultaten av detsamma. Författarens egen graf.

I figuren kan det noteras att axeln på omsättningsgraden av CO överstiger 1 vilket självklart inte är möjligt. Vid lägre flödes hastigheter är omsättningsgraden ännu högre vilket förklaras av det faktum att modelleringen är baserad på omsättningsgraden av H_2O och inte CO. När X_{H_2O} konverteras till X_{CO} genom ekvation (32) resulterar detta i en för hög omsättningsgrad då reaktionen varken tar hänsyn till att CO är en begränsande reaktant eller jämvikten, dessutom är det 3 till 4 gånger mer vatten än CO i flödet. Den höga omsättningsgraden i modellen tyder på att omsättningsgrader nära jämvikt bör förväntas. Resultaten från factorial design har dock betydligt lägre omsättningsgrad och detta kan eventuellt kopplas till den kolbeläggning som man kan se i figur 17. Jämför man vidare med den första punkten som kördes med de två 3 vikt-% katalysatorerna och som gick till jämvikt ges ytterligare misstanke för degradering.

$$X_{CO} = X_{H_2O} \frac{F_{H_2O}}{F_{CO}} \quad (32)$$

På grund av katalysatorns eventuella försämring över tid finns det anledning att tvivla på modellens trovärdighet. Eftersom inga replikat gjordes upptäcktes inte långsamma förändringar i systemet såsom kolavlagring. Eftersom detta verkar ha stor påverkan på systemet kan inte modellen ses som en fullständig beskrivning av systemet.

4.3 Bestämning av hastighetskonstant

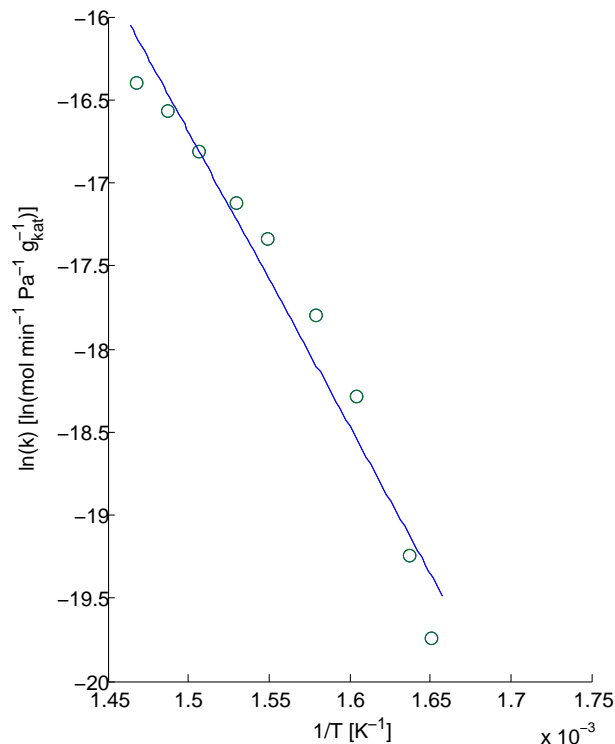
Som beskrivs i kapitel 3.4 gjordes 13 försök då omsättningen av kolmonoxid hölls låg. Detta för att experimentellt kunna ta fram en hastighetskonstant för katalysatorn. Eftersom ångflödet inte gick att reglera på ett pålitligt sätt gjordes inga experiment för att ta reda på reaktionsordningen. Istället antogs reaktionsordningen vara ett med avseende på vatten vilket är samma som använts till modelleringen. De fyra punkter där temperaturen var lägst visade negativ omsättningsgrad vilket naturligtvis inte stämmer så dessa punkter kasserades. Resultaten från de övriga försöken presenteras i tabell 9.

Tabell 9: Resultat från försök för att bestämma hastighetskonstanten k_v [mol/(min Pa g_{kat})], där T är temperaturen [°C], q är flödes hastigheten på syntesgasen [ml/min] och omsättningsgraden av CO, X_{CO} , redovisas i procent.

Försök nr.	T [°C]	q [ml/min]	X_{CO} [%]	$k_v \cdot 10^9$ [mol/(min Pa g_{kat})]
1	280	280	0,16	2,67
2	290	280	0,29	4,39
3	300	280	0,76	1,15
4	310	280	1,24	1,86
5	320	280	1,99	2,96
6	330	280	2,48	3,66
7	340	280	3,35	5,01
8	350	280	4,18	6,37
9	360	280	5,00	7,55

När hastighetskonstanterna var beräknade kunde den pre-exponentiella faktorn och aktiveringsenergin bestämmas utifrån Arrheniusekvationen, ekvation (14). Detta genom att utföra linjär regression på logaritmen av hastighetskonstanterna mot $1/T$ (33). Från regressionen som visas i figur 18 bestämdes pre-exponentiell faktor, A_B , till $1,9987 \cdot 10^4 \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ och aktiveringsenergin, E_a , till $1,4741 \cdot 10^5 \text{ J/mol}$.

$$\log(k) = \log(A_B) - \frac{1}{T} \frac{E_a}{R} \quad (33)$$



Figur 18: De gröna ringarna är logaritmen av den experimentellt uppmätta hastighetskonstanten och den blå linjen är logaritmen av den skattade hastighetskonstanten mot $1/T$. Författarens egen graf.

Aktiveringsenergin skiljer sig väsentligt från den i litteraturen ($3,9806 \cdot 10^4$ J/mol [13]). Detta skulle kunna bero på att reaktionen tar en annan reaktionsväg än den som beskrivs i kapitel 2.2. Men eftersom inga replikat gjordes och det fanns problem med utrustningen måste resultatet tolkas med försiktighet. Vad som ändå talar för att resultatet är riktigt och att det som observeras faktiskt är en annan reaktionsväg är att den uppmätta aktiveringsenergin är nästan fyra gånger större än den från litteraturen [13]. Att den uppmätta aktiveringsenergin skulle bli så mycket större på grund av slumpmässiga fel är svårt att tänka sig. Samtidigt är det svårt att se hur brister i mätutrustningen skulle ge ett systematiskt fel som ger upphov till den observerade aktiveringsenergin. Detta eftersom den linjära regressionen är utförd på logaritmen av den uppmätta hastighetskonstanten. Alltså skulle ett fel i aktiveringsenergin motsvaras av ett exponentiellt mätfel mot $1/T$. Dessutom kan masstransportsbegränsningar uteslutas eftersom detta skulle resultera i en lägre aktiveringsenergi [4]. Slutligen talar kolavlagringen för att en annan reaktionsväg spelar in. Det går inte att från de utförda experimenten veta hur denna kolavlagring har påverkat katalysatorns möjlighet

att utföra reaktionsvägen diskuterad i kapitel 2.2. Ingen statistisk analys gjordes på resultatet.

Trots osäkerheterna är den experimentellt framtagna hastighetskonstanten den bästa som finns att tillgå för katalysatorn och används därför i den teoretiska uppskalningen av WGS-reaktorn. Den uppskalade reaktorn analyseras närmare i kapitel 5.1.

5 Projektet sett ur ett helhetsperspektiv

Resultaten i detta projekt är intressanta i sig för att få större förståelse för hur reaktionen fungerar med katalysatorn, men genom att diskutera resultaten ur andra perspektiv kan de sättas i ett större sammanhang. I detta avsnitt diskuteras water-gas shift-reaktionens betydelse i processen för framställning av biometan genom termisk förgasning och beräkningar har gjorts för att kunna uppskatta hur mycket biometan som hypotetiskt skulle kunna tillverkas från gasen som tillverkas i Chalmers förgasare. Dessutom diskuteras biometans potential som fordonsbränsle i Sverige samt hur arbetet med WGS-reaktorn har gått och hur projektet kan gå vidare för att till slut kunna producera eget biobränsle till Shell Eco-Marathon.

För att nå ut med projektet till människor utanför Chalmers visades två affischer om biometan och detta projektarbete upp på Shell Eco-Marathon i Rotterdam, dessa affischer finns i appendix C. Dessutom gick deltagandet i Chalmers Teknologkonsulter ABs tävling *Bachelor's Challenge* bra. Projektet gick vidare till final och presenterades för en jury med representanter från olika företag från näringslivet.

5.1 Uppskalning via hastighetskonstanten

För att sätta WGS-reaktorn som tillverkats i projektet i ett större sammanhang görs här en teoretisk uppskalning till en reaktor som kan hantera större gasflöden. Syftet är att låta gasströmmen som produceras i förgasaren som finns på Chalmers campus Johanneberg användas för att producera en mindre mängd biometan. Detta genom att föra den producerade gasen till den uppskalade WGS-reaktorn och en teoretisk metaniseringsreaktor.

Chalmers förgasare producerar 200 kg gas per timme från träpellets [17]. Produktgasen innehåller 28 mol-% kolmonoxid, 28 mol-% vätgas, 13 mol-% metan och 17 mol-% koldioxid [17]. Resten antas vara biprodukter som avskiljs innan WGS-reaktorn. Metangasen antas vara inert i WGS-reaktorn.

För att göra en teoretisk uppskalning av den tillverkade reaktorn antas att den större reaktorn har samma uttryck för hastighetskonstanten k_v som bestämdes experimentellt i kapitel 4.3. Dessutom antas den större reaktorn vara en cylindrisk packad bäddreaktor med sfäriska katalysatorpartiklar, som tätpackats. Detta för att hålla nere storleken. Genom att göra en massbalans över den större reaktorn kan ett uttryck för reaktorlängden L tas fram enligt appendix A.5. Längden beror på reaktorradien r , som väljs till 0,25 m. Då reaktorn körs vid temperaturen 350 °C fås en reaktor som är 1,9 m lång.

Om gasströmmen från förgasaren går genom denna WGS-reaktor med omsättnings-

graden 0,5 och sedan en metaniseringsreaktor som antas ha omsättningsgraden 1,0 med avseende på kolmonoxid fås en total metanström på $F_{CH_4} = 0,2112$ mol/s från den ursprungliga strömmen från förgasaren. I dagsläget har Chalmers förgasare en drifttid på ungefär 1 000 timmar per år, vilket ger att den totala mängden producerad metan är 12,2 ton per år. Detta motsvarar årsförbrukningen av bränsle till 22 bilar som körs på biometan, med en snittbränsleförbrukning på 548,1 kg per år. Mer detaljerade beräkningar finns i appendix A.5. Den korta drifttiden beror på att förgasaren bara körs på dagtid på vardagar under vinterhalvåret. Denna tid skulle kunna ökas till 4 000 timmar per år vilket skulle ge en metanproduktion på 48,8 ton per år, och alltså ge drivmedel åt 88 bilar. En biogasbil drivs vanligen av en blandning av biometan och koldioxid. Här antas att bilar körs på enbart biometan.

Utsläppen av koldioxid har uppskattats till 499 kg per år för en biogasbil och till 1425 kg per år för en dieselbil. Att byta ut 22 respektive 88 dieselbilar till biogasbilar ger alltså minskade utsläpp av koldioxid på 20,3 ton respektive 81,5 ton per år. Det är dock viktigt att poängtera att en del av koldioxiden som bildas av metangasen i biogasbilen är en del av kretsloppet och inte bidrar till någon nettoökning av koldioxid i atmosfären. Utsläppen för en biogasbil kan då beräknas vara 195 kg per år, vilket ger minskade utsläpp med 27,1 ton för 22 bilar och 108,3 ton för 88 bilar.

De totala utsläppen av koldioxidekvivalenter från inrikes resor med personbilar var 10,7 miljoner ton år 2013 [18]. Miljövinsten om 88 bilar skulle drivas av biometan från Chalmers förgasare är alltså inte så stor ur ett nationellt perspektiv. Ett tänkbart scenario är att låta en lokal fordonsflotta drivas av Chalmers förgasare, något som faktiskt skulle ge en miljövinst på ett lokalt plan. I dagsläget utnyttjas endast en del av produktgasen från förgasaren då den förbränns för uppvärmning av Chalmers. För att kunna utnyttja gasen som fordonsbränsle krävs dock att en småskalig process för biometanproduktion byggs upp. Där ingår fler delar utöver WGS-reaktorn och metaniseringsreaktorn och det finns många utmaningar att klara av för att skapa en fungerande kedja av reaktorer och avskiljningssteg. Några av dessa diskuteras i kapitel 5.3. För största möjliga miljövinst krävs dessutom en ökad drifttid för förgasaren. Det skulle kräva bemanning under andra tider än dagtid på vardagar. Dessutom måste förgasaren även vara igång under sommarhalvåret för att kunna tillgodose ett bränslebehov året runt.

De ekonomiska aspekterna av uppbyggnaden av en småskalig biometanproduktion vid Chalmers förgasare diskuteras inte i denna rapport, då det är svårt att förutsäga vad processens delsteg skulle kosta att installera och driva. Dessutom tillkommer kostnader för driften såsom inköp av träpellets och uppvärmning. Mer realiserbart är en mycket liten process som enbart skulle användas för biometanproduktion till Chalmers EcoMarathon-team. Då skulle reaktorer som tillverkas i studentarbeten liknande detta kunna användas, och förgasarens drifttid skulle inte behöva ökas eftersom den önskade produktionsmängden är mycket liten.

5.2 Biometans potential som fordonsbränsle

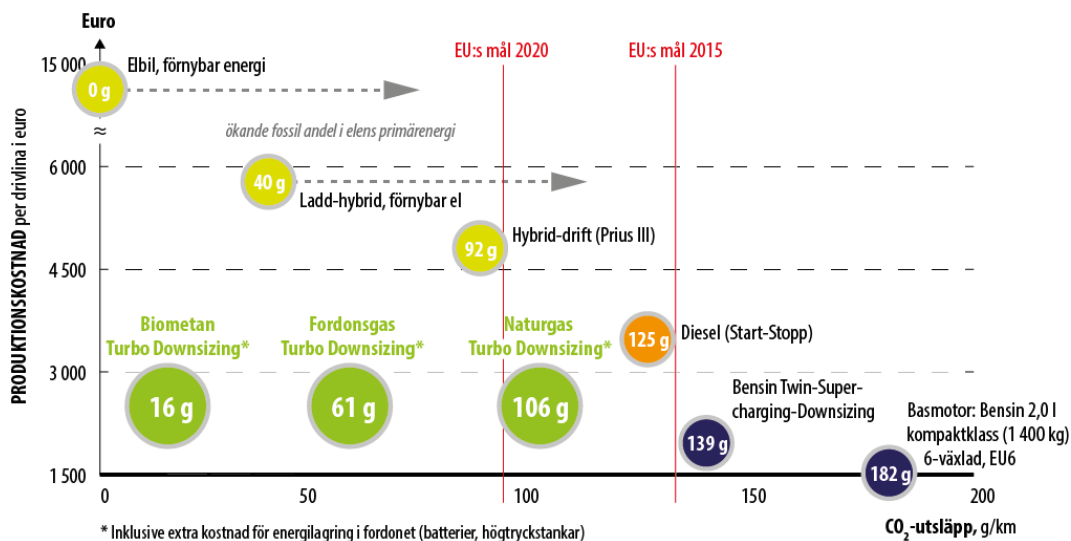
Som konstaterats i inledningen står samhället inför en stor omställning av bränsletillförsel. Fossila källor måste bytas ut mot förnybara alternativ. I biometans fall finns tekniken för att kunna producera gas, men ändå är en väldigt liten del av transportsektorn baserad på gasdrift. I det här avsnittet diskuteras en del av de utmaningar som implementeringen av biometan står inför.

För att biometan ska kunna användas i större grad som fordonsbränsle, och på så sätt ersätta fordon som drivs av fossila bränslen, krävs tankställen för biometan. Olika fordon och förare ställer olika krav på hur många tankställen som krävs och var de finns. För exempelvis lokaltrafik, som rör sig inom ett begränsat område, är det relativt enkelt att införa gasdrift då de kan tankas på samma ställe varje gång. Personbilar innebär en större utmaning, då privatpersoner ofta har ett större och mer varierat geografiskt område man vill ha möjlighet att använda sin bil på. Om fler personbilar ska bytas ut mot gasbilar krävs alltså många tankställen utspridda över ett stort område. I slutet av 2014 fanns det 155 tankställen för biogas i Sverige som kan användas av allmänheten och dessa finns främst i de södra delarna. Idag har många kommuner redan infört biogasdrift i lokaltrafik, så första steget är redan taget [19].

För att göra det praktiskt möjligt för fler privatpersoner att kunna klara sig med endast en gasbil krävs stora investeringar och utbyggnad av distributionsnät och tankstationer så att gasen blir lättillgänglig. Transport av gas sker effektivast och säkrast genom gasledningar under jord, det kräver inte mycket energi och risken för utsläpp blir väldigt liten [20]. I Sverige finns det ett förhållandevis litet sammanhängande gasnät som sträcker sig från Skåne längs västkusten upp till Stenungsund. Det finns även ett antal mindre lokala gasnät som inte är kopplade till det sammanhängande nätet. De lokala näten fungerar bra i syftet att transportera gas till närliggande lokala tankstationer eller industrier, men kan inte användas som back-up för att hålla en jämn nivå i transmissionsnätet. För att göra det möjligt att på ett energieffektivt och säkert sätt transportera gas till tankstationer på flera ställen i landet finns förslag på utbyggnad av gasnätet. Det begränsade gasnätet är alltså en begränsande faktor för implementeringen av gasdrift till fordon, samtidigt som den begränsade gasanvändningen i Sverige gör att det trycket på utbyggnad inte är så stort [20].

Att förse fordonen med gas är inte den enda utmaningen för biogasens användande. Ekonomiska faktorer är ofta något som kommer i vägen för hållbar utveckling, då det kostar att investera i ny utrustning och teknik. Vilken typ av teknik som investeras i, i det här fallet teknik av fordonsdrift, kan delvis påverkas av teknikens kostnad och lönsamhet. För att biometan som drivmedel och biometanbilen ska ha en framtid måste de därför klara av ekonomisk konkurrens. Andra alternativ är att istället investera i till exempel elbilar. Enligt SGC och CAR är dock biometanbilen ett kostnadseffektivt och utsläppssnålt fordon, se figur 19 [21]. Biometanbilen är ca en femtedel så dyr som elbilen

per drivlina, och släpper endast ut 16 g CO₂ per km mer än elbilen¹. Både elbil och biometanbil begränsas dock av tillgång på tankställen eller laddningsstationer.



Figur 19: Figuren visar produktionskostnader för olika typer av fordonsdrift, samt koldioxidutsläpp per kilometer [21]. Återgiven med tillstånd.

Det är inte bara produktionskostnaden som spelar in, utan bränslekostnaden skiljer sig också mellan olika bränsletyper. Att köra en gashybridbil (Volvo V70 Bi-Fuel) kostar 7,73 kr/mil². Att köra en elhybridbil (Mitsubishi Outlander Plug-in Hybrid) kostar ca 3,67 kr/mil om bilen laddas i hemmet (det blir betydligt dyrare att ladda vid tankstationer) [24]. Under dessa förutsättningar är elbilen därmed billigare i drift än gasbilen. Dessa uppskattade priser på fordon och drivmedel är faktorer som kan påverka individens val av bränsle.

Slutligen, eftersom biometanproduktion bygger på att det finns biomassa tillgänglig som råvara finns en begränsning i hur mycket biometan som kan produceras. Frågan är därmed om enbart biometan klarar av att täcka hela Sveriges behov av fordonsbränsle, eller om man även behöver andra bränslen för att klara av försörjningen. År 2013 producerades 1 686 GWh biometan varav 54 % användes till fordonsbränsle [25]. Trenden är att produktionen ökar. WSP har uppskattat att med bästa möjliga förutsättningar uppgår den realiserbara biometanpotentialen år 2030 som mest till 22 TWh [26]. Dessa 22 TWh skulle räcka till att driva ca 630 000 bilar, vilket motsvarar ca 14 % av Sveriges personbilar³. Det behövs alltså fler fossilfria bränslen än biometan för att kunna förse

¹Kostnaderna gäller för 2010 men de principiella skillnaderna är desamma även i dag; kostnaden för energilagring inkluderad (batterier, högtryckstankar).

²Beräknat med genomsnittligt gaspris på 17,18 kr/kg [22], och gasförbrukning på 4,5 kg/100 km [23].

³Data som använts i beräkningen: 1 Nm³ biometan motsvarar 9,67 kWh [27], 1 Nm³ motsvarar

hela svenska fordonsflottan med bränsle.

5.3 Analys inför framtida projekt

För att bistå med erfarenhet från det genomförda projektet kommer förslag kring kommande projekt att diskuteras. En utvärdering av det genomförda projektet där lärdomar och tips för kommande års arbeten kommer även att diskuteras.

Kommande projekt kan fokusera på fortsatt arbete med WGS-reaktorn, då relativt lite laborativt arbete genomfördes. Reaktorn kommer att kunna användas framöver då den håller helt tätt. Oanvända katalysatorer bör kunna återanvändas men det finns risk att de deaktiveras över tid [13]. Ett fortsättningsprojekt kan innebära att sätta ihop metaniseringsreaktorn med WGS-reaktorn och undersöka optimering av gemensamma driftsparametrar. En annan slags katalysator skulle också kunna utvecklas, för att antingen arbeta med low-temperature-gas-shift (LTS) reaktionen eller high-temperature-gas-shift (HTS) reaktionen [12]. Det finns då möjlighet att tillverka katalysatorer av annat material samt besparingar i det större perspektivet i form av energi om LTS väljs.

Från genomförandet av projektet har många lärdomar framkommit som kan användas som tips för kommande projekt. Dels kan reaktorn som byggts vara något för stor för ugnen, som var ca 40cm kortare. Därför rekommenderas en kortare reaktor för att passa aktuell utrustning som för tillfället är 59cm lång. Från resultat på laborationerna bör endast en 3 vikt-% Pd katalysator användas då den 1 vikt-% Pd katalysatorn gav mycket låga omsättningar som inte var tillräcklig. Annan problematik som upplevts kring det laborativa arbetet är vattenavskiljning samt vattentillförseln. Då analysatorn i laboratoriet inte tål vatten krävs en extra vattenavskiljare för att inte analysatorn ska gå sönder. Denna konstruerades genom en stor bågare med is vari den extra vattenavskiljaren stod för att effektivt kondensera vattnet. Vattentillförseln sker genom en ånggenerator som var mycket svår att kontrollera, eftersom relativt små mängder vatten användes pulserade den och gav olika mängd ånga vid olika tidpunkter utan återkommande trend. Under kommande projekt är det därför intressant att undersöka möjligheten av annan teknik för vattentillförsel. Annan problematik som upplevs var att flödesmätaren inte fungerade under ett antal experiment. Detta är något som också bör undersökas i god tid innan laborationer.

För att använda biomaterial som biometan behövs ett flertal andra steg till förutom de redan konstruerade reaktorerna. Då Chalmers redan har en förgasare som kan användas bör fokus ligga på divätesulfid (H_2S)- och koldioxidavskiljning. Svavel återfinns i syntesgasen ut från förgasaren, oftast i form av divätesulfid medan koldioxid skapas i WGS-reaktionen samt finns i syntesgasen. Svavelavskiljning är nödvändigt att

0,75 kg [28]. I genomsnitt körs en svensk bil 1 218 mil per år, vid årsskiftet 2011/2012 fanns 4 401 352 personbilar i Sverige [29]. Beräkningen baseras på en Volvo V70 Bi-Fuel.

genomföra för att katalysatorerna annars kan deaktiveras av svavlet, men även för att förhindra försurning av miljön [3]. I följande stycke presenteras ett antal avskiljare, dock kommer dessa inte förklaras ingående.

En CO₂-avskiljning genomförs för att öka halten metangas, biogasen uppgraderas. Det finns ett flertal olika metoder för att avskilja CO₂, därför skulle ett framtida projekt kunna innebära att göra en genomgående studie av vilken av metoderna som skulle vara mest lämplig i den småskaliga produktionen för Chalmers Eco-Marathon. De olika metoderna som kan användas är kemisk absorption, högtrycks vatten skrubbing, adsorption, membranseparation och kryogen separation [30]. I stor skala har de alla både för- och nackdelar, det är dock vissa fördelar som är speciellt viktiga att nämna från tre av metoderna. Om högtrycksvattenskrubbing används kan denna både avskilja H₂S och CO₂, dock krävs dessa avskiljningar på olika ställen i processen [30]. Utrustningen skulle möjligen kunna flyttas och testas i båda positionerna i processen för att analysera funktionaliteten. Projekt i kryogen separation har tidigare genomförts i form av examensarbete [30]. Under examensarbetet fokuserades det på att hitta lämpliga driftparametrar för den småskaliga användningen av kryogen separation. Ett alternativ till ett kommande projekt är att återanvända separationsutrustningen, om så är möjligt, och optimera driften av WGS-reaktorn, kryogena separationen och metaniseringsreaktorn tillsammans. En negativ aspekt är dock att då båda reaktorerna körs vid ca 300°C och den kryogena separationen vid betydligt lägre temperaturer, runt -100°C, kan det anses energimässigt ogynnsamt, speciellt om separationen sker mellan reaktorerna.

Processens uppställning i figur 1 visar CO₂-avskiljningssteget mellan WGS-reaktorn och metaniseringsreaktorn, dock finns det möjlighet att placera avskiljningen efter metaniseringsreaktorn. Som projekt innebär det vidare i sådana fall att analysera hur närvaron av CO₂ påverkar metaniseringsreaktionen och risk för att WGS-bakåttreaktion sker i metaniseringsreaktorn.

6 Slutsats

Water-gas shift-reaktorn med tillhörande katalysator som framställs i arbetet producerar en gasström med förhållandet 3:1 mellan vätgas och kolmonoxid, och uppfyller därmed sitt syfte. Av de två katalysatorer som tillverkas visade sig den med högre halt palladium vara att föredra, då den önskade omsättningsgraden av kolmonoxid uppnåddes vid lägre temperaturer med denna. Katalysatorn uppvisar degradering, att undersöka detta var utanför projektets avgränsningar. Detta måste undersökas ytterligare innan katalysatorn kan integreras i processen.

Ett område med lämpliga driftsparametrar för att nå önskad omsättningsgrad har fastställts med hjälp av factorial design. Området är känsligt för små förändringar av parametrarna. Framtagna reaktionskonstanter avviker kraftigt från litteratur varför även detta måste undersökas vidare.

Uppskalningsberäkningar på reaktorn visade att en mindre mängd biometan kan produceras i en småskalig process i anslutning till Chalmers förgasare. Studentproduktion av bränsle till ett fordon som deltar i Shell Eco-Marathon borde vara möjligt med de studenttillverkade reaktorerna, om fler steg utvecklas.

Slutligen resulterade analysen av biometans potential som fordonsbränsle i att enbart biometan inte kan tillgodose behovet av bränsle till transportsektorn. Tekniken finns men begränsad tillgång på bioråvara och svårigheter med distribution innebär stora utmaningar. Det behövs i framtiden flera alternativ till de fossila bränslena, där biometan kan vara ett.

Referenser

- [1] Energiläget 2013. Eskilstuna: Energimyndigheten, 2013-02. ET 2013:22.
- [2] Miljö och energidepartementet. Fossiloberoende fordonsflotta - ett steg på vägen mot nettonollutsläpp av växthusgaser, 2012. Kommittédirektiv 2012:78.
- [3] Wang X, Gorte RJ, Wagner JP. Deactivation mechanisms for pd/ceria during the water-gas-shift reaction. *Journal of Catalysis*, 2002;(212):225–230.
- [4] Roberts GW. *Chemical Reactions and Chemical Reactors*. New York: John Wiley & sons, Inc, 2009.
- [5] Seemann M. Docent, energi och miljö. Chalmers tekniska högskola, Göteborg, martin.seemann@chalmers.se.
- [6] Ferrand-Drake del Castillo G, Gustavsson A, Lindblom A, Stenberg V, Tegehall L, Winberg K. *Produktion av metangas till Chalmers Eco-marathon*. [kandidatarbete]. Göteborg: Chalmers tekniska högskola; 2013.
- [7] Dahlgren L, Jonsson S, Jörgner L, Larsson F, Möller E, Tran P. *Katalytisk framställning av biogas*. [kandidatarbete]. Göteborg: Chalmers tekniska högskola; 2014.
- [8] Rebrov EV. 13 - Advances in water-gas shift technology: modern catalysts and improved reactor concepts. Rashid Khan M. *Advances in Clean Hydrocarbon Fuel Processing*, pages 387–412. Woodhead Publishing, 2011.
- [9] Elliot RJ, Lira CT. *Introductory Chemical Engineering Thermodynamics*. New Jersey: Pearsons Education, Inc., 2012.
- [10] Thunman H. *Combustion Engineering*. Göteborg: Chalmers University of Technology, 2013.
- [11] Demirel E, Azcan N. Thermodynamic modeling of water-gas shift reaction in supercritical water. *Proceedings of the World Congress on Engineering and Computer Science 2012*, 2012;(Vol II).
- [12] Xue E, O’Keeffe M, Ross JR. Water-gas shift conversion using a feed with a low steam to carbon monoxide ratio and containing sulphur. *Catalysis Today*, 1996;(30):107–118.
- [13] Bunulesin T, Gorte RJ, Graham GW. Studies of the water-gas-shift reaction on ceria-supported pt, pd, and rh: implications for oxygen-storage properties. *Applied Catalysis B: Environmental*, 1998;(15):107–114.
- [14] Welty JR, Wicks CE, Wilson RE. and Rorrer GL. *Fundamentals of Momentum, Heat, and Mass Transfer*. New York: John Wiley & sons, Inc, 2008.

- [15] Montgomery DC. *Design and Analysis of Experiments*. New Jersey: John Wiley & sons, 2009.
- [16] Rasmuson A, Andersson B, Olsson L, Andersson R. *Mathematical Modeling in Chemical Engineering*. Cambridge: Cambridge University Press, 2014.
- [17] Larsson A, Seemann M, Neves D, Thunman H. Evaluation of Performance of Industrial-Scale Dual Fluidized Bed Gasifiers Using the Chalmers 2-4-MWth Gasifier. *Energy & Fuels*, 2013;(27);6665-6680.
- [18] Utsläpp av växthusgaser från inrikes transporter 1990-2013 [webbsida]. Stockholm: Naturvårdsverket, Hanna Brolinson; 2015-03 [hämtat 2015-05]. Tillgänglig: <http://www.naturvardsverket.se/Sa-mar-miljon/Statistik-A-0/Vaxthusgaser-utslapp-fran-inrikes-transporter/?visuallyDisabledSeries=1,2,3,4,5,6,7,8,9>.
- [19] Antal tankställen i Sverige 2014 [webbsida]. Stockholm: Energigas Sverige; 2015-02 [hämtat 2015-05]. Tillgänglig: <http://www.gasbilen.se/att-tank-a-din-gasbil/kg>.
- [20] Gas i ledning [webbsida]. Stockholm: Energigas Sverige; 2014-12 [hämtat 2015-05]. Tillgänglig: <http://www.biogasportalen.se/FranRavaraTillAnvandning/Distribution/Gasiledning>.
- [21] Svensson M, Rissler J. . Gasdrift av fordon, 2014.
- [22] Energiinnehåll [webbsida]. Stockholm: Energigas sverige; 2015-04 [hämtat 2015-05]. Tillgänglig: <http://www.gasbilen.se/Att-tank-a-din-gasbil/Aktuella-priser>.
- [23] Miljöbilar [webbsida]. Sverige: Volvo Car Corporation; 2014 [hämtat 2015-05]. Tillgänglig: <http://www.volvocars.com/se/bilar/miljobilar>.
- [24] 27kr per mil [webbsida] Nu blir det dyrt att köra på el. Stockholm: Teknikens Värld [hämtat 2015-05]. Tillgänglig: <http://teknikensvarld.se/nu-blir-det-dyrt-att-kora-pa-el-27-kronor-per-mil-174069/>.
- [25] Produktion och användning av biogas och rötresten år 2013. Eskilstuna: Energimyndigheten; 2014.
- [26] Realiserbar biogaspotential i Sverige år 2030 genom rötning och förgasning. Stockholm. WSP, 2013.
- [27] Aktuella priser [webbsida]. Stockholm: Energigas Sverige; 2014-08 [hämtat 2015-05]. Tillgänglig: <http://www.biogasportalen.se/FranRavaraTillAnvandning/VadArBiogas/Energiinnehall>.

- [28] Ny enhet för fordonsgas [webbsida]. Stockholm: Energigas Sverige; 2014-02 [hämtat 2015-05]. Tillgänglig: <http://www.gasbilen.se/att-tankadindin-gasbil/kg>.
- [29] Statistisk årsbok 2013, Transporter och kommunikationer. Statistiska centralbyrån, 2013.
- [30] Westman J Jonsson S. *Cryogenic biogas upgrading using plate heat exchangers*. [examensarbete]. Göteborg: Chalmers tekniska högskola; 2011.
- [31] Forzatti P Tronconi E. Adequacy of lumped parameter models for scr reactors with monolith structure. *AIChE Journal*, 38(2):201–210, 1992.
- [32] Volvo V70 Bi-Fuel [webbsida]. Stockholm: Energigas Sverige; 2015-03 [hämtat 2015-05]. Tillgänglig: <http://gasbilen.se/Att-valja-ratt-bil/Personbilar/VolvoV70BiFuel>.

A Teoretiska härledningar för modellering

A.1 Kemisk jämvikt

För att konstruera WGS-reaktionens jämviktskurva skrivs jämviktskonstanten som en funktion av omsättningsgraden av kolmonoxid på följande vis: Partialtryck kan relateras till utflöden enligt

$$P_i = \frac{F_i}{F_{tot}} P_{tot} \quad (34)$$

där P_i är partialtrycket och F_i är utflödet av respektive gas. Detta ger följande uttryck:

$$K = \frac{P_{H_2} P_{CO_2}}{P_{CO} P_{H_2O}} = \frac{F_{H_2} F_{CO_2}}{F_{CO} F_{H_2O}} \quad (35)$$

Utflöden kan uttryckas i termer av de kända inflödena och omsättningsgraden av kolmonoxid. Med hjälp av tabell 10 som visar in- och utflöden av respektive gas kan jämviktskonstanten beräknas för varje värde på omsättningsgraden.

Tabell 10: Flödestabell för WGS-reaktionen.

Inflöde	Reagerat	Utflöde
F_{CO}^0	$-X_{CO} F_{CO}^0$	$F_{CO}^0(1 - X_{CO})$
$F_{H_2O}^0$	$-X_{CO} F_{CO}^0$	$F_{H_2O}^0 - X_{CO} F_{CO}^0$
$F_{H_2}^0$	$+X_{CO} F_{CO}^0$	$F_{H_2}^0 + X_{CO} F_{CO}^0$
$F_{CO_2}^0$	$+X_{CO} F_{CO}^0$	$F_{CO_2}^0 + X_{CO} F_{CO}^0$

A.2 Adiabatisk arbetslinje

Fullständig adiabatisk energibalans för en tubreaktor [4]:

$$\sum_i F_i^0 \int_{T_{ref}}^{T_{in}} C_{p_i} dT - \sum_i F_i \int_{T_{ref}}^T C_{p_i} dT + R(-\Delta H_R) = 0 \quad (36)$$

där F_i^0 är inflödet och C_{p_i} är värmekapaciteten för respektive gas. T_{ref} är en konstant referenstemperatur, $R = X_{CO} F_{CO}^0$ är reagerat material och ΔH_R är reaktionsentalpin. Värmekapaciteterna och reaktionsentalpin antas konstanta vid en referenstemperatur på 298.25K. Balansen kan då förenklas till:

$$(T_{in} - T_{ref}) \sum_i F_i^0 C_{p_i} - (T - T_{ref}) \sum_i F_i C_{p_i} + X_{CO} F_{CO}^0 (-\Delta H_R(T_{ref})) = 0 \quad (37)$$

Nu kan temperaturen lösas ut som en funktion av omsättningsgraden:

$$T = \frac{(T_{in} - T_{ref}) \sum_i F_i^0 C_{p_i} + X_{CO} F_{CO}^0 \Delta H_R(T_{ref})}{\sum_i F_i C_{p_i}} + T_{ref} \quad (38)$$

För att beräkna utflödena F_i används samma flödestabell som för jämviktskurvan, tabell 10. För att beräkna utflödena F_i används samma flödestabell som för jämviktskurvan, tabell 10. Värden på värmekapaciteter och reaktionsentalpi hämtas i litteraturen [10].

A.3 Masstransportsuttryck med yttre masstransport

Genom att ställa upp en massbalans över reaktorn samt anta steady state erhålls uttrycket:

$$F_{H_2O} - (F_{H_2O} + dF_{H_2O}) - N_{H_2O}(2\pi r)dz = 0 \quad (39)$$

Där F_{H_2O} kan uttryckas i termer av F_{0,H_2O} enligt $F_{H_2O} = F_{0,H_2O}(1 - X_{H_2O})$. N_{H_2O} beskriver fluxet av H_2O i gasfas vilket kan uttryckas enligt [4]:

$$N_{H_2O} = k_{g,H_2O}(C_{H_2O,b} - C_{H_2O,s}) \quad (40)$$

Där k_{g,H_2O} är en masstransportskoefficient för då drivkraften är en skillnad i koncentration. $C_{H_2O,b}$ står för koncentrationen av H_2O i bulken samt $C_{H_2O,s}$ för koncentrationen i filmen. Koncentrationen kan uttryckas som i ekvation 41.

$$C_{H_2O,b} = \frac{p_{H_2O,b}}{RT} = \frac{F_{H_2O,0}(1 - X_{H_2O})P}{F_{tot}RT} \quad (41)$$

Då koncentrationen i filmen är okänd uttrycks den med hjälp av att $N_{H_2O} = -r_{H_2O}$ [4]. Detta leder till att $C_{H_2O,s}$ kan uttryckas enligt följande uttryck:

$$C_{H_2O,s} = \frac{k_{g,H_2O}}{k_v + k_{g,H_2O}} \frac{F_{H_2O,0}(1 - X_{H_2O})P}{RT} \quad (42)$$

F_{tot} kan uttryckas enligt:

$$F_{tot} = \frac{Pq}{RT} \quad (43)$$

För att göra X_{H_2O} beroende av flödeshastigheten, som följande:

$q=1 \frac{dm^3}{min} \Rightarrow 0,001 \frac{m^3}{min} \Rightarrow 1,66666 \cdot 10^{-5} \frac{m^3}{s} \Rightarrow 2,7 \cdot 10^{-7} \frac{m^3}{s}$ per monolit (beräknat enligt 61 stycken tuber i monoliten).

Genom integration mellan 0 till X_{H_2O} samt från 0 till $z=4\text{cm}$ (0,04m), längden på monoliten, leder detta till det slutliga uttrycket:

$$\frac{F_{tot}RT}{P(1 - \frac{k_{g,H_2O}}{k_{g,H_2O}+k_v})} \ln(1 - X_{H_2O}) = 2\pi r k_{g,H_2O} z \quad (44)$$

Detta kan skrivas om till $X_{H_2O} = f(q)$ och därmed undersöka vid vilken flödes hastighet som omsättningsgraden optimeras. Detta uttrycks enligt ekvation 45

$$X_{H_2O} = 1 - e^{-\left(\frac{2\pi r k_{g,H_2O} z}{F_{tot}RT}\right) P \left(1 - \frac{k_{g,H_2O}}{k_{g,H_2O}+k_v}\right)} \quad (45)$$

I litteraturen definieras Sherwoodtalet som

$$Sh = \frac{k_{g,H_2O} D_h}{D_{H_2O}} \quad (46)$$

där k_{g,H_2O} är den sökta masstransportskoefficienten för vatten, D_h är monolitkanalens hydrauliska diameter och D_{H_2O} är diffusiviteten för H_2O i gasblandningen [31]. Om D_{H_2O} approximeras med ett medelvärde mellan den binära diffusionskoefficienten för vatten i kolmonoxid samt detsamma för vatten i vätgas, $D_{H_2O,m}$, kan denna tas fram från Lennard-Jones konstanter enligt

$$D_{H_2O,x}^* = \frac{0.001858 T^{3/2} \left[\frac{1}{M_{H_2O}} + \frac{1}{M_x} \right]^{1/2}}{P \sigma_{H_2O,x}^2 \Omega_D} \quad (47)$$

Där stjärnan indikerar att det inte är SI-enheter, enheten för $D_{H_2O,m}^*$ är cm^2/s [14]. Vari T är temperaturen i Kelvin, M_{H_2O} och M_{N_2} är molekylmassorna av H_2O , CO och H_2 , P är rådande tryck (1 atm), $\sigma_{H_2O,x}$ är kollisionsdiametern i Å och Ω_D är kollisionsintegralen. Genom korrigerig av enhet och insättning av beräknade värden kan följande beräknas genom ekvation 48

$$k_{g,H_2O} = \frac{Sh D_{H_2O,N_2}^* \cdot 10^{-4}}{D_h} \quad (48)$$

Med $Sh = 2.94$ [], $D_h = 0.001$ [m], $T = 573$ [K], $D_{H_2O} = 1.8506 \cdot 10^{-4}$ [m^2/s], vilket ger $k_{g,H_2O} = 0.5441$ [m/s].

A.4 Värmetransport

Här i redovisas beräkningarna som gjordes för uppvärmning av fluid i tubreaktor, section 2.4. För kontrollvolymen görs en värmebalans:

$$\text{Ack. Värme} = \text{Värme In} - \text{Värme Ut} + \text{Tillförd Värme}$$

Systemet antas var i steady state och den ackumulerade värmen kan då sättas till noll. Värmen in i tuben är:

$$In = \dot{m} \cdot C_p \cdot \Delta T_{in} \quad (49)$$

Värmen ut ur förvärmningen och in i monoliten är:

$$Ut = \dot{m} \cdot C_p \cdot \Delta T_{ut} \quad (50)$$

Massflödet är ej känt och skrivs om till volymflöde:

$$\dot{m} = \rho \cdot q \quad (51)$$

Eftersom kontrollvolymen ligger innan monoliten och ett antagande har gjorts som säger att ingen reaktion sker kommer sammansättningen in i tuben vara samma som sammansättningen in i monoliten (ut ur kontrollvolymen). Den tillförda värmen beror på värmekonvektionen från tubens vägg till fluiden. Värmekonvektion är hur en fluid vidare överför värme i kontrollvolymen.

$$dq = h \cdot \Delta T dA \quad (52)$$

Den tillförda värmen till gasblandningen kommer bero på hur bra värme överförs, konvektionstalet h [W/(m²· k)], hos fluiden, hur stor arean är, mantelarean på tubväggen, där värmen tillförs A [m²] och temperaturskillnaden mellan fluiden och tubens vägg ΔT [K]. Mantelarean för en tub är:

$$A = 2\pi r z = \pi z d \quad (53)$$

Temperaturen i centrum av tuben kommer bero på längden och kommer öka längs med riktningen på flödet.

$$dq = h \cdot (T_{ugn} - T) \cdot d \cdot \pi \cdot \Delta z \quad (54)$$

Där T är temperaturen i centrum av röret vid längden z .

Dessa uttryck sätts in i värmebalansen.

$$0 = \rho \cdot q C_p \Delta T|_z - \rho \cdot q C_p \Delta T|_{\Delta z+z} + h(T_{ugn} - T) d \pi \Delta z \quad (55)$$

Genom att dividera med Δz och låta $\Delta z \rightarrow 0$ kan uttrycket skrivas som:

$$-\rho \cdot q \cdot C_p \cdot dT = h \cdot (T_{ugn} - T) \cdot d \cdot \pi \cdot dz \rightarrow \int_{T_{in}}^T \frac{\rho \cdot q \cdot C_p \cdot dT}{h \cdot (T_{ugn} - T)} = \cdot d \cdot \pi \int_0^z dz \quad (56)$$

T_{in} är temperaturen in i tuben och kontrollvolymen. Genom att anta att densiteten ρ [kg/m³], konvektionstalet h och värmekoefficienten C_p [J/(mol· K)] är konstanta och inte bero på den värmeökning som sker kan ekvation 56 med förenkling och utbrytning av temperaturen T skrivas som:

$$T(z) = T_{ugn} - (T_{ugn} - T_{in}) e^{-\frac{h \cdot d \cdot \pi \cdot z}{\rho \cdot q \cdot C_p}} \quad (57)$$

När temperaturen i slutet av kontrollvolymen räknas ut delas den in i fyra mindre delar. I dessa mindre tubdelar antas densiteten ρ , konvektionstalet h och värmekoefficienten C_p vara konstanta och inte bero på den värmeökning som sker. Temperaturen innan monoliten T_4 beror alltså på längden och arean på tuben innan monoliten, temperaturen på ugnen och sammansättningen på flödet in. Temperaturen innan monoliten T_4 kommer alltså bero på temperaturen ut ur delatub tre.

För att bestämma h beräknas Nusselts tal Nu som är bestämt som:

$$Nu = \frac{hL}{k} \quad (58)$$

Då flödet är laminärt kan Sieder Tate korrelation användas [14]:

$$Nu_D = 1.86 \left(Pe \frac{D}{L} \right)^{1/3} \left(\frac{\mu_b}{\mu_w} \right)^{0.14} \quad (59)$$

Där μ_b är viskositeten för fluiden vid bulktemperaturen [Pa · s], μ_w är viskositeten för fluiden vid väggen [Pa · s], L är längden på väggen [m] och D är diametern på tuben [m]. Eftersom dessa är upphöjt till 0,14 kan det uttrycket antas bli ett och ekvation (59) blir då:

$$Nu_D = 1.86 \left(Pe \frac{D}{L} \right)^{1/3} \quad (60)$$

Peclets tal (Pe) är produkten av Reynolds tal och Prandtls tal:

$$Pe = Re \cdot Pr = \frac{d \cdot v \cdot \rho \cdot C_p \cdot \mu}{\mu \cdot k} = \frac{d \cdot C_p \cdot v \cdot \rho}{k} \quad (61)$$

Fluidens termiska konduktivitet k , fluidens värmekapaciten C_p och densiteten ρ dessa beror på sammansättningen på strömmen in i kontrollvolymen[14].

A.5 Uppskalning av WGS-reaktor

Här redovisas beräkningarna som genomförts för att nå ett uttryck för beräkning av den uppskalade reaktorns längd. Först görs en massbalans över den större reaktorn:

$$F_{H_2O,z} - (F_{H_2O,z} + dF_{H_2O,z}) + r_{H_2O} S_v A_c dz = 0 \quad (62)$$

där $S_v = \frac{6(1-\varepsilon_b)}{d_p}$ är katalysatorarea per bäddvolym [m^2/m^3] med andelen fylld volym ε_b och partikeldiametern d_p [m], och A_c är reaktorns tvärsnittsarea [m^2]. ε_b väljs till 0,4, och partikeldiametern väljs till 5×10^{-3} m. Reaktionshastigheten r_{H_2O} är lika med N_{H_2O} som är fluxet av H_2O i gasfas, och kan uttryckas enligt ekvationerna (40), (41) och (42). Masstransportkoefficienten k_{g,H_2O} beräknas med följande korrelation:

$$k_{g,H_2O} = \frac{Sh D_{H_2O,m}}{d_p} \quad (63)$$

Den binära diffusivitetskonstanten $D_{H_2O,m} = 1,8506 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$ approximeras som tidigare med ett medelvärde, och Sherwoodtalet Sh bestäms med [4]:

$$Sh = j_D Re Sc^{1/3} \quad (64)$$

där j -faktorn för masstransport j_D , Reynolds tal Re och Schmidts tal Sc uttrycks enligt [14]

$$j_D = 1.17 Re^{-0.415} \quad Re = \frac{d_p v}{\nu} \quad Sc = \frac{\nu}{D_{H_2O}} \quad (65)$$

där $v = \frac{q_{tot}}{A_c}$ är flödes hastighet [m/s], $\nu = 5,6286 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ är gasens kinematiska viskositet och D_{H_2O} är diffusiviteten för vatten som approximeras med den binära diffusivitetskonstanten $D_{H_2O,m}$. Genom att ersätta $dF_{H_2O,z}$ med $-F_{H_2O,0} dX_{H_2O}$ kan massbalansen skrivas om:

$$F_{H_2O,0} dX_{H_2O} = k_{g,H_2O} \left(\frac{F_{H_2O}^0}{F_{tot}} (1 - X_{H_2O}) \frac{P}{RT} - \frac{F_{H_2O}^0}{F_{tot}} (1 - X_{H_2O}) \frac{P}{RT} \frac{k_{g,H_2O}}{k_v + k_{g,H_2O}} \right) S_v A_c dz \quad (66)$$

och genom att integrera över omsättningsgraden X_{H_2O} och längs reaktorn i z -led kan reaktorlängden L beräknas:

$$L = \frac{A}{B} \quad (67)$$

där

$$A = -F_{H_2O,0} (1 - X_{H_2O}) \quad B = k_{g,H_2O} \frac{F_{H_2O}^0}{F_{tot}} \frac{P}{RT} \left(1 - \frac{k_{g,H_2O}}{k_v + k_{g,H_2O}} \right) S_v A_c \quad (68)$$

Eftersom inflödet innehåller fyra gånger så mycket vatten som kolmonoxid är $X_{H_2O} = 0,25 \times 0,5 = 0,125$ för att ge det önskade 3:1-förhållandet, och det är omsättningsgraden för vatten som avses i ovanstående ekvationer.

Gasflödet från förgasaren har en molmassa på ungefär 71 g/mol, så $F_{förgasare} = \frac{200 \times 10^3}{71} \frac{1}{3600} = 0,7825 \text{ mol/s}$. Detta ger följande flöden till WGS-reaktorn:

$$\begin{aligned} F_{CO}^0 &= 0,2191 \text{ mol/s} \\ F_{H_2}^0 &= 0,2191 \text{ mol/s} \\ F_{H_2O}^0 &= 0,8764 \text{ mol/s} \\ F_{CH_4}^0 &= 0,1017 \text{ mol/s} \\ F_{CO_2}^0 &= 0,1330 \text{ mol/s} \end{aligned}$$

Vattenången tillsätts till strömmen innan WGS-reaktorn och antas ha förhållandet 4:1 till kolmonoxidströmmen. Metanströmmen leds förbi reaktorerna och blandas med produktströmmen. Med omsättningsgraderna $X_{CO} = 0,5$ och $X_{CO}^{met} = 1$ för WGS-reaktorn respektive metaniseringsreaktorn fås ett totalt metanflöde på $F_{CH_4}^1 = 0,2112 \text{ mol/s}$. Detta har beräknats med hjälp av flödena i tabellerna 11 och 12.

Tabell 11: Flödestabell för WGS-reaktionen.

Inflöde	Reagerat	Utflöde
F_{CO}^0	$-X_{CO}F_{CO}^0$	$F_{CO}^1 = F_{CO}^0(1 - X_{CO})$
$F_{H_2O}^0$	$-X_{CO}F_{CO}^0$	$F_{H_2O}^1 = F_{H_2O}^0 - X_{CO}F_{CO}^0$
$F_{H_2}^0$	$+X_{CO}F_{CO}^0$	$F_{H_2}^1 = F_{H_2}^0 + X_{CO}F_{CO}^0$
$F_{CO_2}^0$	$+X_{CO}F_{CO}^0$	$F_{CO_2}^1 = F_{CO_2}^0 + X_{CO}F_{CO}^0$

Tabell 12: Flödestabell för metaniseringsreaktionen.

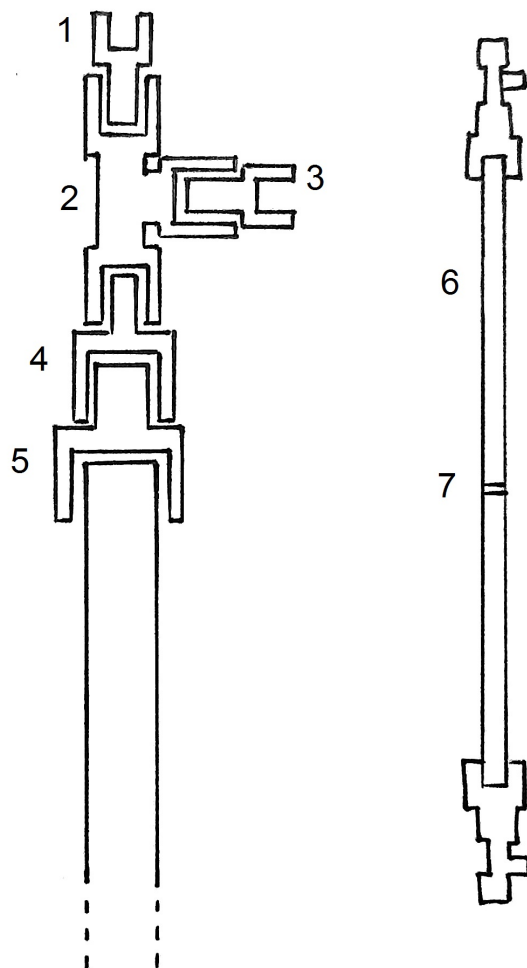
Inflöde	Reagerat	Utflöde
F_{CO}^1	$-X_{CO}^{met}F_{CO}^1$	$F_{CO}^1(1 - X_{CO}^{met})$
$F_{H_2O}^1$	$+X_{CO}^{met}F_{CO}^1$	$F_{H_2O}^1 + X_{CO}^{met}F_{CO}^1$
$F_{H_2}^1$	$-\frac{1}{3}X_{CO}^{met}F_{CO}^1$	$F_{H_2}^1 - \frac{1}{3}X_{CO}^{met}F_{CO}^1$
$F_{CH_4}^1$	$+X_{CO}^{met}F_{CO}^1$	$F_{CH_4}^1 + X_{CO}^{met}F_{CO}^1$

Med molmassan för metan $M_{CH_4} = 16,05$ g/mol och $t_{drift} = 1000$ h/år för förgasaren fås totalt $\dot{m}_{CH_4} = M_{CH_4}F_{CH_4}t_{drift} \times 3600 = 12202$ kg/år = 12,2 ton metan per år. En personbil körs i snitt 12180 km per år [29]. För att beräkna den årliga gasförbrukningen används modellen Volvo V70 T5 Bi-Fuel Classic Automat som exempel. Det är en hybridbil som kan köras på både biogas och bensin. Om biogas använd som bränsle är förbrukningen 0.45 kg per mil [32]. Detta ger en årlig gasförbrukning på $\frac{0,45}{10} \times 12180 = 548,1$ kg per år, och alltså kan 12 202 kg metan försörja $\frac{12202}{548,1} = 22$ bilar under ett år.

Biogasbilen ovan jämförs med modellen Volvo V70 D4 Classic Automat, som drivs av diesel. Den släpper ut 117 g koldioxid per km, mer än dubbelt så mycket som Volvo V70 T5 Bi-Fuel som släpper ut 41 g per kilometer [23]. Detta ger de årliga utsläppen 1425 kg för dieselbilen och 499 kg för hybridbilen, som antas köra på enbart biogas. EN del av koldioxiden kan ses som en del av kretsloppet och räknas inte som utsläpp, hybridbilen släpper då endast ut 16 g per kilometer och totalt 194 kg per år.

B Bilder

B.1 Reaktorskiss



Figur 20: Skiss av reaktorn och kopplingspaketet. Kopplingspaketet är likadant i båda ändar. Författarens egen bild.

- 1: Swagelok-koppling, 3-6 mm.
- 2: Swagelok-koppling, 3×6 mm.
- 3: Swagelok-koppling, 3-6 mm.
- 4: Swagelok-koppling, 12-6 mm.
- 5: Swagelok-koppling, 18-12 mm.
- 6: Stålrör, längd 100 cm, ytterdiameter 21 mm, innerdiameter 14 mm. Svarvat i ändarna
- 7: Svetstråd, stopp för monolit

B.2 Foton på reaktorn



Figur 21: Monterad reaktor. Författarens egen bild.



Figur 22: Reaktorn inmonterad i ugnen. Författarens egen bild.

C Affischer som presenterats vid Shell Eco-Marathon

Biogas As a Future Fuel

Isabell Jobson, Anna Mårtensson, Johanna Beiron
Hilda Sandström, Elin Olsson and Krister Ekström
B.Sc. Thesis carried out at
Departments of Applied Mechanics, Energy and Environment
Chemistry and Chemical Engineering at Chalmers University of Technology, Sweden

Fossil Free Transport in Sweden by 2030

- Today it is generally accepted that one of the biggest dilemmas of our time is the global warming. Combustion of fuels result in emissions of carbon dioxide (CO₂) which lead to an enhanced greenhouse effect.
- In order to reduce greenhouse gas emissions Sweden has set a goal of becoming free from fossil transportation fuels by 2030 [1]. To reach the goal new fuels have to be developed and integrated into the transport sector.

Methane From Green Raw Material

- Biomethane is just one of several new renewable fuels and can be produced from wood sources, food waste and other biological waste.
- Sweden's lumber resource has grown over the last 80 years. This is perfect if you want to produce biomethane[3].

Biogas Production

- Biomethane gas can be produced in different ways, one way is gasification. One possible raw material in gasification is branches and pieces of wood, this material will turn into a gas with mostly carbon monoxide and hydrogen.



Some of the steps in the process for biogas production through gasification.

- The carbon monoxide and hydrogen stream then goes into a so called water gas shift reactor and then in to the final methanation reactor. The methanation reactor creates the product gas (methane gas) [2].

Challenges

Biomethane gas is one of the future fuels, but there is some challenges to overcome:

- The biomethane gas has to be supplied to the gas stations. Preferably by the gas network but some countries don't have a functioning network and have to deliver the gas in vehicles. Also, more green gas stations have to be built to satisfy the need.
- People have to be informed about the benefits of biomethane gas.

There are several other possible uses for methane gas apart from fueling cars.

- Fuel in other vehicles, for example local buses
- Heating
- Power generation

CHALMERS UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

- Chalmers has a gasifier that provides the entire campus with heat. In cooperation with local energy supplier Göteborg Energi, research and development of the gasification process is in continuous progress.
- A vision is that in the future students will be able to produce methane gas from the gasifier on campus, gas that can be used to power a car like the Shell Eco Marathon car.
- Every year since 2013 there has been a bachelor's thesis project focused on fulfilling this vision. This year the project has developed a so called Water Gas Shift reactor.

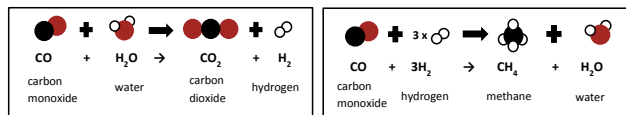
References

[1] Miljö och energidepartementet. Fossiloberoende fordonsflotta - ett steg på vägen mot nettonollutsläpp av växthusgas, 2012. Kommittédirektiv 2012:78.
[2] Braccio, C., Malina, A. Synthetic natural gas sng production from biomass gasification - thermodynamics and processing aspects. *Fuel*, (139):425-429, 2015.
[3] Skogsindustrierna. Det svenska virkesförädlings utveckling. http://www.skogsindustrierna.org/bransch/branschfakta/branschstatistik/branschstatistik/sveriges-skogar/det-svenska-virkesforradets-utveckling_year=2015_type=WebPage.
Template created by: Lena Botoeva [botoeva@inf.unibz.it], June 2012 Taken from: <http://www.inf.unibz.it/~ebotoeva/fancytikzposter.html>

The Water Gas Shift Reactor

Isabell Jobson, Anna Mårtensson, Johanna Beiron
 Hilda Sandström, Elin Olsson and Krister Ekström
 B.Sc. Thesis carried out at
 Department of Applied Mechanics, Energy and Environment
 Chemistry and Chemical Engineering at Chalmers University of Technology, Sweden

The Water Gas Shift Reaction



The Water gas shift reaction to the left and the methanation reaction to the right.

- One of the steps in the biogas process through gasification is the water gas shift reactor which is the focus in this bachelor's thesis.
- In the water gas shift reaction water and carbon monoxide is converted to hydrogen and carbon dioxide. The reaction is in the gaseous phase and it is visualized to the left in the figure above.
- The synthesis gas that is produced by gasification of biomass contains equal amounts of hydrogen and carbon monoxide. However, the methanation reaction consumes 3 hydrogen molecules for every carbon monoxide molecule. Therefore, more hydrogen is needed in order to fully make use of the carbon monoxide. The water gas shift reactor solves this problem by using some of the carbon monoxide to produce hydrogen [1].

A Reactor Constructed By Students

- The reactor that has been constructed for this project is shown in the picture to the left. It is in lab scale and the length is 1 m and the diameter is 18 mm. The material used is stainless steel. Since toxic gases are reacting in the tube, air tight fittings were used to seal the ends of the tube.
- In order to speed up the reaction and be able to lower the operating temperature, a palladium and ceria catalyst was synthesized and used during reactor tests.
- To find the most effective and economic conditions to run the reactor several tests, with different temperatures and flowrates, were conducted.



The reactor

Future Projects

- Separation of the gas from sulfur from the biological raw material.
- Separating the carbon dioxide between the water gas shift reactor and the methanation.
- Put together all the pieces that have been created, to get the whole process.

Results and Conclusions

The project was successful and two of the main goals was reached:

- The catalyst works for the water gas shift reaction.
- The desired ratio, 3:1 of hydrogen to carbon monoxide, was reached at a reasonable temperature.

References

[1] Braccio, G., Molino, A. Synthetic natural gas sng production from biomass gasification - thermodynamics and processing aspects. *Fuel*, (139):425-429, 2015.

Template created by: Lena Botoeva [botoeva@inf.lunibz.it], June 2012 Taken from: <http://www.inf.lunibz.it/~ebotoeva/fancytikposter.html>

CHALMERS UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

SE-412 69 Gothenburg, Sweden

Phone: +46 - (0)31 772 10 00

Web: www.chalmers.se