CHALMERS



Produktion av metangas till Chalmers Eco-marathon

Gustav Ferrand-Drake del Castillo
Andreas Gustavsson
Alexander Lindblom
Viktor Stenberg
Linda Tegehall
Kajsa Winberg

Institutionerna Energi och Miljö, Kemi- och bioteknik, Tillämpad mekanik
Chalmers Tekniska Högskola
Göteborg, Sverige 2013
ENMX02-13-04

Förord

Kandidatarbetet Produktion av Biobränsle till Chalmers Eco-marathon är utfört på institutionen för Energi och Miljö i samarbete med instutitionerna för Kemi- och bioteknik och Tillämpad mekanik.

Först och främst vill gruppen framföra ett tack för visat engagemang och outsinlig entusiasm till handledarna Jonas Sjöblom, Martin Seemann och Georg Schwebel. Stor tacksamhet riktas även till de ansvariga i verkstaden i Maskinhuset på Chalmers: Reine Nohlborg och Jan Bragée. Sättet ni bemötte våra förslag och idéer på lämpliga metoder för konstruktion av reaktorn framhåller gruppen som väldigt viktigt för projektets slutresultat. Tack till Hanna Härelind och Marika Männikkö för det laborationsstöd vi fick vid framställning av katalysatorn samt efterföljande BET-analys. Tack till Anna-Lena Fredriksson, Claes Ohlsson och Andreas Eriksson på Fackspråk för mycket givande diskussioner om rapportskrivande. Louise Olsson ska även ha ett tack för att ha tagit sig tid att diskutera möjligheten att approximera tidskonstanter för systemet. Vi är tacksamma för Derek Creasers bidrag till diskussionen kring kopplade jämvikter. Tacksamhet riktas även till Olle Högblom för rådgivning angående den värmetransport som uppstår i och med kvävgasflödet i utrymmet mellan två tuber. Tack till Sven Andersson som presenterade projektet genom våra planscher på Chalmers energikonferens och på Shell Eco-marathon.

Sammanfattning

Detta kandidatarbete behandlar tillverkning av tubreaktor och katalysator för att producera metan från syntesgas i laboratorieskala. Den tillverkade nickel-alumina katalysatorns prestanda utvärderades för att undersöka möjligheterna att producera metan i tillräcklig mängd för att driva ett fordon. Det finns en förhoppning att på Chalmers producera ett eget fordonsbränsle till studenternas bidrag till Shell Eco-marathon, en tävling för bränslesnåla fordon. Testerna av reaktorn används för att öka förståelsen för metaniseringsreaktionen samt att bidra till att förverkliga visionen med kommande kandidatarbeten.

Projektet innefattade flera parallella delsteg. Reaktorframställning innefattade dimensionering, design och tillverkning av en reaktor. Framställning av katalysator innebar laborativt arbete för att ta fram katalysator med lämplig sammansättning och därefter belägga material som kunde placeras i reaktorn för att katalysera reaktionen.

Framställningen av katalysatorn resulterade i en nickel-alumina katalysator bestående av 40 vikt-% nickel som med en specifik ytarea på cirka $150\,\mathrm{m}^2/\mathrm{g}$ utgjorde beläggning på en monolit av keramiskt material som placerades i reaktorn. Tillverkad reaktor bestod av två rostfria stålrör som satts ihop genom svetsning och var gängade med gastäta kopplingar. Upprepade tester genomfördes enligt framtagen försöksmatris där temperatur, volymsflöde och utspädning varierades vilket resulterade i ett maximalt utbyte av 80.2% metan. Detta är jämförbart med det resultat som ett forskarlag i Sydkorea uppnått med liknande katalysator. I nuvarande skala med $0.16\,\mathrm{g}$ nickel skulle det ta lite mer än tre dagar att producera energiinnehållet motsvarande en liter bensin.

Vid tester observerades nedsättning av katalysatorns funktion på grund av bildade kolavlagringar. En viss del av kolavlagringarna kunde tas bort genom oxidering vid hög temperatur. Det förekom inga större skillnader mellan de katalysatorprov som användes vilket tyder på tillförlitlig produktion för denna typ av katalysator.

Arbetet har redovisats på två planscher som ställts ut vid Chalmers Energikonferens och tävlingen Shell Eco-marathon i Rotterdam i maj 2013.

Abstract

This bachelor thesis concerns the production of a reactor and the synthesis of a catalyst, in order to produce methane from syngas on a laboratory scale. The perfomance of the catalyst was analyzed to investigate the possibility of producing enough methane to run a vehicle.The expectation is that Chalmers will produce it's own fuel for Shell Eco-marathon, which is a contest for vehicles with a low fuel consumption. The tests conducted on the reactor aimed to increase the understanding of the methanation reaction and to help future bachelor projects to finally reach the goal of producing methane for the contest.

The project contained several parallell steps. The making of the reactor involved planning steps such as sketches of the design and dimensions. Finally, it was built in a workshop. The synthesis of the catalyst was based on several laboratory steps resulting in a catalyst with the desired properties for methane production. The produced catalyst forms a coating on a monolith which is a ceramic material inserted into the reactor tube.

The produced nickel-alumina catalyst consists of 40 mass percent of nickel with a specific surface area of 150 m^2/g. The reactor consists of two welded stainless steel tubes with gas tight connections. Multiple experiments were conducted by following a factorial design matrix where temperature, volumetric flow and dilution were varied in order to investigate the effects of these parameters on the yield of methane. The experiments resulted in a maximum methane yield of 80.2 %. The results are in analogy with those of a research team in South Korea. With the current scale of the reactor, it would take a little more than three days to produce the amount of methane corresponding to the amount of energy in one litre of petrol with 0.16 grams of nickel.

During the tests a reduction of the catalysts' perfomance was observed due to Carbon deposition. The Carbon deposition could partially be removed by oxidizing at a high temperature. No major differences were noticed between the different catalysts which indicates a reliable production for this type of catalyst. Concidering the promising results so far, it is of interest to investigate the possibilities of this process on an industrial scale.

The project has been exhibited with two posters at Chalmers Energy Conference and at Shell Eco-marathon in Rotterdam in May 2013.

Innehåll

1 Inledning **1**
- 1.1 Syfte . . . 3
- 1.2 Problemformulering . . . 3
- 1.3 Avgränsningar . . . 3
- 1.4 Metod . . . 3
  - 1.4.1 Tillverkning och karakterisering av katalysator . . . 3
  - 1.4.2 Design och tillverkning av reaktor . . . 4
  - 1.4.3 Planering av försök och utvärdering av resultat . . . 4

2 Teoretisk bakgrund **5**
- 2.1 Termodynamik för metaniseringsreaktionen . . . 5
  - 2.1.1 Jämviktskurva . . . 6
  - 2.1.2 Driftlinje . . . 7
  - 2.1.3 Kopplade jämvikter . . . 8
- 2.2 Värmetransport . . . 8
- 2.3 Differentiell reaktor och integralreaktor . . . 10
- 2.4 Mekanismer bakom metaniseringsreaktionen . . . 11
- 2.5 Katalysatorkemi . . . 12
- 2.6 Deaktiveringsfenomen för nickelkatalysatorer . . . 12
- 2.7 BET-metoden . . . 13
- 2.8 Försöksplanering . . . 14
  - 2.8.1 Factorial design . . . 14
  - 2.8.2 Skalning av variabler . . . 15
  - 2.8.3 Generell formulering av linjär regression . . . 15
  - 2.8.4 Minsta kvadrat-metoden . . . 16
  - 2.8.5 Test av parametersignifikans . . . 16

3 Utförande **18**
- 3.1 Katalysatortillverkning . . . 18
  - 3.1.1 Ni/Al_2O_3-syntes . . . 18
  - 3.1.2 Fästa katalysatormassa på monoliter . . . 18
- 3.2 BET-analys av katalysatorpulver . . . 19
- 3.3 Reaktordesign . . . 19
- 3.4 Tillverkning av reaktor . . . 19
- 3.5 Försöksplan . . . 21
- 3.6 Reaktortester . . . 22
- 3.7 Modellering, beräkningar och approximationer . . . 24

4 Redovisning och diskussion av resultat **27**
- 4.1 Katalysator . . . 27
- 4.2 Jämviktskurva . . . 27
- 4.3 Produktion av metan . . . 28
- 4.4 Reaktionsbegränsningar med masstransport . . . 34
- 4.5 Tändningstest och kolavlagringar på katalysator . . . 35
  - 4.5.1 Statistisk analys . . . 37
- 4.6 Plansch . . . 39

5 Diskussion **40**
5.1 Alternativa utformningar av reaktorn 40
5.2 Möjliga förbättringar och fördjupningar 41
5.2.1 Katalysator 41
5.2.2 Kylning 42
5.2.3 Försöksplanering och försök 42
5.2.4 Fördjupningar för framtida arbeten 43

6 Slutsats **44**

Referenser **45**

A Appendix **i**
A.1 Instrument för analys i
A.2 Komponentlista för kopplingar i
A.3 Ritningar iii
A.4 Instruktioner Reaktorbygge iv
A.5 Laborationshandledningar vi
A.5.1 Sol-Gel-syntes vi
A.5.2 Säkerhetsinformation för laborativt arbete med reaktorn vii
A.5.3 Laborationshandledning för arbete i lab med reaktorn x
A.6 Ursprunglig försöksmatris xv
A.7 Instruktioner reaktortester xv
A.7.1 Saker att ändra i labbet i början av en labperiod xv
A.7.2 Innan försök påbörjas xvi
A.7.3 Saker att genomföra mellan varje mätning när experimentmatrisen utförs xvi
A.8 Resultat katalysatorsyntes xviii
A.9 Planscher xix
A.10 Matlabkod till statistisk analys xxi

1 Inledning

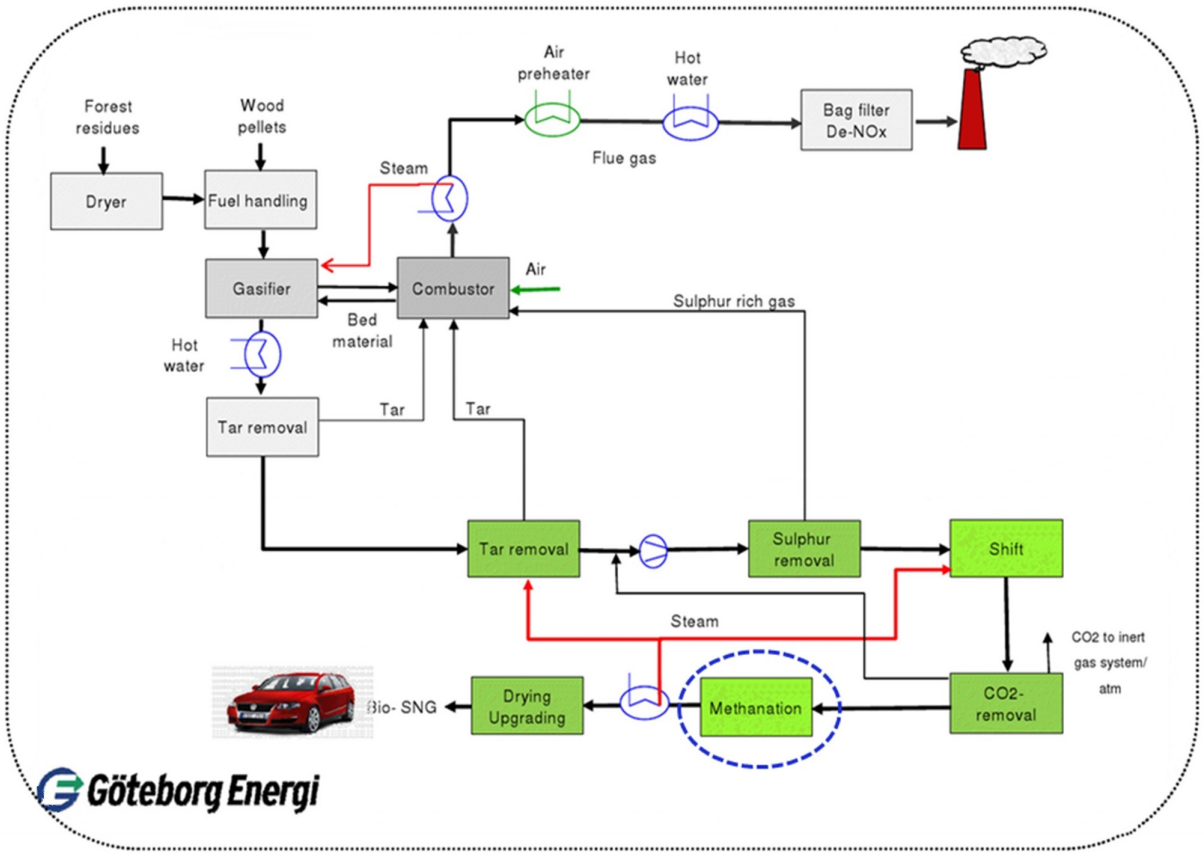
Det är viktigt med en hållbar och långsiktig tillgång på energi för alla delar av samhället. Det finns i dagsläget begränsat med kommersiellt gångbara och hållbara alternativ till fossila bränslen och på grund av detta ställs stora krav på dagens samhälle för att utveckla metoder som tar tillvara på tillgänglig biomassa på bästa möjliga sätt för bränsleproduktion. Sveriges skogsindustri, som är världens näst största exportör av papper, sågade trävaror och pappersmassa, är en viktig industri att energieffektivisera och förbättra ur ett hållbarhetsperspektiv[1]. Trots den årliga avverkningen sker det enligt skogsstyrelsen en nettotillväxt av skog[2]. För länder som Sverige med riklig tillgång på skogsavfall och annan biomassa finns det potential att utnyttja detta för produktion av ett miljövänligt bränsle i stor skala.

Ett sätt att ta tillvara på biomassa är att förädla den till syntetisk naturgas. Den syntetiska naturgasen består av metangas och framställs genom en metaniseringsreaktion, se ekvation 1, med CO och H_2 som utvinns från förgasning av antingen biobränsle eller spill från skogsbruket.

$$3\,H_2 + CO \rightleftharpoons CH_4 + H_2O \tag{1}$$

Processen kan ses som ett steg mot ett mer hållbart resursutnyttjande av förnyelsebara resurser istället för fossila källor. Fördelen med syntetisk naturgas jämfört med andra på sikt tänkbara drivmedel är att syntetisk naturgas och fossil naturgas kan blandas i samma ström. Därmed kan det redan väl utvecklade distributionsnätet för naturgas nyttjas[3].

Ett exempel på en industriell anläggning i makroskala är den som Göteborg Energi bygger med avsikt att tillverka metan från skogsavfall och väntas vara i drift 2013[3]. Projektet kallas Gothenburg Biomass Gasification Project, GoBiGas, och är ett projekt som är tänkt att ge en energiproduktion motsvarande 1 TWh år 2020. Detta motsvarar 30 procent av Göteborgs totala energianvändning[3]. Se figur 1 för en beskrivning av processen som helhet.



Figur 1: GoBiGas-processen där biomassa i form av GROT (grenar och toppar) används för att producera biogas[4].

Detta kandidatarbete fokuserar på en del av hela den process som utgör GoBiGas-projektet, nämligen metaniseringsreaktionen som är markerad i figur 1. Denna reaktion utgör ett viktigt steg mot framtida bränsletillverkning och förhoppningen är att flera kandidatarbeten ska fortsätta under kommande år och i förlängningen ska det resultera i produktion av metangas till Chalmers deltagare i Shell Eco-marathon, en tävling där lag från Chalmers deltar varje år. Syftet med tävlingen är att bygga så bränslesnåla och miljövänliga fordon som möjligt. Kan Chalmers dessutom tillverka ett eget bränsle till tävlingen höjer detta ambitionsnivån för Chalmers deltagande i tävlingen samtidigt som det innebär en insats för miljön.

1.1 Syfte

Syftet med projektet är att ta fram en reaktor som på laboratorieskala producerar metangas från syntesgas. Projektet ämnar att bistå med en grund till framtida kandidatarbeten inom området då det långsiktiga syftet är att producerad metan ska kunna användas som fordonsbränsle till Chalmers deltagare i Shell Eco-marathon.

1.2 Problemformulering

Metan framställs genom en katalytisk reaktion, och det första steget är att framställa en katalysator. En reaktor ska dimensioneras och konstrueras. Dimensioneringen ska ta hänsyn till faktorer som kan tänkas påverka förloppet, såsom transportfenomen och termodynamik hos metaniseringsreaktionen. I reaktorn kan en kylanordning behövas eftersom reaktionen utvecklar värme. Vid konstruktion behöver särskild hänsyn tas till att reaktorn ska vara gastät. Därefter ska reaktorn användas för att producera metan och det ska undersökas hur olika faktorer påverkar utbyte hos reaktionen. Utformning av försök bestäms i en försöksplanering där syftet är att undersöka vilka driftbetingelser som ger störst utbyte av metan. De faktorer som varieras är temperaturen i reaktorn, volymsflödet in i reaktorn samt spädning med inert gasflöde. Fenomen som deaktivering och åldring studeras.

1.3 Avgränsningar

Projektet avgränsas till att endast behandla metaniseringsreaktionen vid tillverkning av syntetisk naturgas och istället för biomassa som förgasas är startmaterialet syntesgas (CO och H_2) från tub. Den producerade metangasen kommer inte användas som bränsle av Chalmers deltagare i Shell Eco-marathon, utan metangasen går direkt till ventilationssystemet och lagras alltså inte. Det finns förhoppningar om att framtida projekt ska kunna vidga avgränsningarna och ta med fler delar vid sin produktion av metan.

Flera katalysatorer tillverkas men endast en katalysator i taget undersöks vid ett försök. Det undersöks heller inte huruvida kylningen fungerar i praktiken. De faktorer som undersöks är de som nämns i problemformuleringen, men faktorer som inte tagits hänsyn till kan även påverka förloppet.

1.4 Metod

Kandidatarbetet består av tre delsteg. I den första delen ska en katalysator syntetiseras och karakteriseras, en reaktor ska designas och tillverkas samt försök ska planeras, utföras och utvärderas. Projektet ska presenteras på en deltävling av Shell Eco-marathon samt vid andra tillfällen där Chalmers presenterar sitt miljöarbete. För detta tillverkas två planscher, en som beskriver kandidatarbetets arbete och resultat samt en som beskriver GoBiGas-processen i helhet.

1.4.1 Tillverkning och karakterisering av katalysator

En katalysator på vars yta metaniseringsreaktionen sker tas fram. Denna katalysator består av nickel-alumina och framställs genom sol-gel-syntes och fästs på monoliter. Ett flertal katalysatorer tillverkas. För att karakterisera katalysatorn undersöks den specifika ytarean hos katalysatormassan med BET-analys.

1.4.2 Design och tillverkning av reaktor

Vid design av reaktorn tas hänsyn till säkerhet, begränsningar i laborationssal och tillgängligt material. Reaktorn behöver även vara enkel att tillverka, enkel att byta katalysator i samt enkel att montera i ugnen där försöken sker.

Som ett steg i designen modelleras jämviktsförlopp för reaktionen i MATLAB. Då reaktionen är exoterm beslutas att en kyltub ska ingå i reaktorn. För att undersöka kylbehovet modelleras värmeöverföringen i reaktorn. Reaktorn tillverkas av tillgängliga tuber i verkstaden och monteras dels genom swagelok-kopplingar och dels genom svetsning vilket ger täta kopplingar mellan delarna. Katalysatorns placering i reaktorn och hur den ska hållas på plats bestäms.

1.4.3 Planering av försök och utvärdering av resultat

Produktion av metan sker genom att placera reaktorn i en ugn och koppla den till syntesgasflödet. Det utförs flera försök där olika parametrar varieras för att se vilka faktorer som påverkar utbytet och vid vilka förhållanden som reaktionen ger bäst utbyte. Olika katalysatorer testas för att se om det går att få en jämn produktion oavsett vilken katalysator som används. För att kunna utföra försök på samma sätt för olika katalysatorer upprättas en försöksplan. Denna specificerar hur parametrarna varieras. Reaktionerna körs under en längre tid för att kunna undersöka katalysatorns prestanda över tid. Utflödet från reaktorn analyseras direkt i en analysator, och alla mätvärden lagras i filer. Dessa filer används sedan för att beräkna omsättningen, selektivitet och utbyte för metaniseringsreaktionen. Det görs även statistiska analyser på resultaten.

2 Teoretisk bakgrund

Framtagning av en reaktor är en produktionskedja som spänner över flera vetenskapliga discipliner. Nedan sammanfattas de ämnen som främst beaktas vid framtagning och test av den färdiga reaktorn.

2.1 Termodynamik för metaniseringsreaktionen

I detta avsnitt redovisas teori för att beräkna jämviktskurva samt adiabatisk driftlinje för en reaktion. Jämviktskurvan baseras på termodynamiska relationer. Den adibatiska driftlinjen beräknas ur en energibalans[5]. I bägge beräkningarna används termodynamisk data för ingående ämnen i reaktionen. Vid utformning av reaktordesign övervägs till en början ofta adiabatisk drift, vilket innebär att all värmeutveckling upptas och lämnar systemet genom produktflödet[6]. Adiabatisk drift stämmer sällan överens med verkligheten eftersom det lätt överförs värme till omgivningen. En enskild reaktion som äger rum i en adiabatisk reaktor når maximal omsättning vid kemisk jämvikt. Ett samband kan därmed erhållas mellan vad som är termodynamiskt möjligt för reaktionen och den maximala omsättningsgrad som nås vid adiabatisk drift. För en exoterm reaktion såsom metaniseringsreaktionen kan den maximala temperaturen uppskattas och utgöra ett mått på maximal värmeutveckling. Detta är användbart vid design av reaktor då säkerhet och val av lämpligt material är viktiga aspekter. En beräkning för adiabatisk drift är inte realistisk men den utgör en lämplig standard för att sedan utvecklas till en mer komplex modell vid behov.

Då reaktanterna vätgas och kolmonoxid når katalysatorn sker metaniseringsreaktionen under förutsättningar att det totala trycket, temperatur samt koncentration av flödets komponenter är gynnsamt. Närvaron av katalysatorn möjligör reaktionen genom att aktiverinsenergin sänks vid aktuell temperatur. Reaktionen drivs mot jämvikt. Om reaktionen hinner uppnå jämvikt beror på reaktortyp, för vidare teori om detta se avsnitt 2.3.

Hur reaktioner beter sig vid en ändring av en parameter vid jämvikt beskrivs med den empiriska principen Le Chateliers princip:
För ett system under rådande jämvikt som utsätts för en förändring av koncentration, tryck, eller temperatur kommer jämvikten ändras för att minimera effekten av förändringen [7].

Generellt brukar Le Chateliers princip exemplifieras för ett system i jämvikt där reaktanter tillförs. Koncentrationsförändringen förflyttar jämvikten så att fler produkter bildas genom reaktionen [7]. För en reaktor där reaktantgas flödar förbi en heterogen katalysator sker reaktionen för att öka koncentrationen av produkter då rätt temperatur, tryck och koncentration råder.

Le Chateliers princip är inte en termodynamisk förklaring[7]. Den termodynamiska förklaringen är att då den kemiska jämvikten rubbas, ändras värdet på skillnaden i Gibbs fria energi från $\Delta G = 0$. Efter förändringen ändras jämvikten till dess att skillnaden i Gibbs fria energi är noll igen.

Le Chateliers princip kan användas för att förutspå hur en förändring i koncentration, totalt tryck och temperatur påverkar metaniseringsreaktionen. Då trycket ökar för en blandning av reaktanter och produkter av metaniseringsreaktionen gynnas bildandes av

produkter. Detta är en följd av stökiometrin för reaktionen då bildandet av produkter leder till färre antal mol gas. När reaktionen sker utvecklas värme som tidigare nämnt. För en adiabatisk modell stannar all reaktionsvärme kvar i gasfasen vilket innebär att reaktionen upphör då jämvikt nås med låg omsättning för höga temperaturer. Transport av värme bort från det läge där reaktionen sker är gynnsamt för en starkt exoterm reaktion.

2.1.1 Jämviktskurva

En jämviktskurva konstrueras genom att använda de termodynamiska relationer som visas i ekvationerna 2, 3, 4, 5, 7, 8 och 9 . Ekvation 2 bestämmer Gibbs fria energi för i komponenter för en reaktion vid en referenstemperatur.

$$\Delta G_r^\circ = \sum_i \nu_i \Delta G_{f,i}^\circ \, , \tag{2}$$

ν_i betecknar den stökiometriska koefficienten för komponent i. Gibbs fria energi för en blandning av reaktanter och produkter beskrivs i ekvation 3, där reaktionskvoten Q ges av kvoten av aktiviteten för ingående komponenter.

$$\Delta G_r = \Delta G_r^\circ + RT \ln Q, \quad Q = \frac{a_{CH_4} a_{H_2O}}{a_{CO} a_{H_2}^3} \tag{3}$$

För en blandning reaktanter och produkter i jämvikt är $Q = K_{eq}$, jämviktskonstant. Det gäller även att $\Delta G_r = 0$ vilket ger följande samband.

$$\Delta G_r^\circ / RT = -\ln K_{eq} \tag{4}$$

Van't Hoffs ekvation definieras i ekvation 5.

$$\left(\frac{\partial (\Delta G_r^\circ / RT)}{\partial T} \right)_P = -\frac{\Delta H_r(T)}{RT^2} \tag{5}$$

ΔH_r är reaktionsvärmet. Genom insättning av ekvation 4 i ekvation 5 erhålls ekvation 6.

$$\left(\frac{\partial \ln K_{eq}}{\partial T} \right)_P = \frac{\Delta H_r(T)}{RT^2} \tag{6}$$

Ekvation 6 kan integreras till att ge ekvation 7.

$$K_{eq}(T) = K_{eq}(T_{ref}) exp\Big[\int_{T_{ref}}^{T} \frac{\Delta H_r^\circ + \int_{T_{ref}}^{T} \Delta C_p dT}{RT^2} \Big] \, , \tag{7}$$

C_p är värmekapaciteten för gasblandningen, ΔC_p är differensen i värmekapacitet mellan produkter och reaktanter och T_{ref} är referenstemperaturen. I ekvation 7 används även grundläggande termodynamiska samband mellan värmekapacitet och entalpi för blandningens komponenter beskrivna i ekvation 8.

$$\frac{\partial \Delta H_r(T)}{\partial T} = \sum_i \nu_i C_{p,i}(T) \tag{8}$$

Med det slutgiltiga uttrycket i ekvation 7 bestäms jämviktskonstanten som funktion av temperatur. Omsättning för motsvarande jämvikt kan sedan beräknas ur ekvation 9. Aktiviteten kan relateras till partialtrycket för respektive komponent vid moderata tryck

under antagande om idealgas. Viktigt att notera i ekvation 9 är att det sker en förändring av molmängd då reaktionen äger rum, vilket gör att det totala trycket tillkommer som en variabel då jämviktskonstanten uttrycks i termer av partiellt tryck.

$$\mathrm{K_{eq}}=\frac{a_{CH_4}a_{H_2O}}{a_{CO}a_{H_2}^3}=\frac{p_{CH_4}p_{H_2O}}{p_{CO}p_{H_2}^3}\frac{1}{P_{tot}^2} \tag{9}$$

Ekvationerna 9 samt 7 ger ett förhållande vid jämvikt för en reaktion med en bestämd omsättning och temperatur. Omsättningen vid jämvikt för den begränsande reaktanten kan relateras till molbråket för samtliga ingående reaktanter genom en stökiometrisk tabell. På så vis kan systematiskt temperaturen för varje tänkbar omsättning av reaktionen beräknas.

2.1.2 Driftlinje

Driftlinjen härleds ur en energibalans över reaktorsystemet. Den generella energibalansen kan skrivas enligt ekvation 10 [5].

$$0 = H^{in}\dot{n}^{in} - H^{ut}\dot{n}^{ut} + \dot{Q} + \dot{W}_s \tag{10}$$

W_s är *shaft work*, H^{in} och H^{ut} är entalpin för inflöde respektive utflöde, $\dot{n}$ står för molflöde och $\dot{Q}$ är tillförd/bortförd värme från systemet[5]. För en adiabatisk reaktor förenklas energibalansen till ekvation 11.

$$0 = H^{in}\dot{n}^{in} - H^{ut}\dot{n}^{ut} \tag{11}$$

Entalpins tryckberoende samt blandningsvärme antas vara litet i förhållande till reaktionsvärmet[5]. Utöver detta antas det att inga fasövergångar äger rum. Samtliga antaganden stämmer väl överens med metaniseringsreaktionen. Det finns två metoder för att utveckla energibalansen. En metod baseras på reaktionsvärmet, ΔH_r°. Genom multiplikation av ΔH_r° med omsättningen erhålls den värme som tillförs systemet. Ytterligare en metod beräknar energibalansen för varje ämne som deltar i reaktionen med hjälp av bildningsentalpin, $\Delta H_{f,T_{ref}}^\circ$. Den senare metoden ger en energibalans som visas i ekvation 12.

$$H^{in}\dot{n}^{in} = \sum_{komponenter} \dot{n}_i^{in}\left(\Delta H_{f,ref,i}^\circ + \int_{T_{ref}}^{T^{in}} c_p dT\right) \tag{12}$$

Värmeinnehållet i in- och utströmmar beskrivs på samma sätt i ekvation 13[5].

$$H^{ut}\dot{n}^{ut} = \sum_{komponenter} \dot{n}_i^{ut}\left(\Delta H_{f,T_{ref},i}^\circ + \int_{T_{ref}}^{T^{ut}} c_p dT\right) \tag{13}$$

Insättning av ekvation 12 och 13 i ekvation 11 ger en driftlinje för systemet som visas i ekvation 14.

$$0 = \sum_{komponenter} \dot{n}_i^{in}\left(\Delta H_{f,T_{ref},i}^\circ + \int_{T_{ref}}^{T^{in}} c_p dT\right) - \sum_{komponenter} \dot{n}_i^{ut}\left(\Delta H_{f,T_{ref},i}^\circ + \int_{T_{ref}}^{T^{ut}} c_p dT\right) \tag{14}$$

Vid insättning av driftlinjen och jämviktskurvan i samma graf kommer skärningen av dessa kurvor motsvara den maximala temperatur och omsättning som systemet kan uppnå vid adiabatisk drift.

2.1.3 Kopplade jämvikter

Den huvudsakliga reaktionen för metanproduktion från syntesgas visas i ekvation 15.

$$3\,H_2 + CO \rightleftharpoons CH_4 + H_2O \tag{15}$$

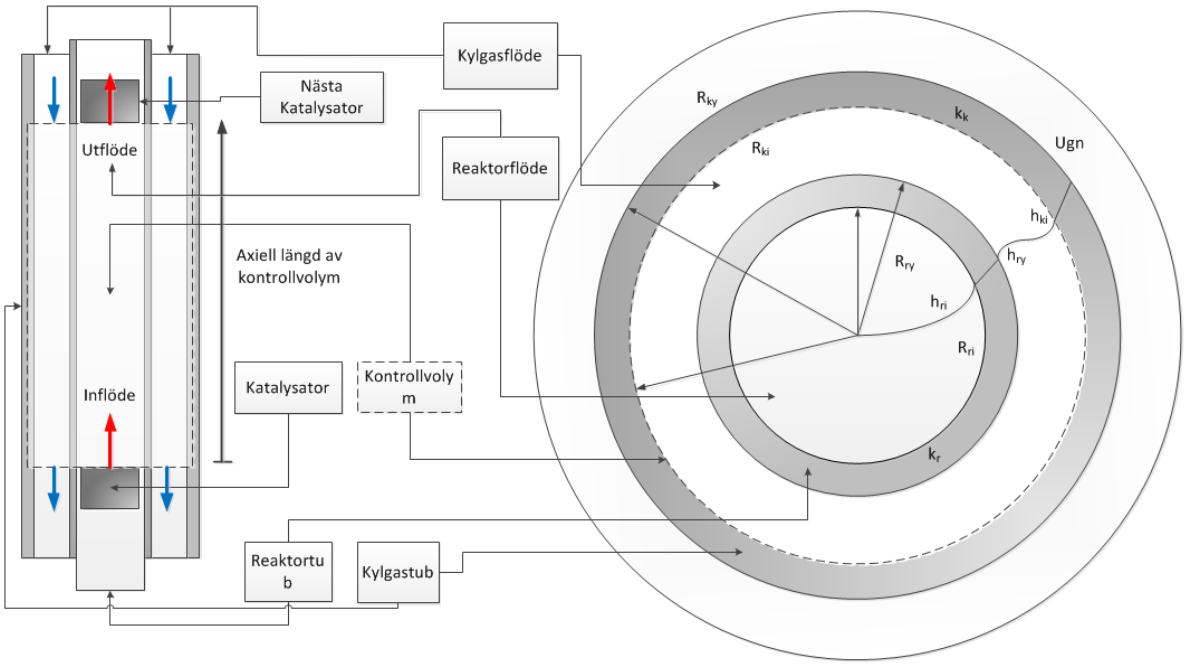
Samtidigt som metaniseringsreaktionen sker förbrukas även CO i water gas shift-reaktionen i ekvation 16 [8].

$$CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2 \tag{16}$$

De två reaktionerna är beroende av varandra. Beroendet uppkommer av att produkterna i respektive reaktion, H_2O och H_2, är en reaktant i den andra. Båda reaktioner är reversibla i det aktuella temperaturintervall metaniseringsreaktioner sker vid.

2.2 Värmetransport

För att modellera reaktionsförloppet krävs flera antaganden. Reaktorgasen antas strömma genom en katalysator, reaktionen når jämvikt och förloppet kan beskrivas som adiabatiskt. När reaktorgasen passerar katalysatorn ackumuleras all reaktionsvärme i gasen och transporteras ut ur katalysatorn med reaktorgasen. När reaktorgasen passerat katalysatorn upphör reaktionen. Sedan antas att utanför katalysatorn beter sig inte reaktorn adiabatiskt utan att värme överförs till reaktortuben. Den streckade delen i figur 2 är den del där värmeöverföring antas ske mellan reaktorgas och kylgas. En övre gräns för hur mycket värme som kan utvecklas och hur denna värme kan överföras till omgivningen erhålls [6]. All värmetransport förutsätts ske genom konduktion och konvektion.



Figur 2: Illustration av kontrollvolym som undersöks vid värmetransport

Tabell 1: förklaring av notationer i figur 2.

Notation	Förklaring
R_{ky}	Kyltubens yttre radie
R_{ki}	Kyltubens inre radie
R_{ri}	Reaktortubens yttre radie
R_{ry}	Reaktortubens inre radie
k_k	Kyltubens konduktivitet
k_r	Reaktortubens konduktivitet
h_{ki}	Konvektionskoefficient innanför kyltuben
h_{ry}	Konvektionskoefficient utanför reaktortub
h_{ri}	Konvektionskoefficient innanför reaktortub

Figur 2 illustrerar hur temperaturprofilen mellan ugn och reaktortubens innehåll kan antas se ut. Vid en beräkning av reaktionsförloppet antas ugnen hålla en konstant önskad temperatur, samt att reaktorblandningen fungerar som en värmekälla under förloppets gång. Kontrollvolymen begränsas i radiellt led från kyltubens inre vägg in till centrum av reaktorn. Kontrollvolymens axiella längd bestäms av hur lång sektion av rören som önskas undersökas. Det huvudsakliga syftet med att införa kylning är att skapa termodynamiskt gynnsamma förhållanden för katalysatorer placerade med ett avstånd mellan varandra. Kylningen bidrar med att transportera bort värme från reaktorgasen innan flödet når nästa katalysator. Den axiella längden av kontrollvolymen definieras som avståndet till nästa katalysator.

Det undersöks om reaktantflödet och kylflödet genom reaktorn är laminärt eller turbulent genom att bestämma Reynolds tal enligt ekvation 17.[9] Detta är viktigt att bestämma då värmetransporten påverkas av värdet på Reynoldstalet. För strömning i rör är gränsen mellan laminär och turbulent strömmning då Reynoldstalet är 2300. Turbulens bidrar generellt till högre värmeöverföring och är ofta att föredra när detta är prioriterat.

$$Re = \frac{dv\rho}{\mu} \tag{17}$$

ρ är densiteten, μ viskositeten och v flödets hastighet. d representerar den karaktäristiska längden för respektive objekt. Den karaktäristiska längden för reaktortuben bestäms av dess innerdiameter, d_{ri}. Den karaktäristiska längden för kyltuben definieras som den hydrauliska diametern $d_h = d_{ki} - d_{ry}$, där d_{ki} utgör kyltubens innerdiameter och d_{ry} är reaktortubens ytterdiameter.

Värmetransporten som sker mellan ugn och reaktionsblandningen kan modelleras med ekvation 18[9]. Den logaritmiska medeltemperaturen tillämpas då värmeprofilen varierar axiellt och flödet av kylande gas (k) samt reaktorgasen (r) är motströms. Den logaritmiska medeltemperaturdifferensen definieras i ekvation 18.

$$\dot{q} = UA_m\Delta T_{lm}, \quad \Delta T_{lm} = \frac{\Delta T_k - \Delta T_r}{\ln \frac{\Delta T_k}{\Delta T_r}} \tag{18}$$

$\dot{q}$ betecknar överförd effekt $[W]$, och $1/UA_m$ [K/W] representerar motstånd för värmeöverföring. Motståndet i värmeöverföring som används i ekvation 18 ges av ekvation 19[9]. Figur 2 illustrerar en del av de variabler som används i ekvation 19. I ekvation 19 anges två areor, A_i anger mantelarean för inre tuben och A_y anger den kombinerade mantelarean för inre kyltub och mantelarean av yttre reaktortuben. Konduktiviteten av rostfritt

stål betecknas k_s. Den konvektiva värmeöverföringskoefficienten h_{ri} utvärderas för filmen på insidan av reaktortuben. Den konvektiva värmeöverföringskoefficienten h_k är en kombinerad utvärdering av filmen på insidan av kyltuben samt utsidan av reaktortuben[10].

$$UA_m = \frac{1}{\frac{1}{A_i h_{ri}} + \frac{\ln(d_{ry}/d_{ii})}{2\pi k_s L} + \frac{1}{A_y h_k}}, \quad A_i = d_{ri}\pi L, \quad A_y = d_{ki}\pi L + d_{ry}\pi L \tag{19}$$

För att bestämma de två konvektiva värmeöverföringskoefficienterna, h_{ri} och h_k används korrelationer för att beräkna Nusselts tal. Nusselts tal ges av ekvation 20. Förutom h ingår även den karaktäristiska längden, d, som definierats tidigare i avsnittet samt konduktiviteten för den undersökta fluiden, λ.

$$Nu = \frac{hd}{\lambda} \tag{20}$$

För att beräkna det värde på Nusselt som motsvarar värmeöverföringskoefficienterna, h_{ri} och h_k används korrelationer. Dessa redovisas i avsnitt 3.7.

För att beskriva värmetransport mellan kylgas och rektorgas formuleras två energibalanser. Energibalansen för reaktorgasen ges av ekvation 21 där $\mathrm{F}_i(\mathrm{F}_{0i},\mathrm{X})$ representerar flödet genom kontrollvolymen av den i:te komponenten av reaktorgas, se figur 2. Flödet av den i:te komponenten reaktorgas beror av det initiala flödet innan den passerar katalysatorn, F_{0i}, samt av omsättning av reaktionen, X. Skillnaden i entalpi för komponent i mellan in och utlopp samt en summering av molflöde och entalpi ger slutligen hur mycket energi som avges till omgivningen. $\dot{q}$ ges av värmeöverföringen enligt 18

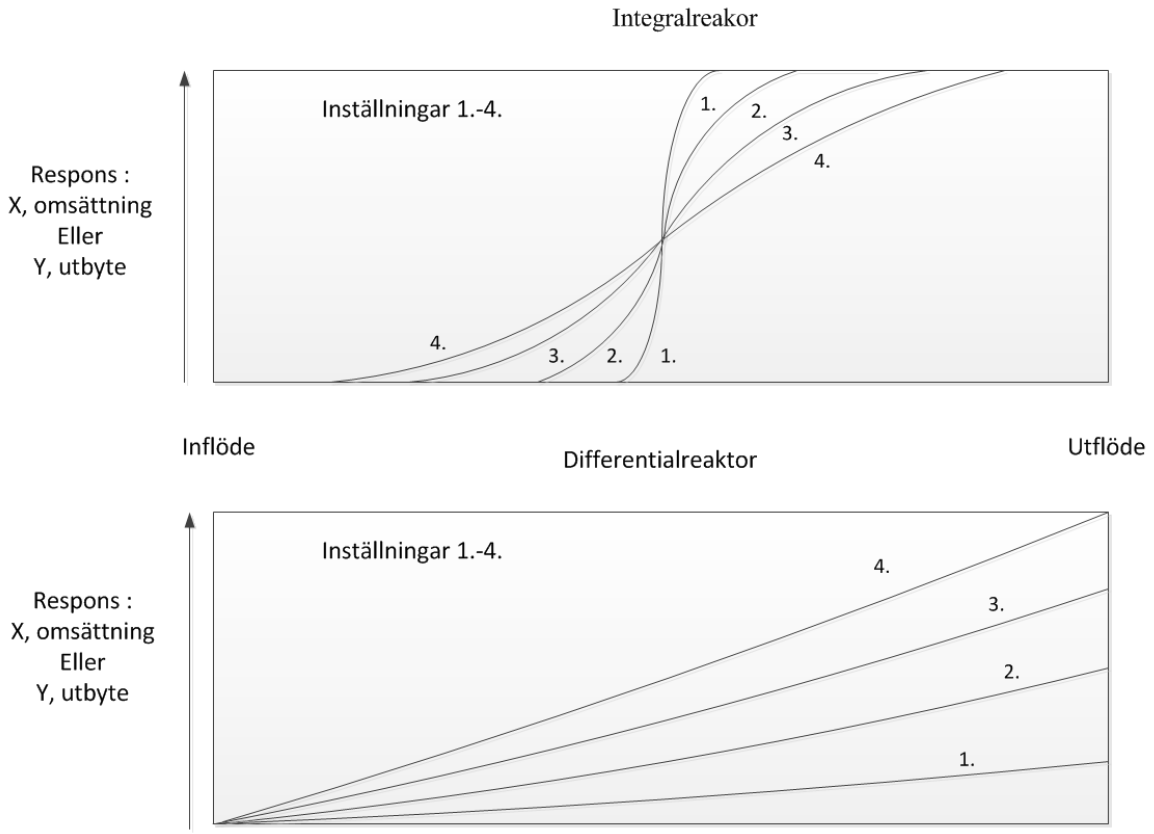
$$0 = \sum_{i}^{n} F_i(F_{0i},X)(H_{i,in} - H_{i,ut}) - \dot{q} \tag{21}$$

Energibalansen för kylande gasen ges av ekvation 22. Värmekapaciteten för kylgasen ges av c_p, $\dot{m}_k$ är massflödet kylgas, $T_{k,ut} - T_{k,in}$ är temperaturskillnaden mellan in och utflöde av kylgas.

$$0 = c_p \dot{m}_k (T_{k,in} - T_{k,ut}) + \dot{q} \tag{22}$$

2.3 Differentiell reaktor och integralreaktor

En flödesreaktor kan karaktäriseras som en differentiell reaktor eller en integralreaktor. En differentialreaktor är en reaktor där förloppet enbart hinner utvecklas en liten bit mot jämvikt. För en integralreaktor hinner förloppet nå jämvikt innan flödet når utloppet. För metaniseringsreaktionen kännetecknas en differentialreaktor av att reaktanter i gasen exponeras mot katalysatorn med kort uppehållstid så att jämvikt inte hinner inställa sig.



Figur 3: En jämförelse mellan koncepten differentialreaktor och integralreaktor. Notera att då utflödet analyseras i en integralreaktor kommer inte skillnaden i responsen som uppkommer för inställningarna 1.-4. att upptäckas, för en differentialreaktor finns det möjlighet till detta.

Vid jämvikt är nettoreaktionshastigheten för en reversibel reaktion noll. Då en reaktions kinetik skall studeras tas mätpunkter då reaktionen inte nått jämvikt. Ur figur 3 blir det tydligt att en differentialreaktor är att föredra då mätpunkter för ett reaktionsförlopp där jämvikt inte ännu hunnit inställa sig skall bestämmas.

2.4 Mekanismer bakom metaniseringsreaktionen

En större kunskap om de katalytiska mekanismer metaniseringsreaktionen innehåller, reaktion 1, leder till större förståelse för vilka parametrar som kan påverkas för att nå maximalt utbyte av metan. De positioner på katalysatorytan där reaktionen sker benämns som aktiva säten. Reaktion 1 är endast en sammanfattning av flera reaktionssteg (elementarreaktioner) som kolmonoxid genomgår innan det bildar metan. Förslag på möjliga steg ges nedan. I nedanstående reaktionssteg anger [ ] ett fritt aktivt säte på katalysatorn. När ett ämne står inom hakparenteser (exempelvis [H]) innebär det att ämnet är adsorberat på ett aktivt säte.

Tabell 2: Reaktionssteg i metaniseringsreaktionen

$H_2 + 2[\ ]$	$\rightleftharpoons$	$2[H]$	(steg 1)
$CO + [\ ]$	$\rightleftharpoons$	$[CO]$	(steg 2)
$[CO] + [\ ]$	$\rightleftharpoons$	$[C] + [O]$	(steg 3)
$[C] + [H]$	$\rightleftharpoons$	$[CH] + [\ ]$	(steg 4)
$[CH] + [H]$	$\rightleftharpoons$	$[CH_2] + [\ ]$	(steg 5)
$[CH_2] + [H]$	$\rightleftharpoons$	$[CH_3] + [\ ]$	(steg 6)
$[CH_3] + [H]$	$\longrightarrow$	$CH_4 + 2[\ ]$	(steg 7)
$[O] + [H]$	$\longrightarrow$	$[OH] + [\ ]$	(steg 8)
$[OH] + [H]$	$\longrightarrow$	$H_2O + 2[\ ]$	(steg 9)

Steg 1 till 3 i tabell 2 visar hur de ingående reaktanterna för metanreaktionen adsorberar för att sedan dissociera till sina atomära delar på nickelytan. Den stegvisa additionen av väte på den adsorberade kolatomen åskådliggörs i steg 4 till 7 där det sistnämnda steget visar den slutgiltiga produkten metan och dess desorption från katalysatorn. Slutgiltigen förklarar steg 8 och 9 i tabell 2 bildandet av vatten från det atomära syret från reaktionssteg 3. Alla elementarreaktioner ovan föreslås av Alstrup [11] och Happel et al. [12]. Liknande reaktionssteg föreslås av Klose och Baerns [13] medan en artikel från tidigt 70-tal menar att metaniseringsreaktionen fortgår via en HCOH-intermediär snarare än att syret dissocieras från kolet i ett tidigare steg [14]. Vad som är gemensamt för de nämnda källorna är att hela reaktionsförloppet sker på katalysatorytan.

2.5 Katalysatorkemi

För att metanproduktionen ska bli så material- och energieffektiv som möjligt behöver katalysatorn vara optimalt utformad. Nickelbaserade katalysatorer har tillämpats för produktion av metan då de ger hög selektivitet av metan till en relativt låg kostnad. Nackdelen är att det finns risk för olika deaktiveringsförlopp vilket påverkar katalysatorns kapacitet negativt. Det har visat sig att katalysatorer av typen nickel-alumina har bra stabilitet under reaktionen. Effektiviteten hos denna typ av katalysatorer beror till stor del på halten nickel. Enligt en sydkoreansk studie av Hwang et al. ökar katalysatorns effektivitet upp till 40 vikt-% nickel. Halter överstigande 40 vikt-% gav endast en relativt liten förbättring av effektiviteten[15].

2.6 Deaktiveringsfenomen för nickelkatalysatorer

Utöver den metaniseringsreaktion det här arbetet främst behandlar utsätts nickelkatalysatorn även för andra kemiska och fysikaliska händelseförlopp. Vissa av dessa förlopp kommer att deaktivera katalysatorn vilket innebär att förmågan att katalysera den önskade reaktionen försämras. Deaktivering sker genom att antalet tillgängliga aktiva säten på katalysatorytan minskar [16]. Detta kan ske genom sintring vilket innebär att mindre nickelpartiklar aggregerar till större partiklar vilket minskar katalysatorns ytarea. Deaktivering kan även härstamma från att aktiva säten blockeras av ämnen som förhindrar att reaktanter i den önskade reaktionen kan adsorbera på katalysatorn. Exempel på deaktiveringsförlopp är sintring vid höga temperaturer, sintring på grund av bildning av $Ni(CO)_4$, blockering av aktiva säten via adsorption av svavel och blockering av aktiva säten genom kolavlagringar. I den här rapporten behandlas endast kolavlagringar men för information gällande sintringsförloppen se [17] och [18] medan svavel-fallet behandlas

i [19].

Blockering av aktiva säten vid kolavlagringar sker både via direkt blockering men även genom att porer på katalysatorn täpps igen [16]. Med kolavlagringar menas större föreningar av kol, inte atomärt kol. Det finns två olika typer av de här föreningar varav en liknar grafit medan den andra bildar en trådliknande struktur av kol. Det som gör kolavlagringar intressant för den här studien är att Rostrup-Nielsen och Pedersen [20] samt McCarty och Wise [21] menar att bildning av kolavlagringar och metaniseringsreaktionen fortgår via samma intermediär. Kolatomen som adsorberas på katalysatorytan från reaktionssteg 3 i tabell 2 kan istället för att gå vidare till att bilda metan istället polymeriseras med andra adsorberade kolatomer. Därmed bildas ickereaktiva kolavlagringar. Avlagringar förklaras även genom Boudouardreaktionen nedan.

$$2\,\mathrm{CO(g)} \rightleftharpoons \mathrm{C(s)} + \mathrm{CO_2(g)} \tag{23}$$

Bildningen av koldioxid och kol i reaktion 23 är exotermisk [20]. Det innebär att framåtreaktionen gynnas av låg temperatur medan den endoterma bakåtreaktionen gynnas av höga temperaturer i enlighet med le Chateliers princip [7]. En studie visar att Boudouardreaktionen och metaniseringsreaktionen bör fortgå via samma intermediär, vilket inte behöver vara den intermediär som omnämns i föregående stycke. I ekvation 23 är det C(s) som är orsaken till kolavlagringarna.

2.7 BET-metoden

En katalysators prestanda bestäms till stor del av hur stor ytarea som finns tillgänglig. För att bestämma den specifika ytarean hos ett poröst material kan man använda BET-analys. Namnet BET kommer från initialerna till Brauner, Emmet och Teller som först grundade teorin 1938. Bestämning av ytarea med metoden bygger på fenomenet adsorption av en gas på ytan av porösa material i flera lager. Gasmolekylerna adsorberas på det porösa materialets aktiva säten, där interaktionenerna styrs av van der Waals-krafter. Processen är dynamisk då ständig adsorption och desorption sker. När hastigheten för dessa två är lika är gasmolekylerna på materialets yta i jämvikt med den omgivande gasbulken. Gasens partialtryck vid jämvikt med ytan betecknas p och dess mättnadstryck p_0.

Vid en viss temperatur T och relativt ångtryck p/p_0 adsorberas en viss mängd gas. Sambandet mellan mängden adsorberad gas och relativt ångtryck vid konstant temperatur kallas för en adsorptionsisoterm[22]. För relativt låga värden på p/p_0 erhålls en linjär ekvation, se ekvation 24.

$$\frac{p}{V(p-p_0)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C}\frac{p}{p_0} \tag{24}$$

V_m är volymen av ett monolager adsorberad gas, V är total volym adsorberad gas vid trycket p och C är BET-konstanten vilken definieras enligt ekvation 25.

$$C = e^{\frac{E_1 - E_L}{RT}} \tag{25}$$

R är gaskonstanten, E_1 är adsorptionsvärmet i första lagret och E_L är motsvarande för de högre lagren vilket även är lika med gasens kondensationsvärme. Ur skärning och lutning i grafen kan C och V_m bestämmas. Konstanten C är dimensionslös och är relaterad till gasens adsorptionsentalpi [23].

Före mätning behandlas provet med en kombination av vakuum och värme för att eliminera föroreningar som adsorberats på ytan. Kylning sker sedan i vakuum oftast med flytande kväve. En inert gas, vanligtvis kväve, doseras i små mängder in i provet. Gasen börjar då bygga upp ett monolager på ytan och antalet molekyler som utgör monolagret bestäms. Vid en viss temperatur är ytan som en gasmolekyl upptar given vilket innebär att den totala ytan kan beräknas [24]. Den specifika ytarean har enheten m^2/g.

2.8 Försöksplanering

Försöksplanering används för att ta fram linjära samband och samverkanseffekter mellan faktorer i ett experiment. Antag att utfallet av ett experiment, y, beror på n olika faktorer $\mathbf{x} = [x_1,x_2,...,x_n]$, dvs $y = f(\mathbf{x})$. För att undersöka en kombination av n faktorer på två nivåer krävs 2^n experiment enligt multiplikationsprincipen. För att undersöka påverkan av dessa betingelser kan metoden *factorial design* användas. För att ta fram en försöksplanering som går att genomföra med ett rimligt antal experiment, begränsas antalet variabler som studeras. I ett försök där utfallet av experimentet beror av tre variabler kan beroendet av dessa uttryckas som $y = f(x_1, x_2, x_3)$. För att beskriva inverkan av tre variabler samt hur interaktionen mellan dessa variabler påverkar den uppmätta responsen, y, används nedanstående modell.

$$y=b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_{12}x_1x_2 + b_{13}x_1x_3 + b_{23}x_2x_3 + b_{123}x_1x_2x_3 + \varepsilon \qquad (26)$$

x_1,x_2 och x_3 är variablerna som påverkar responsen och x_1x_2, x_1x_3, x_2x_3, $x_1x_2x_3$ beskriver hur responsen påverkas av interaktionen mellan de olika variablerna. Residualen ε beskriver skillnaden mellan den med modellen beräknade responsen och den experimentellt uppmätta responsen.

2.8.1 Factorial design

I metoden factorial design undersöks påverkan av utvalda variabler i experimentet. För att undersöka en kombination av k faktorer på två nivåer krävs 2^k experiment. Alla variabler har en högsta nivå, betecknas med +, och en lägsta nivå, -. Placeringen av dessa två nivåer baseras på rimliga antaganden om vilket intervall som är lämpligt att undersöka. För att minimera risken att missa icke linjära samband och bestämma konfidensintervall bestäms en nollnivå som ligger mellan plus- och minusnivåerna. Nollnivån används för att skatta mätosäkerheten. Osäkerheten antas vara lika stor överallt i försöksrymden (det vill säga för alla experimentkombinationer). Tecknet för interaktionsvariablerna definieras som produkten av de ingående enskilda variablernas tecken.

För ett experiment där responsen beror av tre variabler på två nivåer behövs 2^3=8 experiment för att undersöka alla möjligheter samt ett experiment för nollnivån, med andra ord totalt 9 experiment [25]. Tabell 3 visar försöksmatrisen för experimentet inklusive vilka tecken interaktionsvariablerna antar i de olika försöken. $y_1$till y_8 är responserna för de olika försöken och i alla åtta försök täcks alla kombinationer av + och - nivåer.

Tabell 3: Utökad försöksmatris för tre variabler.

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

2.8.2 Skalning av variabler

Skalning används för att kunna jämföra parametrar av olika storleksordning. Ett sätt att skala variabler är att subtrahera medelvärdet av mätvärdena från varje mätpunkt och dela med den skattade standardavvikelsen enligt $X_S = (X - \bar{X})/s$. På så sätt erhålls variabler av samma storleksordning. En modell som använder oskalade variabler kan vara väldigt känslig för förändring i den ena variabeln men helt okänslig för variation av den andra. En realistisk utvärdering av respons bör därför använda skalade variabler.

2.8.3 Generell formulering av linjär regression

För att analysera resultatet av en försökplanering används ofta en generell metod för linjär regression. Med denna metod kan data från genomförda försök snabbt behandlas och responsens beroende av utvalda variabler tas fram. Utgående från en matrisformulering av försöksplaneringens variabler och motsvarande respons kan konstanterna b definierade i stycket ovan beräknas genom matrismultiplikation. Multipel linjär regression kan skrivas på formen som redovisas i ekvation 27.

$$y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_3 x_3 + \cdots + \beta_k x_k + \varepsilon \tag{27}$$

Detta kan sammanfattas på matrisform i ekvation 28.

$$\mathbf{y} = \mathbf{X}\boldsymbol{\beta} + \boldsymbol{\varepsilon}, \quad \mathbf{y} = \begin{pmatrix} y_1 \\ y_2 \\ y_3 \\ \vdots \\ y_k \end{pmatrix}, \quad \mathbf{X} = \begin{pmatrix} 1 & x_{11} & x_{12} & x_{13} & \dots & x_{1k} \\ 1 & x_{21} & x_{22} & x_{23} & \dots & x_{2k} \\ 1 & x_{31} & x_{32} & x_{33} & \dots & x_{3k} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & & \vdots \\ 1 & x_{n1} & x_{n2} & x_{n3} & \dots & x_{nk} \end{pmatrix} \tag{28}$$

I en generell försöksplan med n försök anger vektorn $\mathbf{y}$ responsen för respektive försök. Elementen i $\boldsymbol{\varepsilon}$ anger residualen för varje separat försök och $\boldsymbol{\beta}$ är en vektor innehållande koefficienter. Matrisen $\mathbf{X}$ har dimensionen (n,k+1), där k+1 anger hur många variabler som undersöks inklusive medelvärdet b_0. Det förväntade värdet (väntevärdet) på utbyte eller respons ges av ekvation 29

$$E(\mathbf{y}) = \mathbf{X}\boldsymbol{\beta} \tag{29}$$

Eftersom att det förväntade värdet av felet ε är noll.

2.8.4 Minsta kvadrat-metoden

Med en linjär regression uttryckt på matrisform kan koefficienterna i $\mathbf{b}$ bestämmas med en matrisekvation. I ekvation 30 summeras summan av det kvadratiska felet.

$$SSE = \sum_{n=1}^{n} \varepsilon_i^2 = (\mathbf{y} - \mathbf{X}\boldsymbol{\beta})'(\mathbf{y} - \mathbf{X}\boldsymbol{\beta}) \tag{30}$$

Summan av det kvadratiska felet minimeras då derivatan av SSE blir noll, vilket skrivs i ekvation 31.

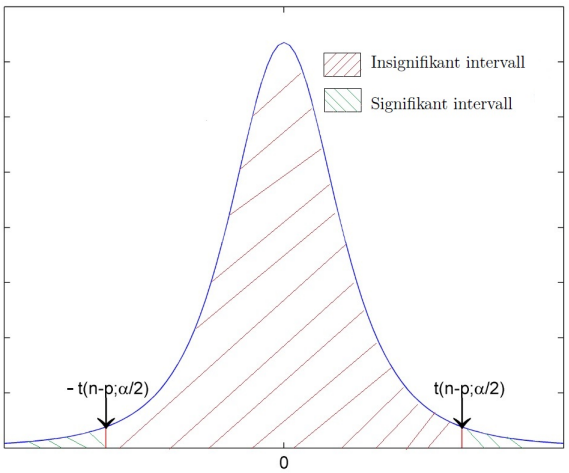
$$\frac{\partial SSE}{\partial \boldsymbol{\beta}}\Big|_{\mathbf{b}} = 0 \tag{31}$$

Vektorn $\mathbf{b}$ består av de skattade parametrarna. Vidare härledning resulterar i ekvation 32.

$$\mathbf{b} = (\mathbf{X}'\mathbf{X})^{-1}\mathbf{X}'\mathbf{y} \tag{32}$$

2.8.5 Test av parametersignifikans

För att uppskatta vikten av bestämda parametrar i framtagen modell kan erhållna värden jämföras med student t-fördelning. Framtagen modell för bestämning av utbytesberoende faktorer bör endast innefatta parametrar som har inverkan på resultatet, det vill säga bidrar till att modellen stämmer väl överens med experimentell data. Genom att undersöka vilken eller vilka av parametrarna som har störst inverkan är det möjligt att omformulera modellen och endast använda de parametrar som behövs för skattningen. För att bestämma vilka parametrar som har inverkan på modellen kategoriseras parametrarna som signifikanta respektive insignifikanta genom att jämföra observerade t-värden mot student t-fördelning[26].



Figur 4: T-fördelning som redovisar inom vilka intervall parametrar benämns som signifikanta.

T-fördelningens värde beskrivs av antalet frihetsgrader och konfidensgrader.

$$t(n - p; \alpha/2) \tag{33}$$

Antalet frihetsgrader motsvaras av antalet mätpunkter (n) subtraherat med antalet parametrar som används för skattning (p) med en konfidensgrad av $100(1-\alpha)\%$. Parametern $\mathbf{b_i}$ är signifikant om olikheten i ekvation 34 uppfylls.

$$|t_{obs}| > |t(n-p;\alpha/2)| \tag{34}$$

Observerat t-värde beräknas med formeln i ekvation 35.

$$t_{obs} = \frac{b_i}{se(b_i)} \tag{35}$$

Se är standardfelet, vilken beräknas med ekvation 36.

$$se(b_p) = s\sqrt{(\mathbf{X}^T\mathbf{X})^{-1}_{pp}} \tag{36}$$

Detta uttryck kräver en beräkning av skattad varians s vilken beräknas med ekvation 37.

$$s = \sqrt{\frac{SSE}{n-p}} \tag{37}$$

SSE ges i sin tur av tidigare nämnd ekvation 31.

3 Utförande

I detta avsnitt beskrivs de olika delsteg som resulterat i tillverkning av katalysator, reaktor, försöksplan och reaktortester. De laborationshandledningar och säkerhetsdokument som använts återfinns i appendix A.5.

3.1 Katalysatortillverkning

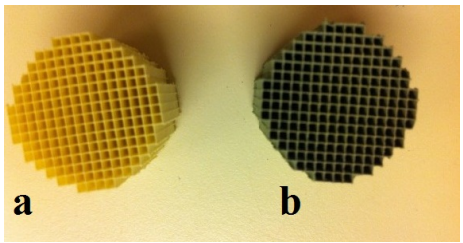
Katalysatorerna tillverkades i två steg. I första steget tillverkades ett pulver med katalysatormassa bestående av Ni-γAl_2O_3. I det andra steget blandas en slurry av pulvret, så kallad washcoat, och fästs på monoliter bestående av ett keramiskt material (corderite).

3.1.1 Ni/Al_2O_3-syntes

24.04 mg AIP (aliminiumisopropoxid; $[(CH_3)_2CHO]_3Al$) vägdes och blandades i glasbägare med milliQ-vatten till totalt 500 ml. Lösningen värmdes under magnetomrörning till 82 °C. 19.793 mg nickeldinitrathexahydrat ($Ni(NO_3)_2$*$6H_2O$) vägdes upp, löstes i milliQ-vatten och tillsattes sedan långsamt till den 82-gradiga AIP-lösningen. pH mättes till 5,5-6,0 med pH-papper. Tioprocentig salpetersyra tillsattes några droppar åt gången till dess att pH befann sig vid 4,4. Lösningen ställdes på omrörning vid 80 °C ett par timmar, fördelades därefter i tre rundkolvar och placerades i värmebad på 35 °C med sänkt tryck. Lösningarna fick stå i värmebad över helgen och därefter hade lösningen torkat till en gel/vätska. Olika torkningsgrad erhölls i de olika kolvarna vilka märktes med "torr", "ganska torr" och "vätska". Gelen frystes ned med flytande kväve och torkades i en frystork i ett dygn tills bara en fast fas återstod. Den fasta fasen skrapades ut ur kolvarna och lades i tre olika bägare, vilka placerades i ugn och värmdes upp med 2 °C/min till 600 °C och kalcinerades på denna temperatur i sex timmar. Fastfasen finfördelades till ett fint pulver med mortel.

3.1.2 Fästa katalysatormassa på monoliter

Fem stycken cylinderformade monoliter med 20 mm i diameter och 20 mm höjd skars ut i det keramiska materialet cordierite, se figur 5a. Ett alternativ som utvärderades först senare var metalliska monoliter som enligt Tucci och Thomson hade varit mer fördelaktiga [27].



Figur 5: Monoliter av materialet cordierite, a. opreparerad, b. färdig katalysator.

Monoliterna värmdes upp och kalcinerades tillsammans med katalysatorpulvret. Därefter vägdes monoliterna. Monolitens totala massa ska utgöras av 20% washcoat. Dessa 20% ska i sin tur innehålla 20% bindemedel som blir alumina när den kalcineras. Två katalysatorer tillverkades av det "torra" pulvret, härefter benämnda som 1A&B, en av det "ganska torra", 2, och två stycken tillverkades av "vätska", 3A&B. Mängden katalysatorpulver och bindemedel beräknades för varje monolit. Mängd H_2O och etanol beräknades för att få 10% torrhalt på katalysatorslurryn. För att kunna doppa monoliten ordentligt i slurryn multiplicerades alla beräknade mängder med fyra. För beräknade mängder för alla katalysatorer, se tabell 18 i appendix A.8. För katalysator 1A och 1B vägdes 0.42 g bindemedel upp och löstes i 9 ml H_2O och 9 ml etanol i en bägare. Lösningen ställdes på magnetomrörning tills allt bindemedel löst sig. 1.68 g katalysatorpulver vägdes

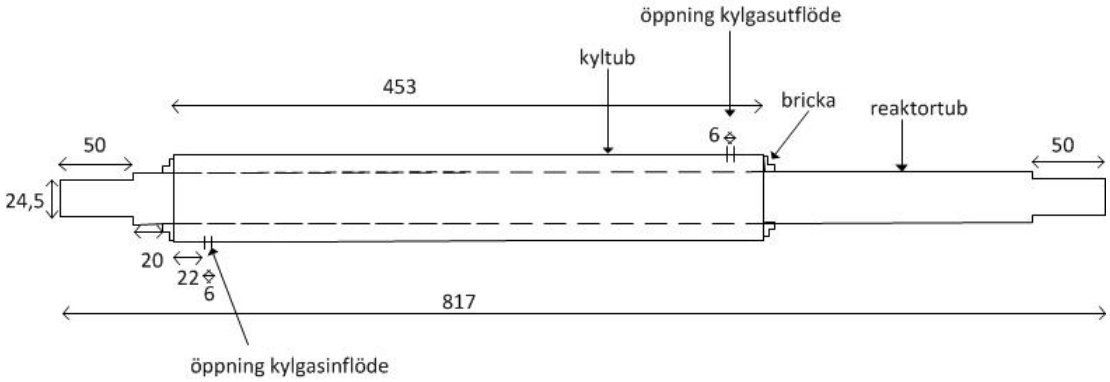
upp och rördes ner i bägaren. Monoliten doppades i milliQ-vatten och vätskeöverskottet blåstes ur kanalerna med tryckluft. Därefter doppades den i katalysatorslurry och blåstes på samma sätt ur med tryckluft. Sedan torkades den i 90 °C i ca 1-2 min varefter den kalcinerades i 600 °C i ca 3 min med värmepistol. Monoliten doppades, torkades och kalcinerades upprepade gånger tills den innehöll 20 viktsprocent katalysatormassa. Därefter kalcinerades de färdiga katalysatorerna i 6 timmar med en uppvärmningshastighet på 2 °C/min till 600 °C. För utseende hos färdiga katalysatorer, se figur 5b.

3.2 BET-analys av katalysatorpulver

Tre tomma provrör torkades i 150 °C. Provrören togs ut ur ugnen och pluggades igen med kork och kyldes med tryckluft till rumstemperatur. Därefter vägdes proven. En ungefärlig mängd av 0.3 g av de 3 olika typerna katalysatorpulver vägdes upp och placerades i var sitt provrör. Därefter placerades de tre provrören i en bägare, korkarna togs av och hela bägaren placerades i en vakuumugn i 250 °C i 2 timmar. Provrören togs ut ur ugnen och kyldes återigen med tryckluft varefter de vägdes. Sedan placerades de i BET-apparaten (Tristar 3000 Micromeritics) som kördes i ca 3 timmar.

3.3 Reaktordesign

Designen av reaktorn var en iterativ process och designen reviderades ett flertal gånger. Avvägningar mellan tillgång på material, materiella begränsningar och teoretiska beräkningar avgjorde hur konstruktionen genomfördes. För att bestämma vilka materialegenskaper som efterfrågades vad gäller temperatur och gastäthet genomfördes beräkningar av jämviktskurvor och adiabatisk driftlinje. Det beslutades sedan att av säkerhetsskäl och praktiska orsaker att gastäta kopplingar av märket Parker samt Swagelok skulle användas för att koppla reaktorn till laborationssalens gassystem. I figur 6 redovisas en överskådlig skiss av den slutliga designen av reaktorn med mått på de olika delarna.

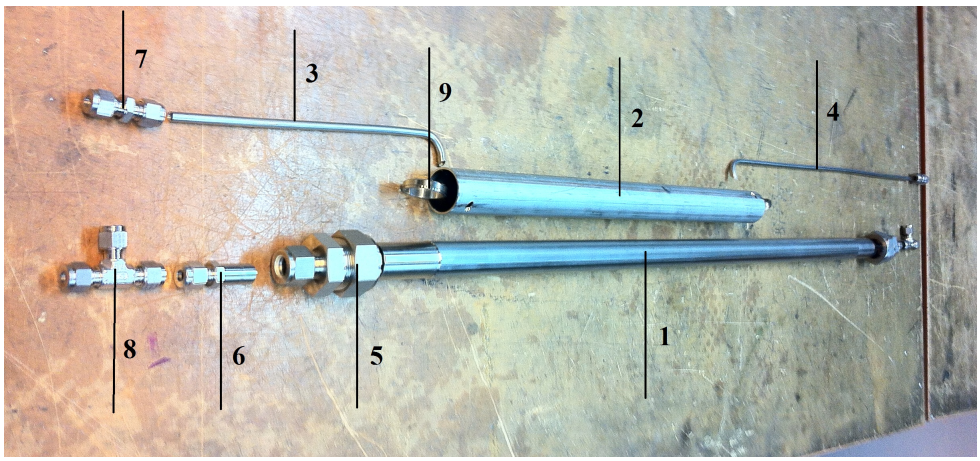


Figur 6: Ritning av reaktorn [mm].

3.4 Tillverkning av reaktor

Konstruktionen av reaktorn omfattades av många delar och tillverkningssteg. Nedan beskrivs tillverkningsprocessen för reaktortub och kyltub med ingående komponenter. För utförande i kronologisk ordning, se appendix A.4 för preliminära instruktionshandledningar som skrevs innan och efter första dagen i verkstaden.

I figur 7 visas de rör, tuber och rörkopplingar som ingår i reaktorn. Numreringen på delarna i bilden återkommer med förklaring i tabell 4. I appendix A.2 finns en utökad tabell med mått på alla kopplingar.

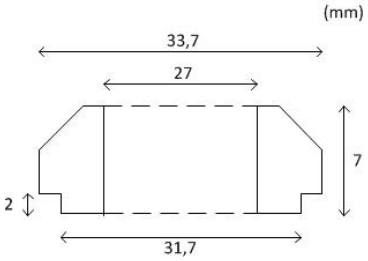


Figur 7: Numrering av rör och kopplingar som ingår i reaktorn. För namn på delar, se tabell 4.

Tabell 4: Reaktordelar

Rör	**Rörkopplingar**	**Övrigt**
1. reaktortub	5. stor	9. bricka
2. kyltub	6. reducering	
3. kylgasinflöde	7. kylrör	
4. kylgasutflöde	8. T-koppling	

Till reaktortuben fanns ett rör i rostfritt stål med 27 mm i ytterdiameter tillgängligt. Röret sågades av med metallsåg till en längd på 817 mm (del 1). Ändarna på reaktorröret svarvades ner till en ytterdiameter på 24,5 mm för att passa den stora rörkopplingen (del 5). Denna koppling skruvades fast, en på vardera ände. Vid montering tryckte kopplingen ihop röret lite och den utbuktning som bildades filades bort. Därefter anslöts en reduceringskoppling (del 6) till den stora kopplingen för att två 50 mm rörbitar med 6 mm i diameter, som klipptes och filades till, skulle kunna kopplas ihop med rörkopplingen (del 6) från reaktorn till ett T-format swagelok (del 8).



Figur 8: Ritning av brickorna.

Till kyltuben fanns ett rör tillgängligt med 33,7 mm ytterdiameter tillgängligt. Detta sågades av med metallsåg till 453 mm längd och placeras i överkant av reaktorn för att inflödet av reaktantgas ska hinna värmas upp innan den når kyltuben. Hål frästes ur för att kunna svetsa fast in- och utflödesrören tangentiellt med rörets insida (del 2). Två brickor för förslutning av kylröret tillverkades (del 9). Brickorna svarvades ut ur rostfritt stål. För en skiss av dessa brickor se figur 8.
Mått på rördelar för kylgasinflöde respektive utflöde bestämdes och klipptes till (del 3 & 4). Rören kröktes 90 grader med hjälp av ett bockningsverktyg till 16 mm i krökningsradie. Rören sågades

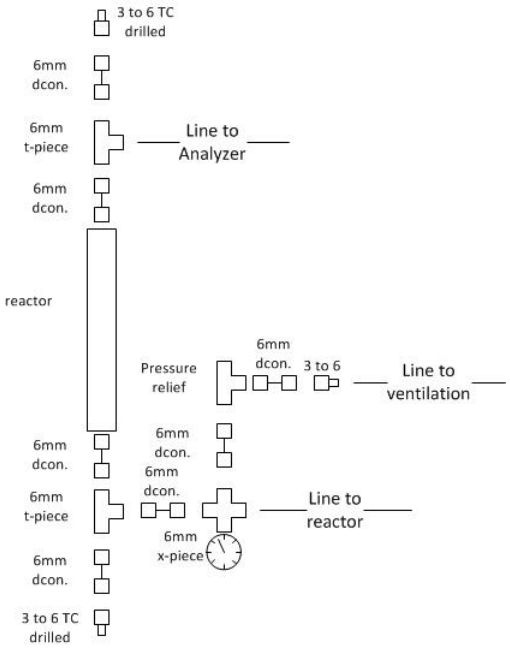
snett i böjänden så att de passar i hålet i kyltuben och inte sticker ut på insidan. Vassa kanter på rören och på insidan av kyltuben filades bort. Kopplingar (del 7) sattes fast på ändarna av kylgasinflödestuben och kylgasutflödestuben.

För att sätta ihop reaktorn svetsades först kyltuben fast i reaktortuben med hjälp av brickorna. Därefter svetsades kylgasrören fast i kyltubens öppningar. Under svetsningen fylldes reaktortuben med argongas för att undvika svetssömmar invändigt. Gummiproppar användes för att sluta tätt i reaktorröret så att argongas kunde behållas i röret under pågående svetsning. I figur 9 visas den färdigbyggda reaktorn.



Figur 9: Den färdigbyggda reaktorn

Det sista steget i reaktortillverkningen var att anpassa den enligt laboratoriet där försöken genomfördes. Kapning och filning av rörbitar med 6 mm i diameter genomfördes och kopplades med swagelok-kopplingar samman med reaktorn genom att följa figur 10.



Figur 10: Skiss av de delar som kopplats ihop för att ta fram slutlig reaktorkonstruktion

Detta gjordes för att reaktorn ska vara inkopplad på laboratoriets gassystem och det ska gå att föra gas igenom den. För att se alla kopplingar som ändrades i laboratioriet innan försök utfördes, se appendix A.7.1.

3.5 Försöksplan

Efter genomgång av litteratur från Lundstedt et al. [25] upprättades en försöksplan. Ett första steg var att välja de variabler som skulle ingå och som sedan sulle varieras så att en maximal del av försöksrymden undersöks.

I försöksplaneringen ingick att alla försök skulle genomföras med en identisk försöksuppställning med avseende på förbehandling av katalysator, position av reaktorn i ugnen, katalysatorns position i reaktorn, mängden glasull som ska sitta kring katalysatorn och övrig yttre påverkan. Den respons som försöken skulle resultera i var den omsättningsgrad av metan som fås ut samt den temperatur som mäts upp i reaktorn.

De experimentella variabler som valdes för försöksplaneringen var temperaturen i reaktorn, inflödet till reaktorn samt andel av inflödet som utgör inert komponent. För variablerna valdes tre olika nivåer, en hög (+), en låg (-) samt en 0-nivå som ligger emellan den höga och låga. För att ha möjlighet att undersöka om katalysatorn deaktiveras över tid samt att kunna skatta mätosäkerhet bestämdes att utföra tre försök på 0-nivån. Försöksmatrisen redovisas i tabell 5 där det är markerat vad som är +, - respektive 0-nivå.

Tabell 5: Försöksmatris med variablerna temperatur, flöde och utspädning av inert för varje försök, samt markerat vad som är 0, + och -.

försök	T [°C]	Q [ml/min]	C [%N_2]
1	0: 475	0: 875	0: 25
2	+: 600	+: 1000	-: 0
3	+: 600	+: 1000	+: 50
4	+: 600	-: 750	-: 0
5	+: 600	-: 750	+: 50
6	0: 475	0: 875	0: 25
7	-: 350	+: 1000	-: 0
8	-: 350	+: 1000	+: 50
9	-: 350	-: 750	-: 0
10	-: 350	-: 750	+: 50
11	0: 475	0: 875	0: 25

Värden som redovisas i denna tabell är de värden som användes då de sista tre katalysatorerna testades. En tidigare försöksmatris med lägre temperatur på (-)-nivån visas i tabell 16 i appendix A.6. Då knappt något utbyte observerades vid den låga temperaturen uppdaterades försöksmatrisen.

3.6 Reaktortester

Var och en av de fem tillverkade katalysatorerna testades. Katalysatorerna vägdes och lindades in i glasull och placerades därefter 52 cm in i reaktorn (från ovansidan). Termokopplingar sattes på plats, dels för att fixera katalysatorns läge men främst för att kunna mäta temperaturen under försöken. Mellan katalysatorn och det undre termoelementet och katalysatorn placerades en blank monolit utan katalysatorbeläggning. Detta för att kunna trycka på den tomma monoliten vid införandet av katalysatorn och undvika att termoelementet trycks in i katalysatorn. Alla kopplingar skruvades åt ordentligt och reaktorn installerades i ugnen. Läcktest genomfördes efter installation i ugnen, se appendix A.7.2. Ugnen hade en lång inställningstid innan den nådde önskad temperatur vilket gjorde att försöken tog längre tid än planerat att utföra. Utförliga instruktioner för hur varje mätning utfördes finns i appendix A.7.3.

Katalysator 3A
För 3A utfördes försök enligt den tidigare försöksmatrisen (se tabell 16 i appendix A.6). Katalysatorn reducerades med syntesgas vid 600 °C i cirka 30 minuter före försöken startade. Det konstaterades att ingen reaktion skedde vid 230 °C.

En undersökning utfördes över vid vilken temperatur ett betydelsefullt utbyte av metan kunde erhållas genom att temperaturen ökades från 230 °C med tio graders-intervall för att se vid vilken temperatur reaktionen startade. Flödet var outspädd syntesgas med 1000 ml/min. Detta valdes att kallas för ett tändningstest. Innan detta försök staplades ett antal tomma monoliter före katalysatorn för att åstadkomma en mindre temperaturdifferens över monoliten med katalysatorn. Ingen glasull lindades runt monoliterna och ingen förbehandling utfördes.

Ingen reaktion observerades under tändningstestet för temperaturer under 300 °C och det misstänktes att det skedde kolavlagring på katalysatorn. Därför skickades en syrepuls in under 2 sekunder för att oxidera bort kolet. Efter detta kyldes reaktorn ner och katalysatorn plockades ut. Det observerades att katalysatorn var kolsvart.

Katalysator 3B
Ytterligare ett tändningstest utfördes för katalysator 3B. Dock utfördes ingen reduktion innan testet. Bitar av krossad keramikkruka användes som inert packningsmaterial under katalysatorn, men även denna gång uteblev reaktionen. Istället för att fortsätta med detta test genomfördes en oxidering av katalysatorn vid 600 °C. Efter detta genomfördes reduktion. När reaktorn togs isär observerades att delar av det keramiska materialet hade reagerat och blivit svartfärgat.

För både 3A och 3B utfördes test med högre flöden än de som angivits i försöksmatrisen för att undersöka masstransportbegränsningar.

Katalysator 1A
Försöken inleddes med en reduktion av katalysatorn med en 3:1 blandning av vätgas och kolmonoxid vid 600 °C under 33 minuter. På katalysator 1A testades också tändningen med ett tändningstest. En tändning observerades vid 350 °C därför uppdaterades temperaturerna i försöksmatrisen till T(-): 350 °C, T(0)=475 °C och T(+)=600 °C. Försök enligt försöksmatris i tabell 5 utfördes. Efter försöksplanen var genomförd för denna katalysator bestämdes att en sista försökspunkt skulle köras med högre volymsflöde.

Katalysator 2
Försök utfördes enligt försöksmatris i tabell 5 efter inledande reduktion med syntesgas och vätgas vid 600 °C. Försök 1 och 6 utfördes vid 415 °C istället för 475 °C, därefter gjordes försök 6 även vid 475 °C.

Katalysator 1B
Efter inledande reduktionsfas med syntesgas och vätgas vid 600 °C utfördes fullständiga försök enligt försöksmatris. Försökspasset avslutades med ett test av kolavlagring genom att skicka in syrgas under 10 minuter.

3.7 Modellering, beräkningar och approximationer

En stökiometrisk tabell formulerades enligt teoriavsnitt 2.1.1 för metaniseringsreaktionen, vilken baserades på omsättningen av CO. För att ta hänsyn till den kopplade jämvikten mellan reaktionen water gas shift och metanisering krävs en mer utförlig analys.

Tabell 6: Stökiometrisk tabell för metanisering med ingående komponenter i reaktionen.

Ämne	Före	Efter
A=H_2	F_{A0}	F_{A0}-3F_{B0}X
B=CO	S*F_{B0}	F_{B0}(1-X)
C=CH_4	F_{C0}	F_{C0}X
D=H_2O	F_{D0}	F_{D0}X
I=N_2	F_I	F_I
Totalt	F_{A0}+F_{B0}+F_{C0}+F_{D0}+F_I	F_{A0}+F_{B0}+F_{C0}+F_{D0}-F_I-2F_{B0}X

Jämviktskurvan behövs mer som en approximativ referens, därför utfördes beräkningen enligt tabell 6 utan hänsyn tagen till water gas shift. Detta innebär att selektiviteten, S, för CH4 är lika med ett. För att göra en jämviktskurva som tar hänsyn till water gas shift-reaktionen kan selektiviteten beräknas och låta motsvarande del av inflödet reagera til metan.

För beräkning av värmetransporten följdes de resonemang som presenteras i teoriavsnittet 2.2. Resultatet blev två kopplade energibalanser enligt 21 och 22 som lyder.

$$0 = \sum_{i}^{n} F_i(F_{0i},X)(H_{i,in} - H_{i,ut}) - \dot{q}, \quad 0 = c_p\dot{m}_k(T_{k,in} - T_{k,ut}) + \dot{q} \tag{38}$$

Entalpivärden för reaktorgasbalansen utvärderas för temperaturer vid inlopp respektive utlopp. Under förutsättningar som beskrivits i avsnitt 2.2 så är X och $H_{i,in}$ och därmed temperatur in av reaktorgas känd. $H_{i,ut}$ och därmed temperaturen ut ur kontrollvolymen är däremot okänd. Inloppets temperatur, $T_{k,in}$, för kylgas är känd. Hur mycket värme som överförs till den kylande gasen från reaktorströmmen och därmed vilken temperatur, $T_{k,ut}$, som kylgasen har vid utlopp är okänd. Med två samband och två okända variabler är detta ett väldefinierat problem. Det förekommer inga ytterligare okända variabler döljs i termen $\dot{q}$, däremot måste värmeöverföringskoefficienter beräknas.

För att bestämma lämpliga korrelationer för värmeöverföringskoefficienter så krävs kunskap om vilken regim av flöde som reaktorgasen samt kylgasen befinner sig i. Kylgasflödet leds till reaktorn via rör med en diameter på 4 mm. Det maximala volymsflödet som kan ledas genom dessa bedömdes vara 25 ml/min [28]. För detta flöde beräknades Reynoldstalet enligt ekvation 17 i avsnitt 2.2 till att vara $1.6027 \cdot 10^{-7}$, detta värde hamnar inom gränsen för laminär strömmning mellan två cylindrar [10]. Reaktorgasflödes Reynolds tal uppskattades enligt ekvation 17 i avsnitt 2.2. Flödeshastigheten v beräknades till 0.0451 m/s. Detta beräknades genom att använda det totala flödet reaktanter genom respektive massflödeskontroller, se appendix A.7. Reynolds tal för reaktorgasen beräknades därmed till 2.0 vilket motsvarar laminärt flöde. Med hjälp av kunskap om flödets regim för kylgas och reaktorgas kan korrelationer för Nusselts tal och beräkningar av

värmeöverföringskoefficienter h_{ri} och h_k utföras.

För att ta fram värmeöverföringstal för insidan av en reaktortub och för laminär flödesregim, h_{ri}, kan Sieder och Tate relationen användas [9]. Nu_r är Nusselts tal som kan likställas med ekvation 20 för att beräkna h_{ri}. Peclets tal, Pe, är kvoten mellan de dimensionslösa talen Reynolds och Prandtls tal. Prandtls tal ges av $Pr = \nu/\alpha$, ν är den kinematiska viskositeten och α som är den termiska diffusitiviteten. Diametern d_{ri} är reaktortubens innerdiameter medan L är längden av kontrollvolymen. Alla fluidegenskaper utom μ_w skall utvärderas vid medeltemperaturen av reaktorgasen. μ_w utvärderas för väggens temperatur.

$$Nu_r = 1.86(Pe\frac{d_{ri}}{L})^{\frac{1}{3}}(\frac{\mu_b}{\mu_w})^{0.14} \tag{39}$$

För att beräkna ett värmeöverföringstal för utsidan av reaktortuben används korrelationer som beskrivs i artiklar från den tyska ingenjörsföreningen Verein Deutcher Ingenieure[10].

För att lösa detta problem användes MATLAB-funktionen *fsolve*. En godtagbar och användbar lösning av problemet lyckades inte beräknas.
Idealgasantagandet har applicerats vid samtliga beräkningar. Detta antagande bedöms rimligt eftersom alla försök utfördes vid 1 bar. Även jämviktskurvan vid 10 bar beräknades för en ideal gas.

Ett antal approximationer gjordes vid beräkningarna. Det förutsätts att inget läckage förekommer i vare sig innertuben eller i kyltuben, vilket säkerställts med de läcktester som gjordes innan försök med reaktorn. Kylflödet påförs motströms och i en spiralformad bana längs kyltuben, i modelleringen görs approximationen att kylflödet löper parallellt med tuben. Water gas shift-reaktionen försummas vid uppställning av uttryck för reaktionen. Det antas således att ingen kolmonoxid reagerar med bildat vatten. I tester av reaktorn framkommer det att mängden bildad koldioxid är liten i förhållande till mängden kolmonoxid som reagerar vilket motiverar detta antagande.

Vid beräkningar som gäller strömningsförhållanden i reaktorn antas att monoliterna inte hindrar flödet att strömma igenom, det vill säga antas att hastigheten är densamma genom hela reaktorn. Det skulle i detta fall krävas en laborativ studie eller någon form av strömningsmodell för att klargöra hur mycket hastigheten varierar i monoliten och ett omfattande arbete för att på så sätt lösa ekvationer som beskriver strömningsbilden i reaktorn i olika element där hastigheten varierar längs reaktorn. Detta gäller även variation i flöde radiellt, vilket alltså innebär att det antas att strömningen är lika genom alla gångar i monoliterna.

Vid beräkningar av omsättning, selektivitet och utbyte nyttjas en kolbalans för att relatera det totala utflödet från reaktorn med det totala inflödet, se ekvation 40. Balansen baseras på att allt kol ingående i olika föreningar som påförs reaktorn även följer med utflödet. Beräkningar baserade på en kolbalans försummar därmed fenomen som kolavlagring.

$$F_{CO,in} = F_{tot,ut}\sum y_{kol} = F_{tot,ut}(y_{CO,ut} + y_{CO_2,ut} + y_{CH_4,ut}) \tag{40}$$

Omsättningsgraden av CO beräknas med ekvation 41.

$$X_{CO} = \frac{\text{mol CO som har reagerat}}{\text{mol CO tillfört}} = \frac{F_{CO,in} - F_{CO,ut}}{F_{CO,in}} \tag{41}$$

Selektivitet för CH_4 beräknas enligt ekvation 42.

$$S_{CH_4} = \frac{\text{mol bildat } CH_4}{\text{mol CO reagerat}} = \frac{y_{CH_4}}{y_{CH_4} + y_{CO_2}} \tag{42}$$

Utbytet av metan beräknas enligt ekvation 43.

$$Y_{CH_4} = \frac{\text{mol bildat } CH_4}{\text{mol CO tillfört}} = X_{CO} S_{CH_4} \tag{43}$$

För beräkning av kolavlagring beräknas totala massan av kol som registrerats i utflödet innan oxidering, ekvation 44, och totala massan av kol i utflödet under oxidation, ekvation 45. Detta görs genom att integrera de erhållna molbråken av kolinnehållande specier med volymsflödet från försöken.

$$m_{C,innan\,oxid} = M \frac{P}{RT} \int_{t_0}^{t_{start,oxid}} (y_{CO} + y_{CO_2} + y_{CH_4}) \dot{V}_{tot} \, \mathrm{d}t \tag{44}$$

$$m_{C,oxid} = M \frac{P}{RT} \int_{t_{start,oxid}}^{t_{slut,oxid}} (y_{CO} + y_{CO_2}) \dot{V}_{tot} \, \mathrm{d}t \tag{45}$$

M är molmassan för kol M=12 g/mol, P=1 bar och T=25 °C. Tryck och temperatur sätts till standardtillstånd eftersom analyzern analyserar allt vid standardtillstånd. Med dessa ekvationer kan andelen kol som avlagrats beräknas enligt ekvation 46.

$$\text{Andel kol som avlagras} = \frac{m_{C,oxid}}{m_{C,oxid} + m_{C,innan\,oxid}} \tag{46}$$

Eftersom vi inte vet om det fanns ytterligare kolavlagringar som inte oxiderades under oxidationsfasen anger kvoten endast en undre gräns på andelen kolavlagringar.

4 Redovisning och diskussion av resultat

I detta avsnitt kommer resultat som uppnåtts redovisas och diskuteras. I detta ingår katalysator, jämviktskurvor samt reaktorförsök vilket inkluderar produktion av metan, reaktionsbegränsningar, kolavlagring och statistisk analys av resultaten. Till slut redovisas framtagandet av planscherna.

4.1 Katalysator

De tre tillverkade katalysatorpulvren torr (1), ganska torr (2) och vätska (3) analyserades med BET och resultaten redovisas i tabell 7.

Tabell 7: BET-resultat

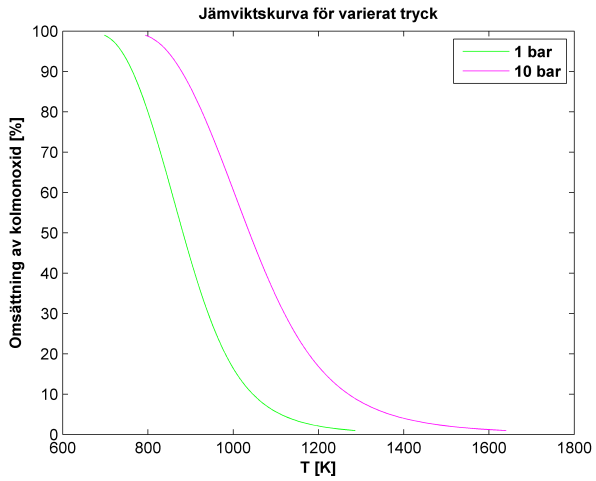
Katalysatorpulver	Ytarea [m^2/g]
1	136.9674
2	158.455
3	156.7182

Det är inte så stor skillnad på ytarean för pulver 2 och 3, men ytarean för det torra katalysatorpulvret är lite lägre än de andra två. BET-analysen utfördes endast för de rena katalysatorpulvren och inte för färdiga katalysatorer. Detta innebär att katalysatorerna i sig kan ha en annan specifik ytarea än vad som uppmätts, då behandlingen under fastsättningen på monoliterna kan påverka nickelpartiklarnas dispersion.

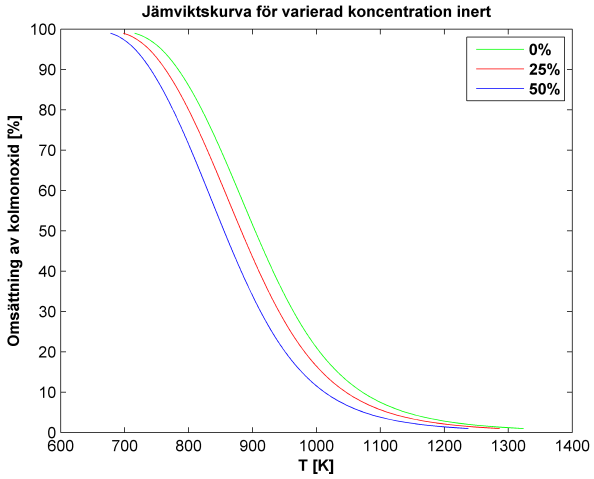
Mängden värme som katalysatorerna kan uthärda och under hur lång tid de kan utsättas för denna värme är okänt. Det rådde likaså osäkerhet kring hur katalysatorerna påverkats av upprepade försök med nedkylning mellan varje experiment samt oxidation av katalysatorn. Detta skulle kunna störa den katalytiska funktionen hos katalysatorn.

4.2 Jämviktskurva

Modellering av jämviktskurvor skapades ur det termodynamiska sambandet mellan den stökiometriska tabellen och Van't Hoffs ekvation, se avsnitt 2.1 på sidan 5. I figur 11a och 11b visas en jämförelse mellan variation av tryckets och koncentration av inert gas inverkan på jämvikt.



(a) Jämviktskurvans utseende för varierande tryck.



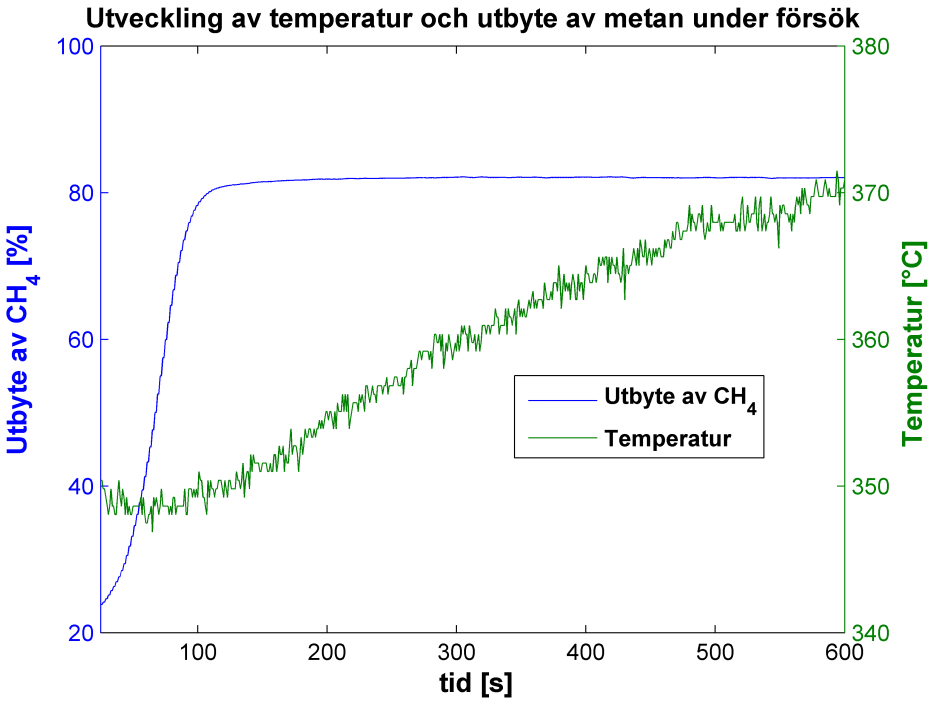
(b) Jämviktskurvans utseende med varierande koncentration av inert gas.

Figur 11: Jämviktskurvor för varierande tryck och inblandning av inert kvävgas

Det är tydligt att en variation av det totala trycket påverkar jämvikten till större grad än vad en variation av inert gör. Värt att notera i figur 11a är att vid 10 bars tryck erhålls jämvikt med högre utbyte i jämförelse med motsvarande temperatur vid 1 bar. Figur 11b visar att för höga temperaturer spelar inte utspädningsgraden så stor roll.

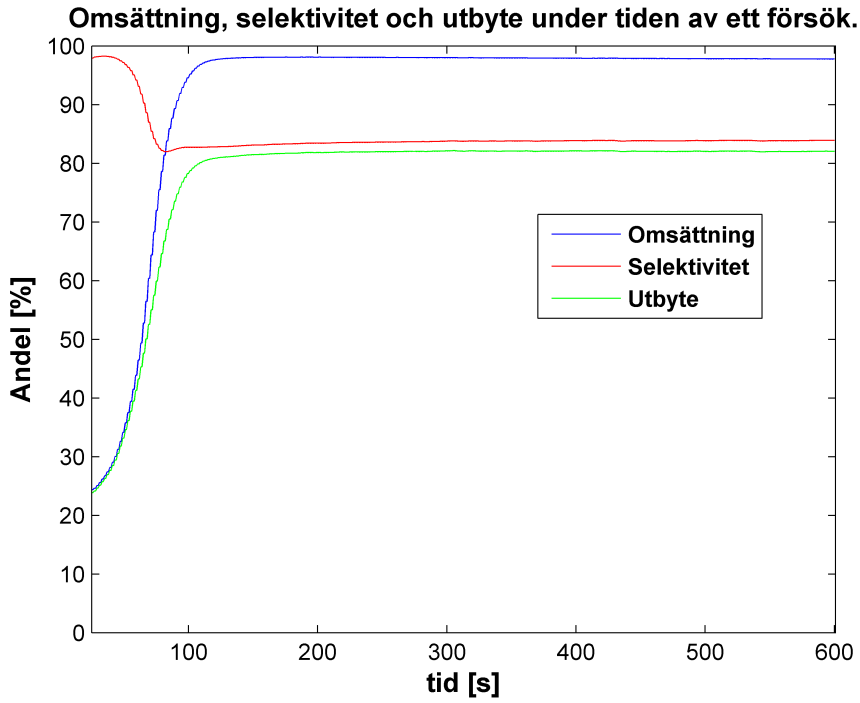
4.3 Produktion av metan

Utbytet hos flera av de testade katalysatorerna var mycket bättre än väntat utifrån utförd modellering. Det försök som gav störst utbyte var det med katalysator 2 och förhållandena 350 °C med ett totalt flöde på 750 l/min varav 0% inert flöde. I figur 12 återges reaktionsförloppet med avseende på temperatur och utbyte för detta försök, och i figur 13 visas hur omsättning, selektivetet och utbyte varierar med tiden. Samtliga försök resulterade i förlopp som liknar de resultat som redovisas för detta försök.



Figur 12: Utveckling av temperatur och utbyte under försök med katalysator 2. Förhållanden var 350 °C med ett totalt flöde på 750 ml/min varav 0% inert flöde.

Som kan ses i figur 12 stabiliserades utbytet till ett värde av 80,2% vilket kan jämföras med det utbyte på 74,1% som rapporterades av Hwang et al. [15].
Värt att notera är att Hwang et al. utförde sina försök vid 10 bar, medan våra försök utfördes vid 1 bar. Detta innebär att våra resultat inte går att jämföra rakt av då jämvikten för reaktionen påverkas enligt Le Chateliers princip, se kapitel 2.1.2. Detta innebär att deras utbyte borde vara högre än vårat om katalysatorerna haft samma prestanda. Nu är så inte fallet, och anledningar till att resultaten skiljer sig åt kan bero på många olika anledningar, till exempel försöksuppställning eller skillnader i katalysatorframställning.



Figur 13: Utveckling av omsättning, selektivitet samt utbyte. Förhållanden var 350 °C med ett totalt flöde på 750 l/min varav 0% inert flöde.

Ur figur 13 kan ses att omsättning av CO, selektivitet och utbyte av metan stabiliserar sig under försökets början och stannar därefter på denna nivå försöket ut medan temperaturen fortsätter öka även efter utbytet stabiliserat sig vilket kan ses i figur 12. Selektiviteten är hög till en början vilket beror på att tillräcklig mängd vatten inte hunnit bildas genom metaniseringsreaktionen för att water gas shift ska kunna äga rum. Selektivieten minskar sedan för att stabilisera sig vid 80%. Detta betyder att var femte kolmonoxidmolekyl deltar i en water gas shift, reaktion 16. En möjlig strategi för att erhålla stort utbyte av metan vore att aktivt försöka extrahera den bildade ångan så fort den produceras genom metanisering. Detta skulle då förhindra water gas shift-reaktionen från att äga rum.

Förutsättningar för water gas shift ändras alltefter som att metaniseringsreaktionen sker och mer vatten bildas. En annan tänkbar orsak är att water gas shift är en mindre exoterm reaktion än metaniseringsreaktionen. Detta förklaras med Le Chateliers princip som hävdar att den mindre exoterma reaktionen gynnas för högre temperaturer. Water gas shift producerar väte vilket borde betyda att det partiella trycket av väte ändras alltefter som, vilket i sin tur påverkar metaniseringsreaktionen. Kinetiken för de båda reaktionerna är okänd och det är därför omöjligt att avgöra vilket förlopp som styr det andra. Sammantaget kan det konstateras att för att kunna säga mer om hur reaktionerna metanisering och water gas shift förhåller sig till varandra så bör den kopplade jämvikten samt kinetiken för de bägge reaktionerna undersökas närmare.

I tabell 8, 9 och 10 redovisas utbyte, selektivitet, omsättning av kolmonoxid samt reaktionshastighet av metan baserat på massan nickel för samtliga genomförda försök enligt försöksmatris. Dessa parametrar beräknas med hjälp av en kolbalans. Experimentmatrisen fullföljdes på ett tillfredsställande sätt för tre katalysatorer, 1A, 1B, samt 2. Ett undantag gjordes för katalysator 2 där enbart två försök vid nollpunkten genomfördes, se tabell 10. Samtliga parametrar skulle kunna användas som respons i en statistisk under-

sökning. Senare presenteras en statistisk undersökning där utbyte används som respons.

Tabell 8: Omsättning, selektivitet och utbyte vid respektive försök i experimentmatrisen för katalysator 1A.

	Y, utbyte	S, selektivitet	X, omsättning	r, reaktionshastighet av metan $\frac{mol}{s \cdot kgkatalysator}$
1	0.6189	0.7740	0.7996	0.3919
2	0.3954	0.7728	0.5117	0.4135
3	0.3504	0.7723	0.4536	0.1551
4	0.4292	0.7716	0.5562	0.3384
5	0.3663	0.7712	0.4750	0.1211
6	0.6285	0.7731	0.8130	0.4010
7	0.7012	0.7863	0.8918	0.8550
8	0.7214	0.7869	0.9168	0.2905
9	0.7440	0.7961	0.9345	0.7118
10	0.7473	0.7963	0.9385	0.2227
11	0.6128	0.7949	0.7710	0.3721

Tabell 9: Omsättning, selektivitet och utbyte vid respektive försök i experimentmatrisen för katalysator 1B.

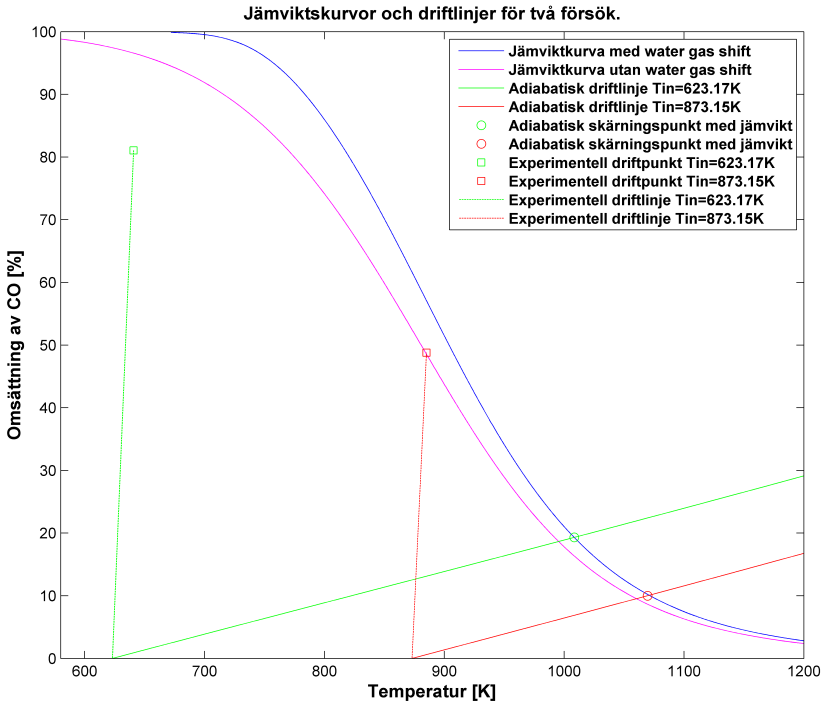
	Y, utbyte	S, selektivitet	X, omsättning	r, reaktionshastighet av metan $\frac{mol}{s \cdot kgkatalysator}$
1	0.6377	0.7781	0.8196	0.3800
2	0.3896	0.7759	0.5021	0.3839
3	0.3586	0.7753	0.4625	0.3839
4	0.4440	0.7734	0.5741	0.3319
5	0.3745	0.7730	0.4845	0.1168
6	0.6175	0.7735	0.7983	0.3686
7	0.7365	0.7943	0.9273	0.8784
8	0.7592	0.7959	0.9539	0.2953
9	0.7801	0.8095	0.9637	0.7422
10	0.7891	0.8105	0.9736	0.2278
11	0.6581	0.8084	0.8140	0.3705

Tabell 10: Omsättning, selektivitet och utbyte vid respektive försök i experimentmatrisen för katalysator 2.

	Y,utbyte	S, selektivitet	X, omsättning	r, reaktionshastighet av metan $\frac{mol}{s \cdot kg katalysator}$
1	-	-	-	-
2	0.4434	0.7705	0.5755	0.4603
3	0.4120	0.7696	0.5353	0.1756
4	0.4829	0.7698	0.6273	0.3791
5	0.4307	0.7693	0.5598	0.1361
6	0.6839	0.7779	0.8792	0.4346
7	0.7727	0.8064	0.8792	1.0001
8	0.7678	0.8070	0.9514	0.2987
9	0.8022	0.8200	0.9784	0.8120
10	0.7776	0.8200	0.9484	0.2241
11	0.7098	0.8177	0.8680	0.4129

Som kan ses i tabell 8-10 ligger selektiviten för alla försök runt 80%. För de olika försöken uppvisas samma trend i omsättning och utbyte för alla tre katalysatorer vilket tyder på likvärdig prestanda hos olika katalysatorer. Det kan även ses i tabellerna att reaktionshastigheten är som störst för försök 7 för samtliga katalysatorer. Det är vid detta försök som det högsta flödet utan utspädning används. Det är emellertid inte det försök som ger högst utbyte. Detta ses som rimligt eftersom reaktionshastigheten ökar när mer reaktant kommer i kontakt med katalysatorn.

I figur 14 visas två jämviktskurvor, en som tar hänsyn till water gas shift-reaktionen samt en utan den. Den visar också driftlinjer beräknade för adiabatisk drift och för experimentella värden, båda vid två olika temperaturer (350 °C respektive 600 °C).



Figur 14: Jämviktskurva med driftlinjer. Två jämviktskurvor redovisas i figuren varav en med hänsyn tagen till water gas shift. Två adiabatiska driftlinjer redovisas även, med de olika inflödestemperaturerna 350 °C, grön, respektive 600 °C, röd. Två experimentella driftlinjer med samma inflödestemperaturer redovisas också.

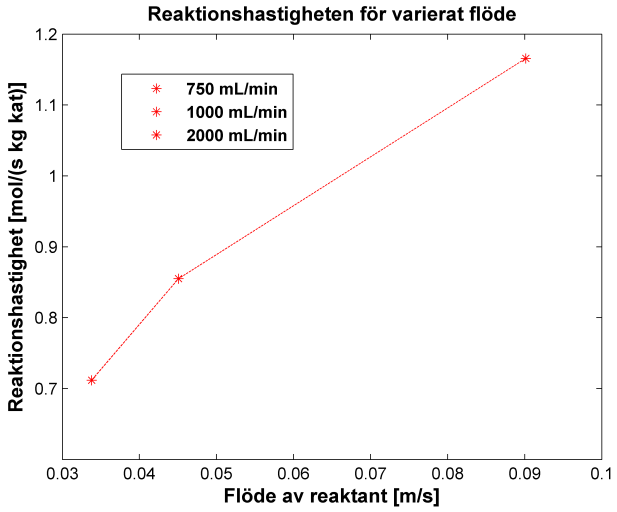
Selektiviteten för önskad produkt är 80% och större delen av den kvarvarande kolmonoxiden reagerar via sidoreaktionen water gas shift eller förblir oreagerad. Ytterligare påverkan av water gas shift i form av tillskott av vätgas eller ytterligare värmeutveckling tas ej hänsyn till. Till följd av detta beräknas jämviktskurvan som tar hänsyn till water gas shift genom att sätta selektiviteten till S=79.9% i den stökiometriska tabell som visades i tabell 6 på grund av att detta är medelvärdet av selektiviteten för de två driftpunkterna.

Den adiabatiska reaktormodellen förutsätter att all producerad värme genom reaktion stannar i produktgasen, och i figuren kan observeras att experimentellt reaktionsförlopp i reaktorn avviker kraftigt från det adiabatiska. Driftpunkterna som fastställlldes vid dessa experiment låg inte på jämviktskurvan med water gas shift, se figur 14, vilken anses vara en mer korrekt beskrivning av jämvikten för metaniseringsreaktionen. Det kan observeras att för en lägre inloppstemperatur ökar omsättningen av kolmonoxid.

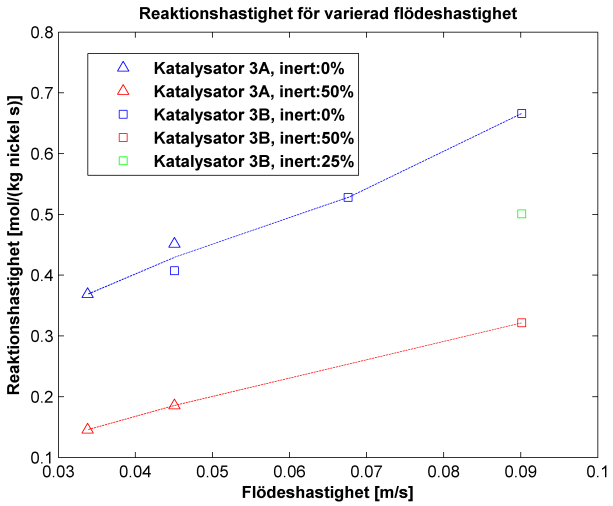
Det finns en osäkerhet i hur kopplingen mellan inflödespunkt och uppmätt driftpunkt skall göras. I figur 14 genomförs kopplingen med interpolation mellan punkterna. Sambandet kan givetvis vara av mer komplicerad karaktär än så. Vid försök på 600 sekunder når inte reaktorn jämviktsdrift. Det kan finnas flera anledningar till detta. En av dessa kan vara att sambandet mellan de två tävlande reaktionerna metanisering och water gas shift är mer avancerat än vad beräkningen för jämviktskurvan tar hänsyn till. Water gas shift är till exempel också en exoterm reaktion vilket möjligen kan påverka värmeutveckling och därför driftlinjer och jämviktskurvan för metaniseringsreaktionen.

4.4 Reaktionsbegränsningar med masstransport

Det är av intresse att veta vilken reaktionshastighet som kan uppnås vid olika flöden genom reaktorn för att bestämma om förloppet är begränsat av reaktionens kinetik eller masstransportbegränsningar. I figur 15a redovisas hur reaktionshastigheten beror på flödet genom reaktorn för katalysator 1A. Sambandet visas för tre försökspunkter med enbart syntesgas och vid temperaturen 350 °C. Flödet av reaktantgas varieras mellan 750 ml/min, 1000 ml/min och 2000 ml/min.



(a) Reaktionshastigheten vid olika flöden genom reaktorn för katalysator 1A.



(b) Reaktionshastigheten för reaktionen med katalysatorerna 3A och 3B vid olika flöden genom reaktorn.

Figur 15: Reaktionshastigheter för varierat flöde

Reaktionshastigheten ökar då volymsflödet genom reaktorn ökar under det undersökta intervallet. Notera att lutningen är positiv inom intervallet för studerade flödeshastigheter.

I figur 15b undersöks sambandet mellan reaktionshastighet och flödeshastighet ytterligare. Detta försök utfördes med flödeshastigheter mellan 750 ml/min av reaktantgas till 2000 ml/min. Koncentrationen av inert gas varierades från 0 till 50%. Temperaturen var 600 °C och försök utförs för två katalysatorer, 3A och 3B. Ur figur 15b observeras att koncentrationen av inert gas inte påverkar trendens utseende nämnvärt. Möjligtvis blir kurvan mindre brant som följd av högre koncentration inert. Både figur 15a och 15b bekräftar trenden att ökad flödeshastighet bidrar till ökad reaktionhastighet.

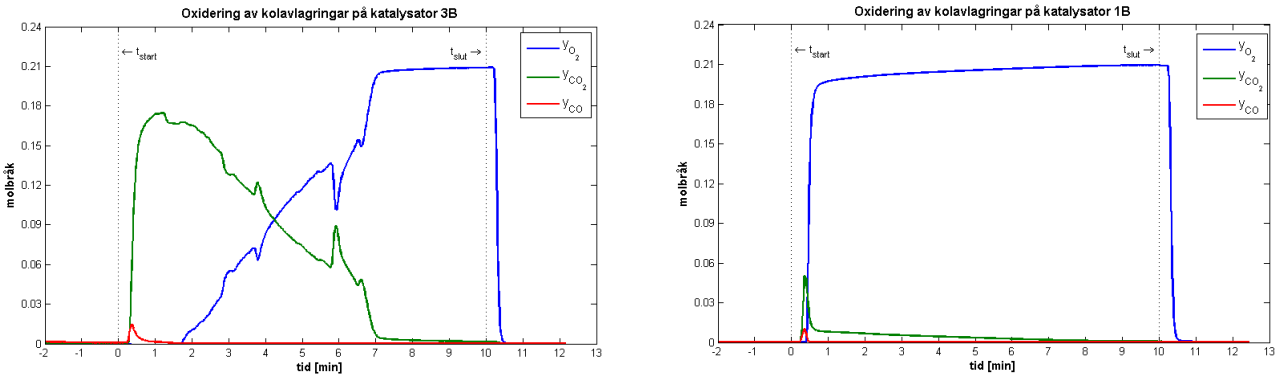
Då en reaktion enbart begränsas av jämvikt blir reaktionshastigheten oberoende av flödet. Att det inte blir så i detta fall kan bero på att reaktorn är en integralreaktor. I enlighet med teorin kan inte förloppet som sker innan och efter katalysatorn studeras för en integralreaktor. Om reaktorn begränsas av masstransport eller är integralreaktor försvåras en undersökning av den sanna kinetiken för reaktionen. För att kunna undersöka kinetiken närmare föreslås att antingen ändra storleken på katalysatormonoliten så att en mindre del av flödet hinner exponeras för katalysatorn eller minska uppehållstiden för att på så sätt få en differentialreaktor, vilket kräver ett högre flöde genom reaktorn än vad som använts i våra experiment. Det skulle också kunna bero på att katalysatorn uppvisar ett externt transportmotstånd för diffusion.

4.5 Tändningstest och kolavlagringar på katalysator

För katalysatorerna 3A och 3B utfördes tändningstest vid låga temperaturer med vätgas och syntesgas för att undersöka när reaktionen startar. I testet med katalysator 3A var temperaturintervallet 250 °C till 450 °C och för 3B utfördes testet mellan 220 °C och 300 °C. Tändningstesten utfördes under en tid på sammanlagt 53.6 min för 3A och 30.5 min för 3B vilket är den totala tid då syntesgas och vätgas skickas in i reaktorn. Inget utbyte av metan observerades i något av testen. Vid försök med katalysatorerna på hög temperatur efter tändningstesten erhölls ett sämre utbyte, runt 5% metan. Vid urplockande av katalysatorerna observerades att de var helt svarta varvid kolavlagringar på katalysatorerna misstänktes.

En gemensam nämnare för de båda tändningstesten är att de utförs vid låg temperatur under längre tid än enskilda försök i försöksmatrisen. En förklaring till de bildade kolavlagringarna kan vara den låga temperaturen som ger gynnsamma förhållanden för bildning av kol från kolmonoxid genom Boudouardreaktionen, reaktion 23. Reaktionen förhindrar metanproduktion både genom förbrukning av kolmonoxid och deaktivering av katalysatorn. Kolavlagringar kan även förklaras genom att det skulle kunna bli gynnsamt för den adsorberade kolatomen i reaktionssteg 3 i metaniseringsreaktionen (se tabell 2) att gå vidare till att bilda kolföreningar istället för att kolatomen fortsätter enligt metaniseringsreaktionens mekanismer och reagerar till metan. Ytterligare en förklaring till bildade kolavlagringar kan vara att vid tändningstesten förbehandlades inte katalysatorn med syntesgas vid 600 °C, vilket genomfördes med de katalysatorer då bra utbyte erhölls. Förbehandlingen kan tänkas påverka katalysatorpartiklarna att omfördelas på ett fördelaktigt sätt och innebära en förbättring av prestanda.

För att undersöka kolavlagringarna genomgick katalysator 3B, som misstänktes ha omfattande kolavlagringar efter tändningstest, samt katalysator 1B, vilken genomgått förbehandling och försök utan observerad prestandanedsättning, för en oxideringsfas. Detta innebar att syntetisk luft bestående av 20.8% syrgas och resten kvävgas skickades genom reaktorn under 10 minuter. Under oxideringen var temperaturen i reaktorn för 1B mellan 600 °C och 620 °C medan för 3B var temperaturintervallet 600 °C till 610 °C. Figurerna 16a och 16b nedan redovisar halterna av CO, CO_2 och O_2 i gasutflödet från reaktorn under oxideringen.



(a) Försök att oxidera bort kolavlagringar från katalysator 3B efter genomfört tändningstest.

(b) Försök att oxidera bort kolavlagringar från katalysator 1B efter försök enligt försöksmatris.

Figur 16: Oxideringsförsök av kolavlagringar hos katalysator 3B och 1B.

t_{start} och t_{slut} i figur 16 anger inom vilket tidsintervall oxidering pågick. Utanför det

här intervallet i figurerna matades endast ren kvävgas genom reaktorn. För katalysator 3B i figur 16a åskådliggörs tydligt att syrgasen i den ingående gasblandningen förbrukas samtidigt som oxiderat kol i form av kolmonoxid och koldioxid detekteras i utflödet. Detta tyder på att det har funnits kol på katalysatorn som reagerat med syrgas enligt reaktionerna $C + O_2 \rightarrow CO_2$ och $C + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CO$. Figur 16b tyder på att det även skett kolavlagringar på katalysator 1B då det blir små CO_2- respektive CO-toppar. Detta är dock i mycket mindre omfattning än för 3B.

Förekomst av kol indikerar att tidigare försök med katalysatorn lett till kolavlagringar men att viss mängd kolavlagring kan avlägsnas genom oxidation med syrgas vid höga temperaturer. Detta ger två intressanta resultat. För det första ger kolavlagringarna upphov till katalysatordeaktivering, vilket är en negativ aspekt vid metanproduktion och det är något som måste beaktas vid processutformning för tillverkning av metan från biomassa. För det andra indikerar oxidationen att en viss mängd kolavlagring är lätt att bortföra och viss regenerering av katalysatorn kan utföras utan att behöva avlägsna katalysatorn från reaktorn. Med ordet "viss" i det här stycket poängteras att den oxidation som utförts inte kan garantera att all kolavlagring har avlägsnats, men resultatet bör ge en fingervisning. Att notera ytterligare i de båda figurerna är att syrgashalten i slutet av oxideringsfasen blir densamma som halten i inflödet vilket indikerar att oxidationen har avstannat. En jämförelse av hur stora kolavlagringar som skett på de båda katalysatorerna anges i tabell 11.

Tabell 11: Resultat från beräkningar av mängden kolavlagring på katalysatorerna 3B och 1B.

Katalysator	$m_{tot,kol}$	$m_{oxidation,kol}$	Andelen kolavlagring
3B	7.00 g	0.336 g	4.81%
1B	10.2 g	0.0250 g	0.24%

I tabell 11 anger $m_{tot,kol}$ den massa kolatomer som totalt funnits med i inflödet i alla tester som genomförts innan oxidationsfasen för respektive katalysator. Med kolatomer menas allt kol som finns i olika föreningar, exempelvis CH_4. $m_{oxidation,kol}$ anger mängden kolatomer som detekteras i utflödet under oxidationsfasen. Slutligen visar sista kolumnen i tabell 11 kvoten mellan $m_{oxidation,kol}$ och $m_{tot,kol}$. Eftersom vi inte vet om det fanns ytterligare kolavlagringar som inte oxiderades under oxidationsfasen anger kvoten endast en undre gräns på andelen kolavlagringar. Beräkningar bakom värdena i tabell 11 baseras på ekvationerna 44, 45 och 46 samt de värden analysatorn mätte i utflödet. Detta inkluderar data från en svänghjulsflödesmätare [29]. Gaserna approximeras även som ideala gaser i beräkningarna. En flödesmätare av typen svänghjul är oprecis vid mätningar av gaser innehållandes stora skillnader i molekylvikt mellan ingående gasmolekyler. Svänghjulsflödesmätaren i experimenten var kalibrerad med kvävgas vilket innebär att uppmätt totalflöde endast gav en fingervisning om verkligt flöde när vätgas förekom i flödet [28], se även appendix A.1. För katalysator 3B med en undre gräns av kolavlagring på nästan 5% observerades ingen reaktion av kolmonoxid till metan i testerna innan oxidationsfasen. Katalysator 1B, med en låg kolavlagring på 0.24%, genomgick förbehandling vid 600 °C och försök enligt fullständig försöksmatris där metanproduktion observerades. Detta resultat ligger till grund för att försumma kolavlagringar för 1B och övriga katalysatorer som genomgått försök på samma sätt och uppnår ett betydande utbyte av metan (ett utbyte på mer än 30%). Därmed möjliggörs användandet av den kolbalans som återfinns i ekvation 40 under avsnitt 3.7. Detta motiverar varför allt resultat från experimentell data under avsnitten 4.3 (Produktion av metan), 4.4 (Reaktionsbegränsningar med mass-

transport) och 4.5.1 (Statistisk analys) baseras på kolbalansen i ekvation 40.

4.5.1 Statistisk analys

Framtagen försöksmatris resulterade i en modell för hur utbyte beror av studerade parametrar. En kvadratisk modell som tar hänsyn till dels parametrarnas individuella påverkan och interaktionseffekter användes. Genom att utgå från ekvation 26 presenteras modellen för experimentell modellanpassning. Den beräkningsgång som användes i Matlab redovisas i appendix A.10.

$$Y = b_0 + b_T \cdot x_T + b_V \cdot x_V + b_D \cdot x_D + b_{TV} \cdot x_T x_V + b_{TD} \cdot x_T x_D + b_{VD} \cdot x_V x_D + b_{ii} \cdot x_i^2 \quad (47)$$

Tabell 12: Indexförklaring för framtagen modell

T	Temperatur
V	Volymsflöde
D	Utspädning
i	Någon av ovan nämnda parametrar

Resultatet av parameterbestämning, parametersignifikanstest och kvadratresidualsumman för de olika försöken redovisas i tabell 13.

Tabell 13: Resultat från regressionsanalys med skattade värden för b, t-fördelningsvärden på konfidensnivån 95% och minsta residualsumman i kvadrat.

Katalysator	1A	1B	2
Parameterbestämning			
b_0	0.6088	0.6270	0.6932
b_T	-0.1577	-0.1783	-0.1586
b_V	-0.0120	-0.0173	-0.0086
b_D	-0.0115	-0.0057	-0.0174
b_{TV}	0.0019	0.0019	0.0006
b_{TD}	-0.0116	-0.0155	-0.0099
b_{VD}	0.0050	0.0049	0.0014
b_{ii}	-0.0367	-0.0305	-0.0722

Parameterbestämningen tyder på att alla katalysatorer har ungefär samma uppskattade parametervärden. Tabellen visar på att det finns ett starkt temperaturberoende där utbytet ökar med minskande temperatur. Ett liknande beroende finns för volymsflödet och utspädningen där en minskning av dessa variabler ger ett högre utbyte. För att fastställa vilka parametrar som är signifikanta för framtagen modell görs ett signifikanstest. Resultatet av parametersignifikanstest och residualsumman i kvadrat för de olika försöken redovisas i tabell 13. Signifikanstest som resulterar i observerade t-värden för respektive modell där signifikanta parametrar är markerade med en asterix (*).

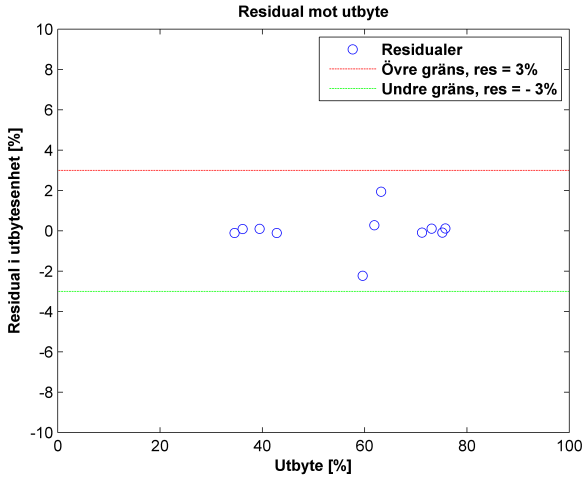
Tabell 14: Resultat från regressionsanalys med skattade värden för b, t-fördelningsvärden på konfidensnivån 95% och minsta kvadratsumma.

Katalysator	1A	1B	2
Parametersignifikanstest			
$t(b_T)$	-33.3614*	-76.507*	-40.2653*
$t(b_V)$	-2.5521	-7.4332*	-2.1949
$t(b_D)$	-2.4364	-2.4606	-4.4121*
$t(b_{TV})$	0.4442	0.8939	0.1722
$t(b_{TD})$	-2.7562	-7.4391*	-2.6523
$t(b_{VD})$	1.1806	2.3715	0.3850
$t(b_{ii})$	-8.6855*	-14.6087*	-19.4623*
T-test	2.7764	2.7764	2.7764
SSE	$9.91374 \cdot 10^{-4}$	$2.1713 \cdot 10^{-4}$	$4.1785 \cdot 10^{-4}$

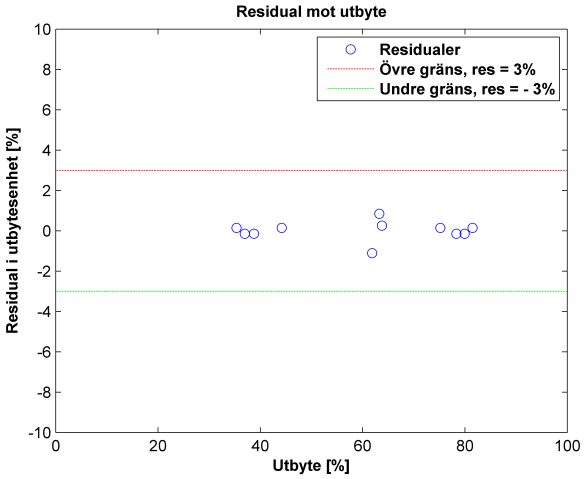
Analysen visar på att temperaturen spelar störst roll för utbytet och den kvadratiska termen är den näst största av parametrarna. Det är okänt vilken faktor som gör att den kvadratiska termen blir signifikant. En möjlig förklaring till att den kvadratiska termen är signifikant för den framtagna modellen är det stora temperaturberoendet. Övriga parametrar är insignifikanta för katalysator 1A. Minsta kvadratfelet är ungefär lika stort för alla tre katalysatorer. För att studera hur väl modellen stämmer överens med verkligheten genomfördes beräkningar av residualer för alla försökspunkter för varje genomförd försöksmatris. Detta redovisas i figur 17.

För katalysator 1B ger även att volymsflödet och interaktionsparametern mellan T och utspädning. Katalysator 2 skiljer sig också från 1A eftersom utspädningen är signifikant för denna modell. Resultatet som fås indikerar att det finns vissa skillnader mellan olika katalysatorer. För att studera skillnaden mer i detalj kan insignifikanta parametrar tas bort för att på så sätt erhålla en mer tillförlitlig modell med endast signifikanta parametrar.

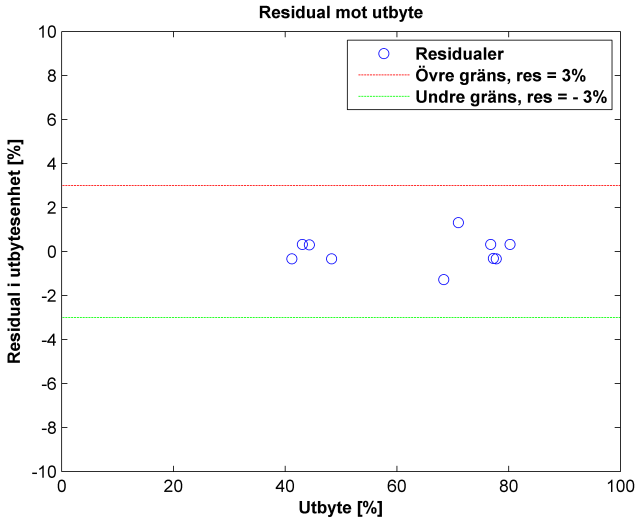
I övrigt är det värt att notera är att katalysator 1A ger det minsta värdet på SSE, vilket bidrar till att parametrarna inte blir lika välbestämda. Känsligheten ökar för minskande värde på SSE vilket ger högre observerade t-värden för parametrarna. Detta beror på sambandet mellan SSE och standardfelet vilket ekvation 35, 36 och 37 beskriver. I detta fall tycks temperaturen genomgående vara en signifikant parameter men i övrigt kan det konstateras att det är svårt att använda statistik från erhållna data för att utvärdera vilka faktorer som har stor respektive liten inverkan på utbytet av metan. Detta gör fler parametrar anses vara signifikanta. I en mer precis modell hade observerade t-värden för dessa parametrar blivit mindre vilket hade lett till att klassa parametrarna som insignifikanta.



(a) Fördelning av residualer för alla försökspunkter för katalysator 1A



(b) Fördelning av residualer för alla försökspunkter för katalysator 1B



(c) Fördelning av residualer för alla försökspunkter för katalysator 2

Figur 17: Fördelning av residualer för alla försökspunkter för katalysator 1A,1B och 2

Framtagna grafer visar att det inte finns några försökspunkter som avviker mer än 3 utbytesenheter från den framtagna modellen. Detta är ett tecken på att modellen som tagits fram stämmer väl överens med systemet som modelleras. De mätpunkter som ligger i mitten av försökspunkterna motsvarar nollnivåerna (3 punkter för katalysator 1A och 1B, 2 punkter för katalysator 2) och har en något större spridning än övriga punkter. Detta antyder att det kan finnas samband som modellen inte tar hänsyn till.

4.6 Plansch

Det tillverkades två planscher där den första av dessa beskriver bakgrund och delar i processen hos GoBiGas-projektet. Den andra planschen är en illustration av vårt kandidatarbete med beskrivning av katalysator, reaktor och resultat från försök. Planscherna visades upp vid tävlingen Shell Eco-marathon av deltagarna från Chalmers. Nedskalade kopior av dessa planscher finns i appendix A.9 .

5 Diskussion

I detta avsnitt diskuteras dels alternativa utformningar av reaktortub och kyltub, sammanfogandet av dessa och olika placeringar av katalysatorn i reaktorn. Vidare diskuteras möjliga fördjupningar och förslag för vidare utveckling av projektet.

5.1 Alternativa utformningar av reaktorn

Som en följd av projektets tidsbegränsning anpassades design efter tillgängliga rör. Reaktortubens längd valdes till att vara lite längre än ugnen för att det skulle vara enkelt att koppla in reaktorn. Två alternativ fanns för förslutning av reaktorröret: fläns eller swagelok-koppling. Med en fläns i varje ände är att det är lätt att öppna och föra in katalysatorn. Nackdelen är att den måste svetsas fast. Eftersom ingen i gruppen hade erfarenhet av svetsning och det är svårt att göra gastäta svetsar valdes flänsen bort. Swagelok-kopplingen är gastät och lätt att montera. För tidiga skisser av reaktorn, se figur 18 i appendix A.3.

Ett problem som delvis störde reaktordesignen var modelleringen av reaktions- och kylförloppet. Svårigheterna att få en fungerande modell som stämde väl överens med omständigheterna i reaktorn gjorde det svårt att säkerställa att befintlig kylning skulle räcka till för att nå sökta temperaturer. Modellen för värmetransport bedöms vara i grunden korrekt formulerat. Lösningarna som togs fram var ofysikaliska. Mest troligt är felaktigt definierade konstanter och parametrar. En trolig förklaring kan vara felaktiga enheter. På grund av tidsbrist inkluderades kyltuben utan en bakomliggande teoretisk motivering. Att inkludera en kyltub i designen bedömdes ha en potentiell användning och det bedömdes enklare att ha en kyltub även om den inte behövdes, än att inte ha en om kylning skulle visa sig behövas. Värmeöverföring mellan gaser åtskilda av rostfritt stål misstänktes vara ineffektiv från början.

För att åstadkomma en mer effektiv kylning av reaktorn kan spalten för det kylande mediet justeras. En smalare spalt ger en högre flödeshastighet och ökad turbulens och därmed bättre värmeöverföring. Utöver detta diskuterades att uppnå mer turbulens i kylströmmen genom att försöka tvinga flödet att gå en spiralformad bana längs kyltuben. Det enklaste sättet är att påföra kylströmmen tangentiellt, vilket implementerades genom de snedfrästa hålen i kyltuben där rör för in-och utflöde svetsades fast. Andra sätt att ytterligare öka turbulensen skulle kunna vara att vira en metalltråd runt innertuben eller att sätta in flänsar i detta utrymme. Anledningarna att detta inte genomfördes var att det skulle försvåra möjligheten att modellera den försöksuppställning som används samt att det skulle försena tillverkningen av reaktorn. Det ansågs vara viktigare att reaktorn blev klar än att försöka optimera kylningen, vilket projektet inte hade för avsikt att fokusera på.

Vad gäller sammanfogning av innertub och kyltub fanns flera möjliga lösningar. Ett alternativ som diskuterades tidigt var att borra hål i en metallskiva motsvarade innertubens ytterdiameter. Metallskivan skulle sedan träs över innertuben och svetsas fast på innertuben och på utsidan av kyltuben. I denna skiva skulle också ett hål borras där kylande gasen skulle påföras. Problem som uppstår med denna utformning är att svetsningen blir svår att genomföra och risken för läckor ansågs vara stor. Det alternativ som valdes var utsvarvade brickor som passar i mellanrummet mellan båda tuberna. Brickorna tog relativt lång tid att tillverka men resultatet blev tillfredsställande och ses som

den bästa metoden av de diskuterade.

Angående valet av monolit hade en alternativ lösning kunnat vara att använda en metallisk monolit. Enligt Tucci och Thomson har metalliska monoliter flera fördelar såsom bättre värmeledningsförmåga, större resistans mot mekaniska påfrestningar och en större ytarea än keramiska av samma storlek [27]. Det som gjorde att keramiska monoliter valdes var främst att de fanns tillgängliga samt att alternativet inte utreddes förrän katalysatortillverkningen redan hade slutförts. Byte av monolit hade i så fall orsakat en stor fördröjning av projektet. Ett annat alternativ som inte diskuterats så ingående var alternativet att använda en packad bäddreaktor, men fördelen med monoliter är att de innebär lägre tryckfall och mindre slitage av katalysatormaterialet [27].

Alternativa sätt att placera och fixera katalysatorn i reaktorn diskuterades. Ett alternativ är att reaktorn fylls upp med keramiska kulor till där katalysatorn placeras. Keramiska kulor kan användas för att uppnå en bättre flödesbild inuti reaktorn, öka turbulensen i gasflödet och därmed öka värmeöverföringen mellan reaktorgasen och kylgasen. Förutom det kan kulorna bidra till en bättre fördelning av värmen i katalysatorn och på så vis minska risken för åldring och sintring. Nackdelen med kulorna är att de orsakar ett tryckfall, men detta tryckfall bedöms vara av mindre betydelse. Tyvärr fanns det inte tillgång till keramiska kulor så istället användes bitar av en sönderslagen lerkruka. Det visade sig att krukmaterialet förändrades och möjligen reagerade vilket gjorde att detta alternativ valdes bort.

Ett annat alternativ var att stapla tomma monoliter före katalysatormonoliten vilket genomfördes för ett försök. Nackdelen med denna lösning är att flödet inte säkert blir jämnt fördelat över katalysatorn. I och med att monoliterna packas på varandra och formen på dessa inte är helt homogen kan packningen orsaka att flödet har svårare att passera genom de kanaler där kanalerna inte ligger helt i en följd med flödesriktningen. På grund av kolavlagringar till följd av tändningstest erhölls inget utbyte med denna uppställning. Då det inte fanns så mycket tid att undersöka vad som egentligen orsakade uteblivet utbyte användes inte denna uppställning vid fler försök, utan det återgicks till fixeringen med termoelement.

5.2 Möjliga förbättringar och fördjupningar

Det finns många möjligheter till fördjupning inom detta område. Nedan beskrivs några förslag som ansetts vara intressanta men inte rymts inom projektets tidsram.

5.2.1 Katalysator

För att undersöka vilken katalysatorsammansättning som är optimal för metanisering kan mängden nickel varieras. Undersökningen innefattar även att klargöra hur förberedelsen av nickel-aluminakatalysatorn bör genomföras för att erhålla en stor specifik ytarea. Det är möjligt att katalysatorerna i sig kan ha en annan specifik ytarea än vad som uppmätts, då behandlingen under fastsättningen av washcoat på monoliterna kan påverka nickelpartiklarnas dispersion. Därför borde även BET-analyser utföras på monoliter med katalysatorbeläggning för att ta reda på ifall washcoaten har reagerat och omfördelats vid fastsättning på monolit. Det är också möjligt att katalysatorns ytarea förändras över tid då försök utförs vilket kan undersökas med BET-analys på katalysatorn

efter utförda försök. Detta kan vara intressant för att mer i detalj undersöka deaktiveringsfenomen. Det vore även spännande att utvärdera katalysatorn efter tester för att se hur mycket kolavlagringar som bildats. Sammanfattningsvis skulle mer omfattande analyser av katalysatorer före och efter tester kunna användas för att öka förståelsen för metaniseringsreaktionen.

5.2.2 Kylning

Kylningen som tagits fram för reaktorn bygger på att flera katalysatorer används, det vill säga att kylningen genomförs mellan katalysatorerna för att förhindra att temperaturen stiger för mycket vilket hämmar reaktionen och kan skada katalysatorn. Projektets tester har endast genomförts med en katalysator i taget vilket har medfört att kylningen inte fyllt någon funktion förutom att det varit möjligt att studera den kylning som uppnåtts genom att mäta temperaturen innan katalysatorn och i slutet av reaktorn. Det vore även intressant att undersöka hur flera katalysatorer påverkar systemets prestanda. Detta skulle därmed kunna användas för att optimera metangasproduktionen. Beroende på vid vilken temperatur som reaktorn tillåts operera vid kan kylning krävas mellan katalysatorerna för att undvika överhetting av det keramiska materialet.

Försök utfördes när kylningen av reaktorn användes men det visade sig att den inte hade eftersökt effekt. Problemet var att ugnen som användes vid försöken reglerar ugnstemperaturen med en termostat inuti ugnen. Om inställd ugnstemperatur ligger under uppmätt ugnstemperatur värmer inte ugnen. Samtidigt som kylningen gjorde att reaktorröret kyldes ner, kyldes även kyltuben ner och därmed också ugnen. Detta gjorde att ugnen då ökade sin värmning av reaktorn vilket alltså motverkade den kylning som var förhoppningen. Möjliga förbättringar av försöken skulle kunna vara att använda en ugn som går att ställa in för att mata med en viss konstant effekt till ugnen när rätt temperatur uppnåtts, eller en ugn med termostat inuti reaktorn i kontakt med katalysatorn. Då skulle det undvikas att ugnen reagerar på den värmeöverföring som sker i reaktorn och kyltuben.

5.2.3 Försöksplanering och försök

Innan försöksmatrisen fastställdes diskuterades alternativ till de variabler som slutligen valdes att undersökas. Dessa variabler kan påverka omsättningen av metan och är intressanta för framtida undersökningar, men rymdes inte inom tidsramen för detta projekt. Ett förslag var att variera positionen av katalysatorn i reaktorn. Problemet blir då framför allt att antalet möjliga placeringar i reaktorn blir oändligt många vilket skulle kräva många försök för att utreda. Eftersom det enda som troligtvis åstadkoms med denna förflyttning är att inflödesgasen värms upp olika mycket beroende på hur lång tid den transporteras i ugnen, fixerades istället katalysatorn och ugnens temperatur varierades. Det hade varit intressant att variera trycket. Som tidigare nämnt medför ett högre tryck att jämvikten förskjuts åt produktsidan. Därmed skulle det vara en stor fördel om försök kunnat genomföras vid någon eller några bars övertryck. Detta hade krävt mer av reaktorn och dess kopplingar, då läcktesten som genomfördes visade att reaktorn var tät under 1 bars övertryck men inte vid högre tryck än så. En annan variabel hade kunnat vara antalet monoliter för att se om det påverkade utbytet av metan. Det hade då funnits möjligheter att undersöka vilken effekt kylningen har på omsättningsgraden. Problemet med detta förslag sågs främst vara att det skulle bli svårare att studera skillnaden mellan de olika katalysatorerna eftersom vi endast hade en katalysator av typ 2 (halvtorr), vilket

skulle leda till att en annan katalysator måste användas i kombination med denna. Det hade även varit svårt att hålla isär de faktorer som inkluderas. Efter försök har det dock observerats att katalysatorerna var likvärdiga vilket gör att detta försök skulle kunna utföras oavsett katalysatortyp.

5.2.4 Fördjupningar för framtida arbeten

Vi har endast undersökt metaniseringsreaktionen men det finns många delar i resten av GoBiGas-processen, se figur 1, som inte har undersökts. Det vore därför intressant att studera vad som behöver göras för att kunna ta till vara på framställt metan för att utvärdera möjligheten att lagra gasen till tävlingen Shell Eco-marathon. Detta inkluderar studier om hur produkten från metaniseringssteget kan efterbehandlas. En annan möjlig fördjupning vore att istället för att använda ren syngas till reaktortesterna skulle det vara spännande att rena och använda gas från förgasning av biomassa. Då kopplas kedjan från biomassa till metan ihop.

Metaniseringsreaktionen är inte heller fullt utredd och det finns möjligheter att undersöka vilka faktorer som begränsar metaniseringsreaktionen. Detta innefattar exempelvis studier av intern masstransport i katalysatorporerna för att utröna huruvida denna transport begränsar reaktionen. Det finns även möjlighet att studera kinetiken som styr metaniseringsreaktionen och ta fram modeller för detta. För att studera detta behövs kortare uppehållstid av reaktanter på katalysatorn, detta kan åstadkommas genom ett högre volymsflöde alternativt mindre storlek på katalysatorer. Kortare uppehållstid leder till att masstransporten inte längre begränsar reaktionshastigheten vilket möjliggör kinetikstudier.

En mer omfattande statistisk analys kan tas fram för att erhålla mer fullständiga modeller med endast signifikanta parametrar. Den statistiska studien kan även kompletteras med en utvärdering av hur även selektivitet påverkas av varierande parametrar. En mer utförlig statistisk analys skulle eventuellt möjliggöra en koppling mellan fler faktorer som studeras för att förstå metaniseringsreaktionen.

6 Slutsats

Tillverkad nickel-alumina katalysator uppvisade under reaktortester goda egenskaper att katalysera metaniseringsreaktionen. Reaktorförsöken visade på att temperaturen spelar en viktig roll för att optimera reaktionsbetingelserna. Kolavlagringar på katalysatorn var möjligt att delvis oxidera bort med syrgas vid hög temperatur vilket är av intresse vid katalysatorregenerering.

Vid upprepade försök erhölls ett högt utbyte av metan, där det högsta var 80.2%. Detta gäller för framtagen reaktoruppställning och för olika katalysatorprover vilket tyder på att en tillförlitlig produktion av metan är möjlig. Fortsatta studier av den kinetik, mass- och värmetransport som ligger bakom reaktionen bör genomföras för att möjliggöra en optimering av förutsättningarna för att producera metan.

Referenser

[1] Tunå, P. Substitute natural gas from biomass gasification
Svenskt Gastekniskt Center, SGC 187, 2008 `http://www.sgc.se/ckfinder/userfiles/files/SGC187.pdf` [Hämtat 2013-02-15]

[2] Skogsstyrelsen *Statistik – Avverkning och Virkesmatning: Tabeller och figurer* `http://www.skogsstyrelsen.se/Myndigheten/Statistik/Amnesomraden/Avverkning-och-virkesmatning/Tabeller--figurer` [Hämtat 2013-03-01]

[3] Göteborg Energi (2013) *Göteborgs energ*i
`http://www.goteborgenergi.se/English/Projects/GoBiGas__Gothenburg_Biomass_Gasification_Project` [Hämtat 2013-02-15]

[4] Held,J Gasification *Dansk Gas Forening*, 2012.
`http://www.gasteknik.dk/arrangem/2012/indlaeg/msal_15_gasification_held.pdf` [Hämtat 2013-02-15]

[5] J.Richard Elliott, Carl T. Lira. *Introductory Chemical Engineering Thermodynamics*. New York: Prentice Hall PTR; 2009.

[6] George W. Roberts. *Chemical Reactions and Chemical Reactors*. New York: John Wiley & Sons, Inc. ; 2009

[7] Peter Atkins, Loretta Jones *Chemical Principles,The Quest for Insight*, fifth edition, 41 Madison Avenue NY, W.H. Freeman and Companyl, 2010

[8] Jiangou, Gilbert F. Froment. Methane Steam Reforming, Methanation and Water-Gas Shift: 1. Intrinsic Kinetics. *AlChe Journal*, 1989, vol.35, No1.

[9] Welty, Wicks, Wilson, Rorrer. *Fundamentals of Momentum, Heat , and Mass Transfer*. New York: John Wiley & Sons, Inc. ; 2008

[10] Verein Deutcher Ingenieure. *VDI - Gesellschaft Verfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen (GVC)*Wärmeübertragung im konzentrischen Ringspalt und im ebenen Spalt, 2006, Springer, 577-578.

[11] I. Alstrup. On the kinetics of CO Methanation on Nickel Sufaces. *Journal of Catalysis*, 1995;151, 216-225.

[12] J. Happel, I. Suzuki, P. Kokayeff, and V. Fthenakis. Multiple isotrope tracing of methanation over nickel catalyst. *Journal of Catalysis*, 1980 65(1), 59-77.

[13] J. Klose, M. Baerns. Kinetics of the Methanation of Carbon Monoxide on an Alumina-Supported Nickel Catalyst. *Journal of Catalysis* 1984;85, 105-116.

[14] G. Alex Mills, Fred W. Steffgen. Catalytic methanation. *Catalysis Reviews* 1974: 8(1), 159-210.

[15] Sunhwan Hwang, Joongwon Lee, Ung Gi Hong, Jeong Gil Seo, Ji Chul Jung, Dong Jun Koh, Hyojun Lim, Changdae Byun, In Kyu Song.
Methane production from carbon monoxide and hydrogen over nickel-alumina xerogel catalyst: Effect of nickel content. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2011, 17, pp 154-157. `www.elsevier.com/locate/jiec`

[16] J. Rostrup-Nielsen. Mechanism of Carbon Formation on Nickel-Containing Catalysts. *Journal of Catalysis* 1977;48, 155-165.

[17] W. M. Shen, J. A. Dumesic och C. G. Hill jr. Criteria for Stable Ni Particle Size under Methanation Reaction Conditions: Nickel Transport and Particle Size Growth via Nickel Carbonyl. *Journal of Catalysis* 1981;68, 152-165.

[18] C. H. Bartholomew, W. L. Sorensen. Sintering Kinetics of Silica- and Alumina-Supported Nickel in Hydrogen Atmosphere. *Journal of Catalysis* 1983;81, 131-141.

[19] C. H. Bartholomew, G. D. Weatherbee, G. A. Jarvi. Sulfur Poisoning of Nickel Methanation Catalyst. *Journal of Catalysis* 1979;60, 257-269.

[20] J. R. Rostrup-Nielsen, K. Pedersen. Sulfur Poisoning of Boudouard and Methanation Reactions on Nickel Catalysts. *Journal of Catalysis* 1979;59, 395-404.

[21] J. G. McCarty, H. Wise. Hydrogenation of Surface Carbon on Alumina-Supported Nickel. *Journal of Catalysis* 1979;57, 406-416.

[22] G.Fagerlund. Determination of specific surface by the BET method. *Materials and Structures*, 1973, Volume 6, issue 3:239-245.
`http://link.springer.com/article/10.1007%2FBF02479039?LI=true#` [Hämtat 13 February 2013]

[23] Stephen Brauner, P.H Emmett, Edward Teller. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *Journal of the American Chemical Society*, 1938; 60 (2): 309-319, doi: 10.1021/ja01269a023 [Hämtat 2013-02-13]

[24] I.Chorkendorff, J.W Niemantsverdriet. Concepts of modern catalysis and kinetics. *Wiley-VHC GmBH & Co. KGaA*, 2003, pp. 185-190

[25] Torbjörn Lundstedt, Elisabeth Seifert, Lisbeth Abramo, Bernt Thelin, Åsa Nyström, Jarle Pettersen, Rolf Bergman. Experimental design and optimization. *Cheometrics and Intellegent Laboratory systems*, 1998, 42, pp 3-40.

[26] Rasmuson A., Andersson B., Olsson L. och Andersson R. Mathematical modelling in chemical engineering. Göteborg. Chalmers Tekniska Högskola mars 2013.

[27] E. R. Tucci,W. J. Thomson. Monolith Ccatalyst favoured for methanation. *Hydrocarbon Processing*. 1979;58, 123-126.

[28] G. Schwebel. Doktor. Personlig komunikation. 17 april 2013.

[29] G. Schwebel (schwebel@chalmers.se). *Specifications of the measurement of flow in the analyzer*. E-post till: A. Gustavsson. 15 maj 2013.

A Appendix

A.1 Instrument för analys

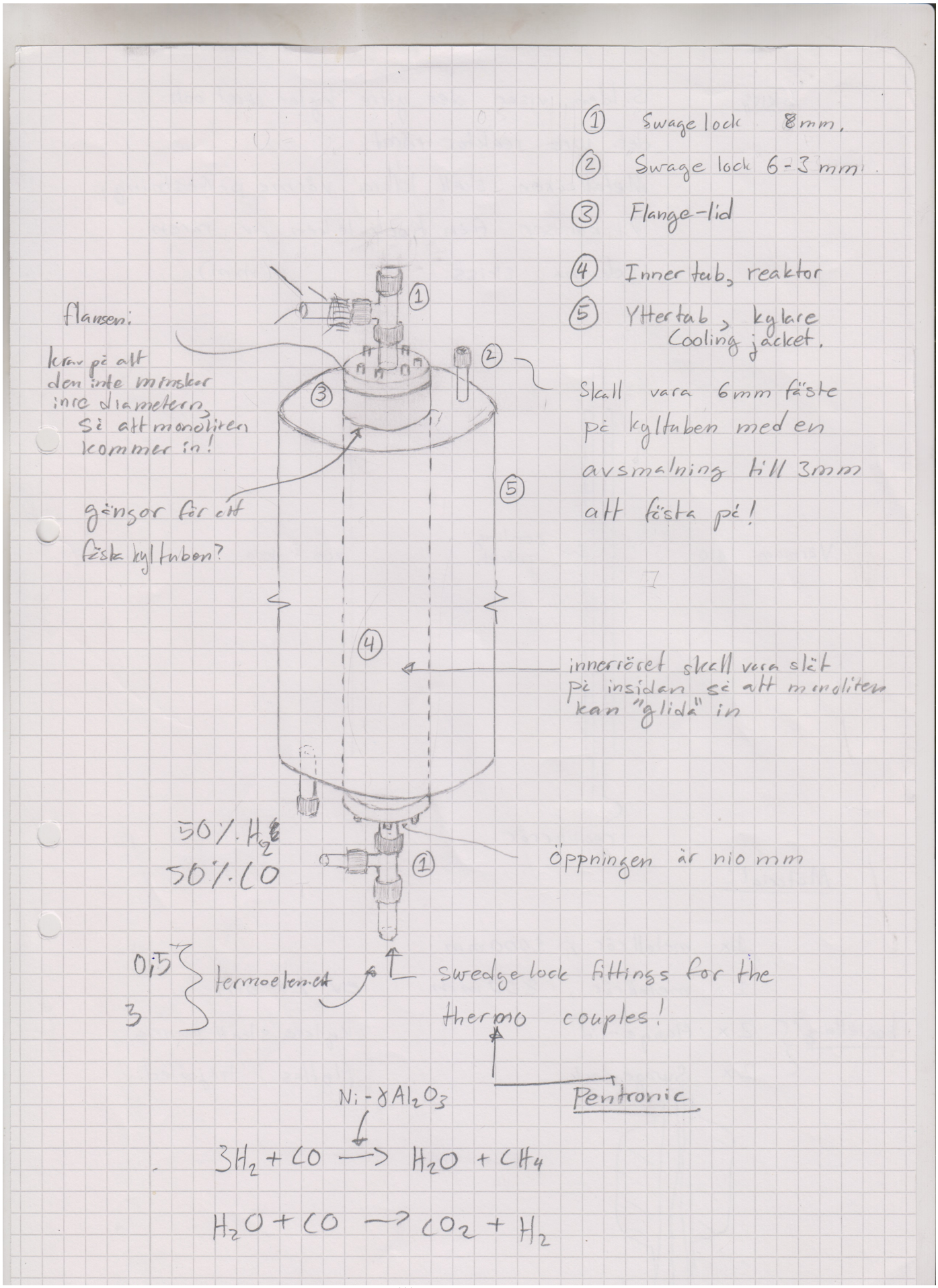
Under reaktortesterna mättes halter av de olika gaserna i utfödet av reaktorn i procent. Analysatorn som användes är av typen NGA 2000 MLT. Den möjliggör mätning av upp till 5 komponenter. Alla mätvärden visas på en LC-display. Varje dag innan försöken med reaktorn kan starta måste analysatorn kalibreras med avseende på de gasflöden och gaskomponenter som ska användas. För att analysera olika komponenter som koldioxid och metan används metoder som UV och IR-spektroskopi. Syre mäts genom dess paramagnetiska egenskaper. Vätgas går inte att mäta med tillgänglig utrustning.

A.2 Komponentlista för kopplingar

Tabell 15: Komponentlista för kopplingar med antal och mått

Kopplingar				
	Del	Antal	D(ena sidan)[mm]	D(andra sidan) [mm]
5	Stor	2	24.5	9
6	Reducering	2	9	6
7	Kylrör	2	6	6
8	T-koppling	2	6	6

A.3 Ritningar



Figur 18: Tidig skiss av reaktorn

A.4 Instruktioner Reaktorbygge

Att bygga en reaktor - ett första utkast. Se figur 6 på sidan 19.

1. Svarva reaktorändarna så det passar till swagelockkopplingarna (ska svarvas ner från 26,9 mm till 25,4 mm, enligt swagelockritningen).
2. Kapa kylröret (bestämma längden på den) (runt 300-350mm inne i ugnen, modellera worst case).
3. Skära ut lockdelar (bestämma mått) (tjocklek).
4. Borra hål för reaktortuben i lockdelarna (ska vara lika stort som reaktorröret, 27 mm diameter).
5. Ta fram rör till kylmediet som dessutom ska vara böjda (diameter?).
6. Borra hål i kyltuben för att kunna sätta fast rör för kylningen (OBS storlek?).
7. Göra någon sorts fäste för rör till kylmedium (svetsa fast? Svetsa fast en mutter så det kan skruvas fast?).
8. Om de måste svetsas måste dessa sättas fast innan något annat görs, om de skruvas fast är det lättare att göra i efterhand
9. Trä på delarna till kyltuben på reaktortuben
10. Svetsa fast kyltuben. Förslag på ordning: 1. svetsa fast ena locket i reaktortuben, 2. Svetsa fast det fastsvetsade locket i kyltuben, 3. svetsa fast andra locket i kyltuben, 4. Svetsa fast andra locket i reaktortuben.
11. Sätta fast swagelock på ändarna av reaktorn.
12. Sätta fast kopplingar till inflödena av reaktanter.
13. Saker som också behöver tänkas på:

    Någon sorts stopp/distans mellan keramiska pärlor och katalysatormonoliten/swagelock.

    Termoelementen, bara igenom swagelock? Hur ska det fungera?

Att bygga en reaktor - slutlig version. Se figur 6 på sidan 19.

1. Svarva reaktorändarna så det passar till swagelokkopplingarna (ska svarvas ner från 26,9 mm till 25,4 mm, enligt swagelokritningen)
2. Bestämma längd på kylröret och kapa det (runt 300-350mm inne i ugnen).
3. Svarva ut lockringar.
4. Ta fram rör till kylmediet (6 mm).
5. Borra hål i kyltuben för att kunna sätta fast rör för kylningen (6 mm, tangentiellt)
6. Bocka och kapa smårören som ska vara till kylmediet (spara mycket längd?).
7. Svetsa fast kylrören.
8. Svetsa fast kyltub och ringar på reaktortuben.

9. Sätta på swagelok på ändarna av reaktortuben.
10. Göra nätdistans som ska passa mellan swagelok och reaktortub, distans till keramiska pärlor?
11. Kapa av kylmedierören till lagom längd (i labbet?).
12. Kopplingar (Swagelok) från smårören till kylmediet och reaktantinflödet (också i labbet?).
13. Passa in den i labbet.
14. Fyll upp med katalysator och keramiska pärlor.
15. Saker som också behöver tänkas på:

    Någon sorts stopp/distans mellan keramiska pärlor och katalysatormonoliten/swagelock.

    Termoelementen, bara igenom swagelock? Hur ska det fungera?

A.5 Laborationshandledningar

A.5.1 Sol-Gel-syntes

Ag/Al_2O_3 Sol-Gel Synthesis

Bring to the lab!

- Lab coat and safety goggles
- Calculator, pen and paper

Chemicals

- Aluminum isopropoxide (AIP; $[(CH_3)_2CHO]_3Al$)
- Nitric acid (HNO_3) 10 %
- Silver nitrate ($AgNO_3$)
- Milli-Q water

Background

AIP mixed with water decomposes to crystalline aluminum hydroxide ($Al(OH)_3$) and isopropanol. If pH is lowered, the aluminum hydroxide crystallites decompose to smaller particles, so small that they are kept in the media (water) by Brownian motion, i.e. the particles won't sediment. The particles are now so small they don't refract light: a sol has been formed. If pH is lowered below pH 4.5 Al^{3+} ions are formed and the particles disintegrate. Ag^+ ions added to the sol can adsorb onto the $Al(OH)_3$ particles. When the solvent (water) is removed the aluminum hydroxide forms a gel. To preserve the porous structure of the gel it is frozen by liquid nitrogen and the remaining water is removed by sublimation at low pressure and temperature (freeze-drying). This means the pores in the aluminumhydroxide doesn't collapse in the same way as by regular drying in an oven and presumably a higher specific surface is achieved. As the dried aluminum hydroxide is calcinated it transforms into γ-Al_2O_3. Preferably, the silver is integrated throughout the alumina matrix, forming a Ag/γ-Al_2O_3 catalyst active for hydrocarbon SCR.

Basic method

All vessels containing silver should be covered with aluminium foil, to prevent light to reduce the silver!

AIP is mixed with water (20 ml H_2O/1 g AIP). The mix is heated to 82°C and stirred for ca 1h. $AgNO_3$ is solved in water and then the $AgNO_3$ solution is slowly added to the AIP solution under vigorous stirring. Nitric acid (10 %) is added until the mix becomes clear: an AlOOH sol is formed. If the pH becomes close to 4.5 the solution should be left for stirring for some time. When a sol is formed it is transferred to a round bottomed flask and put in a water bath. The pressure is lowered in the flask and the water bath is heated to 35°C, to remove the water in the sol. When a gel has formed it is frozen by liquid nitrogen and dried in a freeze-drier. The dried gel is heated by 2°C/min to 600°C, where it is calcinated for 6 hours and then crushed to a fine powder in a mortar.

Question

Why is the AIP/water mix heated before nitric acid is added?

Task

By this method, prepare 5 grams of Ag/γ-Al_2O_3 catalyst containing 2 wt-% silver, assuming 100 % yield.
(M_{Al2O3}=101.96 g/mole, M_{Ag}=107.87 g/mole, M_{AIP}=204.25 g/mole, M_{AgNO3}=169.87 g/mole)

A.5.2 Säkerhetsinformation för laborativt arbete med reaktorn

Quick instruction of gas cylinder handling

Environmental inorganic chemistry

2012 02 10

General

The gas cylinder should be always secured with chains anywhere it stands including the elevator! Never leave a cylinder in a temporary place without supervision! When a cylinder is in use, do not open the mail valve completely so that it is easier and quicker to close in case of emergency!

1. **Storage**

   a. The flammable gases are never allowed to be together with oxidizing gases.
   For example, acetylene, methane should be stored in a separate room from Oxygen.

   Always check the label on the gas cylinder.



Oxidizing



Flammable

   b. Inert gas, such as argon and helium can be stored together with oxidizing gas if there is lack of room, otherwise store them in a separate room.

   c. Toxic gases should be stored in a separate room.

   Label:



Toxic

2. **Transport the gas cylinder up/down from/to `gods mottagning´**

The transportation of gas cylinders should be handled with care and it is better if two persons work together

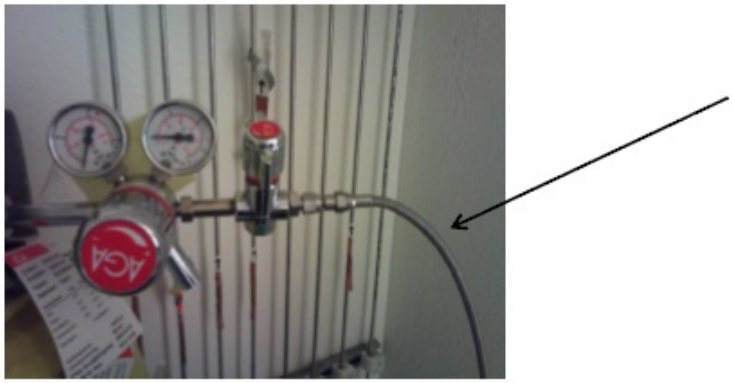
a. Place the gas cylinder to the cylinder cart, secure it with the chain, then move the cylinder into the elevator.
b. Use the priority key (you can get it from charlotte), leave the cylinder alone in the elevator and send it down. Take the stairs to go down, and then move the gas cylinder out of the elevator. If you are two, one person can go down to wait for gas cylinder in advance.

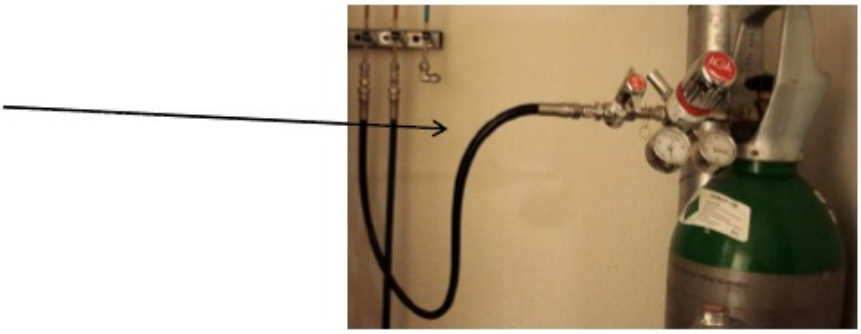
3. **Using the gas cylinder in the lab**

   The maximum cylinder that one is allowed to place in the lab is 20 liter cylinder and must be secured with cart, cylinder sign should be put up on the door.

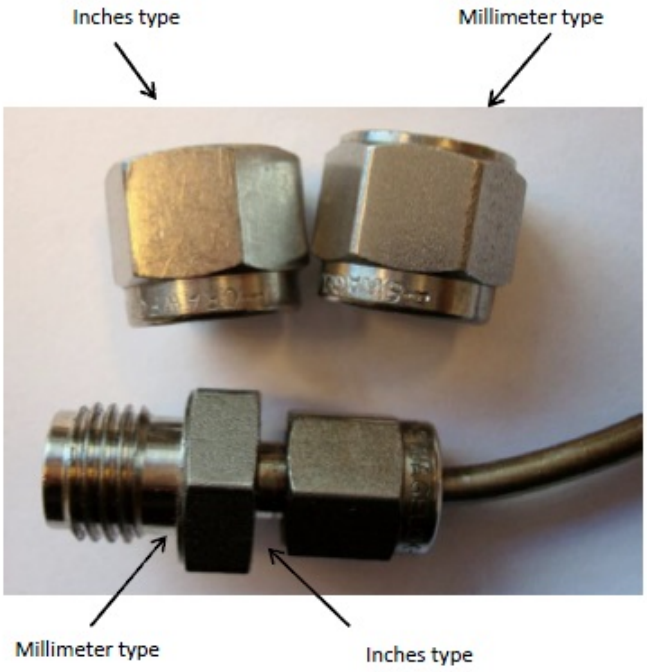
4. **Making the correct connections**

   a. If you need to make connections from the pressure reducing valve (regulator) to the gas line, it is better to use the ones in the picture.



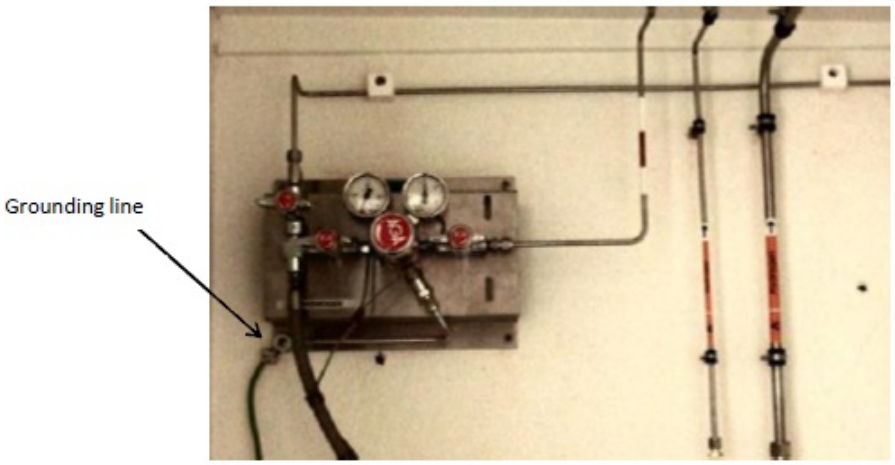


b. **When you make connection between tubing and lines, do not connect inches type to millimeter type**



5. **Changing gas cylinders**

   a. When you change gas cylinders, close the main valve of the cylinder; empty the line before taking off the valve (regulator). This is extremely important for toxic gases; one should avoid breathing in.
   b. If you don´t want to have any air entering your system during the change, you should use a special regulator shown in the picture below. Ask your supervisor how to operate it.
   c. For flammable gas, the connections should be grounded to avoid sparks.
   d. Use a new gasket every time when you change gas cylinder.



A.5.3 Laborationshandledning för arbete i lab med reaktorn

Figur 19: Laborationshandledning för reaktortester

Calibration:

Zero Calibration:

- Turn up N_2 flow to the level used in your experiment. : K_3 to K_7, K_7 to analyzer, K_2 to ventilation.
- All concentrations should be zero.
- Zero calibrate all channels in the analyzer:
    1. Measure, Channel till CH_4, Clib, Zero Calibration
    2. Measure, Channel till CO_2, Clib, $_{zzero}$ Calibration
    3. Measure, Channel till CO, Clib, Zero Calibration
    4. Measure, Channel till O_2, Clib, Zero Calibration
    5. Measure, Channel till H_2, Clib, Zero Calibration

- Turn down N_2 flow to 0.

Span Calibration with $CH_4/CO_2/CO/H_2$ calibration gas:

- Open calibration gas tubes containing CH_4 ,CO_2, CO, H_2. Do according **Note1.**
- Turn up calibration gas flows, same flow as you will use during experiment(if possible).
- Turn K_1 to ON, "blå" to $CH_4/CO_2/CO/H_2$. K_3 to K_7, K_7 to reactor, K_2 to ventilation.
- Calibrate all channels **except O_2** in the analyzer with "Span Calibration".
    1. Measure, Channel till CH_4, Clib, Span Calibration
    2. Measure, Channel till CO_2, Clib, Span Calibration
    3. Measure, Channel till CO, Clib, Span Calibration
    4. Measure, Channel till H_2, Clib, Span Calibration

- Reduce calibration gas from tube.

  Note 2: Before closing any gas tubes, consider the following instructions sequentially:
    1. **First just** close the main valve of the gas tube.
    2. Empty the line before closing the other valves. Therefore, check the flow box on the respective channel. It should reach 0%, which shows no gas remains in the system.
    3. Close the valve after regulator(pressure drop valve)
    4. Close the relevant valve in the lab(ceiling)
    5. Close the relevant wheel at the flow box.

Span Calibration with O_2 calibration gas:

- Open calibration gas tubes containing 5%O_2. Do according **Note1.**
- Turn up O_2 calibration gas flows, same flow as you will use during experiment(if possible)
- Turn K_1 to ON, "blå" to O_2. still: K_3 to K_7, K_7 to reactor, K_2 to ventilation.
- Calibrate **O_2** channel in the analyzer with "Span Calibration".
    1. Measure, Channel till O_2, Clib, Span Calibration
- Reduce O_2 from the tube. Do according **Note2**.

- Turn K_1 to OFF, K_3 to K_7, K_7 to reactor, K_2 to analyzer.

Start experiment:

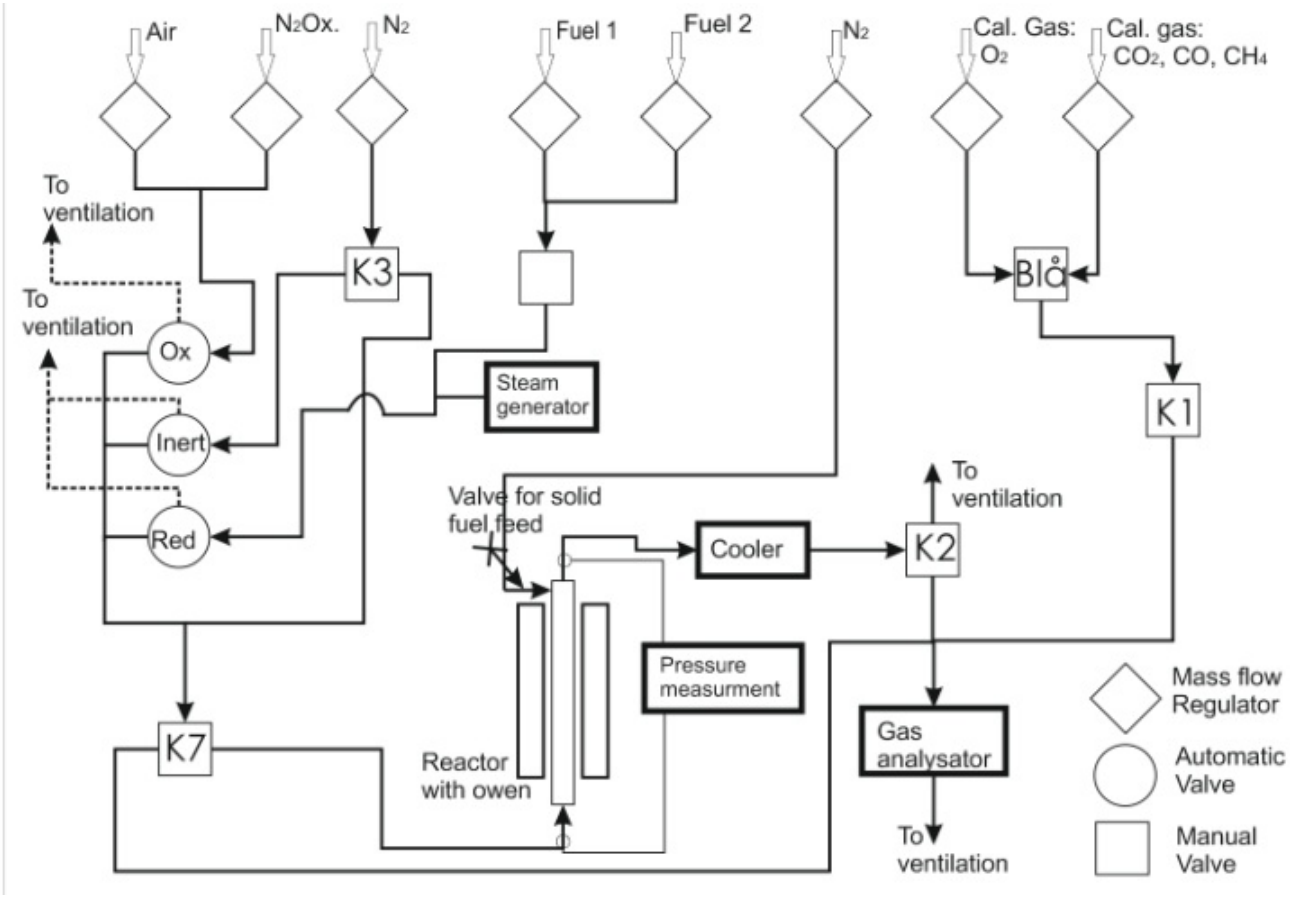
- Name two files. (data file and pressure file)
- Turn on N_2 and air tubes to desired flow (According to Note 1). Make sure that the gas detector device is really ON.
- Turn K_3 to ''ventiler'', K_2 to analyzer.
- Choose inert phase or oxidation phase depends on in which phase you intend to have heating up.
- Write flow time for your intended phase in the valve control window and press ''starta" to start oxidation or inert phases.
- Turn on the heating bands and the cooler, wait for the green lamp at the cooler to flash periodically, then switch on the oven.
- ''Start Logging'' (Don't forget the pressure file)
- Logging starts when red ''5 min'' is shown above ''starta mätning''.
- When the oxidation has begun, turn up the reduction flow (the fuel) (According Note1) and specify the flow times in the valve control window.

Turn off:

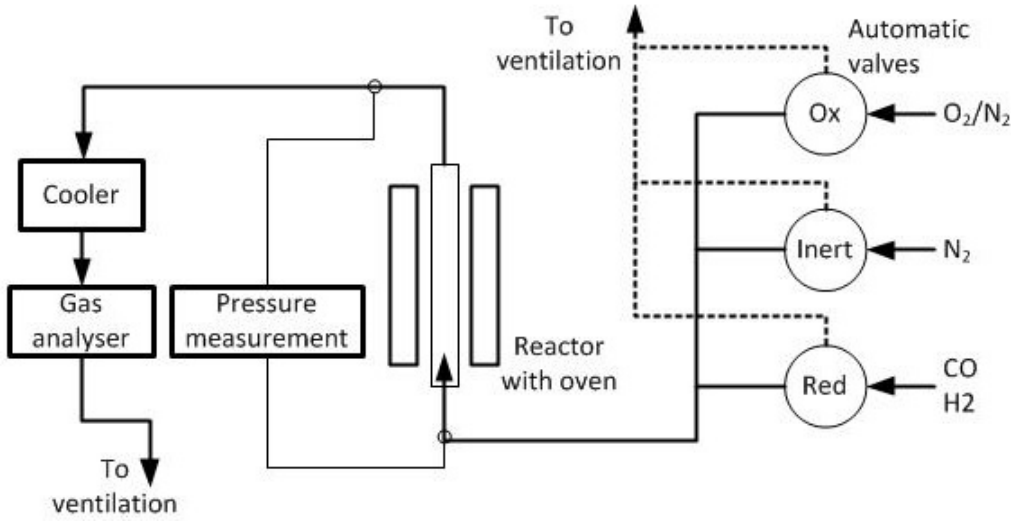
- Turn off the oven during your intended phase.
- Reduce all the flows except the one you planned to have during cooling down. (According to Note2)Be careful: If you are using steam, leave also reduction nitrogen flow on, in order not to accumulate water in the system.
- Turn off the oven, open a little (use isolating gloves) to cool down more rapidly.
- When the reactor has cooled down to about150˚C, then you can reduce the flows that are still open(According Note2)
- Press ''stoppa loggning'', (both files) . You can also do that sooner depends on the stage you want to save your data.
- Store the data on an USB-memory.
- Turn off cooler and heating bands.
- Turn off the gas detector device.
- Press ''stoppa '' in the valve control window at the same time as K_3 is turned to K_7
- Shut down the CCUC-program and shut down the computer.
- Empty the cooler from water.
- When cool enough to handle, take down the reactor and measure the bed height, weigh and keep the sample
- Clean the reactor as well as its top part and bottom part.

Other important issues:

1. **For changing gas tubes:** When you change gas cylinders, close the main valve of the cylinder; empty the line before taking off the valve (regulator). Also be careful when you are taking off the regulator: take care that the big wrench **doesn't** hit the main valve and **doesn't** open it ☹.
2. Regarding how to handle gas tubes: also see **" Quick instruction of gas cylinder handling"**
3. When the reactor is hot, be sure that you have flow in the reactor. As you know, having high temperature in the bed of oxygen carrier without any flow passing through the bed, causes agglomeration. So, before changing the valves, be sure some flow is passing through the bed.
4. During operation the doors to the lab has to be closed, In order to contain any leaking gas. But unlocked so personal can get in and out of the lab in case of an accident.
5. In case of a leak, all gas tubes must be immediately closed, the lab evacuated and sealed.
6. Heating cords (bands) are used to heat pipes. Electrical short cuts may occur between a broken cord and the aluminum foil used for isolation. For being safe from produced electrical short cut, all heating bands have been grounded with an extra ground wire. So, if you changed some heating band be sure that the ground wire is also well set up.



Figur 20: Schema över rörkopplingar och installerade komponenter i systemet



Figur 21: Schema över rörkopplingar och installerade för metaniseringsförsök

A.6 Ursprunglig försöksmatris

I tabell 16 visas den ursprungliga försöksmatrisen, med ett mycket lägre värde för -. Detta värde reviderades senare till vad som kan ses i tabell 5 då knappt något utbyte erhölls vid den låga temperaturen. Därför korrigerades även mittnivån.

Tabell 16: Ursprunglig örsöksmatris med variablerna temperatur, flöde och utspädning av inert för varje försök, samt markerat vad som är 0, + och -

försök	T [°C]	Q [ml/min]	C [%N_2]
1	0: 415	0: 875	0: 25
2	+: 600	+: 1000	-: 0
3	+: 600	+: 1000	+: 50
4	+: 600	-: 750	-: 0
5	+: 600	-: 750	+: 50
6	0: 415	0: 875	0: 25
7	-: 230	+: 1000	-: 0
8	-: 230	+: 1000	+: 50
9	-: 230	-: 750	-: 0
10	-: 230	-: 750	+: 50
11	0: 415	0: 875	0: 25

A.7 Instruktioner reaktortester

A.7.1 Saker att ändra i labbet i början av en labperiod

Laborationssalen där försök utförs har en ursprunglig inställning anpassade för de försök som vanligtvis utförs där. Det generella schemat för hur labbet ser ut vanligtvis redovisas i figur 20. För att försök med metanisering ska kunna genomföras krävs en del anpassningar av systemet. En grundläggande figur av de relevanta delarna och rörkopplingarna för ett metaniseringsförsök redovisas i figur 21. Nedan följer checklistor för hur laborationssalen förbered inför metaniseringsförsök samt hur försök genomförs och vad som behöver göras mellan försök i experimentmatrisen.

1. Kopplingar till kvartsglasreaktorer i in- och utflödet ska skruvas bort och läggas på hyllan brevid ugnen.
2. Ett rör dras från kvävgaslinjen till flödesmätaren till kylflödets inlopp.
3. Ett rör från kylflödets utlopp och ett från övertrycksventilen dras till ventilationsröret.
4. Syntesgaslinjen i labbet dras till mfc (mass flow controller)#33.
5. Vätgaslinjen dras till mfc#39.
6. Den kvävgaslinje som är kopplad till oxidationsfasen dras från denna rörkoppling till en blandningspunkt för Syntesgas och Vätgas. Kvävgaslinjen är kopplad till mfc#32
7. mfc#33, mfc#39 och mfc#32 kopplas ihop i en blandningspunkt med fyra öppningar, inflöde av Syngas, Vätgas och kvävgas) utflöde blur blandningspunkt kommer gå till reaktorinlopp.

A.7.2 Innan försök påbörjas

1. Väg katalysatormonolit.
2. Fixera det undre termoelementet vid rätt längd inuti reaktorn.
3. Linda in katalysatormonolit och tom monolit med glasull.
4. För in monoliterna från toppen med katalysatormonoliten först så att man trycker på med den tomma tills de når det undre termoelementet.
5. Sätt på och skruva åt swageloken i ovandelen ordentligt.
6. Se till att all kopplingar är åtskruvade.
7. Placera reaktorn i ugnen. Kläm fast den i nedre swagelokkopplingen. Se till att den kommer på rätt positon. Man ser på färgförändringarna vilken del som ska vara inuti ugnen.
8. Koppla in reaktorns in- och utflöde. Koppla kylflödet.
9. Koppla det övre termoelementet till temperaturmätare ett och det undre till mätare två.
10. Se till att alla ledningar är kopplade på rätt sätt.
11. Läcktesta enligt laborationshandledning. Se Appendix A.5.3.
12. Kalibrera enligt laborationshandledning. Se Appendix A.5.3.
13. Starta experiment enligt laborationshandledning. Se Appendix A.5.3.
14. Reducera katalysatorn vid 600 °C i ca 30 min.
15. Utför experiment enligt försöksmatris.

A.7.3 Saker att genomföra mellan varje mätning när experimentmatrisen utförs

Innan du börjar, se till att panel 1: ventiler är inställd enligt följande:
Oxid (s): 0
Inert1 (s): ett stort värde
Reduction (s): 600
Inert 2 (s): 0
Antal cykler (ggr:) 10000

1. Ställ in temperatur T1 genom att ställa in ugnen på lämplig temperatur. Ställ in ugnen på panelen till höger nedanför ugnen och håll koll på Panel1. (OBS! Se till att T1 är stabil innan mätningen startas.)
2. Om temperaturen ska sänkas, använd kylflödet (sätt ball valve först, sen needle valve). Man kan även öppna dörren till ugnen lite på glänt.
3. Då temperaturen inställer sig ständ ugn samt stäng av kylflöde genom kyltub.
4. Öppna ventilen för H2 på motsatt vägg, till vänster om dragskåpet.

5. Öppna ventilen till syngas 3, ovanför de tre gråa analysatorerna.
6. Släpp på ventilen N2-Red om du ska späda med N2, annars stängd! (N2in ox ska vara öppen hela tiden)
7. Justera reglage på mfc för att få rätt flöde av de olika komponenterna se tabell 17.
8. Ändra värdet på Inert 1 till ett tal precis högre än det som står på förfluten tid. När förfluten tid går över det som står på Panel1:Ventiler kommer cykeln med försöket att starta.
9. Mätningen avslutas automatiskt vid 600 s. Då går den tillbaka till Inert 1-delen av cykeln. Se till att höja värdet på Inert 1, lägg på några nollor så den inte startar reduction automatiskt. Klicka någon annanstans efter du har skrivit in värdet så att värdet registreras.
10. Stäng ventilen till syngasen.
11. Stäng ventilen till H2.

Upprepa tills alla försök i experimentplanen är utförda.

Tabell 17: Inställningar på massflödeskontrollerna

	kontroll 1	kontroll 6	kontroll 7
försök	H_2 #39 (%)	N_2 #32 (%)	syngas #33 (%)
1	24	17	28.6
2	37.7	0	43.6
3	18.9	38.9	21.8
4	28.3	0	32.7
5	14.1	29.1	16.4
6	24	17	28.6
7	37.7	0	43.6
8	18.9	38.9	21.8
9	28.3	0	32.7
10	14.1	29.1	16.4
11	24	17	28.6

A.8 Resultat katalysatorsyntes

Tabell 18: Beräknade mängder för katalysatorsyntes för de olika katalysatorer med 20% wash-coat.

Katalysator	1A	1B	2	3A	3B
Massa bindemedel [g]	0.421	0.421	0.421	0.3986	0.3986
Massa kat.pulver[g]	1.683	1.683	1.699	1.5944	1.5944
Volym H_2O [ml]	9	9	8.5	8.5	8.5
Volym etanol [ml]	9	9	8.5	8.5	8.5
Katalysatorns totala massa innan försök [g]	2.518	2.66	2.573	2.624	2.418
Katalysatorns totala massa efter försök [g]	-	2.551	2.552	2.565	-

A.9 Planscher

GoBiGas – Gothenburg Biomass Gasification Projekt

Gustav Ferrand-Drake Del Castillo, Andreas Gustavsson, Alexander Lindblom, Viktor Stenberg, Linda Tegehall och Kajsa Winberg

Bachelor Thesis, Chalmers University of Technology, Göteborg, Sweden

Background

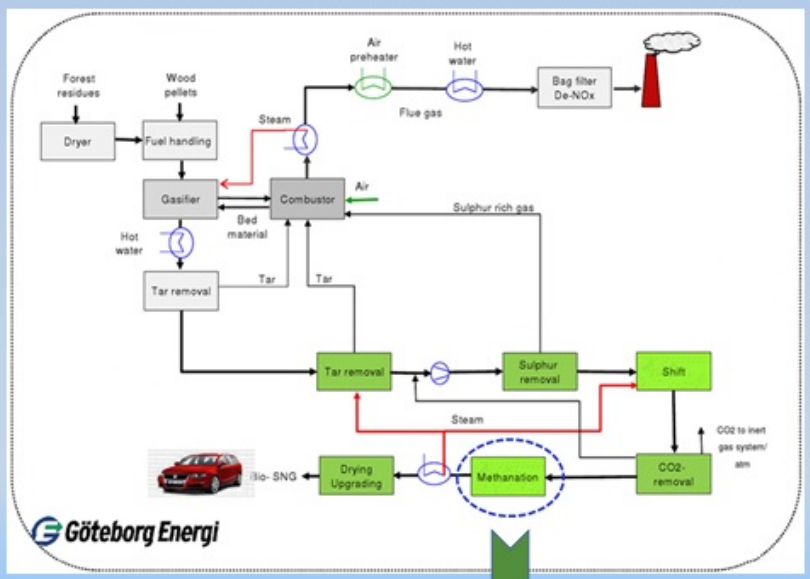
Swedish pulp and paper industry is the world's second largest export of paper. It is an important industry to improve and make more energy efficient in order to reach a sustainable development. One solution is to use byproducts from this industry as a resource to produce methane by methanation of syngas. This is favorable since the existing distribution network for natural gas can be used and therefore no further construction is required to distribute the fuel.

Göteborg Energi is building a facility of industrial demonstration scale which will be operational in 2013. [1] The project Gothenburg Biomass Gasification Project, GoBiGas, intends to produce approximately 1 TWh of energy in 2020. This equals 30 % of the total energy demand of Gothenburg. [1]

GoBiGas is co-operating with Chalmers University of Technology to optimize this process. Chalmers has become world-leading on research concerning gasification during the past few years. The process as a whole demands that the methanation is effective with respect to financial and energy aspects to be profitable for the producer and to minimize the environmental impact.



Process Outline



In order to get methane from biomass there are several steps. The essential ones are listed below:

- **Gasification:** The biomass reacts at high temperatures with a controlled amount of oxygen and water to form hydrogen and carbon monoxide.
- **Gas cleaning:** Tar, sulphur and carbon dioxide is removed to get as pure hydrogen and carbon monoxide stream as possible.
- **Methanation:** Carbon monoxide and hydrogen react to form methane and water. This step is what the bachelor thesis has been focusing on. See a more detailed description on the green poster to the right.

Advantages with replacing oil with methane as vehicle fuel:

- Gaseous fuels are particularly clean from contaminants and thus reduce emissions of sulfur dioxide, nitrogen oxides and particles. [3]
- If gasoline and methane are burnt in order to release the same amount of energy, 25 % less carbon dioxide is formed. [3] Using methane from biofuels doesn't contribute to increasing atmospheric CO_2.
- The energy content of methane is high: 50 MJ/kg compared to 44 MJ/kg for gasoline. [4]

References

1. Göteborg Energi (2013) http://www.goteborgenergi.se/English/Projects/GoBiGas__Gothenburg_Biomass_Gasification_Project (2013-02-15)
2. GoBiGas-presentation Trafikverket Ingemar Gunnarsson
3. Svenskt Gastekniskt Center AB. *Energigaser*. http://www.sgc.se(2013-05-06).
4. Sten-Erik Mörtstedt, Gunnar Hellsten *Data och diagram*. Stockholm: Liber AB; 2010

CHALMERS
Department of Energy and Environment

This project has been financially supported by Chalmers University of Technology

Figur 22: Plansch som illustrerar GoBiGas-processen i Göteborg

Production of Biofuel to Chalmers EcoMarathon

Gustav Ferrand-Drake Del Castillo, Andreas Gustavsson, Alexander Lindblom, Viktor Stenberg, Linda Tegehall och Kajsa Winberg

Bachelor Thesis, Chalmers University of Technology, Göteborg, Sweden

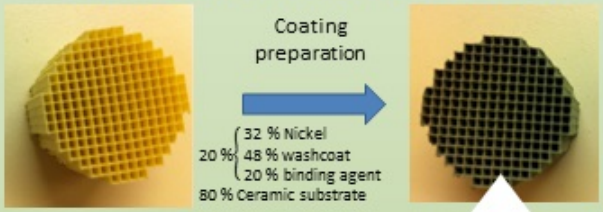
Background

Renewable fuels are required for a sustainable development. However, it is still uncertain what resources and processes could replace the fossil resources that are being used today. Production of synthetic natural gas (SNG) is a fast developing research field in Sweden. The byproducts of the pulp and paper industry could be used as raw material for SNG. This is the aim of the GoBiGas-project. Through gasification is the reactant mixture syngas formed which catalytically reacts to form methane.

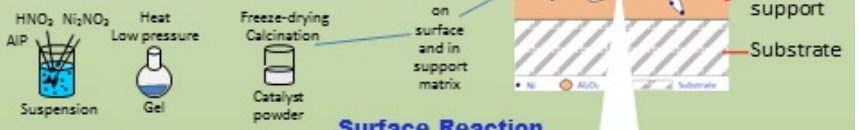
Project

The project aims to design a pilot-scale reactor for methanation of syngas. This could eventually be used to produce vehicle fuel for Chalmers competitors in Shell Eco-marathon. This includes production of a catalyst, design and construction of a reactor. The project also intends to provide a basis for future projects. The results of this project will be presented as conversion and yield of methane. This will be compared to previous studies.

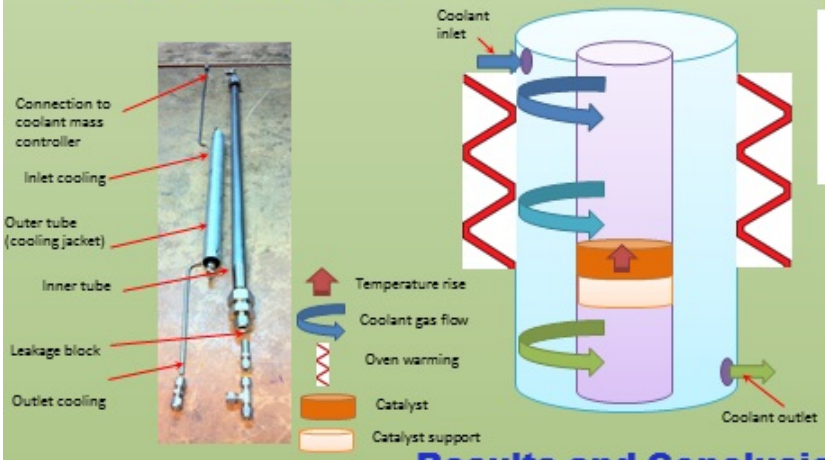
Catalyst preparation (sol-gel $Ni-Al_2O_3$)



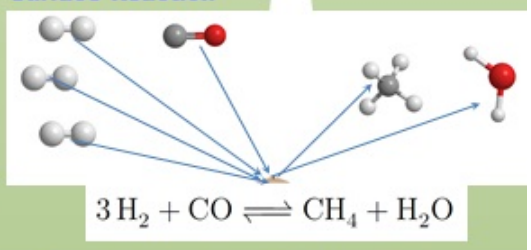
Sol-gel preparation method



Design of tube reactor



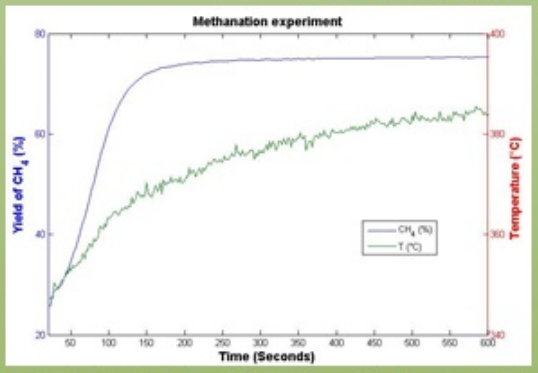
Surface Reaction



$$3\,H_2 + CO \rightleftharpoons CH_4 + H_2O$$

The reaction is limited by equilibrium and exothermic. As a result the temperature increases at the catalyst as the reaction occurs. Therefore cooling is required to ensure that the catalyst functions as intended. The amount of produced methane is therefore dependent on the temperature and the amount of reactant located at the surface.

Results and Conclusions



This figure displays the yield of methane at different times during the experiment that resulted in the highest yield of methane. At first the amount of methane increases rapidly when the reactants are assembled at the available sites on the catalyst. The temperature increases in the reactor when the reaction occurs. After the increase of both temperature and yield of methane the system approaches a steady-state value of 75 % yield.

- The maximum specific surface area among the produced catalyst samples were determined to 158 m^2/g.
- All experiments demonstrate production of methane which concludes that this catalyst can be used to produce methane at a larger scale.
- Carbon deposition was observed which deactivated the catalyst, but regeneration was successfully performed by pre-treating the catalyst with oxygen at high temperature.
- One liter of gasoline contains 32.5 MJ [2]. It would take 3.4 days to produce an equivalent amount of energy combusting methane from this reactor when using 0.16 g of nickel.
- The maximum conversion of carbon monoxide was 94 % and the yield of methane was 75 % which was a little bit higher compared to a similar study on this catalyst at a higher pressure.

References

[1] Sunhwan Hwang, Joongwon Lee, Ung Gi Hong, Jeong Gil Seo, Jil Chul Jung, Dong Jun Koh, Hyojun Lim, Changdae Byun, In Kyu Song - *Methane production from carbon monoxide and hydrogen over nickel-alumina xerogel catalyst: Effect of nickel content.* Journal of Industrial and Engineering Chemistry,2011, 17 154–157. www.elsevier.com/locate/jiec

[2] Sten-Erik Mörtstedt, Gunnar Hellsten *Data och diagram.* Stockholm: Liber AB; 2010

CHALMERS

Department of Energy and Environment

This work has been financially supported by Chalmers University of Technology.

Figur 23: Plansch som beskriver metaniseringssteget som detta kandidatarbete fokuserar på

A.10 Matlabkod till statistisk analys

```
%Variabel 1: Temperatur [Grader Celsius]
%X1=Samlade Temperaturer i (+) och (-) nivåer som uppmätts som starttemperatur i
% reaktorn (ovanför katalysatorn).

%Skalning av temperaturvektorn:
X1_S=((X1-mean(X1))/std(X1)); %Skalar ner temperaturen mot medeltemperaturen.

%Variabel 2: Volymsflöde i reaktorn.
%Totalt flöde Q [ml/min]
X2=[ 1000; 1000; 750; 750; 1000; 1000; 750; 750];
%Skalning av Volymsflödevektorn:
X2_S=(X2-mean(X2))/std(X2);

%Variabel 3:Koncentration av inert i reaktorn [mol% N2]
X3=[ 0; 0.5; 0; 0.5; 0; 0.5; 0; 0.5];
X3_S=(X3-mean(X3))/std(X3);

Xt=[X1_S X2_S X3_S];
%Samlar yield (utbyte av CH4) för alla försökspunkter.
Yt=[Y(2:5) Y(7:10)];
%Beräknar skattade parametervärden:
b=((Xt'*Xt)^-1)*(Xt')*Yt';
%T_Forsok: Samlade försökstemperaturer (vid start av test)
X2=[875 ; 1000; 1000; 750; 750; 875; 1000; 1000; 750; 750 ;875];
X3=[0.25; 0; 0.5; 0; 0.5;0.25;  0; 0.5; 0; 0.5 ; 0.25];
Xb=[T_forsok' X2 X3];
%Skalar ner mot medelvärden av: Temperatur, volymsflöde och utspädning.
Xbm=mean(Xb);
%Beräknar standardavvikelsen:
Xbs=std(Xb);
Xs=[ones(11,1) (Xb-ones(11,1)*Xbm)./ (ones(11,1)*Xbs )];
% En första modell med alla interaktioner och pure quadratic:
Xs=[Xs  Xs(:,2).*Xs(:,3) Xs(:,2).*Xs(:,4) Xs(:,3).*Xs(:,4) Xs(:,2).*Xs(:,2)];
%Beräknar skattade parametervärden: (y=samlade utbyten)
b=(Xs'*Xs)\(Xs'*y);
%Prediktion av framtagen modell:
ypred=Xs*b2;
%Beräkning av residual: Experimentellt uppmätt utbyte-Modellens predikterade utbyte
res=y-ypred;

% s saknas, kan beräknas från SSE/(N-p)

%Beräkning av minstakvadratfel (Summation av alla lokala fel i kvadrat)
SSE=sum((y(:)-ypred(:)).^2);
%Beräkning av skattad varians: (Tar bort en frihetsgrad för b0
% (som ligger först i vektorn b) vilket är medelvärdet av uppmätta utbyten)
s=sqrt(SSE/(length(y)-(length(b)-1)));

% Parametersignifikanstest (T-test)
```

```
%Antalet parametrar=p
p=(length(b)-1);
%Beräknar (Xs'Xs)^-1
m=(Xs(:,2:end)'*Xs(:,2:end))^-1;

%Beräknar standard error
se=s*(sqrt(diag(m)));
%Beräknar observerade t-värden.
tobs=b2(2:end)./se;
%Tar fram t-värden från Student-t-fördelning.
ttest_j=tinv(0.975,n-p);

%Beräkningarna för detta redovisas i Resultat: Statistisk Analys
```