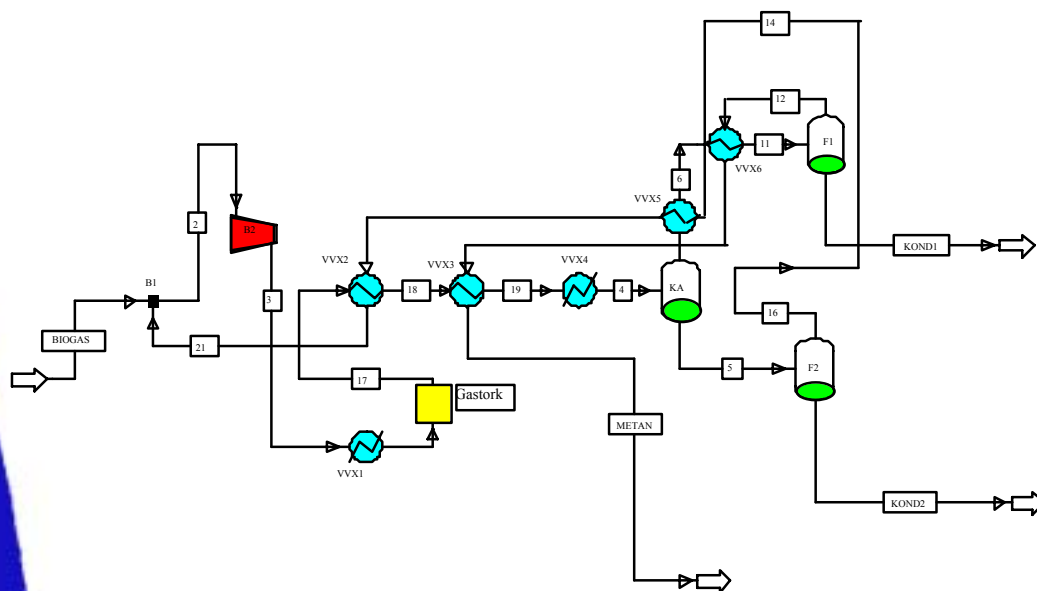


UPPGRADERING AV BIOGAS PRAKTISKA FÖRSÖK MED KONDENSERINGSMETODEN

©Svenskt Gastekniskt Center - Juni 1997



Ola Lloyd, BioMil AB
Johan Nilsson, LTH

SGC:s FÖRORD

FUD-projekt inom Svenskt Gastekniskt Center AB avrapporteras normalt i rapporter som är fritt tillgängliga för envar intresserad.

SGC svarar för utgivningen av rapporterna medan uppdragstagarna för respektive projekt eller rapportförfattarna svarar för rapporternas innehåll. Den som utnyttjar eventuella beskrivningar, resultat e dyl i rapporterna gör detta helt på eget ansvar. Delar av rapport får återges med angivande av källan.

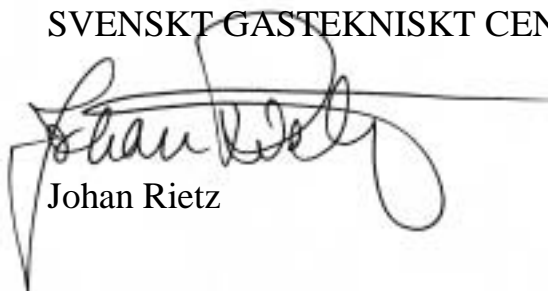
En förteckning över hittills utgivna SGC-rapporter finns på SGC´s hemsida www.sgc.se.

Svenskt Gastekniskt Center AB (SGC) är ett samarbetsorgan för företag verksamma inom energigasområdet. Dess främsta uppgift är att samordna och effektivisera intressenternas insatser inom områdena forskning, utveckling och demonstration (FUD). SGC har följande delägare: Svenska Gasföreningen, Sydkraft Gas AB, Sydkraft AB, Göteborg Energi AB, Lunds Energi AB och Öresundskraft AB.

Följande parter har gjort det möjligt att genomföra detta utvecklingsprojekt:

Sydkraft Gas AB
Göteborg Energi AB
Nova Naturgas AB
Lunds Energi AB
Öresundskraft AB

SVENSKT GASTEKNISKT CENTER AB



Johan Rietz

SAMMANFATTNING

I denna studie har en ny metod för rening av biogas undersökts både praktiskt och teoretiskt. Metoden bygger på kondensering av koldioxid från biogas. Studien är till stora delar utförd som ett examensarbete, med följande innehåll:

En laborationsanläggning konstruerades och byggdes för att verifiera tekniken bakom kondenseringsmetoden.

Simuleringsprogrammet Aspen Plus användes för utvärdering av experimenten.

En simuleringsstudie av olika processkonfigurationer för en eventuell pilotanläggning utfördes på Aspen Plus.

Ett program för beräkning av fastfas-gas jämvikter i systemet metan-koldioxid utvecklades.

Vidare har resultatet i examensarbetet används för processutformning av ett förslag till en pilotanläggning. Samtidigt har ekonomiska beräkningar utförts, vilka haft betydande inverkan på utformningen. Slutligen har kostnaderna för kondenseringstekniken jämförts med etablerad reningsteknik (vattenskrubber).

Laboratorieförsöken bekräftade att koldioxiden kondenserar vid de beräknade tillstånden och att god överensstämmelse avseende gaskvalitet erhöles med simulerade datorförsök. Med hänsyn till detta och tillgång till ett nyutvecklat dataprogram SVAPEQ (Solid-Vapour Equilibrium), bedöms det att fortsatta simuleringar kan utföras med god tillförlitlighet och att fler laboratorieförsök ej är nödvändiga.

Försöken visade också att koldioxidis (torris) bildas då biogasen kyls ner i området -60 till -65°C , och att daggpunkten sjunker då metanhalten i gasen ökar. För att undvika de problem som isbildningen medför kan separeringen ske i två steg, ett kondenseringssteg och ett expansionssteg. Metanhalter över 97% uppnås då temperaturer på gas under -100°C erhålls.

Datasimuleringarna och de ekonomiska beräkningarna har resulterat i en processutformning som ger kondenseringstekniken god konkurrenskraft. En komplett pilotanläggning med kapacitet att rena $20 \text{ Nm}^3/\text{h}$ biogas beräknas kosta ca 1,9 Mkr att uppföra. Ca 250 kkr härrör från gasreningutrustning specifik för kondenseringsmetoden, resterande är utrustning och arbete som behövs för en komplett tankningsanläggning oavsett reningsteknik. I jämförelse med skrubberteknik bedöms investeringskostnaderna som relativt lika. Skillnaden blir något större om hänsyn tas till att kondenseringstekniken är mer kompakt och kräver mindre utrymme, vilket minskar byggkostnaderna. Skillnaderna ryms inom felmarginalen. Drift och underhållskostnaderna är även dem relativt lika för de båda metoderna. Skillnaderna i bedömningarna är till fördel för vattenskrubbertekniken för små anläggningar men till fördel för kondenseringsmetoden för större anläggningar.

Kondenseringsteknikens stora fördelar är följande:

Koldioxiden erhålls som is och/eller i flytande form och kan öka intäkterna till anläggningen samtidigt som miljöprofilen för densamma stärks. Anläggningen är relativt enkel att etablera då den inte kräver färskvattenledning eller utrymme för höga torn.

Utredningen har utförts av BioMil AB i samarbete med Kemisk apparatteknik vid LTH, på uppdrag av SYSAV Utveckling och Svenskt Gastekniskt Center.

INNEHÅLLSFÖRTECKNING

1. INLEDNING	7
1.1 Bakgrund	7
1.2 Syfte	8
1.3 Arbetets omfattning	8
2. TEORI	9
2.1 Litteraturstudie	9
2.2 Systemet metan - koldioxid	9
2.2.1 Fasdiagram för systemet metan - koldioxid	10
2.2.2 Fryspunktsdata	10
2.2.3 Fastfas-gas jämvikt	12
2.2.4 Överkritisk tillstånd	13
2.3 Termodynamisk modellering	14
2.3.1 Beräkning av ång-vätske jämvikter	14
2.3.2 Tillståndsekvationer	16
2.3.3 Teori för fast-gas jämvikter	18
3. KONDENSERINGSMETODEN	19
3.1 Grundprincipen för kondenseringsmetoden	19
3.2 Processer enligt kondenseringsmetoden beskrivna i litteraturen	19
4. PROCESSUTFORMNING	21
4.1 Allmän processbeskrivning av kondenseringsmetoden	21
4.2 Förstudie av kondenseringsmetoden	21
4.3 Grundkriterier	23
5. SIMULERINGAR	24
5.1 Aspen Plus	24
5.2 Simulerade processer	24
5.2.1 Fall 1: Komprimering till 57 bar(e) och -54 °C i första steger och kondensering vid 13 bar(e) och	

-112°C i andra steget	24
5.2.2 Fall 2: Komprimering till 70 bar(e) och -40 °C i första steget och kondensering vid 11 bar(e) och -110 °C i andra steget	27
5.2.3 Fall 3: Energoptimering av 1:a kylsteget i fall 2	29
5.2.4 Övriga simuleringar	32
5.3 Analys av simuleringarna	32
5.3.1 Jämviktsdata från Aspen Plus jämfört med experimentella data	32
5.3.2 SVAPEQ - Program för beräkning av fastfas-gas jämvikter	31
6. EXPERIMENTELL DEL	37
6.1 Utformning av laborationsanläggningen	37
6.2 Val av utrustning	38
6.3 Kylmedium	38
6.4 Testning av komponenter och inledande försök	40
6.5 Kondensationsförsök vid -54 °C och 57 bar(e)	41
6.6 Kondensationsförsök under kontinuerliga betingelser med Joule-Thomson kylning för att uppnå -110 °C vid 11 bar(e)	46
7. RESULTAT OCH DISKUSSION	48
7.1 Simuleringsresultat	48
7.2 Experimentella resultat av kondenseringsförsök vid -54 °C och 57 bar(e)	48
7.3 Experimentella resultat av kondensationsförsök vid 11 bar(e) och -110 °C	53
7.4 Slutsatser	56
7.5 Förslag till fortsatt arbete	57
8. KOSTNADSBEDÖMNING OCH JÄMFÖRELSE MED VATTENSKRUBBER-TEKNIKEN	58
8.1 Processutformning för en pilotanläggning	58
8.2 Bedömning av investeringsnivå för en pilotanläggning	60
8.3 Slutsatser avseende kostnadsjämförelsen	64

Figurförteckning

Figur 1: Schematiskt fasdiagram för systemet metan-koldioxid	10
Figur 2: Fryspunkten som funktion av sammansättning	12
Figur 3: Andelen koldioxid i gasfasen ovanför den fasta fasen	11
Figur 4: Kritiskt tryck och kritisk temperatur som funktion av sammansättningen	14
Figur 5: Processchema för rening av biogas enligt kondenseringsmetoden m.h.a. Joule-Thomson effekten	22
Figur 6: Processchema för kondenseringsmetoden med recirkulerad renad gas som kylgas	21
Figur 7: Processchema för simulerad anläggning i fall 1	25
Figur 8: Processchema i förstoring	26
Figur 9: Processchema för simulerad anläggning i fall 2	27
Figur 10: Resultat av känslighetsanalysen, som visar metanhalten som funktion av temperaturen	28
Figur 11: Resultat av känslighetsanalysen, visaande metanhalten i renad biogas som funktion av trycket	29
Figur 12: Processchema för simulerad anläggning i fall 3	30
Figur 13: Processchema i förstoring	31
Figur 14: Konstanten b :s temperaturberoende	34
Figur 15: Konstanten c :s temperaturberoende	34
Figur 16: Laborationsanläggning för kondensationsförsök	45
Figur 17: Laborationsanläggning vid kondensationsförsök	47
Figur 18 : Provpunkter tagna under kontrollerade förhållanden	49
Figur 19: Jämförelse mellan experimentella- och teoretiska värden	48
Figur 20: Medelfelets variation under försök 1-13	52
Figur 21: Jämförelse mellan experimentella och teoretiska värden	54
Figur 22: Medelfelets variation under försök 1-6	55
Figur 23: Processförslag till en pilotanläggning	59

Tabellförteckning

Tabell 1: Experimentella fryspunktsdata enligt Pikaar samt Donnelly och Katz	10
Tabell 2: Jämförelse mellan experimentella och uppskattade värden på fryspunkten	10
Tabell 3: Värdena för konstanterna b och c i ekvation 14	33
Tabell 4: Sammanställning av simuleringsresultat från simuleringsfall 3	48
Tabell 5: Några data från kondensationsförsöket vid $-54\text{ }^{\circ}\text{C}$ och 57 bar(e)	49
Tabell 6: Medelvärden från försök 1-13 jämfört med teoretiska värden	51
Tabell 7: Data från kondenseringsförsök vid $-110\text{ }^{\circ}\text{C}$ och 11 bar(e)	53
Tabell 8: Medelvärden från försök 1-6 jämfört med beräknade värden	54
Tabell 9: Kostnadsberäkning för en pilotanläggning enligt kondenseringsmetoden	60

Tabell 10: Kostnadsberäkning av utrustning specifikt för koldioxidavskiljning till en pilotanläggning enligt kondenseringsmetoden	62
Tabell 11: Kostnadsberäkning av utrustning specifikt för koldioxidavskiljning till en pilotanläggning enligt vattenskrubbermetoden	63
Tabell 12: Kostnadsberäkning för utrustning till en stor kondenseringsanläggning	63
Tabell 13: Kostnadsberäkning för utrustning till en stor vattenskrubber	64
Tabell 14: Sammanställning av kostnadsberäkningar	65

Symbolförteckning

f	fugacitet
y	molbråk av komponent gasfasen
x	molbråk av komponent vätskefasen
ϕ	fugacitetskoefficient
P	tryck
V	molvolym
R	allmänna gaskonstanten
T	absolut temperatur
t	temperatur i °C
a, b, c	konstanter
α	dimensionslös funktion i ekvation (8)
m	ämnesberoende konstant i ekvation (9)
ω	acentriska faktorn
δ	binär interaktionsparameter

1. Inledning

1.1 Bakgrund

Intresset för att kunna omvandla biogas till fordonsbränsle ökar. Framställningen av drivmedlet utförs genom att en del komponenter avlägsnas, framför allt koldioxid och vätesulfid. Vidare sker en komprimering av den reade gasen till ett lagrings- och fyllningstryck vid ca 200 -250 bar(e). I samband med komprimeringen kyls gasen till för den efterföljande utrustningen lämpliga temperaturer, oftast strax över rumstemperatur. En kraftigare kylning till temperatur under dagpunkten för koldioxid ger en separering av biogasens beståndsdelar. Idén med kondensering av koldioxid från biogasen bygger på att dessa kylsteg dimensioneras och utformas så att tillräcklig separation åstadkommes. En sådan lösning förväntas kunna utformas kompakt och kräva ett minimalt antal komponenter.

Det finns idag ett flertal etablerade metoder som lämpar sig till att uppgradera biogas till fordonsbränsle. De befintliga metoder som finns idag är fysikalisk och kemisk absorption, fysikalisk adsorption och membranseparation. Andra principer som är tänkbara är att avlägsna koldioxid genom kryogen destillation. I dagsläget är det inte troligt att någon sådan metod finns i drift, men förslag till processutformning för sådana anläggningar finns.

Då kondenseringstekniken inte finns i kommersiellt bruk föreligger ett intresse att klargöra om den kan utgöra ett ekonomiskt alternativ till redan etablerade metoder.

1.2 Syfte

Syftet med projektet har varit att genom praktiska försök verifiera tekniken bakom kondenseringsmetoden och jämföra detta med tidigare simuleringar. Detta kombineras med simuleringar i processsimuleringsprogrammet Aspen Plus för att dels utvärdera experimentella data och dels att simulera olika processkonfigurationer för en eventuell pilotanläggning. Det ligger också inom arbetets ramar att utvärdera kostnaderna för att upprätta såväl en pilot- som en fullskaleanläggning i jämförelse med etablerad teknik.

Målsättningen med försöken och processutformningen är att erhålla en produkt med minst 97 vol-% metan och samtidigt maximera metanförlusterna till 3 vol% av inmatat metanflöde.

1.3 Arbetets omfattning

En ny metod för rening av biogas har undersökts både praktiskt och teoretiskt. Metoden bygger på kondensering av koldioxid från biogas. Detta arbete har till stora delar utförts som ett examensarbete, av Johan Nilsson på LTH, se punkt 1-4 nedan. Följande steg har genomförts:

1. En laborationsanläggning konstruerades och byggdes för att verifiera tekniken bakom kondenseringsmetoden och kontrollera överensstemmelsen med datorsimuleringar.
2. Dataprogrammet Aspen Plus användes för utvärdering av experimenten.
3. En simuleringsstudie av olika processkonfigurationer för en eventuell pilotanläggning utfördes på Aspen Plus.
4. Ett program för beräkning av fastfas-gas jämvikter i systemet metan-koldioxid utvecklades.
5. Ett processförslag till en pilotanläggning utformades.
6. En ekonomisk jämförelse med en etablerad reningsteknik (vattenskrubber) utfördes.

2. Teori

2.1 Litteraturstudie

En litteratursökning utfördes med syfte att hitta information om liknande processer för biogasrening och fysikaliska och termodynamiska data för systemet metan - koldioxid.

Litteratursökningen resulterade i ett 10-tal artiklar och patent, se ref. lista.

2.2 Systemet metan - koldioxid

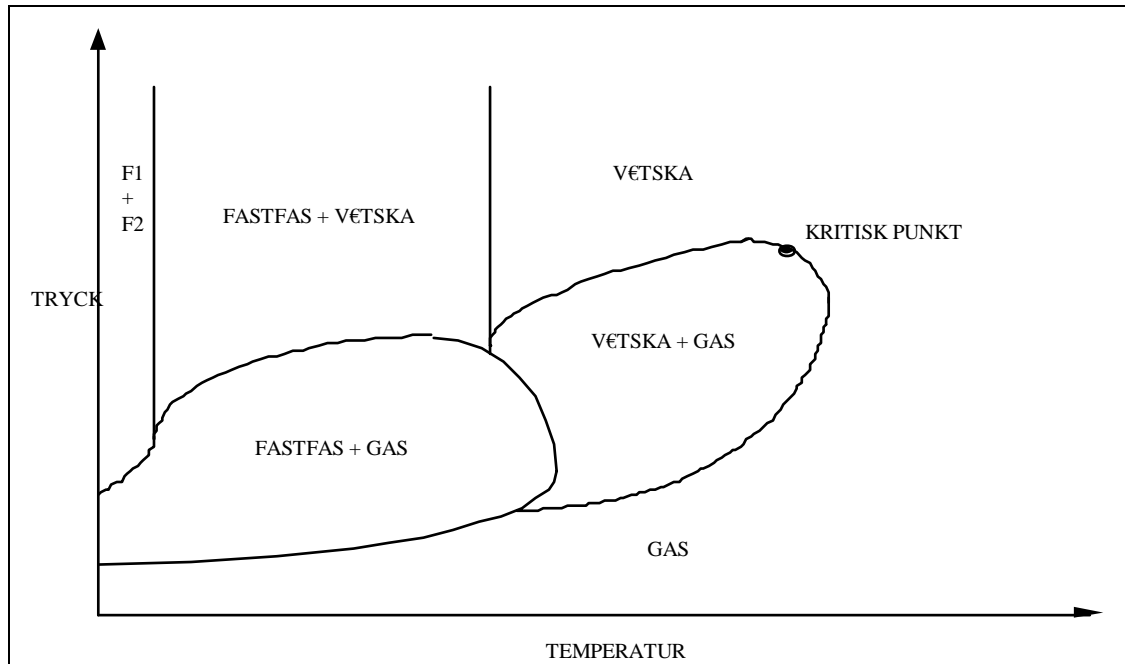
Efter att biogasen är renad från spårämnen återstår en blandning av metan och koldioxid. Detta gör det relevant att studera hur systemet av dessa två komponenter uppför sig termodynamiskt vid förändringar i temperatur, tryck och sammansättning.

Systemet metan - koldioxid har varit föremål för många undersökningar med bakgrund i naturgasapplikationer. De flesta studier berör ång-vätske jämvikter. Pikaar¹ undersökte jämvikten mellan en fastfas och en gasfas. Data om fastfas-vätske jämvikter finns att tillgå som löslighetsdata.

I denna del kommer systemets fasdiagram att presenteras översiktligt och intressanta delar kommer att presenteras närmare. Detta inkluderar bland annat hur fryspunkten beror av sammansättningen och hur halten av koldioxid i gasfasen beror av tryck och temperatur.

2.2.1 Fasdiagram för systemet metan - koldioxid

Systemets fasdiagram ger en bra bild av vilka fasområden som existerar. Fasdiagrammet återges i figur 1.



Figur A: Schematiskt fasdiagram för systemet metan-koldioxid.

Fasdiagrammet uppvisar alla typer av fasmjämvikter. Av särskilt intresse ser man att det förekommer två områden med fastfas. Dessa är av särskilt intresse och kommer att studeras separat. Den fasta fas som faller ut i fastfas-vätske området eller i fastfas-gas området består enligt Donnelly och Katz² av ren koldioxid.

2.2.2 Fryspunktsdata

Vid kondensering av gasblandningar med koldioxid föreligger en risk att fast koldioxid faller ut. I det system som studerats kan en fastfas förekomma i jämvikt med vätska eller gas. Det första fallet gör det intressant att känna till hur fryspunkten beror av koldioxidinnehållet i gasen. Generellt kan man säga att fryspunkten stiger med ökad koldioxidhalt. Fryspunkten för olika blandningar har undersökts av Pikaar¹ samt av Donnelly och Katz². Dessa undersökningar täcker området från 1 - 86,5 % koldioxid. En sammanställning av fryspunktsdata ges i tabell 1.

Tabell A: Experimentella fryspunktsdata enligt Pikaar samt Donnelly och Katz

Molbråk metan	Temperatur (°C)	Tryck (atö)
0.135	-59.4	41.4
0.232	-61.9	42.1
0.574	-66.9	52.2
0.795	-78.6	44.3
0.80	-71.9	47.4
0.90	-81.7	40.5
0.95	-94.9	28.9
0.97	-105	-
0.99	-115	-

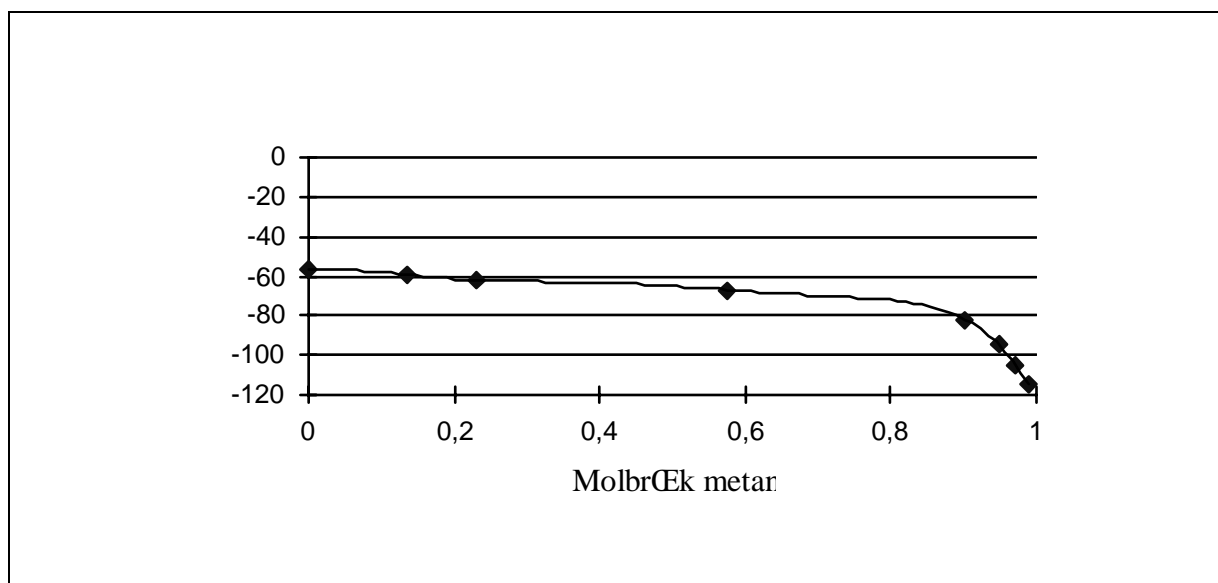
Av tabellen kan man se att det råder en diskontinuitet för fryspunkten för en blandning med cirka 80 % metan. Det verkar föga troligt att en förändring på 0,5 % kan ge så vitt skilda värden. Dessutom kommer de båda värdena från olika undersökningar.

För att få en indikation om vilken punkt som har ett visst fel gjordes en funktionsanpassning till experimentella data utan de två berörda punkterna. Mätpunkterna anpassades till ett sjättegrads-polynom. Frystemperatutren i punkterna 0.795 och 0.8 beräknades med polynomet och jämfördes med sina respektive experimentella värden. För att kontrollera hur pass bra funktionen kan prediktera fryspunkter utfördes beräkningar för samtliga punkter. En del av resultatet ges i tabell 2.

Tabell B: Jämförelse mellan experimentella och uppskattade värden på fryspunkten

Metanhalt	Experimentell fryspunkt	Beräknad fryspunkt	Differens (%)
0.795	-78.6	-71.8	8.7
0.8	-71.9	-72.0	-0.1
0.135	-59.4	-59.4	~ 0.0
0.232	-61.9	-61.9	~ 0.0

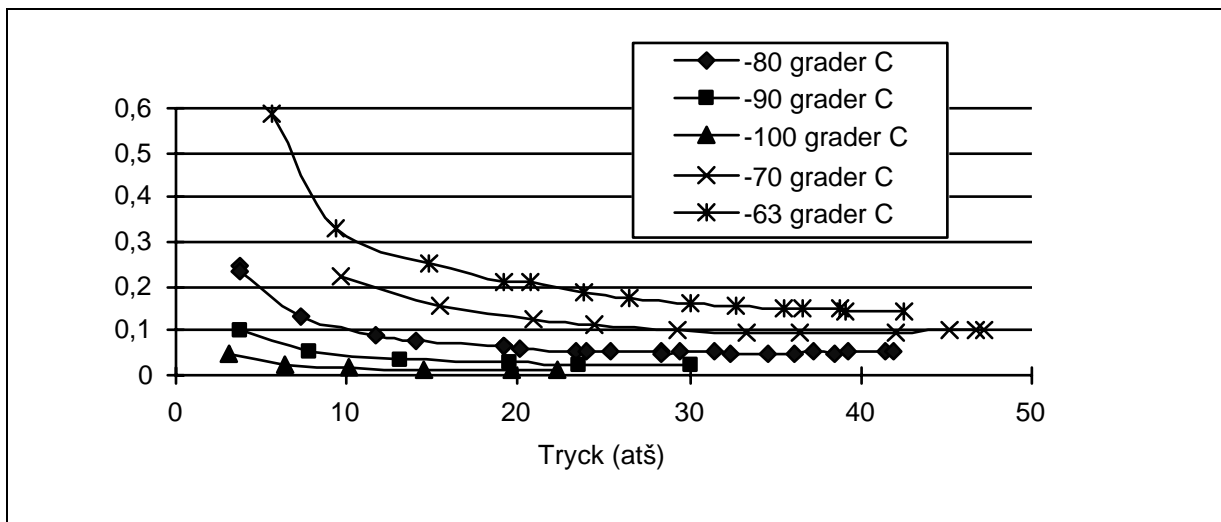
Som man kan se av tabellen ger funktionen bäst anpassning till punkten 0.8 och inte 0.795. Detta tyder på att fryspunkten för blandningen med 79.5 % metan är felaktig. I figur 2. kan fryspunktkurvan ses.



Figur B: Fryspunkten som funktion av sammansättning.

2.2.3 Fastfas-gas jämvikt

Som tidigare nämnts så förekommer ett område med en fastfas i jämvikt med en gasblandning av metan och koldioxid. Pikaar¹ gjorde experimentella studier av denna jämvikt samt behandlade det teoretiskt. Undersökningen behandlade bland annat hur koldioxidhalten i gasfasen ovanför den fasta fasen beror av trycket. Detta studerades vid isotermer från -63 °C ned till -160 °C och återges i figur 3.



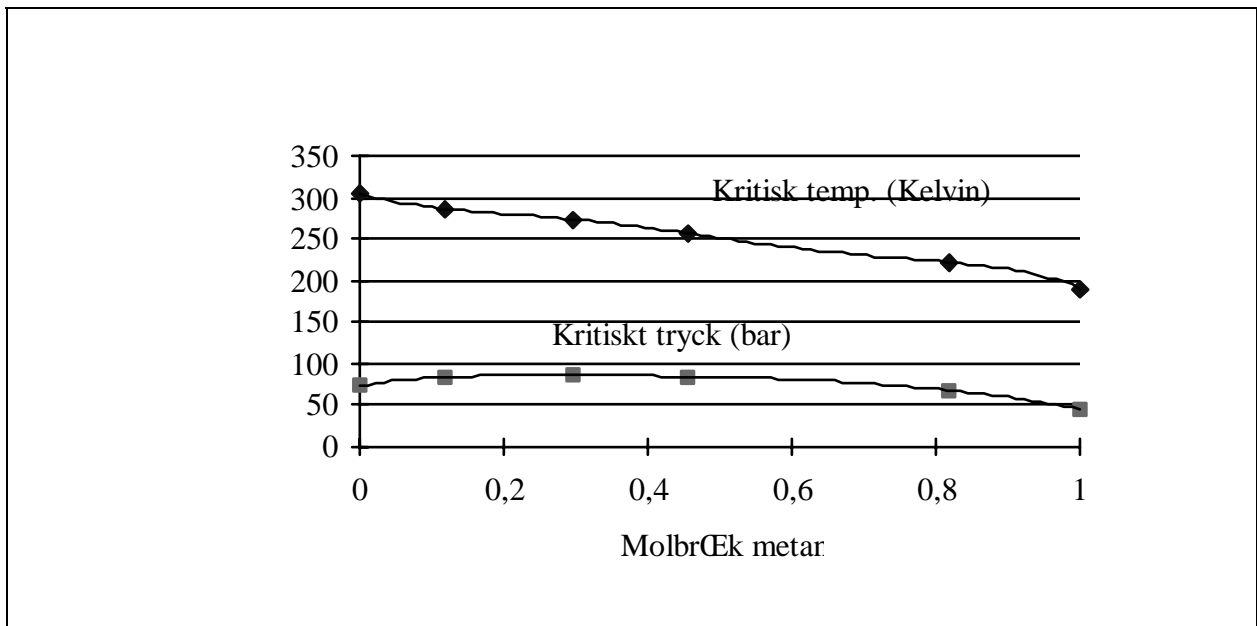
Figur C: Andelen koldioxid i gasfasen ovanför den fasta fasen.

2.2.4 Överkritisk tillstånd

Överkritisk tillstånd hos gaser är inget nytt begrepp och kritiska konstanter för rena gaser är lätt-tillgängliga. Att hitta kritiska konstanter för gasblandningar är inte lika trivialt då de kritiska konstanterna beror av gasblandningens sammansättning. Det finns olika beräkningmetoder för uppskattning av kritiska konstanter. Dessa uppvisar en del fel och brister på grund av att konstanternas beroende av sammansättningen i vissa fall är kraftigt olinjärt.

För att bestämma kritiskt tryck och kritisk temperatur finns olika metoder att tillgå. Man kan utnyttja pseudokritiska konstanter, dessa existerar inte i verkligheten och avviker kraftigt från verkliga värden. Man kan också använda någon form av beräkningsmetod för uppskattning. Ett antal metoder finns föreslagna i *Properties of Gases and Liquids*, men är relativt omständliga att tillämpa. Den metod som nog är absolut enklast är anpassning till experimentella data, då kritiska konstanter ofta finns angivna i artiklar som behandlar jämviktsundersökningar.

Den metod som valdes i detta projekt var att använda experimentella data och anpassa dessa till någon lämplig funktion som kunde användas vid interpolering. Resultatet av denna anpassning kan ses i figur 4.



Figur D: Kritiskt tryck och kritisk temperatur som funktion av sammansÖtningen.

2.3 Termodynamisk modellering

Som en del i detta examensarbete har ingÖtt att simulera en tÖnkt pilotanlÖgning. Detta har skett med Aspen Plus kombinerat med ett program som kan berÖkna fastfas-gas jÖmvikter. Det senare utvecklades i samband med detta examensarbete. FÖr att 6ka f6rstÖelsen f6r de simulerade processerna och utifrån simuleringresultaten kunna g6ra relevanta analyser av resultaten, bed6mdes det som n6dvÖndigt att gÅ igenom teorin f6r de termodynamiska modeller som anvÖnts i simuleringarna.

2.3.1 BerÖkning av Ång-vÖtske jÖmvikter

Vid jÖmvikt mellan tvÅ faser gÖller att tryck, temperatur och den kemiska potentialen skall vara lika i bÅda faser, enligt Zacchi³.

Generellt gäller att:

$$f_i^\alpha = f_i^\beta \quad (1)$$

där f_i är fugaciteten för komponenten i.

f_i^α kan skrivas som

$$f_i^\alpha = \phi_i^\alpha \cdot y_i^\alpha \cdot P \quad (2)$$

där ϕ_i^α är fugacitetskoefficienten.

För att beräkna fugacitetskoefficienten utnyttjas nedanstående samband, som kommer från den klassiska termodynamiken.

$$\ln \frac{f_i}{y_i \cdot P} = \ln \phi_i = \frac{1}{R \cdot T} \left(\int_V^\infty \left(\frac{\partial P}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_j} - \frac{R \cdot T}{V} \right) dV - \ln \frac{P \cdot V}{R \cdot T} \quad (3)$$

För att kunna beräkna fugaciteterna kan en tillståndsekvation användas, men den måste gälla för båda faserna.

Beräkning av ång-vätske jämvikter grundar sig på följande samband:

$$y_i \cdot \phi_i^V = x_i \cdot \phi_i^L \quad (4)$$

som kommer från ekvation 2, där de båda fugacitetskoefficienterna beräknas med hjälp av en tillståndsekvation som tillämpas på ekvation 3.

2.3.2 Tillståndsekvationer

Det finns en lång rad tillståndsekvationer att tillgå, var och en med sin speciella tillämpning.

Bland de mer kända som används vid fasjämviktsberäkningar kan nämnas Peng-Robinson (PR) och Soave-Redlich-Kwong (SRK). Dessa ekvationer är modifieringar av den ursprungliga van der Waals-ekvationen. Anledningen till dess utbredda användning är att de kan lösas analytiskt. Peng-Robinson och SRK ger resultat som är jämförbara.

För att hitta en lämplig tillståndsekvation för simuleringarna i Aspen Plus studerades ett antal tillståndsekvationer, där ibland ovan nämnda, med hjälp av artiklar och manualer till Aspen Plus. Manualerna rekommenderade en modifierad variant av PR och SRK som ger bättre resultat i närheten av den kritiska punkten och i det överkritiska området⁴.

För att kunna använda någon av dessa ekvationer behövs så kallade binära parametrar. För de flesta vanliga komponenter har Aspen Plus detta inbyggt, men inte för dessa ekvationer. Detta medförde att de binära parametrarna måste bestämmas utifrån experimentella jämviktsdata genom regressionsanalys. Experimentella jämviktsdata för systemet metan-koldioxid är ganska frekvent förekommande^{5,6,7} och referenserna [8 -10] utnyttjades vid regressionsanalysen. Regressionsanalysen gav dock inga tillfredställande resultat så dessa ekvationer övergavs. Morris och Byers⁸ undersökte systemet koldioxid-metan-vätesulfid och använde bland annat Aspen Plus för framtagandet av binära interaktionsparametrar på samma sätt som beskrevs ovan. I denna studie användes både PR och SRK och resultaten från dessa stämde väl överens med experimentella data. Utifrån detta beslutades att Peng-Robinsons tillståndsekvation skulle användas för samtliga beräkningar i Aspen Plus.

Peng-Robinsons tillståndsekvation⁹ ges av ekvationerna (5) - (12) enligt nedan.

$$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a(T)}{v(v + b) + b(v - b)}$$

(5)

där

$$a(T) = \alpha \cdot 0.45724 \cdot \frac{R^2 \cdot T_c^2}{P_c}$$

(6)

$$b(T) = 0.007780 \cdot \frac{R \cdot T_c}{P_c}$$

(7)

$$\alpha = [1 + m \cdot (1 - (T / T_c)^{0.5})]^2$$

(8)

$$m = 0.37464 + 1.54226 \cdot \omega - 0.26992 \cdot \omega^2$$

(9)

där ω i ekvation (9) utgörs av den accentriska faktorn.

Vid binära- eller flerkomponentsystem beräknas konstanterna a och b enligt speciella blandningsregler som ges av

$$a_m = \sum_i \cdot \sum_j x_i \cdot x_j \cdot a_{ij}$$

(10)

$$b_m = \sum_i x_i \cdot b_i$$

(11)

$$\text{där } a_{ij} = (1 - \delta_{ij}) \cdot a_i^{0.5} \cdot a_j^{0.5}$$

(12)

δ_{ij} är en binär interaktionsparameter som bestäms genom regressionsanalys av experimentella data.

2.3.3 Teori för fast-gas jämvikter

Ett enkelt men ganska grovt sätt att beskriva jämvikten mellan en gas och en fastfas är att utnyttja Daltons lag om partialtryck. Daltons lag ges av följande uttryck:

$$P^* = x \cdot P$$

(13)

där P^* är ångtrycket över den rena fasta fasen av den kondenserbara komponenten vid aktuell temperatur, x är molbråket av den kondenserbara komponenten i gasfasen och P är totaltrycket i systemet.

I realiteten visar det sig dock att andelen av den kondenserbara komponenten i själva verket är större än vad Daltons lag ger, vilket märks speciellt vid höga tryck.

Pikaar¹ härledde ett teoretiskt uttryck för beräkning av fastfas-gas jämvikter som bygger på att virialkoefficienterna för de båda komponenterna samt sublimeringstrycket är kända vid den aktuella temperaturen. Att tillämpa den teoretiskt härledda ekvationen är komplicerat och kräver tillgång till en stor mängd fysikaliska data.

För att utvidga användningsområdet för de experimentella värdena, anpassades dessa till en funktion av tre parametrar. Pikaar föreslog följande ekvation:

$$\log_{10} Px = a + bP + cP^2$$

(14)

där a , b och c är konstanter.

Funktionen anpassades till alla undersökta isotermer. Med ekvation (14) som utgångspunkt utvecklades ett program för beräkning av fastfas-gas jämvikter, vilket beskrivs i kapitel 5.

3. Kondenseringsmetoden

3.1 Grundprincipen för kondenseringsmetoden

Grundprincipen för kondenseringsmetoden är att då biogas kyls vid förhöjt tryck, erhålls ett koldioxidrikt kondensat samtidigt som gasfasen anrikas på metan. Tidigare utförd studie ”Datorsimulering av tryckkondenseringsmetoden”¹³, visar att temperaturer nedåt -100 °C krävs för att uppnå den önskade graden av separation, dvs. metanhalt i gasfasen över 97%. Vidare påvisades att isbildningsproblem uppstod om dessa temperaturer uppnås genom konventionell värmeväxling och att dessa problem kan undvikas genom att antingen Joule-Thomson-effekten utnyttjas eller att kyld, metanrik (renad) biogas återförs som direktverkande kylmedium.

3.2 Processer enligt kondenseringsmetoden beskrivna i litteraturen

Processer enligt kondenseringsmetoden eller varianter av den finns omnämnda i artiklar och patent. I Pikaars avhandling¹ refereras till ett antal metoder som bygger på Joule-Thomson effektens användande. Viktigt att tillägga är att dessa processer är utformade för natur- eller gruvgas, som innehåller mindre koldioxid än biogas.

Följande processer omnämns:

1. En gasblandning vid högt tryck kyls så att den kondenserar helt till vätska som sedan separeras. Genom Joule-Thomson expansion av denna vätska kyls blandningen ytterligare. Expansionstrycket väljs så att temperaturen hamnar precis ovanför trippelpunkten. Denna metod föreslogs av Haehndel¹⁰ 1951. Efter detta förbättrades kunskaperna om fasjämvikter för detta system och det visade sig då att denna metod ej gav tillräckligt bra separation.
2. 1959 presenterade Clarke och Kurata¹¹ en separationsmetod som baserar sig på Joule-Thomson expansion av en blandning under sådana betingelser att man hamnar precis under trippelpunkten. Genom detta förfarande kommer man att få en gasfas som i stort sett består av ren metan och en fastfas som troligtvis består av ren CO₂.
3. Pikaar föreslog en metod snarlik den under punkt 2. I processen utnyttjas den renade gasen till att kyla den inkommande rågasen. Expansionen sker till 1.5 atm och -155 °C. Detta skall då ge

en gas med ungefärligen 0.015% CO₂ . Erforderligt kompressionstryck för att uppnå önskad separation beror på CO₂-innehållet i gasen.

I ett patent¹² från det forna DDR beskrivs en metod för utvinning av torris från metanhaltiga gasblandningar och som är tänkt att kunna tillämpas på biogas bland annat.

En gasblandning av t ex biogastyp med 5 - 95 vol-% metan och resten koldioxid komprimeras till omkring 50 bar(e) och kyls till omkring 205 -210 K, varvid gasen kondenserar delvis. Efter detta sker expansion till omkring 20 bar(e). Genom expansionen kommer den delvis kondenserade metangasen att förångas och den nödvändiga värmemängden för detta tas från koldioxiden, som kommer att falla ut som torris. De koldioxidförluster som uppkommer är den koldioxid som finns i gasfasen tillsammans med metangasen. Den avgående kalla metangasen är tänkt att användas till kylning av den inkommande gasen.

4. Processutformning

4.1 Allmän processbeskrivning av kondenseringsmetoden

Biogas som ska uppgraderas till fordonsdrivmedel via tryckkondenseringsmetoden måste genomgå flera behandlingssteg. Stegen kan beskrivas enligt följande:

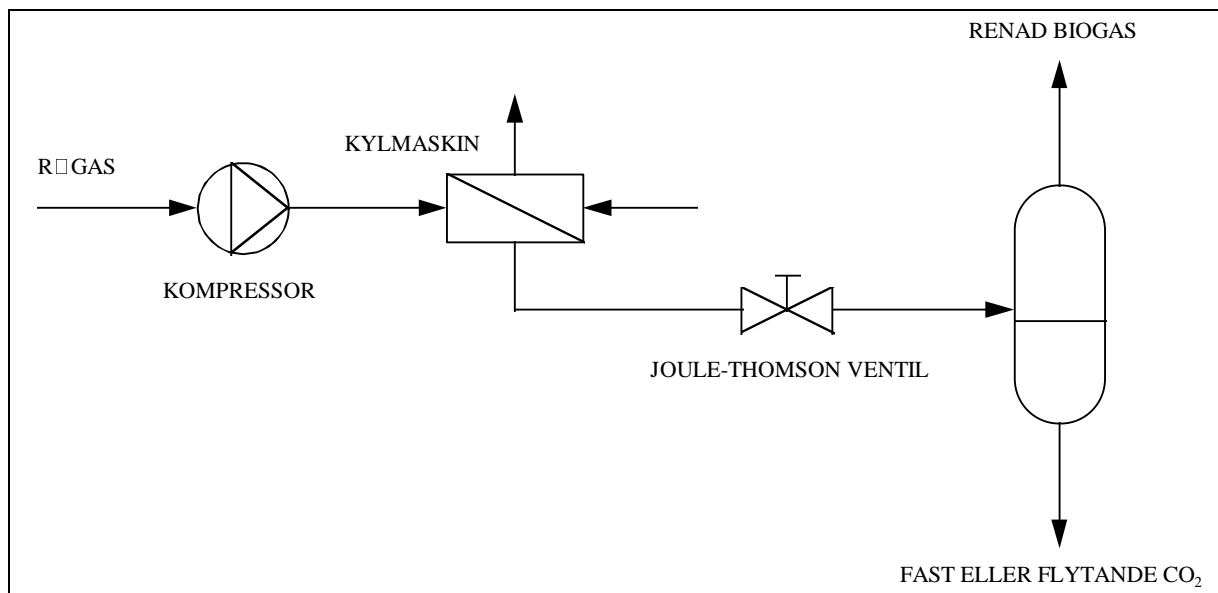
1. Biogasen renas från spårämnen, vatten och svavelväte.
2. Gasen komprimeras till önskat behandlingstryck. Detta kan ske i flera steg med mellanliggande kylning. Efter avslutad kompression torkas gasen för att avlägsna vatten och eliminera risken för isbildning vid den efterkommande kylningen.
3. Biogasen kyls så att koldioxid kondenserar och gasen anrikas på metan. Detta steg kan utformas på olika sätt vilket beskrivs mer ingående i nästa avsnitt.
4. Gasen leds vidare och komprimeras till sitt lagringstryck för tankning av fordon.
5. Bottenfasen tas om hand och bearbetas separat. Om bottenfasen är en vätska upparbetas den på ett lämpligt sätt så att metanförlusterna minskar. En fastfas behöver inte behandlas på något speciellt sätt, då den består av ren kolsyresnö och därmed kan distribueras direkt.

4.2 Förstudie av kondenseringsmetoden

En förstudie¹³ av kondenseringsmetoden har utförts av EnerChem AB för att verifiera metodens prestanda och konkurrenskraft gentemot befintliga reningsmetoder. Denna utfördes som en simuleringsstudie där man simulerade olika alternativ enligt kondenseringsmetoden. Enligt denna förstudie skall kondensering vid 21 bar(e) och -100 °C ge en metanhalt över 97 %. Frystemperaturen för den koldioxidrika kondensatet vid det aktuella trycket uppskattades till ca -60 °C. Det bedömdes inte som praktiskt möjligt att uppnå -100 °C genom värmeväxling på grund av isbildning på värmeväxlarytor, utan andra metoder ansågs nödvändiga. Två alternativa lösningar studerades för att undvika isbildningsproblem på kyltor.

1. Joule-Thomson principen

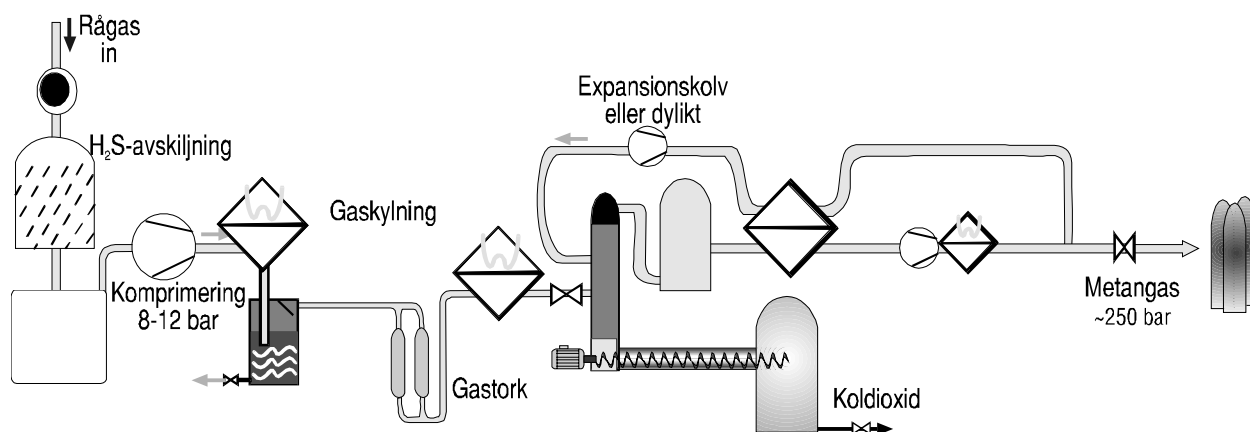
Principen för metoden baserar sig på Joule-Thomson effekten som enkelt innebär att en gas som befinner sig vid högt tryck kyls vid expansion. Biogasen som är renad från spårämnen komprimeras till högt tryck och kyls till en temperatur strax över frystemperaturen. Biogasen får sedan expandera genom ett munstycke eller en reducentventil till ett tryck mellan 8-21 bar(e) varvid gasen kyls ytterligare. Genom detta förfarande kan man uppnå väldigt låga temperaturer. Resultatet av expansionen blir en jämvikt mellan två faser. Tryck och temperatur efter expansionen avgör om en ång-vätske eller en fastfas-gas jämvikt erhålls. Tillståndet på gasen innan expansionen inverkar naturligtvis också. Oberoende av vilken av jämvikter som erhålls så blir gasfasen anrikad på metan, vilket är ändamålet med processen. En principskiss för processen visas i figur 5.



Figur E: Enkelt processschema för rengöring av biogas enligt kondenseringsmetoden med hjälp av Joule-Thomson effekten.

2. Kylning med recirkulerad renad gas

Gasen kan kylas genom att renad, metanrik gas som har en temperatur väsentligt lägre än -100°C tillförs. Fryspunkten för gas innehållande mindre än 5% koldioxid är ca -95°C . Lämpligen kan en del av produktgasen som komprimerats till 200 bar(e) kylas och expanderas in i biogasen.



Figur F: Processchema för kondenseringsmetoden med recirkulerad renad gas som kylgas

För labbförsöken har valts en processutformning enligt alternativ 1, slutkylning med Joule-Thomson effekten, eftersom den bedömdes som enklare att bygga.

4.3 Grundkriterier

Vid utformningen av en anläggning för upprening av biogas enligt kondenseringsmetoden utgick man ifrån ett antal grundkrav som i möjligaste mån skulle uppfyllas. Dessa krav var följande:

- * Den reade biogasen skall innehålla $\geq 97\%$ CH_4
- * Metanförlusterna skall vara $< 2\%$
- * Man skall kunna få avsättning för den avskilda koldioxiden.
- * Anläggningen skall vara kompakt och så okomplicerad som möjligt.

5. Simuleringar

5.1 Aspen Plus

Det simuleringsprogram som användes är ”flow-sheeting”-programmet Aspen Plus. Den process man vill simulera skapas i programmets grafiska gränssnitt. Programmet har en omfattande databas av fysikaliska och termodynamiska data för många ämnen. Programmet täcker de flesta enhetsoperationer som förekommer och klarar av att räkna med de flesta jämvikter. Som hjälp för beräkningarna har man en stor uppsättning av olika termodynamiska modeller.

5.2 Simulerade processer

Under examensarbetets gång har en lång rad olika processkonfigurationer simulerats varav de flesta har förkastats av den enkla anledningen att anläggningarna har varit för komplicerade och innehåller för mycket dyrbar utrustning. De simuleringsfall som presenteras i de följande avsnitten baserar sig på resultaten av tidigare simuleringar, de praktiska försöken, tillämpning av teorin för systemet metan-koldioxid samt diskussioner med handledare. Följande simuleringsfall presenteras:

Fall 1: Komprimering till 57 bar(e) och -54 °C och kondensering vid 13 bar(e) och -112 °C.

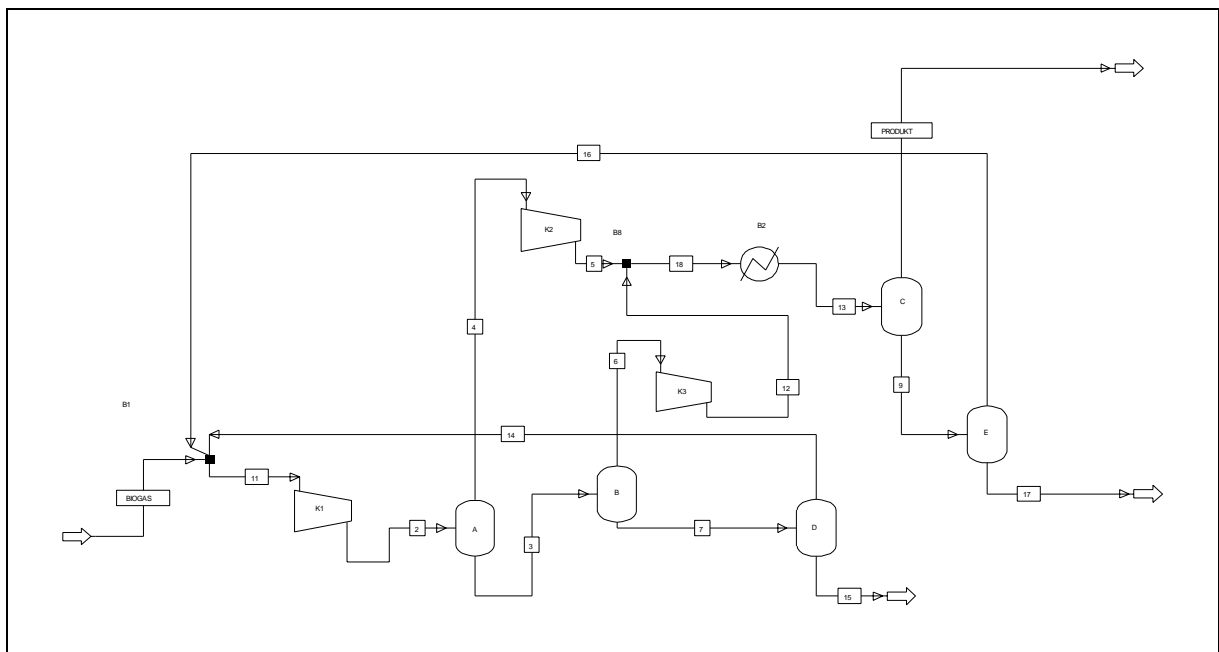
Fall 2: Komprimering till 70 bar(e) och -40 °C och kondensering vid 11 bar(e) och -110 °C.

Fall 3: Enligt fall 2 med optimering av första kylsteget.

5.2.1 Fall 1: Komprimering till 57 bar(e) och -54 °C i första steget och kondensering vid 13 bar(e) och -112 °C i andra steget

Till följd av anläggningens komplexitet utgjorde fall 1 i realiteten inget tänkbart alternativ, men det genererade ändå intressanta resultat som utnyttjades vid de fortsatta simuleringarna. Det som utnyttjades i de fortsatta simuleringarna var att separationen måste ske i flera steg, och att första separationssteget utgörs av en kondensatavskiljare. Den främsta anledning till att separationen inte kan ske i ett steg som det ursprungligen var tänkt beror på att koldioxiden i den inkommande biogasen faller ut i fastfas vid en temperatur över den tänkta. Initialt skulle gasen kylas till -70 °C och vid 100 bar(e), men fryspunktsdata visar på att en gasblandning med 60 % CH₄ fryser vid -65 °C

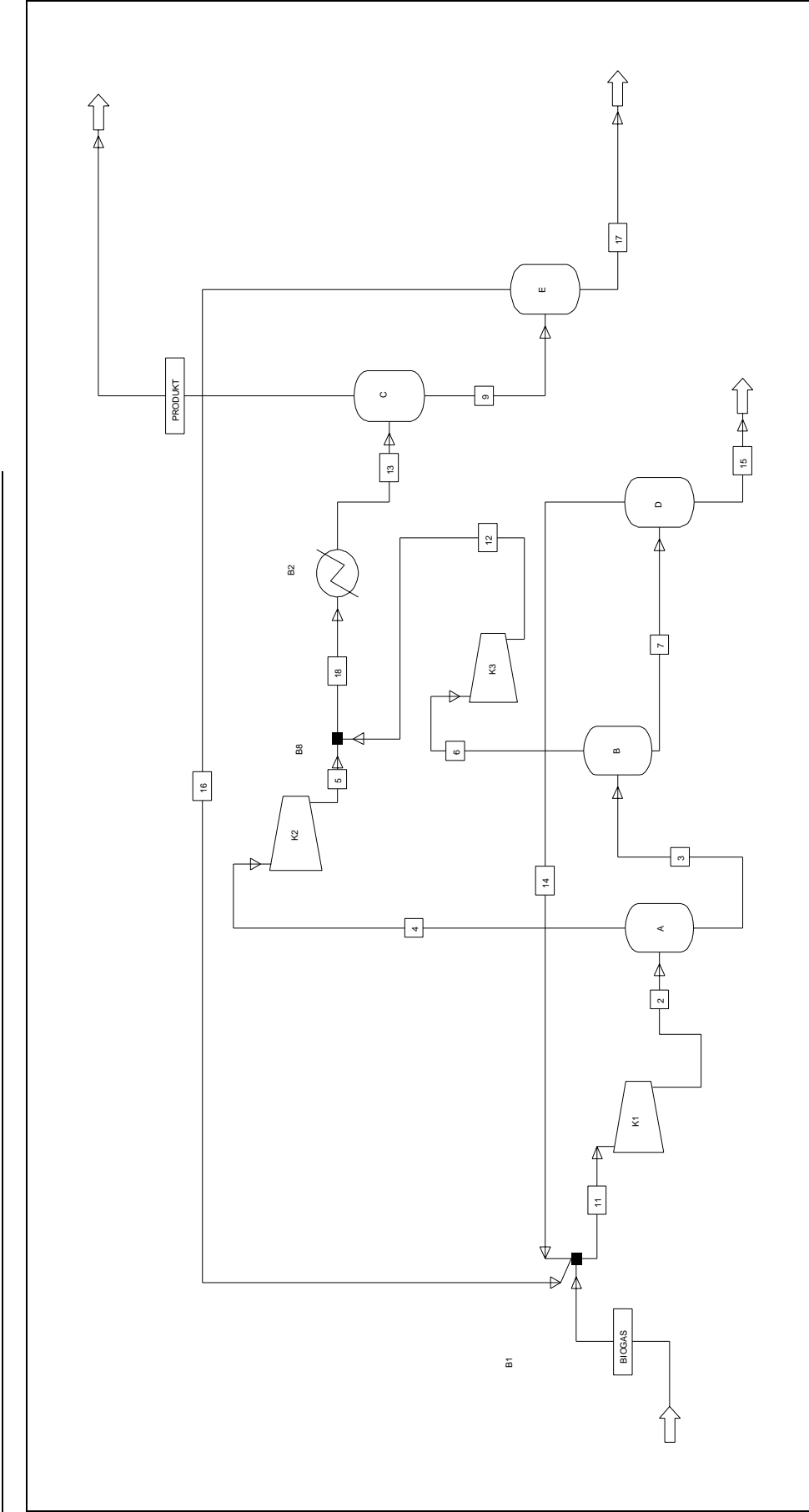
och detta omöjliggör separation i ett enda steg. En separation i flera steg leder till att anläggningens komplexitet ökar och det medför att antalet komponenter blir fler. Det medför också att processutformningen måste vara väl genomtänkt för att så långt som möjligt minska komplexiteten. För det första separationssteget gällde det att hitta en kombination av tryck och temperatur som gav en jämvikt med så hög metanhalt som möjligt i gasfasen. Hänsyn skulle också tas till risken för utfällning av fast koldioxid. Lämpligt tillstånd bestämdes med hjälp av en jämviktsundersökning av Shuen-Cheng och Ho-Mu¹⁴. Figur 7. visar processschemat för anläggningen som simulerades



Figur G: Processchema för simulerad anläggning i fall 1.

Den reade gasen ut från denna anläggning höll en metanhalt på 98 % och små metanförluster uppnåddes.

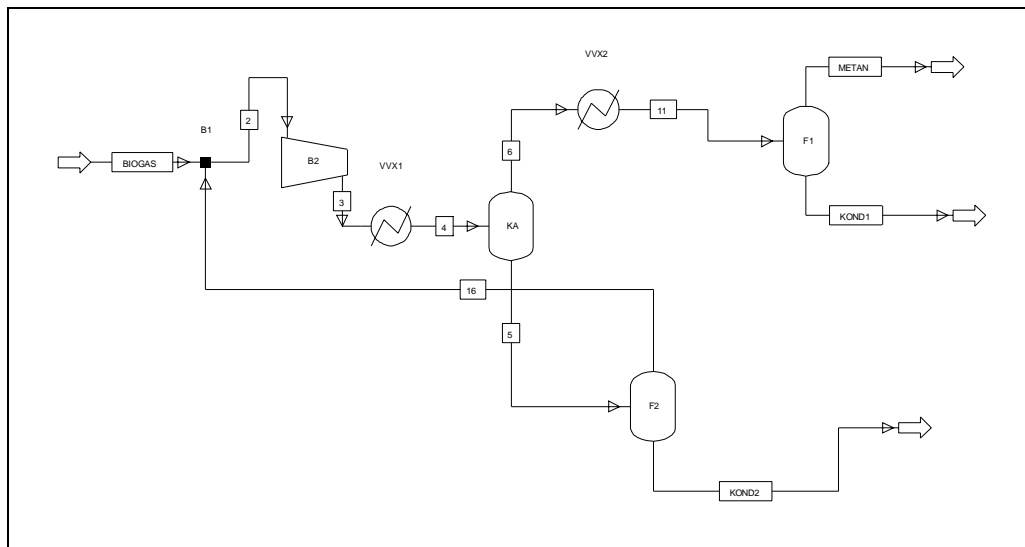
Processchemat finns i förstoring i figur 8.



Figur H: Processchema i förstoring.

5.2.2 Fall 2: Komprimering till 70 bar(e) och $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ i första steget och kondensering vid 11 bar(e) och $-110\text{ }^{\circ}\text{C}$ i andra steget

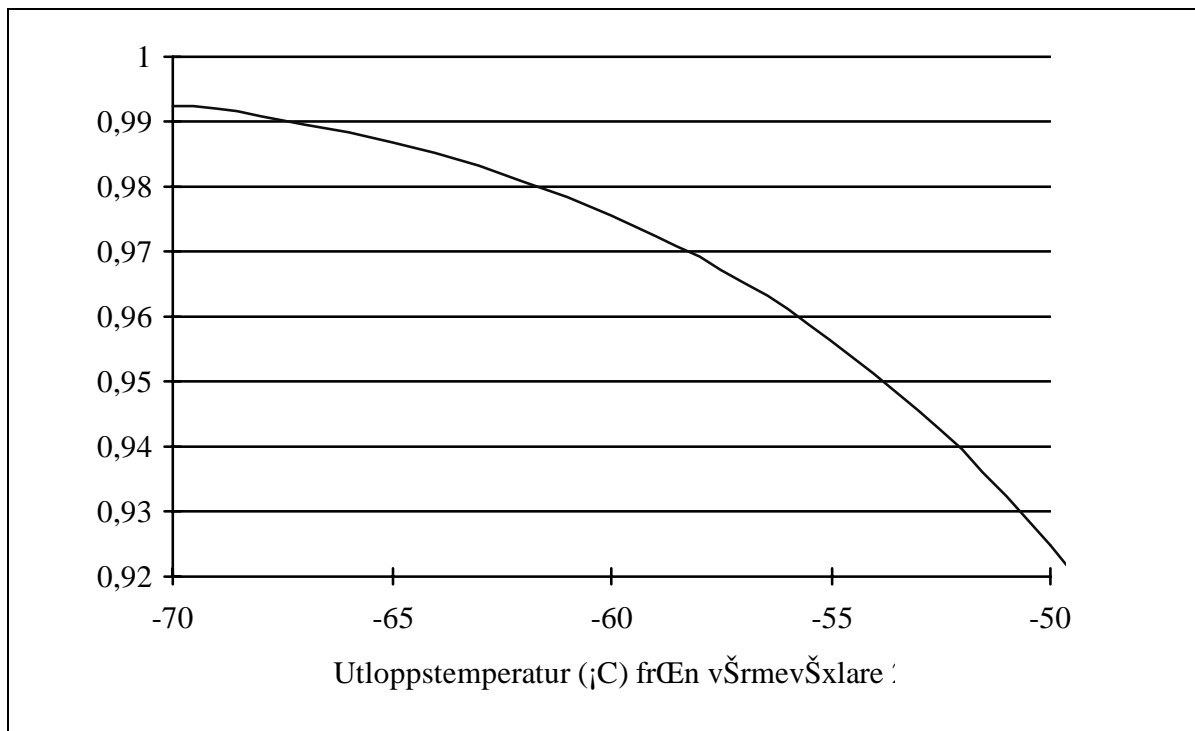
Simulering 2 utgör ett grundfall och bygger till stor del på anläggningen i avsnitt 5.2.1. I detta fall har ingen energioptimering skett. Syftet har varit att hitta den optimala kombinationen av tryck och temperatur för att kunna uppnå en metanhalt $> 97\%$.



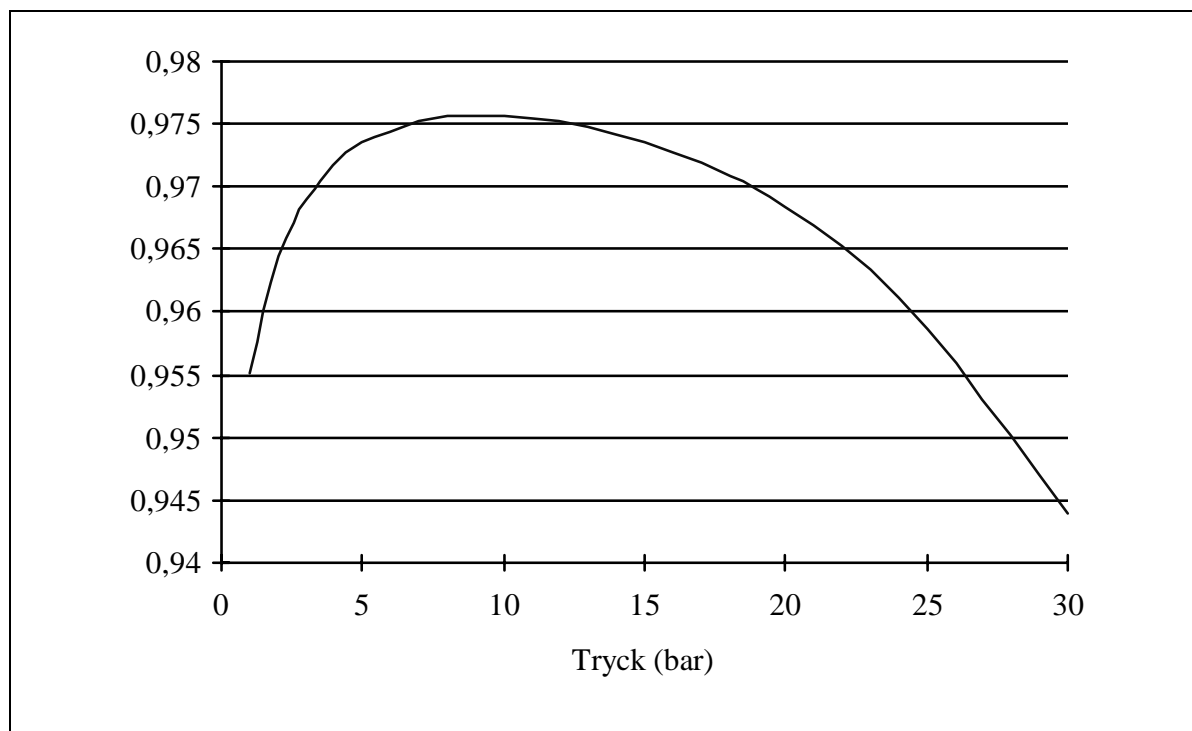
Figur I: Processchema för simulerad anläggning i fall 2.

Biogas med 60% CH_4 och 40% CO_2 komprimeras till 70 bar(e) och kyls till $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ i värmeväxlare 1. Då erhålls en tvåfas blandning, som separeras i kondensatavskiljaren (KA). Gasen innehåller cirka 73% CH_4 och leds vidare till värmeväxlare 2 där gasen kyls till $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$, varvid den kondenserar fullständigt. Vätskan får nu expandera till 11 bar(e) och $-110\text{ }^{\circ}\text{C}$ i första expansionskärlet (F1). I expansionskärlet råder en ång-vätske jämvikt enligt resultaten från Aspen Plus. Gasen som nu innehåller 97.6% CH_4 är färdig för att användas. Kondensatet från kondensatavskiljaren tryckreduceras till 11 bar(e) i expansionskärlet (F2) för att minska metanförlusterna. Gasen återförs och blandas med den inkommande biogasen.

En känslighetsanalys utfördes på sista steget i anläggningen för att undersöka hur olika parametrar inverkar på metanhalten i den utgående produktgasen och med ledning av dessa resultat kunna optimera processen. I känslighetsanalysen undersöktes metanhalten som funktion av kyltemperatur i värmeväxlare 2 och som funktion av expansionstrycket i 1:a expansionskärlet (F1). Resultatet av känslighetsanalysen kan ses i figurerna 10 och 11. Det kunde påvisas att temperaturen innan expansionen inverkar kraftigt på metanhalten i produktgasen och att expansionstrycket har ett optimum mellan 8 - 13 bar(e) där metanhalten ligger i stort sett konstant. Med ledning av dessa resultat så beslutades att gasen skulle kylas till -60 °C och få expandera till 11 bar(e).



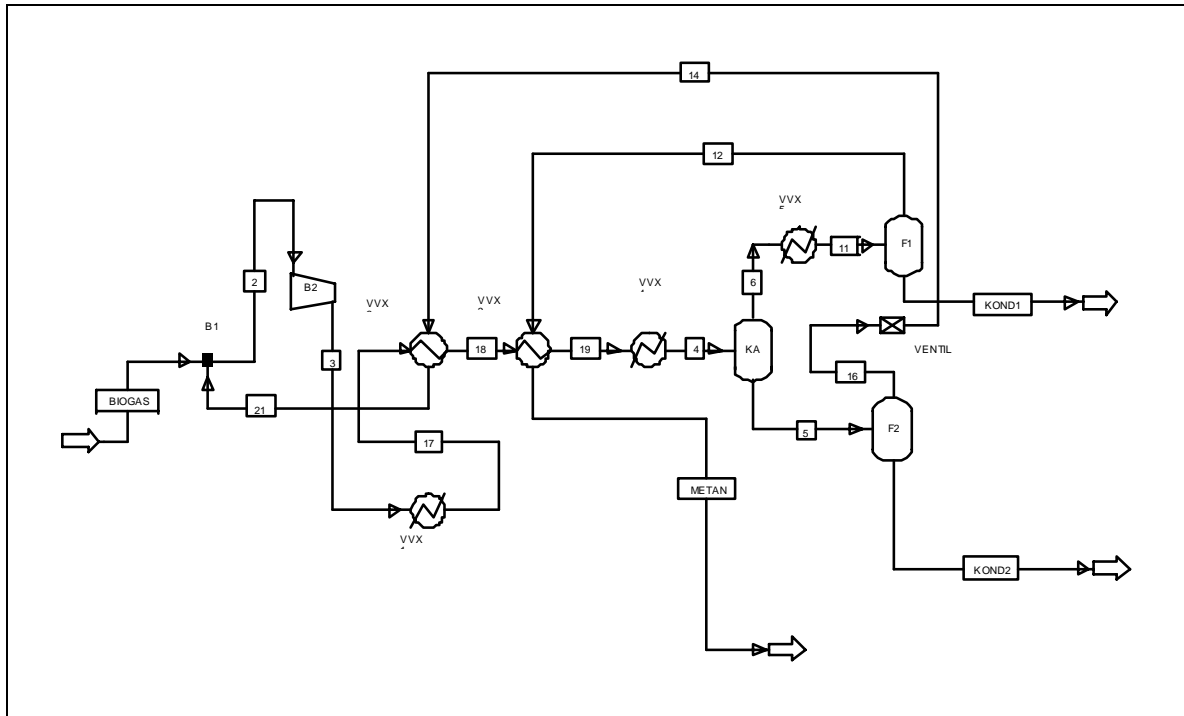
Figur J: Resultat av känslighetsanalysen, som visar metanhalten i ström 11 som funktion av temperaturen ut från värmeväxlare 2.



Figur K: Resultat av känslighetsanalysen, som visar metanhalten i den renade biogasen som funktion av expansionstrycket.

5.2.3 Fall 3: Energoptimering av 1:a kylsteget i fall 2

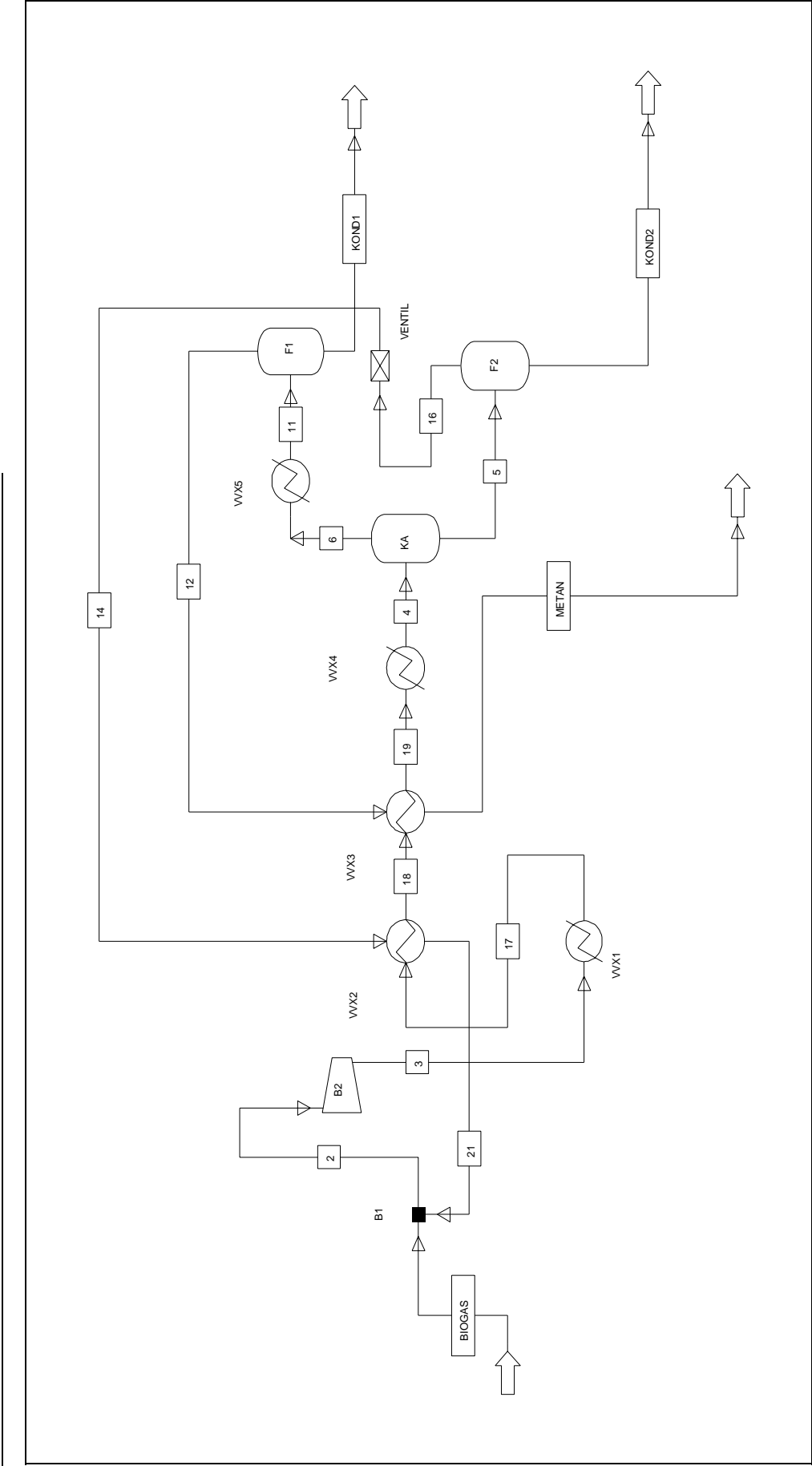
Den process som simulerades bygger helt och hållet på fall 2, men här har värmeväxlare kopplats in för att kunna utnyttja kylan i vissa strömmar och därmed kunna minska det externa kylbehovet. Värmeväxlarna har kopplats in i serie med 1:a kylsteget innan kylmaskinen. Den simulerade processen visas i figur 12.



Figur L: Processchema för simulerad anläggning i fall 3.

Av processutformningen ser man att det är gasströmmarna från de båda expansionskärlen som utnyttjas för kylning i första steget. För att utnyttja kylinnehållet i ström 16 maximalt får gasen expandera från 11 bar(e) till ett tryck strax över atmosfärstryck innan den värmeväxlas med den inkommande biogasen. Genom detta förfarande sänks temperaturen ytterligare 10 grader. För att uppnå bästa kylning så värmeväxlas ström 14 mot 17 och sedan värmeväxlas ström 18 mot 12. Genom att koppla värmeväxlarna på detta sätt försöker man att få ett så lika Δt som möjligt. Vid simuleringen användes en så kallad "short-cut"-metod som innebär att man inte tar hänsyn till värmeväxlartyp, man anger dock om det är med- eller motströmsvärmeväxlare. Man behöver inte ge några geometriska specifikationer för värmeväxlaren. Vidare så försumrades tryckfallen över värmeväxlarna då dessa blir väldigt små i förhållande till de trycknivåer som råder i värmeväxlare. Vid simuleringen sattes Δt till 10 °C i värmeväxlarna. Genom att utnyttja de interna strömmarna minskas det externa kylbehovet avseende värmeväxlare 4 från 1.41 kW till 0.76 kW.

Processchemat för den simulerade anläggningen finns i förstorat format i figur 13 på nästa sida.



Figur M: Processchema i förstoring.

5.2.4 Övriga simuleringar

Även för fall 1 simulerades en anläggning med optimering av kylbehovet i steg 2. Det visade sig dock att använda produktgaserna för kylning innan sista separationen inte ger något tillfredsställande resultat. Resultatet blev en temperatursänkning på endast 5 °C.

5.3 Analys av simuleringarna

De simuleringar som genomfördes gav upphov till en del oklarheter rörande vilken typ av jämvikt som råder i sista separationssteget. Detta föranledde en djupare analys av det sista separationssteget.

5.3.1 Jämviktsdata från Aspen Plus jämfört med experimentella data

I alla genomförda simuleringar så rapporterade Aspen Plus att det råder en ång-vätske jämvikt i det sista steget vid 11 bar(e) och -110 °C. Det förelåg dock starka skäl att misstänka att det inte var så i verkligheten. Bakgrunden till detta kommer från den undersökning Pikaar¹ gjorde av systemet metan-koldioxid. I avhandlingen presenteras experimentella resultat vid liknande betingelser som påvisar att det i själva verket är en jämvikt mellan en fastfas och en gas. Vidare så anger inte manualerna till Aspen Plus att det är möjligt att räkna på sådana jämvikter, utan den betraktar alla tvåfas jämvikter som ång-vätske jämvikter oavsett tryck och temperatur. För att klargöra detta testades samtliga undersökta isotermer på Aspen Plus. Resultatet blev att Aspen Plus rapporterade ång-vätske jämvikter för samtliga undersökta punkter. Därav drogs slutsatsen att Aspen Plus inte har kapacitet att beräkna jämvikter mellan en fastfas och en gas vid aktuella tryck- och temperaturintervall. Detta medförde att sista separationssteget måste behandlas separat och för att göra detta utvecklades programmet SVAPEQ för beräkning av fast-gas jämvikter. Framtagningen av detta program beskrivs i nästa avsnitt.

5.3.2 SVAPEQ - Program för beräkning av fastfas-gas jämvikter

För att behandla sista steget på ett korrekt sätt förelåg ett behov att kunna modellera det separat. Med anledning av detta utvecklades programmet SVAPEQ. Den matematiska bakgrunden bygger på Pikaars¹ avhandling. Programmet skrevs i Pascal och är tänkt att kunna implementeras i Aspen Plus, men måste då översättas till Fortran.

För att kunna beskriva fastfas-gas jämvikterna matematiskt användes det analytiska samband som Pikaar anpassade till de experimentella resultaten. Det finns även ett helt teoretiskt samband för beräkning av dessa jämvikter, men dess komplexitet försvårar användandet. Det första sambandet gör teorin mer flexibel och ger tillräckligt bra noggrannhet ur ett ingenjörsmässigt perspektiv.

Det samband som beskriver fraktionen av koldioxid i gasen som funktion av trycket vid konstant temperatur ges av följande ekvation.

$$\log_{10} Px = a + bP + cP^2 \quad (14)$$

Parametrarna b och c bestämdes utifrån de experimentella värdena. Pikaar justerade de ursprungliga värdena för att få bästa korrelation. Värden för konstanterna b och c ges i tabell 3.

Tabell C: Värden för konstanterna b och c i ekvation 14.

Temperatur (°C)	b	c
-70	4.4E-3	8.5E-5
-80	5.4E-3	1.03E-5
-90	7.8E-3	9.6E-5
-100	1.09E-3	7.2E-5
-110	1.40E-3	2.7E-5
-120.3	1.71E-3	0

För att bestämma värdet på konstanten a så användes ekvation (14) då värdet på x var 1, vilket då motsvarar ångtrycket över det rena fasta ämnet. Detta ger:

$$a = \log P^* - bP^* - cP^{*2} \quad (15)$$

där ångtrycket P^* ges av ekvation 16

$$\log P^* = \frac{-1354.210}{T} + 6.81822 + 0.0015880 \cdot T - 4.5107 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 \quad (16)$$

För att göra tillämpningen av teorin mer flexibel krävs att man kan interpolera mellan de olika temperaturerna. Detta kan göras grafiskt från ett diagram i likhet med det i figur 4. För att använda teorin i ett simuleringsprogram måste interpolationen kunna beskrivas matematiskt. Detta görs enklast genom att studera hur konstanterna b och c i ekvation (14) beror av temperaturen. Man försöker sedan att hitta en eller flera funktioner som kan beskriva hur konstanterna kommer att bero av temperaturen. Det visade sig att man fick beskriva konstanterna med ett antal funktioner beroende på temperaturintervall till följd av att temperaturberoendet inom vissa intervall var starkt olinjärt. Genom indelningen kunde linjära funktioner användas, vilket ger en enkel matematisk behandling.

Konstanten b ges av följande ekvationer

$$\mathbf{-120 \leq t \leq -80 \text{ } ^\circ\text{C}}$$

$$b(t) = -0.0002923 \cdot t - 0.01825 \quad (17)$$

$$\mathbf{-80 \leq t \leq -70 \text{ } ^\circ\text{C}}$$

$$b(t) = -0.0001 \cdot t - 0.0026 \quad (18)$$

konstanten c ges av följande ekvationer

$$\mathbf{-120 \leq t \leq -90 \text{ } ^\circ\text{C}}$$

$$c(t) = 3.299 \cdot 10^{-6} \cdot t - 0.0003954 \quad (19)$$

$$\mathbf{-90 \leq t \leq -85 \text{ } ^\circ\text{C}}$$

$$c(t) = 1.4 \cdot 10^{-6} \cdot t - 0.000222 \quad (20)$$

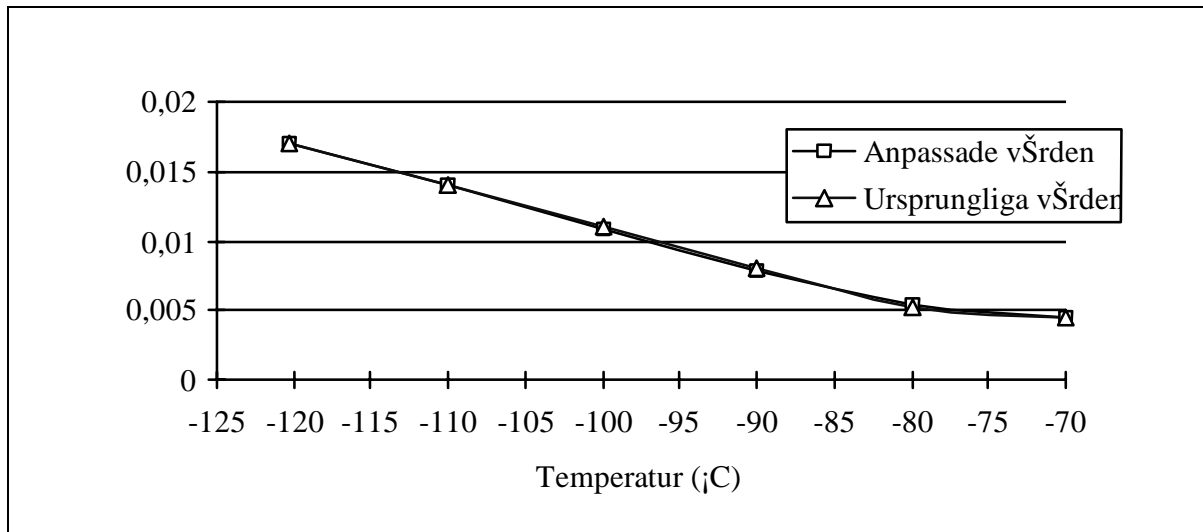
$$\mathbf{-85 \leq t \leq -80 \text{ } ^\circ\text{C}}$$

$$c(t) = 0.000103 \quad (21)$$

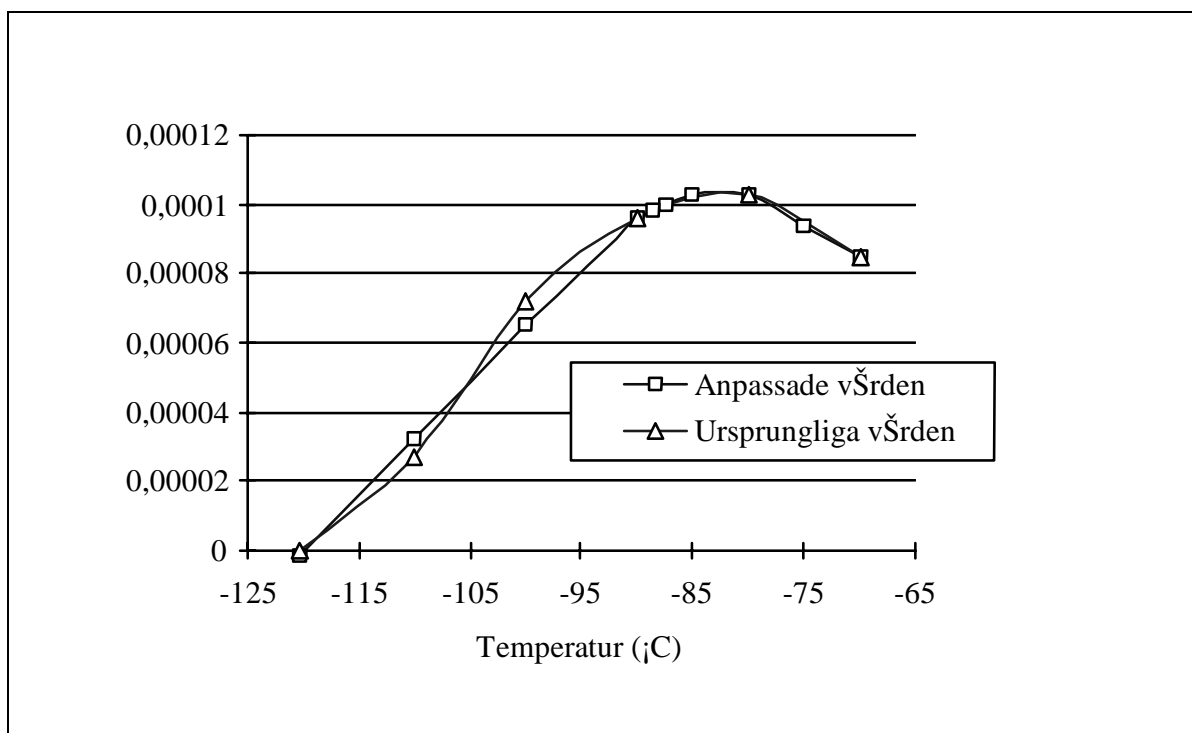
$$\mathbf{-80 \leq t \leq -70 \text{ } ^\circ\text{C}}$$

$$c(t) = -1.8 \cdot 10^{-6} \cdot t - 4.067 \cdot 10^{-5} \quad (22)$$

Resultatet av dessa anpassningar kan ses i figurerna 14 och 15 som visar både utgångsvärdena enligt tabell 3 och de anpassade värdena beräknade enligt ekvationerna (17) -(22). Korrelationen för de båda konstanterna är acceptabel ur ingenjörsmässig synpunkt. Optimalt hade varit att hitta en funktion som är giltig i hela temperaturområdet.



Figur N: Konstanten b 's temperaturberoende.



Figur 15: Konstanten c 's temperaturberoende

6. Experimentell del

6.1 Utformning av laborationsanläggningen

Ett av målen i projektet var att konstruera och bygga en anläggning i labbskala, för att verifiera tekniken bakom kondenseringsmetoden. Av säkerhetsskäl skulle anläggningen placeras i ett dragskåp till följd av att metan skulle användas. Detta ställde då krav på en kompakt anläggning.

Den första anläggningen som stod klar kan ses som en grundversion anpassad efter de första betingelser som skulle testas. Dessa var kylning till -70 °C vid 100 bar(e) och sedan kondensation vid 21 bar(e) och -100 °C . Erfarenheterna från detta experiment och övriga förberedande tester har utnyttjats för att kunna göra nödvändiga modifieringar till huvudexperimenten.

Rätt utformning av vissa delar i anläggningen har varit helt nödvändigt och i detta fall rörde det sig om dimensioneringen av kyl- och värmesystemen samt hur en god Joule-Thomson effekt skulle uppnås.

I det första fallet så var det nödvändigt med tillgång på rätt fysikaliska data, giltiga vid de tryck och temperaturer som rådde. Nödvändiga fysikaliska data togs fram med hjälp av Aspen Plus. Värmeväxlarna utformades som spiraler och dimensioneringen gjordes utifrån välkända värmetekniska samband. Vissa ingenjörsmässiga approximationer gjordes.

Vid utformningen av komponenterna för Joule-Thomson kylningen beaktades flera lösningar, bland annat någon form av reglerventil. Valet föll dock på att använda en dysa utformad enligt principen för en Laval-dysa. Det är önskvärt att uppnå höga hastigheter vid gasexpansion, då detta ökar kylförmågan. Dysan tillverkades i mässing med tre olika håldiametrar, 0.3, 0.5 och 0.7 mm. För att kunna reglera trycket över dysan så installerades en överströmningsventil med ställbart öppningstryck.

För att kontrollera gasflödet ut från anläggningen så installerades ett system för flödesmätning enligt en metod där gasen leds i ett vattenfyllt tryckkärl. Under en viss tid får gasen strömma in i kärlet och trycka ut vattnet genom ett dykrör och man mäter hur mycket vatten trängs ut. Metoden visade sig alltför svårhanterlig och ersattes till slut av en rotameter.

6.2 Val av utrustning

På grund av de extrema förhållanden som råder i processen ställs det höga krav på valet av utrustning. Den låga temperaturen ställer till problem speciellt vad gäller ventiler. Packningmaterialet i ventilerna sätter begränsningar, vilket gör att lägsta arbetstemperatur ligger mellan -60 och -70 °C. Dessutom måste ventilerna vara helt gastäta. För att detta skulle uppfyllas användes membranventiler på de kritiska positionerna. De ventiler som användes visade sig fungera bra även vid temperaturer nedåt -120 °C.

Rörkonstruktionen gjordes genomgående i 1/8 ” rostfritt rör, inklusive kyl- och värmeslingorna. Swagelock-komponenter användes genomgående som kopplingar, då dessa anses vara de bästa på marknaden och att ger en stor flexibilitet vid monteringsarbetet.

Vid valet av mätinstrument så införskaffades tryckgivare av precisionstyp och till detta en extra noggrann display så att trycket kan mätas med upp till tre decimaler. För temperaturmätningen användes en portabel mätenhet.

6.3 Kylmedium

Ett av de absolut viktigaste kraven på försöksutrustningen var att hitta ett fungerande koncept för kylningen av biogasen. Förhållandena var så pass extrema att man inte kunde använda någon standardutrustning vid kylningen. I större skala hade en kylmaskin kunnat användas, men i labbskala är detta inte tänkbart. Dessutom måste det system man använder vara någorlunda lätthanterligt så att ett försök inte tar för lång tid att genomföra. Följande kriterier fungerade som riktlinjer vid utvecklingsarbetet:

- * **Lätthanterligt system** - inget komplicerat förarbete för att sammanställa utrustningen som behövs
- * **God repeterbarhet** - med god precision kunna nå samma temperatur upprepade gånger. Gäller främst för olika köldblandningar av vätskor.
- * **Bra värmeöverföringsförmåga på köldmediet** - med tanke på att det är en gas som skall kylas så bör köldmediet vara en vätska i stället för en gas, då värmeöverföringen gas/vätska är mycket bättre än gas/gas.

För att hitta bästa utformningen på kylsystemet beaktades de många olika koncept. Nedan så beskrivs en del av de alternativ som studerades. Det slutliga alternativet bygger på praktiska försök som gjordes med vissa köldmedier.

- * **Gas/gas-värmeväxlare** -I detta system skulle en cirkulerande gasström av propan användas för nedkylning av biogasen. Idén kom från AGA efter samtal med deras utvecklingsavdelning. Principen är att propangasen befinner sig i en sluten slinga där den cirkulerar. Den kyls med flytande kväve. Genom att styra flödet på propangasen så kan man på ett noggrant sätt bestämma önskad temperatur på den genomströmmande processgasen. Detta är ett komplicerat system som ställer höga krav på utrustningen.
- * **Flytande kväve** -Billigt och extremt kallt. Problemet ligger i att koldioxiden i biogasen ovillkorligen skulle kondensera och bilda ispluggar i systemet om flytande kväve användes direkt som köldmedium. Det kan dock fungera mycket bra som ett indirekt köldmedium vid nedkylning av exempelvis etanol.
- * **Kolsyresnö** - Enkelt och bra system, som håller en konstant temperatur vid -78 °C . Kolsyresnön är i form av pellets, vilket underlättar hanteringen. Om kylslingan täcks av sådana pellets kommer det att bildas gasfickor. Det är ett välkänt faktum att värmeöverföringen gas/gas inte är den bästa och detsamma bör gälla för de pellets som ligger an mot slingan. Kolsyresnön fungerar dock utmärkt för nedkylning av olika vätskor.

- * **Etanol** - Enkelt att handskas med och går att använda flera gånger. Etanol har flera fördelar, men framför allt så är den en vätska och fryser först vid $-114\text{ }^{\circ}\text{C}$, vilket ger en stor flexibilitet. Dessutom är etanol billigt och lättillgängligt. Naturligtvis finns det andra vätskor som skulle fungera lika bra, men som av olika skäl är mindre lämpade. Enda nackdelen är att etanolen måste kylas till önskad temperatur varje gång den skall användas.

Valet föll på etanol i kombination med flytande kväve och kolsyresnö. Efter detta återstod bara att hitta ett sätt att åstadkomma en köldblandning som håller den önskade temperaturen och sen kunna upprepa proceduren med ett liknande resultat. Det slutliga konceptet blev följande. En viss mängd etanol fryses med hjälp av flytande kväve. Frysningen går till så att etanol hälls direkt i det flytande kvävet under kraftig omrörning. För att uppnå den önskade sluttemperaturen så tillsätts en beräknad mängd etanol. Mängden varierar beroende på vilken temperatur etanolen har initialt. En grov uppskattning av mängden kan göras utifrån enkla energibalanser, men i verkligheten är blandningsförloppet mer komplicerat. Kolsyresnö användes sedan till att bibehålla den uppnådda temperaturen. Den användes även för nedkylning i de fall där utgångstemperaturen var så pass låg att det inte hade lönat sig att använda flytande kväve.

6.4 Testning av komponenter och inledande försök

Efter att utvecklingsarbetet med kylsystemet var klart återstod att undersöka hur de olika delarna i anläggningen fungerade innan de riktiga experimenten började. Det var viktigt att undersöka hur kylsystemet skulle komma att fungera under kontinuerliga betingelser. Bland annat så undersöktes hur temperaturen förändrades på etanolen när gas strömmade genom kylslingan. Dessa tester utfördes med kvävgas av kostnadsskäl. Då kvävgasen har helt andra fysikaliska egenskaper än biogas så ger det inga direkt jämförbara resultat, men man får en "känsla" för hur anläggningen uppför sig under olika betingelser.

Det som kunde konstateras var att temperaturen i etanolbadet stiger relativt snabbt när gas strömmar genom kylslingan och detta måste kompenseras på något sätt. Olika möjligheter för att tillföra ytterligare kyla finns i form av kolsyresnö eller flytande kväve.

I detta fall visade sig kolsyresnön mer lämpad. Det flytande kvävet har den nackdelen att den bara tillför kyla till det översta skiktet av etanolen, då det förångas så snabbt. Vid tester där pellets av kolsyresnö tillsattes så visade det sig att dessa inte kan kompensera den uppvärmning som sker tillräckligt snabbt, utan det bildas en temperaturgradient. Den varma etanolen finns i toppen av behållaren och den kalla ligger i ett skikt på botten. För att eliminera gradienten och fördela kylan till alla delar av kärlet så kopplades tryckluft in för omrörning. Viktigt var att tillförseln av tryckluften inte var för kraftig så att den inte orsakade någon oönskad uppvärmning av etanolen.

Andra delar som testades var hur stor Joule-Thomson effekt som kunde uppnås. Den JT-effekt som registrerades för kvävgasen går inte att jämföra med biogasen, då JT-koefficienten skiljer sig för de båda gaserna. De erfarenheter från dessa tester som kunde utnyttjas vidare var att JT-effekten är väldigt beroende av tryckfallet över dysan. En annan viktig iakttagelse var att JT-effekten förstärks om gasen kyls innan expansionen. Vidare så experimenterades med olika storlekar och material på dysorna. I de första testerna användes en dysa med en diameter på 0.3 mm. Den visade sig dock ge för stora flöden så en dysa i teflon med en diameter på 0.15 mm tillverkades. Erfarenheterna från denna var negativa så den ursprungliga dysan installerades igen och användes sedan genomgående.

En mycket viktigt upptäckt som gjordes var att överströmningsventilen, som reglerar trycket efter dysan, öppnade upp helt och tappade sin reglerförmåga om den utströmmade gasen var för kall. För att eliminera detta problem placerades en värmeslinga i ett vattenbad innan överströmningsventilen. Det som också kunde konstateras var att kondenseringskärlet måste kylas för att bibehålla temperaturen efter dysan.

Inför de reguljära experimenten införskaffades en gasblandning från AGA med 60 % CH₄ och 40 % CO₂, som motsvarar en biogas renad från spårämnen. I det första försöket skulle processen köras enligt följande betingelser:

* Kylning av biogasen till -70 °C vid 100 bar(e), vilket innebär att biogasen kondenserar helt.

* Expansion till 21 bar(e) och -100 °C.

Vid detta försök förelåg en stor risk för utfällning av fast koldioxid. När försöket startades så tillstötte komplikationer ganska omgående. Efter att gasen strömmat genom anläggningen en stund började gasflödet att strypas gradvis för att till slut avstanna helt. Enda förklaringen till detta var att koldioxid i fast form hade fallit ut och satt igen systemet. Dessa problem uppstod innan gasen nådde -70 °C. Exakt vid vilken temperatur detta skedde observerades aldrig, med utgångspunkt från fryspunktsdata bör det ha varit vid omkring -67 °C.

Efter första försöket förelåg misstankar om att en isplugg bildats, antingen i dysan eller i rörledningen precis efter dysan. I det efterföljande försöket avlägsnades isoleringen runt dysan för att utnyttja värmen i den omgivande luften. Då igensättningen uppstod före kondenseringskärlet så kylde detta inte. Om isbildning upphörde så skulle sekundärkylningen kopplas in. Problemen med igensättning kvarstod dock, vilket medförde att anläggningen byggdes om. Vid denna ombyggnad flyttades dysan in i kondenseringskärlet. Genom denna ombyggnad vet man, att om isbildningen kvarstår så kan problemet lokaliseras till en position före dysan. Isbildningen fortsatte och det visade sig att isbildningen började i kylslingan.

Slutsatsen av dessa inledande försök blev att man kan inte kyla så långt i ett första steg, vilket medförde att processen måste modifieras. Det beslutades att 1:a steget skulle utformas så att biogasen skulle kylas till omkring -54 °C vid 57 bar(e) absolut tryck, varvid biogasen kondenserar delvis. I en kondensavskiljare så separeras sedan gas och vätska. Den anrikade gasen kyla och får kondensera helt för att sedan expandera till 11 bar(e) absolut tryck och -110°C.

6.5 Kondensationsförsök vid -54 °C och 57 bar(e)

Inför detta försök fick anläggningen byggas om för att experimentet skulle kunna genomföras. De förändringar som gjordes var följande:

* Gastillförseln flyttades till inloppet i botten av kondenseringskärlet.

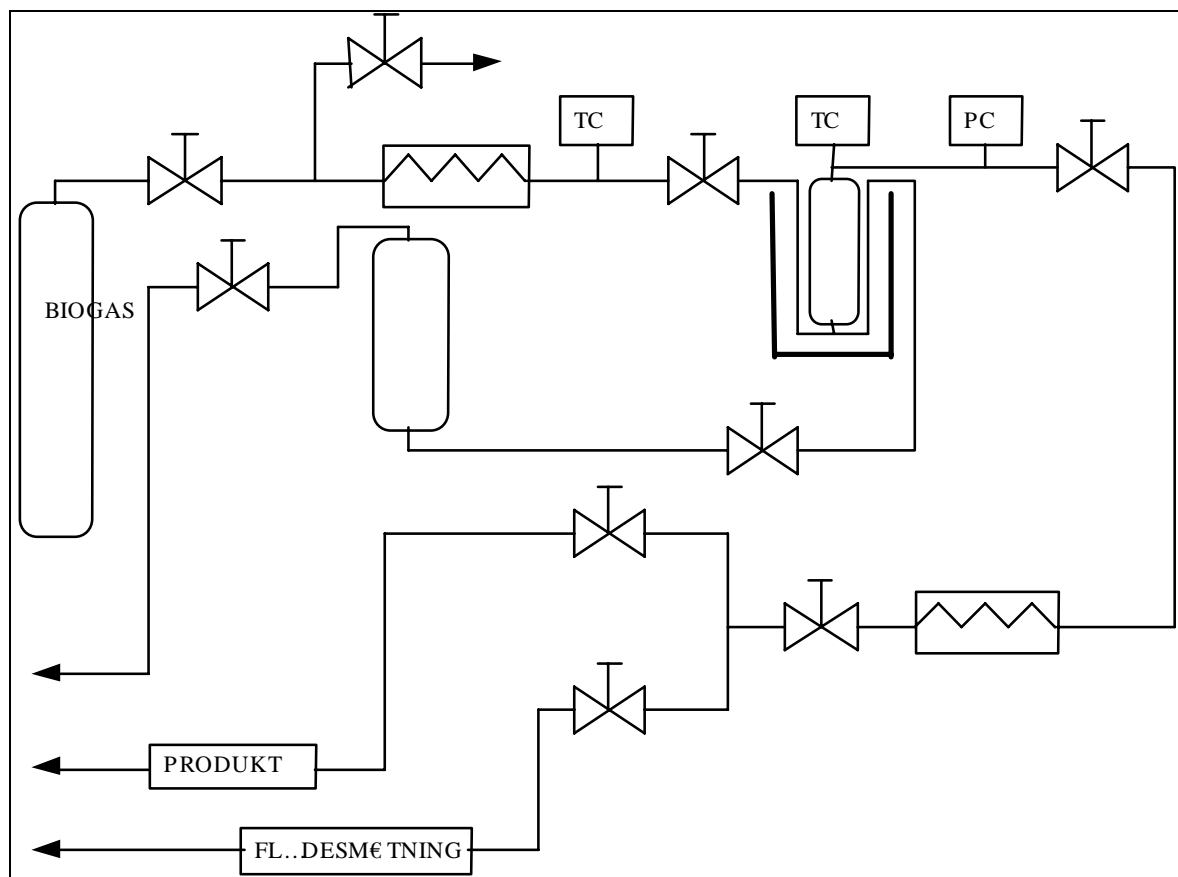
- * Dysan flyttades också till det nedre inloppet.
- * Installation av en termometerficka inne i kondenseringskärlet för att exakt kunna mäta temperaturen. I de tidigare försöken fanns temperaturmätning bara före och efter kondenseringskärlet, vilket inte gav tillräckligt bra information om förhållandena inne i kärlet.
- * Inkoppling av provtagningskärl för bottenfasen.
- * Överströmningsventilen byttes ut och ersattes med en som klarar av högre tryck än den förra.

Figur 16 visar hur anläggningen var utformad i detta försök. De första försöken utfördes satsvis för att verifiera den ång-vätske jämvikt som skall ställa in sig. Om detta försök lyckades så skulle försöket upprepas under kontinuerliga betingelser. Försöket genomfördes enligt följande:

Kondenseringskärlet placerades i ett köldbädd med etanol vid $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$. Kärlet fylldes med biogas till omkring 70-75 bar(e) för att kompensera tryckfallet då behållaren kyls. Verifieringen av tvåfasjämvikten skedde optiskt. Anläggningens utformning i detta försök medgav ingen provtagning av ång- eller vätskefasen. När tryck och temperatur stabiliserats och jämvikt fått ställa in sig öppnades bottenventilen. Resultatet blev att den koldioxidrika vätskefasen strömmade ut och bildade kolsyresnö när den expanderade. Hade bottenfasen varit i fast form redan inne i kondenseringskärlet så hade gasen inte kunnat strömma ut till följd av igensättning. Försöket upprepades tre gånger och vid alla tillfällen observerades bildning av kolsyresnö. Det skall tilläggas att det exakta tillståndet $-54\text{ }^{\circ}\text{C}$ och 57 bar(e) inte uppfylldes. Detta berodde på svårigheter att reglera temperaturen till exakt önskade förhållanden. De kombinationer av tryck och temperatur som nåddes låg dock tillräckligt nära för att kunna verifiera ång-vätske jämvikten. Nästa steg blev att genomföra ovanstående försök under kontinuerliga betingelser.

Inledningsvis så användes både primär- och sekundärkylningen i detta försök. Inloppstrycket sattes till 60 bar(e). Biogasen kylades i första kylsteget till omkring $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$, för att uppvärmningen av kondenseringskärlet inte skulle bli för stor. Genom att en del av gasledningen gick ned i det andra kylbadet, säkerställdes kylningen helt. Provtagningen började först när rätt temperatur och tryck

hade uppnåtts. Den totala försöklängden låg omkring 15 minuter och själva provtagningsperioden låg mellan 8-11 min beroende på hur många prover som skulle tas och om komplikationer uppstod. Totalt utfördes tretton försökserier och antalet provtagningar uppgick till 56 på den utgående gasen och på bottenfasen togs fyra prover. Vid de tre första försöken användes primärkyllningen men inte i de resterande fallen. Det visade sig nämligen att gasen kunde kylas tillräckligt mycket i det andra kylsteget. Någon märkbar skillnad på resultaten kunde inte observeras.



Figur 16: Laborationsanläggning för kondensationsförsök.

6.6 Kondensationsförsök under kontinuerliga betingelser med Joule-Thomson kylning för att uppnå -110 °C vid 11 bar(e)

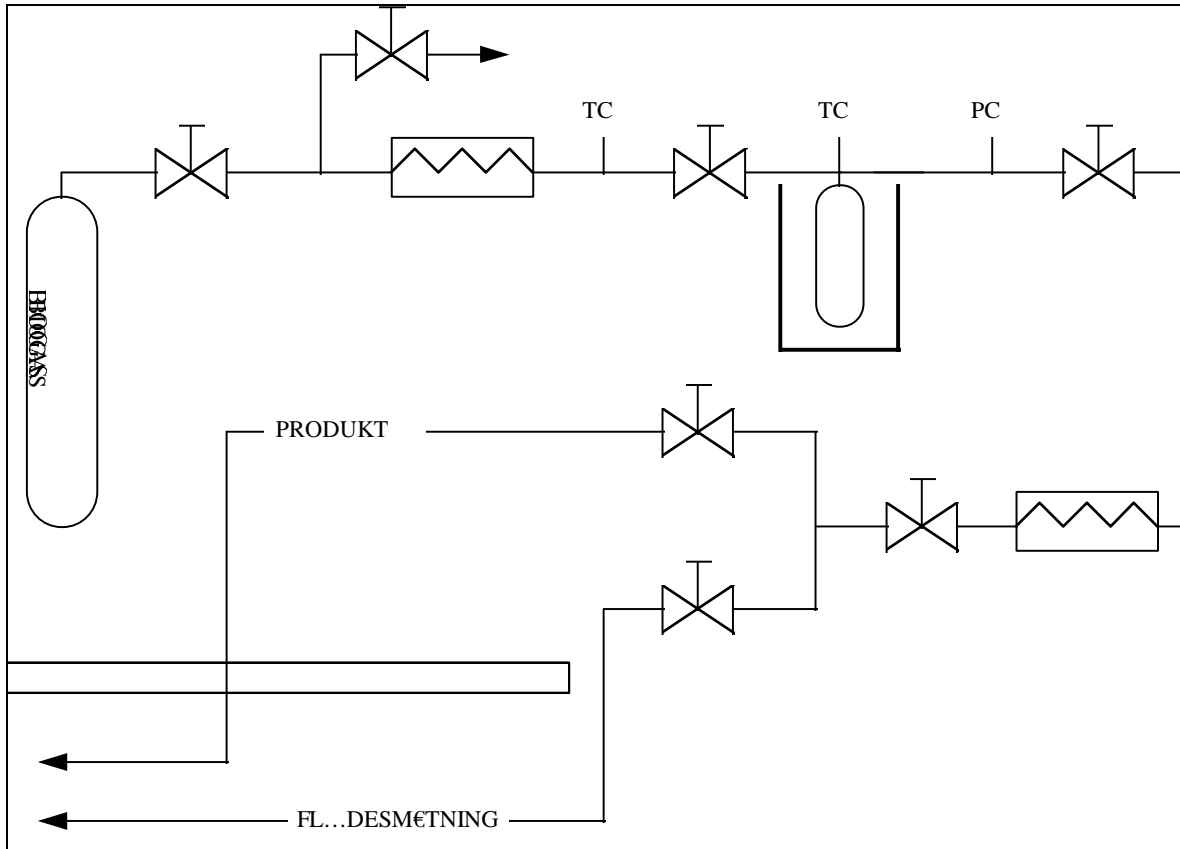
Detta försök skall illustrera den fortsatta reningen av den gas som erhöles i förra försöket. Det som ändrades inför detta försök var att betingelserna i första steget ändrades till -40 °C och 70 bar(e). För att få en gas som motsvarade den utgående gasen från första steget så fylldes mer metan i gastuben så att metanhalten steg från 60 till 76 %. Denna halt var egentligen något för hög. Vid -40 °C och 70 bar(e) så uppgår metanhalten till cirka 73 %, men det är av mindre betydelse. Det centrala är att verifiera att tekniken fungerar.

Anläggningen byggdes om delvis inför försöket genom att dysan flyttades in i kondenseringskärlet, bottenventilen avlägsnades, en känsligare överströmningsventil installerades och en termometerficka installerades så att temperaturen på den utgående gasen kunde mätas.

Figur 17 visar utformningen på anläggningen för detta experiment. I det andra steget kyls gasen till -60 °C vid 70 bar(e) och får sedan expandera till 11 bar(e). Enligt teoretiska beräkningar skall man då kunna uppnå -110 °C. För att åstadkomma omkring -60 °C innan dysan så användes primärkylningen. Kondenseringskärlet kylades partiellt med flytande kväve för att gasen efter expansion inte skulle hinna att värmas upp. Det kan diskuteras huruvida gasen kyls ned ännu mer till följd av att kärlet är kylt med flytande kväve och att den temperatur som uppmättes i så fall var lägre än temperaturen direkt efter dysan. Det antagandet som gjordes för att kunna använda det förfarandet, var att gasens uppehållstid i kondenseringskärlet är så kort att ingen betydande nedkylning skulle komma att ske.

Betingelserna innan expansion uppnåddes utan svårighet, men expansion kunde bara ske till omkring 19 bar(e) på grund av att det var lägsta öppningstryck för överströmningsventilen. Öppningstrycket är starkt beroende av trycket på högtryckssidan och vid 70 bar(e) blev lägsta tryck ut 19 bar(e). Detta gjorde att -110 °C aldrig uppnåddes genom Joule-Thomson effekten. Den lägsta temperatur som uppnåddes var -76 °C. Det troliga är att om expansionen hade kunnat ske till 11 bar(e) så hade det endast medfört en mindre temperatursänkning. Med denna

försöksupställning så utfördes tre försök. Slutsatsen blev att för kunna att uppnå -110 °C vid 11 bar(e) måste dessa förhållande skapas artificiellt.



Figur 17: Laborationsanläggning vid kondensationsförsök.

I det avslutande försöket skulle de egentliga förhållandena efter expansion i steg 2 åstadkommas. Som visades i det föregående experimentet så gick det inte att uppnå rätt betingelser med Joule-Thomson kylning. För att genomföra experimentet utnyttjades kunskaperna från kondensationsförsöket vid -54 °C och 57 bar(e). För att kunna reglera temperaturen i kärlet så användes etanol till kylningen. Flytande kväve användes för att justera temperaturen i kylbadet. Vid tillsatsen av flytande kväve så frös det översta skiktet av etanolen och ovanför det frysta skiktet fanns flytande kväve. Det visade sig ha en positiv effekt då det medförde att kärlet kunde kylas till temperaturer under fryspunkten för etanol. Mätningar gjordes ända ned till -126 °C . Totalt utfördes tre försök.

7. Resultat och diskussion

7.1 Simuleringsresultat

Här presenteras endast resultatet av simuleringsfall 3. Resultatet är sammanställning av väsentliga nyckeltal.

Tabell D: Sammanställning av simuleringsresultat från simuleringsfall 3.

<i>Pilotanläggning</i>	
Biogaskvalité	60 % CH ₄ , 40 % CO ₂
Flöde in till anläggning	20 Nm ³ /h, 24.3 kg/h, 0.89 kmol/h
Gasflöde efter 1:a kondenseringsteget	17.2 kg/h, 0.73 kmol/h
Gassammansättning vid -40 °C	72.5 % CH ₄ , 27.5 % CO ₂
Vätskesammansättning vid -40 °C	47.4 % CH ₄ , 52.6 % CO ₂
Gasflöde efter 2:a kondenseringsteget	8.7 kg/h, 0.52 kmol/h
Gassammansättning vid -110 °C	97.6 % CH ₄ , 2.4 % CO ₂
Vätskesammansättning vid -110 °C	10.5 % CH ₄ , 89.5 % CO ₂
Recirkulerat gasflöde	4.5 kg/h, 0.21 kmol/h
Metanutbyte (molbasis)	94 %
Externt kylbehov	1.48 kW

I sista steget kommer dessa halter att ändras om man antar att det i ett verkligt fall kommer att råda en jämvikt mellan fastfas och en gas i sista kondenseringskärlet.

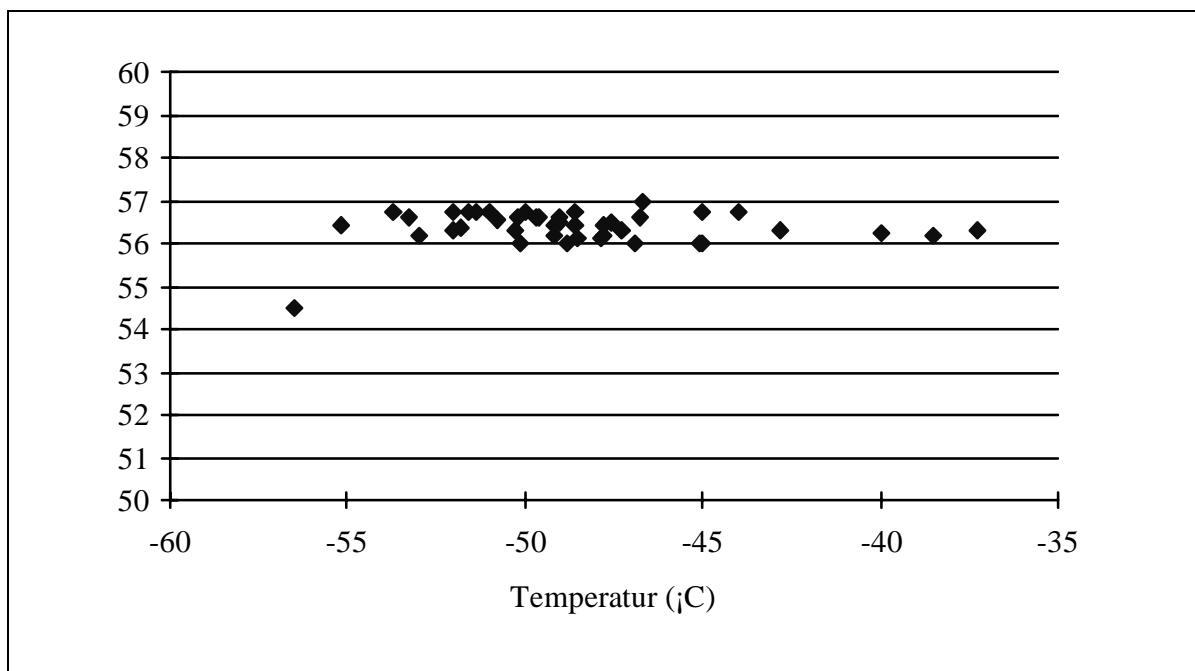
7.2 Experimentella resultat av kondenseringsförsök vid -54 °C och 57 bar(e)

Resultaten av försöken under kontinuerliga betingelser presenteras grafiskt i figur 18 och 19 för att underlätta förståelsen. Tyngdpunkten har lagts på att visa hur pass bra de experimentella värdena stämmer överens med värden från Aspen Plus. I tabellen nedan ges en sammanställning av de viktigaste resultaten

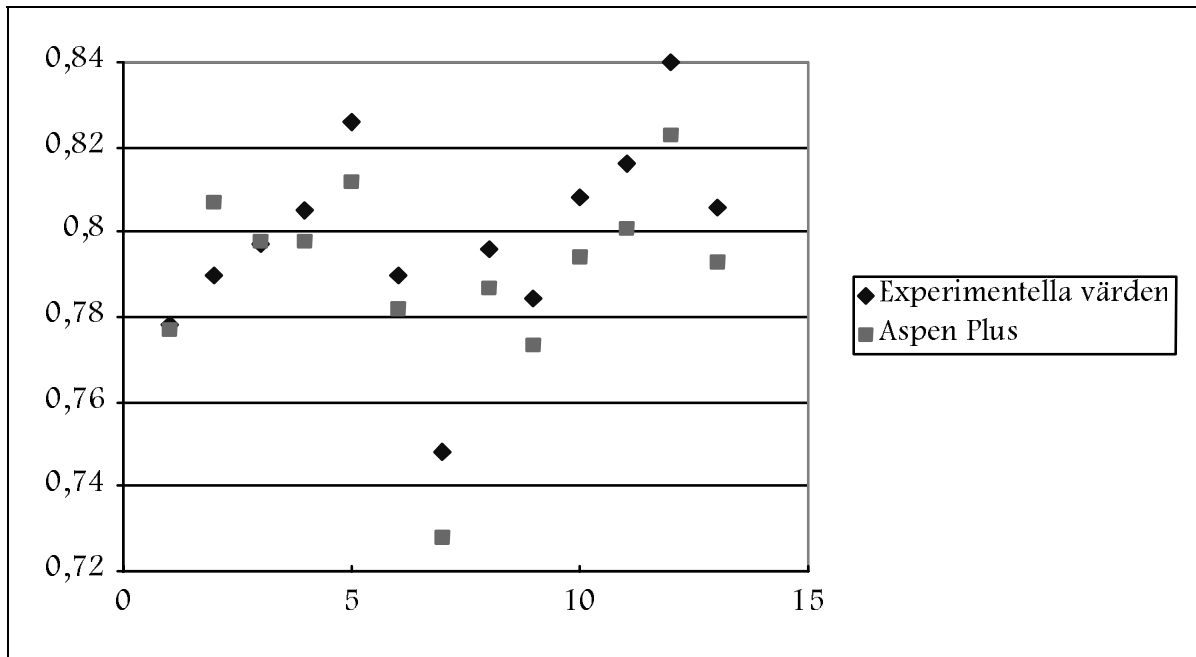
Tabell E: Data från kondensationsförsöket vid -54 °C och 57 bar(e)..

<i>Kategori</i>	
Antal försöksserier	13 st
Antal analyser	60 st
Högsta uppmätta metanhalt*	85 %
Lägsta uppmätta metanhalt*	72 %
Högsta medelfel (absolut värde)	2.15 %
Lägsta medelfel (absolut värde)	0.1 %

* Avser prov tagna under kontrollerade förhållanden. Vid ett flertal fall under försöksperioden observerades hur metanhalten drastiskt sjönk efter 8-9 minuter. Det kan förklaras med att koldioxidrik bottenfas har följt med den utgående gasströmmen. Dessa resultat har inte tagits med i de efterföljande presentationer. Således har dessa resultat utelämnats vid beräkning av medelfelen.



Figur 18: Provpunkter tagna under kontrollerade förhållanden.



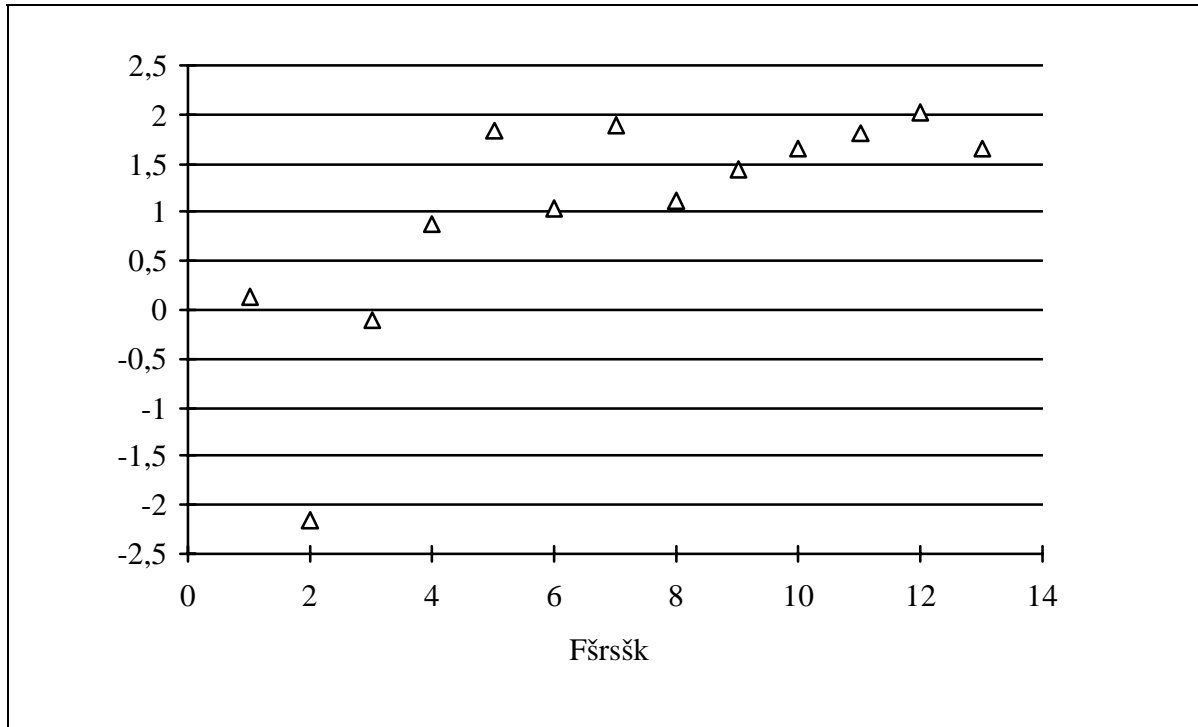
Figur 19: Jämförelse mellan experimentella- och teoretiska värden på molbråket metan.

Motsvarande värden finns i tabellen nedan.

Tabell F: Medelvärden från försök 1-13 jämfört med teoretiska värden.

<i>Försök</i>	<i>Experimentellt värde</i>	<i>Aspen Plus</i>
1	0.778	0.777
2	0.79	0.807
3	0.797	0.798
4	0.805	0.798
5	0.826	0.812
6	0.79	0.782
7	0.748	0.728
8	0.796	0.787
9	0.784	0.773
10	0.808	0.794
11	0.816	0.801
12	0.84	0.823
13	0.806	0.793

Generellt kan man säga att de experimentella värdena stämmer bra överens med teoretiska värden från Aspen Plus.



Figur 20: Medelfelets variation under försök 1-13.

En felvariation på $\pm 2 \%$ under dessa försök får anses vara godtagbar med tanke på de approximationer som gjorts.

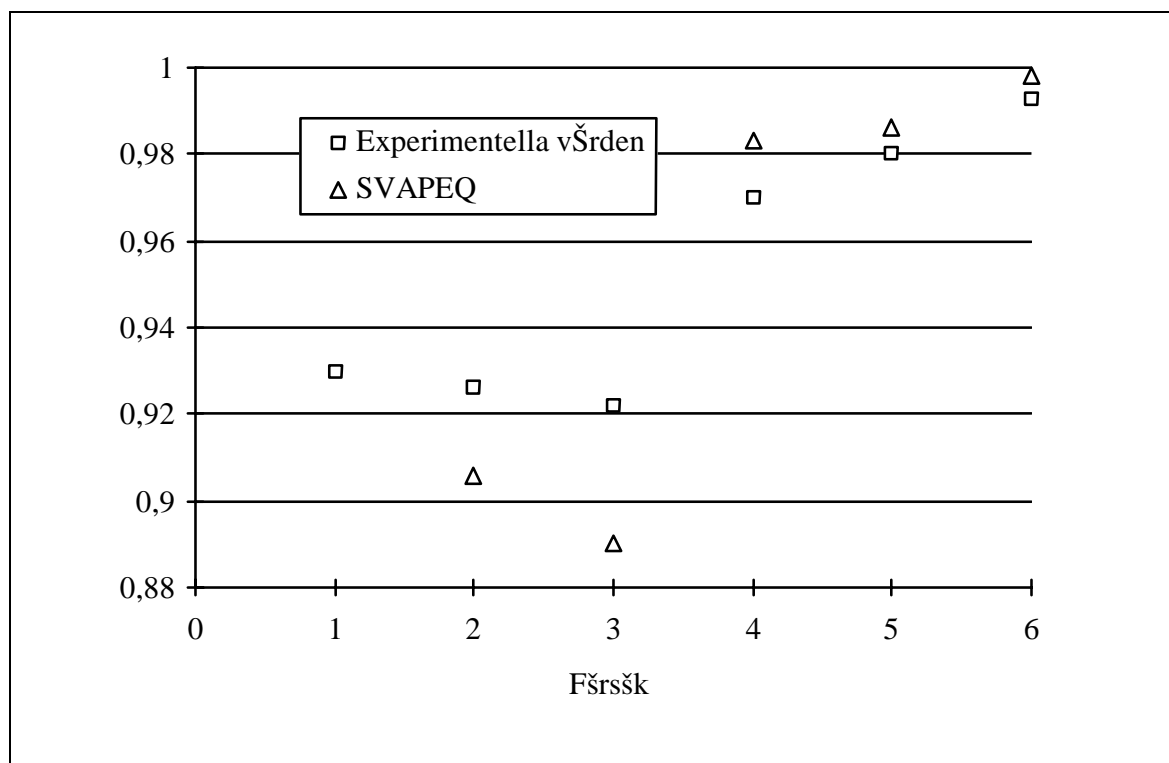
7.3 Experimentella resultat av kondensationsförsök vid 11 bar(e) och -110 °C

I detta avsnitt presenteras resultat från kondensationsförsöken rörande sista steget. Alla mät-punkter har jämförts med teoretiska värden framtagna med SVAPEQ. I tabellen nedan ges en sammanställning av väsentliga data från de båda försöken.

Tabell G: Data från kondensationsförsök vid -110 °C och 11 bar(e).

<i>Kategori</i>	
Antal försökserier	6 st
Antal analyser	10 st
Högsta uppmätta metanhalt	98.6 %
Lägsta uppmätta metanhalt	92 %
Högsta medelfel (absolut värde)	3.4 %
Lägsta medelfel (absolut värde)	0.51 %

Jämförelsen mellan experimentella och teoretiska värden ges nedan i figur 21. Det man kan se är att avvikelsen är störst i de första försöken. Programmet SVAPEQ bygger på experimentella värden och en del funktioner som används i programmet är approximationer, vilket gör att noggrannheten försämras något. Programmet uppvisar bättre prediktionsförmåga vid låga temperaturer. Sista punkten vid -126 °C är framräknad genom extrapolation.



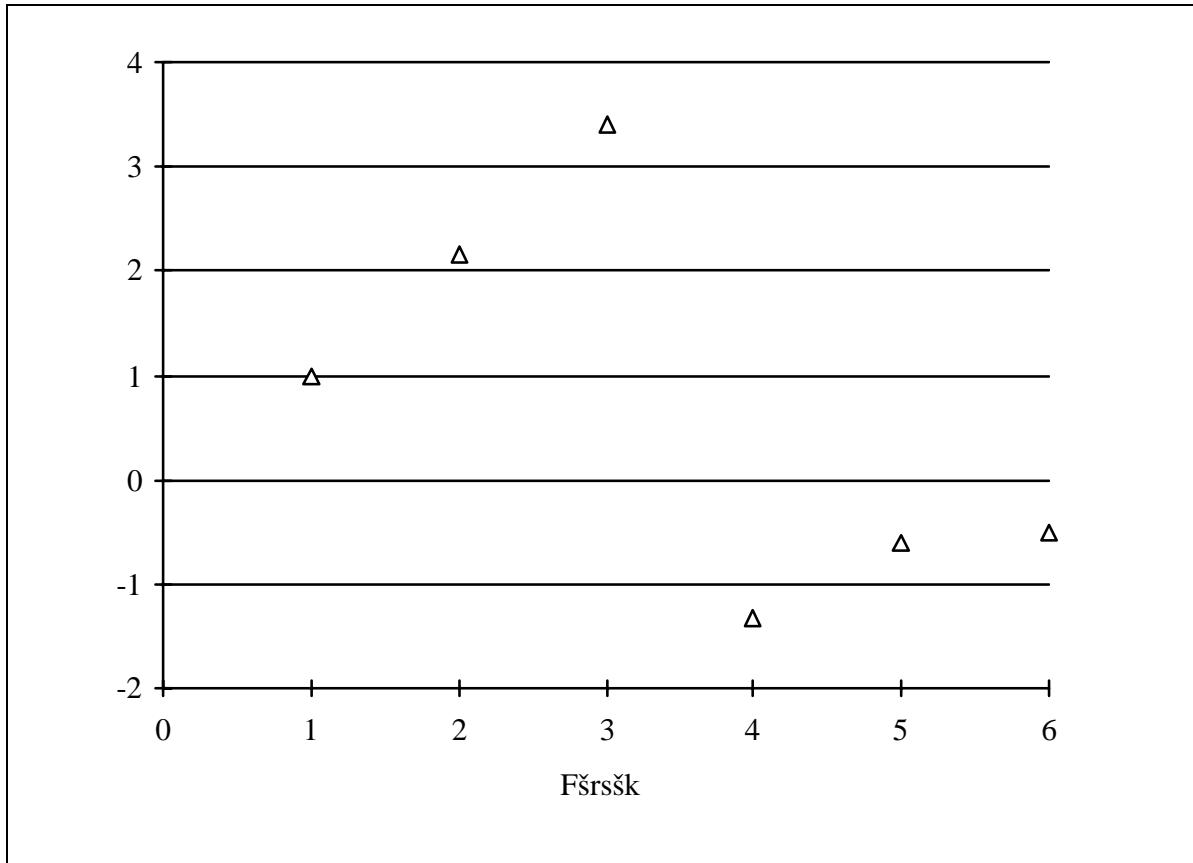
Figur 21: Jämförelse mellan experimentella och teoretiska värden.

Medelvärden för de uppmätta och teoretiska metanhalterna visas i nedanstående tabell.

Tabell H: Medelvärden från försök 1-6 jämfört med beräknade värden.

<i>Försök</i>	<i>Experimentellt värde</i>	<i>SVAPEQ</i>
1	0.93	-
2	0.926	0.906
3	0.922	0.891
4	0.97	0.983
5	0.98	0.986
6	0.993	0.998

I figur 22 visas hur medelfelet varierade genom försöken.



Figur 22: Medelfelets variation under försök 1-6.

Medelfelets variation under de sista kondenseringsförsöken får anses vara tillfredställande.

I detta fall kan man inte förvänta sig lika bra korrelation mellan experimentella och teoretiska värden jämfört med förra kondenseringsförsöket.

7.4 Slutsatser

De slutsatser som presenteras är de övergripande resultaten från kondenseringsförsöken och simuleringsstudien.

- * En anläggning för kondensering av biogas konstruerades och byggdes. Den visade sig fungera bra efter vissa modifikationer
- * Det första kondenseringsförsöket påvisade risken med utfällning av fast koldioxid. Kylning innan JT-dysen begränsas till lägst -60°C , dvs över fryspunkten för biogas, och separeringen sker i ett kondensationssteg och ett expansionssteg.
- * Försöksanläggningen uppvisade begränsningar i förmågan att åstadkomma en god Joule-Thomson effekt. Effekten var långt ifrån beräknade värden. De troligaste orsakerna är för stort värmeutbyte med omgivningen och att utformningen av dysan inte var optimal. Det var också svårt att mättekniskt fastställa gastemperaturen direkt efter dysan.
- * En serie försök utfördes med syftet att skapa de rätta förhållandena efter dysan. Försöken utfördes vid -54°C och 57 bar(e) samt vid -110°C och 11 bar(e).
- * Vid utvärderingen av kondenseringsförsöket vid -54°C och 57 bar(e) användes Aspen Plus. Försöket vid -110°C och 11 bar(e) kunde dock inte utvärderas på samma sätt till följd av att det råder en fastfas-gas jämvikt vid dessa betingelser. För detta ändamål skapades programmet SVAPEQ, som kan beräkna fastfas-gas jämvikter. Resultaten visade på god överensstämmelse med teoretiska värden.
- * Simuleringarna visade att det externa kylbehovet kan minskas betydligt om man utnyttjar kylinnehållet i utvalda strömmar.
- * Resultaten visar att tekniken är genomförbar, att en produkt innehållande minst 97% metan kan erhållas vid minst 97% utbyte och att man kan åstadkomma bra korrelation mellan experimentella och teoretiska resultat.
- * För att uppfylla kvalitetskraven krävs det att avskiljningen av koldioxid sker i tvåsteg. Processutformningen kan anses som enkel i jämförelse med konventionella tekniker.

7.5 Förslag till fortsatt arbete

Projektet har ökat kunskapen om rening av biogas genom kondensering av koldioxid. Det har också gett upphov till nya frågeställningar som är värda att undersökas vidare. Följande punkter kan vara lämpliga att titta närmare på i samband med att en eventuell pilotanläggning byggs.

- * I samband med processoptimering och fortsatt datasimulering bör kondensering vid låga temperaturer och tryck undersökas mer ingående.
- * Utredda strömningsförloppet vid expansionen och studera vilka parametrar som styr Joule-Thomson effekten för att optimera utformningen av dysan och förbättra resultatet.
- * I samband med att kondenseringskärlet ska utformas för optimal separering, kan eventuellt partikelbildningen av kolsyresnö studeras och hur strömningsförloppet inverkar.
- * Undersöka hur ett lämpligt simuleringsprogram kan användas för beräkning av fastfas-gas jämvikter med utgångspunkt från SVAPEQ.

8. Kostnadsbedömning och jämförelse med vattenskrubber- tekniken

8.1 Processutformning för en pilotanläggning

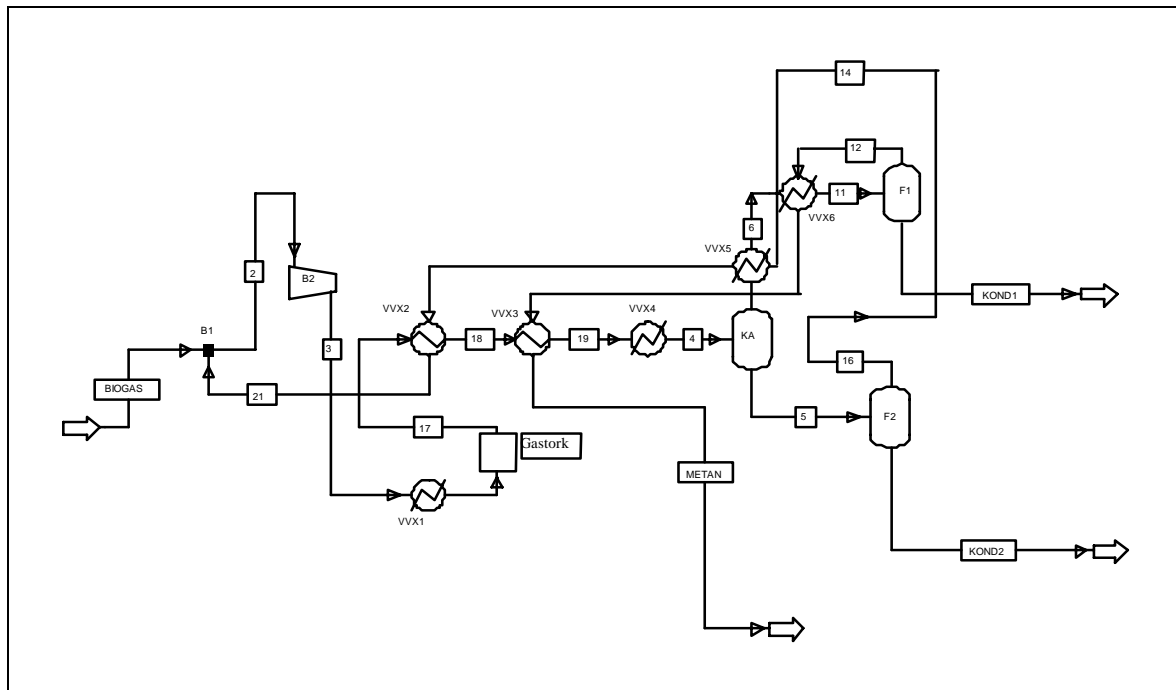
De ekonomiska beräkningarna har resulterat i följande förändringar av processutformningen jämfört med utformningen i fall 3, beskriven i kapitel 5.2.3.

I För små anläggningar är investeringskostnaden en stor del av totalkostnaden. Med hänsyn till detta har de ekonomiska beräkningarna utgått från att endast en högtryckskompressor behövs. Detta åstadkoms genom att kompressorn arbetar omväxlande med att komprimera biogasen för kondensering av koldioxid och omväxlande för att komprimera den till högtryckslager. Kompressorn har dubbla kapaciteten jämfört med biogasflödet och utför två uppgifter.

Komprimerar biogas från 4 till 80 bar(e) för anrikning av metan till mellanlager.

Komprimerar anrikad gas från 4-11 bar(e) till 210-250 bar(e).

II De ekonomiska studierna har visat att kylmaskiner som arbetar vid temperaturer under -40 °C måste specialtillverkas och är en faktor 4 dyrare än standard maskiner. Av ekonomiska skäl förändras därför processen så att värmeväxling med interna flöden sker efter den första kondenseringen, vid -45 °C till -55 °C.



Figur 23: Processförslag till en pilotanläggning

Processen kan beskrivas enligt följande:

1. Biogasen renas från eventuella spårämnen, t.ex. svavelväte.
2. Gasen komprimeras till ca 80 bar(e). Detta sker i flera steg med mellanliggande kylning. Efter avslutad kompression torkas gasen för att avlägsna vatten och eliminera risken för isbildning vid den efterkommande kylningen.
3. Biogasen kyls med kylmaskiner och värmeväxling med interna flöden till -45°C . Kondenserad koldioxid avskiljs i en kondensavskiljare, (betecknat KA i figur) och tas om hand och bearbetas separat, se fortsättning punkt 5 nedan. Gasfasen i KA anrikas på metan.
4. Gasen kyls ytterligare till ca -55°C genom värmeväxling med interna flöden och får därefter expandera via en JT-dys in i ett expansionskärl (F1). Tryck och temperatur i expansionskärl är 8-10 bar(e) och ca -110°C . I kärlet erhålls en gas-fastfasjämvikt där den fasta fasen är ren kolsyreis. Gasen, som innehåller minst 97% metan, värms med intern värmeväxling och komprimeras till sitt lagringstryck för tankning av fordon.

5. Vätskan i KA får expandera till atmosfärstryck i ett annat expansionskärl, (F3), där metan som löst sig i koldioxidkondensatet avlägsnas och återförs via intern värmeväxling till anläggningens gasinlopp.

8.2 Bedömning av investeringsnivå för en pilotanläggning

Med erfarenheter för att upprätta en pilotanläggning enligt vattenskrubbermetoden har följande bedömning kunnat göras. Genom leverantörer och deras agenter har priser inhämtats på följande komponenter.

Tabell I: Kostnadsberäkning för en pilotanläggning enligt kondenseringsmetoden

<i>Utrustning till en anläggning med kapacitet för att uppgradera 20 Nm³ biogas/h</i>	<i>Leveranspris kkr</i>	<i>Driftskostnad kkr per år</i>
<i>Utrustning för koldioxidavskiljning</i>		
Cyklonavskiljare, 1st	6	
Kompressor, 7 bar(e)	78	33
Central kylanläggning, över 0 °C	14	4
Gastork, adsorption	16	
Kylare med kondensavskiljare, 4 kW, 5st	12	
Central kylanläggning från -10 till -40 °C	45	6
Expansionskärl, 2 st 15 liters, 1 st 25 liters	32	
Joule/Thomson-ventil	6	
Pump för koldioxid	8	1
Värmare för att tina kolsyresnö	5	1
<u>Isolering</u>	<u>15</u>	—
<i>Delsumma</i>	237	45
<i>Komprimering, tankning och lager</i>		
Tryckutjämningsstankar, buffert	16	
3-stegs hydrauldriven kolvkompressor, 1st 50 Nm ³ /h	380	22
Högtryckslager, 2 pkt 12 x 50 liter	Hyses	24
Isolerad lagertank för flytande koldioxid	11	
Tankningsutrustning	245	
Odörisering	45	5
<u>Prioritetspanel</u>	<u>65</u>	—
<i>Delsumma</i>	762	51

Övrigt		
Styr, mät och reglerutrustning	85	
Ventil och rörsystem	36	
Projektering och driftsättning,	140	
Montering och installation, el	190	
Projektledning, tillstånd och godkännande	210	
Byggnader	170	
<u>Personalkostnad</u>	—	<u>50</u>
<i>Delsumma</i>	<i>861</i>	<i>50</i>
Summa	1860	146

För att kunna jämföra kondenseringsmetoden med vattenskrubbermetoden krävs en investeringsuppskattning. Ur processchemat som visas framgår i stort vilka komponenter som är nödvändiga för att genomföra uppgradering av biogas till fordonsbränsle. Huvuddelen av dessa komponenter behövs oavsett vilken metod som används. De utgör därför också en bas för att jämföra olika offerters tekniska status.

Jämförelsen koncentreras på skillnaderna mellan kondenserings- och vattenskrubbermetoden.

Tabell J: Kostnadsberäkning av utrustning specifikt för koldioxidavskiljning till en pilotanläggning enligt kondenseringsmetoden

<i>Utrustning till en anläggning med kapacitet för att uppgradera 20 Nm³biogas/h</i>	<i>Leveranspris</i> kkkr	<i>Driftskostnad</i> kkkr per år
<i>Utrustning för koldioxidavskiljning</i>		
Central kylanläggning, över 0 °C	14	2
Kylare med kondensavskiljare, 5st a´ 4 kW	12	
Central kylanläggning från -10 till -45 °C	45	6
Expansionskärl, 2 st 15 liters, 1 st 25 liters	32	
Gaslager, lågtryck	16	
Joule/Thomson-ventil/dysa	6	
Pump för koldioxid	8	1
Värmare för att tina kolsyresnö	5	1
Isolering	15	
Mer kostnad för en större högtryckskompressor	100	8
Summa	253	18

Vattenskrubbertekniken finns i två grundutföranden, med recirkulation av vattnet respektive utan recirkulation, dvs ett sk. färskvatten används. Jämförelserna är gjorda med recirkulationsvarianten, eftersom den är den vanligaste och mest flexibla lösningen.

Följande komponenter är specifika för vattenskrubbermetoden

Tabell K: Kostnadsberäkning av utrustning specifikt för koldioxidavskiljning till en pilotanläggning enligt vattenskrubbermetoden

<i>Utrustning till en anläggning med kapacitet för att uppgradera 20 Nm³ biogas/h</i>	<i>Leveranspris kkr</i>	<i>Driftskostnad kkr per år</i>
<i>Utrustning för koldioxidavskiljning</i>		
Kolonn med inredning och nivågivare	120	
Desorptionskolonn, komplett	90	
Luftfläkt	4	1
Vattenpump	11	7
Gaskylare	2	
Vattenkylare	5	
Kylmaskin	23	6
Vattenledning	20	
Summa	275	14

Även för fullskaleanläggningarna koncentreras jämförelsen på skillnaderna mellan metoderna. Anläggningen som baseras på kondenseringstekniken förses med dubbla högtryckkompressorer, för kontinuerlig drift. Följande komponenter är specifika för kondenseringsmetoden

Tabell L: Kostnadsberäkning för utrustning till en stor kondenseringsanläggning

<i>Utrustning till en anläggning med kapacitet för att uppgradera 250 Nm³biogas/h</i>	<i>Leveranspris kkr</i>	<i>Driftskostnad kkr per år</i>
<i>Utrustning för koldioxidavskiljning</i>		
Kompressor för 80 bar(e)	380	41
Central kylanläggning, över 0 °C	125	28
Kylare med kondensavskiljare, , 5st a´ 55 kW	60	
Central kylanläggning från -15 till -45 °C	375	45
Expansionskärl, 2 st 50 liters, 1 st 100 liters	90	
Joule/Thomson-ventil	12	
Pump för koldioxid	12	2
Värmare för att tina kolsyresnö	6	1
Isolering	35	

Summa	1095	117
--------------	-------------	------------

Följande komponenter är specifika för vattenskrubber-metoden:

Tabell M: Kostnadsberäkning för utrustning till en stor vattenskrubber

<i>Urustning till en anläggning med kapacitet för att uppgradera 250 Nm³ biogas/h</i>	<i>Leveranspris kkr</i>	<i>Driftskostnad kkr per år</i>
<i>Urustning för koldioxidavskiljning</i>		
Kolonn med inredning	390	
Desorptionskolonn	270	
Luftfläktar	24	4
Vattenpumpar	135	95
Gaskylare	20	
Vattenkylare	5	
Kylmaskin	325	42
Vattenledning	40	
Summa	1209	140

8.3 Slutsatser avseende kostnadsjämförelsen

Investeringskostnaderna är relativt lika för båda teknikerna. Skillnaden blir större om hänsyn tas till att kondenseringstekniken är mer kompakt och kräver mindre utrymme, vilket minskar byggkostnaderna. Skillnaderna ryms inom felmarginalen. Drift och underhållskostnaderna är något till fördel för skrubbertekniken. (se tabell 14)

Kostnadsbedömningarna är försiktigt gjorda. Det finns en utvecklingspotential i kondenseringstekniken som bör leda till kostnadsreducering. Tekniken är däremot inte testad i större skala, vilket innebär en större risk för oförutsedda utgifter. Det finns goda möjligheter att få bidrag från NUTEK och intressenter för att testa tekniken, vilket kompenserar den högre risken.

Kondenseringsteknikens stora fördelar är följande:

Koldioxiden erhålls som is och/eller i flytande form och kan öka intäkterna till anläggningen samtidigt som miljöprofilen för densamma stärks.

Anläggningen är relativt enkel att etablera då den inte kräver färskvattenledningar eller utrymme för höga torn.

Vid användandet av vattenskrubbertekniken har vid några tillfällen gasset systemet fyllts med vatten. Felet orsakat av den mänskliga faktorn, som ledde till omfattande renoeringsarbete. Detta kan inte inträffa med kondenseringstekniken.

Tabell N: Sammanställning av kostnadsberäkningarna

Utrustning för avskiljning av koldioxid Metod och reningskapacitet	Investeringskostn. kkkr	Driftskostnad kkkr per år
Kondenseringsmetoden, 20 Nm ³ /h	253	18
Vattenskrubbermetoden, 20 Nm ³ /h	275	14
Kondenseringsmetoden, 250 Nm ³ /h	1095	117
Vattenskrubbermetoden, 250 Nm ³ /h	1209	140

9 Referenser

- 1 Pikaar M.J., "A Study of Phase Equilibria in Hydrocarbon-CO₂ Systems", Ph.D. Thesis,
- 2 Donnelly H.G., Katz D.I., "Phase Equilibria in the Carbon Dioxide-Methane System", Ind. Eng. Chem., Vol. 46, No. 3, 512-517, (1954)
- 3 Zacchi G., "Fasjämvikter för kemitekniker", Kompendium i kursen Separationsprocesser FK
- 4 Referensmanual till Aspen Plus
- 5 Mraw S.C., Hwang S.-C., Kobayashi R., "Vapor-Liquid Equilibrium of the CH₄-CO₂ System at Low Temperatures", J. Chem. Eng. Data, Vol. 23, No. 2, 135-139, (1978)
- 6 Somait F.A., Kidnay A.J., "Liquid-Vapor Equilibria at 270.00 K for Systems Containing Nitrogen, Methane and Carbon Dioxide", J. Chem. Eng. Data, Vol. 23, No. 4, 301-305, (1978)
- 7 Davalos J., Anderson W.R., Phelps R.E., Kidnay A.J., "Liquid-Vapor Equilibria at 250.00 K for Systems Comtaining Methane, Ethane and Carbon Dioxide", J. Chem. Eng. Data Vol.21, No. 21, 81-84, (1976)
- 8 Morris J.S., Byers C.H., "Near-critical-region equilibria of the CH₄-CO₂-H₂S system", Fluid Phase Equilibria, No. 66, 291-308, (1991)
- 9 Peng D.Y., Robinson D.B., "A New Two Constant Equation of State", Ind. Eng. Chem., Fundam., Vol. 15, No. 1, 59-63, (1976)
- 10 Haehndel H., German Patent, 810399, (1951)

-
- 11 Clarke W.E., Kurata F., *Petroelum Refiner*, 38, 249, (1959)
 - 12 Agsten R., "Kohlendioxidabtrennung und Trockeneisgewinnung aus metanhaltigen Gasgemischen", Patentamt der DDR, Patentschrift DD282854A5
 - 13 Lloyd O., "Datorsimulering av tryckkondenseringsmetoden", Rapport från EnerChem AB, (1996)
 - 14 Hwang S.-C., Ho-mu L., Chappellear P.S., Kobayashi R., "Dew Point Study in the Vapor-Liquid Region of the Methane-Carbon Dioxide System", *J. Chem. Eng. Data*, Vol. 21., No. 4, (1976)



SE-205 09 MALMÖ • TEL 040-24 43 10 • FAX 040-24 43 14
Hemsida www.sgc.se • epost info@sgc.se
