

Ansökan om finansiering av forskningsprojekt

Hållbar teknik för biogasuppgradering

1 Bakgrund

När biogas produceras från biomassa, för att ersätta naturgas, är det nödvändigt att uppgradera den producerade gasen. Detta görs genom att avlägsna koldioxid för att på så vis erhålla en gas som kan användas som fordonsbränsle eller injiceras i naturgasnätet. Uppgraderingen av biogas genom absorption av CO₂ är en av de mest energikrävande enhetsoperationerna i hela produktionsprocessen, i alla fall för biogasproduktion. Det finns därför stor potential att effektivisera denna process. Detta projekt kommer att utvärdera två tekniker för uppgradering av biogas, med potentiellt lägre energibehov och som är mer hållbara för miljön och den fysiska arbetsmiljön.

Vid Institutionen för kemiteknik vid Lunds Universitet har ny teknik för absorption av koldioxid utvecklats, som bygger på en steriskt hindrad amin (1-amino-2-metyl-1-propanol, AMP) i ett organiskt lösningsmedel [1-4]. Detta system kan regenereras vid låg temperatur (60-90°C) och eftersom en fällning bildas vid reaktionen mellan amin och koldioxid kan lösningsmedlet separeras från den fasta fällningen innan regenerering av aminen, vilket minskar energibehovet för processen avsevärt [5, 6]. De organiska lösningsmedel som hittills undersökts (N-metyl-2-pyrrolidon, NMP, och trietylglykoldimetyleter, TEGDME) har lågt ångtryck och hög kokpunkt, vilket minskar risken för att farliga nedbrytningsprodukter bildas, och är icke-brännbara. Miljöpåverkan av dessa kemikalier har undersökts i ett tidigare projekt finansierat av Göteborgs Energis forskningsstiftelse (projekt 14-10). Resultaten från detta projekt visade att riskerna för att farliga nedbrytningsprodukter bildas vid regenerering av aminlösningen anses mycket små. Däremot är båda lösningsmedlen s.k. CMR-ämnen eftersom de är reproduktionstoxiska. CMR-ämnen är cancerframkallande, mutagena och reproduktionstoxiska ämnen med så farliga egenskaper att människor inte bör exponeras för dem. Detta innebär att de enligt Kemikalieinspektionens definition är utfasningsämnen. Även andra aminer som används i traditionell teknik för uppgradering av biogas är utfasningsämnen, exempelvis piperazin (PZ). Under arbetet i tidigare projekt (projekt 14-10) framkom, vid presentation av resultaten på Göteborgs Energi, att ett system som inte innehåller några CMR-klassade ämnen, som kan ersätta de traditionella aminlösningarna, vore önskvärt. Av denna anledning finns det goda skäl att undersöka alternativa tekniker, som utnyttjar de fördelar som identifierats och utvärderats för det beskrivna systemet ovan, men där de ingående kemikalierna inte är CMR-klassade eller definieras som utfasningsämnen. Därför har forskargruppen, vid Institutionen för kemiteknik, genomfört en preliminär utvärdering av lämplig teknik som uppfyller dessa krav och identifierat två intressanta alternativ. Detta projekt avser att utvärdera dessa två alternativa tekniker för biogasuppgradering, där de ingående kemikalierna inte är CMR-klassade eller definieras som utfasningsämnen, men som även har potential att reducera energibehovet för processen.

1.1 Syfte

Syftet med projektet är att undersöka alternativa tekniker för koldioxidavskiljning som utnyttjar kemikalier som inte är CMR-klassade. Två alternativ kommer att undersökas inom ramen för projektet, nämligen absorption av koldioxid i aminsystäm med alternativa lösningsmedel och utveckling av adsorbenter med ympade aminer för adsorption av koldioxid.

Resultaten från projektet kan möjliggöra ett skifte från traditionella uppgraderingsmetoder, som utnyttjar CMR-klassade aminer, till ett system där dessa utfasningskemikalier inte ingår. Detta medför även att hanteringen av dessa lösningar blir mindre riskabel, vilket är av stor betydelse för framförallt mindre anläggningar för biogasuppgradering, där hanteringen av lösningar kan ske mer öppet och där kunskapen om de kemiska riskerna kanske är begränsade. Samma fördelar kan även erhållas vid användning av adsorbenter, då kemikalierna immobiliseras på det fasta bärarmaterialet, vilket ger en enklare hantering med mindre risk för utsläpp.

2 Problemställning

Två alternativa tekniker för biogasuppgradering kommer att undersökas i projektet. Arbetet kommer att utföras i två delprojekt som utvärderar aminsystäm och adsorbenter för uppgradering av biogas. Dessa delprojekt beskrivs mer ingående nedan.

Delprojekt:

1. Utvärdering av alternativa lösningsmedel för absorption av koldioxid med steriskt hindrad amin (AMP)

Detta delprojekt utgår ifrån ett konventionellt aminsystäm för biogasuppgradering, som utnyttjar de fördelar som tidigare identifierats för systämet med AMP i NMP eller TEGDME, men där andra alternativa lösningsmedel utvärderas, som inte är CMR-klassade eller definierade som utfasningsämnen. De lösningsmedel som kommer ingå i studien är 1-propanol och 1,5-dimetyl-2-pyrrolidon (DMP). I lösningar av AMP i 1-propanol produceras en fällning vid reaktion med koldioxid, enligt resultat från tidigare studier [7, 8]. 1-propanol har lägre kokpunkt och högre ångtryck än de tidigare studerade lösningsmedlen (97°C och 19,3 hPa jämfört med 202°C och 0,4 respektive 242°C och 0,027 hPa för NMP och TEGDME). 1-propanol är även klassat som brandfarlig vätska (kategori 2). Eftersom tekniken är tänkt att användas för uppgradering av biogas, vilket i sig är en brandfarlig produkt (kategori 1), utgör detta inget större problem. Däremot kan förlust av lösningsmedel till atmosfären utgöra ett problem, och behöver studeras ytterligare. Av denna anledning kommer även högre alkoholer att utvärderas som lämpligt lösningsmedel, då de har högre kokpunkt och därmed är mindre flyktiga. DMP är i sin struktur väldigt lik NMP, med en extra metyl-grupp, och kan därför vara en lämplig kandidat att studera vidare. DMP är ett lösningsmedel med hög kokpunkt (215°C) som har liknande egenskaper som NMP, men som inte är reproduktionstoxiskt. Det finns därför potential för detta lösningsmedel att fungera väl för koldioxidavskiljning i kombination med AMP.

För att utvärdera DMP, 1-propanol och eventuella högre alkoholer som identifierats i projektet, som lämpliga lösningsmedel för den teknik som tidigare utvecklats vid Lunds Universitet, behöver löslighet av koldioxid i dessa systäm bestämmas, liksom absorptionsvärmets för processen. En annan viktig parameter att bestämma är vid vilken temperatur aminen är fullt regenererad. För AMP i 1-propanol måste den eventuella förlusten av lösningsmedel till atmosfären utvärderas. Om den visar sig vara betydande kommer lämpliga åtgärder för att begränsa detta problem att föreslås. Med resultaten från dessa studier kan lämpligheten för dessa systäm utvärderas utifrån regenereringstemperatur, kapacitet och specifikt värmebehov för processen.

2. Utveckling av adsorbenter med ympade aminer för uppgradering av biogas

En annan möjlig teknik för biogasuppgradering är att immobilisera funktionella amingrupper på ett fast bärarmaterial för att erhålla selektiva CO₂ adsorbenter.

Adsorbenterna kan då användas i en sk ”temperature swing adsorption” (TSA) process för koldioxidseparation med betydligt lägre energibehov jämfört med en konventionell process för absorption av koldioxid i en aminlösning. En annan fördel med adsorptionsprocessen är att adsorbenterna erbjuder stora specifika ytor (200-1000 m²/g) vilket möjliggör snabba reaktioner mellan de aktiva aminkomponenterna och CO₂. Följaktligen kan en kompakt kolonndesign användas vilket leder till betydande kostnadsbesparingar. För tillfället finns det begränsat med lämpliga adsorbentmaterial tillgängliga för biogasuppgradering. De nya adsorbenter som föreslås i detta projekt utnyttjar kemisorption, då koldioxiden reagerar med de ympade aminerna. Därför har de stor potential att minska metan-slip, som är ett av problemen med traditionella ”pressure swing adsorption” (PSA) adsorbenter för uppgradering av biogas. Utveckling av nya adsorbentmaterial specifikt inriktade på biogasuppgradering har därför stor potential att ytterligare minska metan-slip, energibehovet för processen och investeringskostnaden för nya anläggningar.

Detta delprojekt är inriktat på utveckling av nya adsorbenter med ympade aminer för uppgradering av biogas till biometan. Adsorbenten bör vara selektiv för adsorption av CO₂ före CH₄ och H₂O, ha en stor adsorptionskapacitet och ge tillräcklig regenerering vid låg temperatur (företrädesvis under 100°C). Olika kombinationer av aminer och bärarmaterial, t. ex. den steriskt hindrade aminen AMP på kiseldioxid, aluminiumoxid och andra övergångsmetalloxider, kommer att undersökas. De erhållna resultaten kommer att användas för att bestämma vilka kombinationer av aminer och bärarmaterial som kommer att produceras i mindre skala för studier i laboratorieskala. Resultaten från laboratorieskala kommer att användas för att utvärdera kapaciteten, regenereringen och selektiviteten för koldioxid hos adsorbenterna. Långtidstester kommer genomföras, för de mest lovande adsorbenterna, och utvärderas enligt de ovan beskrivna kriterierna (selektiv för adsorption av CO₂ före CH₄ och H₂O, ha en stor adsorptionskapacitet och ge tillräcklig regenerering vid låg temperatur).

3 Metod

Delprojekt 1 består av experimentella studier som framförallt kommer att genomföras med hjälp av reaktionskalorimetri. Noggrannheten hos reaktionskalorimetern är oundgänglig för att kunna utvärdera hur parametrar som tryck, temperatur och gasens vatteninnehåll påverkar absorptions- och desorptionsförloppet. Om åtgärder för att reducera förlusten av 1-propanol till omgivningen skulle visa sig vara nödvändiga kommer en genomgång av lämplig teknik att genomföras, med en utvärdering av hur de olika alternativen påverkar systemet och hur de påverkar den slutliga energibesparingen. Slutligen kommer systemen att utvärderas med hjälp av den kontinuerliga process för absorption och regenerering som finns tillgänglig i forskargruppen.

Delprojekt 2 består av en litteraturstudie för att identifiera lämpliga kombinationer av aminer och bärarmaterial och experimentella studier genom framställning av adsorbenter och utvärdering av dessa. Utförlig karakterisering av de producerade adsorbenterna kommer genomföras för att utvärdera möjlig kapacitet och även studera långtidseffekter på materialet. De utvecklade adsorbenterna kommer att utvärderas i laboratorieskala, inklusive långtidstester, med hjälp av en mikroreaktor.

4 Tid- och resursplan

Projektet planeras att genomföras under två år med start 1:a augusti 2017. Arbetet kommer att utföras av två seniora forskare (Helena Svensson och Christian Hulteberg), i en omfattning

motsvarande 30 % respektive 5 % av en heltidstjänst, och en doktorand (Hanna Karlsson), i en omfattning motsvarande 60 % av en heltidstjänst.

Helena Svensson är biträdande universitetslektor vid Institutionen för kemiteknik, med fokus på forskning inom koldioxidavskiljning, framförallt genom utveckling av ny teknik för energieffektiv absorption av koldioxid för uppgradering av biogas.

Christian Hulteberg har under en lång tid med arbetat produktion av biobränsle via termokemiska processer och utveckling av katalysatorer. Han har lett flera nära samarbeten med industrin och har omfattande erfarenhet av att utveckla nya tekniska lösningar för industrin och introducera denna på marknaden.

Helena Svensson och Christian Hulteberg leder forskargruppen Innovativ processdesign. Huvudfokus för forskningen inom gruppen är att möjliggöra en omställning av kemiindustrin från fossil till förnybar råvara. Forskning bedrivs inom flera områden med tyngdpunkt inom koldioxidavskiljning, genom utveckling av ny teknik för energieffektiv absorption av koldioxid (under ledning av Helena Svensson), och inom heterogen katalys och termokemiska processer (under ledning av Christian Hulteberg). Inom området koldioxidavskiljning bedrivs omfattande experimentell forskning och forskargruppen har en väl uppbyggd experimentell verksamhet inom detta forskningsområde. För närvarande finns flera experimentella uppställningar för att utvärdera nya system för separation av koldioxid genom absorption; bl. a. en ”wetted wall column” för bestämning av absorptionshastighet, en kontinuerlig labuppställning för utvärdering av ny teknik för absorption av koldioxid, och en reaktionskalorimeter för bestämning av löslighet och absorptionsvärme för system för koldioxidabsorption. Forskargruppen har även omfattande erfarenhet av karakterisering av fasta material och är bl.a. värd för ett LTH-centra för partikelanalys. I forskargruppen finns alltså omfattande expertis inom både materialkemi och reaktioner mellan koldioxid och aminer, vilka kan möjliggöra ett tekniskt genombrott för utveckling av adsorbenter för biogasuppgradering.

Projektet är uppdelat i två delprojekt som kommer att genomföras under två år. Delprojekt 1 och 2 kommer att genomföras parallellt under projektetiden. En årsrapport kommer att sammanställas efter projektets första år som ger en lägesrapport för delprojekt 1 och 2. Denna rapport kommer även att innehålla en populärvetenskaplig sammanfattning av de uppnådda resultaten så att innehållet görs tillgängligt för allmänheten och kan användas som informationsmaterial till kunder och politiker. En slutrapport sammanställs vid projektets slut där resultaten från båda delprojekt redovisas. Även denna rapport kommer att innehålla en populärvetenskaplig sammanfattning av de uppnådda resultaten.

5 Projektets nytta för GE

Projektets syfte är att utvärdera alternativa tekniker för biogasuppgradering, som kan ge en avsevärd minskning av energibehovet för processen, samtidigt som ingen användning av CMR-klassade ämnen eller utfasningsämnen förekommer. Göteborgs Energi driver flera biogasanläggningar och skulle genom det minskade energibehovet kunna öka mängden producerad biogas för injicering på naturgasnätet med hjälp av denna teknik, samtidigt som en säkrare arbetsmiljö för anställda vid biogasuppgraderingsanläggningar uppnås. Projektet är därmed starkt kopplat till ett av fokusområdena för forskningsstiftelsen, 3. Teknik för hållbara energisystem.

6 Informations-spridning

För att möjliggöra en bra spridning av resultaten från projektet kommer ett flertal åtgärder att vidtas utöver författande av obligatoriska interim- och slutrapporter. Dessa rapporter kommer att innehålla en populärvetenskaplig sammanfattning av de uppnådda resultaten så att innehållet görs tillgängligt för allmänheten och kan användas som informationsmaterial till kunder och politiker. En projekthemsida som presenterar aktuell forskning inom koldioxidavskiljningsområdet finns redan inom forskargruppen och information om projektet kommer presenteras där. Hemsidan uppdateras löpande med publikationer, konferenspresentationer och övrig relevant information från pågående projekt. Därutöver kommer ett flertal vetenskapliga publikationer att författas och publiceras i tidskrifter med hög genomslagskraft så som Journal of Greenhouse Gas Control och resultaten presenteras på minst en internationell konferens, t.ex. International Conference on Greenhouse Gas Technologies. För att ytterligare sprida informationen kommer en workshop att anordnas mot slutet av projektet där nyttan av tekniken och dess användning kommer att spridas till relevanta personer inom akademi, industri och andra intressenter. För att intressera studenter i koldioxidproblematiken och specifikt denna teknik kommer seminarier att ordnas vid LTH för studenter och forskarstuderande som kan ha intresse av att lära sig mer om problemet i allmänhet och tekniken i synnerhet samt potentiellt själv bidra i utvecklingen.

Referenser

1. Svensson, H., et al., *Solubility of carbon dioxide in mixtures of 2-amino-2-methyl-1-propanol and organic solvents*. Int J Greenhouse Gas Control 2014. **27**: p. 247-254.
2. Svensson, H., et al., *Heat of absorption of carbon dioxide in mixtures of 2-amino-2-methyl-1-propanol and organic solvents*. Int J Greenhouse Gas Control 2014. **30**(0): p. 1-8.
3. Karlsson, H. and H. Svensson, *Rate of absorption for CO₂ absorption systems using a wetted wall column*. Energy Procedia, 2017. **submitted**.
4. Sanku, M. and H. Svensson, *Crystallization kinetics of AMP carbamate in solutions of AMP in organic solvents NMP or TEGDME*. Energy Procedia, 2017. **submitted**.
5. Svensson, H., *Energy Efficient Processes for the Production of Gaseous Biofuels*, in *Department of Chemical Engineering*. 2014, Lund University.
6. Svensson, H., C. Hulteberg, and H.T. Karlsson, *Precipitation of AMP Carbamate in CO₂ Absorption Process*. Energy Procedia, 2014. **63**: p. 750-757.
7. Barzagli, F., F. Mani, and M. Peruzzini, *Efficient CO₂ absorption and low temperature desorption with non-aqueous solvents based on 2-amino-2-methyl-1-propanol (AMP)*. Int J Greenhouse Gas Control 2013. **16**: p. 217-223.
8. Xu, S., et al., *Kinetics of the reaction of carbon dioxide with 2-amino-2-methyl-1-propanol solutions*. Chemical Engineering Science, 1996. **51**(6): p. 841-50.