

Designbasis for metanpyrolysereaktor som forskningsreaktor ved HVL

Masteroppgave i Energi

Termiske Maskiner

Albert Johan Gjørvad



Universitetet i Bergen

Det matematisk-naturvitenskapelige fakultet



Høgskulen på Vestlandet

Institutt for maskin og marinfag

Bergen, juni 2023



Designbasis for metanpyrolysereaktor som forskningsreaktor ved HVL

Albert Johan Gjørvad

Universitetet i Bergen (UiB)

Det matematiske-naturvitenskapelige fakultet

Geofysisk institutt

Postboks 7803

5020 Bergen, Norge

I samarbeid med:

Høgskulen på Vestlandet (HVL)

Fakultet for ingeniør og naturvitenskap

Institutt for maskin og marinfag

Postboks 7030

5020 Bergen, Norge

Norsk tittel: Designbasis for metanpyrolysereaktor som forskningsreaktor ved HVL

English title: Design basis for a methane pyrolysis reactor as a research reactor at HVL

Forfatter, studentnummer (UiB/HVL):

Albert Johan Gjørvad

Studieprogram:

Energiteknologi, Termiske maskiner

Dato:

15. juni 2023

Veileder ved HVL:

Jonathan Økland Torstensen

Veileder ved UiB:

Bjørn Johan Arntzen

Oppdragsgiver:

HVL

Oppdragsgivers referanse:

Jonathan Økland Torstensen

Forord

Følgende rapport er utført som besvarelse på min masteroppgave i energiteknologi med spesialisering i termiske maskiner ved Universitetet i Bergen. Masterprogrammet er et samarbeid mellom Geofysisk institutt ved Universitetet i Bergen og Institutt for Maskin- og Marinfag ved Høgskulen på Vestlandet. Oppgaven står for 30 studiepoeng.

Temaet metanpyrolysereaktor virket interessant ettersom jeg har interesse for og god kunnskap om hydrogen fra tidligere studie og jobb. Tanken om at arbeidet gjort i denne rapporten kan være det første skrittet til større prosjekt ved HVL økte også interessen min for oppgaven. Tema for oppgaven ble bestemt vinteren 2022 da min opprinnelige plan om å skrive om dyseutforming for en motor i motorlabben på HVL ble tenkt umulig grunnet lange leveringstider på maskindeler. Arbeidet på oppgaven startet januar 2023 og forarbeidet jeg hadde gjort for den opprinnelige tenkte oppgaven kunne dessverre ikke brukes i masteroppgaven min. Dette gjorde at prosjektet ble litt mer omfattende enn tenkt, ettersom jeg kun hadde 5 måneder på å fullføre en masteroppgave jeg ikke hadde forberedt meg på. Grunnet den korte tidsrammen måtte noen delmål originalt tenkt for oppgaven sløyfes.

Proessen av å skrive denne rapporten har til tider vært krevende, men også i like stor grad interessant og lærerik. Jeg ser frem til å se hvordan det endelige designet av reaktoren blir og hvilke fremtidige prosjekter som kommer til å bli utført.

Jeg vil takke bi-veilederen min ved UiB, Bjørn Johan Arntzen for all hjelp med oppgaven. Stor takk går til Ulrik Thisted fra NORCE som har hjulpet med simulering og utbedring av rapporten, samt mye kunnskap og mange gode ideer for reaktordesign. Mest av alt vil jeg takke min hovedveileder Jonathan Økland Torstensen som har gitt god veiledning igjennom hele oppgave og holdt et godt humør igjennom tilsynelatende håpløse stunder. Til sist vil jeg også takke mine medstudenter på termiske maskiner studiet som jeg har delt mange energidrikker med på rom D425.

Bergen, 15.06.2023



Albert Johan Gjørvad

Sammendrag

I denne oppgaven har designbasis for en pyrolysereaktor som skal brukes til forskning ved HVL blitt vurdert. En litteraturstudie ble gjennomført og brukt som grunnlag for reaktortype, material valg, betingelser og forventet metankonvertering i reaktoren. Det ble bestemt at en vertikal fast seng reaktor med muligheten til å skifte mellom katalysator i form av aktivert karbon og inaktive keramikkuler som partikkelseng. Operasjonstemperatur i reaktoren ble satt til 930 °C når reaktoren bruker karbonkatalysatorer og 1200 °C når reaktoren bruker keramikkuler. Det aktive volumet i reaktoren ble beregnet til å være 356,6 cm³. Dimensjonene for det aktive området ble satt til 50 mm indre diameter og 200 mm lengde.

Den totale reaktorlengden inkluderer et innløpsområde og utløpsområde som ligger respektivt over og under den aktive partikkelsengen. Disse områdene ble dimensjonert basert på reaktoroppsett fra tidligere studier og endte med 95 mm lengde for innløpsområdet og 200 mm lengde for utløpsområdet. Det ble bestemt at utløpsområdet skal inkludere en inaktiv partikkelseng tenkt for å kjøle ned gassen etter den har vært i den aktive partikkelsengen. Den inaktive partikkelsengen ble bestemt til å være 100 mm.

En modell av det tenkte designet ble lagd i Creo Parametric og en simulering av temperaturfordelingen i reaktoren ble gjennomført i COMSOL. Simuleringene viste at det vil kreve 20-30 minutter med forvarming før temperaturen i reaktoren stabiliseres. Det ble også vist at langs senterlinjen av reaktoren vil kun omtrentlig 10 cm av det aktive område holde den tenkte operasjonstemperaturen. I simuleringen er det stor forskjell mellom temperaturen ved innløpet og utløpet, der innløpet holder mye høyere temperaturer enn utløpet.

Abstract

In this thesis, the design basis for a pyrolysis reactor to be used for research at HVL has been assessed. A literature study was carried out and was used as a basis for reactor type, conditions and expected methane conversion in the reactor. It was decided that a vertical fixed bed reactor with the ability to switch between catalyst in the form of activated carbon and inactive ceramic balls as particle bed. Operating temperature in the reactor was set to 930 °C when the reactor uses carbon catalysts and 1200 °C when the reactor uses ceramic balls. The active volume in the reactor was calculated to be 356.6 cm³. The dimensions of the active area were set to 50 mm inner diameter and 200 mm length.

The total reactor length includes an inlet area and outlet area which are respectively above and below the active particle bed. These areas were dimensioned based on reactor layouts from previous studies and ended up with 95 mm length for the inlet area and 200 mm length for the outlet area. It was decided that the outlet area should include an inactive particle bed designed to cool the gas after it has been in the active particle bed. The inert particle bed was determined to be 100 mm.

A model of the intended design was created in Creo Parametric and a simulation of the temperature distribution in the reactor was carried out in COMSOL. The simulations showed that it will take 20-30 minutes of preheating before the temperature in the reactor stabilizes. It was also shown that along the center line of the reactor, only approximately 10 cm of the active area will hold the intended operating temperature. In the simulation, there is a large difference between the temperature at the inlet and the outlet, where the inlet maintains much higher temperatures than the outlet.

Innholdsfortegnelse

Forord.....	I
Sammendrag	II
Abstract	III
Nomenklatur og forkortelser.....	VI
Figurer	VIII
Tabeller.....	VIII
1. Introduksjon	1
1.1. Problemstilling og forskningsspørsmål.....	2
2. Teori.....	3
2.1. Hydrogen	3
2.1.1. Hydrogenproduksjon.....	4
2.2. Metanpyrolyse.....	5
2.2.1. Termisk pyrolyse.....	6
2.2.2. Katalytisk metanpyrolyse	7
2.2.3. Katalysator typer	9
2.3. Regenerering av katalysatorer	10
2.4. Reaktordesign.....	10
2.4.1. Partikkelseng reaktorer	10
2.4.2. Fluidisert sjikt reaktor.....	12
2.5. Materialvalg i reaktorer.....	14
2.6. Eksisterende reaktordesign og tidligere forskning.....	14
2.6.1. Katalytisk reaktorer	15
2.6.2. Termiske reaktorer	17
3. Metode	19
3.1. Litteratursøk.....	19
3.2. Beregning av reaktorspesifikasjoner	19
3.3. Beregning av reaksjonsprofil	21
3.4. Simulering.....	21
3.4.1. Betingelser i simuleringen	22
4. Resultat.....	24
4.1. Design av reaktor.....	25
4.1.1. Residenstid og konvertering av metan for katalytisk og termisk pyrolyse	25
4.1.2. Reaktortemperatur for katalytisk og termisk pyrolyse	25
4.1.3. Reaktortype	26
4.2. Materialvalg.....	26

4.3.	Design av pyrolysereaktor	27
4.4.	Design av partikkelseng for katalytisk og termisk pyrolyse.....	27
4.5.	Beregning av strømningsrate og aktivt reaktorvolum	28
4.5.1.	Utforming av reaktor	29
4.5.2.	Utforming av ikke-aktivt område i reaktor.....	30
4.6.	Endelig reaktordesign.....	31
4.6.1.	Partikkelfelle.....	32
4.7.	Simulering av temperatordistribusjon i reaktoren.....	32
5.	Diskusjon	34
5.1.	Reaktor design.....	34
5.1.1.	Residenstid, metankonvertering og temperatur.....	34
5.1.2.	Aktivt område i reaktor	35
5.1.3.	Lenge av inaktivt område i reaktor.....	35
5.1.4.	Partikkelseng	36
5.1.5.	Materialvalg.....	36
5.1.6.	Partikkelfelle.....	37
5.1.7.	Resultater fra simulering	37
5.2.	Begrensninger og antagelser.....	38
5.2.1.	Trykk i reaktor.....	38
5.2.2.	Metankonvertering	39
5.2.3.	Simulering.....	39
6.	Konklusjon	40
7.	Videre arbeid	41
	Kildeliste	42

Nomenklatur og forkortelser

Nomenklatur

A : Reaksjonsrate, s^{-1}

Ar : Archimedes nummer

C_0 : Metankonsentrasjon ved innløp

C_{metan} : Metankonsentrasjon

C_p : spesifikk varmekapasitet ved konstant stress, $(J / (kg \cdot K))$

d_p : Partikkeldiameter, m

e : Emissivitet

ε : Void-fraksjon

G° : Gibbs fri energi, J/mol

g : gravitasjonskonstanten, $9,81 \text{ m/s}^2$

H : entalpi, kJ/mol

h : Varmeoverføringstall, $W/m^2 \cdot K$

k : termisk konduktivitet, $W/(m \cdot K)$

l : Reaktorlengde, mm

n : Antall mol

\dot{n} : Motstrømning, mol/time

P : Trykk, Pa

Q : Varme fra andre energikilder, W/m^3

q : Varmefluks fra konduksjon, W/m^2

q_r : Varmefluks fra stråling, W/m^2

R : Universell gasskonstant, $0,082 (L \cdot atm)/(K \cdot mol)$

r : Konverteringsgrad, %

T : Temperatur, $^\circ C$

T_{ext} : Temperatur utenfor reaktor, $^\circ C$

τ : Residenstid, s

t : Tid, min

U_{mf} : Minimum fluidiserings hastighet. m/s

u_{tran} : Hastighetsvektor til gass, m/s

V : Volum, L

\dot{V} : Volumstrøm, L/min

σ : Stefan Boltzman's konstant, $5,6703 \cdot 10^{-8}$ (W/(m²K⁴))

μ : Viskositet (kg/m · s)

ρ : Tetthet, kg/m³

ρ_s : Partikkeltetthet, kg/m³

ρ_g : Gasstetthet, kg/m³

Forkortelser

BF-BOF: Blast furnace basic oxygen furnace

BP120: Black Pearls 120

BP2000: Black Pearls 2000

CCUS: Karbonfangst (Carbon capture utilisaton and storage)

EAF: Electric arc furnace

EU: Europeiske Union

EII: Energi intense industrier

HVL: Høgskulen på Vestlandet

i.d: indre diameter

STP: Standard trykk og temperatur (atm, 25 ,°C)

VLS: Damp-væske-solid

V72: Vulcan XC-72

Figurer

Figur 1 - Hydrogenatomet (protium).....	3
Figur 2 - Hydrogen produksjon [9] og bruk [7]	5
Figur 3 - Ekvilibrium komposisjon ved 1 bar som en funksjon av temperatur (basert på en starts mengde på 1 kmol metan) [14].....	6
Figur 4 – Molekylær absorberingsmekanisme (A), dissosiasjons absorpsjonsmodell (B) [11]	8
Figur 5 - Karbondannelse på katalysatorpartikkel [11]	8
Figur 6 – Tilfeldig pakning og monolitt-struktur.....	11
Figur 7 - Forskjellige strømningsmønstre [11].....	12
Figur 8 – Vertikal reaktor (venstre), reaktor med åpen ovn (midten), skjematisk oppsett av reaktorsystemet (høyre) [24]	14
Figur 9 - Metankonvertering og residenstid [14]	18
Figur 10 - Materialeegenskaper Kvarts (høyre) og silikaglass (venstre).....	23
Figur 11 - Materialeegenskaper pulver (høyre) og konduktivitetsgraf (venstre).....	23
Figur 12 - Partikkelseng konfigurasjon	28
Figur 13 - Tenkt reaktordesign	31
Figur 14 – Partikkelfelle.....	32
Figur 15 – Temperaturfordeling i reaktor	33
Figur 16 - Temperaturprofil i partikkelsengen	33
Figur 17 - Strømningsmønstre partikkelfelle.....	37
Figur 18 - Temperaturprofil området som holder temperatur	38

Tabeller

Tabell 1 – hydrogenmolekylets (H ₂) egenskaper [8]	3
Tabell 2 - Void fraksjoner [17]	12
Tabell 3 - BP2000 residenstid og karbonproduksjon [25]	15
Tabell 4 - Nikkel katalysator reaktorer	16
Tabell 5 – Resultater og parametere for termiske reaktorer	17
Tabell 6 - Oppsummering typiske reaktor egenskaper	18
Tabell 7 - Typiske dimensjoner for metanpyrolysereaktorer.....	19
Tabell 8 - Reaktor krav.....	24
Tabell 9 - Designparametere for reaktoren i dette studiet	27

1. Introduksjon

For å oppnå Parisavtalens mål om å begrense den globale temperaturøkningen til 1,5°C har EU ambisiøse mål om å redusere utslipp av klimagasser med 55% innen 2030 og bli det første klimanøytrale kontinentet innen 2050 [1].

Jern og stål industrien er en strategisk viktig sektor for EU, men samtidig er disse industriene ansvarlige for store deler av CO₂ utslippene i Europa [2]. Stålindustrien anslås å stå for omtrent 5% av utslippene i EU land og omtrentlig 7% av globale utslipp. Etterspørselen av stål er forventet å øke med 11% globalt og 27% i Europa for 2030 sammenlignet med 2020. De store utslippene knyttet til stålproduksjon og den forventede økningen i etterspørsel av stål, gjør stålindustrien til et viktig satsningsområde for å redusere de totale utslippene i Europa.

Majoriteten av stål som blir produsert i dag blir produsert via enten «blast furnace /basic oxygen furnace» (BF-BOF) eller «electric arc furnace» (EAF) metoden [3]. BF-BOF metoden bruker karbon i form av koks til å redusere Fe₂O₃ til Fe. Omtrentlig 1,8 tonn CO₂ slippes ut per tonn stål produsert med denne metoden. EAF metoden bruker direkte redusert jern hvor Fe₂O₃ blir redusert med en miks av karbonmonoksid og hydrogengass. Jernet blir deretter prosessert i en elektrisk ovn. EAF metoden har noe mindre utslipp enn BF-BOF, med ca. 0,9-1,2 tonn CO₂ per tonn stål produsert.

Turkist hydrogen er hydrogen som blir produsert med hydrokarboner, men bruker pyrolyse for å produsere faststoff karbonpartikler istedenfor karbonoksider som CO og CO₂, som er tilfellet for grått og blått hydrogen. Karbonet som blir produsert igjennom pyrolyse kan lett fanges opp og brukes til applikasjoner som pigment eller stålproduksjon. I motsetning til grønt hydrogen der vann splittes igjennom elektrolyse, er metanpyrolyse mindre energikrevende [4]. Abhinav Bhaskar et al. [5] evaluerte turkist hydrogen produsert fra metanpyrolyse som en mulig metode for dekarborisering av jern og stål industrien. Resultatene fra evalueringene viste at det er teknologisk og økonomisk mulig, og kan brukes som en midlertidig løsning for dekarborisering av stål og jern industrien [5].

HVL skal derfor i samarbeid med NORCE utvikle en metanpyrolysereaktor med hovedfokus på forskning på turkist karbon. Utvikling av reaktoren skjer i samarbeid med ELKEM som produserer silikon og karbon for bruk i stål og jern industri. Formålet med det turkise karbonet er å erstatte nåværende fossilt karbon som brukes av ELKEM og andre tilsvarende aktører i dag. Formålet med oppgaven er å designe en fleksibel forskningsreaktor som kan bruke til både termisk og katalytisk pyrolyse av naturgass/metan.

1.1. Problemstilling og forskningsspørsmål

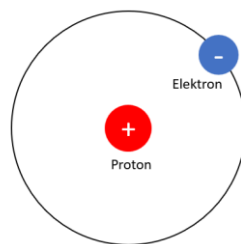
Problemstillingen for oppgaven er *Finne en designbasis for en forskningsreaktor som skal brukes til metanpyrolyse*. For å svare problemstillingen er det definert flere delmål:

- Definere hvilke krav som skal stilles til reaktoren
- Utføre litteratursøk og analysere litteratur på eksisterende pyrolysereaktorer
- Vurdere ulike reaktordesign
- Vurdere best egnet betingelser (som trykk og temperatur) for å utføre forsøk
- Utføre beregninger for å dimensjonere reaktoren
- Modellere det tenkte reaktordesignet
- Simulere temperaturfordeling i reaktoren

2. Teori

2.1. Hydrogen

Hydrogenatomet det letteste grunnstoffet, og består av et proton, nøytroner og et elektron (Figur 1). Hydrogen er det grunnstoffet som det finnes mest av i naturen, men store deler er bundet til andre atomer. Hydrogen i form av H₂, som brukes hydrogen-brenselceller eller til industrielle applikasjoner er nesten ikke eksisterende i naturen og må derfor dannes fra hydrogenrike molekyler som vann eller hydrokarboner.



Figur 1 - Hydrogenatomet (protium)

Hydrogen er en veldig lett og flyktig gass. Ved standard trykk og temperatur har hydrogen gass en tetthet på 0,082 kg/m³. Hydrogen er svært eksplosivt og har et vidt brennbarhetsområde på 4% til 74% i luft [6].

Per dags dato brukes hydrogen hovedsakelig som kjemisk innsatsfaktor i industrielle prosesser. De fire største brukene av hydrogen per i dag er: Oljeraffinering, ammoniakkproduksjon, metanolproduksjon og stålproduksjon (Figur 2) [7]. Ved bruk av hydrogen i en brenselcelle eller motor vil det være mulig å produsere energi uten utslipp av CO₂. Grunnet de to sistnevnte egenskapene, har hydrogen blitt utpekt som en mulig energibærer som kan erstatte konvensjonelle fossile drivstoff. De viktigste egenskapene til hydrogen er gitt i Tabell 1.

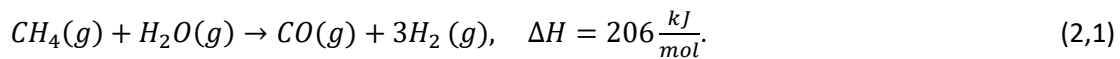
Tabell 1 – hydrogenmolekylets (H₂) egenskaper [8]

Tetthet (gass) ved STP	0,08375 kg/m ³
Molekylvekt	2,02
Kokepunkt (1 atm)	-252,9°C
Smeltepunkt	-259,2°C
Lavere brennverdi (LHV), kWh/kg	33,3 (120 MJ/kg)
Størst risiko	Eksplisjonsfare

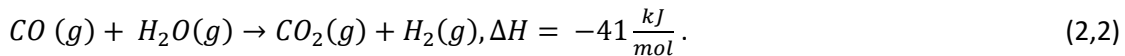
2.1.1. Hydrogenproduksjon

I 2021 ble omtrent hele den globale hydrogenetterspørselen dekket av hydrogen produsert fra fossile kilder, hvor dampreforming av naturgass sto for 62% av produksjonen, 19% ble dekket av hydrogen produsert fra kull og 18% ble dekket av hydrogen som ble dannet som bi-produkt fra nafta reformering [7]. Lavutslippsmetoder sto kun for 0,74% av produksjonen, hvor majoriteten (0,7%) ble produsert fra naturgass med karbonfangst (CCUS) og 0,04% kom fra elektrolyse av vann [9]. Produksjon fra fossile kilder gir direkte utslipp av drivhusgasser, selv med CCUS, mens elektrolyse gir utslipp basert på utslipp knyttet til strømproduksjonen til elektrolysører [10].

Dampreforming av naturgass er en prosess som har flere faser. Det første steget er en endoterm reformering av metan:

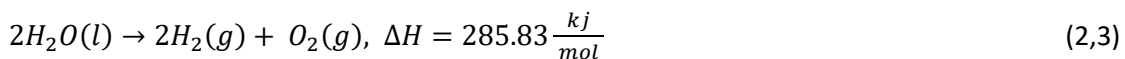


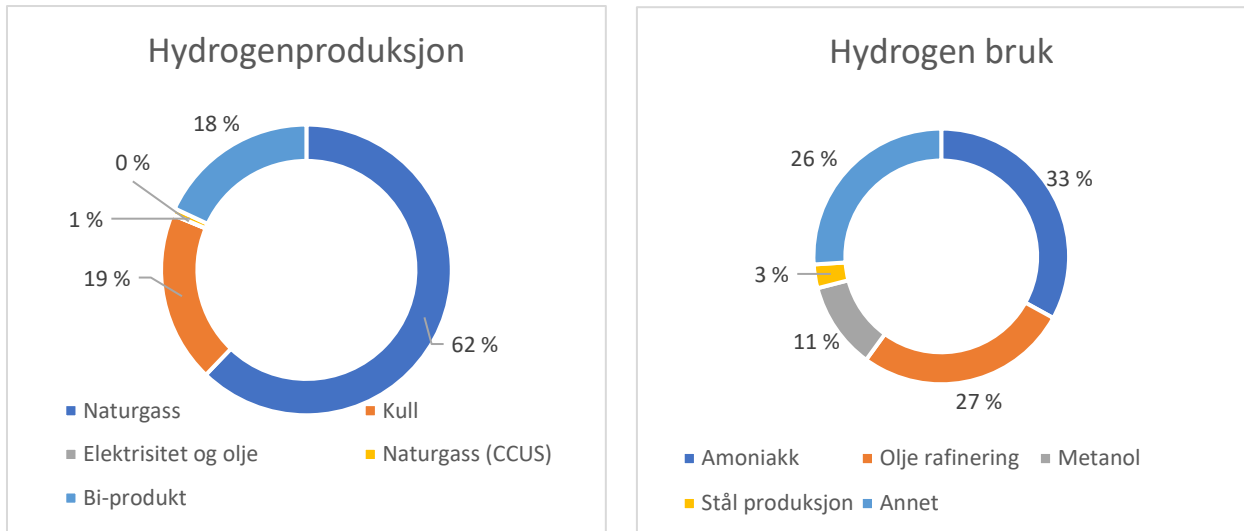
Deretter en såkalt vann-gass skift (VGS) reaksjon



Gassblandingen $\text{H}_2\text{-CO}_2$ må deretter skilles med for eksempel trykk-sving absorbering [11]. Per mol hydrogen, vil den totale energien som kreves være 63,3 kJ/mol for dampreformert hydrogenproduksjon [11].

Elektrolyse trenger kun elektrisitet og vann for å produsere hydrogen. Så lenge elektrisiteten som blir brukt er produsert uten utslipp av drivhusgasser kan hydrogenet da regnes som et nullutslippsdrivstoff. Reaksjonsligningen til vann-elektrolyse er gitt som:





Figur 2 - Hydrogen produksjon [9] og bruk [7]

Et alternativ er å produsere hydrogen ved pyrolyse av metangass (naturgass) eller andre hydrokarbon-gasser. Denne metoden gir det som kaller turkist hydrogen og - karbon. Produksjonsmetoden er under industriell etablering, men har lavere modenhet og virkningsgrad/utbytte enn for eksempel reformering. Fordelen er at den kan produsere H₂ uten danning av CO₂ og samtidig gir faststoff karbon som kan brukes som industriell innsatsfaktor. I neste avsnitt skal denne produksjonsmetoden gjennomgås.

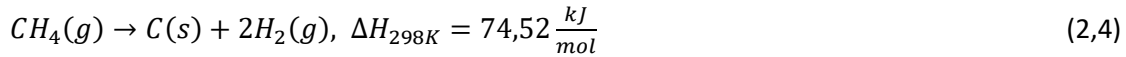
2.2. Metanpyrolyse

Pyrolyse er en kjemisk reaksjon som hvor et stoff spaltes ved å varmes opp i en inert atmosfære. Per i dag brukes pyrolyse i mange ulike industrier som produksjon av biogass og trekull. Forholdene som trengs for spalting, varierer ut fra hvilket stoff som skal spaltes. Varmeforholdene som er nødvendig kan senkes ved bruk av en katalysator [12].

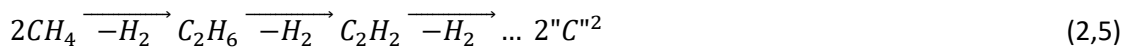
Nedbrytning av metan er en endoterm reaksjon. Høy temperatur favoriserer derfor metanpyrolyse. Metanpyrolyse blir hovedsakelig enten gjort ved over 1000°C i ren termisk nedbrytning eller ved bruk av katalysatorer og temperaturer over 500°C [12].

2.2.1. Termisk pyrolyse

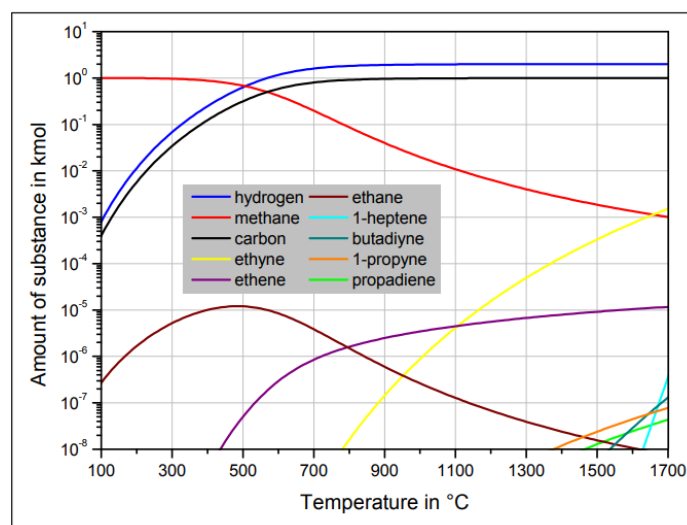
Den totale reaksjonen uttrykkes for termisk nedbrytning som [13]:



Denne ligningen forkorter en rekke elementære reaksjoner i en kompleks reaksjonsmekanisme, som er ender med å danne hydrogen og karbon. Reaksjonen går igjennom flere dehydrogeneringskritt av hydrokarbonene etan, etene og etyn som vist i Reaksjonsligning (2,5).



Til tross for at majoriteten av metanen vil danne hydrogen og karbon vil i realiteten nedbrytningsprosessen danne en rekke andre hydrokarbongasser, det er derfor urealistisk at all metangassen vil bli omdannet til karbon. Figur 3 viser forventet konvertering av metan og komposisjon av produkter regnet fra ekvilibriumskonstanter basert på 1 bar og 1 kmol metan som utgangspunkt. Figuren viser at majoriteten av metangassen konverteres til karbon og hydrogen, men at små mengder med hovedsakelig etan (ved lavere temperaturer), eten og etyn (ved høyere temperaturer) også er forventet.



Figur 3 - Ekvilibrium komposisjon ved 1 bar som en funksjon av temperatur (basert på en startsmenge på 1 kmol metan) [14]

Gibbs frie energi for denne reaksjonen er blant annet avhengig av temperaturen reaksjonstemperaturen. Villacampa et al. [11] Foreslår den følgende formelen for å beregne Gibbs fri energi for metanpyrolyse:

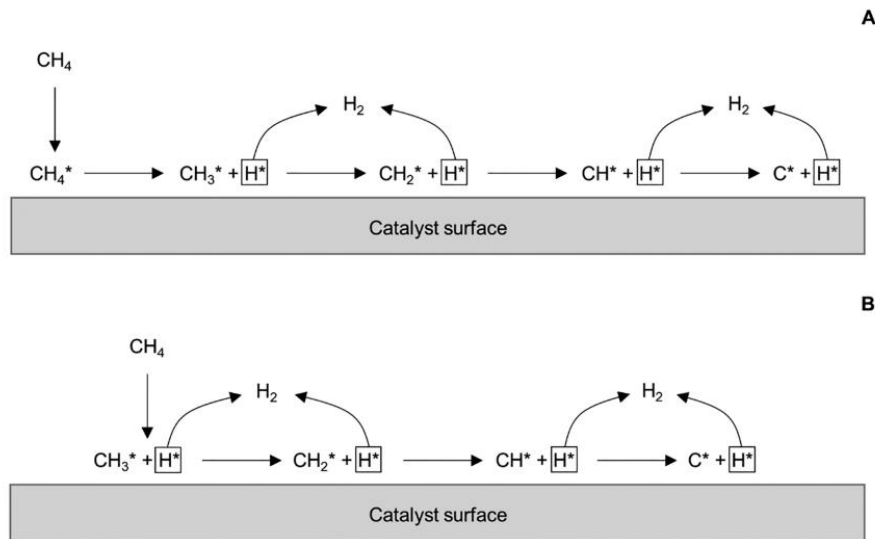
$$\Delta G^{\circ} \left(\frac{J}{mol} \right) = 89658,88 - 102,27T - 0,00428T^2 - 2499358,99/T \quad (2,6)$$

Ut ifra denne formelen kan det sees at reaksjonen favoriserer formasjon av karbon ($\Delta G^{\circ} < 0$) ved temperaturer høyere en 819 K (547°C). Ligningen baserer seg på at det dannes karbon i form av grafitt noe som gjør formelen noe unøyaktig ettersom reaksjonen vil gi andre karbontyper som: karbonfilamenter, karbon nanorør og andre partikkeltyper.

For termisk spalting av metangass brukes vanligvis temperaturer over 1000°C [10]. En studie fra 2011 som undersøkte termisk pyrolyse av metan viste at ingen konvertering av metangass ble observert før temperatur på 700°C, hvor 0,08% av metanen ble konvertert [11].

2.2.2. Katalytisk metanpyrolyse

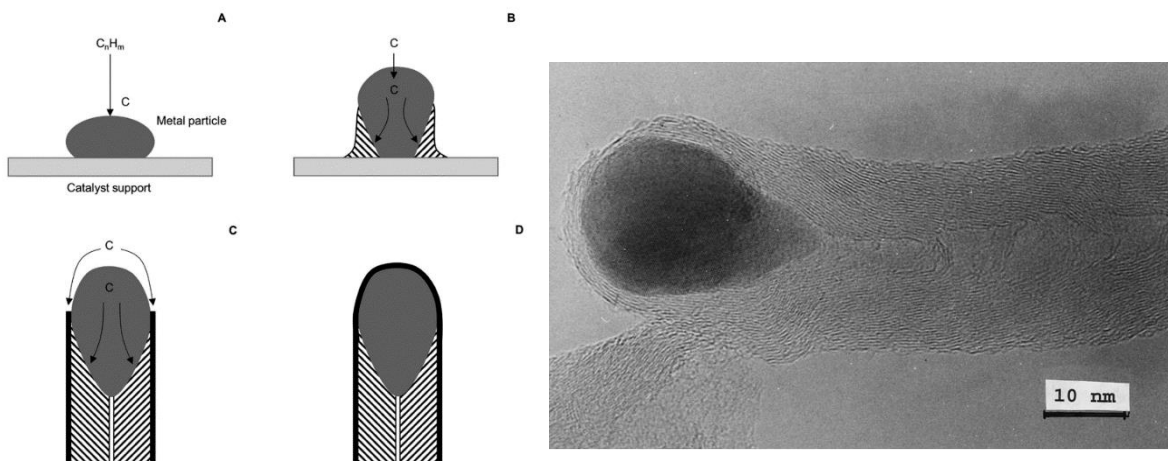
Katalysatorer kan brukes for å øke utbyttet til reaksjonen og i tillegg senke det høye temperaturkravet. Flere ulike reaksjonsmekanismer har blitt forslått for å forklare katalytisk metanpyrolyse. Noen studier foreslår en molekylær absorberingsmekanisme som vist i Figur 4 (A), mens andre foreslår en dissosiasjons absorpsjonsmodell som vist i Figur 4 (B). Den molekylære absorberingsmekanismen viser at metanmolekylet først absorberes på overflaten til katalysatoren for så å dissosiere og ha trinnvise dehydrogeneringsreaksjoner. Dissosiasjons-absorpsjonsmodell viser at metanmolekylet dissosierer allerede når den absorberes i katalysatoroverflaten og danner CH₃ og H molekyler. Deretter følger de samme dehydrogeneringsreaksjonene som vist i den molekylære absorberingsmekanismen [10].



Figur 4 – Molekylær absorberingsmekanisme (A), dissosiasjons absorpsjonsmodell (B) [11]

Katalytisk metanpyrolyse kan også bruke damp-væske-solid (VLS) modellen som opprinnelig ble brukt til å forklare krystallforming på «silisium værhaar». Denne modellen ble brukt til å beskrive danning av trådformet karbon, som karbonnanotuber og karbonfiber over en nikkell katalysator med bruk av etylen som karbonkilde [10].

I denne prosessen blir først hydrogenkarbonet absorbert på katalysatoroverflaten og dissosieres til et karbonatom (Figur 5, A). Karbonet diffunderer deretter igjennom katalysatoren og samles på baksiden av katalysatoren (Figur 5, B). Overflødig karbon samles på siden av katalysatoren og danner den utvendige delen av filamentet (Figur 5, C). Danning av karbon på baksiden av katalysatoren ender opp med å dytte katalysatoren vekk fra «katalysatorbasen» og som resulterer i forlengelse av filamentet. Til slutt vil det overflødig karbonet dekke hele utsiden av katalysatoren og filamentet vil slutte å vokse ettersom ikke noen del av katalysatoren er eksponert til hydrokarbonene (Figur 5, D) [10].



Figur 5 - Karbondannelse på katalysatorpartikkel [11]

2.2.3. Katalysatortyper

De fleste studier anser nikkel, jern, aktivert karbon og til en mindre grad kobolt som de mest gunstige katalysatorene for metan pyrolyse [12]. Aktivert karbon er karbon som har blitt behandlet enten fysisk eller kjemisk for å øke overflatearealet [15]. Betegnelsene karbon/aktivt karbon vil derfor bli brukt om hverandre.

Katalysatorene består enten av kun aktivt materiale, eller aktivt materiale og støttemateriale. Det aktive materialet er det som reagerer med metangassen og danner hydrogen og karbon. Støttematerialet er materialet som det aktive materialet er festet til. Metallkatalysatorer har muligheten til å danne karbon-fibre og -nanotuber som vist i Figur 5 [10].

Metallkatalysatorer

Metallkatalysatorer har den høyeste aktiviteten for metanpyrolyse og tester har vist at nikkelkatalysatorer er de mest aktive av de ulike metalkatalysatorene [12]. Nikkelkatalysator degenereres likevel raskt ved temperaturer over 600°C, grunnet karbonforgiftning [12]. Nikkelpartikkelen blir da dekket av et lag med karbonpartikler slik at metanet ikke kan reagere med det aktive metallet. Flere studier har vist at optimal temperatur for nikkelkatalysatorer ligger i intervallet 500-552°C [11].

Jern er mindre aktivt enn nikkel, men har fordelen av å være mindre utsatt for degenerering ved høyere temperaturer i forhold til nikkel [10]. Grunnen til dette er at diffunderingsraten til karbon er tre ganger høyere igjennom jern enn nikkel og dette gjør at jernkatalysatorer kan operere stabilt ved 700-1000°C [12]. Høyere temperatur vil føre til en raskere reaksjonsrate.

Aktivt karbon katalysator

Karbon katalysatorer er som regel mindre aktive en metallkatalysatorer. De har derimot større motstand mot degenerering og opererer vanligvis i temperaturer i intervallet 800-1000°C, avhengig av hvilken type karbon som blir brukt [10]. Karbon katalysatorer er mer stabile en metalkatalysatorer og har lengre livstid.

D.P Serrano et. al [16] fant at terskeltemperatur for en betydelig danning av karbon og hydrogen, ved bruk av karbonkatalysator laget av carbon black, var 778°C [16]. Terskeltemperaturen ble definert som temperaturen som trengtes for å øke vekten til katalysatorartiklene med 0,05% grunnet karbondeponering

2.3. Regenerering av katalysatorer

Rask deaktivering av katalysatorer kan være en stor utfordring, særlig for kontinuerlig drift av metan pyrolyse. Det er hovedsakelig tre regenereringsmetoder som blir anbefalt i litteraturen [11]: dampregenerering, luft regenerering og i en mindre grad CO₂ regenerering. I dampregenerering reagerer damp med karbon og produserer hydrogen med en miks av karbonmonoksid og karbondioksid.



I luftregenerering reagerer oksygenet med karbonet for å brenne av det deponerte karbonet og danner en miks av forskjellige karbonoksider.



I karbondioksidregenerering vil CO₂ reagere med karbonet og danne hovedsakelig CO og andre karbonoksider. Denne metoden brukes i svært liten grad i dag [11].



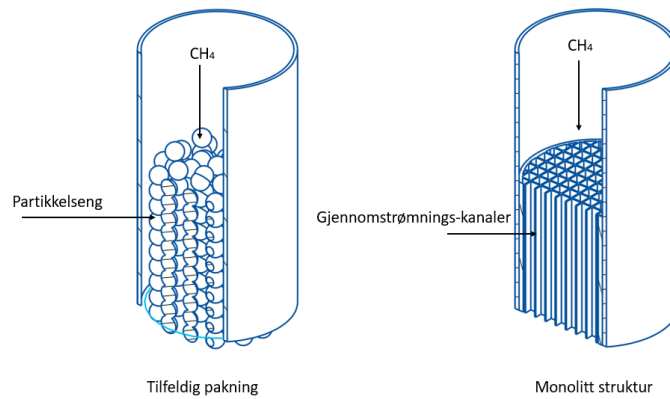
2.4. Reaktordesign

2.4.1. Partikkelseng reaktorer

I en «fixed bed» (fast seng) ligger katalysatorpartiklene pakket i reaktorvolumet som vist på Figur 6 [17]. Dette refereres ofte til som den katalytiske sonen i reaktoren.

Det er to hovedgrupper med katalysatorstrukturer for fast seng katalysatorer, «tilfeldig pakning» (random packing) og «monolitt»-strukturer. Tilfeldig pakning fast seng reaktorer bruker løse katalysatorer, ofte små kuler, pellets eller andre enkle geometriske former (Figur 6), som ligger løst i reaktorkammeret. Katalysatoren utgjør enten hele partikkelen eller så dekker den en katalysator – støttepartikkel [17].

Monolitt strukturer er større sammensatte strukturer som ofte har kanaler som gassen kan passere igjennom. Disse strukturene består av en kjerne som er dekket av det katalytiske materialet [17]. Eksempel på Monolitt-struktur er vist i Figur 6.



Figur 6 – Tilfeldig pakning og monolitt-struktur

Katalysatorspesifikasjoner som spesifikt overflateareal (m^2/g), katalysatormateriale og pakkefraksjon til katalysator (ved bruk av kuler) har mye å si for reaksjonen i en fast seng reaktor. Ettersom reaksjonene i en fast seng reaktor vanligvis skjer ved høye temperaturer og med endoterme eller eksoterme reaksjoner, er varmeledningsevnen til katalysatoren viktig for å oppnå ideell temperatur og reaksjon i reaktoren [17]. Pakkestrukturen til katalysatoren er også viktig for varmedistribusjonen og trykktapet som kan forventes i reaktoren [17]. Større overflateareal gir høyere reaksjonsrate og som oftest høyere total konvertering av metan til hydrogen og karbon.

Ulike former for katalysatorer blir brukt i tilfeldig-pakning (Figur 6) type reaktorer, hvor kule-, ring- og sylinder-formet katalysatorer er de vanligste [17]. Ulike former vil har størst påvirkning på andel void fraksjonen «tomrom» og spesifikt katalysatoroverflateareal. Vi har at:

$$V_{total,partikkelseng} = V_{partikler} + V_{tomrom} \quad (2,10)$$

Deretter er void fraksjon definert som:

$$\varepsilon = 1 - (V_{partikler} / V_{total,partikkelseng}) = V_{tomrom} / V_{total,partikkelseng} \quad (2,11)$$

Typiske verdier for void fraksjon for en diverse geometrier vises i Tabell 2.

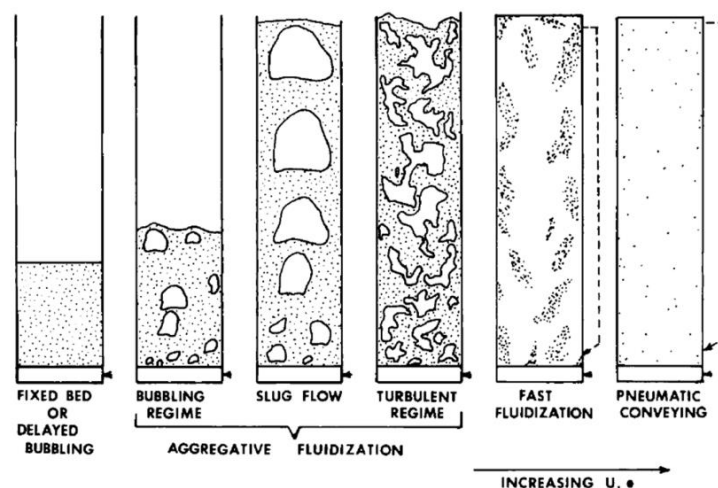
Tabell 2 - Void fraksjoner [17]

Katalysatorform	Void fraksjon (ϵ)
Kule	0,37 - 0,4
Ring (uthulet sylinder)	0,6 - 0,8
Sylinder	0,35

2.4.2. Fluidisert sjikt reaktor

Fluidisert sjikt reaktorene er i likhet med fast seng reaktor er reaktortype som bruker heterogene katalytiske reaksjoner. De fungerer som regel ved å ha en distributør-plate som har mange hull i millimeter-skala. Denne platen distribuerer gassen jevnt over reaktorsylindren.

Massestrømmingsraten til gassen økes gradvis, og strømmen er i motsatt retning av gravitasjonen. Når kraften som gassen forårsaker på katalysatorpartiklene er lik gravitasjonskraften som påvirker partiklene, regnes sjiktet som fluidisert. En reaktor uten gasstrøm er først tilfeldig pakning (Figur 7, venstre) når hastigheten på gasstrømmen økes, vil reaktorsengen gradvis bli fluidisert. Dersom hastigheten blir for stor, vil katalysatorpartiklene transporteres ut av reaktor (pneumatisk transport, Figur 7).



Figur 7 - Forskjellige strømningsmønstre [11]

Hastigheten gassen må ha får å nå fluidisert sjikt er kjent som Minimum fluidization velocity (U_{mf} , m/s). Flere formler eksisterer for å regne ut U_{mf} . Gledart foreslår følgende ligninger [18].

For partikler større enn 100 μm :

$$U_{mf} = \frac{\mu}{\rho_g d} [(1135.7 + 0.0408 * Ar)^{\frac{1}{2}} - 33.7] \quad (2,12)$$

For partikler mindre enn 100 μm

$$U_{mf} = \frac{d_p^{1.8} (\rho_s - \rho_g)^{0.934} g^{0.934}}{1111 \mu^{0.87} \rho_g^{0.066}} \quad (2,13)$$

Hvor:

Ar er Archimedes nummer

$$Ar = \frac{d_p^3 \rho_g (\rho_s - \rho_g) g}{\mu^2} \quad (2,14)$$

d_p er partikkeldiameter (m)

ρ_s er partikkel tetthet (kg/m^3)

ρ_g er metan tetthet (kg/m^3)

μ er viskositeten til gassen ($\text{kg}/\text{m} \cdot \text{s}$)

g er gravitetskonstanten ($9,81 \text{ m}/\text{s}^2$)

De vanligste formene for fluidisert sjikt reaktorer er «bubbling» eller turbulent strømningsmønster, som vist i Figur 7. Strømningsmønsteret varierer ut fra strømningsraten til gassen, katalysatorstørrelse, katalysator massetetthet og reaktordimensjoner.

Som i en fast seng reaktor, brukes også katalysatorpartikler. I tillegg til dette er det fordelaktig at partiklene er lette, slik at reaktoren kan bli «fluidisert» enklere [11]. Det er også i større grad viktig å bruke en katalysator som motstår slitasje, ettersom kulene beveger seg mer i reaktoren.

2.5. Materialvalg i reaktorer

Pyrolysereaktorer bruker en rekke ulike materialer. Som nevnt må pyrolysereaktorer holde svært høye temperaturer for å oppnå en god virkningsgrad, over 500°C for katalytiske reaktorer og over 1000°C for termiske reaktorer [12]. Det er derfor vesentlig for en pyrolysereaktor å kunne motstå høye temperaturer.

Kvarts er et av de mest vanlige valgene for pyrolysereaktorrør og har mange gunstige egenskaper. Smeltepunktet til kvarts ligger rundt 1700°C [19] [20]. De fleste produsenter av kvartsreaktorrør oppgir 1200°C som maksimal temperatur for langvarig drift og 1450°C som maksimal temperatur for kortvarig drift [21].

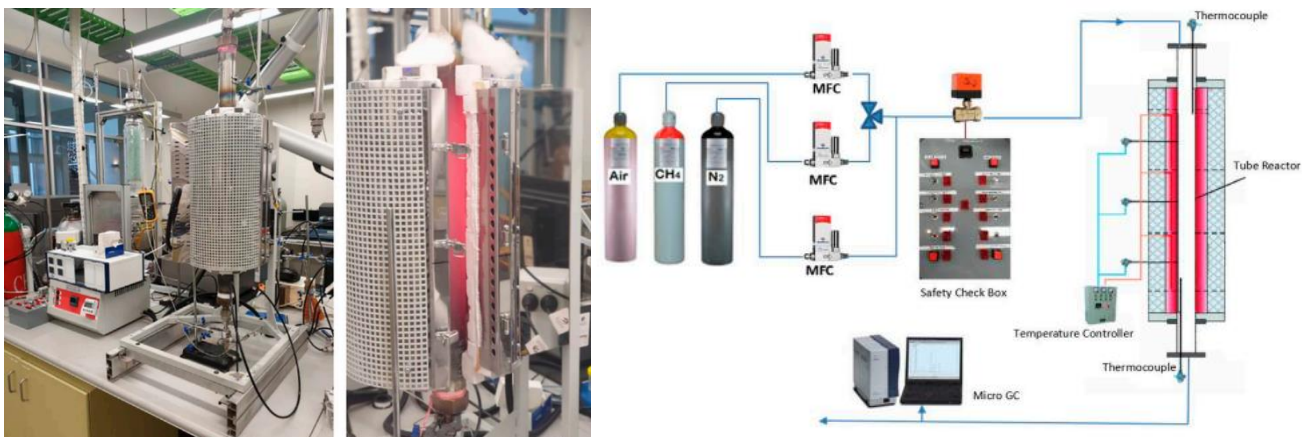
Kanthal er en ferrittisk jern-krom-aluminiumlegering (FeCrAl-legering) som er egnet for bruk ved temperaturer opp til 1300°C [22]. Legeringen har god motstand mot oksidering og høy resistivitet [22].

Inconel er en nikkel-krom-aluminiumlegering med stor styrke og temperaturlmotstand. Smeltepunktet til legeringen varierer utfra komposisjonen, men går opp mot 1400°C [23].

Andre muligheter er grafittør og rustfritt stål.

2.6. Eksisterende reaktordesign og tidligere forskning

Dette kapitlet viser reaktordesign, operasjonsspesifikasjoner og resultater fra tidligere forskning som har brukt sylindriske reaktorer med enten tomme rør eller partikkelseng.



Figur 8 – Vertikal reaktor (venstre), reaktor med åpen ovn (midten), skjematisk oppsett av reaktorsystemet (høyre) [24]

Figur 8 viser et eksempel på en vertikal reaktor med en partikkelseng av keramiske kuler og gasstrømsom går ovenfra og ned [24]. Et lignende design og en sylinderformet reaktor er typisk for gjennomgått litteratur på feltet.

2.6.1. Katalytisk reaktorer

Karbonkatalysator

Et studie fra 2005 [25] undersøkte karbonkatalysator typer, residenstid og temperaturer for karbonproduksjon i pyrolysereaktorer. Residenstid (τ) er oppholdstiden til gassen i den aktive delen av reaktoren, og vil bli definert matematisk senere. Tre typer kommersielle karbonkatalysatorer ble testet; Black Pearls 120 (BP120), Black Pearls 2000 (BP2000) og Vulcan XC-72 (V72). Katalysator typen BP2000 ble funnet til å være den mest effektive katalysatoren for omdanning av metangass til karbon [25]. Studiet brukte en fluidisert sjikt reaktor lagd av kvarts med en indre diameter på 42 mm og en lengde på 970 mm. Relevante resultater fra studiet er vist i Tabell 3.

Tabell 3 - BP2000 residenstid og karbonproduksjon [25]

Katalysator	Temperatur (°C)	Residenstid, τ (s)	Total reaksjonstid (min)	Produsert karbon (g)	Ratio av slutt- og start-masse av karbon	Produksjonsrate av karbon (g/time)
BP2000	921	18,6	795	70,28	2,98 / 3,98	5,304
BP2000	920	18,6	1998	115,08	4,91 / 5,92	5,76
BP2000	930	34,9	858	103,96	2,21	7,26
BP2000	983	18,4	818	102,59	4,38	7,52

Den beste gjennomsnittlige produksjonsraten av karbon er 7,525 g per time ved $T = 983^{\circ}\text{C}$ og $\tau = 18,4$ s. Største mengde gram karbon produsert per gram katalysator er 5,92 ved $T = 920^{\circ}\text{C}$ og $\tau = 18,6$ s. Konsentrasjon av metangass i utløpet er 40% ved $t = 0\text{m}$ og stiger til rundt 55% ved $t = 180\text{m}$, gjennomsnittlig i denne tidsperioden ble 50% av metan konvertert.

Nikkel katalysatorer

Totalt 8 studier som bruker metanpyrolysereaktorer med nikkelkatalysatorer ble identifisert for denne oppgaven. Resultater og reaktorspesifikasjoner fra disse studiene er vist i Tabell 4. Tabelltekst:

i.d = indre diameter, l= reaktorlengde.

Tabell 4 - Nikkel katalysator reaktorer

Ref	Reaktortype/ reaktor posisjon / reaktorrør materiale / reaktordimensjon er	Katalysatormasse (mg) og katalysator komposisjon (%)	Strømmingsr ate (mL/min) og gasskomposis jon (%)	Temperatu r [°C]	Trykk	Residenstid , τ [s]	Max metankonve rtering [%]
[26]	-/Vertikal/ - / l = 1000 mm i.d = 25 mm	200 mg 40%Ni/MgO	200 (33% N ₂)	600	-	1,6	49
[27]	Fast seng/ Vertikal / Rustfritt stål / i.d=6,35 mm l= 609 mm	300 mg 10%Ni/Al ₂ O ₃	70 (30%N ₂)	650	Atm	-	46
[28]	Fast seng/ Vertikal / Kvarts/ i.d = 23 mm l = 800 mm	150 mg 32% Ni/SBA- 15	15 (50% N ₂)	575	-	-	44
[29]	- / Horisontal / Kvarts / i.d= 12 mm	500 mg 40% Ni- 10% Mo/CeO ₂	50 (100% CH ₄)	700	Atm	-	-
[30]	Fast seng / Horisontal / Kvarts / i.d=12 mm	10 mg Ni-Cu	25 (80% N ₂)	650	Atm	-	68
[31]	- / - / i.d=17 mm l=360 mm	2mL 1%Ni-2%Co/ Al ₂ O ₃	160 (6%/ N ₂)	600	0,1 Mpa	-	86
[32]	- / Horisontal / Kvarts / i.d=35 mm	100 mg 50% Ni- CoCuZn/ Al ₂ O ₃	42 L/g/t (50% N ₂)	700	Atm	-	85
[33]	Fluidisert sjikt/ Vertikal / i.d=12,7 mm l= 800 mm	5g 60% Ni-5% Cu- 5%Zn/ Al ₂ O ₃	180 (25% N ₂)	750	-	-	>90

2.6.2. Termiske reaktorer

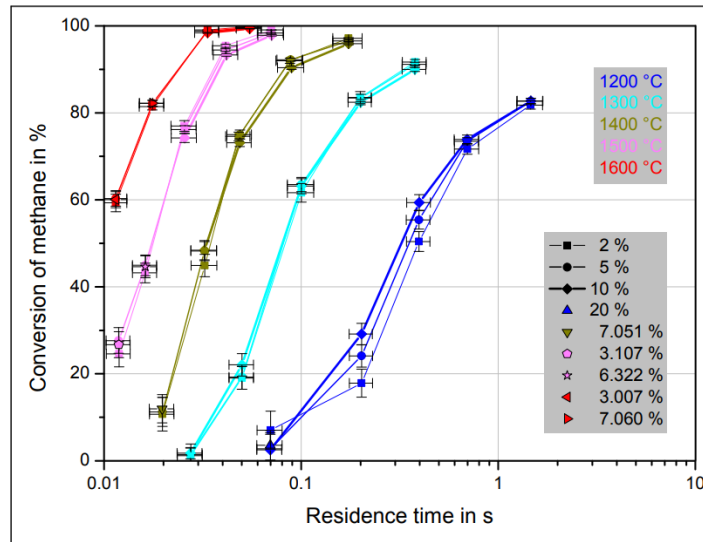
Tre relevante studier ble funnet for termiske metanpyrolyse reaktorer. Resultater og Reaktorspesifikasjoner fra disse studiene vises i Tabell 5.

Tabell 5 – Resultater og parametere for termiske reaktorer

Ref	Reaktorrørmateriale / reaktordimensjoner / (tomt rør eller keramikkuler)	Gas komposisjon	Temperatur [°C]	Trykk	Residenstid, τ [s]	Metankonvertering [%]
[34]	Grafitt tube / tomt rør	CH ₄ 1 (l/min) He 20 (l/min)	1450	-	0,49	99,8
[34]	Grafitt tube / tomt rør	CH ₄ 1 (l/min) He 20 (l/min)	1450	-	0,42	99,3
[34]	Grafitt tube / tomt rør	CH ₄ 1 (l/min) He 20 (l/min)	1350	-	0,49	74,6
[34]	Grafitt tube / tomt rør	CH ₄ 1 (l/min) He 20 (l/min)	1350	-	0,42	40,2
[14]	Aluminiumoksid / i.d = 8mm l=250 mm / tomt rør	2% CH ₄ 98% He / Ar	1600	1 bar	0,0547	99,8
[35]	Inconel legering / i.d= 50 mm l= 800 mm /keramikkuler	-	1150	atm	-	99

A. Abanades, et.al med temperatur på 1450°C og residenstid på 0,49 oppnådde en omdanningsrate på 99,8 for termisk metanpyrolyse. En omdanningsrate på 74,6 ble også oppnådd når temperaturen ble satt til 1350°C, med en residenstid på 0,49 sekunder [34].

M. Wullenkord [14] oppnådde konverteringsrater på over 90% for temperaturer over 1300°C og residenstid på under 0,5 sekunder. Det samme studiet oppnådde 99,8% konvertering ved 1600°C og 0,0547 sekunder residenstid [14]. Som vist i Figur 9 ble over 70% av metanet konvertert for $T > 1200^\circ\text{C}$ og residenstid under 1 sekund.



Figur 9 - Metankonvertering og residenstid [14]

Mahdi Yousefi et.al viste en konverteringsrate på over 99% ved temperatur høyere enn 1150°C. For dette eksperimentet ble ikke residenstid oppgitt og det aktive område av reaktoren var fylt med inerte keramiske kuler [35].

Tabell 6 - Oppsummering typiske reaktor egenskaper

Attributt	Termisk	Katalytisk
Typisk reaksjonstemperatur	1100 -1600°C	500 – 1000°C
Residenstid (intervall)	0,01 – 1 s	1 – 5 s
Dimensjoner	I.d. = 8 – 50 mm / l = 250 – 800 mm	I.d. = 6,35- 43 mm / l = 360 – 1000 mm
Største fordel	Trenger ikke katalysator for å oppnå høy konvertering av metan	Kan nå høy konvertering av metan ved lavere temperaturer
Største ulempe / utfordring	Høy operasjonstemperatur gir høyere krav til materialvalg og øker sjansen for tetting i reaktor	Deaktivering av katalysatorer stopper/ senker reaksjonsraten i reaktoren

Dimensjoner for et utvalg av reaktorene beskrevet i dette kapittelet er vises i Tabell 7.

Tabell 7 - Typiske dimensjoner for metanpyrolysereaktorer

REF	Reaktor type	Max temperatur [°C]	Lengde innløpsområde [mm]	Lengde utløpsområde [mm]	Lengde oppvarmet område [mm]	Total reaktorlengde [mm]	Indre diameter [mm]
[14]	Termisk	1600	90	250	250	833	8
[24]	Termisk	1170	100	100	600	800	50
[34]	Termisk	1700	-	-	350	-	-
[25]	Katalytisk	980	-	-	610 (katalysatorseng lengde 124-223)	970	42
[26]	Katalytisk	600	-	-	-	1000	25
[26]	Katalytisk	650	-	-	-	609	6,35
[27]	Katalytisk	575	-	-	-	800	23

3. Metode

Reaktordesignet i denne oppgaven baserer seg på beregninger og litteratursøk. Dette avsnittet vil ta for seg metoder for litteratursøk og utføring av beregninger.

3.1. Litteratursøk

Litteratursøket ble gjennomført ved hovedsakelig bruke søkemotorene googlescholar.com. I den grad det var mulig ble det brukt lærebøker og vitenskapelige artikler som kildegrunnlag. I noen tilfeller, f. eks ved henvisning til produsenter av utstyr, ble det brukt nettsider. Biblioteket ved HVL ble også brukt for å finne litteratur om reaktordesign.

3.2. Beregning av reaktorspesifikasjoner

Fremgangsmåten brukt for å finne riktige reaktorspesifikasjoner er basert på litteraturstudie av aktuelle pyrolysereaktorer, utregninger og simuleringer.

Den ideelle gassloven ble brukt til å finne volum av gasser. Loven kan skrives som:

$$pV = nRT \quad (3,1)$$

Hvor p er trykket, V er volumet, n er stoffmengden, T er temperaturen og R er den universelle gasskonstanten. Alternative muligheter er Van der Waals gasslov, som tar hensyn til molekylers volum og vekselvirkninger mellom dem. Disse ble ikke benyttet da trykkene som blir benyttet i reaktorer typisk er atmosfæriske eller nær-atmosfæriske. For eksempel vil ett mol metan ved 500°C ha volum 63,43 L ved ideell gass lov og 63,13 L ved Van der Waal gasslov. Ved 1200°C er tilsvarende volum 120,9 L og 120,7 L. Den ideelle gasslov anses derfor som tilstrekkelig presis for å utføre beregninger i denne oppgaven.

Gjennomsnittlig volumstrøm igjennom reaktoren regnes ut ved å kombinere den ideell gass lov med reaksjonstiden, som er basert på metaninnstrømningen og hydrogen/metanblandingen som går ut av reaktoren.

$$\dot{V}_{inn} = \frac{n_{inn} \cdot R \cdot T_{inn}}{P_{inn} \cdot t} \quad (3,2)$$

$$\dot{V}_{ut} = \frac{n_{ut} \cdot R \cdot T_{ut}}{P_{ut} \cdot t} \quad (3,3)$$

Hvor \dot{V}_{inn} er volumstrøm inn i reaktor og \dot{V}_{ut} er volumstrøm ut av reaktor, og t er tiden.

$$\dot{V}_{gjennomsnitt} = \frac{\dot{V}_{ut} + \dot{V}_{inn}}{2} \quad (3,4)$$

Residenstid er tiden et gitt gassvolum oppholder seg i den aktive delen av en pyrolysereaktor.

Residenstid kan beregnes som:

$$\tau = \frac{V_{aktiv}}{\dot{V}_{gjennomsnitt}} \quad (3,5)$$

Hvor V_{aktiv} er det aktive volumet av en reaktor.

Det aktive reaktorvolumet blir estimert fra gjennomsnittlig volumstrømning og residenstid.

$$V_{aktiv} = \dot{V}_{gjennomsnitt} \cdot \tau \quad (3,6)$$

Dersom det aktive skal fylles med kuler eller et annet porøst medium, vil noe av volumet være fylt med kuler (Tabell 2). En ønsker at tomrommet i det aktive volumet skal være V_{aktiv} i Formel 3,6. Man bør derfor korrigere det aktive volumet ved å gange void-fraksjonen (ε) (Formel 2,11) til kulene/det porøse mediet, som gir det totale aktive volumet [24]:

$$V_{total,partikkelseng} \cdot \varepsilon = V_{tomrom} = V_{aktiv} \quad (3,7)$$

Dette volumet vil da være summen av volumet av kulene og volumet av tomrommet (som illustrert i Figur 6)

3.3. Beregning av reaksjonsprofil

Metan pyrolyse blir ansett som en første ordens reaksjon [36] og man kan dermed vise at Konsentrasjonen er gitt som [37]:

$$C_{metan} = C_o e^{-A \cdot t} \quad (3,8)$$

hvor C_{metan} er konsentrasjonen av metan etter å ha oppholdt seg tiden t i reaktoren, C_o er startkonsentrasjonen, og A er reaksjonsraten (s^{-1}).

Omtalte studier [14] [26] (kapittel 2.6) definerer metankonvertering som omdannet prosent av massestrøm ved innløp. I denne oppgaven vil derfor konverteringsgrad bli definert som:

$$r = \frac{C_{metan,innløp} - C_{metan,utløp}}{C_{metan,innløp}} \quad (3,9)$$

3.4. Simulering

En simulering av varmfordelingen i reaktoren ble gjort i samarbeid med NORCE. Det endelige reaktordesignet ble først modellert i CREO Parametric (v.7.0.1.0) og så simulert i COMSOL (v.6.1). Simuleringen bruker «Finite Element method» (FEM) for å simulere temperaturfordelingen.

Varmeoverføringen beskrives ved følgende ligning:

$$\rho C_p \left(\frac{\partial T}{\partial t} + u_{trans} \cdot \nabla T \right) + \nabla \cdot (q + q_r) = Q \quad (3,10)$$

Hvor ρ er tettheten (kg/m^3), C_p er spesifikk varmekapasitet ved konstant stress ($\text{J}/(\text{kg} \cdot \text{K})$), T er temperatur (K), q er varmefluks fra konduksjon (W/m^2), q_r er varmefluks fra stråling (W/m^2), Q er varme fra andre varmekilder (eksempelvis fra kjemiske reaksjoner) (W/m^3) og u_{trans} er hastighetsvektoren til gassen (m/s), satt til 0 ettersom det ikke tas hensyn til gassgjennomstrømning i simuleringen.

Varmeoverføring inne i materialet er gitt som:

$$q = -k \nabla T \quad (3,11)$$

$$q_r = 0 \quad (3,12)$$

Hvor k er termisk konduktivitet og T er temperatur i materialet

For varmeoverføring på grenseflatene brukes:

$$q = h (T - T_{ext}) \quad (3,13)$$

$$q_r = e \cdot \sigma (T^4 - T_{ext}^4) \quad (3,14)$$

Hvor e er emissivitet, h er varmeovergangstall, σ er Stefan Boltzman's konstant, T er temperatur på overflaten og T_{ext} er temperatur utenfor reaktor.

For områdene som er definert som isolasjon er det ingen varmeoverføring som gir:

$$q = q_r = 0 \quad (3,15)$$

3.4.1. Betingelser i simuleringen

Basert på Figur 13 ble det utført simulering av temperaturfordeling i reaktoren. Tre ulike temperaturer for det aktive området ble testet: 930°C, 1200°C og 1400°C.

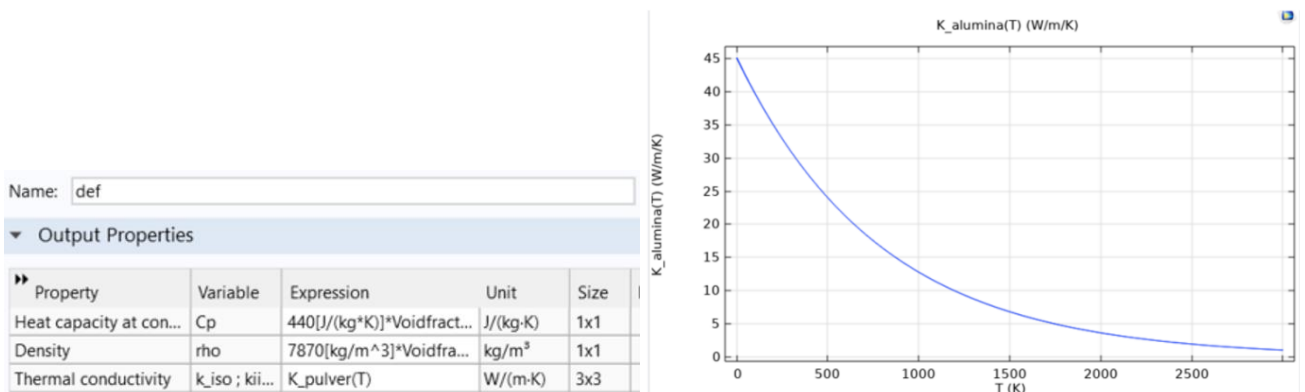
Simuleringen måler varmefordelingen i reaktoren ved å varme opp luften, partikkelsengen og reaktorrøret fra $T = 20^\circ\text{C}$. Varmen blir påført ved å sette grensebetingelser på den utvendige flaten av kvartsglasset i det aktive området som tilsier at konduksjonsvarme og strålevarme tilsvarende den gitte temperaturen påvirker kvartsglasset. Dette gjøres ved å sette T_{ext} i det aktive området som ovnen skal dekke i reaktoren til 930°C, 1200°C eller 1400°C, ettersom hvilken temperatur som testet. I de inaktive områdene av reaktoren settes T_{ext} til 25°C for alle simuleringene.

Tre materialer blir brukt i simuleringen. Kvarts for reaktorrøret og partikkelfelle, silikaglass for risten, og pulver for partikkelseng. Egenskaper for de respektive materialene vises i Figur 10 og Figur 11. Emissivitet (e) settes til 0,5. Varmeoverføringstallet (h) blir satt til $h = 7 \text{ W/m}^2 \text{ K}$.

Name: quartz					Name: silica glass(filter)				
Output Properties					Output Properties				
Property	Variable	Expression	Unit	Size	Property	Variable	Expression	Unit	Size
Relative permeability	mur_iso ;...	1	1	3x3	Relative permeability	mur_iso ;...	1	1	3x3
Electrical conductivity	sigma_is...	1e-14[S/m]	S/m	3x3	Electrical conductivity	sigma_is...	1e-14[S/m]	S/m	3x3
Relative permittivity	epsilon_r...	4.2	1	3x3	Coefficient of therma...	alpha_is...	0.55e-6[1/K]	1/K	3x3
Density	rho	2210[kg/m^3]	kg/m^3	1x1	Heat capacity at con...	Cp	703[J/(kg*K)]	J/(kg-K)	1x1
Thermal conductivity	k_iso ; kii...	1.4[W/(m*K)]	W/(m-K)	3x3	Relative permittivity	epsilon_r...	3.75	1	3x3
Heat capacity at con...	Cp	730[J/(kg*K)]	J/(kg-K)	1x1	Density	rho	2203[kg/m^3]	kg/m^3	1x1
					Thermal conductivity	k_iso ; kii...	1.38[W/(m*K)]	W/(m-K)	3x3

Figur 10 - Materialegenskaper Kvarts (høyre) og silikaglass (venstre)

For partikkelsen blir konduktiviteten bestemt som en funksjon av temperatur k_T . Verdiene for konduktivitet ved spesifikke temperaturer er vist i Figur 11.



Figur 11 - Materialegenskaper pulver (høyre) og konduktivetsgraf (venstre)

For partikkelsen blir partikkeldiameteren satt til 3 mm, emissiviteten til partiklene $\epsilon = 0,5$ og void fraksjonen (Formel 3,7) til 0,44.

4. Resultat

Forskningsreaktoren som i denne oppgaven skal designes har en rekke krav som må tas hensyn til. Det er viktig at reaktoren kan produsere karbon på en rimelig hastighet slik at det skal være mulig å produsere nok karbon for videre testing. Ideelt sett skal reaktoren være fleksibel nok til at det skal være mulig å variere temperatur, katalysatorstype og partikkelseng for å svare på ulike forskningsspørsmål. I løpet av prosjektperioden, har man kommet frem til følgende krav for en slik reaktor (Tabell 8).

Tabell 8 - Reaktor krav

Spesifikasjon	Mål
Produksjon av karbon	Produsere 7 g/time
Operasjonstemperatur	Reaktoren skal kunne operere på temperaturer mellom 500°C og 1450°C
Operasjonstrykk	Reaktoren skal operere ved atmosfærisk trykk
Reaktortype	Den skal kunne benyttes både til termisk og katalytisk pyrolyse (ref kapittel 2.2)
Reaktorform	- Reaktoren skal være en tilnærmet sylinder - Den må kunne åpnes for å hente ut karbon

Disse kravene ble satt i samband med veileder og ELKEM. Målet er at reaktoren skal kunne brukes til forskning på metanpyrolyse, og samtidig gi karbon til videre testing hos ELKEM. Karbonmengden dekker det man trenger for å gjøre strukturanalyse (XRD, mikroskopi) og kjemisk analyse (grunnstoffanalyse, metallforekomst) av karbonet. Det vil også være nok karbon til å kunne teste i en småskala reduksjonsforsøk (produksjon av stål). Det er tatt utgangspunkt i at kun ren metan skal brukes i forsøkene.

I resultatdelen vil litteraturstudiet i kapittel 2,6 blir brukt til å vurdere ulike parametere for reaktoren og hvordan den skal designes. Det vil bli gjort modellering og beregninger for å vurdere om designet er tilstrekkelig til å nå deler av spesifikasjonene gitt i Tabell 8.

4.1. Design av reaktor

4.1.1. Residenstid og konvertering av metan for katalytisk og termisk pyrolyse

Studier med katalytisk pyrolyse har stort spenn i konverteringsrater og residenstid, og reaksjonen er i stor grad avhengig av katalysatorvalg (Tabell 4). Studier som bruker karbonkatalysatorer oppnår en gjennomsnittlig konvertering av 50% av metangassen over tre timer, med en residenstid på 18,6 s [34]. Residenstid er regnet ut ved å bruke standardbetingelser (1 bar, 25°C), og vil i praksis være ca. 4-5 s når en tar hensyn til betingelser som reell temperatur, trykk og porositet [34]. For nikkaluminiumkatalysatorer er konvertering på omtrent 50 % eller høyere. Residenstid for disse reaktorene blir ikke beskrevet i litteraturen, men det ble approksimert residenstid for et av forsøkene omtalt i Tabell 4. Residenstid ble approksimeres ved å anta et omtrentlig volum på det aktive området, dets dimensjoner og pakkefaktorer. Ved å estimere disse ble residenstiden omtrent 1,6 s [26].

Tabell 5 viser at studiene som bruker direkte termisk pyrolyse oppnår over 70 % konvertering av metan når residenstid er over 0,5 s.

Basert på eksperimentelle data, anslås det at en residenstid som tar hensyn til void-fraksjon, temperatur og trykk på 5 s vil være tilstrekkelig uavhengig av om det blir utført termisk eller katalytisk pyrolyse.

4.1.2. Reaktortemperatur for katalytisk og termisk pyrolyse

Som beskrevet i kapittel 2.2.3 er de vanligste katalysatorene for pyrolyse: nikkal, aktivt karbon, jern og kobolt.

Den optimale temperaturen for høyest konvertering av metan i studiet som brukte karbon katalysatorer ble funnet til å være 930°C [25]. Likeledes for nikkal, ble temperaturen funnet til å være ca 550°C [11]. Jern og kobolt ble ikke undersøkt i denne oppgaven, da jern gir lavt utbytte ved lave temperaturer i forhold til nikkal [12]. Samtidig degenererer det raskere enn karbon ved høye temperaturer [12]. Kobolt blir lite brukt, da det er dyrere, giftig og mindre aktivt enn nikkal [12].

Kapittel 2.6 viser at studiet som brukte termisk pyrolyse med inerte keramiske kuler oppnådde omtrent 100% konvertering av metangassen ved temperaturer over 1150°C. Studiene som bruke

direkte termisk pyrolyse (tomt rør) behøvde rundt 1400°C for å oppnå konvertering av over 98% av metan.

For reaktoren i denne oppgaven vil en temperatur på maksimum 1400°C dekke både termisk og katalytisk pyrolyse.

4.1.3. Reaktortype

For å bestemme utformingen av reaktoren er det først viktig å bestemme nøyaktig hvilken type reaktor som er tenkt. Det ble tidlig bestemt at reaktoren skulle baseres på et tomt rør som kunne bli fylt med partikler for å danne en partikkelseng. Plasma-reaktorer ble ansett som for komplisert. Flytende-metall reaktor kunne blitt brukt, og dette vil bli beskrevet i videre arbeid.

Som forklart i kapittel 2.4 så kan reaktorer som bruker volum fylt med partikler deles inn i to kategorier: fluidisert sjikt og fast seng reaktor. For å motvirke karbonoppsamling som kan oppstå ved innløpet til reaktoren [38] ble det bestemt at reaktoren skal ha en vertikal strømning som starter ved toppen av reaktoren. Ettersom gasstrømmen da vil bevege seg i samme retning som gravitasjonskreftene vil reaktoren ikke ha et fluidisert sjikt. Alternativt kan reaktoren også bli plassert horisontalt. En fast seng reaktor har et betydelig enklere oppsett og operasjon enn fluidisert sjikt, da man i fluidisert sjikt har strengere krav til volumstrøm (2.4.2). En fast seng reaktor vil gi de samme mulighetene til å oppnå kravene i Tabell 8. Hovedårsaken til å bruke fluidisert seng reaktor er å oppnå kontinuerlig drift med kontinuerlig uttak av karbon og katalysatorer. Dette vil ikke være mulig for fast seng, men er heller ikke nødvendig for å oppnå kravene i Tabell 8.

4.2. Materialvalg

Kvarts ble valgt som materiale for reaktortuben ettersom kvarts har egnete egenskaper for bruk i denne reaktoren. Kvarts kan motstå temperaturer opp til 1700°C, som er innenfor kravet til reaktoren og er også et inert materiale som ikke vil reagere med metangassen. Kvartstuber er lett tilgjengelige og kan relativt lett formes for å oppnå ønsket reaktordesign.

Kvarts har fordelen av å være gjennomsiktig slik at det vil lettere være mulig å se karbondeponering på veggene og om rensing av reaktorøret imellom forsøk er tilstrekkelig.

Andre aktuelle materialer kan være: Kanthal, Inconel og grafitt, som beskrevet i kapittel 2,5. Kanthal har en operasjonstemperatur på 1300°C, Inconel omtrent 1400°C og kunne derfor blitt bruk i reaktoren. Dette vil bli diskutert i videre arbeid.

4.3. Design av pyrolysereaktor

Fra kapittel 1.1, kan materialvalg, konverteringsgrad, trykk, temperatur og residenstid oppsummeres i Tabell 9.

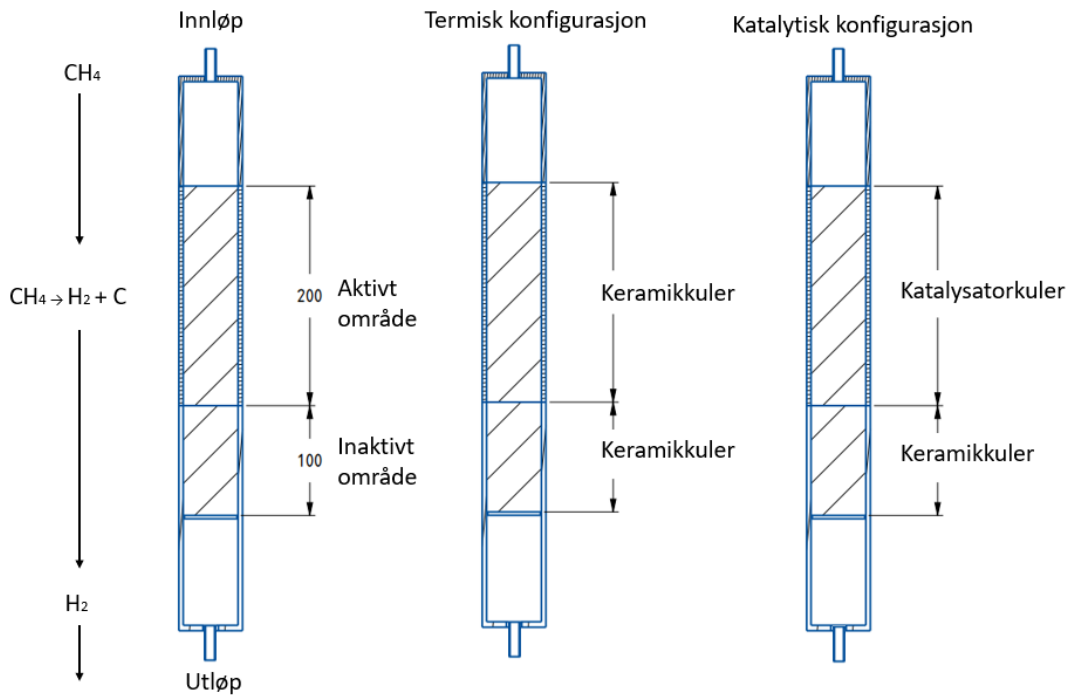
Tabell 9 - Designparametere for reaktoren i dette studiet

Trykk [atm]	1
Maksimal temperatur [°C]	1400
Operativ temperatur ved katalytisk pyrolyse [°C]	930
Operativ temperatur ved termisk pyrolyse [°C]	1200
Residenstid [s]	5
Estimert metan konvertering [%]	50
Total reaksjonstid [min]	180

4.4. Design av partikkelseng for katalytisk og termisk pyrolyse

Metangassen er tenkt å komme inn reaktor ved romtemperatur. For katalytisk pyrolyse vil gassen først treffe et inaktivt område med keramiske kuler, for å nå temperaturer i området 500 – 930°C avhengig av katalysator-type. Keramiske kuler kontra tom sylinder brukes for å bedre varmeoverføringen, fordi overflatekontakten da økes. Dette vil bedre både varmeoverføring via konveksjon og varmestråling. Det inaktive området bør ligge rundt 100 - 200 millimeter (mm) basert på tidligere studier (Tabell 7). Deretter når metangassen det aktive området, som har lengder mellom 200 og 600 mm (Tabell 7). Lengden på avkjølings-området varierer stort i litteraturen, mellom 90 mm og 250 mm (Tabell 7). Hovedpoenget ved å kjøle gassen, er å beskytte nedstrøms-komponenter som pakninger, massestrømningsmåler eller gasskromatograf. Lengde kan derfor tilpasses til å nå disse temperaturene, men dette bør bestemmes eksperimentelt.

For termisk pyrolyse skjer reaksjonen som følge av oppvarming (kapittel 2.2.1). Det er derfor tilstrekkelig med en seng med for eksempel keramiske kuler som i) varmer opp gassen til ønsket temperatur og ii) gir nok residenstid på korrekt reaksjonstemperatur (f. eks 1400°C).



Figur 12 - Partikkelseng konfigurasjon

4.5. Beregning av strømningsrate og aktivt reaktorvolum

Fra kravet om 7 g eller 0,6 mol karbon per time (Molar masse til C er 12 g/mol), så tilsvarer dette 9,6 g (molar masse til metan er 16 g/mol) eller 0,6 mol omgjort metangass per time (Reaksjonsligning 2,4). For å oppnå kravet på 7 g karbon per time bestemmes massestrømmen av metangass basert på en antatt konverteringsgrad (formel 3,9) på 50 % (Tabell 9) av metangass til karbon i reaktoren.

Strømningsraten inn (\dot{n}_{inn}) blir da:

$$\dot{n}_{inn} = \frac{0,6 \frac{\text{mol}}{\text{time}}}{0,5} = 1,2 \frac{\text{mol}}{\text{time}} CH_4 \quad (4,1)$$

Dette tilsvarer en massestrømningsrate på 19,2 gram CH_4 per time. Strømningsraten skal ha en residenstid på 5 s (Tabell 9).

Gjennomsnittlig volumstrøm igjennom reaktoren regnes ut med ideell gass lov, som er basert på metaninnstrømmingen og hydrogen/metanblandingen som går ut av reaktoren.

$$\dot{V}_{inn} = \frac{1,2 \text{ mol} \cdot 0,082 \frac{\text{L atm}}{\text{K mol}} \cdot 298\text{K}}{1 \text{ atm} \cdot 60 \text{ min}} = 0,49 \text{ L/min} \quad (4,2)$$

$$\dot{V}_{ut} = \frac{1,8 \cdot 0,082 \frac{L \cdot atm}{K \cdot mol} \cdot 1193 K}{1 atm \cdot 60 min} = 2,93 L/min \quad (4,3)$$

$$\dot{V}_{gjennomsnitt} = \frac{0,46 \frac{L}{min} + 2,93 \frac{L}{min}}{2} = 1,71 L/min = 1710 cm^3/60s = 28,52 cm^3/s \quad (4,4)$$

Ved å sette residenstid til 5 sekund vil det være mulig å finne det aktive volumet som gassen må gjennom (Formel 3,6).

$$V_{tomrom} = V_{aktiv} = 28,52 \frac{cm^3}{s} \cdot 5 s = 142,6 cm^3 \quad (4,5)$$

Det aktive reaktorvolumet regnes til å være 142,6 cm³.

Ettersom det skal ligge gro-medium i form av karbonpartikler i det aktive reaktorvolumet må det totale volumet justeres for volumfraksjonen til kulene. Det anslås at void fraksjon til kuler er 0,4 (Tabell 2) Dette gjør at det totale aktive arealet blir 356,6 cm³ (Formel 4,7).

$$\varepsilon = \frac{V_{tomrom}}{V_{total,partikkelseng}} \rightarrow V_{total,partikkelseng} = \frac{V_{tomrom}}{\varepsilon} \quad (4,6)$$

$$V_{total,partikkelseng} = \frac{142,6 cm^3}{0,4} = 356,6 cm^3 \quad (4,7)$$

4.5.1. Utforming av reaktor

Utformingen av reaktoren er avgjørende for at reaktoren skal operere riktig. Det er viktig at gassen i reaktoren bli riktig distribuert for å forhindre tilbakestrømming av hydrogen og metan, samt ansamling av gass i reaktoren. I tillegg til dette burde varmen i reaktoren være så uniform som mulig for å forhindre at noen deler av reaktoren er mindre reaktive enn andre.

Reaktoren skal være sylindrisk og dimensjonene til reaktoren baseres på tommelfingerregler og det utregnede volumet for reaktoren [36]. Fra Tabell 7 kan det bli sett at typiske sylindformede reaktorer har indre diametere mellom 8 og 50 mm, og høyder som er ca 16 - 31 × diameter. Etablert praksis for partikkelseng-reaktorer er at høyden skal være minst 3 × diameter [17]. Kravet til reaktoren blir basert på dette. For å oppnå minstekravet for det aktive reaktorvolum på 356,6 cm³, får vi:

$$V_{total,partikkelseng} = \frac{\pi \cdot d^2}{4} \cdot h, \text{ og } h = 3d \quad (4,8)$$

$$d_{max} = \sqrt[3]{\frac{V_{total,partikkelseng} \cdot 4}{3 \cdot \pi}} \rightarrow d_{max} = 5,329 \text{ cm} \quad (4,9)$$

Dette betyr også at lengden på det aktive området må minst være:

$$h_{min} = 3 \cdot d_{max} = 15,98 \text{ cm} \quad (4,10)$$

Basert på disse beregningene og tidligere reaktordesign settes diameteren i reaktoren til 5 cm og høyden til 20 cm. Det aktive volumet blir da:

$$V_{total,partikkelseng} = \frac{\pi \cdot 5^2}{4} \cdot 20 = 356,7 \text{ cm}^3 \quad (4,11)$$

Det totale volumet til det aktive området er da over minstekravet på 356,7 cm³ (sylindrisk reaktor). Det aktive volumet overdimensjoneres ettersom void fraksjonen kan variere basert på hvordan partikkelsen er pakket.

4.5.2. Utforming av ikke-aktivt område i reaktor

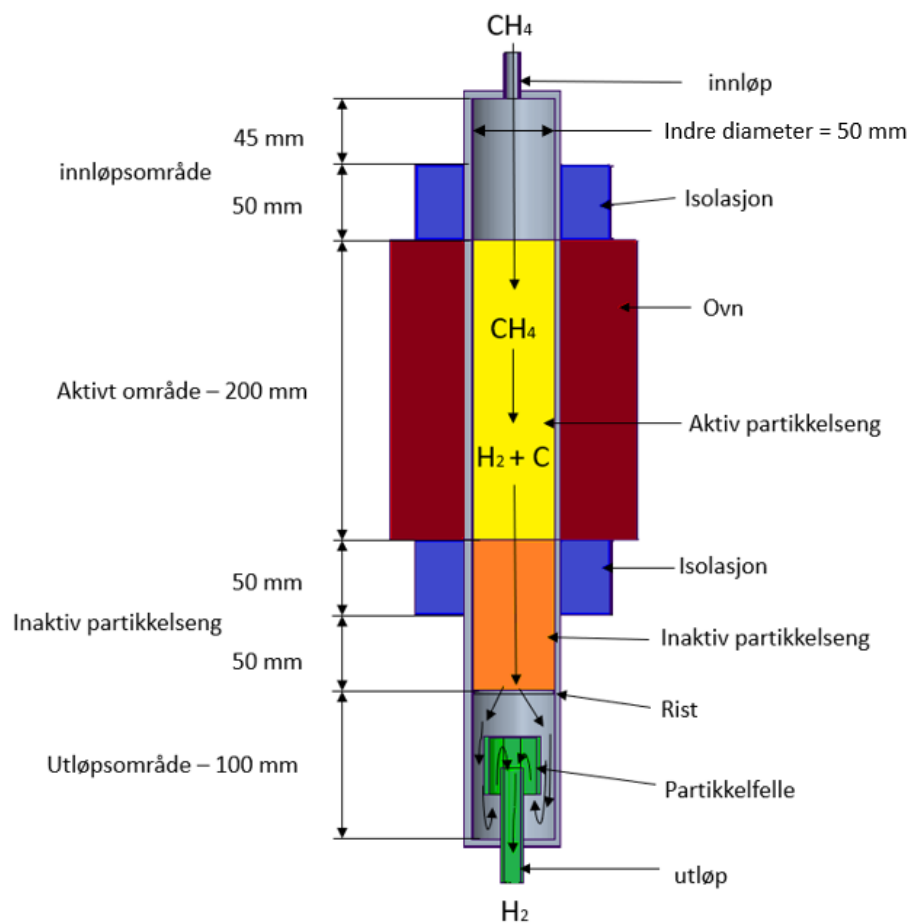
Når det aktive reaktorvolumet er bestemt kan det totale reaktorvolumet bestemmes. Det er to kriterier til resten av reaktorvolumet som er viktig for at reaktoren skal fungere som ønsket. Gassen bør distribueres riktig ved innløpet av reaktoren, og nå tilstrekkelig temperatur ved starten av det aktive området (Tabell 9) [36]. Ved utløpet blir det ofte brukt en rist for å holde katalysatorpartikler på plass [36]. Det er også viktig at temperaturen ved utløp er lave nok til at metangassen ikke reagerer (under 550°C, Formel 2,6) og danner oppsamlinger av karbon som kan tette innløpet.

Lengde på utløp og innløp må tilpasses til at riktig temperatur på gassen oppnås i reaktoren. For eksempel vil en reaktor som nådde en maksimal temperatur på 1170°C brukte en lengde på 100 mm for innløp og utløp, ved diameter 50 mm og store deler av reaktorvolum fylt med kermaiske kuler. Mens en tom reaktor med diameter 8 mm som nådde maksimaltemperatur på 1600°C brukte 250mm for utløp og 90 mm for innløp [14] [24].

For denne reaktoren settes innløpssonen til 95 mm, da dette anses som tilstrekkelig for å nå 1600°C, og følgelig også lavere temperaturer for å kunne utføre katalytisk pyrolyse. Utløpssonen settes til å være 200 mm langt, da dette er et kompromiss mellom to ulike reaktorer med diameter mellom 8 og 50 mm.

4.6. Endelig reaktordesign

Basert på utregninger og litteraturstudium kom man frem til et endelig design gitt i Figur 13.

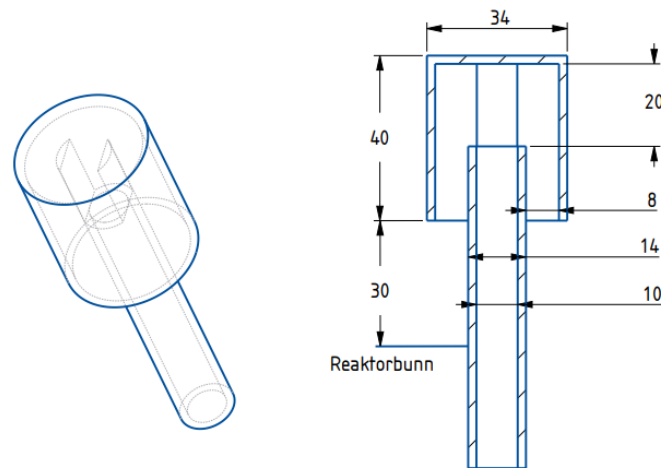


Figur 13 - Tenkt reaktordesign

Figur 13 viser strømmingen av metan fra innløpet til innløpsområdet og videre til den aktive partikkelsengen (markert i gul) hvor gassen blir omdannet til hydrogen (g) og karbon (s), for så å gå igjennom den inaktive partikkelsengen (markert i oransje), risten, partikkelfellen (markert i grønn) og så ut utløpet. Det aktive området er dekket av en ovn (markert i rødt) og isolasjonen mellom ovnene og luften er markert i blått.

4.6.1. Partikkelfelle

Ettersom tidligere studier har hatt problem med oppsamling av karbon ble det foreslått at reaktoren skulle inkludere en partikkelfelle for å forhindre blokkering av utløpet og sørge for at mest mulig karbon ligge igjen inne i reaktoren og ikke gå ut utløpet sammen med gassen. Et endelig design av en slik partikkelfelle burde vurderes i videre studier. For denne oppgaven ble det tenkt et foreløpig design for en slik partikkelfelle tenkt ut (Figur 14).



Figur 14 – Partikkelfelle

4.7. Simulering av temperatordistribusjon i reaktoren

Forvarming av det aktive volumet

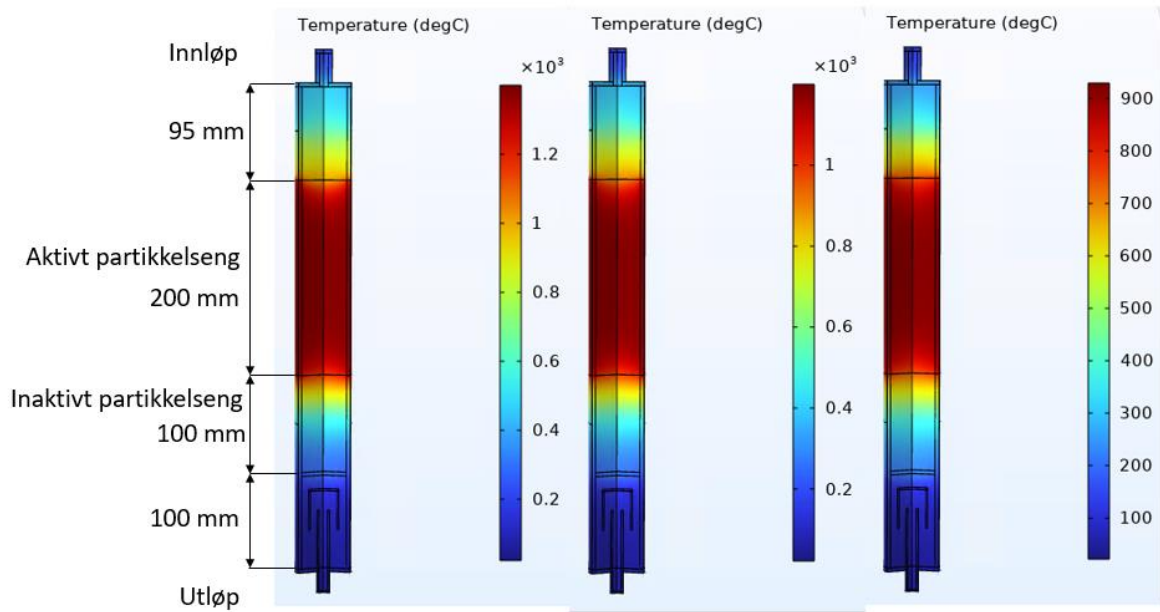
Simuleringene viser at alle forsøkene når sine operasjonelle temperaturer i midten av reaktoren innen 30 minutter.

Midten av reaktoren når 930°C etter 26,6 minutter i simulering med ovnen satt til 930°C.

Simuleringen hvor ovnen er satt til 1400°C når en indre temperatur på 1400°C etter 20 minutter.

Maksimal temperatur ved innløp og utløp

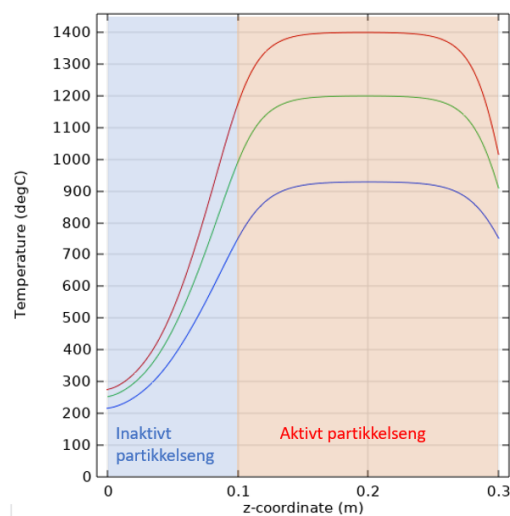
Figur 15 illustrerer temperatfordelingen i reaktoren. For alle tre simuleringene avtar varmen relativt raskt i områdene utenfor det oppvarmede (aktive) området. Det blir vist at varmen avtar raskere i den inaktive partikkelsengen enn i området ved innløpet. Maksimal temperatur ved innløpet ble funnet til å være over 400°C og maksimal temperatur ved utløpet er under 40°C i simuleringen med operasjonstemperatur på 1400°C.



Figur 15 – Temperaturfordeling i reaktor

Temperaturprofil i partikkelsengen

Figur 16 viser temperaturen i midten av partikkelsengen hvor $z = 0$ er bunnen av det inaktive området ved risten og $z = 300$ mm er toppen av den aktive partikkelsengen. Resultatet viser at ved starten og slutten av det aktive området er det en vesentlig del av reaktoren som ikke holder tenkt temperatur. Simuleringen ved 1400°C har den største gradienten før den temperaturen i midten når 1400°C og det er omtrent 10 cm av det aktive området som i dette tilfelle holder 1400°C i midten av reaktoren.



Figur 16 - Temperaturprofil i partikkelsengen

I det inaktive området av partikkelsen går temperaturen raskt ned. I simuleringene som varmer opp til 930°C og 1200°C holder temperaturen seg under 1000°C i det inaktive området, mens simuleringen som varmer opp til 1400°C har en liten del av den inaktive partikkelsen som holder seg over 1000°C grader. I alle simuleringene holder temperaturen ved risten (enden av det inaktive området) seg under 300°C.

5. Diskusjon

Målet for oppgaven var å designe en metanpyrolysereaktor for forskningsformål ved Høgskulen på Vestlandet. Reaktoren skal kunne oppfylle kravet om å produsere 7 g karbon per time. Det ble først bestemt at reaktoren skal kunne brukes til termisk og katalytisk metanpyrolyse. En fast seng type reaktor ble valgt som enkleste og mest fleksible alternativ. Basert på resultater fra tidligere studier ble det estimert en metankonverteringsgrad for reaktoren på 50% ved temperatur på 930°C og residensid på 5 sekunder. Basert på disse verdiene ble det nødvendige aktive reaktorvolumet utregnet. Resterende deler av reaktordesign ble basert på tidligere studier og simulert for temperaturdistribusjon i COMSOL.

5.1. Reaktor design

5.1.1. Residenstid, metankonvertering og temperatur

Residenstid, temperatur og konverteringsgrad ble valgt fra resultater fra tidligere studier. Det er mange faktorer som kan påvirke resultatene som en kan forvente å få fra en pyrolysereaktor. Dette inkluderer: temperatur, trykk, katalysatormateriale, pakketetthet av katalysatorpartikler, materialvalg for reaktorkomponenter, samt forbehandlingsprosess av reaktor og katalysatorpartikler. I tillegg er det også en begrenset mengde studier hvor nøyaktig oppsett av reaktoren blir forklart. Dette gjorde at resultater fra studier som ikke har identisk oppsett og betingelser til det som er tenkt i denne oppgaven ble brukt. Dette betyr at det vil være noe diskrepans mellom optimal residensid, temperatur og forventet metankonvertering fra resultatet i studiene og reaktordesignet i denne oppgaven. Likevel kan det sees at samtlige studier oppnår minst 50% metankonvertering ved betingelsene satt for reaktoren i denne oppgaven (residenstid >5, temperatur > 930 °C for aktivert karbon), (residenstid >0,5, temperatur > 1200 °C for aktivert karbon) (Tabell 6, Tabell 5, Tabell 3).

5.1.2. Aktivt område i reaktor

Lengden på det aktive området av reaktoren ble bestemt til å være 200 mm ettersom denne lengden kan gi et aktivt reaktorvolum som er stort nok til å gi gunstig residenstid ved en massestrøm som er høy nok til å oppnå kravet om 7 g per time. Det er tenkt at både for termisk og katalytisk drift skal det aktive området fylles med partikler. Denne lengden er ganske konservativ og gjelder som et minste krav for å oppnå riktig produksjonsmengde. Typisk lengde for aktivt område i reaktorer er 250-600 mm for termiske reaktorer og 124-227 mm for katalytiske reaktorer (Tabell 7). Figur 12 viser at det aktive området i katalytiske reaktorer vil gjelde for det området som er fylt med katalysatorpartikler og at dette området kan være mindre enn det oppvarmede området i reaktoren (som vist i Tabell 7). Lengden på det aktive området kan dermed justeres ved å fylle partikkelsengen til en ønsket høyde. Økning av det oppvarmede området i reaktoren vil gi muligheten til å gjennomføre flere tester med ulik høyde på partikkelsengen. Dette gjøres blant annet i en studie av A.M. Dunker et.al [25], hvor det oppvarmede området av reaktoren er 610 mm, mens partikkelsengen varierer mellom 124 og 227 mm.

Det aktive området den tenkte reaktoren ble regnet utfra en void fraksjon på 0,4 i denne oppgaven. Siden void fraksjonen kan variere stort ved forskjellige partikkelgeometrier, men også utfra hvordan partikkelsengen har blitt pakket. Det aktive området ble derfor overdimensjonert. Som beskrevet, ble den ideelle gasslov brukt for å regne ut volumstrømmer (kapittel 3.2). Da denne ikke tar hensyn til vekselvirkninger mellom gasser eller gassmolekylenes individuelle volum, overdimensjonerer den volumstrømmen. Det betyr at det følgende aktive området blir overdimensjonert, noe som er en fordel for å oppnå høy konverteringsgrad.

5.1.3. Lenge av inaktivt område i reaktor

Lengden på områdene i reaktoren som ikke er oppvarmet ble estimert basert på tidligere reaktordesign, men ettersom tidligere reaktordesign i stor grad varierer i forhold til reaktortemperatur, material på reaktorrør, partikkelseng, lengde på oppvarmet område og massestrømning av gass, vil ikke dette estimatet være spesielt nøyaktig for å finne den ideelle lengden. Simuleringene gjort i kapittel 4.7 viser temperaturen som ble nådd i disse områdene. Det ble først tenkt at temperaturen kom til å bli så høy at vannkjølte flens måtte brukes ved innløp og utløp. Resultatet viste derimot at ved den maksimale temperaturen på 1400°C, holdt utløpet seg under 40°C og behøvde ikke vannkjøling. Innløpet derimot nådde temperaturer over 400°C som er

langt over den ønskede temperaturen. Årsaken til dette tenkes å være at partikkelsen skjermer utløpet for strålingsvarme og fungerer som en effektiv temperaturbuffer for utløpet, ettersom keramikkulene er det eneste forskjellen mellom innløpssonen og utløpssonen. En mulig løsning for å senke temperaturen ved innløpet kan være å sørge for at innløpet også har beskyttelse mot strålingsvarme. En slik plugg eller fylling av innløpsområdet med inaktive keramikkuler vil kunne hjelpe med å skjerme innløpet for høy temperatur. Keramikkuler har blitt brukt i tidligere reaktordesign for å kjøle og forvarme gassen [24].

5.1.4. Partikkelseng

Reaktoren ble dimensjonert for å buke partikler med en minimumsdiameter på 3 mm. Denne størrelsen ble valgt for å minske sjansen for tetting av reaktoren. Partikkelsen holdes på plass av en rist med hull på 1 mm. Dette betyr at partikler som har en diameter mindre enn 1 mm ikke kan bukes i partikkelsen. Tidligere forskning har oppnådd gode resultater ved bruk av katalysatorer som har diameter i nanometerstørrelse som karbon BP2000 [25]. For å bruke partikler som denne i partikkelsen må veldig fine filter benyttes for å holde partikkelsen. Filtre lagd av kvartsull blir ofte brukt til dette formålet [25]. Ulempen ved å bruke filtre ved utløpet av reaktoren er at filteret fort kan tettes hvis store mengder karbon samles ved bunnen av reaktoren.

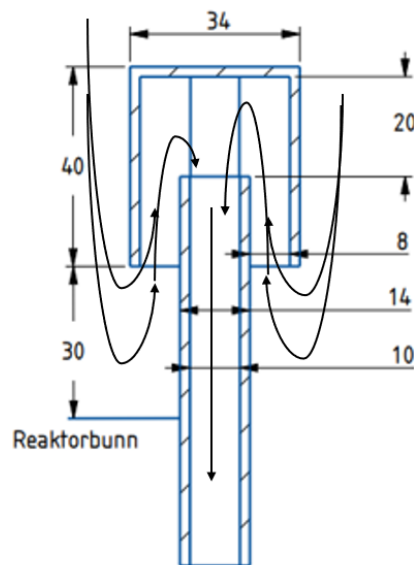
5.1.5. Materialvalg

Det er flere typer materialer som oppfyller temperaturkravet for reaktorøret, inkludert Kvarts, Kanthal og Inconel.

Det ble bestemt at reaktorøret skal lages av kvartsglass, ettersom kvarts har det høyeste smeltepunktet av materialene som ble vurdert. Kvartsglass har også fordelen av å være gjennomsiktig, som fra et forsknings og undervisningsperspektiv kan være fordelaktig for å lettere dokumentere hva som skjer i reaktoren, som hvilke områder karbonoppsamling forekommer. Kvartsglass er et av de mest brukte materialene for metanpyrolysereaktorer, særlig ved lavere temperaturer (Tabell 4). Tidligere studier på pyrolyse ved høye temperaturer (1600-1700 °C) bruker andre materialer som grafitt og aluminiumoksid [14] [34]. Det kan tenkes at disse vil være mer gunstig ved høye temperaturer enn kvarts.

5.1.6. Partikkelfelle

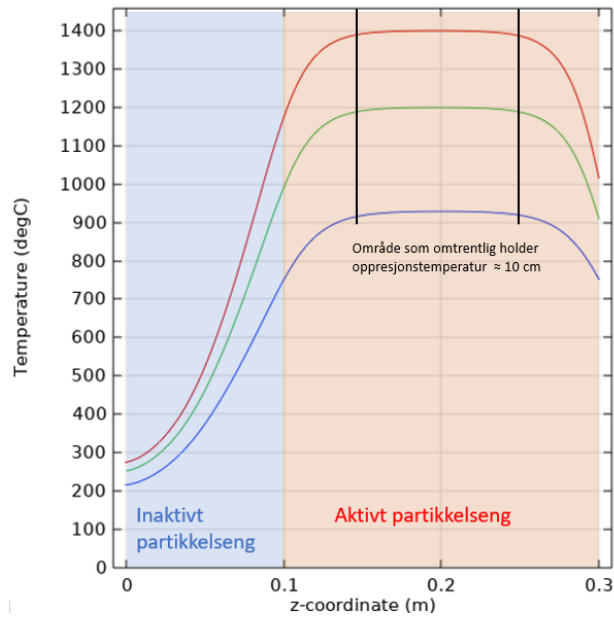
Designet inkluderer en partikkelfelle som har hensikt av å forhindre at karbon forsvinner ut utløpet. Partikkelsengen ble dimensjonert slik at passasjen gassen må igjennom for å komme til utløpet ikke skulle ha trange klareringer hvor karbonet potensielt kan samle seg og tette reaktoren. Om designet fungerer i praksis er ikke testet eller beregnet, så effekten av dette designet er uklart. Slik designet er nå, må karbonpartikler følge gastrømmen 1,8 cm oppover fra kanten av partikkelsengen for å komme til utløpet (Figur 17).



Figur 17 - Strømningsmønster partikkelfelle

5.1.7. Resultater fra simulering

Temperaturprofilen i simuleringen (Figur 18) viser at vesentlige deler av det aktive området ikke oppnår tenkt operasjonstemperatur. Ved alle tre forsøkene er det kun omtrent 10 cm av reaktoren som holder den tenkte temperaturen. Det er viktig å understreke at denne temperaturen ble målt i midten av reaktoren, hvor det vil ta lengre avstand å oppnå riktig temperatur sammenlignet med områder som er nærmere reaktorveggene. Likevel betyr dette at bedre forvarming av gassen før den når den aktive partikkelsengen burde vurderes. Tidligere studier løser dette ved bruk av reaktorovner som har ulike temperatursoner [35].



Figur 18 - Temperaturprofil området som holder temperatur

Det kan også sees at temperaturen holdes høyere ved den inaktive partikkelsen ($z = 0,1\text{m}$, Figur 18) enn ved innløpsområdet i reaktoren ($z=0,3$, Figur 18). Det virker som de inaktive keramikkulene i den inaktive partikkelsen isolerer og bidrar til høyere temperatur i den aktive partikkelsen. Det tenkes at en inaktiv partikkelsen ved innløpsområdet i reaktoren vil være gunstig for å øke temperaturen i det aktive området.

5.2. Begrensninger og antagelser

5.2.1. Trykk i reaktor

Til tross for at økt trykk kan øke reaksjonsraten i reaktoren ble likevel atmosfærisk trykk brukt i reaktoren. Denne begrensningen ble gjort fordi tidligere forskning viser at majoriteten av eksisterende reaktorer bruker lave trykk rundt 1 bar (Tabell 4, Tabell 3, Tabell 5).

Chen et. al undersøkte reaksjonsrate (k (s^{-1})) for metanpyrolyse ved forskjellige trykk. For temperatur på 995 K ble reaksjonsraten $A = 0,74 \cdot 10^{-8}$ (s^{-1}) ved 51 Torr (0,068 bar) og $A = 2,82 \cdot 10^{-8}$ (s^{-1}) ved 741 Torr (0,988 bar) [39].

Lavt trykk i reaktoren har flere fordeler. Reaktorer med høyt trykk trenger utstyr for å sette reaktorkammeret under trykk. Hydrogenet som blir produsert i reaksjonen er en svært flyktig gas, og økt trykk i reaktoren øker sjansen for at gasslekkasjer oppstår.

5.2.2. Metankonvertering

For utregningen av volumet av det aktive området i reaktoren ble det antatt at all metangass som blir konvertert blir til karbon (s). Som forklart i kapittel 2.2.1 vil i realiteten metanpyrolyse danne mange ulike hydrokarbongasser i nedbrytningsprosessen, det er derfor urealistisk at all metangassen vil bli omdannet til karbon. Likevel vil dette som regel utgjøre en veldig liten del av det omdannede karbonet.

5.2.3. Simulering

Simuleringen av reaktoren har en del begrensninger og antagelser som ble tatt. Det ble bestemt at simuleringen kun skulle omtale varmfordelingen i reaktoren uten gassgjennomstrømning. Ettersom det er en relativt liten masse med gass som strømmer igjennom reaktoren og denne gassen ikke har spesielt høy varmekapasitet, antas det at gassen som strømmer igjennom reaktoren ikke vil ha høy påvirkning på varmeprofilen i reaktoren. Likevel vil en simulering som inkluderer gassgjennomstrømning i reaktoren være mer realistisk og antageligvis senke temperaturen ved innløpet av reaktoren og øke temperaturen ved utløpet av reaktoren. Det hadde også vært en fordel å undersøke gasstemperaturen ved ulike områder i reaktoren.

6. Konklusjon

En litteraturstudie ble gjennomført og ble brukt som grunnlag for reaktortype, betingelser og forventet metankonvertering i reaktoren. Det ble bestemt at en vertikal fast seng reaktor med muligheten til å skifte mellom katalysator i form av katalysator (aktivt karbon) eller inaktive keramikkuler som partikkelseng. Basert på resultater fra tidligere studier ble dette ble det antatt at reaktoren vil kunne oppnå en metankonvertering på minst 50% ved bruk av karbonkatalysator, temperatur på 930°C og residenstid på 5 sekunder. Ved bruk av inerte keramikkuler antas det at reaktoren kan oppnå metankonvertering på minst 70% ved en temperatur på 1200°C og residenstid på over 0,5 sekunder. Det aktive reaktorvolumet ble deretter beregnet med hensyn på den lengste residenstid for at reaktoren skal kunne utføre både termisk og katalytisk reaksjon, som var 5 sekunder når reaktoren bruker karbonkatalysatorer i partikkelsengen. Det aktive området ble regnet til å være 356,6 cm³. Dimensjonene for det aktive området ble satt til 50 mm indre diameter og 200 mm lengde, slik at volumet på 392,7 cm³. Volumet ble overdimensjonert for å ta hensyn til ulike void fraksjoner.

Den totale reaktorlengden inkluderer et innløpsområde og utløpsområde som ligger respektivt over og under den aktive partikkelsengen. Disse områdene ble dimensjonert basert på reaktoroppsett fra tidligere studier og endte med 95 mm lengde for innløpsområdet og 200 mm lengde for utløpsområdet. Det ble bestemt at utløpsområdet skal inkludere en inaktiv partikkelseng tenkt for å kjøle ned gassen etter den har vært i den aktive partikkelsengen. Den inaktive partikkelsengen ble bestemt til å være 100 mm.

Simulering av temperaturfordelingen i reaktoren ble gjennomført. Simuleringene viste at det vil kreve 20-30 minutter med forvarming før temperaturen i reaktoren stabiliseres. Det ble også vist at kun omtrentlig 10 cm av det aktive område vil holde den tenkte operasjonstemperaturen. Dette hovedsakelig er et problem ved midten av reaktoren, nærmere reaktorveggene vil temperaturen holdes høyere. Likevel burde bedre forvarming før den aktive partikkelsengen vurderes.

Det ble funnet stor forskjell mellom temperaturen ved innløpet og utløpet i simuleringen. Det antas at innløpet holder høyere temperatur enn utløpet ettersom utløpssonen har en partikkelseng med keramikkuler. En inaktiv partikkelseng ved innløpet burde også vurderes for å redusere temperaturen ved innløpet og forvarme gassen.

7. Videre arbeid

En del arbeid gjenstår for at et endelig design kan bestemmes og konstruksjon av reaktoren kan begynne.

- Videre arbeid burde gå mer i detalj i systemet som trengs rundt reaktoren. Dette inkluderer valg av ovn/oppvarmingselement, trykk/temperatursensorer og systemer for gassblanding og distribusjon.
- Nøyaktige simuleringer av reaksjon, trykk og temperatur i reaktoren burde undersøkes. Simuleringen i denne oppgaven tar ikke hensyn til gastrømmen i reaktoren.
- Flytende-metall reaktor kunne blitt brukt, men ble ikke utforsket i denne oppgaven. En grundig sammenligning av fordeler og ulemper med flytende-metal reaktorer burde utforskes før endelig avgjørelse av reaktortype.
- Ettersom en rekke ulike materialer oppfyller kravet for reaktorrøret er det ikke helt sikkert hvilket av disse som egner seg best for reaktordesignet vist i denne oppgaven.
- Tidsbegrensninger på oppgaven gjorde at et det ikke ble rukket å beregne og simulere et funksjonerende partikkelfelle-design. Design av partikkelfelle burde testes og utbedres for å avgjøre om den forhindrer karbon fra å gå ut utløpet.
- Det er begrenset hvor nøyaktige svar en kan få med utregninger og simuleringer av en slik reaktor. For å finne nøyaktige svar på effektiviteten til reaktoren, samt forbedringspotensialer burde en reaktor bygges og testes.

Kildeliste

- [1] J. Somers, «Technologies to decarbonise the EU steel industry,» Publications Office of the European Union, Luxembourg, 2021.
- [2] P. Lutter, «Green Transformation needs clear orientation: Forecasting the steel demand in 2030,» *Newssupply*, 2021.
- [3] Y. Mohan, R. P.G. og T. A., «Iron ore and steel production trends and material flows in the world: Is this really sustainable?,» *Resources, Conservation and Recycling*, nr. 54, 2010.
- [4] H. M. og M. T.E., «Green, Turquoise, Blue, or Grey? Environmentally friendly Hydrogen Production in Transforming Energy Systems,» *Progress in Energy and Combustion Science*, nr. 90, 2022.
- [5] B. Abhinav, A. Mohsen og N. S. Homam, «Can methane pyrolysis based hydrogen production lead to the decarbonisation of iron and steel industry?,» *Energy Conversion and Management*, vol. X, nr. 10, 2021.
- [6] R. W. Schefer, «Flammability Limits of Hydrogen/air Mixtures,» Sandia National Laboratories, Livermore, 2007.
- [7] D. Turk og e. al., «The future of hydrogen,» International Energy Agency, 2019.
- [8] H2tools, «Basic Hydrogen Properties,» [Internett]. Available: <https://h2tools.org/hyarc/hydrogen-data/basic-hydrogen-properties>. [Funnet juni 2023].
- [9] International Energy Agency, «Global Hydrogen Review 2022,» 2022.
- [10] N. Sánchez-Bastardo, R. Schlögl og H. Ruland, «Methane Pyrolysis for Zero-Emission Hydrogen Production: A Potential Bridge Technology from Fossil Fuels to a Renewable and Sustainable Hydrogen Economy,» *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2021, pp. 11855-11881, 2021.
- [11] A. A. M. Lotfi, «Modeling and Experimental Study of Methane Catalytic Cracking as A Hydrogen Production Technology,» University of Waterloo, Waterloo, 2011.
- [12] S.-B. Nuria, S. Robert og R. Holger, «Methane Pyrolysis for Zero-Emission Hydrogen Production: A Potential Bridge Technology from Fossil Fuels to a Renewable and Sustainable Hydrogen Economy,» *Industrial & Engineering Chemistry Research*, nr. 60, 2021.
- [13] S. Timmerberg, M. Kaltschmitt og M. Finkbeiner, «Hydrogen and hydrogen-derived fuels through methane decomposition of natural gas – GHG emissions and costs,» *Energy Conversion and Management: X*, 2020.
- [14] M. Wullenkord, «Determination of Kinetic Parameters of the Thermal Dissociation of Methane,» RWTH Aachen University, Aachen, 2011.

- [15] R. S. Jackson, «Postfermentation treatments and related topics,» *Wine Science*, nr. 5, 2020.
- [16] S. D.P., B. J.A og G.-L. R., «H₂ production from methane pyrolysis over commercial carbon catalysts: Kinetic and deactivation study,» *international journal of hydrogen energy*, nr. 34, 2009.
- [17] G. Eigenberger, «Fixed-Bed Reactors,» VCH Publishers, Inc, 1992.
- [18] M. Pell, J. B. Dunson og T. M. Knowlton, «Gas-Solid Operations and Equipment,» i *Perrys Chemical Engineers Handbook*, McGraw-Hill, 2008, pp. 17-6.
- [19] B. J. A. og D. H. D., «High-temperature Brillouin scattering in fused quartz,» *Journal of Applied Pysics*, vol. 45, nr. 12, 1974.
- [20] E. Nordnes, «Softening and Melting Properties of Quartz,» Norwegian University of Science and Technology, Trondheim, 2019.
- [21] Tope, «Quartz tube white or transparant,» 2010. [Internett]. Available: <https://www.topeintl.com/en/quartz-tube.html>.
- [22] Kanthal, «Resistance heating wire and resistance wire,» [Internett]. Available: <https://www.kanthal.com/en/products/material-datasheets/wire/resistance-heating-wire-and-resistance-wire/kanthal-d/>.
- [23] NeoNickel, «Inconel Alloys,» [Internett]. Available: <https://www.neonickel.com/inconel-alloys/>.
- [24] Y. Mahdi og D. Scott, «Experimental study for thermal methane cracking reaction to generate very pure hydrogen in small or medium scales by using regenerative reactor,» *Fronteirs in Energy Reaserch*, vol. 10, 2022.
- [25] D. Alan M., K. Sudarshan og M. Patricia A., «Production of hydrogen by thermal decomposition of methane in a fluidized-bed reactor—Effects of catalyst, temperature, and residence time,» *International Journal of Hydrogen Energy*, nr. 31, 2005.
- [26] M. Dalenjan og et.al, «Effect of Ni ratio on mesoporous Ni/MgO nanocatalyst synthesized by one-step hydrothermal method for thermal catalytic decomposition of CH₄ to H₂,,» *International Journal of Hydrogen Energy*, 2022.
- [27] M. e. Xu, «Structure sensitivity and its effect on methane turnover and carbon co-product selectivity in thermocatalytic decomposition of methane over Supported Ni catalysts,» *Applied Catalysis A, General*, 2021.
- [28] Q. Chen og A. C. Lua, «Synthesis of electroless Ni catalyst supported on SBA-15 for hydrogen and carbon production by catalytic decomposition of methane,» *International Journal of Energy Research*, Februar 2021.
- [29] H. A. Ahmed og et.al, «Non-oxidative Decomposition of CH₄ Over CeO₂ and CeO₂–SiO₂ Supported Bimetallic Ni–Mo Catalysts,» 15 November 2021.

- [30] X. Lin og et.al, «Controlled preparation of Ni–Cu alloy catalyst via hydrotalcite-like precursor and its enhanced catalytic performance for methane decomposition,» *Fuel Processing Technology*, 2022.
- [31] G. Yergaziyeva og et.al, «Catalytic Decomposition of Methane to Hydrogen over Al₂O₃Supported Mono–and Bimetallic Catalysts,» *Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis*, Mars 2022.
- [32] M. Shah og et.al, «Enhanced methane decomposition over transition metal-based tri-metallic catalysts for the production of CO_x free hydrogen,» *Journal of the Indian Chemical Society*, Februar 2022.
- [33] R. P. Kaushal, P. K.K. og R. Shantanu, «Blue hydrogen and carbon nanotube production via direct catalytic decomposition of methane in fluidized bed reactor: Capture and extraction of carbon in the form of CNTs,» *Energy Conversion and Management*, nr. 232, 2021.
- [34] A. Abanades og et.al, «Experimental analysis of direct thermal methane cracking,» *International Journal of Hydrogen Energy*, 21 juni 2011.
- [35] S. Donne og M. Yousefi, «Experimental study for thermal methane cracking reaction to generate very pure hydrogen in small or medium scales by using regenerative reactor,» *Frontiers in energy Research*, 02 September 2022.
- [36] P. Trambouze og J.-P. Euzen, *Chemical Reactors from design to operation*, Paris: Editions Technip, 2004.
- [37] O. Olsvik, O. A. Rokstad og A. Holmen, «Pyrolysis of methane in the presence of hydrogen,» *Chemical Engineering Technologi*, vol. 18, nr. 5, 1995.
- [38] S. R. Abrahams, P. Birken, M. Blyth, R. D. Chatterjee, M. A. Ellis, S. Murphy, D. Pacheco, M. D. Shirley og M. P. Sørensen, «Methane Cracking for Carbon Production,» *Mathematics in Industry*, 2023.
- [39] C. Chen, M. Back og R. Back, «The Thermal Decomposition of Methane. I. Kinetics of the Primary Decomposition to C₂H₆ + H₂ ; Rate Constant for the Homogeneous Unimolecular Dissociation of Methane and its Pressure Dependence,» *National Research Council of Canada, Ottawa*, 1975.