

# Initial utvärdering av lågtemperatur pre-reforming katalysatorer

Examensarbete  
Jon Selimi



**LUNDS**  
UNIVERSITET

Institutionen för kemiteknik  
Lunds Universitet

September 2019

Handledare: **Christian Hulteberg**  
Biträdande handledare: **Øyvind Nørregård**  
Examinator: **Hans T. Karlsson**



# Förord

Majoriteten av all vätgasproduktion sker idag genom ångreformer. Det är en metod som har utvecklats väl genom åren men som ändå har sina utmaningar. Ett sätt att förbättra processen har varit att introducera ett försteg, kallad för *pre-reformer*. Mitt examensarbete handlade om att testa och göra en initial utvärdering av olika katalysatorer avsedd för det här försteget.

Examensarbetet utfördes mellan 2017 och 2019 på företaget Hulteberg Chemistry & Engineering, som främst sysslar med utveckling och produktion av katalysatorer. De jobbar nära med sina kunder och erbjuder dem lösningar från pilot- till industriskala.

Jag vill tacka Christian Hulteberg för att jag fick chansen att utföra ett sådant utmanande projekt på företaget där jag fick möjlighet att utveckla min förmåga att lösa ingenjörsmässiga problem. Jag vill även tacka mina handledare Öyvind Nörregård och Andreas Leveau som hjälpte mig få fart på projektet och var där när jag fastnade under projektets gång. Slutligen vill jag tacka alla på företaget som bidrog med en lärorik och rolig upplevelse.



# Abstract

The purpose of this project was to perform a screening on catalysts with different formulations for the pre-reforming process. Three of the five catalysts tested were made by the student using the *incipient wetness impregnation* method. BET analysis showed that the catalysts with  $\Theta$ -alumina had the greatest pore volume, while the one with  $\gamma$ -alumina had the greatest surface area.

The tests were done in a tube reactor that had the gas outlet coupled to a GC for direct analysis. The catalysts were tested under different thermodynamic conditions with a focus on low temperatures around 400-550 °C.

The catalyst that showed the highest conversion in the tests with varying operating conditions was the one containing 15% nickel and 0.1% ädelmetall A. It also performed better than the reference catalyst during long-term conversion tests.



# Sammanfattning

Syftet med projektet var att utvärdera katalysatorer med olika formuleringar för pre-reformingprocessen. Tre av de fem som testades tillverkades av studenten genom *incipient wetness impregnation*-metoden. BET-analys visade att katalysatorerna med  $\Theta$ -alumina hade störst porvolym, den med  $\gamma$ -alumina hade däremot störst ytarea.

Testerna gjordes i en tubreaktor som hade gasutloppet kopplat till en GC för direkt analys. Katalysatorerna testades under olika termodynamiska betingelser med fokus på låga temperaturer kring 400–550°C. Långtidstester gjordes därefter på bäst presterande katalysatorn samt en referenskatalysator, där målet var att de skulle visa omsättning över 90% under minst 100 h.

Katalysatorn som visade högst omsättning i testerna med varierande driftförhållanden, var den som innehöll 15% nickel och 0,1% ädelmetall A. Den presterade även bättre än referenskatalysator under långtidstesterna gällande omsättning.





# Innehållsförteckning

1	Inledning.....	1
2	Litteraturstudie .....	2
2.1	Pre-reforming processen .....	2
3	Utförande .....	5
3.1	Katalysator tillverkningen.....	5
3.2	Försöksplan .....	6
3.3	Reaktordesign .....	6
3.4	Experimentella uppställningen .....	8
3.5	Analys .....	9
4	Resultat och diskussion .....	10
4.1	Tester under olika driftförhållanden .....	10
4.2	Långtidstester.....	14
5	Slutsats.....	16
6	Referenser.....	17
7	Appendix .....	19



# 1 Inledning

Den konventionella metoden att producera vätgas med ångreforming har under senare tid fått ännu ett steg implementerat till sig, kallad *pre-reforming*. Intresset inom industrin för det här försteget har ökat i hopp om att minska en del av problemen som kan uppstå under ångreforming samt effektivisera utnyttjandet av energi i processen.

Syftet med projektet var att utföra en utvärdering av olika pre-reformingkatalysatorer i olika fysikaliska parametrar, med fokus på lägre temperatur relativt vanlig ångreforming. Långtidstester ska även göras på katalysatorerna, som ska kunna visa omsättning över 90% under minst 100 h. Utformningen av testerna baserades på teori och erfarenhet på företaget, där parametrarna vreds för att göra det möjligt att urskilja resultaten mellan katalysatorerna.

Rapporten inleds med en litteraturstudie, följt av en beskrivning av utförandet, resultat och diskussion och slutligen en slutsats.

## 2 Litteraturstudie

### 2.1 Pre-reforming processen

Ångreforming är idag den absolut vanligaste metoden att producera vätgas. En metod att minska på deaktiveringsproblemen i ångreforming är att uppgradera processen med en pre-reformer. Pre-reformingprocessen är lik ångreforming gällande dess reaktioner. Kolväten reagerar med vatten och bildar syntesgas. Driftparametrarna är dock lite annorlunda, som exempelvis lägre temperatur, som ger möjlighet att kringgå eller minska deaktiveringsproblem hos katalysatorn. Höga temperaturer kan skada katalysatorn genom koks bildning, därför är pre-reforming ett bra komplement som konverterar längre kolkedjor till mindre komponenter i gasform utan att riskera bilda för mycket koks innan gaserna förs vidare till ångreformeringssteget [1].

Precis som det uttrycks av *reaktion 1* får man ut kolmonoxid från kolkedjor och det sker endast enkelriktat. Kolkedjor reagerar med vatten och bildar bland annat produkter innehållandes ett kol, som kolmonoxid. Jämviktsreaktioner som vattengasreaktionen (reaktion 2) och metaniseringen (reaktion 3) bidrar till att även koldioxid och metan bildas.

Följande reaktioner sker vid ångreforming och pre-reformer [2]:



Water-Gas Shift (vattengasreaktionen)



Methanation (metanisering)



Enligt Thomas S. Christensen [2] beror driftförhållandena på vad för produkt man är ute efter samt vad för startmaterial man har ingående. Med bränslen som propan bör ång/kolförhållandet omkring 3 om syftet är att maximera produktionen av vätgas. Temperaturerna bör ligga mellan 400–550 °C [1].

När en pre-reformer inkorporeras i ett ångreformingssystem finns det möjlighet att dra ner på driftskostnaderna genom att nyttja värmen från ångreformingens rökgas till att få pre-reformen upp i temperatur [3].

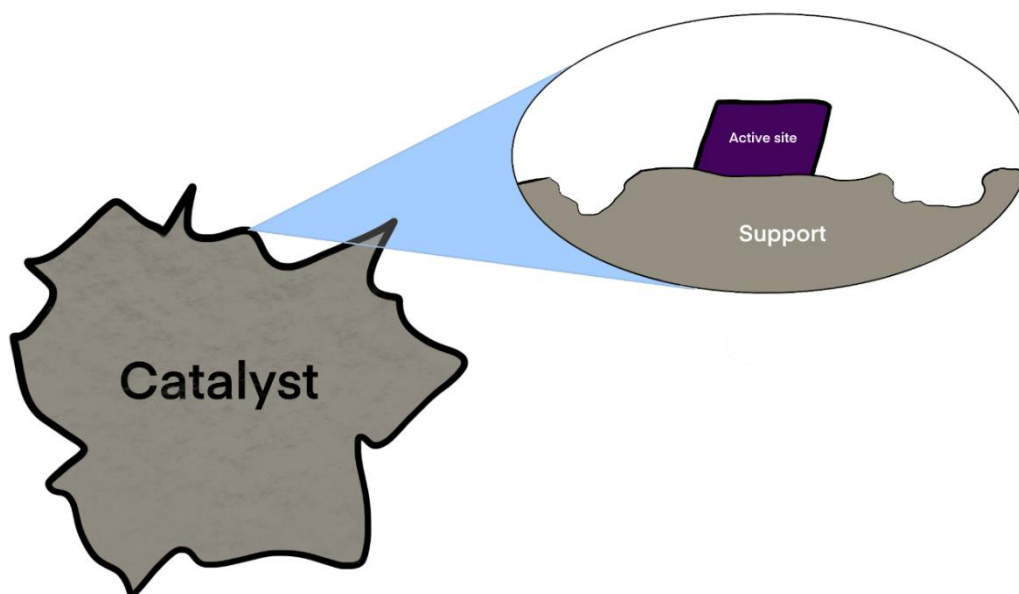
Katalysatorn kan i en pre-reformer försämrats under användning på grund av olika fenomen, som beskrivs nedan.

#### 2.1.1 Katalysatorer

Den absolut vanligaste förekommande metallen i en aktiv fas inom ångreforming katalysatorer är nickel, på grund av dess goda egenskaper och relativt låga kostnad. Illustrationen i *figur 1* visar aktiva sätet där de katalytiska reaktionerna äger rum på det porösa bärrarmaterialet. Nickelkatalysatorer kan uppgraderas genom addition av övergångsmetaller. Lantan kan ge

upphov till motstånd för kolvåslag [5]. Cerium har en god förmåga att påskynda oxideringen av kolväten och kolmonoxid [6].

Det finns kraftfullare, ädla metaller tillgängliga att kombinera med nickeln för att förbättra katalysatorn ytterligare. Ädelmetall A är ett av dem och har påvisat bättre förmåga att bilda syntesgas från metan [7]. På grund av ädelmetallens höga kostnad är det vanligt att man endast belägger katalysatorer med små mängder tillsammans med den billigare varianten nickel, som fungerar som basmetallen.



Figur 1. Enkel illustration av aktiva sätet på bärramaterialet.

### 2.1.2 Koksbildning

När man designar processen är det ytterst viktigt att man har en förståelse för hur koksbildningen sker på katalysatorn, eftersom det är den största bidragande faktorn till katalysatordeaktivering [2].

Följande reaktioner sker under koksbildning:



De dubbelriktade *reaktionerna* (4–6) ger möjlighet att förskjuta jämvikten mot mer önskvärda produkter. Detta görs genom att ändra vissa parametrar, såsom ånga/kol-förhållande, temperatur och tryck [8].

Kolatomerna från inflödet reagerar med aktiva fasen och kan antingen gå vidare till att bilda ett av ämnena i syntesgasen eller övergår den till kol i fastform [8]. Det här kokset produceras i olika former, kategoriserade som gummi och fibrer (whiskers).

Whiskers växer i fiberform och skjuter ut metallkristallen från aktiva fasen, vilket försämrar dess aktivitet. Dessutom kan de ge upphov till sämre mass- och värmetransporter genom katalysatorbädden i en tubreaktor [9]. Den här formen av kolpåslag sker vid övre pre-reforming temperaturer [2]. Kolpåslag i form av gummi sker vid lägre pre-reforming temperaturer och tenderar att lägga sig som ett skikt över aktiva fasen, vilket leder till att aktiva sätet blockeras [10].

Temperaturer någonstans mellan 400-550°C lär därför minska bildandet av de två olika typerna av koks [2].

### **2.1.3 Avsvavling**

En pre-reformer kan vara utrustad med en avsvavlingsenhet som hindrar svavelkomponenter att nå nästa steg i syntesgasproduktionen [1]. Exempel på sådana metoder är att låta inflödet gå igenom en bädd av svaveladsorbent, ett annat är att installera en scrubber som tar upp svavel med ett lösningsmedel. Svavel kan i en ångreformer reagera med aktiva sätet i katalysatorn och göra den otillgänglig för syntesgasproduktion [3].

### **2.1.4 Sintring**

Slutligen, ytterligare ett fenomen som kan bidra till deaktivering av katalysatorn är sintring. Det sker då bärarens struktur förändras vid höga temperaturer [11] och leder till att en del eller hela aktiva fasen blockeras av bäraren själv [12]. Det hindrar därför reaktioner från att inträffa.

Addition av sällsynta jordartsmetaller till bäraren, som exempelvis cerium och lantan, kan göra den mer rigorös, minska förekomsten av sintring [6] och minska förekomsten av sura säten på bäraren [4]

## 3 Utförande

### 3.1 Katalysatortillverkningen

Tre av dem fem katalysatorer avsedda för experimenten tillverkades av studenten själv, de övriga två var redan tillgängliga på företaget.

Inledningsvis började tillverkningen med att en mängd vatten och bindemedel blandades med bärarmaterialet i pulverform, som var dopad med cerium/lantan, till en slurry. Bäraren hade sedan tidigare kalcinerats till 1100°C efter beläggning av cerium/lantan för att ändra bärarens struktur till en stabilare theta-formation. Slurryn kalcinerades därefter i en ugn upp till 500°C. Det bidrog till att massan stelnade och kunde krossas ned med en pistill i en mortel till partiklar av storlek 0,9–2,0 mm. Storleken på partiklarna bestämdes genom silning med fixerade meshstorlekar.

Innan materialet belades med diverse metaller var det nödvändigt att ta reda på mängden vatten som materialet kunde ta upp för att fylla hålrummen. Detta gjordes genom att tillsätta vatten droppvis tills det visuellt var tydligt att materialet var mättat med vatten. En vägning före och efter gav svar på mängd vatten.

Därefter applicerades aktiva fasen på bäraren. Detta steg gjordes med *incipient wetness impregnation* på följande sätt: Metallen i saltform löstes upp i den mängd vatten som partiklarna kunde ta upp. Den blöta katalysatorn torkades sedan i 120°C och slutligen kalcinerades i 500°C. Det ledde till att vattnet evaporerades bort och metallen bands till bäraren i oxiderad form, se resultatet i figur 2. Beräkningsanteckningarna på metallerna finns i appendix A.



Figur 2. En av katalysatorerna efter tillverkning enligt *incipient wetness impregnation*-metoden och kalcinering.

### 3.2 Försöksplan

Katalysatorerna, som listas i tabell 1, testades under olika termodynamiska betingelser med två nivåer på varje parameter. Katalysatorerna med nummer 2, 4 och 5 i tabellen tillverkades av studenten, medan nummer 3 redan fanns tillgänglig på företaget. Nummer 1 var en kommersiell produkt och sågs därför som en referenskatalysator.

Tabell 1. Tabellen visar de fem olika pre-reforming katalysatorerna.

	Katalysator
1.	G-90 14% Ni MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -spinell (referens)
2.	15% Ni på Ce/La-belagd $\Theta$ -alumina
3.	30% Ni/ $\gamma$ -alumina
4.	10% Ni och 0,1% ädelmetall A på Ce/La-belagd $\Theta$ -alumina
5.	15% Ni, 0,1% ädelmetall A på Ce/La-belagd $\Theta$ -alumina

Inför testerna med varierande driftförhållanden valdes parametrar i två nivåer där varje nivå låg på gränslinjen eller utanför det rekommenderade området, vilket skulle bidra med tydligare skillnader i utvärderingsresultaten. Dessa var lägsta och högsta rekommenderade temperaturerna (400–550°C) [1], lägsta och högsta möjliga tryck för experimentella systemet, lägre ång/kol-förhållande än det rekommenderade 3:1 och höga space velocity på minst 10 000 h<sup>-1</sup>. Appendix B visar ordningen på testerna.

Tabell 2. Katalysatorerna testades med parametrarna beskrivet i tabellen nedan.

Nivå	Temperatur (°C)	Tryck (bar (g))	Steam:Carbon	GHSV (h <sup>-1</sup> )
1	400	2	1:1	10 000
2	550	7	2:1	30 000

Efter att ha testat katalysatorerna med de olika parametrarna, se tabell 2, gjordes det långtidstester på den som presterade bäst samt referenskatalysatorn. Den här typen av test gjordes för att få lite information om katalysatorernas livslängd. Långtidstesterna kördes vid 550°C, 7 bar (g), 3:1 S:C och 10 000 (h<sup>-1</sup>) GHSV och varade i 100h.

### 3.3 Reaktordesign

Testerna gjordes i en tubreaktor, se figur 3. Förvärmaren var ansluten under reaktorn, fylld med  $\alpha$ -alumina pellets. Aluminan har goda egenskaper som förbättrar värmetransporten genom hela reaktorsystemet [13]. Den hjälper även till så att flödet av de olika gaserna får en jämn profil innan de kommer i kontakt med katalysatorn. Av den anledningen användes en



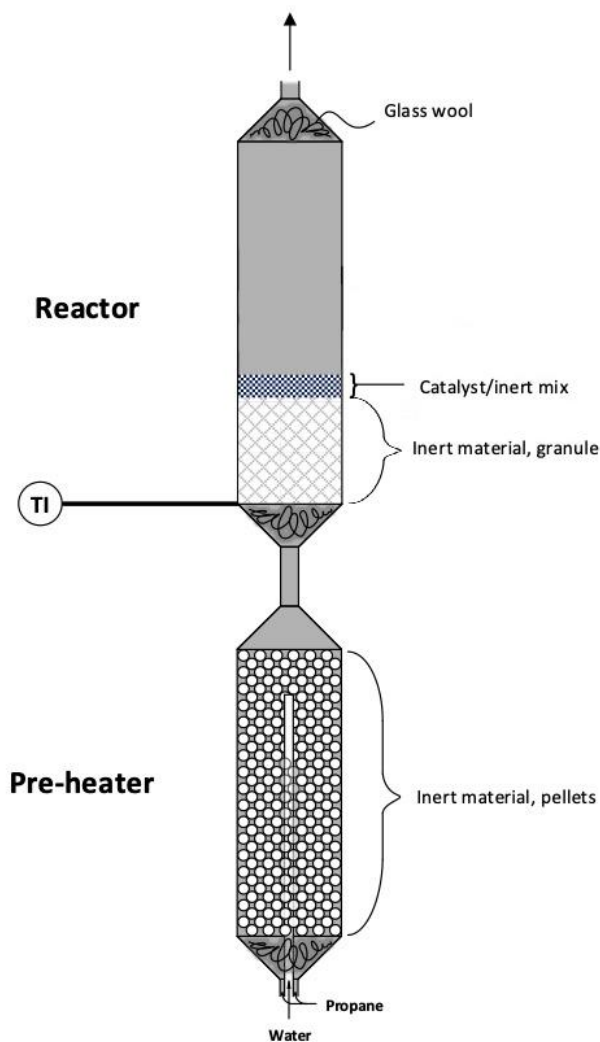
bäddlängd av aluminapartiklar motsvarande 5 gånger innerdiametern på tubreaktorn innan katalysatorbädden [14].

Vatten kördes in i förvärmaren via ett smalare rör genom större delen av förvärmaren, så att vattnet hann förångas i god tid innan den kom vidare till reaktorn. Samtidigt flödade propan på utsidan av vattenröret. Den här designen var viktig för att uppnå konstant flöde, på grund av att vattnet initialt var i vätskeform och propanet i gasform. Ingående ämnena upphettades sedan till önskad temperatur.

Gällande partikelstorleken bör man enligt Delgado et al. [15] ha minst tio partiklar på en reaktorinnerdiameter. Allt för stora partiklar kan orsaka dålig masstransporterna pga. öppna utrymmen vid innerväggarna [15]. Reaktorn innerdiameter var 14 mm och längden ungefär 200 mm.

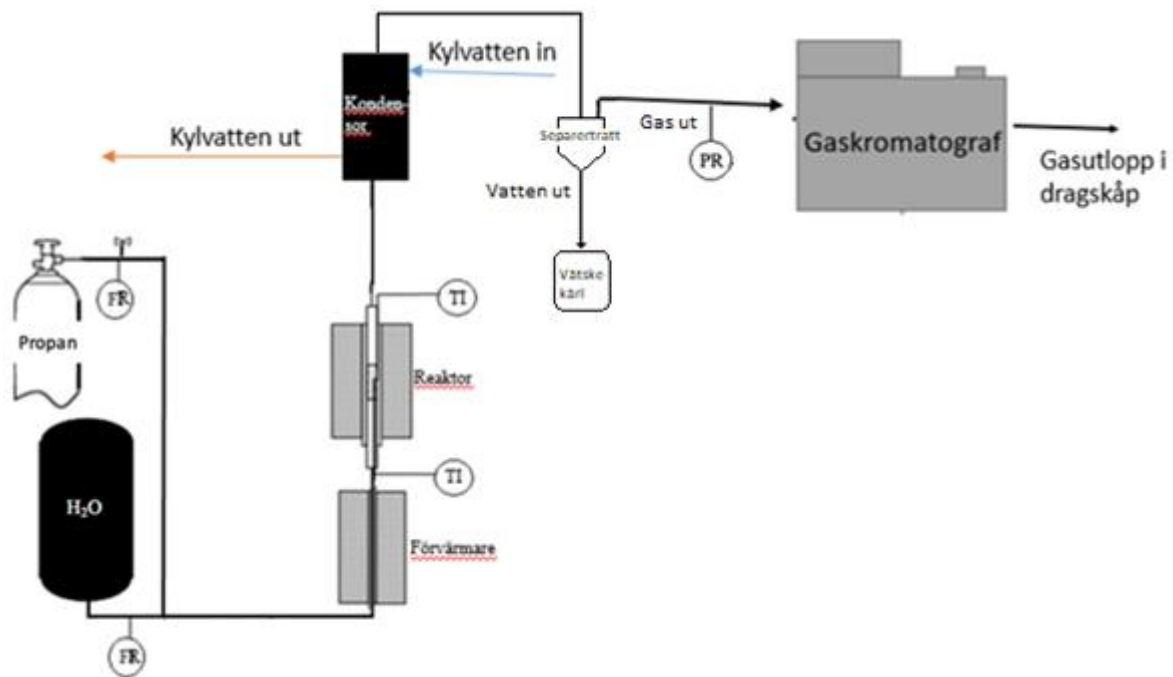
Katalysatorn blandades med lika stor del alumina för att förbättra värmetransporten och undvika "coldspots" i bädden under körningens gång [16].

Ändarna fylldes med bitar av glasull för att förhindra katalysatorn eller inerta materialet från att lämna reaktorn på grund av det stora gasflödet.



Figur 3. Packningen i förvärmaren och reaktorn.

### 3.4 Experimentella uppställning



Figur 4. Processchema över systemet.

Inflödet bestod av vatten och propan. Propanet flödade in till systemet från ett trycksatt kärl, där dess ångtryck satte maximala gränsen för trycket i systemet. För att undvika att ha propan i flytande form i slangarna till ugnen valdes ett tryck strax under ångtrycket som det maximala. En tryckregulator från Bronkhorst som var anslutet precis efter separertratten och innan gaskromatografen, säkerställde att systemet höll det önskade trycket under experimentet [17].

Vatten förvarades i ett cylindriskt kärl som trycksattes med kväve, vilket gjorde det möjligt för vatten att färdas genom systemet. En transparent slang anslöts till båda ändarna av vattenkärlet för att med hjälp av menisken ge en indikation på vattennivån.

En plattform för att hålla kärlet på plats konstruerades av plexiglas. Detta var nödvändigt eftersom kärlets botten var avrundad och hade en ventil i stället för en plan yta. Ett cirkulärt hål mindre än kärlets omkrets och en utskärning för enkel montering sågades ut i plattformen.

Flödet på vatten och propan styrdes med hjälp av massflödeskontroller (MFC:er), också de från Bronkhorst. Massflödeskontrollerna var inställda att arbeta i bestämda flödesområden, vilket satte gräns på vilka flöden som var möjliga i testkörningarna. Eftersom enheterna var kalibrerade på specifika ämnen, som exempelvis kvävgas, var det nödvändigt att använda tjänsten *Fluidat.com* [18] för att kunna räkna ut rätt flöde som motsvarade propan. MFC:n till propanströmmen använde sig värmekapacitet för att bestämma flödet, den för vatten använde Coriolis-effekten för att uppnå samma syfte.

Gasflödet ut från reaktorn kyls ner i en kondensator som använde vatten som kylmedia. Vidare separerades vätska och gas i en separertratt som ledde condensatet ner i ett uppsamlingskärl. Gasen passerade tryckregulatorn och skickades upp för analys till GC:n, se figur 4.

## 3.5 Analys

### 3.5.1 GC

Katalysatorernas prestation undersöktes genom att analysera produktgasen ut från reaktorn med en mikro-GC av varianten Varian CP-4900 [19]. Den använde helium som bärargas och hade två kolonner, en med molekylsikt och en annan med PPQ. Detektorerna skickade responssignaler till en dator efter att ha separerat ämnena i kolonnerna. Resultatet blev att man fick ut ett kromatogram där varje substans representerades av en topp med en area som var proportionell mot koncentrationen av det specifika ämnet ut från tubreaktorn. Toppareorna jämfördes med en kalibreringskurva som kunde fås innan försöket.

En kalibrering av de potentiella produktämnena var nödvändig att utföra inför testerna. Kalibreringskurvan skapades genom att gradvis öka koncentrationen av ett ämne och analysera det med en GC. Ämnena späddes ut med kvävgas för att rätt halt skulle nås och kunde därför även varieras genom att vrida på kväveflödet. Övriga ämnen som metan, koldioxid, kolmonoxid mm. kalibrerades med hjälp av samma procedur. Programmet skapade sedan en ekvation som visar sambandet mellan topparea och koncentration för det specifika ämnet i analyten. Produktgaskoncentrationerna utlästes ur kromatogrammen, utom den för vätgas. Vätgaskoncentrationen räknades fram stökiometriskt baserat på de övriga komponenters koncentrationer.

Omsättningen av propan och selektiviteten av de olika produktgaserna beräknades utifrån data från kromatogrammen. Selektiviteten visar andel produkt jämfört med total produktström. Följande definitioner användes [20]:

$$\text{Omsättning: } X_{\text{Propan}} = \frac{C_{\text{Propan,in}} - C_{\text{Propan,ut}}}{C_{\text{Propan,in}}} \quad \text{Ekvation 1}$$

$$\text{Selektivitet: } S_{\text{prod}} = \frac{C_{\text{prod,ut}}}{C_{\text{tot,prod,ut}}} \quad \text{Ekvation 2}$$

### 3.5.2 BET

Som en del av utvärderingen gjordes BET-analyser på katalysatorerna med en Micromeritics ASAP 2400 på Lunds Universitet. Mängd adsorberat kvävgas mättes samtidigt som trycket ökade [21]. Analysinstrumentet gav ut information om provernas egenskaper, som ytarean, porvolym och porstorlek.

## 4 Resultat och diskussion

### 4.1 Tester under olika driftförhållanden

#### 4.1.1 BET

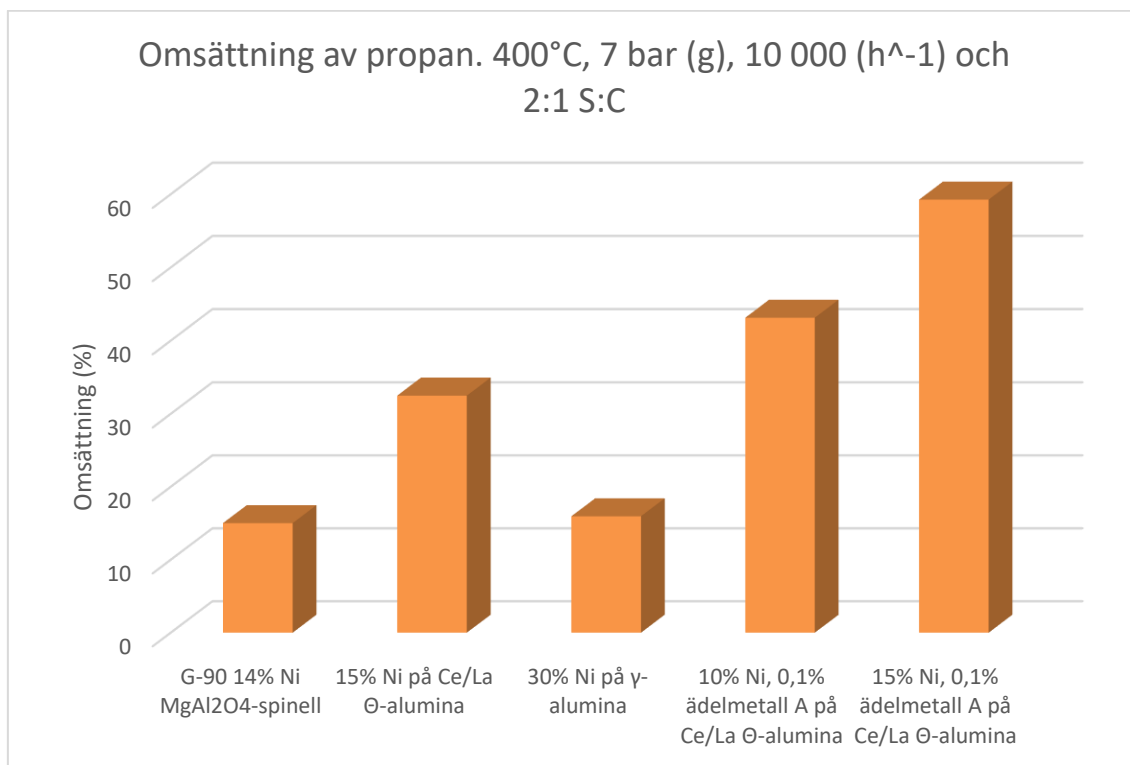
Tabell 3. BET-analys på de fem testkatalysatorerna.

Katalysator	BET ytarea (m <sup>2</sup> /g)	Mikroporvolym (cm <sup>3</sup> /g)	Porvolym (cm <sup>3</sup> /g)	Porstorlek (Å)
Ce/La-belagd $\Theta$ -alumina	62,96	0,0015	0,59	368,33
G-90 14% Ni MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -spinell	64,02	0,0088	0,098	70,39
15% Ni på Ce/La-belagd $\Theta$ -alumina	61,60	0,0023	0,51	317,79
30% Ni/ $\gamma$ -alumina	90,80	0,0035	0,29	104,14
10% Ni, 0,1% ädelmetall A på Ce/La-belagd $\Theta$ -alumina	65,21	0,0026	0,54	319,51
15% Ni, 0,1% ädelmetall A på Ce/La-belagd $\Theta$ -alumina	61,17	0,0023	0,50	311,66

Det framgår tydligt, enligt tabell 3, att beläggningen av nickel minskade porvolymen hos  $\Theta$ -aluminabäraren. Samma fenomen skedde vid tillsättning av ädelmetall A. Dessutom går det att se att även genomsnittliga porstorleken minskade. Det genomsnittliga totala porvolymen minskade med ökad nickelhalt. Vid tillsättning av ädelmetall A minskade endast porvolymen, vilket kan tyda på att ädelmetallen fyllde porer av större varianten snarare än i mikroskala.

Katalysatorn med 30% nickel sticker ut bland mängden gällande BET-ytarean. Det är helt i linje med tidigare studier [22] som visat att aluminabärare med gamma-formation har högre ytarea än alumina som värmts till 1100°C.

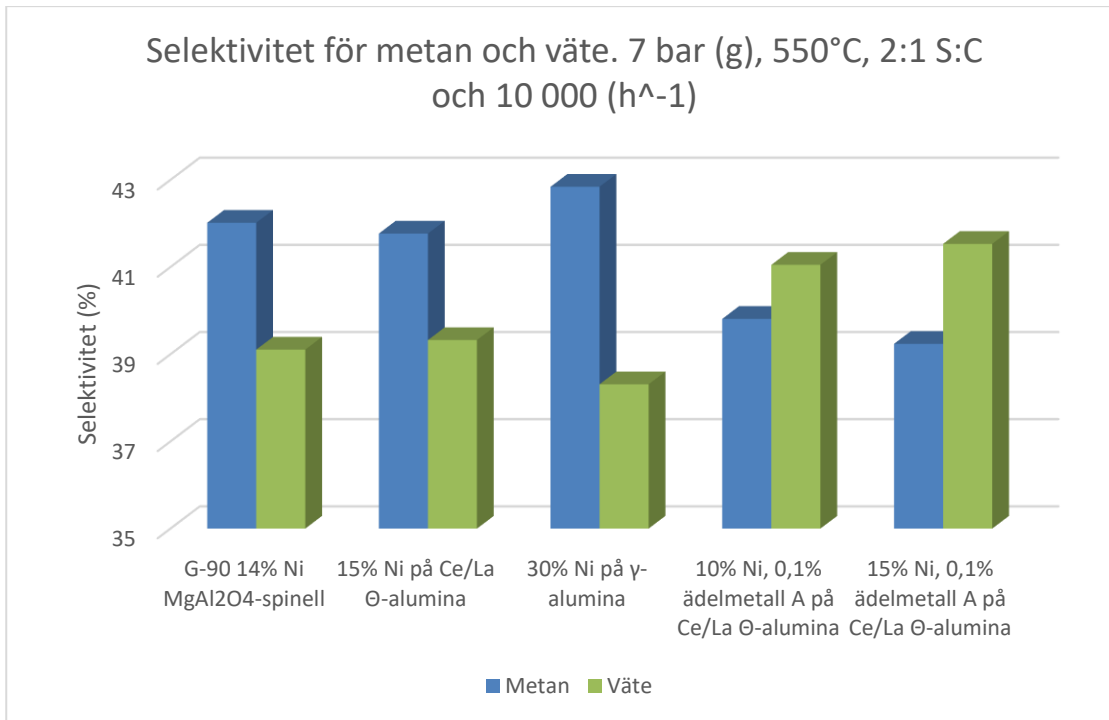
#### 4.1.2 Omsättning och selektivitet



Figur 5. Graf över omsättning av propan för olika katalysatorer. Experimenten kördes i 400°C, 7 bar (g), 10 000 (h<sup>-1</sup>) och 2:1 S:C.

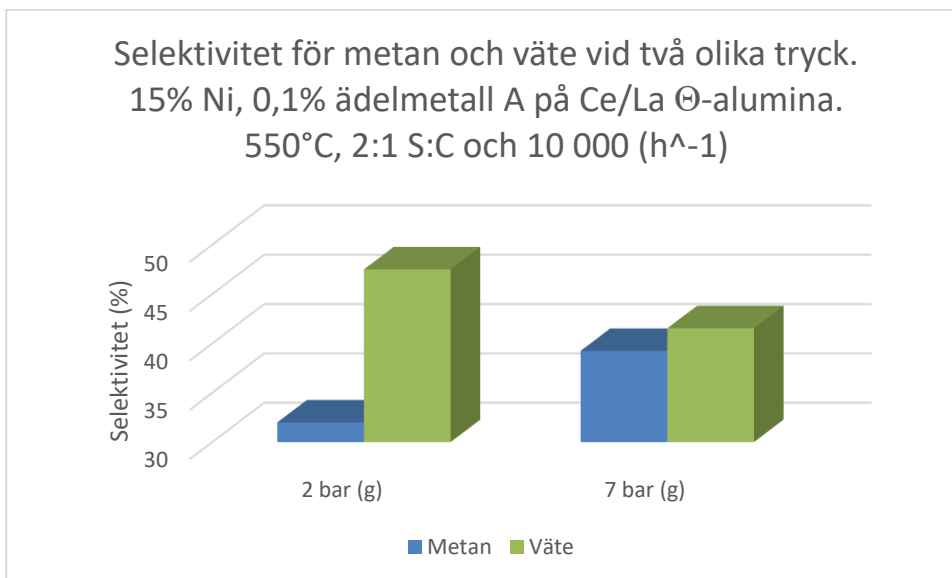
Omsättningen av propan vid 400°C presenteras i figur 5. Skillnaderna i omsättning mellan kandidaterna är mycket större vid den här låga temperaturnivån. Vid den högre nivån var omsättningen däremot ungefär över 90% för allihop, vilket inte hade varit mycket användbart i utvärderingssyfte. Här syns det tydligt på katalysatorerna med Θ-aluminabärare hur stor påverkan ädelmetall A-additionen hade på aktiviteten. Större halt av ädelmetallen ökade omsättningen. Samma sak gällde för additionen av nickel, dock inte i lika hög grad. Katalysatorn med 15% nickel och 0,1% ädelmetall A presterade bäst gällande omsättning.

Katalysatorerna G-90 med 14% nickel och den med 30% visade lägst omsättning, trots lika respektive högre halter nickel än den med 15% nickel. Det här beror nog mest på bärmaterialets beståndsdelar och struktur. Dessutom kan additionen av cerium ha bidragit till en ökad aktivitet.



Figur 6. Graf över selektivitet för metan och väte för olika katalysatorer. Experimenten kördes i 550°C, 7 bar (g), 10 000 (h<sup>-1</sup>) och 2:1 S:C

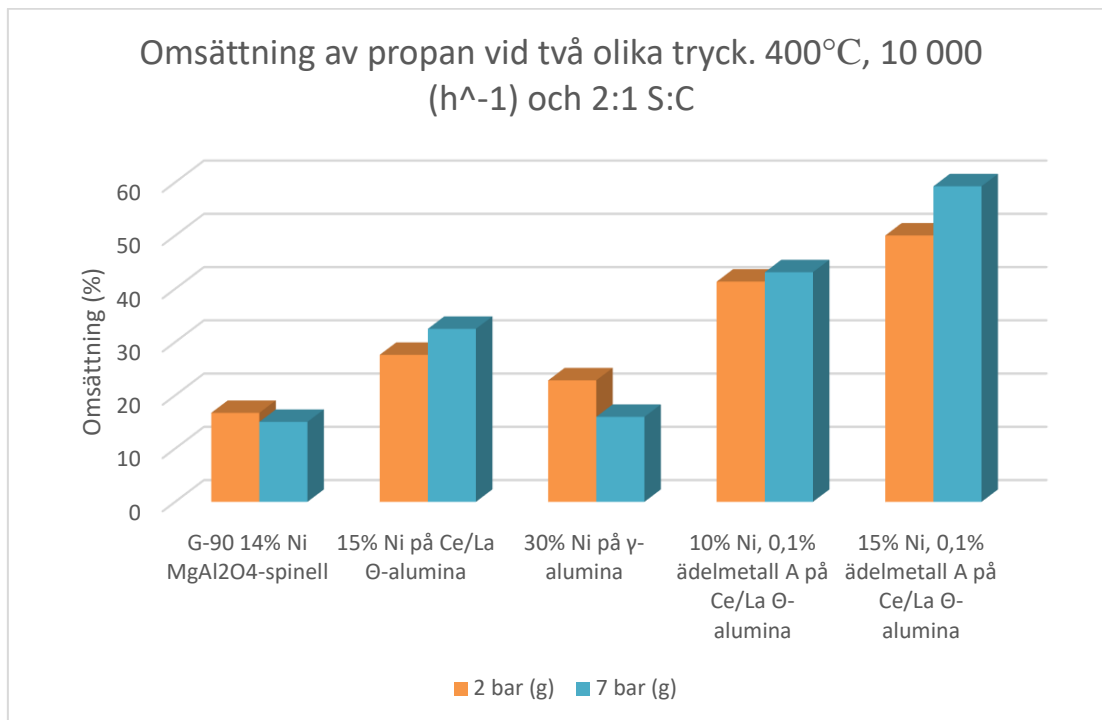
Figur 6 visar selektiviteten för metan och vätgas vid de bästa termodynamiska betingelserna, i avseende på propanomsättningen. En intressant detalj här är att selektiviteten för väte är högre än metan för katalysatorerna innehållandes ädelmetall A, tvärtom gäller det för dem utan ädelmetallen. Det signalerar att jämvikten för metaniseringsreaktionen (3) är mer förskjuten åt vänster, för katalysatorerna med ädelmetall A än övriga.



Figur 7. Graf över selektivitet för metan och väte vid två olika tryck. Experimenten kördes i 550°C, 10 000 (h<sup>-1</sup>) och 2:1 S:C

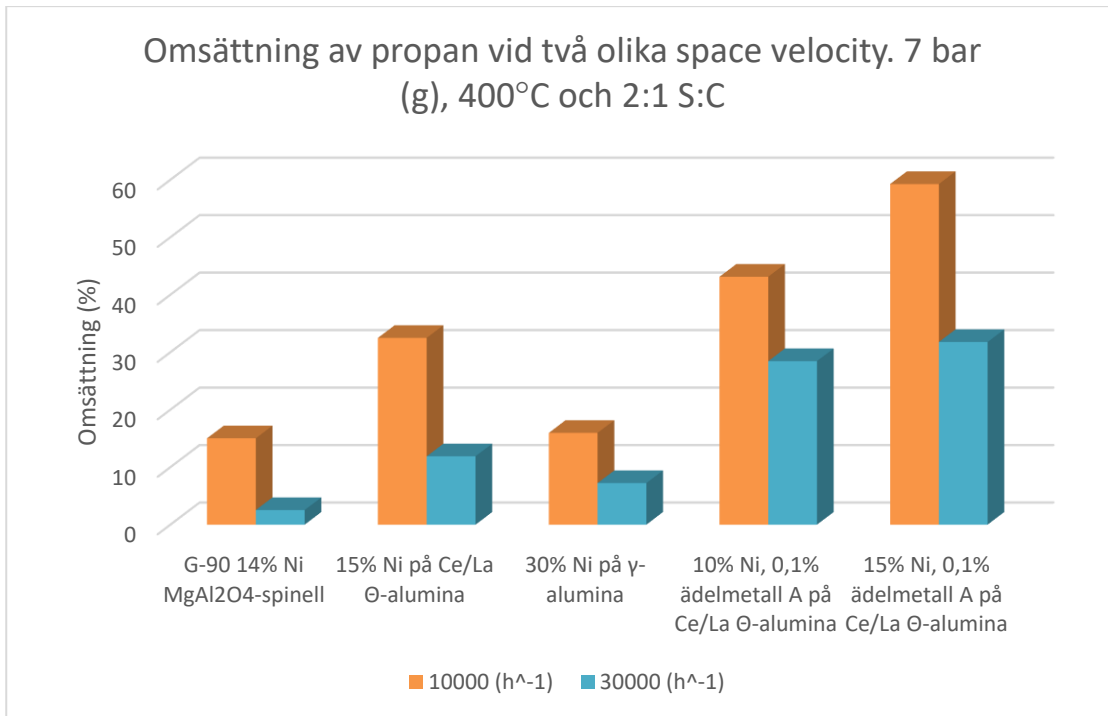
I ovanstående graf, figur 7, går det att se selektiviteten för metan och väte vid två olika tryck efter tester med katalysatorn innehållandes 15% nickel och 0,1% ädelmetall A. Kvoten vä-

gas/metan ökar med lägre tryck. Det följer Le Chatelier's princip och gynnar kolmonoxid-och vätgasproduktionen.



Figur 8. Graf över omsättning av propan för olika katalysatorer vid två olika tryck. Experimenten kördes i 400°C, 10 000 (h<sup>-1</sup>) och 2:1 S:C

Omsättningen ökar för theta-aluminakatalysatorerna vid ökat tryck, inte för de övriga, se figur 8. Även här beror det förmodligen mest på bärarens karaktär.

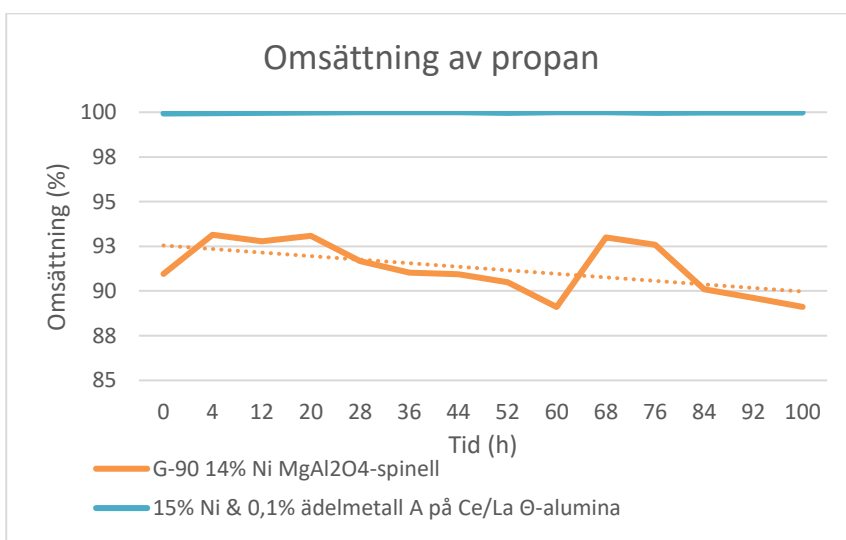


Figur 9. Graf över omsättning av propan för olika katalysatorer vid två olika space velocity. Experimenten kördes i 400°C, 7 bar (g) och 2:1 S:C.

Det är givet att en ökning av space velocity försvårar förmågan för katalysatorerna att hinna reagera med reaktanterna. I figur 9 ser man hur väl de presterar under sämre betingelser. Omsättningen av metan för katalysatorerna med ädelmetall A minskade inte lika mycket som för övriga.

## 4.2 Långtidstester

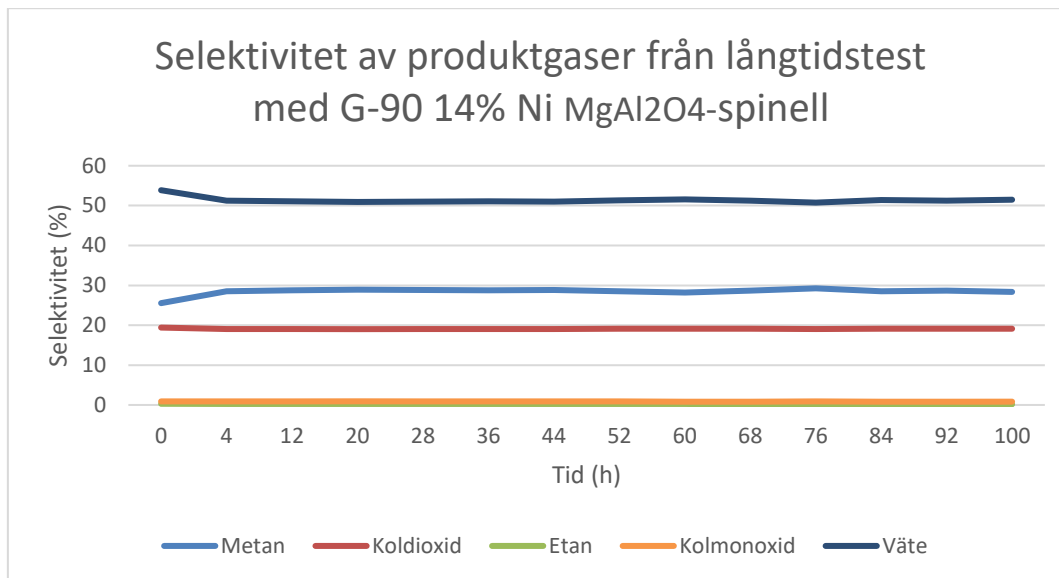
Långtidstesterna varade i 100 h. Gasanalyser gjordes med jämna mellanrum med en GC. Katalysatorerna som testades var theta-aluminan med 15% nickel och 0,1% ädelmetall A som visade ha bäst omsättning av propan samt referenskatalysatorn med 14% nickel på spinell.



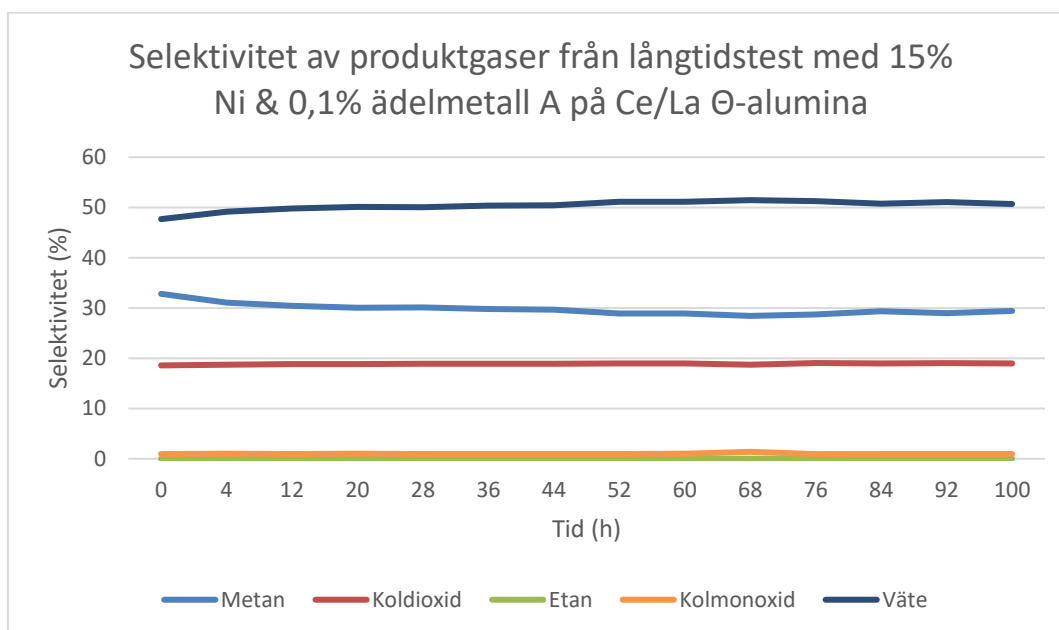
Figur 10. Graf över omsättning av propan för två katalysatorer under 100 timmars försök. Experimenten kördes i 550°C, 7 bar (g), 3:1 S:C och 10 000 (h<sup>-1</sup>).



Resultatet av testerna visade att nickel-ädelmetall A-katalysatorn klarade att hålla ca 100% omsättning under hela körningen, se figur 10. Referenskatalysatorns aktivitet rörde sig däremot stadigt ner med toppunkter kring 93%-området. Nedgången berodde med största sannolikhet på kolspåslag. Kol, förmodligen i form av gummi på grund av den låga temperaturen, ackumulerades under körningens förlopp i porerna och täckte aktiva sätena.



Figur 11. Graf över selektivitet för olika produktgaser för G-90 14% nickel MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-spinell under 100 timmars försök. Experimenten kördes i 550°C, 7 bar (g), 3:1 S:C och 10 000 (h<sup>-1</sup>).



Figur 12. Graf över selektivitet för olika produktgaser för 15% & 0,1% ädelmetall A på Θ-alumina under 100 timmars försök. Experimenten kördes i 550°C, 7 bar (g), 3:1 S:C och 10 000 (h<sup>-1</sup>).

Selektiviteten hos de två katalysatorerna visas i figur 11 och 12. De olika produktgashalterna i relation till totala produktgasen för båda katalysatorerna var väldigt lika. Vätgas toppar grafen följt av metan.

## 5 Slutsats

BET-analys gjordes på katalysatorerna innan användning och visade skillnader i porositet och ytarea som berodde mest på bärmaterialet, men även på metallbeläggningen.

Experimenten under olika driftförhållanden visade tydligt nickels och ädelmetall As påverkan på aktiviteten. Katalysatorn med 15% nickel och 0,1% ädelmetall A på  $\Theta$ -alumina visade ha bäst omsättning av propan.

Långtidstestet på referenskatalysatorn och katalysatorn med 15% nickel och 0,1% ädelmetall A visade att båda klarade av att hålla en omsättning av propan på över 90% under 100 h. Nickel-ädelmetall A-katalysatorn var dock överlägset i det avseendet. När det gäller selektiviteten sågs ingen skillnad mellan dem. Båda hade högst selektivitet av vätgas följt av metangas.

## 6 Referenser

- [1] Sperle, T. et al. (2005). "Pre-reforming of natural gas on a Ni catalyst: Criteria for carbon free operation". *Applied Catalysis A, General*, 282(1), sid. 195–204.
- [2] Christensen, T. S. "Adiabatic prereforming of hydrocarbons — an important step in syn-gas production". *Applied Catalysis A: General*, vol. 138, nr. 2, 1996, sid. 285-309.
- [3] Moulijn, J. A., Makkee, M., van Diepen, A. E. (2013). *Chemical Process Technology*, 2:a utg. Wiley. ISBN: 978-1-444-32025-1
- [4] Hulteberg, C. (2005) *Small-scale production of fuel-cell hydrogen*. Lund Institute of Technology, Lund University. Webbaddress: <http://search.ebscohost.com.ludwig.lub.lu.se/login.aspx?direct=true&db=cat07147a&AN=lub.1625850&site=eds-live&scope=site> (Använd: 24 September 2019).
- [5] Ferrandon, M., Kropf, A. J. and Krause, T. (2010) "Bimetallic Ni-Rh catalysts with low amounts of Rh for the steam and autothermal reforming of n-butane for fuel cell applications", *Applied Catalysis A, General*, 379(1), sid. 121–128.
- [6] Polychronopoulou, K., Kalamaras, C. M. och Efstathiou, A. M. (2011). "Ceria-Based Materials for Hydrogen Production via Hydrocarbon Steam Reforming and Water-Gas Shift Reactions". *Recent Patents on Materials Science*. 4.
- [7] Ayabe, S. et al. (2003) "Catalytic autothermal reforming of methane and propane over supported metal catalysts", *Applied Catalysis A, General*, 241(1), sid. 261–269.
- [8] Trimm, D. L. (1997). "Coke formation and minimisation during steam reforming reactions", *Catalysis Today*, 37(3), sid. 233–238.
- [9] Helveg, S., Sehested, J. and Rostrup-Nielsen, J. R. (2011) "Whisker carbon in perspective", *Catalysis Today*, 178(1), sid. 42–46.
- [10] Sehested, J. (2006) "Four challenges for nickel steam-reforming catalysts", *Catalysis Today*, 111(1), sid. 103–110.
- [11] Robin Smith (2016). *Chemical Process Design and Integration*, 2:a utg. Wiley. ISBN: 978-1-118-69908-9
- [12] Askeland, D.R., Fulay, P.P. (2013) *Essentials of Materials Science and Engineering*, 2:a upl. CL Engineering. ISBN: 978-0495244462
- [13] Accuratus. (2019). *Aluminum Oxide*. [online] Webbaddress: <http://accuratus.com/alumox.html> (Använd 3 okt 2017)
- [14] Harmsen, J. (2013). *Industrial Process Scale-up*, 2:a utg. Elsevier. ISBN: 9780444627261
- [15] Delgado, J. (2006). "A critical review of dispersion in packed beds". *Heat & Mass Transfer*, 42(4), sid. 279.

- [16] Taniewski, M. et al. (1996) “The effect of dilution of the catalyst bed on its heat-transfer characteristics in oxidative coupling of methane”, *Chemical Engineering Science*, 51(18), sid. 4271–4278.
- [17] Bronkhorst. (2019). [online] Webbadress: <https://www.bronkhorst.com/int/products/pressure/el-press/p-502c/> (Använd 20 okt. 2017).
- [18] Fluidat. [Online] Webbadress: <https://www.fluidat.com>. (Använd 7:e nov 2017).
- [19] *CP-4900 Micro-GC* [online] Speciation.net. (2019). Webbadress: <http://www.speciation.net/Database/Instruments/Varian-Inc-Part-A/CP4900-MicroGC-;i387> (Använd 16:e feb 2018)
- [20] Im, Y., Lee, J. H., Kwak, B. S., Do, J. Y. och Kang, M. “Effective hydrogen production from propane steam reforming using M/NiO/YSZ catalysts (M = Ru, Rh, Pd, and Ag)”. *Catalysis Today*, vol. 303, 2018, sid. 168-176.
- [21] Micromeritics.com. (2019). *Surface Area | Micromeritics*. [online] Webbadress: <https://www.micromeritics.com/Product-Showcase/Surface-Area.aspx> (Använd 5 sep 2019)
- [22] Schaper, H. *et al.* (1985) “Thermal stabilization of high surface area alumina”, *Solid State Ionics*, 16, sid. 261–265.

## 7 Appendix

### A. Beräkningar från impregnering av katalysatorer

Aluminabärare, 1% Ce/La (mesh 10-20)

Porvolym per bärare:

$$\frac{10,70 \text{ g vatten (porvolym)}}{13,54 \text{ g bärare}} = 0,79$$

Molmassa nickel= 58,69 g/mol

Molmassa nickelnitrat hexahydrat= 290,79 g/mol => ( $M_{\text{NiNit,hexa}}/M_{\text{Ni}}$ )= 4,95

0,354 w-% ädelmetall A i ädelmetall A-salt

Katalysator 10% Ni:

**13,65 g bärare** =>  $(13,65 \cdot 0,10)/0,90 = 1,52 \text{ g Ni}$  =>

$1,52 \cdot 4,95 = 7,53 \text{ g nickelnitrat hexahydrat}$

$13,65 \cdot 0,79 = 10,78 \text{ g vatten}$

Katalysator 15% Ni:

**23,57 g bärare** =>  $(23,57 \cdot 0,15)/0,85 = 4,16 \text{ g Ni}$  =>

$4,16 \cdot 4,95 = 20,59 \text{ g nickelnitrat hexahydrat}$

$23,57 \cdot 0,79 = 18,62 \text{ g vatten}$

Katalysator 10% Ni, 0,1% ädelmetall A:

**15,35 g katalysator med 10% nickel** =>  $(15,35 \cdot 0,001)/0,999 = 0,0154 \text{ g ädelmetall A}$  =>

$0,0154/0,354 = 0,0435 \text{ g ädelmetall A-salt}$

$15,35 \cdot 0,79 = 12,13 \text{ g vatten}$

Katalysator 15% Ni, 0,1% ädelmetall A:

**14,57 g katalysator med 15% nickel** =>  $(14,57 \cdot 0,001)/0,999 = 0,0146 \text{ g ädelmetall A}$  =>

$0,0146/0,354 = 0,0412 \text{ g ädelmetall A-salt}$

$14,57 \cdot 0,79 = 11,51 \text{ g vatten}$

## B. Försöksplan

Försök	T (°C)	S:C	P (bar (g))	GHSV (h <sup>-1</sup> )
1	400	1:1	2	10 000
2	400	1:1	2	30 000
3	400	2:1	2	10 000
4	400	2:1	2	30 000
5	400	1:1	7	10 000
6	400	1:1	7	30 000
7	400	2:1	7	10 000
8	400	2:1	7	30 000
9	550	1:1	2	10 000
10	550	1:1	2	30 000
11	550	2:1	2	10 000
12	550	2:1	2	30 000
13	550	1:1	7	10 000
14	550	1:1	7	30 000
15	550	2:1	7	10 000
16	550	2:1	7	30 000