

Vidareutveckling av katalysatorer för pre-reforming i bränslecellssystem



LUND
UNIVERSITY

Alexander Schönauer

Institutionen för kemiteknik
Masteruppsats 2020

Vidareutveckling av katalysatorer för pre-reforming i bränslecellssystem

av

Alexander Schönauer

Institutionen för kemiteknik
Lunds Universitet
Augusti 2020

Handledare: **Professor Christian Hulteberg**

Extern Handledare: **Andreas Leveau**

Examinator: **Docent Sara Blomberg**

Bilden på framsidan: *Pre-reformingkatalysator*. Foto: Alexander Schönauer

Postadress
Sölvegatan 39
223 62 Lund

Besöksadress
Getingevägen 60
223 62 Lund, Sweden

Telefon
+46 46-222 82 85
+46 46-222 00 00

Förord

Examensarbetet har utförts under våren och sommaren 2020 på Hulteberg Chemistry & Engineering i Tygelsjö, utanför Malmö. Arbetet har fokuserat på vidareutveckling av heterogena katalysatorer för pre-reforming som ett försteg i bränslecellsprocesser.

Mitt intresse för katalysatorer växte fram efter att ha läst kursen *Chemical Engineering Processes* vid Lunds Tekniska Högskola. Efter avslutad kurs kände jag att det var något jag ville fördjupa mig i. Arbetet har gett mig ovärderliga praktiska kunskaper som ingenjör och hade inte varit möjligt utan den stöd jag fått av min handledare Christian Hulteberg och Andreas Leveau på företaget. Det har varit ett nöje att jobba sida vid sida med kollegerna på företaget; Jon Selimi, Tove Kristensen och Per Tunå. Vi har haft många givande diskussioner kring experimentens utformning, analysering av data och resultat. Arbetet har varit roligt men också bjudit på en hel del utmaningar som testat min problemlösnings-förmåga på ett sätt jag tidigare inte upplevt.

Jag vill rikta ett stort tack till mina kollegor på företaget, min handledare och alla som bidragit till att stötta och vägleda mig i examensarbetet.

Alexander Schönauer
10:e augusti, 2020

Abstract

Heterogeneous catalysts to be used in a pre-reformer for fuel cell systems have been investigated based on active phase composition and catalyst preparation methods for granulate and monolithic catalysts. The catalysts were manufactured using θ – aluminum oxide as carrier, promoted with lanthanum and cerium, with active phases consisting of noble metal Xⁱ and nickel in various concentrations. Analysis was performed by letting a mixture of propane and water vapor, with a steam to carbon ratio of 2:1, pass through the catalyst sample at 500 °C at different space velocities determining the propane conversion and product selectivity using a GC/MS.

At a space velocity of 15 000 /h the propane conversion is high (99%) when the active phase of the catalyst consists of solely noble metal X with a concentration of 0,5 wt. %. It seems to be possible to reduce the noble metal content from 0,5 to 0,25 % by weight without affecting the propane conversion. Doing so reduces the raw material cost. However, when catalysts are subjected to a higher space velocity, 30 000/h, catalyst with 0,5 wt. % noble metal X seem to withhold a high propane conversion (97%) while for the catalyst with 0,25 wt. % noble metal X the propane conversion drops significantly (66%).

To obtain granulate catalysts with high propane conversion they should be produced by first impregnating the powdery carrier with active phase and in the following step add a binder to generate larger catalyst particles. In order to get granulate catalysts with a small as possible quality variation the catalyst should be manufactured by mixing the powdery carrier and binder and sequentially impregnating it with active phase.

The one manufacturing procedure for monolithic catalysts that gives the highest propane conversion could not be determined. Analysis showed no significant difference in propane conversion between monolith catalysts produced in different ways. However, by mixing carrier, binder and active phase all at once and then covering the monolith in this solution the production time can be reduced without affecting propane conversion. Further work is needed to give more clarity to what effect the preparation method has on monolithic catalyst performance.

ⁱ X is the pseudonym used to omit the name of the compound throughout the report. This was done due to confidentiality and was requested by the company.

Sammanfattning

Heterogena katalysatorer för användning i bränslecellssystem har undersökts baserat på aktiv fas och tillverkningsmetoder för granulät- och monolitkatalysatorer. Katalysatorerna tillverkades genom att använda θ – aluminiumoxid som bärare, dopad med lantan och cerium, där den aktiva fasen bestod av ädelmetall Xⁱⁱ och nickel i varierande halter. Analys gjordes genom att låta en blandning av vattenånga och propan, med ett ång-kol förhållande på 2:1, passera genom katalysatorbädden vid 500 °C vid olika space velocities (adekvat svensk term saknas) där propanomsättningen och selektivitet för produkter bestämdes genom att använda en GC/MS.

Vid 15 000/h i space velocity är omsättningen av propan hög (99 %) när katalysatorns aktiva fas endast består av ädelmetall X med en koncentration av 0,5 vikt %. Det verkar vara möjligt att minska halten ädelmetall från 0,5 till 0,25 vikt % utan att omsättningen av propan påverkas. Att använda mindre ädelmetall X sänker materialkostnaden. När däremot space velocity ökas till 30 000/h visar sig katalysator med 0,5 vikt % ädelmetall X kunna upprätthålla hög propanomsättning (97 %) medan katalysator med 0,25 vikt % ädelmetall X visar en betydande minskning i omsättning (66 %).

För att erhålla en granulätkatalysator med hög omsättning av propan bör tillverkningsprocessen bestå av att först impregnera den pulverformiga bäraren med aktiv fas och därefter tvärbinda med bindemedel för att ge granulät med större kornstorlek. Om däremot variationen i prestanda, för katalysatorer tillverkade på samma sätt, ska hållas så liten som möjligt ska prepareringen utgöras av att först blanda den pulverformiga bäraren med bindemedel och i nästa steg impregnera med aktiv fas.

Den tillverkningsmetod som ger monolitkatalysatorer med högst propanomsättning kunde inte identifieras. Analys visade ingen signifikant skillnad i omsättning mellan monoliter tillverkade på olika sätt. Däremot, genom att blanda bärare, bindemedel och aktiv fas och sedan belägga monolit med denna blandning kan produktionstiden kortas ner utan att omsättningen påverkas. Fortsatta studier behövs för att ge mer klarhet i vilken effekt tillverkningsmetoden har på monolitkatalysatorers prestanda.

ⁱⁱ X är den pseudonym som använts för utelämnat ämnets namn i rapporten. Det gjordes av sekretesskäl på förfrågan av företaget.

Innehållsförteckning

Förord.....	i
Abstract.....	iii
Sammanfattning.....	v
1 Inledning.....	1
1.1 Syfte.....	1
1.2 Avgränsningar.....	2
1.3 Disposition.....	2
2 Bakgrund.....	3
2.1 Pre-reformering i bränslecellsapplikationer.....	3
2.2 Heterogena katalysatorer.....	5
2.3 Katalysatorer för pre-reformering.....	6
2.4 Katalysatortillverkning.....	6
2.4.1 Beläggning av porösa bärare.....	7
2.4.2 Beläggning av monolitkatalysatorer.....	7
2.5 Utgångspunkt för utvecklingsarbetet.....	8
3 Metod.....	9
3.1 Studerade metoder för katalysatortillverkning.....	9
3.1.1 Tillverkningsmetoder för granulatkatalysatorer.....	10
3.1.2 Tillverkningsmetoder för monolitkatalysatorer.....	11
3.2 Försöksplan.....	14
3.3 Experimentell uppställning.....	15
3.4 Analys.....	16
3.4.1 GC/MS-analys.....	16
4 Resultat och diskussion.....	19
4.1 Modifiering av aktiv fas.....	19
4.2 Tillverkningsmetod för granulatkatalysatorer.....	20
4.3 Tillverkningsmetod för monolitkatalysatorer.....	22
4.4 Övriga iakttagelser.....	24
5 Slutsats.....	25
6 Framtida arbete.....	27
7 Referenser.....	28
Appendix.....	30
Appendix A – Tillverkade och testade katalysatorer.....	30

1 Inledning

I takt med att efterfrågan på hållbara alternativ för energiproduktion ökat har intresset för bränsleceller ökat kraftigt. Ur klimatsynpunkt finns det idag en rad olika typer av bränsleceller som beroende på bränslets sammansättning och tillverkning är intressanta.

En typ av bränslecell som används är fastoxidbränsleceller eller *Solid Oxide Fuel Cells* (SOFCs) som producerar elektrisk energi genom direkt oxidering av ett bränsle [1]. Några av fördelarna med SOFCs är att de är bränsleflexibla och har låga utsläpp av partiklar och växthusgaser [2]. Som bränsle kan olika typer av kolväten användas där metan blivit populärt eftersom det är den huvudsakliga beståndsdel i naturgas. Genom att använda naturgas i SOFC-system istället för i traditionella kraftverk kan utsläppen av koldioxid minskas med upp till 50 % [3]. Den stora skillnaden i utsläpp kan förklaras av verkningsgraden som för SOFCs är hög (95 % och högre) men för traditionella kraftverk betydligt lägre vilket gör att en större mängd naturgas behövs för att producera samma mängd energi.

Det finns dock ett problem som uppstår till följd av direktmatning av kolväten till SOFCs vilket är bildandet av elementärt kol inne i cellen. Kol på ytorna i cellen kortar ner dess livslängd och minskar dess energieffektivitet [1]. Genom att eliminera de längre kolvätena i naturgas som etan, propan och butan kan risken för kolbildning reduceras kraftigt. Det kan göras genom att implementera ett försteg till processen, en så kallad pre-reformer, där längre kolväten omvandlas katalytiskt. Examensarbetet har fördjupat sig i heterogena katalysatorer för pre-reforming.

1.1 Syfte

Examensarbetet har syftat till att vidareutveckla den heterogena katalysator som Hulteberg Chemistry & Engineering AB tagit fram för pre-reforming av naturgas. Förbättringsarbetet har varit uppdelat i tre delar där det inledningsvis undersökts om katalysatorns aktiva fas kan ändras för att ge likvärdig prestanda till en lägre kostnad. I den andra delen har metoden för tillverkning av katalysator i granulatform undersökts med avsikt att identifiera den metod som ger högst omsättning av kolväten och samtidigt uppvisar jämn kvalitet mellan produktionsomgångar. I den tredje delen har metoden för beläggning av katalysator på monolit undersökts med samma kriterier för utvärdering som i del två.

Forskningsfrågorna som examensarbetet syftar till att besvara presenteras nedan.

1. Kan halten av ädelmetall X minskas utan att aktiviteten påverkas nämnvärt? Kan en mindre mängd nickel tillsättas för att kompensera för den reducerade mängden ädelmetall?
2. Vilken påverkan har tillverkningsmetoden på granulatkatalysatorers prestanda?

3. Hur bör monoliter beläggas med katalysator för att ge hög katalysatoraktivitet och samtidigt ge så liten kvalitetsmässig skillnad mellan monoliter belagda på samma sätt?

1.2 Avgränsningar

Arbetet fördjupar sig i katalysatorutveckling för pre-reforming med särskilt fokus på olika tillverkningsmetoder. Initialt har det undersökts om aktiv fas kan ändras men det centrala har varit att undersöka om skillnader i prestanda mellan katalysatorer tillverkade på olika sätt kan observeras, inte att optimera varje enskild katalysators prestanda. De studerade katalysatorerna har genomgått samma för och efterbehandlingar och vikt har inte lagts på att ändra dessa eller undersöka de närmre. Vidare har driftsbetingelserna för processen inte varierats i stor utsträckning, detta för att ge tid åt det väsentliga i arbetet. I jämförelsen mellan tillverkningsmetoder har en teknoekonomisk utvärdering utelämnats.

1.3 Disposition

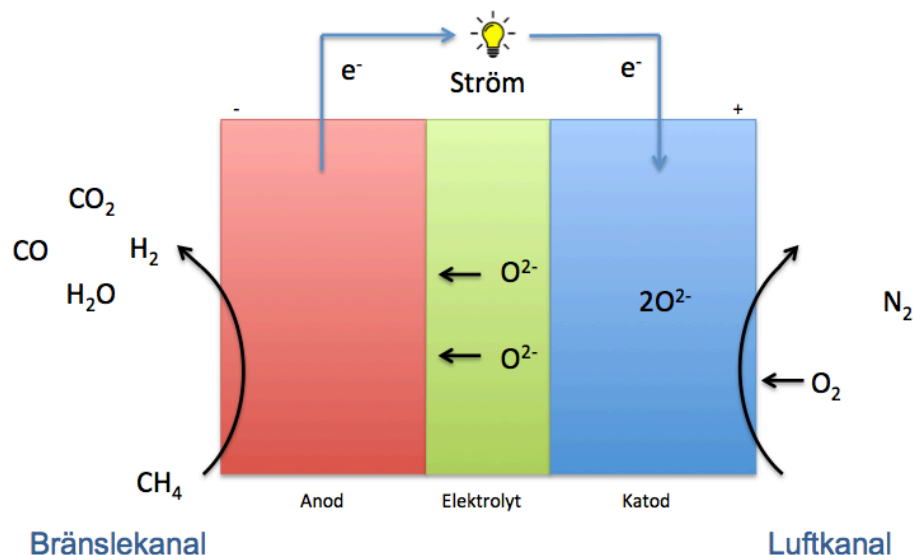
Rapporten inleds med en bakgrund till pre-reformingprocessen och dess betydelse i bränslecellsapplikationer. Kemiska reaktioner och driftsbetingelser presenteras samt katalysatorer för pre-reforming och hur de tillverkas. Startpunkten för utvecklingsarbetet beskrivs samt vilka huvudsakliga frågeställningar som ska besvaras. Under metod får läsaren ta del av försöksplan, experimentell uppställning och de hjälpmedel som använts vid analys och utvärdering. Resultatet presenteras och diskuteras sedan följt av en slutsats och rekommendationer till framtida arbete.

2 Bakgrund

Arbetet inleddes med en litteraturstudie för att förstå pre-reformeringprocessen bättre. Resultatet av litteraturstudien presenteras i kommande tre avsnitt, 2.1 - 2.3.

2.1 Pre-reformering i bränslecellsapplikationer

Direct Methane Solid Oxide Fuel Cell (DMSOFC) är en typ av bränslecell som ingår i familjen av *Solid Oxide Fuel Cells*, SOFCs. Som namnet antyder kan metan köras direkt genom cellen och omvandlas varav cellen genererar elektrisk energi [4]. Enligt Figur 1 nedan förses anoden med metangas och katoden med luft varvid syremolekyler atomiseras och joniseras för att sedan vandra över det jonselektiva elektrolytmaterialet och reagera med metan. En ström av elektroner passerar genom en extern elektrisk krets och kan användas för att utföra arbete [5]. En SOFC-process behöver köras vid höga temperaturer, vid 700 °C eller varmare, för att uppnå god jonisk och elektrisk aktivitet.

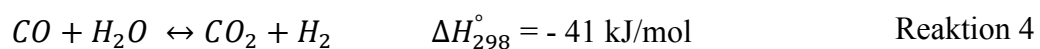
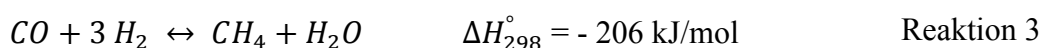
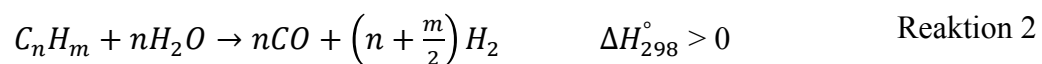


Figur 1. Illustration av en DMSOFC

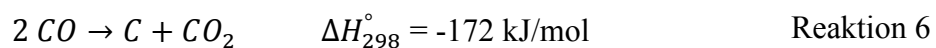
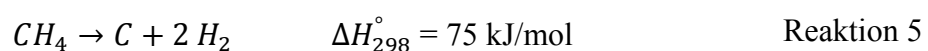
Naturgas som innehåller rikligt med metan kan användas som bränsle i processen men behöver förbehandlas. Anledningen är att naturgas innehåller lägre halter av alkaner och alkener och dessa kolväten kan bilda fast kol på anodsidan av cellen vilket reducerar kontaktytan och därmed energieffektiviteten och cellens livslängd. Reaktionen för sönderdelning av alkaner och alkener beskrivs av reaktion 1 och inträffar vid temperaturer över 620 °C [6].



För att komma runt dessa problem kan naturgas passera genom en pre-reformer innan den matas till anodsidan i SOFCs. I en pre-reformer reagerar längre kolväten endotermt med vattenånga och bildar kolmonoxid och vätgas (reaktion 2). Kolmonoxid kan sedan reagera vidare i två reversibla exoterma reaktioner, med vätgas genom metaniseringsreaktionen och bilda metangas och vattenånga (reaktion 3) eller genom vattengasreaktionen och bilda koldioxid och vätgas (reaktion 4) [7-9].



Vid hög katalysatoraktivitet kan längre kolväten elimineras helt och sammansättningen på produktgasen styrs då av den termodynamiska jämvikten för dem två senare reaktionerna. Risken för kolbildning finns även vid pre-reforming och driftstemperaturen för processen är således en avvägning mellan katalysatoraktivitet och kolbildningsrisk och lämplig driftstemperatur har visat sig ligga mellan 400-550 °C [8]. Kolpartiklar i en pre-reformer är negativt för katalysatorns funktion eftersom att det leder till katalysatordeaktivering. Deaktivering sker främst genom att kol lägger sig över katalysatorns aktiva säten och därmed hindrar dessa från att interagera med reaktanter, ett fenomen som kallas tilltäppning eller *fouling* [1,9,10]. Bildning av kol i pre-reforming kan ske endotermt genom sönderdelning av längre kolväten, enligt reaktion 1, men den största risken för kolbildning utgörs av sönderdelning av metan (reaktion 5) eller av boudouardreaktionen som är en exoterm reaktion (reaktion 6) [11].



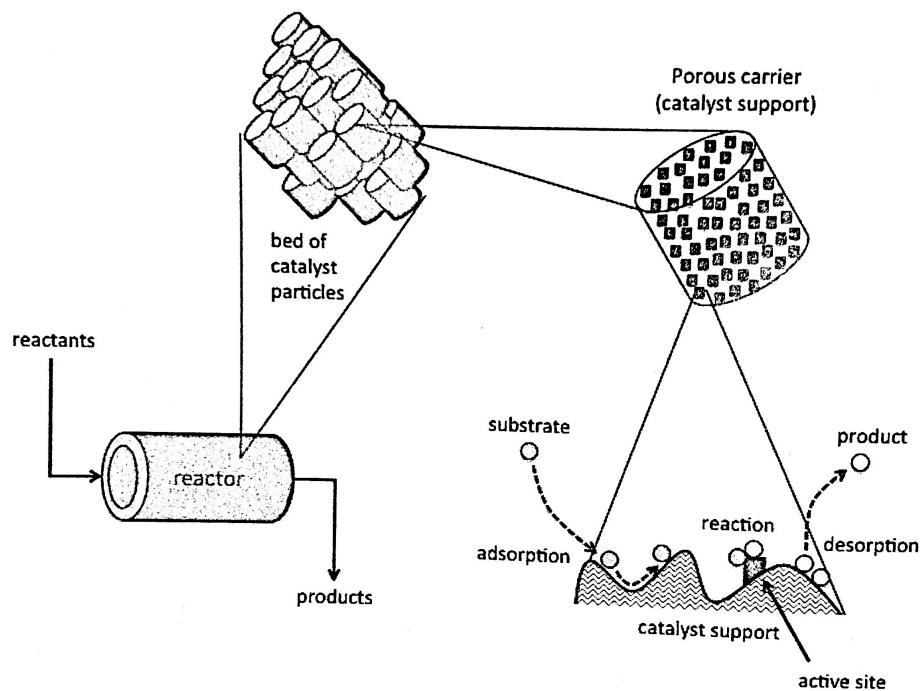
Ett sätt att minska risken för kolbildning vid pre-reforming är att köra processen med ett överskott av vattenånga i förhållande till mängden kol [7]. Ett högre ång-kol förhållande minskar risken för kolbildning men ökar samtidigt värmebehovet till processen. Vid ångreforming av naturgas brukar ång-kol förhållandet ligga mellan 1,8 – 2,5 mol H₂O per mol C men det har visat sig möjligt att köra pre-reformeringprocessen vid betydligt lägre S/C förhållanden, ner till 0,3 [9,12].

2.2 Heterogena katalysatorer

Heterogena katalysatorer kan vara utformade på många olika sätt men generellt kan de beskrivas av tre komponenter; *bärare (carrier)*, *support* och *aktiv fas (active phase)*. Bäraren är katalysatorns skelett och ger den dess rätta makrostruktur. Bäraren har stor påverkan på reaktorns egenskaper som värmetransport, tryckfall och dispersion av reaktanter och produkter. Lämplig form på katalysatorn beror på applikationsområde och vanliga former är granulater och monoliter. En granulatbärare är en bärare som består av små porösa korn av en specifik storlek som reaktanter och produkter kan passera in och ut igenom. Monoliter är enhetliga, ofta cylinderformade strukturer med likriktade passager som reaktanter kan passera igenom och de är vanligen gjorda av stål eller ett keramiskt material [13].

Support kallas det material som används för att ge ökad ytareta tillgänglig för reaktion. Det förekommer att bärare och support består av samma material och vanliga typer av support är aluminiumoxid och ceriumoxid. För att förbättra supportets egenskaper kan dopämnen av olika typer tillsättas. Dopämnen kan tillsättas för att ge högre selektivitet och aktivitet eller för att öka stabiliteten på den aktiva fasen. Dessa ämnen är vanligen elektropositiva ämnen och kan vara sällsynta jordartsmetaller eller alkalimetaller [13].

En viktig aspekt när support ska väljas är vilken ytareta support har; ett support med stor ytareta garanterar god dispersion på den aktiva fasen. Aktiv fas innehåller den komponent som man tror sig ha den katalyserande effekten. Aktiv fas dispergerad över ett support har aktiva säten (active sites) som är den plats där själva reaktionen sker [13]. Figur 2 visar de olika beståndsdelarna för heterogena katalysatorer och hur de hör ihop.



Figur 2. De olika beståndsdelarna för heterogena katalysatorer, från reaktorskala ner till nanoskala [13]

2.3 Katalysatorer för pre-reformering

I industrin är katalysatorer med hög halt nickel vanligast för pre-reformering. De har hög aktivitet och är relativt billiga [7-8]. Ett attraktivt alternativ till nickel är ädelmetall. Fördelen med ädelmetaller är att de är mer motståndskraftiga mot katalysatorförgiftning och uppvisar högre aktivitet. Ädelmetall X har visat sig vara den ädelmetall som är mest aktiv för pre-reformering av naturgas [11]. Det förekommer att katalysatorn dopas med sällsynta jordartsmetaller såsom lantan och cerium för att förbättra katalysatorns egenskaper. Lantan har visat sig kunna minska bildandet av fast kol och cerium verkar ha en uppsnabbande effekt på oxidering av kolväten [14-15].

2.4 Katalysatortillverkning

Katalysatorer kan tillverkas på en rad olika sätt där varje delsteg i tillverkningsprocessen är avgörande för katalysatorns prestanda. Övergripande kan tillverkningsprocessen beskrivas av följande fem steg (ordningsföljden kan variera) [9].

1. Tillverkning av bärare och support
2. Preparering av aktiv fas och beläggning
3. Efterbehandling
4. Formgivning
5. Aktivering

Bärare tillverkas för att ge rätt struktur åt katalysatorn. Det kan göras av på egen hand men i detta arbete har bärare köpts in från leverantörer. Support med eller utan dopämnen tillverkas med adekvat ytarea och hjälper den aktiva fasen att fästa på bäraren. Aktiv fas

kan beredas på olika sätt men vanligast är att ett metallsalt löses i lämpligt lösningsmedel tills saltet är helt upplöst. Vid efterbehandling genomgår katalysatorn värmebehandling i form av torkning och kalcinering. Syftet med torkning är att avlägsna vatten i katalysatorn som kan få strukturen att spricka när provet sedan hettas upp till högre temperaturer vid kalcinering. Kalcinering görs för att dels bli av med föroreningar och volatila ämnen och dels för att ge en stabilare struktur och en bättre dispersion på den aktiva fasen; även en fasomvandling av den aktiva fasens metallsalt sker. Formgivning är namnet på den process då katalysatorn får sin slutgiltiga form. Aktivering brukar vara det sista steget i tillverkningsprocessen där syftet är att ändra den aktiva fasen från ett passivt till ett aktivt tillstånd [13].

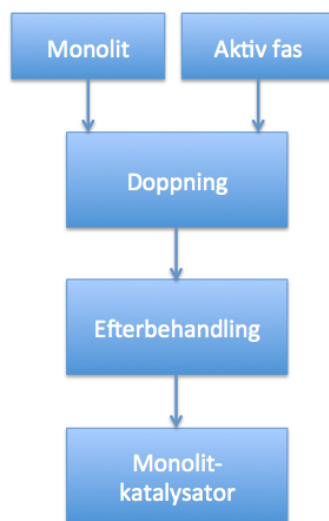
Examensarbetet har tittat närmre på metoder för impregnering av porösa bärare samt metoder för beläggning av monolitkatalysatorer, vilket svarar mot steg två ovan. Dessa metoder kommer att diskuteras närmre i kommande två avsnitt, 2.2.4 – 2.2.5.

2.4.1 Beläggning av porösa bärare

Porösa bärare kan beläggas med aktiv fas genom ett flertal metoder och dem två mest förekommande metoderna är *Wet Impregnation* och *Incipient Wetness* för reforming-katalysatorer [15]. *Wet impregnation* går ut på att bäraren sänks ner i en lösning innehållande aktiv fas som sedan fäster på bäraren genom utfällning eller adsorption. Metoden kräver ett överskott av lösning med aktiv fas, något som kan bli kostsamt och leder till stora mängder avfall, men genom att istället belägga bäraren genom *Incipient Wetness* kan mängden aktiv fas som krävs för tillverkning minskas. Aktiv fas läggs då på bäraren så att endast den inre porvolymen hos bäraren fylls upp och ingen vätska påträffas på utsidan av bäraren.

2.4.2 Beläggning av monolitkatalysatorer

Principen för beläggning av monoliter med aktiv fas är lik den för beläggning av konventionella bärare som granulat. Det krävs dock varsamhet eftersom att utöver koncentrationsskillnader på partikelskala även kan uppstå koncentrationsskillnader i längdled på monoliten av aktiv fas. Det generella tillvägagångssättet för tillverkning är att monolit doppas i lösning med aktiv fas för att sedan genomgå efterbehandling enligt Figur 2 på nästa sida.



Figur 2. Arbetsprincip för beläggning av monolit med aktiv fas

Två metoder som lämpar sig väl för beläggning av monoliter med ädelmetall och även billigare metaller som nickel är *Slurry-Dip Coating* (SDC) och *Monolith Impregnation* (MI). SDC går ut på att en monolit doppas i en blandning (en slurry) av bärare och aktiv fas. Överskott av slurry i monoliten blåses ur med tryckluft. Nackdelen med SDC är att aktiv fas kan kapslas in av bärare vilket leder till minskad kontaktyta. Ett alternativ är därför att först belägga monolit med bärare och sedan belägga med aktiv fas, något som utnyttjas vid MI. Vid MI doppas bärarbelagd monolit i aktiv fas varav den volym aktiv fas som inte trängts in i porerna blåses ur med tryckluft [16].

2.5 Utgångspunkt för utvecklingsarbetet

Hulteberg Chemistry & Engineering AB forskar på katalysatorer för pre-reformering av bränsle till anoden i SOFC-system där de tagit fram en katalysator bestående av ädelmetall X lagd på aluminiumoxid dopad med lantan och cerium. Av de katalysatorer som testats visar katalysator med 0,5 wt % ädelmetall X lagd på θ -alumina klart högst aktivitet och selektivitet för omvandling av längre kolväten men det finns en del utmaningar med katalysatorn. Det höga priset på ädelmetall X gör det intressant att försöka minska halten ädelmetall, om så är möjligt, utan att påverka prestandan nämnvärt. Det är också intressant att utveckla en katalysator med nickel i kombination med en lägre halt ädelmetall X som aktiv fas. Metoden för tillverkning av katalysator i granulatform består idag av att bärare beläggs med aktiv fas som sedan tvärbinds följt av efterbehandling. Nackdelen är dock att det bildas en del slask av dyrbar ädelmetall. Det är därför intressant att jämföra olika tillverkningsmetoder och hur detta påverkar katalysatorns prestanda. Katalysatorn läggs i vissa fall på stålmonoliter och det har visat sig att beläggingsgraden av aktiv fas skiljer sig mellan monoliter i samma produktion vilket är ett problem ur kvalitetssynpunkt. Därför är det intressant att titta närmre på metoden för hur monoliterna beläggs med katalysator och se om denna kan förbättras för att ge jämnare kvalitet.

3 Metod

Examensarbetet delades in i tre delar där del ett syftat till att besvara forskningsfråga ett, del två syftat till att besvara forskningsfråga två och så vidare. Nedan ges en repetition av de forskningsfrågor som examensarbetet syftar till att besvara.

1. Kan halten av ädelmetall X minskas utan att aktiviteten påverkas nämnvärt? Kan en mindre mängd nickel tillsättas för att kompensera för den reducerade mängden ädelmetall?
2. Vilken påverkan har tillverkningsmetoden på granulat-katalysatorers prestanda?
3. Hur bör monoliter beläggas med katalysator för att ge hög katalysatoraktivitet och samtidigt ge så liten kvalitetsmässig skillnad mellan monoliter belagda på samma sätt?

Bränslet till en DMSOFC är som tidigare nämnt vanligen naturgas som naturligt innehåller lägre halter av kolväten med mer än ett kol som till exempel etan och propan. Av praktiska skäl beslöts det att fokusera på pre-reforming av ett enskilt kolväte, nämligen propan.

3.1 Studerade metoder för katalysatortillverkning

Katalysatorer tillverkades i granulatform och på monolit. Gemensamt för samtliga katalysatorer var bärarmaterial, promotor, värmebehandlingsprogram samt reduceringsprogram. Som bärare användes Puralox 200/70 aluminiumoxid med θ -struktur dopad med lantan och cerium.

Varje värmebehandlingsprogram bestod av torkning och kalcinering. Torkning skedde vid 80 °C i fyra timmar och kalcinering vid 550 °C i fyra timmar. Efter tillverkning aktiverades katalysatorerna med en kvävgas/vätgas blandning där reduktion läts pågå i två timmar vid 600 °C. Reduceringstemperatur valdes med omsorg för att se till att metalloxygen i den aktiva fasen reducerades fullständigt. Efter att ha studerat *Temperature Reduction Programs* (TPR) för de respektive metallerna visade det sig att adekvat reduktionstemperatur för nickeloxid är 450 °C och för oxid av ädelmetall X 600 °C [17-18].

3.1.1 Tillverkningsmetoder för granulatkatalysatorer

Tre olika tillverkningsmetoder för katalysator i granulatform har undersökts.

- I. Tillverkningsmetod GA
- II. Tillverkningsmetod GB
- III. Tillverkningsmetod GC

Tillverkningsmetod GA

Metoden kan förenklat beskrivas; *"Impregnera först, tvärbind sen"*.

Bärare beläggs med aktiv fas genom Incipient Wetness impregnering. Därefter torkas impregnerad bärare, blandas med bindemedel och vatten för att sedan torkas igen, kalcineras och därefter granuleras. Granulering sker genom att katalysator mortlas och sedan siktas genom att första passera en sil med en maskstorlek på 2mm där korn större än 2mm sällas bort och därefter siktas över en sil med 1mm i maskstorlek där korn mindre än 1mm går igenom och sällas bort. Katalysatorns kornstorlek blir således 1-2mm.

Tillverkningsmetod GA kan sammanfattas enligt nedan.

1. Beläggning med aktiv fas
2. Tvärbindning med bindemedel
3. Krossning och siktning

Fördelen med metoden är att mängden aktiv fas per mängd bärare kan kontrolleras på ett enkelt sätt, dock är tillverkningsstiden lång vilket är negativt ur produktionsekoniskt perspektiv. Vid tvärbindning övergår bindemedlet från att vara $\text{AlO}(\text{OH}) \rightarrow \gamma$ - alumina och det har visat sig att γ - alumina kan blockera upp till 10-20% av de aktiva sätena, vilket påverkar katalysatorns aktivitet. I och med att siktning sker efter beläggning med aktiv fas innebär det dyrbar metall slängs. Ungefär hälften av tillverkad katalysator går bort vid siktning baserat på vikt.

Tillverkningsmetod GB

Metoden kan förenklat beskrivas; *"Tvärbind först, impregnera sedan"*.

En blandning bereds med bärare, bindemedel och vatten, torkas och låts sedan kalcinera. Därpå krossas katalysatorn och siktas enligt tidigare beskriven procedur för att sedan impregneras med aktiv fas med Incipient Wetness metoden och därefter torkas.

Tillverkningen består av nedanstående tre steg.

1. Tvärbindning av bärare
2. Krossning och siktning
3. Beläggning med aktiv fas

Metoden är fördelaktig eftersom den är lättare att kontrollera rent impregneringsmässigt samt att den går snabbare än metod GA. Mindre aktiv fas går åt i metod GB i och med att krossning och siktning sker innan beläggning.

Tillverkningsmetod GC

Metoden kan förenklat beskrivas; "*Den snabba metoden*". Bärare, bindemedel, vatten och aktiv fas blandas i samma kärl varpå blandningen torkas följt av kalcinering. Sedan krossas och siktas produkten enligt tillvägagångssätt nämnt i tillverkningsmetod GA. Metoden kan sammanfattas av de två stegen nedan.

1. Tvärbinding av bärare och aktiv fas med bindemedel
2. Krossning och siktning

Metod GC går snabbare än metod GA och GB men även här går ungefär hälften av belagd katalysator bort vid siktning. Beläggningsgraden är osäker då bindemedel och aktiv fas blandas med bärare samtidigt.

3.1.2 Tillverkningsmetoder för monolitkatalysatorer

Metallmonoliter av stål, enligt Figur 3, 15mm i diameter och 25 mm långa användes där monoliterna på förhand värmebehandlats med vatten för att ge en porösare yta och därmed öka vidhäftningsförmågan för bärare och aktiv fas vid beläggning.



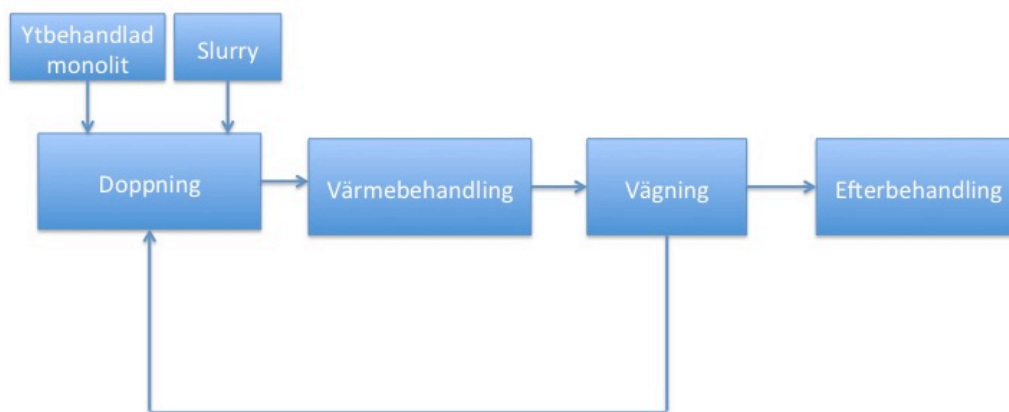
Figur 3. Vattenbehandlad monolit som användes som bärare sedd ovanifrån (vänster) och från sidan (höger)

Tre tillverkningsmetoder för beläggning av monoliter med bärare och aktiv fas har tagits fram.

- I. Tillverkningsmetod MA
- II. Tillverkningsmetod MB
- III. Tillverkningsmetod MC

Metoderna utgår från tillverkningsmetoder GA-GC med anpassningar för att få dem att fungera på monoliter. I metod MA och MB har monolit belagts genom *Slurry-Dip Coating* och metod MC genom *Monolith Impregnation*.

Det är svårt att preparera en slurry som är tillräckligt viskös för att i endast en doppning ge tillräcklig beläggning av slurry och samtidigt vara tillräckligt lättflytande för att inte täppa till kanalerna på monoliten. Därför gjordes samtliga slurrys något mer lättflytande och slurrybeläggningen skedde enligt den iterativa process som visualiseras av Figur 4. Monolit doppades i slurry, värmebehandlades (torkades och kalcinerades) och sedan kontrollerades mängden slurry som fäst genom vägning. Var det tillräckligt fortsatte monoliten till efterbehandling och sedan till testning, var det för lite doppades monoliten på nytt.



Figur 4. Arbetsflödesdiagram för tillverkning av monolitkatalysatorer

Tillverkningsmetod MA

Först beläggs bärare i pulverform med aktiv fas genom Incipient Wetness och torkas. Sedan tvärbinds belagd bärare med bindemedel, torkas och kalcineras. Därefter blandas pulvret med vatten till en slurry som monolit doppas i. Metoden består av fyra steg, enligt nedan.

1. Bärare beläggs med aktiv fas
2. Tvärbinding av bärare
3. Slurryberedning
4. Doppning

Metoden är fördelaktig genom att beläggningsgraden av aktiv fas på bäraren noggrant kan kontrolleras och därmed garantera god beläggning på monoliten. Slurry måste tillverkas i överskott för att god doppning av monoliter ska vara möjlig, vilket gör att det vid produktionens slut finns slurry med dyrbar metall över.

Tillverkningsmetod MB

En slurry prepareras genom att blanda bärare, bindemedel och vatten och monolit doppas sedan i slurryn. Monoliten torkas och kalcineras följt av impregnering med aktiv fas

genom Incipient Wetness. Därefter torkas och kalcineras monoliten ytterligare en gång och är sedan redo för efterbehandling. Metoden består av fyra steg enligt nedan.

1. Bärare tvärbinds med bindemedel
2. Slurryberedning
3. Doppning
4. Impregnering med aktiv fas

Eftersom monolit impregneras med aktiv fas först när den är belagd med bärare krävs mindre mängd metall/aktiv fas än i MA. Det kan dock vara svårt att få jämn beläggning av aktiv fas över hela monoliten utan att övermätta bärmaterialet med vätska.

Tillverkningsmetod MC

Bärare, aktiv fas, bindemedel och vatten blandas till en slurry som monolit sedan doppas i. Därpå följer torkning och kalcinering. Sammanlagt består metoden av två steg, enligt nedan.

1. Samtliga komponenter blandas till en slurry
2. Doppning

Eftersom samtliga komponenter blandas samtidigt är metoden snabb och lätt att utföra. Beläggningsgraden på monoliten är dock osäker samt att överflöd av metall, som beskrivet i metod MA, går förlorad.

3.2 Försöksplan

Det experimentella arbetet inleddes med del ett, vars syfte var att besvara forskningsfråga ett. För att göra detta tillverkades tre granulat-katalysatorer med olika sammansättning på aktiv fas, se tabell 1. Den katalysator som visat bäst prestanda i del ett tillverkades sedan på tre olika sätt i granulatform (del två) som beskrivs i Tabell 2, och på tre olika sätt i monolitform (del 3) vilket visas i Tabell 3. Varje katalysator gjordes i två exemplar för att ge förståelse i hur kvalitén kan variera. För komplett lista på de katalysatorer som tillverkats, se Appendix A.

Tabell 1. Granulat-katalysatorer som tillverkats och testats i del ett

Aktiv fas	Antal exemplar
0,5 vikt % ädelmetall X	2
0,25 vikt % ädelmetall X	2
0,03 vikt % ädelmetall X 15 vikt % Ni	2

Tabell 2. Granulat-katalysatorer som tillverkats och testats i del två

Aktiv fas	Tillverkningsmetod	Antal exemplar
Från del 1	GA	2
Från del 1	GB	2
Från del 1	GC	2

Tabell 3. Monolit-katalysatorer som tillverkats och testats i del tre

Aktiv fas	Tillverkningsmetod	Antal exemplar
Från del 1	MA	2
Från del 1	MB	2
Från del 1	MC	2

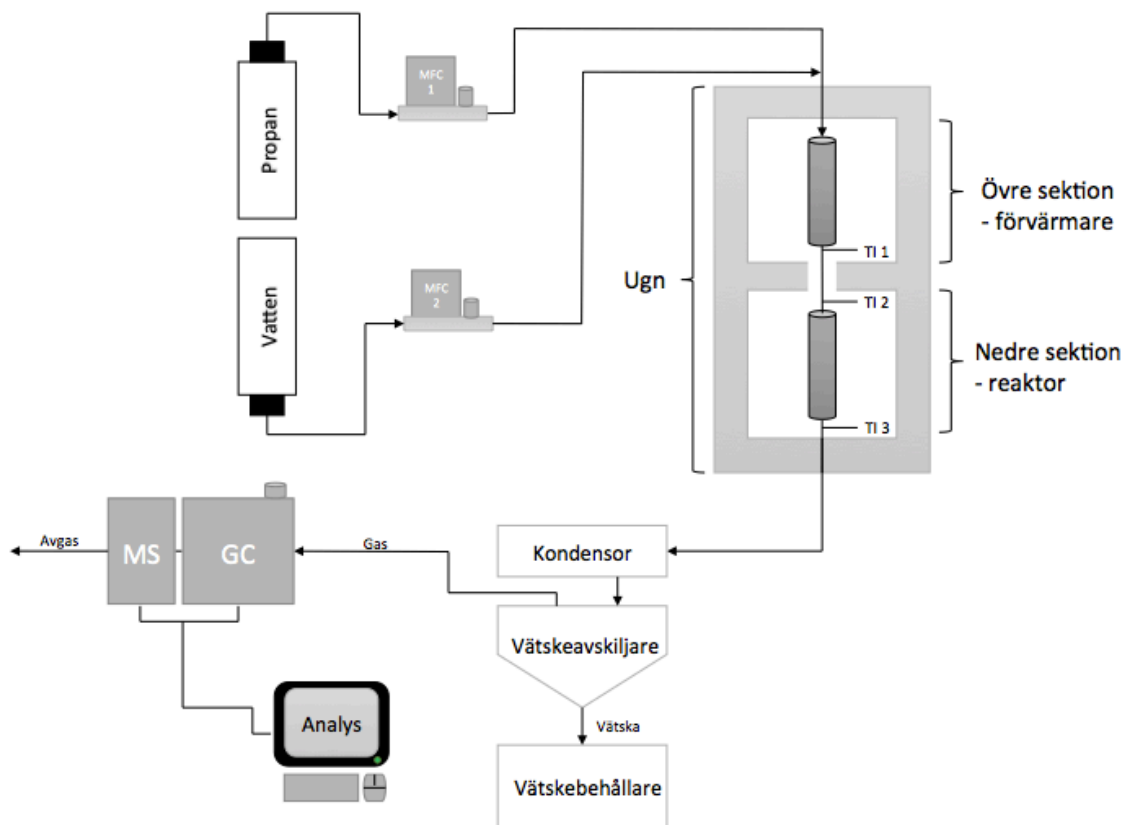
Samtliga katalysatorer testades vid 15000 respektive 30000/h i space velocity för att undersöka vilken genomströmning av reaktantgas som katalysatorerna klarar av att omsätta. Övriga driftsparametrar som temperatur, ång-kol förhållande och tryck hölls konstant vid testning. Driftsparametrar för testning visas i Tabell 4 nedan.

Tabell 4. Driftsbetingelser för testning av katalysatorer

Testnivå	Space Velocity (/h)	Temperatur (°C)	S/C (mol/mol)	Tryck (atm)
1	15 000	500	2	1
2	30 000	500	2	1

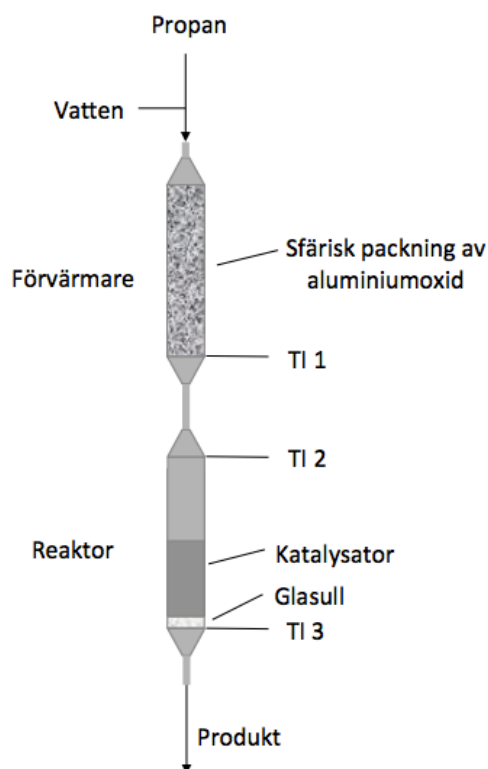
3.3 Experimentell uppställning

I den experimentella uppställningen blandades vatten och propan vars flöden kontrollerades av två separata *Mass Flow Controllers* (MFC). Mixen gick vidare till en förvärmare, förångades och passerade sedan genom reaktorn varpå vattenånga separerades från övrig produktgas. Produktgasen injicerades i en GC/MS kopplad mot en PC och produktgasen fortsatte sedan ut i avgashanteringssystemet. Flödet genom förvärmare och reaktor kördes uppifrån och ner för att undvika fluidisering av katalysatorbädden. Figur 5 ger en grafisk representation av uppställningen.



Figur 5. Illustration av den experimentella uppställningen

Ugnen var uppdelad i två sektioner, en övre och en nedre del med förvärmare och reaktor i respektive del. Ett termoelement var installerat vid utloppet från förvärmaren, ett vid inloppet till reaktorn och ett annat vid reaktorutloppet. Temperaturerna i ugnens övre och undre del ställdes in så att inloppstemperaturen till reaktorn (TI 2) höll den enligt testplanen specificerade temperaturen. Förvärmaren var packad med kulor av α -alumina för att ge god dispersion av reaktanter samt värmeöverföring. Reaktorn var laddad med granulat- eller monolitkatalysator och tätades undertill med glasull. Figur 6 ger en noggrannare bild av förvärmare och reaktor.



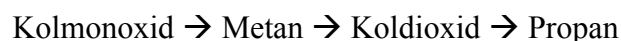
Figur 6. Detaljerad vy av förvärmare och reaktor

3.4 Analys

Prestanda för katalysatorerna studerades genom att analysera vattenfri produktgas med en GC/MS på företaget.

3.4.1 GC/MS-analys

GC/MS av model Scion 456-GC SQ användes för analys av produktgas. När rätt tryck uppnåtts på provgas till GC/MS-stationen injicerades en provvolym med helium som bärgas i en packad kromatografisk kolonn. De olika ämnena i produktgasen separerades tack vare att de interagerade i varierande grad med packningsmaterialet i kolonnen och således eluerades vid olika tidpunkt i slutet på kolonnen. Elueringsordningen var enligt beskrivningen nedan, där kolmonoxid eluerades först och propan sist.



Ämnena passerade sedan vidare till en MS, masspektrometer, där de joniserades genom att bestrålas med elektroner, accelererades och detekterades i en detektor. Vid jonisering sker även fragmentering där ämnena bryts ner till mindre joniserade beståndsdelar. Beroende på massa/laddnings-förhållandet (m/z -förhållandet) för de olika fragmenten samt deras relativa förekomst kan en MS räkna ut vilket ämne som detekterats. Men för att veta hur mycket av ett ämne som detekterats var en kalibrering nödvändig. Det gjordes genom att injicera en känd halt av en produktgas i GS/MS, registrera responsen för att

sedan injicera igen med en högre koncentration. På det viset kunde en kalibreringskurva för respektive ämnen skapas som sedan användes av mjukvaran för att räkna ut sammansättning av produkter i ett okänt prov. Propan och metan kalibrerades var för sig med kvävgas som utspädningsgas medan kolmonoxid och koldioxid kalibrerades samtidigt med vätgas som utspädningsgas. Vätgas användes eftersom att kvävgas och kolmonoxid eluerades samtidigt och dessutom har samma m/z-förhållande.

Omsättning av propan användes för utvärdering av de olika pre-reformingkatalysatorerna och beräknades enligt ekvation 1 och hänsyn togs till den förändring i mol som skedde vid reaktionerna 2-4. Selektivitet för kolhaltiga produktgaser (kolmonoxid, metan och koldioxid) användes som ett komplement och beräknades enligt ekvation 2.

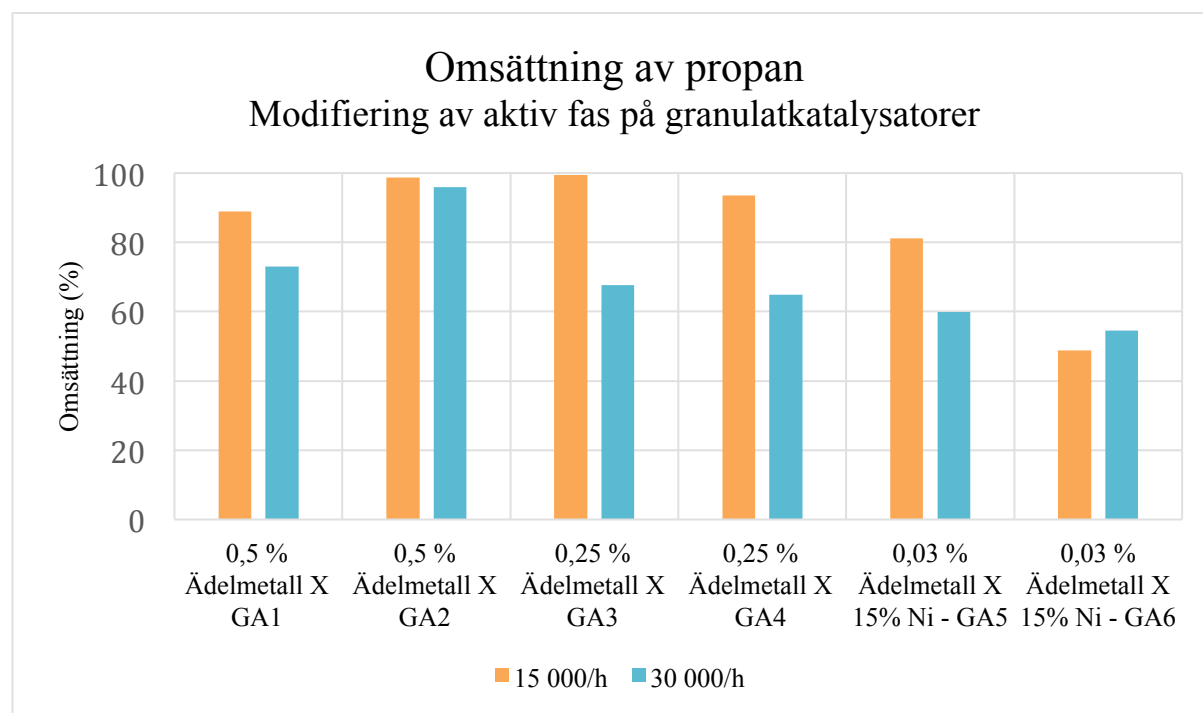
$$X_{propan} = \frac{C_{Propanin} - C_{Propanut}}{C_{Propanin}} \quad \text{Ekvation 1}$$

$$S_i = \frac{C_{i_{ut}}}{\sum_1^3 C_{i_{ut}}} \quad \text{Ekvation 2}$$

4 Resultat och diskussion

Resultatet presenteras och diskuteras nedan i tre sektioner uppdelade per forskningsfråga (se avsnitt 2.4 för repetition av forskningsfrågorna). I paragraf 4.4 diskuteras övriga iakttagelser vid experimenten.

4.1 Modifiering av aktiv fas



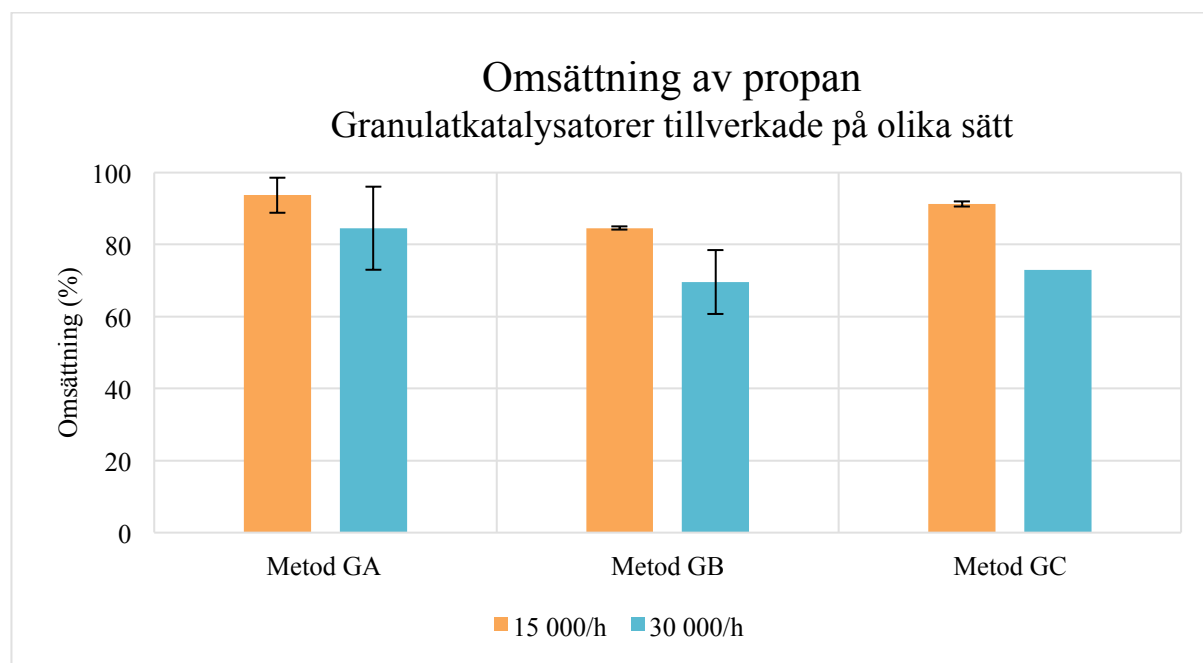
Figur 7. Omsättning av propan vid 15 000 respektive 30 000/h i space velocity för granulat-katalysatorer med olika aktiv fas. Testade vid 500 °C, 1 atm, 2:1 S/C-förhållande

Katalysatorer i granulatform med olika sammansättning på aktiv fas har testats vars omsättning av propan kan ses i Figur 7. En högre halt av ädelmetall X är att föredra. Vid 15000/h i space velocity har monometall-katalysatorer (GA1-GA4) en omsättning av propan på över 85 %. GA5 och GA6 som är bi-metalliska kommer inte upp i hög omsättning, möjligen på grund av den lägre aktiviteten hos nickel relativt ädelmetall X.

En halvering av halten ädelmetall verkar inte ha en signifikant påverkan på omsättning vid 15000/h (jämför GA1 och GA2 mot GA3 och GA4). När gasflödet sedan ökas till 30000/h sjunker omsättningen för samtliga katalysatorer vilket är väntat; ett högre gasflöde gör det svårare för reaktanter att nå de aktiva sätena på katalysatorn och reagera. Katalysator med 0,5 vikt % ädelmetall X påverkas minst av ändringen i flödes hastighet och det beslutades därför att tillverka katalysatorer i granulat- respektive monolitform med en aktiv fas bestående av 0,5 vikt % ädelmetall X. Omsättningen hos katalysator

GA1 var oväntat låg och eftersom det var den första katalysatorn som tillverkats tillskrevs detta resultat inte något större värde.

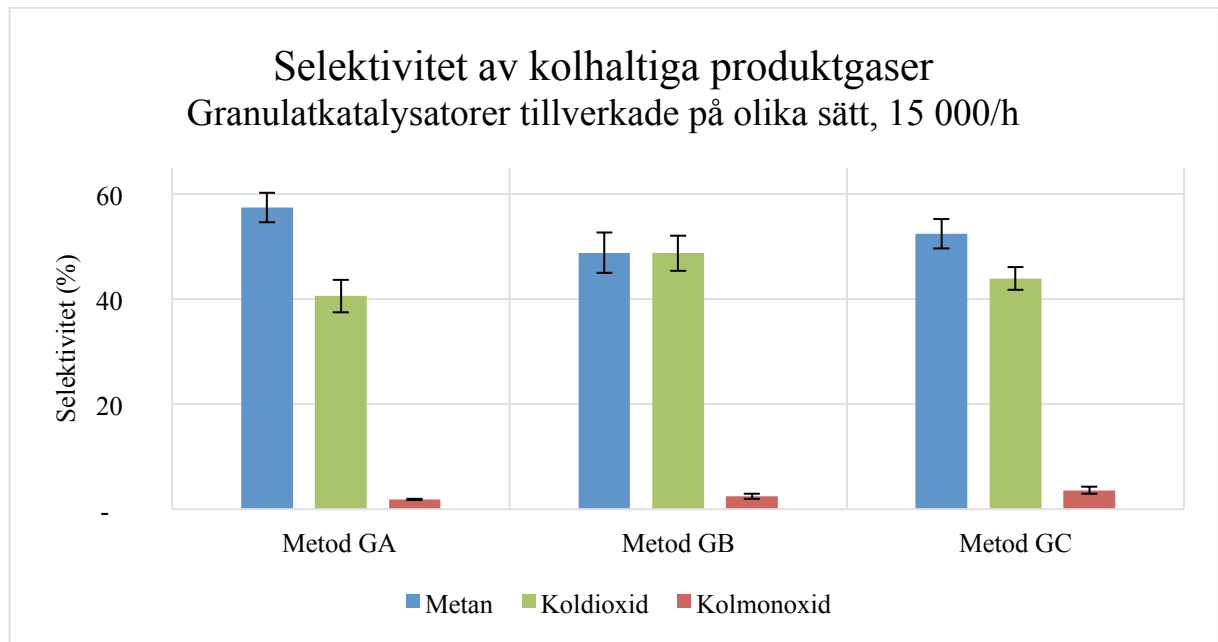
4.2 Tillverkningsmetod för granulat-katalysatorer



Figur 8. Omsättning av propan vid 15 000 respektive 30 000/h i space velocity för granulat-katalysatorer med 0,5 vikt % ädelmetall X tillverkade på olika sätt. Testade vid 500 °C, 1 atm, 2:1 S/C-förhållande

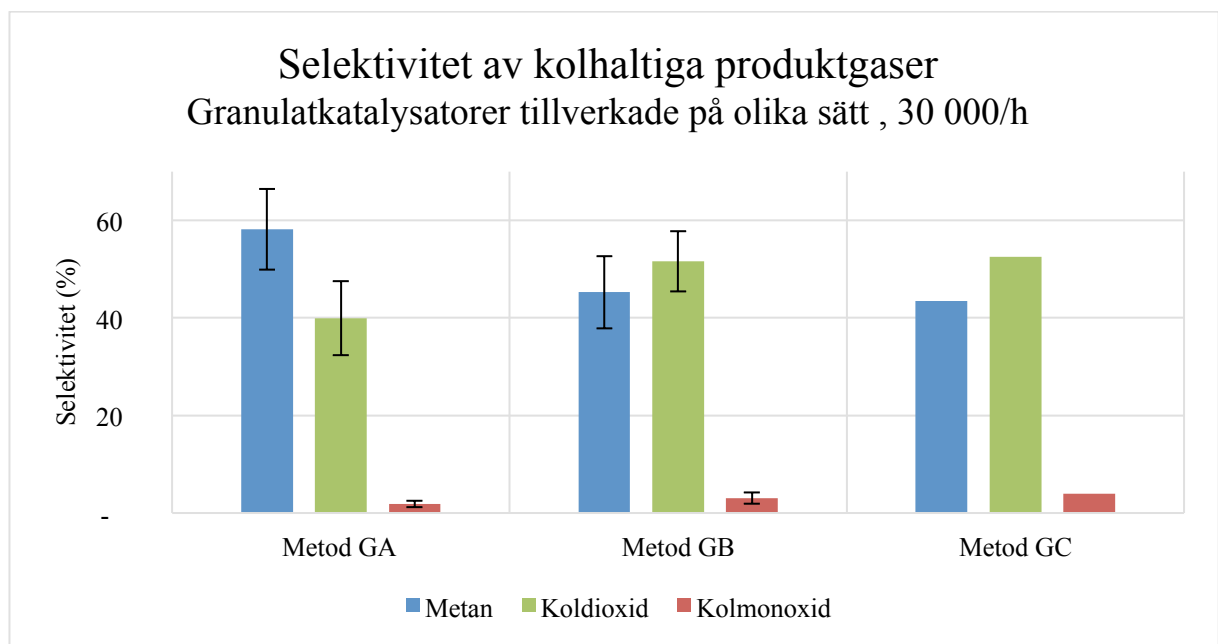
I Figur 8 ovan presenteras omsättningen av propan för granulat-katalysatorer tillverkade på olika sätt. Samtliga katalysatorer visar god omsättning vid 15000/h i space velocity där metod GA och GC ligger i topp. Svarta felstaplar i figuren visar spridningen i omsättning mellan katalysatorer tillverkade med samma metod och med hjälp av dessa kan en intressant iakttagelse göras. Katalysatorer tillverkade med metod GB och GC verkar vara lättare att reproducera. Omsättningen av propan vid 15000/h inte skiljer sig nämnvärt mellan exemplar av samma katalysator. Vid högre space velocity är variationen i omsättning för stor för att kunna dra någon slutsats.

I tillverkningsmetod GC blandades samtliga komponenter samtidigt och förväntan var att detta skulle ha en negativ påverkan på katalysatorns prestanda. Så verkar inte vara fallet och katalysatorer tillverkade med denna metod visar acceptabel omsättning även vid 30000/h i space velocity. Den noggranne läsaren upptäcker att det för metod GC saknas felstapel vid 30000/h. Anledningen är att det vid testning av en av katalysatorerna uppstod problem och nya tester med katalysatorn inte kunde genomföras.



Figur 9. Selektivitet av kolhaltiga produktgaser för granulatkatalsatorer med 0,5 vikt % ädelmetall X tillverkade på olika sätt. Testade vid 500 °C, vid 15 000/h, 1 atm, 2:1 S/C-förhållande

Selektiviteten för olika kolhaltiga produkter är en intressant parameter att jämföra, vilket presenteras i Figur 9. För en pre-reformer integrerad i ett DMSOFC-system är det önskvärt att katalsatorn har hög selektivitet för metan eftersom det är bränslet till cellen. Katalsatorer tillverkade med metod GA verka ha högre selektivitet för metan än övriga katalsatorer. Troligen beror detta på en ytstruktur som främjar metaniseringsreaktionen på ett bättre sätt än för övriga katalsatorer. En alternativ förklaring är att katalsatorer tillverkade enligt metod GB och GC har en ytstruktur som ger lägre aktivitet för metaniseringsreaktionen.



Figur 10. Selektivitet av kolhaltiga produktgaser för granulatkatalsatorer med 0,5 vikt % ädelmetall X tillverkade på olika sätt. Testade vid 500 °C, vid 30 000/h, 1 atm, 2:1 S/C-förhållande

När space velocity sedan ökas till det dubbla sker en förändring i selektivitet för samtliga katalysatorer mot ökad produktion av koldioxid, enligt Figur 10. Det kan bero på att omsättningen av propan är lägre vid högre space velocities. I och med en lägre omsättning av propan ökar mängden vatten i systemet vilket främjar bildningen av koldioxid från kolmonoxid. Överlag verkar det som att metod GA ger en katalysator som är mer selektiv för metan även vid högre flödes hastigheter.

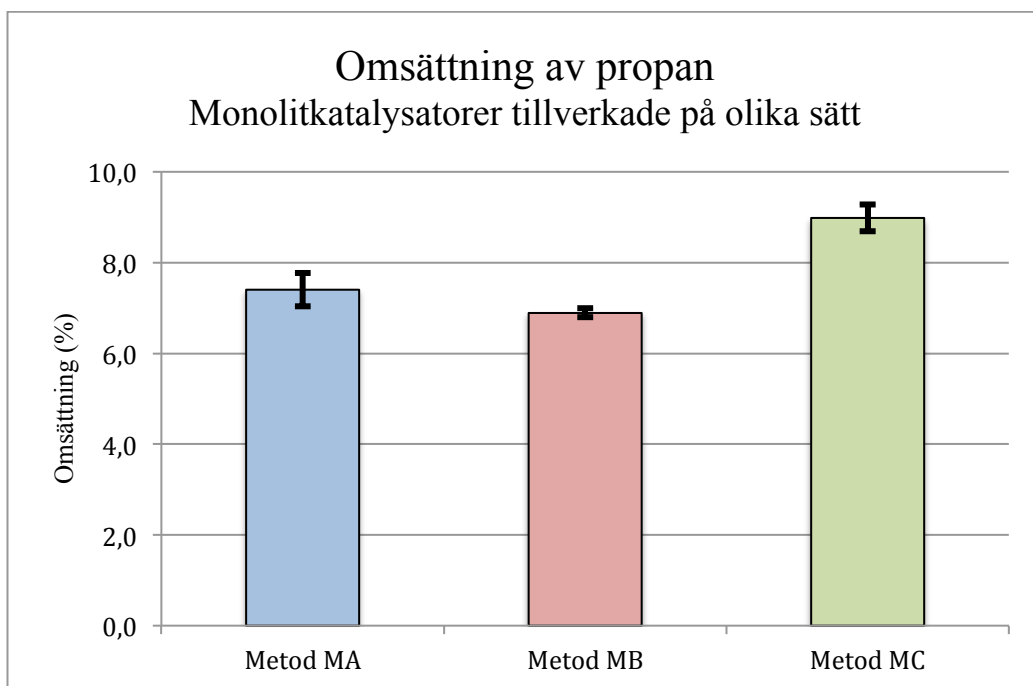
Beroende på sammansättningen hos den naturgas som används i DMSOFC-system kan recirkulation över pre-reformern vara nödvändig. Detta för att komma ner till acceptabelt låga koncentrationer av längre kolväten. Katalysatorer tillverkade med GB visar lägst omsättning av propan men det går åt hälften så mycket ädelmetall X jämfört med GA och GC och skillnaden i kvalitet mellan katalysatorer är minst för GB-katalysatorer. Genom att hitta rätt recirkulationsförhållande kan metod GB vara den mest lönsamma men för att få mer vetskap kring detta bör en processimulering sätts upp tillsammans med en teknoekonomisk utvärdering.

4.3 Tillverkningsmetod för monolitkatalysatorer

Monolitkatalysatorer tillverkade på olika sätt testades vid enligt tidigare angivna driftsbetingelser först vid 15000/h. Redan efter några initiala tester kunde det konstateras att detektorn i GC/MS blivit övermättad av propan och halten propan i produktgasen kunde därmed inte bestämmas. Analysutrustningen var kalibrerad för att kunna kvantifiera en propankoncentration upp till 45 % och en övermättad detektor innebar således att omsättningen av propan var låg.

Antagligen beror den låga omsättningen på att aktuell space velocity vid försöken troligen var högre än 15000/h, förklaring följer. Förhållandet mellan genomströmning av reaktantgas (F) och reaktorvolym (V_{reaktor}) kallas space velocity (F/V_{reaktor}). Reaktorvolymen antogs bestå av innervolymen på den stålmonolit som användes, utan hänsyn till kanalväggar belagda med slurry som också tar upp volym (se figur 3 för monolitstruktur). Den verkliga reaktorvolymen tillgänglig för genomströmning av reaktantgas var således mindre och enligt förhållandet ovan leder detta till en högre space velocity. Även tilltäppning av enskilda kanaler på monoliten kan ha skett vilket påverkar gasflödet. De monoliter som användes hade ett system bestående av 136 kanaler och om ett antal av dessa, till exempel 6st, var tilltäppta skulle det ha resulterat i en ca 4 % högre space velocity.

Det undersöktes om flödet av reaktantgas kunde minskas, något som inte var möjligt på grund av att de MFCs som användes inte kunde gå lägre i flöde. Koncentrationen av metan, koldioxid och kolmonoxid kunde fortfarande bestämmas analytiskt och genom att göra en kolbalans över systemet kunde omsättningen av propan räknas ut för samtliga katalysatorer vid 15000/h, resultatet presenteras i Figur 11.



Figur 11. Omsättning av propan vid 15 000/h i space velocity för monolitkatalysatorer med 0,5 vikt % ädelmetall X tillverkade på olika sätt. Testade vid 500 °C, 1 atm, 2:1 S/C-förhållande

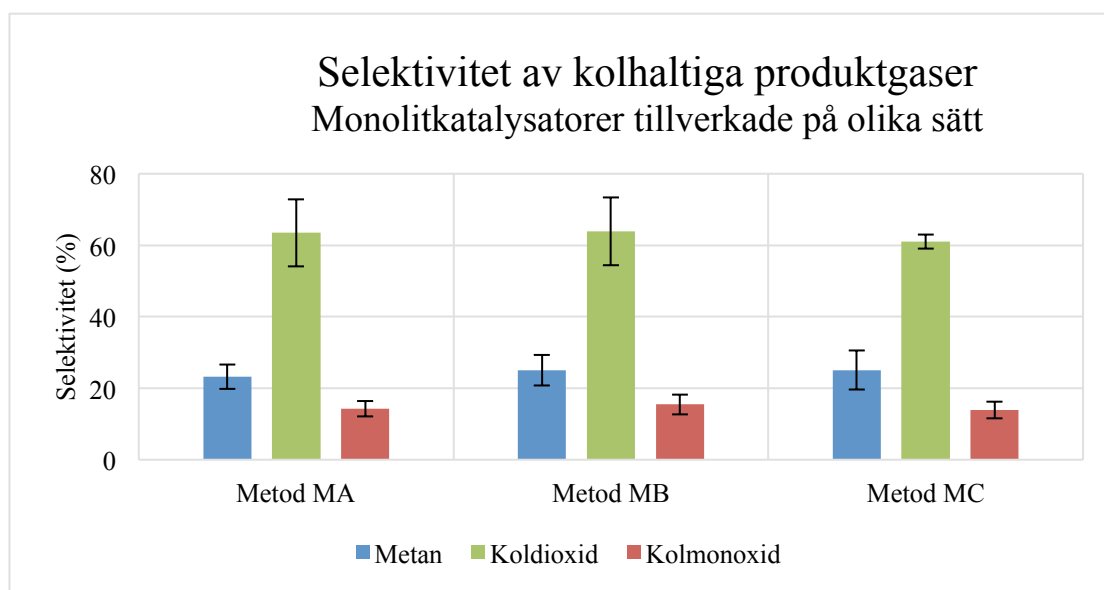
Resultatet visar att samtliga tre tillverkningsmetoder ger monolitkatalysatorer med låg omsättning av propan. Skillnaden i omsättning är mycket liten och det går inte med säkerhet att dra någon slutsats kring vilken metod som är att föredra. Vad som kan sägas är att metod MC, som är lättare och snabbare att genomföra, ger något högre omsättning än metoderna MA och MB. Vidare visar monolitkatalysatorer tillverkade med metod MB minimal skillnad i prestanda.

För att en monolitkatalysator ska klara av att katalysera reaktanter vid högre genomströmningshastigheter krävs det att tillräcklig mängd katalysator fäst på monolitens yta. Tabell 5 på kommande sida visar den mängd katalysator som vidhäftat på respektive monolit (med katalysatorvikt menas vikt av support och aktiv fas). När monoliter för respektive tillverkningsmetod jämförs (MA1 mot MA2, MB1 mot MB2 och så vidare) kan det konstateras att en mindre mängd katalysator ger högre omsättning. Enligt tidigare resonemang kan detta bero på att med mer material på väggarna i monolitkanalerna så ökar genomströmningshastigheten, och således blir det svårare för reaktanter att nå de aktiva sätena och reagera. Då monoliter tillverkade på olika sätt men med lika mängd katalysator jämförs framgår det att metod MC ger högre omsättning, även om skillnaden är marginell (jämför MA1, MB1 och MC1).

Tabell 5. Katalysatormängd per monolit för tillverkade monolitikatalysatorer

Monolit	Omsättning av propan (%)	Mängd katalysator på monolit (g)
MA1	6,3	0,41
MA2	8,5	0,36
MB1	6,6	0,41
MB2	7,2	0,32
MC1	8,1	0,41
MC2	9,9	0,33

Hur selektiviteten för kolhaltiga produktgaser påverkas av space velocity diskuterades för granulat-katalysatorer. Där kunde det konstateras att högre space velocity främjar produktion av koldioxid framför metan. Detta verkar även vara fallet för monolitikatalysatorer och som kan ses i Figur 11 är samtliga monolitikatalysatorer mest selektiva för bildandet av koldioxid, något som ofördelaktigt i DMSOFC-system. Behovet av att studera monolitikatalysatorernas prestanda vid lägre space velocities kan således vara av intresse.



Figur 12. Selektivitet av kolhaltiga produktgaser för monolitikatalysatorer med 0,5 vikt % ädelmetall X tillverkade på olika sätt. Testade vid 500 °C, vid 15 000/h, 1 atm, 2:1 S/C-förhållande

4.4 Övriga iakttagelser

Vid GC/MS-analys kunde spårhalter av etan detekteras i slutet av koldioxidtoppen vid vissa körningar. Kolbalansen över systemet gick vid vissa tester inte ihop och det fattades kol i storleksordningen 2-5 % och det är troligt att förekomsten av etan påverkat detta. Förmodligen eftersom etan innehåller två kol per molekyl men i GC/MS gav ett relativt litet utslag. Möjligen kan kolbildning i systemet ligga till grund för avsaknaden av kol i kolbalansen. När reaktorn plockades isär sågs inga tecken på koksning men kanske har det bildats kol i andra delar av den experimentella uppställningen.

5 Slutsats

Arbetet har undersökt katalysatorer för pre-reforming som ett försteg i ett DMSOF-system med fokus på sammansättning på aktiv fas samt tillverkningsmetoder för granulat- och monoliterkatalysatorer. Testning har skett vid 500 °C, 2:1 i ång-kol förhållande, 1 atm samt 15000 respektive 30000/h i space velocity.

Av de katalysatorer som prövats visar 0,5 vikt % ädelmetall X lagd på en blandning α och θ -aluminiumoxid dopad med lantan och cerium bäst prestanda vid valda space velocities. När försöken körs vid 15000/h i space velocity är det möjligt att halvera mängden ädelmetall utan att omsättningen påverkas men inte vid 30 000/h i space velocity.

Vidare har tillverkningsmetoden för katalysatorer i granulatform undersökts. För att uppnå hög omsättning av propan är det bäst att belägga bärare i pulverform med aktiv fas och i ett senare steg tvärbinda med bindemedel (metod GA). Variationen i prestanda mellan katalysatorer tillverkade på detta sätt varierar dock kraftigt (ca 5 %) och för att erhålla en så jämn kvalitet som möjligt är det bättre att antingen först tvärbinda bäraren med bindemedel och sedan belägga med aktiv fas (metod GB). På detta sätt behövs mindre ädelmetall X användas, som är kostsam. Ett alternativ för att nå jämnare kvalitet är att blanda bärare, bindemedel och aktiv fas tillsammans, metod GC, som dessutom går snabbare att genomföra.

Beläggningsmetod för monoliterkatalysatorer har också undersökts. Det har inte gått att urskilja vilken metod som ger säkerställd högst omsättning av propan och vidare arbete krävs. Försöken antydde dock att genom att belägga monolit med en slurry innehållande bärare, aktiv fas och bindemedel (metod MC) så kan produktionstiden kortas samtidigt som omsättningen av propan blir något högre relativt de andra studerade metoderna. För att ge en så jämn kvalitet av monoliterkatalysatorer bör monoliten först beläggas med adekvat mängd bärare och bindemedel och därefter beläggas med aktiv fas (metod GB).

6 Framtida arbete

Examensarbetet har fokuserat på tillverkningsmetoder för katalysatorer för pre-reformer. Av varje katalysator gjordes två exemplar för att ge en förståelse i hur kvalitén varierade. Att endast göra två exemplar medför begränsningar i vilka slutsatser som kan dras. Det hade varit intressant att göra fler exemplar, tre eller fyra av varje katalysator men det ansågs inte vara försvarbart i mån av tid. Att studera fler exemplar av varje katalysator är något som bör göras vid framtida arbete.

Som nämnt i avsnitt 4.3 är omsättning för samtliga monolitkatalysatorer mycket låg. För att ge mer klarhet i vilken tillverkningsmetod som är optimal för monolitkatalysatorer bör framtida arbete analysera dessa vid lägre space velocities. Metoderna för tillverkning har utvärderats med omsättning och selektivitet men det skulle vara intressant att även titta på de ekonomiska aspekterna, exempelvis genom en teknoekonomisk utvärdering. Ett förslag är då titta på materialkostnad, tillverkningstid, jämnhet i kvalitet och att tillskriva dem senare egenskaperna ekonomisk betydelse. Frågor att ställa är: Vad kostar det att ha dubbelt så lång tillverkningstid? Vad är kostnaden för att prestandan hos en katalysator varierar mellan produktionsomgångar? Vad är acceptabel variation i prestanda? Genom att kombinera frågeställningarna ovan kan en utvärdering genomföras och den bäst lämpade tillverkningsmetoden för katalysatorer för pre-reforming i DMSOFC-system bestämmas.

7 Referenser

1. Singhal, S. C. Dokiya, M. *Solid oxide fuel cells: (SOFC VI : proceedings of the Sixth International Symposium*. Electrochemical Society: Pennington, NJ. (1999)
2. Badwal, S. P. S. Giddey, S. Munnings, C. Kulkarni, A. *Review of Progress in High Temperature Solid Oxide Fuel Cells*. J Aust Ceram Soc. (2014)
3. Stambouli, A. B. Traversa, E. *Solid oxide fuel cells (SOFCs): a review of an environmentally clean and efficient source of energy*. Renew Sust Energ Rev. (2002)
4. Ideris, A. Croiset, E. Pritzker, M. Amin, A. *Direct-methane solid oxide fuel cell (SOFC) with Ni-SDC anode-supported cell*. Int J Hydrogen Energy. (2017)
5. van Biert, L. Woudstra, T. Godjevac, M. Visser, K. Aravind, P. V. A *thermodynamic comparison of solid oxide fuel cell-combined cycles*. J Power Sources. (2018)
6. Carlsson, M. *Carbon Formation in Steam Reforming and Effect of Potassium Promotion Potassium dopants prevent carbon formation and aid catalyst recovery*. Johnson Matthey Tech. (2015)
7. Aasberg-Petersen, K. Christensen, T. S. Nielsen, C. S. Dybkjaer, I. *Recent developments in autothermal reforming and pre-reforming for synthesis gas production in GTL applications*. Fuel Process Technol. (2003)
8. Sperle, T. Chen, D. Lodeng, R. Holmen, A. *Pre-reforming of natural gas on a Ni catalyst - Criteria for carbon free operation*. Appl Catal a-Gen. (2005)
9. Moulijn, J. A. Makkee, M. Diepen, A. *Chemical process technology*. John Wiley & Sons Inc. Chichester, United Kingdom. (2013)
10. Singhal, S. *Science and Technology of Solid-Oxide Fuel Cells*. MRS Bulletin, 25 (3). (2000)
11. Kokka, A. Katsoni, A. Yentekakis, I. V. Panagiotopoulou, P. *Hydrogen production via steam reforming of propane over supported metal catalysts*. Int J Hydrogen Energy. (2020)
12. Dybkjaer, I. Hansen, J. B. *Large-scale production of alternative synthetic fuels from natural gas*. Stud Surf Sci Catal. (1997)
13. Hulteberg, C. *Chemical Engineering Processes. Course Compendium*. Department of Chemical Engineering, Lund University. (2017)

14. Ferrandon, M. Kropf, A. J. Krause, T. *Bimetallic Ni-Rh catalysts with low amounts of Rh for the steam and autothermal reforming of n-butane for fuel cell applications*. Appl Catal a-Gen. (2010)
15. Wei, K. W. Wang, X. X. Budiman, R. A. Kang, J. H. Lin, B. Zhou, F. B. Ling, Y. H. *Progress in Ni-based anode materials for direct hydrocarbon solid oxide fuel cells*. J Mater Sci. (2018)
16. Cybulski, A. Moulijn, J. A. *Structured catalysts and reactors*. M. Dekker: New York. (1998)
17. Kim, D. H. Kang, J. S. Lee, Y. J. Park, N. K. Kim, Y. C. Hong, S. I. Moon, D. J. *Steam reforming of n-hexadecane over noble metal-modified Ni-based catalysts*. Catal Today. (2008)
18. Yao, H. C. Japar, S. Shelef, M. *Surface Interactions in System Rh-Al₂O₃*. J Catal. (1997)

Appendix

Appendix A – Tillverkade och testade katalysatorer

Tabell A1. Katalysatorer med namn, form, aktiv fas och tillverkningsmetod

Namn	Form	Aktiv fas (vikt %)	Tillverkningsmetod
GA1	Granulat	0,5 ädelmetall X	GA
GA2	Granulat	0,5 ädelmetall X	GA
GA3	Granulat	0,25 ädelmetall X	GA
GA4	Granulat	0,25 ädelmetall X	GA
GA5	Granulat	0,03 ädelmetall X, 15 Ni	GA
GA6	Granulat	0,03 ädelmetall X, 15 Ni	GA
GB3	Granulat	0,5 ädelmetall X	GB
GB4	Granulat	0,5 ädelmetall X	GB
GB5	Granulat	0,5 ädelmetall X	GC
GB6	Granulat	0,5 ädelmetall X	GC
MA1	Monolit	0,5 ädelmetall X	MA
MA2	Monolit	0,5 ädelmetall X	MA
MB1	Monolit	0,5 ädelmetall X	MB
MB2	Monolit	0,5 ädelmetall X	MB
MC1	Monolit	0,5 ädelmetall X	MC
MC2	Monolit	0,5 ädelmetall X	MC