

Triple F

Rapportnummer 2019.1.21d

augusti
2019



Hållbara biogasbaserade transportlösningar

DANIEL TAMM, RISE

ROLF HÅKANSSON, WÄRTSILÄ

TONY ZETTERFELT, BIOGAS SYSTEMS

Projektnummer 2019.1.21d
Titel på projektet – svenska Hållbara biogasbaserade transportlösningar
Titel på projektet – engelska Sustainable biogas-based transport solutions
Projektledareorganisation RISE Research Institutes of Sweden
Namn på projektledare Daniel Tamm
Namn på ev övriga projektdeltagare Rolf Håkansson (Wärtsilä), Tony Zetterfelt (Biogas Systems)
Nyckelord: 5-7 st Deponigas, kväve, LBG, LNG, uppgradering, tunga transporter

Sammanfattning

Deponigas är en energigas som bildas av organiskt material i deponier, och som genom sin höga metanhalt bidrar till växthuseffekten när den släpps till atmosfären. På många större deponier runt om i världen är gasmängden tillräckligt stor för att fångas upp och nyttiggöras som bränsle. Utmaningen är dock att gasen ofta innehåller syre och kväve när luft läcker in i deponin. Dessa föroreningar är svårare att avlägsnas med etablerade tekniker än andra vanliga föroreningar såsom koldioxid, vattenånga, svavelföreningar, halogener och siloxaner. Vanliga gasuppgraderingstekniker som skrubbrar, membranteknik eller PSA har ingen eller en mycket begränsad förmåga att avlägsna kväve och syre från metan.

Samtidigt är transportsektorn i behov av fler hållbara, klimatneutrala bränslen. Framförallt för de tunga transportererna är utbudet av fossilfria bränslen som ger en tillräckligt stor räckvidd till rimliga kostnader fortfarande begränsat. Ett bränsle som både är klimatsmart och uppfyller kraven på energitäthet och räckvidd är flytande metan från klimatneutrala källor, även kallad för LBG eller bio-LNG.

I det föreliggande projektet har en screening efter tekniska lösningar som har förmåga att avlägsna kväve och/eller syre från metan gjorts. Resultaten visar att det finns flera lösningar för att avlägsna syre genom kemisk reduktion, medan effektiv borttagning av kväve är en större utmaning, framförallt när tekniken ska kunna kombineras med projektparternas befintliga produkter för gasuppgradering. Kryogen flashning och rektifikation har identifierats som de mest intressanta kandidaterna för att kombineras med övriga tekniker till en teknikkedja som har förmåga att uppgradera deponigas innehållandes kväve och syre till LBG.

En enklare teknoekonomisk analys av den framtagna teknikkedjan visar på en förväntad produktionskostnad på omkring 8 SEK/kg vid lokalisering på en större deponi, vilket lämnar gott om marginal för externa kostnader såsom distribution och tankning samt för eventuellt nödvändiga tillkommande behandlingssteg.

Om dagens gasproduktion på Sveriges tre största deponier skulle nyttiggöras som fordonsbränsle och ersätta fossil diesel istället för att facklas så skulle det innebära emissionsbesparingar på drygt 20 000 ton CO_{2eq} per år. Internationellt är potentialen betydligt större.

För att lyfta den föreslagna teknikkedjan till en kommersiell produkt behöver upplägget för kväveborttagningen optimeras och verifieras genom pilotförsök.

Projektet har finansierats med medel från Trafikverket genom Triple F samt från projektparterna Wärtsilä och Biogas Systems.

Summary

Landfill gas is an energy gas which is formed from organic matter on landfills. Because of it containing high amounts of methane, it contributes to global warming when emitted to the atmosphere. At many bigger landfills around the world, the amount of landfill gas is sufficiently high to justify efforts for capturing the gas and use it as a fuel. However, the challenge is that the gas often contains oxygen and nitrogen due to air entering the landfill body. Those two contaminants are more difficult to separate from the methane with established technology than other common contaminants such as carbon dioxide, water vapor, sulphur compounds,

halogens or siloxanes. Common gas upgrading techniques such as scrubbers, membrane separation or PSA have no, or limited ability to remove nitrogen and oxygen from methane.

At the same time, transportation business is in strong need of more sustainable, climate neutral fuels. Especially for heavy transports, the availability of fossil free fuels with a sufficiently high range and acceptable costs is limited. Liquefied methane from climate neutral sources, also called bio-LNG, is a climate friendly fuel complying with the requirements for energy density and high range.

In the present project, a screening of available technical solutions for the separation of oxygen and nitrogen from methane has been done. The results show that there are several solutions for the separation of oxygen by chemical reduction, while the effective removal of nitrogen is a more difficult challenge, especially under the premise that it should be integrated with the project partners' existing solutions for gas upgrading. Cryogenic flashing and rectification have been identified as the most interesting candidates for combination with other solutions to form a technology chain having the ability to upgrade oxygen and nitrogen containing landfill gas to bio-LNG.

A techno-economic analysis for this technology chain shows expected production costs of approx. 8 SEK/kg bio-LNG if located at a bigger landfill. Hence, there is enough margin to accommodate for other external costs such as distribution and filling stations as well as potentially necessary additional treatment steps.

If the current landfill gas production from Sweden's three biggest landfills was used as vehicle fuel, where it could substitute fossil diesel instead of being flared, yearly emission savings of approx. 20 000 Mg CO_{2eq} could be obtained. On an international level, the emission saving potential is still much higher.

In order to lift the proposed technology chain to a commercial level, the nitrogen step removal needs to be optimized and verified by pilot tests.

The project has been financed with funds from Trafikverket through Triple F, as well as from the project partners Wärtsilä and Biogas Systems.

Innehållsförteckning

Sammanfattning	3
Innehållsförteckning	1
Inledning	3
Bakgrund	3
Syfte	3
Mål	4
Finansiering	4
Projektparter	4
RISE Research Institutes of Sweden	4
Wärtsilä Puregas Solutions.....	4
Biogas Systems	4
Genomförande	5
AP1: Uppstart	5
AP2: Screening	5
AP3: Integration	6
AP4: Teknoekonomisk analys	6
AP5: Fortsatt utveckling	6
Resultat	7
AP1: Uppstart	7
AP2: Screening av marknaden	7
Resultat från sökningen.....	7
Beskrivning av enhetsoperationer	9
AP3: Integration	14
Kombination med PSA.....	15
Kombination med katalytisk oxidation och kryogen separation.....	16
AP4: Teknoekonomisk bedömning	23
Bidrag till Triple F	26

Nyttiggörande	27
Diskussion	27
Nästa steg	27
Referenser	28
Bilagor	28

Inledning

Bakgrund

Deponigas tillhör energigaserna och är en resurs som uppstår vid anaerob nedbrytning av organiskt material i deponier. Den bildas under lång tid efter deponeringen och bidrar, genom sin höga metanhalt, signifikant till växthuseffekten globalt sett när den släpps ut till atmosfären. Det finns väletablerade tekniker för att fånga upp deponigas. Gasens sammansättning begränsar dock idag dess möjligheter att nyttiggöras till lågvärdig användning såsom lokal värmeproduktion eller fackling. Till komponenterna i gasen som försvårar annan användning räknas koldioxid, syre och kväve samt spår av diverse andra ämnen såsom svavelföreningar, ammoniak och siloxaner.

En tänkbar högvärdig alternativ användning av deponigas är som bränsle i transportsektorn. I och med de stora förändringar som fordonsgasmarknaden står inför idag, med hård konkurrens från nya drivlinor, framförallt elen, skiftar utvecklingsfokus allt mer till marknaden för flytande metan (bio-LNG, i Sverige även ofta kallad LBG) som ett alternativt bränsle till tunga fordon. Denna marknad för tunga transporter anses ha stort behov av att ersätta dagens fossila diesel med klimatsmartare bränslen, samtidigt som alternativen är få.

För att öppna upp bio-LNG-marknaden för deponigas behövs det kostnadseffektiva teknikkedjor för uppgradering och förvätskning, där förvätskningen ställer stora krav på gasens renhet. För många av föroreningarna finns det redan idag väletablerade, kommersiella reningstekniker som även används vid produktion av bio-LNG från biogas. Däremot klarar dessa teknikkedjor normalt inte av att separera ut syre och kväve i större utsträckning och är därför inte lämpade för uppgradering och förvätskning av deponigas där dessa två ämnen är vanligt förekommande.

Att utveckla teknikkedjor för kostnadseffektiv separation av alla föroreningar, inklusive kväve och syre, från deponigas möjliggör således att ersätta dagens fossila bränslen i den tunga transportsektorn med ett klimatsmart bränsle med låga lokala emissioner. Nya möjligheter att förädla deponigas ger dessutom ytterligare incitament att fånga in och nyttiggöra gasen, så att mindre metan från deponierna läcker till atmosfären, vilket ger en ytterligare sekundär klimatnytta.

Det finns redan idag välkända enhetsoperationer som i viss grad har förmåga att avskilja syre och kväve från metan, om än med varierande TRL-nivå. Dessa enhetsoperationer har dock begränsningar vad gäller utbyte och uppnådd renhet, och i få fall satts ihop till en fungerande storskalig produktionskedja för bio-LNG med deponigas som råvara. Konceptet att skapa flytande biogas från deponigas bedöms därför ligga på TRL-nivå 6 eller lägre.

Syfte

Syftet med projektet är att förbättra förutsättningarna för att deponigas kommer till högvärdig användning istället för att riskera att hamna i atmosfären där den bidrar till växthuseffekten. Syftet är också att öka på utbudet på förnybara bränslen till tunga fordon, och därigenom minska transportsektorns utsläpp från användning av fossila bränslen. Långsiktigt ska integrerade systemlösningar för fossilfria transporter kunna erbjudas.

Mål

Målsättningen är att identifiera en eller flera kommersiellt intressanta alternativ för att avlägsna kväve och syre från deponigas så att gasen kan processas till bio-LNG med hjälp av processparters befintliga lösningar för gasuppgradering och -förvätskning, det vill säga framförallt med aminskrubbern.

Finansiering

Projektet har för år 1 haft en budget på 683 kkr, varav finansieringen genom TripleF var 450 kkr. Resterande medel kom från Wärtsilä (132 kkr) samt Biogas Systems (101 kkr).

Projektparter

RISE Research Institutes of Sweden

RISE är ett forskningsinstitut med mer än 40 års erfarenhet av forskning, teknikutveckling och rådgivning inom hela biogasområdet. Institutet driver flertalet testbäddar i olika teknikområden och har kapacitet att genomföra förstudier och försöksrötningar i laboratorieskala med olika typer av reaktorkoncept liksom att förlägga rötningförsök hos kund via containerbaserad biogasanläggning i pilotskala. De gör även teknoekonomiska utvärderingar av ny och beprövad teknik. Vidare kan institutet erbjuda utbildningar för beslutsfattare, drifttekniker och affärspartners samt samarbeten med lokala universitet och institut för kunskapsöverföring.

Daniel Tamm är projektledare hos RISE och har sedan 2004 arbetat med biogastekniken i hela värdekedjan, med fokus på substratbehandling, rötningsteknik och gasuppgradering. Daniel har hållit i projektledningen samt utfört stora delar av screeningen av marknaden, helhetsdesign av teknikkedjan och den tekno-ekonomiska analysen.

Wärtsilä Puregas Solutions

Puregas Solutions var tidigare ett litet/medelstort företag som är leverantör av en modultillverkad aminbaserad uppgraderingsteknik för biogas. Puregas köptes under hösten 2017 upp av finska Wärtsilä och ingår nu i den koncernen. Puregas teknologiska unika egenskaper är extremt låga metanemissioner, i princip 100-procentig separation av biogasens koldioxidinnehåll och att separationsprocessen drivs med värme varför dess elbehov är mycket lågt. Genom att de nu ingår i Wärtsilä erbjuder de även världsledande tekniklösningar för förvätskning av uppgraderad biogas som blir extra effektiv i och med att koncentrationen av koldioxid är så pass låg efter inledande aminprocess.

Wärtsiläs roll i projektet var att medverka i screeningen samt bidra med kunskap om dimensionering, anpassning, systemintegration och kostnadsberäkning av gasuppgradering, förvätskning och tankning.

Biogas Systems

Biogas Systems är ett mikro-/litet företag som utvecklar och tillverkar kompletta lösningar för biogas med huvudfokus på utvinning och användning av deponigas. Deras patenterade gasuppsamlingssystem är världsunikt på så sätt att det inte kräver avancerad borrhutrustning utan kan etableras med vanlig grävmaskin vilket gör installationen rationell och kostnadseffektiv. Vidare innebär deras system unik möjlighet att underhålla nedgrävda sugledningar i

avfallsdeponin vilket sänker kostnader och optimerar gasuttag över tid. De projekterar och levererar även gasutrustning till reaktorbaserade biogasanläggningar.

I projektet har Biogas Systems medverkat i screeningen samt ansvarat för utvärdering av deponigas, samt dimensionering, anpassning, systemintegration och kostnadsberäkning av gasuppsamling och användning av restgaser för värmeproduktion.

Utöver projektkonsortiet för första projektåret finns även en tät kontakt med Scania som är en världsledande lastbils- och busstillverkare med försäljningsnät i Europa, Sydamerika, Australien och stora delar av Asien och Mellanamerika. Scania erbjuder gasdrivna motorer som klarar Euro6-utsläppskraven. Vidare har Scania en gränsöverskridande affärsmodell för att tillhandahålla hållbara intelligenta transportlösningar med hög energieffektivitet. Scania kan komma att involveras i projektets sista del där planer utvecklas för att ta teknikerna vidare till implementering, och kommer att vara djupt involverade i möjliga uppföljningsprojekt.

Genomförande

Projektet har varit uppdelat i följande arbetspaket (AP):

AP1: Uppstart

Förutom att innehålla projektledningen som utfördes av RISE, inkluderade AP1 ett fysiskt uppstartsmöte med alla projektparter. Uppstartsmötet hölls den 14 januari 2019 i Stockholm. I uppstartsfasen och på uppstartsmötet förankrades projektets innehåll och mål, kommunikationskanaler etablerades och den överordnade arbetsfördelningen slogs fast.

AP2: Screening

För att identifiera kandidater för tekniker som kan vara lämpliga att ta bort kväve och/eller syre från andra gaser användes i första hand följande metoder:

- Sammanställning av befintliga kunskaper hos projektpartners
- Återaktivering av befintliga kontakter
- Internetsökning

Internetsökningen gjordes med etablerade sökmotorer som DuckDuckGo och Google. Söktermer som användes var bl.a. *separate landfill gas oxygen nitrogen*.

- Patentsökningar

Patentdatabaser har genomsökts, dels Europas patentdatabas [1] och dels via Google Patent [2]. Sökbegrepp som har använts vid sökningen av Europas patentdatabas:

(txt = oxygen and txt = separate) and txt = methane (worldwide)

txt = sauerstoff and txt = trennen (worldwide DE)

txt = sauerstoff and txt = abscheiden

txt = sauerstoff and txt = abscheidung

Google patentsök inkluderar patent från bl.a. USA, EU, Japan och Kina. Följande sökterm har använts:

((oxygen) OR (nitrogen)) (methane) ((separate) OR (separation))

Även PRV:s svenska patentdatabas [3] har sökts, men utan ytterligare resultat.

Alla kandidater sammanställdes i en lista, med nyckelinformation om den tekniska lösningen, eventuell huvudman, TRL-nivå mm. AP2 avslutades med ett nytt fysiskt möte där listan gicks igenom för att göra en lämplighetsbedömning för varje teknik utifrån projektets syfte och målsättning.

AP3: Integration

Arbetet med att sammanställa fördjupad information för framsållade kandidater påbörjades redan under pågående arbetspaket 2 och intensifierades gradvis i takt med att gångbara tekniklösningar vaskades fram. Detaljer gällande förutsättningar, begränsningar, gränssnitt mm togs fram framförallt genom kontakt med teknikleverantörer, granskning av tekniska underlag, intern avstämning i projektgruppen vid regelbundna uppföljningsmöten samt egna beräkningar.

AP4: Teknoekonomisk analys

En enklare teknoekonomisk analys har genomförts. För beräkningen av kapitalkostnaden (CAPEX) utifrån investeringssumman har annuitetsmetoden använts, där olika livslängd har använts för mekaniska respektive övriga komponenter.

Till komponenterna till teknikkedjorna som definierats i AP3 har budgetofferter från tänkbara leverantörer inhämtats. För komponenter som projektparterna själva tillhandahåller har interna kostnadsbedömningar gjorts. För vissa enklare komponenter, både egna och från tredje part, har en erfarenhetsbaserad uppskattning av kostnaderna gjorts istället för inhämtning av budgetofferter. Vedertagna schablonvärden har använts för övergripande kostnader såsom entreprenadkostnader. Alla investeringar har delats upp i mekaniska komponenter och övrigt för att kunna ta hänsyn till olika livslängd och underhållskostnader.

Driftkostnaderna (OPEX) har beräknats utifrån förbrukningsdata i budgetofferterna, där fokus har lagts på de poster som har störst påverkan på totalkostnader (framförallt el), medan mindre poster (t.ex. för amin) har försumrats. D&U-kostnader (till service och reservdelar) har tagits hänsyn till i form a vedertagna schablonvärden.

Utifrån summan av alla kvantifierade kostnader och den förväntade produktionen har en produktionskostnad per kilogram LBG beräknats och ställts i relation till det aktuella marknadspriset.

AP5: Fortsatt utveckling

Redan under projektets gång har områden uppmärksammats där ytterligare efterforskningar och utvecklingsinsatser behövs. I ett internt projektmöte har utvecklingsbehovet sammanställts och möjliga nästa steg definierats för att ta konceptet för LBG-framställning till en marknadsmässig produkt.

Resultat

AP1: Uppstart

Under uppstartsfasen har ramarna för arbetet i projektet definierats. Bland annat har en typisk deponigas med följande sammansättning definierats för den fortsatta utredningen, se Tabell 1.

Tabell 1: Typisk sammansättning av deponigas

Param.	CH ₄	CO ₂	H ₂ S	N ₂	O ₂	H ₂ O	Flöde	Temperatur
Enhet	%	%	ppm	%	%	%RH	Nm ³ /h	°C
Spann	40–60	30–40	0–5000	5–20	0–2	100	500–5000	0–30
Typ	45	36	1000	18	1	100	1500	15

Eftersom aminet i gasuppgradering medaminskrubber oxideras när rågasen innehåller för mycket syre har syrehalten i gasen som går in iaminskrubbern begränsats till max 0,5 %.

Uppgraderingen medaminskrubber inkluderar ett avsvavlingssteg som sänker H₂S-halten till under 3 ppm.

Koldioxidhalten in till förvätskningen ska vara max 50 ppm, vilket är en allmänt vedertagen nivå även om något högre halter troligtvis skulle kunna tolereras tekniskt sett.

För kvävehalten i produkten (bio-LNG) finns det inte några allmänt vedertagna krav eller riktlinjer enligt uppgift från Gasum, AGA och Fordonsgas. Ofta används fordonsgasstandarden [6][7], men i praktiken är det kundernas behov som styr. En högre kvävehalt leder till högre tryck (vid samma temperatur) vilket är ogynnsamt vid användning som fordonbränsle, samt till en förhöjd energiåtgång för förvätskningen. Vid högre kvävehalt i vätskan påverkas även gasfasens sammansättning eftersom kvävet anrikas i gasfasen. Industrier som använder LNG som råvara kan ha krav på maximalhalten kväve för att kunna säkerställa att processen fungerar som den ska. För flytande naturgas kan kväveinnehållet uppgå till storleksordningen 0,3 % (enligt AGA). LNG med en högre kvävehalt riskerar därför att ha ett lägre marknadsvärde. Kvävehalten i produkten från identifierade teknikkedjor bör åtminstone ligga under ca 1 %.

AP2: Screening av marknaden

Resultat från sökningen

Bland sökningarna var det patentsökningarna som gav flest antal träff, men också av lägst relevans. Träfflistorna i patentdatabaserna var ibland mycket långa, men antalet enskilda lösningar var begränsat så att det efter några sidor blev mest upprepning av innehåll som redan varit med i tidigare poster. Internetsökningen ledde framförallt till kommersiella aktörer som på något sätt arbetar med deponigas. Några av dessa aktörer har egna lösningar för borttagning av syre eller kväve, andra hänvisar bara till tredje part eller ger ingen närmare information om sina

lösningar. Mest relevant information kom in genom uppföljning av redan kända kontakter och tips genom projektparternas yrkesnätverk.

Den följande listan visar träff från sökningarna som togs upp i träfflistan och som diskuterats på det fysiska mötet i Stockholm den 28 mars 2019. I anslutningen följer en beskrivning av de viktigaste enhetsoperationerna.

Tabell 2: Identifierade aktörer och enhetsoperationer med potential att ta bort kväve eller syre från deponigas.

Företag / organisation	Teknik	Tar bort	
		O ₂	N ₂
Waga Energy	WAGABOX, membranuppgradering + kryogen rektifikation	+	+
Silica Verfahrenstechnik GmbH	Borttagning av syre genom katalytisk oxidation of metan	+	
Sysadvance	VPSA methagen S2	+	+
Xebec	PSA, rotary valve	+	+
patent JP2012214808	Reduktion av O ₂ med H ₂ över katalysator	+	-
patent WO2007012388	Membran med ädelmetallskikt	+	+
patent EP0642480	Keramik som membran för att ta bort O ₂	+	
patent DE202005017573	Membran med ädelmetallskikt	+	+
patent EP2203251	Separering av O ₂ med järnkarbonat+H ₂ S	+	
US4878932A	Cryogenic rectification process for separating N ₂ and CH ₄	(+)	+
US7250074B2	Process for separating N ₂ from CH ₄ using microchannel process technology	(+)	+
RL Energy Resources	Påstår sig ha teknik för borttagning av O ₂ och N ₂ , men skriver inget om tekniken de använder	+	+
Univ. Of South Carolina	Methane separation and purification via PSA	-	+
Newpoint Gas Company	X-O ₂ , katalytisk förbränning av syre	+	-
Johnsson Matthey	Katalytisk O ₂ -reduktion över katalysator	+	-
patent EP0481497	Separation of N ₂ and CH ₄ with residue turboexpansion (förbättring av kryogen rektifikation)	-	+
(generiskt)	Flashning av kväve/syre vid förvätskningen	+	+
Quadrogen Power Systems	Katalytisk oxidation med vätgas, samt PSA	+	+

Beskrivning av enhetsoperationer

Tekniker som bedömdes som tillräckligt intressanta vid projektmötet den 28/3 beskrivs närmare här nedan.

PSA (Pressure Swing Adsorption) och TSA (Temperature Swing Adsorption)

PSA/TSA är en väletablerad teknik för separering av gaser. Inom biogasområdet används den redan idag för uppgradering (borttagning av koldioxid) samt för torkning innan högtryckskomprimering.

Tekniken innebär att gasen leds in i en kolonn som är fylld med ett adsorberande material med stor specifik yta. Beroende på materialets egenskaper adsorberar vissa komponenter i gasen lättare/starkare till materialytan än andra. Selektiviteten kan styras med t.ex. laddningar eller porstorlek. Adsorberande ämnen fastnar därmed i kolonnen, medan övriga beståndsdelar av gasen passerar kolonnen.

När materialets yta i en kolonn är mättad med det adsorberade ämnet leds gasflödet till en annan kolonn, och den mättade kolonnen måste regenereras. Det görs genom att sänka trycket och/eller höja temperaturen i kolonnen, vilket gör att det adsorberade ämnet frigörs och åter går över till gasfasen ("desorberar"). Processen kan påskyndas genom att spola kolonnen med en gas vars partialtryck av det desorberande ämnet är lågt. När trycket vid regenereringen sänks till under atmosfärstryck används en vakuumpump för att avlägsna gasfasen från kolonnen.

Regenereringsgasen innehåller främst det adsorberade ämnet, men även övriga komponenter av den reade gasen samt i förekommande fall av spolgasen återfinns här. I biogassammanhang innebär det oftast att gasen innehåller en viss mängd metan som måste tas omhand för att inte släppas ut till atmosfären. Dessutom är processen satsvis. Produktgasen kan produceras i princip kontinuerligt genom att använda flera kolonner, men restgasen uppstår med ett ojämnt flöde och en skiftande sammansättning. Oftast kombineras minst 4 kolonner till en process för att minimera förluster som orsakas av tryckändringarna, genom att använda trycket från en mättad, trycksatt kolonn för att bygga upp en del av trycket i en regenererad, trycklös kolonn. En mer detaljerad beskrivning av tekniken finns i SGC-rapport 270 [9].

Gränssnitten till PSA är inkommande och utgående gas samt el. Elbehovet ligger vid uppgradering av rötgas vid 0,2–0,3 kWh/Nm³ rågas och kan antas öka med ökande kvävehalt. Inkommande gas behöver normalt ha låg halt av svavelföreningar för att inte skada adsorptionsmaterialet, så att steget föregås av ett avsvavlingssteg.

Det finns flera kommersiella aktörer som marknadsför PSA-processer som i viss mån kan separera kväve och/eller syre från metan, däribland Sysadvance, Xebec och Quadrogen. Deras processer är normalt utformade för att uppgradera biogas, dvs att huvudsyftet är att ta bort koldioxid från metan. Att även kväve och syre (till viss del) tas bort är snarare bonus än huvudsyftet och kan bara påverkas i mindre utsträckning. Selektiviteten mellan kväve resp. syre och metan är låg, medan selektiviteten mellan koldioxid och metan är hög, vilket innebär att borttagningen av kväve eller syre från metan förutsätter att koldioxid tas bort i samma steg.

Metanförlusten blir desto högre ju högre renhet som krävs i produkten. Att avlägsna kväve eller syre leder till betydligt högre metanförluster än borttagningen av bara koldioxid. Metanutbytet ligger mellan "upp till" ca 95 % (när inte N₂/O₂ tas bort) och så lite som 80 % eller lägre vid 12 % N₂ (enligt Sysadvance), vilket innebär att restgasen innehåller flera procent metan. Därför är det viktigt att komplettera processen med en restgasbehandling som inte bara förstör metanet så att

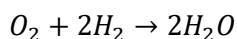
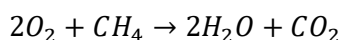
det inte hamnar i atmosfären, utan om möjligt även återvinna energin, se avsnittet om värmeproduktion på sida 14.

Sysadvance nämner referensanläggningar för uppgradering av deponigas i Paris (2018) och Kalifornien (2017). Quadrogen har en referens för uppgradering av deponigas med 12 % kväve vid Vancouver.

Investeringskostnaden för PSA-anläggningar för uppgradering av biogas ligger omkring 2000 € per Nm³/h för en kapacitet på ca 1000 Nm³/h [9]. Enligt [16] ligger den totala behandlingkostnaden (CAPEX och OPEX) för att ta bort kväve från naturgas med PSA-teknik vid ca 0,8 USD per MCF (ca 27 öre/Nm³) för ett flöde på 1500 Nm³/h.

Katalytisk oxidation

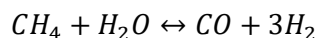
Molekylärt syre kan "avlägsnas" från gasen genom att reduceras och därmed överförs till andra föreningar som kan vara mindre störande eller enklare att separera. Eftersom koncentrationerna är låga och aktiveringsenergin hög behövs det katalysatorer för att möjliggöra reaktionerna. Tänkbara reduktionsmedel är dels metan (för bildning av vatten och koldioxid), dels vätgas (för bildning av bara vatten):



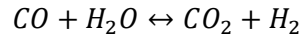
Reaktionerna är starkt exoterma, dvs att värme bildas så att produktgasen är varmare än inkommande gas (ofta över 100 °C).

Det till synes uppenbara valet vid behandling av deponigas är att direkt använda metanet som redan finns i gasen, så att koldioxid och vatten bildas som sedan kan separeras med övriga koldioxid och vatten som ändå finns i gasen. Denna process används av t.ex. Silica. Reaktionen kräver hög temperatur, så att inkommande gas behöver förvärmas. Detta sker initialt (vid drifttagningen) elektriskt; i stabil drift kan inkommande gas förvärmas genom värmeväxling med utgående behandlad gas. I och med att reaktionen är exoterm behöver ingen ytterligare värme tillföras för att hålla igång processen. Processtemperaturen regleras genom en bypass som går förbi värmeväxlaren i inkommande ledning, så att bara en del av inkommande gas förvärmas. [8]

Eftersom metan är svår att oxidera väljer några leverantörer istället vätgas som reduktionsmedel. I det fallet bildas bara vatten som produkt från reduktionen av syret, men vätgasen kan dessutom även komma att reagera med andra föroreningar såsom svavel- eller klorföreningar. Detta är en fördel som fås på köpet eftersom dessa föreningar reagerar till svavelväte och saltsyra som är enklare att hantera än ursprungsmännen. Vätgasen måste dock tillsättas deponigasen då den normalt inte finns i den i tillräckliga mängder. Det går åt två vätemolekyler för varje syremolekyl som ska reduceras (se formeln ovan). Det innebär exempelvis att det behövs 30 Nm³ vätgas i timmen (motsvarande 3 gasflaskor à 50 l vid 200 bar) för att ta bort 1 % syre från ett deponigasflöde på 1500 Nm³/h. Det är alltså inte rimligt att köpa in vätgasen, utan den måste produceras på plats utifrån ett delflöde av deponigasen. För detta kan reformeringsreaktionen användas där metan och vattenånga reagerar till kolmonoxid och vätgas:



Reaktionen kräver hög temperatur (700–1100 °C), tillförsel av värme samt en nickelkatalysator. Oftast följs en sådan reformeringsreaktor av en reaktor för shiftreaktionen där kolmonoxiden omvandlas till koldioxid och ytterligare vätgas:



Reaktionen producerar värme, och bäst omsättning av kolmonoxid nås vid låg temperatur över en katalysator.

Processerna för reduktion av syre i deponigasen enligt ovan tar bort i princip allt syre som finns i gasen. Ofta är katalysatorerna känsliga mot svavel och ibland andra föroreningar, så att ett föreningssteg behövs som tar bort åtminstone svavelväte (max 5 mg/Nm³ enligt Silica [8]).

Relevanta gränssnitt till behandlingen är in- och utgående gas, eventuellt extern vätgas, samt el för uppstart. Utgående gas har en syrehalt på under 0,1 % enligt Silica. Om metan från deponigasen används istället för vätgas så förbrukar processen lika mycket metan som det finns syre, dvs 1 % metan för varje 1 % syre. Vid uppstart används en elektrisk värmare som sedan kopplas bort i full drift. Drifkostnaden för elen blir därför försumbar om anläggningen går kontinuerligt.

Leverantörer för utrustning som har identifierats är:

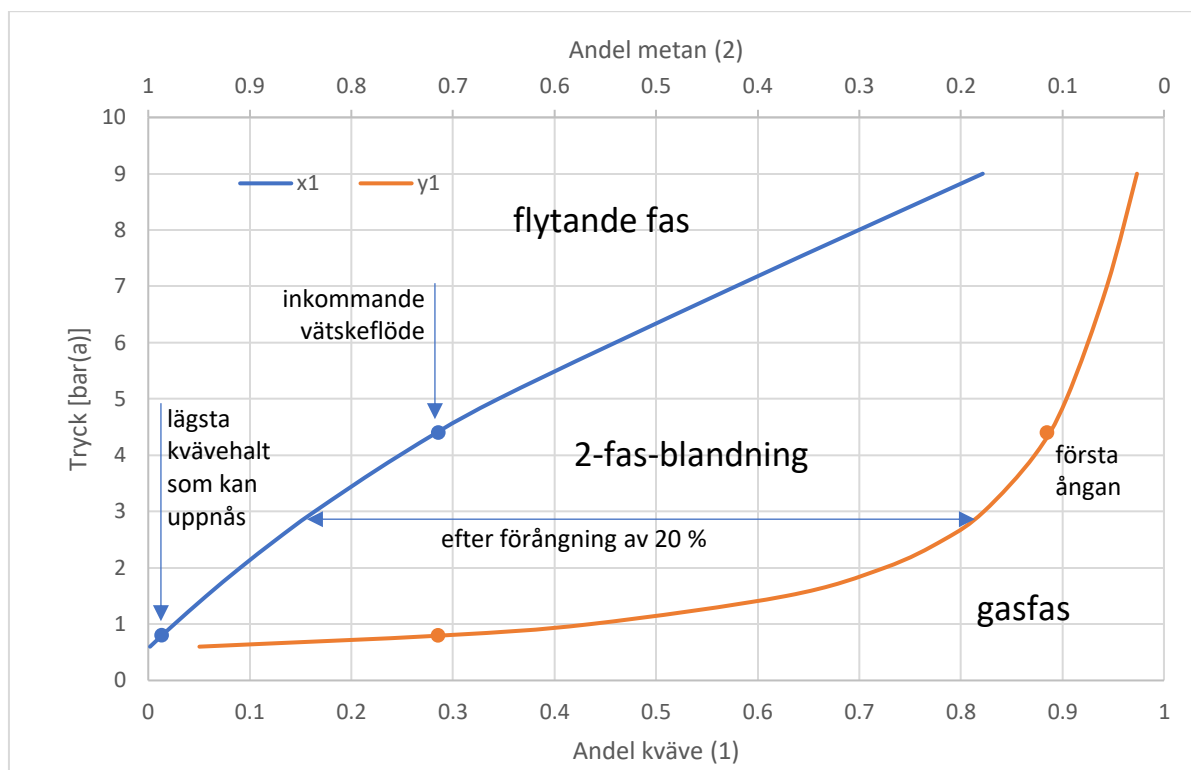
- Quadrogen (använder vätgas som produceras utav metan)
- Silica (använder metan direkt)
- Johnsson Matthey (använder vätgas som produceras utav metan)
- Newpoint Gas Company (använder metan direkt)

För en kostnadsuppskattning har en sekretessbelagd budgetoffert från Silica hämtats in för ett flöde på 500 Nm³/h.

Flashning av kväve vid förvätskning

När en vätska som innehåller olika ämnen med olika kokpunkt förångas är normalt halten av det mer lättflyktiga ämnet högre i den bildade gasfasen än i resterande vätskefas. Med ett enkelt förångningssteg kan således en viss separering av två ämnen uppnås.

När det gäller kväve och metan så ligger kokpunkterna vid normaltryck vid –195,8 °C [4] respektive –161,5 °C [5]. När alla föroreningar förutom kväve har tagits bort från typdeponigasen (se Tabell 1 på sida 7) så återstår det en blandning av 29 % kväve och 71 % metan. Om en sådan blandning förångas så håller den första ångan som bildas en kvävehalt på 88 % (vid förångning vid –168 °C, se Figur 1). Efter förångning av 20 % av vätskan har i exemplet vid –168 °C kvävehalten i vätskan nästan halverats, och kvävehalten i den samlade gasfasen ligger vid drygt 80 %. Samtidigt återfinns ca 10 % av inkommande metan i gasfasen (syns inte i diagrammet).



Figur 1: Fasdiagram för blandningen kväve (1) och metan (2) som visar separeringseffekten vid 105 K-isotermen (-168 °C). Data för jämviktskurvorna beräknad med DWSim [11].

Att sänka kvävehalten i vätskan ner till den nödvändiga nivån på under 1 % med ett enkelt förångningssteg är inte möjligt då det skulle innebära att i princip all vätska måste förångas, samtidigt som en stor del av metanet går förlorat via gasfasen. En möjlighet för att begränsa metanförlusten är att flasha produkten i två steg. I så fall är det lämpligt att utforma stegen så att mängden flashgas från första steget motsvarar behovet av svaggas för värmeproduktion (se även avsnittet om värmeproduktion nedan) och att flashgasen från andra steget recirkuleras till förvätskningssteget där gasen behöver kondenseras på nytt.

Enligt Wärtsilä så ligger budgetpriset för ett enkelt flashsteg (BOG module) på 18 000 €. Vid två steg och recirkulering blir kapitalkostnaden högre, samt att energikostnaden för återförvätskningen (ca 0,2 kWh/Nm³ utöver grundförbrukningen) tillkommer.

Kryogen destillation (rektifikation)

När flera förångningssteg kombineras till en process och anordnas i en vertikal kolonn kallas processen för rektifikation. Det pågår alltså samma process som vid flashning (se ovan), dock i många kopplade steg (s.k. "bottnar"). Ju högre kolonnen är desto fler bottnar får plats, och desto bättre blir separeringen. Fördelen med anordningen som vertikal kolonn är att bottnarna är kopplade mellan varandra vad gäller både energin och massflödet: vätskan från en botten rinner ner till underliggande botten, gasen stiger upp till bottnen ovanför, och materialflöden har med sig energin som driver avkokning och kondensering. I undre ändan av kolonnen (sumpen) måste värme tillföras för att förånga en del av vätskan som rinner ner, och på så vis hålla processen

igång; i vårt fall kan detta göras genom värmeväxling med den uppgraderade gasen från aminskrubbern före förvätskning, så att gasen samtidigt förkyls. Toppen kyls för att kondensera en del av ångorna som stigit ända upp och skapa vätskeflödet neråt ("Reflux"). På så vis bildas en temperatur- och ofta en tryckgradient över kolonnen som är den drivande kraften för separeringen.

Vid separering av kväve och metan (med kokpunkter på $-195,8\text{ °C}$ [4] respektive $-161,5\text{ °C}$ [5]) i en rektifikationskolonn erhålls en metanrik vätska (LBG) i sumpen och en kväverik gasfas i toppen. Renheten på flödena beror i första hand på antalet bottnar i respektive del av kolonnen, dvs höjden av kolonnen, samt på värmeflödet i botten och topp.

Relevanta gränssnitt är inkommande blandning av metan och kväve som gas eller vätska, utgående LBG-flöde (metan med påverkbar andel kväve), utgående restgasflöde (kväve med påverkbar andel metan), samt värmeflödet till sumpen och kylningen i toppen.

WagaEnergy är den enda identifierade kommersiella aktören som använder sig av kryogen destillation i samband med deponigas, men de levererar inte någon utrustning. De har valt att driva processen med flytande kväve istället för att ha en egen kylkrets. Kvävet från kylningen lämnar då systemet via kolonnens topp tillsammans med kvävet som kommer in med deponigasen. Kryogen destillation används även för luftseparation i stor skala.

Någon kostnadsuppskattning på en kryogen rektifikationskolonn har i projektet inte kunnat tas fram.

Membranprocesser

Membranprocesser för separering av olika ämnen utnyttjar att genomsläppligheten, eller permeabiliteten, av tunna strukturer (membran) är olika för dessa ämnen. Förhållandet mellan permeabiliteten för två olika ämnen kallas för selektiviteten. Membran med hög selektivitet släpper alltså igenom ett ämne mycket lättare än ett annat ämne och kallas därför även för semipermeabla. För en effektiv separering krävs både hög permeabilitet för ett av ämnena och hög selektivitet mellan ämnena.

För att få någon selektivitet måste ämnena i frågan ha olika egenskaper som leder till olika permeabilitet. Det kan vara molekylstorleken eller laddningar i molekylerna som skiljer sig. För uppgradering av biogas är idag membranprocesser en mogen teknik där faktumet utnyttjas att bindningarna i koldioxiden är polariserade medan det inte är fallet för metanmolekylerna. Därför släpper sådana membran igenom koldioxid (och även en del vattenånga och syre), men knappt något metan. Membranprocesser kräver normalt att den inkommande gasen har ett förhöjt tryck, oftast över 10 barg.

Generellt sett har dagens tillgängliga membran en låg selektivitet mellan metan och syre eller kväve, då molekylerna har liknande storlek och även liknande andra egenskaper. Selektiviteten mellan syre och metan är tillräckligt stor för att det inte blir någon ackumulation av syre i produkten, men inte tillräcklig för att ta bort syre från metanflödet. Selektiviteten mellan kväve och metan är ännu lägre.

Patentsökningen har lett till några träffar för membranprocesser som handlar om att öka selektiviteten för syre och/eller kväve mot metan. Effekten uppnås enligt patenten antingen genom ett ädelmetallskikt eller med en keramik som membran. Inga kommersiellt tillgängliga tillämpningar av membran som effektivt kan avskilja syre eller kväve från metan har hittats.

Membrantekniken beskrivs utförligare i SGC-rapport 270 [9].

Värmeproduktion från restgas med låg metanhalt

Vid alla ovan nämnda tekniker för borttagning av kväve fås en restgas bestående av kväve och varierande mängder metan, där metanflödet i restgasen ligger i storleksordningen 10–20 % av inkommande metan. Samtidigt har aminskrubbertekniken ett stort värmebehov som direkt är beroende av koldioxidmängden som behöver tvättas bort. För typ-deponigasen enligt Tabell 1 (36 % CO₂, 45 % CH₄) är värmebehovet drygt 0,8 kWh/Nm³ rågas, eller 1,8 kWh/Nm³ metan. Tillgodoses värmebehovet genom att förbränna restgasen behövs alltså drygt 18 % av den inkommande metanmängden. För en deponi med 1500 Nm³/h deponigas är värmebehovet för aminskrubbern (räknat utan förluster) drygt 1200 kW.

Vid användning av trimbara tekniker för kväveborttagning (t.ex. flashning, rektifikation) där i princip allt kväve återfinns i restgasen blir metankoncentrationen i restgasen ca 30 % om restgasens energi ska räcka för att driva aminskrubbern. Om värmebehovet kan minskas så blir även metanhalten i restgasen lägre än 30 %. Vanliga gasbrännare eller gasmotorer fungerar inte vid dessa metanhalter, samtidigt som metanhalten är för hög för rena avgas efterbehandlingsystem som RTO (Regenerativ Termisk Oxidation).

Ett system som kan nyttiggöra gaser med de aktuella låga metanhalterna är FLOX®-brännare där både luft och bränningsgas förvärmis genom värmeväxling med avgaserna. I uppstartsfasen behöver brännaren ett alternativt bränsle, exempelvis gasol eller deponigas med högre metanhalt, för att uppnå drifttemperaturen. När drifttemperaturen väl har uppnåtts behövs ingen extern energi för att hålla processen igång. En närmare beskrivning på tekniken finns på eflox' hemsida [13].

Kostnaden för en brännare av typ DGV 13 CC 500 i container inklusive hetvattenpanna och avgasvärmeväxling ligger på drygt 7 MSEK.

Relevanta gränssnitt för e-flox-brännare är ingående gas (≥6 % CH₄), el för att få upp temperaturen i startfasen, samt avgasflödet för värmeväxling och -återvinning. Enligt leverantören är det möjligt att koppla ut värme på 130 °C vilket är temperaturnivån som behövs för att försörja aminskrubberns standardversion (ej lågtryck) med värme.

AP3: Integration

Utifrån tekniksammansättningen i AP2 har två möjliga upplägg identifierats och undersökts närmare:

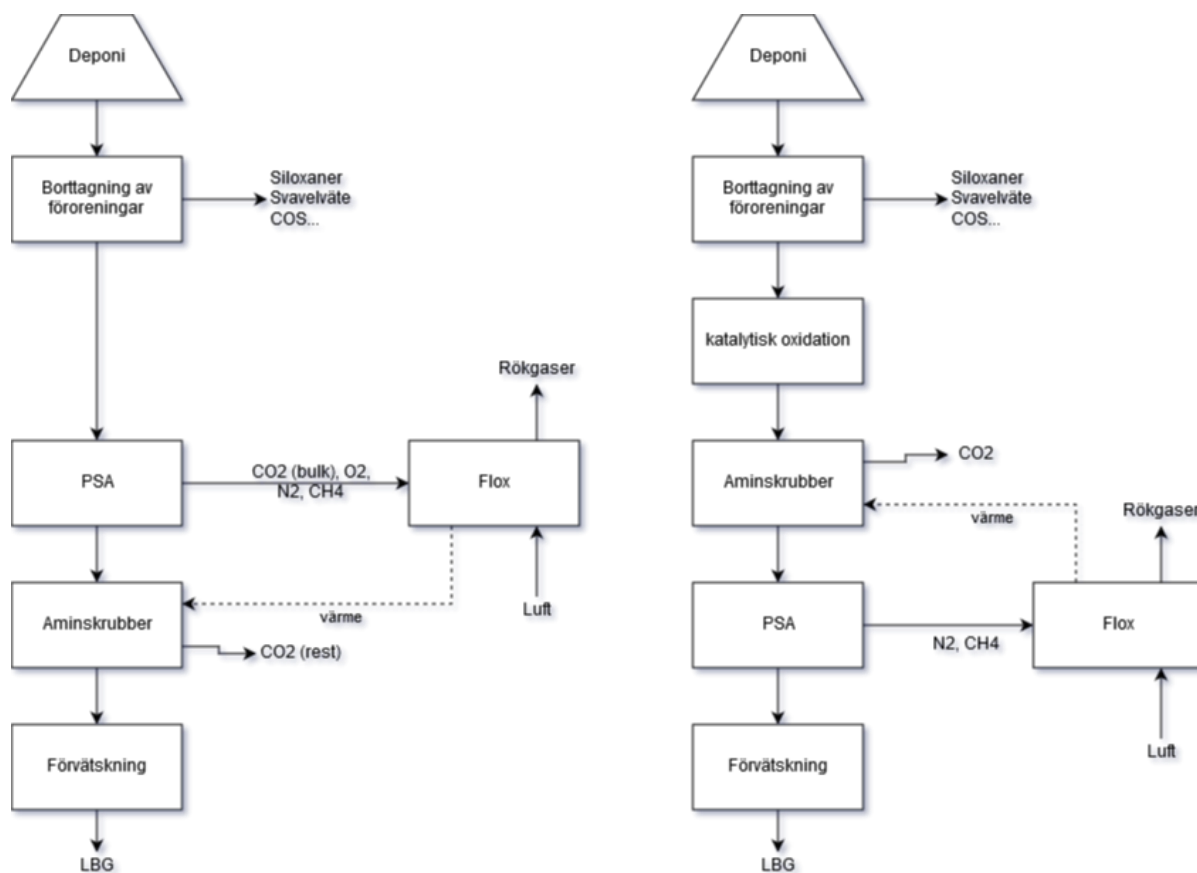
1. Kombination av aminskrubbern med PSA-teknik. Om PSA-steget placeras först tar det bort kväve och syre, annars bara kväve. Syre får då tas bort före aminskrubbern med katalytisk oxidation.
2. Katalytisk borttagning av syre, sedan uppgradering med aminskrubber, slutligen borttagning av kväve genom flashning eller kryogen rektifikation.

Båda upplägg kräver dessutom en förbehandling där deponigas-specifika föroreningar såsom siloxaner, svavelföreningar mm tas bort efter behov. Detta kan ske med olika sorters aktivt kol och har inte undersökts i detalj.

Kombination med PSA

Den första teknikkedjan som har undersökts är en kombination av aminskrubbern med PSA. Tanken var att använda PSA-teknikens (begränsade) förmåga att separera kväve och syre från metan, medan aminskrubbern tar bort koldioxiden. Principiellt kan då PSA-steget ligga före eller efter aminskrubbern, se Figur 2.

När PSA-steget ligger först och dimensioneras så att både syre och kväve separeras i tillräckligt hög grad slipper man problem med nedbrytning av aminen på grund av syret i efterföljande aminskrubber. I kontakten med leverantörerna Quadrogen, Xebec och Sysadvance framkom det dock att PSA-systemet inte går att "trimma" så att kväve och syre tas bort i första hand: Om målet är att ta bort kväve och syre så tar ett PSA-system även bort i princip all koldioxid. I ett räkneexempel från Quadrogen anges 94,3 % CH₄, 0,1 % CO₂, 5,3 % N₂ och 0,3 % O₂ i utgående gas vid behandling av typ-deponigasen (se Tabell 1) med ett PSA-steg. Att därefter lägga ett aminsteg riskerar att bli oekonomiskt då det bara skulle fungera som ett poleringssteg för att sänka koldioxidhalten från 1000 till under 50 ppm (vilket görs med ett till PSA-steg i existerande poleringsanläggningar). Dessutom är kvävehalten fortfarande så hög att produkten (LBG) riskerar att få ett onödigt lågt marknadsvärde.



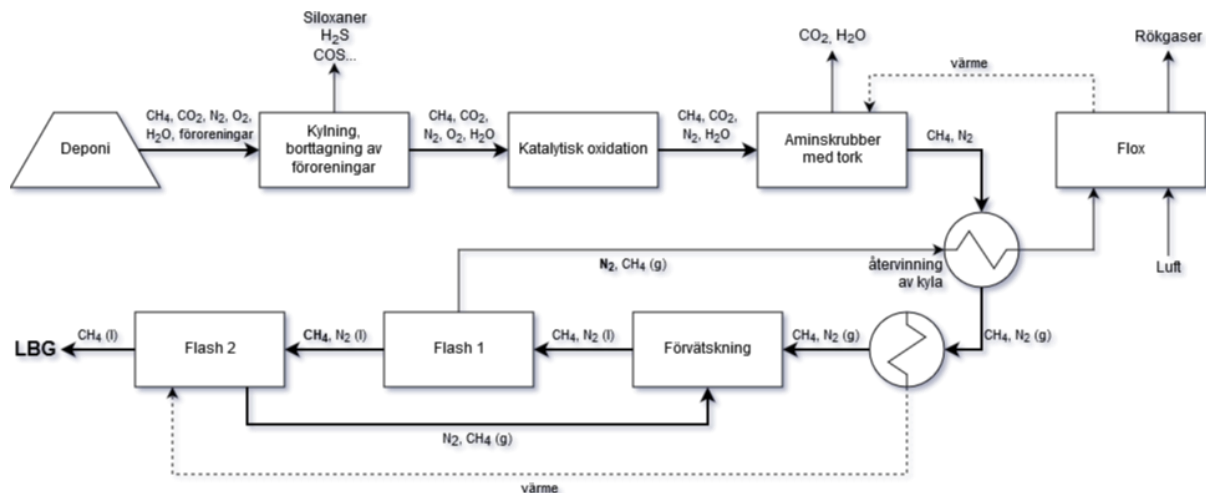
Figur 2: Undersökta alternativ för att kombinera PSA med aminskrubbern.

Det andra alternativet för att kombinera PSA- och amineteknik är att placera aminskrubbern först i kedjan. I detta fall behövs det ytterligare ett processteg som kan ta bort syret före skrubbern för att inte skada aminen, t.ex. en katalytisk oxidation. Då blir gasblandningen som lämnar aminsteget en blandning av huvudsakligen metan och kväve. Enligt uppgift från Quadrogen behöver PSA-tekniken dock bulk-borttagningen av koldioxid för att fungera effektivt. Att bara separera kväve från metan är möjligt, men skulle bli oeffektivt och leda till stora metanförkluster.

Med tanke på att PSA-steget självt skulle kunna ta bort syre och nästan all koldioxid i ett svep så ger kombinationen med aminskrubbern därmed inget uppenbart mervärde gentemot befintliga, PSA-baserade system. Upplägget har därför inte följts vidare.

Kombination med katalytisk oxidation och kryogen separation

Det andra identifierade spåret efter screeningen bygger på flashning i två steg eller flashning med efterföljande rektifikation för att ta bort kvävet. Första steget är att deponigas-typiska föroreningar som siloxaner och svavelföreningar tas bort efter behov med hjälp av t.ex. aktivt kol. Därefter behandlas inkommande deponigas med katalytisk oxidation för att oxidera syret till vattenånga och/eller koldioxid, så att gasen sedan kan uppgraderas i aminskrubbern utan att aminen skadas. Efter aminskrubbern återstår det en blandning av kväve och metan som kan separeras med flashning i två steg, alternativt flashning och rektifikation. Upplägget visas i Figur 3 (med två flash-steg) och beskrivs närmare i följande avsnitt.



Figur 3: Koncept för produktion av LBG från deponigas med katalytisk oxidation, aminskrubber och kryogen kväveavskiljning genom flashning.

Borttagning av föroreningar

Deponigas kan, beroende på ursprunget, innehålla en rad olika föroreningar, ofta i låga halter:

- Siloxaner
- Halogener
- VOC
- Svavelföreningar

Beroende på förekomsten av dessa ämnen i den aktuella gasen kan olika tekniker komma att användas för att ta bort föroreningarna, vilket görs dels för att skydda efterföljande processteg, dels för att säkra produktkvaliteten. I och med att teknikerna är välkända har detta steg inte närmare undersökts i det här projektet.

Siloxaner kan avlägsnas med icke-impregnerat aktivt kol.

Svavelvätekoncentrationen behöver sänkas till under 3 ppm för att inte skada katalysatorn i syreborttagningen [18] (se nästa steg). Svavelvätet avlägsnas ofta med jod-impregnerat aktivt kol om den inkommande koncentrationen inte är för hög. Vid hög koncentration (flera 1000 ppm och uppåt) kan en biologisk avsvavling (följd av aktivt kol) vara mer kostnadseffektiv.

Ifall deponigasen innehåller flera av ovan nämnda föroreningar kan även Quadrogens C₃P-process [17] vara aktuell, där ett delflöde av gasen reformeras till vätgas som sedan används för att överföra föroreningarna (inklusive syrgas) till föreningar som enkelt kan tas bort i efterföljande steg. En föreliggande budgetoffert på processen visar dock på en hög kostnad så att investeringen kan vara svårt att motivera så länge alternativa lösningar finns.

Katalytisk oxidation

För att skydda aminen i aminoskrubbern avlägsnas även syrgasen i ett tidigt skede genom katalytisk oxidation, som i sin tur kräver ett föregående avsvavlingssteg ner till 3 ppm [18]. I oxidationssteget används ca. 1 % av metanet i gasen för varje 1 % syre i inkommande deponigas. Syrehalten sänks till under 0,1 %.

I utvärderingen av teknikkedjan har budgetofferten för Silicas katalytiska oxidation använts. Likvärdiga lösningar finns sannolikt från andra leverantörer.

Aminskrubber

Aminskrubbern används i systemet för att ta bort koldioxiden från inkommande halt (36 %) ner till specifikationen för LBG. I och med att kvävet är kvar i flödet innebär det att koldioxidhalten måste sänkas till ca 35 ppm för att inte överstiga 50 ppm efter borttagningen av kvävet, vilket kräver en aminoskrubber med dubbla absorptionskolonner.

Aminprocessen drivs i första hand med värmeenergi som används i desorptionskolonnen för att driva av koldioxiden. Wärtsilä har två olika typer av aminoskrubber, en som drivs under förhöjt tryck samt en lågtrycksvariant. Vid lågtrycksvarianten kan värme på en lägre temperatur användas, men komplexiteten i anläggningen samt elbehovet ökar något. I och med att värme på en tillräckligt hög temperaturnivå är tillgänglig (se avsnittet om värmeproduktion längre ner) väljs en trycksatt aminoskrubber för borttagning av koldioxiden. Skrubbern är anpassad för att kombineras med Wärtsiläs förvätskningsmodul och producerar uppgraderad gas vid ett tryck på 20 bar(g) och en metanhalt på drygt 70 %.

Förvätskning

Gasen från aminoskrubbern går via en glykolkyld pre-cooler in i en cold box där den i flera steg förvätskas i MR-processen (Mixed Refrigerants cycle). Den förvätskade gasen lämnar värmeväxlaren vid 20 barg och en temperatur på -162 °C.

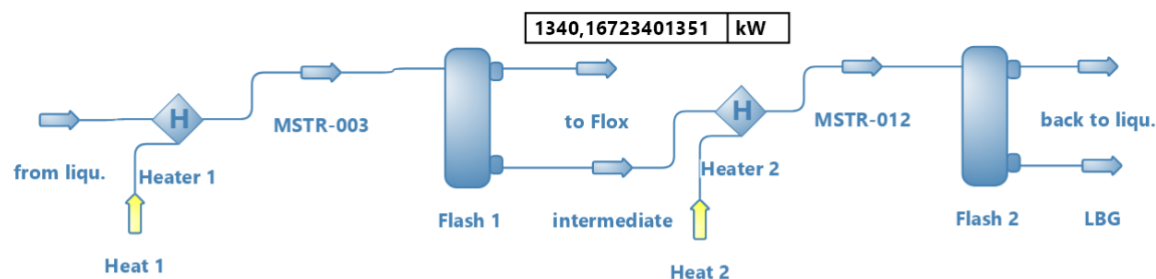
Kväveborttagning

Flödet från förvätskningen innehåller fortfarande kvävet från rågasen. Halten efter borttagningen av de övriga ämnena ligger vid knappt 30 % och behöver sänkas till ca 1 % (eller lägre) för att erhålla en marknadsmässig produkt. Dessutom måste även trycket på flödet sänkas från förvätskningens 20 bar(g) till cirka 1–2 bar(g) för att få en marknadsmässig produkt.

Upplägget som presenteras i det följande är ett koncept som baseras på kvalificerade bedömningar och beräkningar för kryogen flashning och destillation utifrån tillgänglig litteratordata i DWSim [11]. En förankring med möjliga leverantörer eller utvecklingsavdelningen hos projektparterna har inte kunnat göras inom projektramarna, så att upplägget är preliminärt och behöver förfinas i kommande projekt.

Kvävet avlägsnas genom flashning (delvis förångning genom trycksänkning), där en stor del av kvävet samt en del av metanet återfinns i den avkokade gasfasen. Eftersom hela kvävesepareringen inte kan uppnås med ett enkelt flash-steg (se sida 11) delas flashningen upp i två steg.

Fassepareringen och därmed mängden metan i gasfasen avgörs av jämvikten av den binära blandningen metan-kväve. Enklare simuleringar har gjorts med mjukvaran DWSim [11], men jämförelser med data från ChemSep [12] visar på att jämviktsdatan skiljer sig mellan programmen och är därför en större felkälla. Därför anses resultaten från simuleringarna inte medge en exakt bedömning av t.ex. metanmängden i gasfasen efter flash-steget. Simuleringarna visar dock på principen och ger en grov uppskattning av processparametrarna. Upplägget för en flashning i två steg visas i Figur 4.



Master Property Table						
Object	to Flox	intermediate	from liqu.	back to liqu.	LBG	
Temperature	-167,968	-167,968	-162	-158,922	-158,922	C
Pressure	1	1	20	0,5	0,5	bar(g)
Mass Flow	0,148214	0,228786	0,377	0,119693	0,109093	kg/s
Molar Fraction (Mixture) / Methane	0,278239	0,910191	0,714286	0,82882	0,98995	

Figur 4: Simulering i DWSim av 2 flash-steg för borttagning av kväve.

I första steget sänks trycket från cirka 20 barg till cirka 1 barg. Samtidigt tillförs värme genom värmeväxlingen, som med fördel sker mot det varma gasflödet från aminskrubbern för att återvinna kylan och minska förvätskningens energibehov. Gasfasen från steg 1 leds till Flox-

brännaren (se sida 22) för att förse aminskrubbern med värme. Effekten i Flox-brännaren justeras för att matcha värmebehovet i aminskrubbern genom att styra värmen som tillförs flash-steg 1.

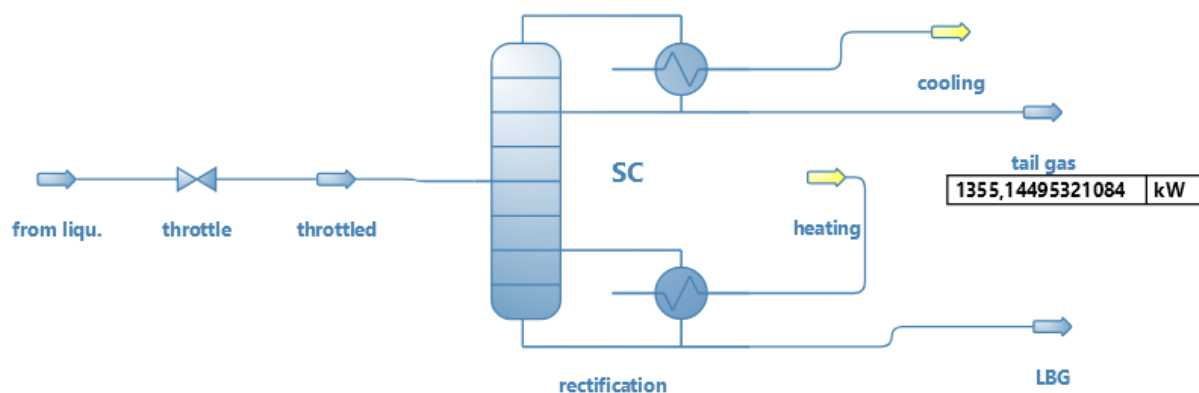
Vätskefasen från steg 1 innehåller vid de nämnda parametrarna enligt simuleringen omkring 9 % kväve. För att sänka kvävehalten till under 1 % tillförs vätskefasen flash-steg 2 där värme tillförs för att koka av så mycket av vätskan att önskad kvävehalt uppnås. Enligt simuleringen måste omkring 50 % av vätskan förångas, men mängden påverkas starkt av tryck och temperatur av vätskan som går till steg 2. Flash 2 kan även inkludera en viss trycksänkning om inte hela trycket har släppts redan i steg 1. Värmen till steg 2 tillförs som i steg 1 genom att vätskan värmeväxlas med gasflödet som går från aminskrubbern till förvätskningen.

Gasfasen från steg 2 har en hög metanhalt (83 % enligt simuleringen med DWSim) och återförs efter komprimering till förvätskningssteget. Recirkuleringen innebär att flödet genom förvätskningen blir betydligt högre än genom resterande anläggning.

Alternativt koncept för kväveborttagning

Konceptet med tvåstegs-flashen för kväveborttagningen har nackdelen att stora mängder gas måste kokas av och återförvätskas för att sänka kvävehalten i produkten till önskad nivå på 1 %. Detta leder dels till ett ökat energibehov i förvätskningen, dels behövs förvätskningsutrustning med en större kapacitet på grund av det högre flödet.

Som ett alternativ till kväveborttagningen genom flashning har kryogen rektifikation undersökts i inledande simuleringar, både i DWSim [11] och i ChemSep [12]. Upplägget i DWSim visas i Figur 5. Som driftryck i kolonnen har leveranstrycket för LBG (1 barg) valts eftersom destillationen gynnas av lågt tryck. Vid högre tryck skulle en högre/längre kolonn behövas. För enkelhetens skull har som modell en Shortcut Column använts; för att förfina modellen borde istället Distillation Column väljas, vilket dock kräver mycket fler ingångsvärden för att DWSim ska kunna komma till resultat. Tryck och temperatur på inkommande flöde har satts till -162 °C resp. 20 barg enligt specifikationen från förvätskningen. Dessutom har sammansättningen i sumpen satts till 99 % metan.



Master Property Table				
Object	tail gas	from liqu.	LBG	
Temperature	107,193	111,15	118,276	K
Pressure	200000	2,10133E+06	200000	Pa
Mass Flow	0,11898	0,228	0,109026	kg/s
Molar Fraction (Mixture) / Methane	0,34	0,714286	0,989965	

Figur 5 Simulering av kryogen rektifikation av kväve och metan i DWSim.

I och med att metanhalten i restgasen från toppen kan utnyttjas för att generera värme till aminskrubbern finns det inga hårda krav på renheten av restgasen från kolonnens topp, vilket innebär att processen kan klara sig utan Reflux, dvs utan kylning vid toppen. Det blir i så fall inga bottnar mellan tillförseln av inkommande LBG och kolonnens topp (den så kallade rektifikationsdelen), utan bara ett enkelt förångningssteg (flashning). Detta förångningssteg räcker för att uppnå en tillräckligt hög kvävehalt i restgasen. Skillnaden mot enkel flashning är att den undre kolonndelen fungerar som flera seriekopplade flashsteg så att kvävehalten i LBG kan sänkas till önskad nivå utan att någon gas från dessa flashsteg behöver återförvätskas. Processen kräver alltså ingen extern energi utan drivs av förångningen av kvävet och tillförd värme i sumpen.

En simulering av samma process med samma ingångsvärden har även gjorts i ChemSep. Resultaten visas i Tabell 3 (i textform) och Figur 6 (som McCabe-Thiele-diagram).

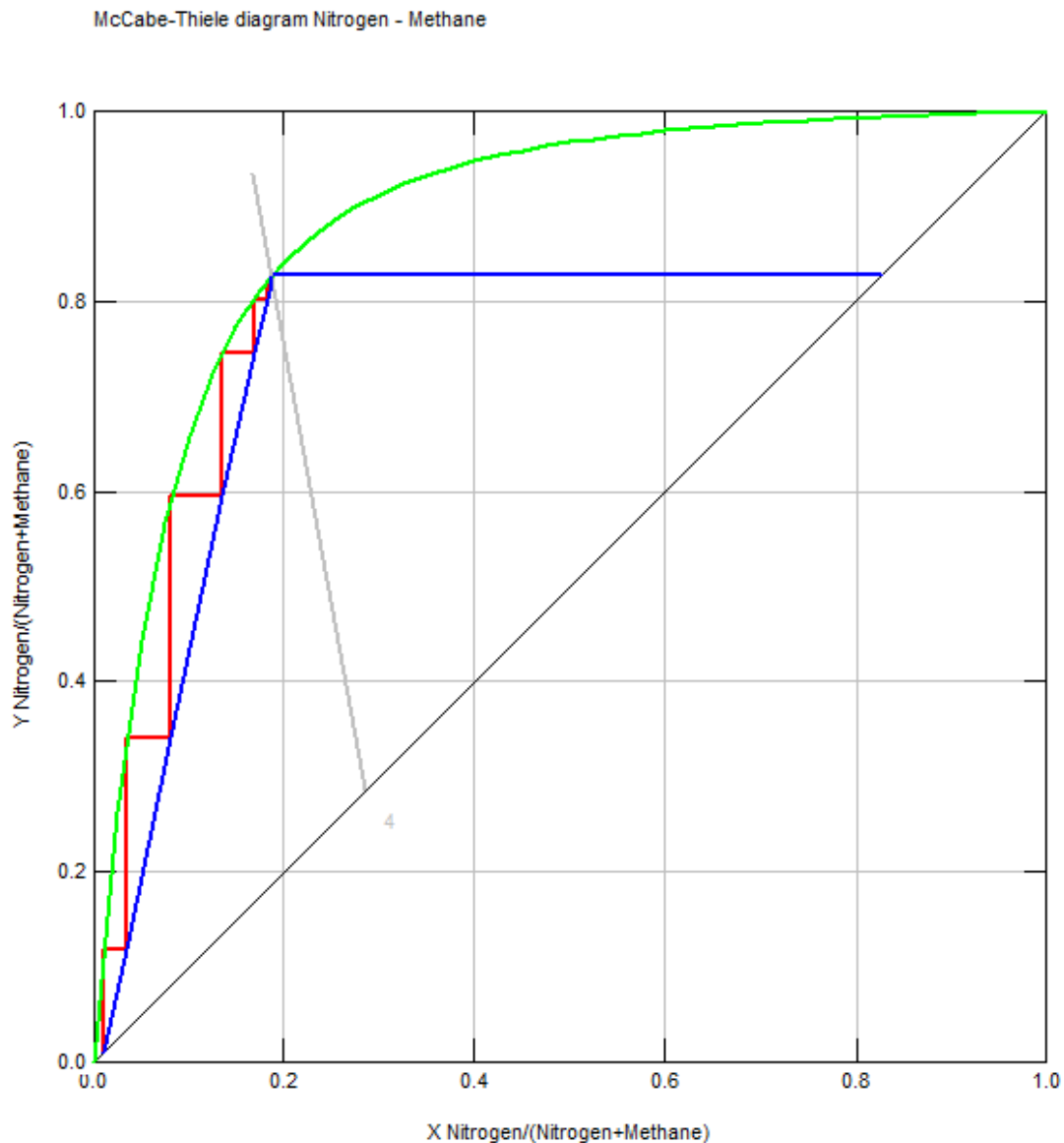
Simuleringarna antyder att det bör vara möjligt att komma runt begränsningarna som flashningen innebär, utan att behöva använda extra kylning till toppen av kolonnen eller annan kostsam utrustning. Kolonnen har inga rörliga delar. Kvaliteten på produkten kan styras genom mängden värme som tillförs sumpen genom värmewäxling från gasen som kommer från aminskrubbern. Styrningen kan ske genom en bypass så att mängden varm gas kan varieras. Samma styrning påverkar även mängden restgas och således värmeproduktionen i systemet; en större värmeförsel ökar mängden restgas och metanmängden i den. Därmed bör kolonnen dimensioneras tillräckligt hög för att produkten alltid håller bra kvalitet, oberoende på hur mycket restgas produceras. Som Figur 6 visar krävs det minst ca 6 teoretiska bottnar för att åstadkomma separationen med givna förutsättningar.

Osäkerheten i resultaten är fortfarande stor, vilket framgår av att resultaten från DWSim och ChemSep skiljer sig väsentligt. Det beror delvis på olika termodynamiska dataunderlag. För att

förfina konceptet och kunna bedöma kostnaderna behöver mer avancerade beräkningar göras. Dock visar båda simuleringar på att upplägget i sig fungerar för att separera kvävet från metan utan extra kylning och utan recirkulering.

Tabell 3: Resultat från simuleringen av kryogen rektifikation av kväve och metan i ChemSep.

Stream	Feed1	V.Feed1	L.Feed1	tail gas	LBG
Stage	2	2	2	1	7
Pressure (N/m ²)	201325	200000	200000	200000	200000
Vapour fraction (-)	0.151399	1.00000	0.000000	1.00000	0.000000
Temperature (K)	101.814	101.752	101.752	101.897	118.938
Enthalpy (J/kmol)	-1.289E+07			-5.875E+06	-1.396E+07
Entropy (J/kmol/K)	-80049.2			-34302.7	-87175.4
Total molar flow (kmol/s)	1.00000	0.152116	0.847884	0.338282	0.661718
Total mass flow (kg/s)	19.4621	3.94801	15.5141	8.76762	10.6945
Vapour std.vol.flow (m ³ /s)	2.68929	3.60365		8.01394	
Liquid std.vol.flow (m ³ /s)	0.0451598		0.0424435		0.0353499
Mole flows (kmol/s)					
Nitrogen	0.285700	0.125951	0.159749	0.279083	0.00661718
Methane	0.714300	0.0261657	0.688134	0.0591994	0.655101
Mole fractions (-)					
Nitrogen	0.285700	0.827989	0.188410	0.825000	0.01000000
Methane	0.714300	0.172011	0.811590	0.175000	0.990000
Mass flows (kg/s)					
Nitrogen	8.00331	3.52826	4.47506	7.81795	0.185367
Methane	11.4588	0.419750	11.0391	0.949676	10.5091
Mass fractions (-)					
Nitrogen	0.411225	0.893681	0.288451	0.891684	0.0173329
Methane	0.588775	0.106319	0.711549	0.108316	0.982667
Combined feed fractions (-)					
Nitrogen	1.00000	0.440849	0.559151	0.976839	0.0231613
Methane	1.00000	0.0366312	0.963369	0.0828775	0.917123
Vapour:					
Mole weight (kg/kmol)	25.9567	25.9543		25.9185	
Density (kg/m ³)	6.17324	6.13579		6.11859	
Std.density (kg/m ³)	1.09566	1.09556		1.09405	
Viscosity (N/m ² .s)	6.4941E-06	6.4892E-06		6.4904E-06	
Heat capacity (J/kmol/K)	29799.3	29800.2		29812.3	
Thermal cond. (J/s/m/K)	0.0104534	0.0104465		0.0104661	
Liquid:					
Mole weight (kg/kmol)	18.3039		18.2979		16.1622
Density (kg/m ³)	496.837		496.795		415.077
Std.density (kg/m ³)	365.714		365.524		302.532
Viscosity (N/m ² .s)	1.1827E-04		1.1854E-04		9.8839E-05
Heat capacity (J/kmol/K)	61812.0		61801.2		61505.3
Thermal cond. (J/s/m/K)	0.181473		0.181631		0.172526
Surface tension (N/m)	0.0129570		0.0129755		0.0115675



Figur 6: Resultat från simuleringen av kryogen rektifikation av kväve och metan i ChemSep, visat som McCabe-Thiele-diagram. Den gröna linjen visar jämviktskurvan, den blå linjen är driftlinjen, Feeden visas i grått och de teoretiska bottnar i rött.

Värmeproduktion

Aminskrubbern drivs med värme, som i det föreliggande konceptet kan produceras utifrån restgasen från kväveborttagningen. Restgasen från flash 1 innehåller mindre än 30 % metan och kan därmed inte nyttiggöras i vanliga pannor. Däremot kan Flox®-brännare utan vidare matas med denna blandning.

Restgasen har ett flöde på omkring 500 Nm³ och ett energiinnehåll på drygt 1,3 MW. E-flox-modellen DG-13-CC-500 har en kapacitet på 150–550 Nm³/h och en maxeffekt på 800 kW, så att två brännare behövs för att tillgodose energibehovet till aminskrubbern. Innan restgasen

används i brännaren bör den värmeväxlas med gasen som går till förvätskning för att återvinna kylan.

I Flox®-brännarens hetvattenpanna värmeväxlas rökgaserna mot hetvatten på 130 °C som används för att värma sumpen i aminskrubberns desorptionskolonn.

När brännaren är kall (vid uppstart) behöver den förvärmas innan den kan drivas med restgasen. Uppvärmningen sker med propan. Om metanhalten i deponigasen är hög (minst 45 %) kan även deponigas användas direkt för att starta upp Flox®-brännaren.

AP4: Teknoekonomisk bedömning

För att kunna göra en första bedömning av de ekonomiska förutsättningarna för att producera flytande metan utifrån deponigas med föreslagen teknikkedja har en enklare kalkyl baserat på annuitetsmetoden tagits fram. Med tanke på osäkerheterna i flera delar av anläggningsintegrationen är kalkylen fortfarande behäftad med en stor felmarginal som bör minskas genom fortsatt utredning av nämnda osäkerheter. Trots allt ger den en fingervisning på huruvida det är möjligt att producera LBG till marknadsmässiga priser.

Kostnadsbedömningen bygger på uppgifter och driftparametrarna specificerade i kapitel 6 och gäller upplägget med två flash-steg. Alternativet med kväveborttagningen genom rektifikation har inte utvärderats ekonomiskt. Kalkylen inkluderar bara ett avsvavlingssteg. Om andra föroreningar såsom siloxaner eller halogener finns i deponigasen så behövs det ytterligare reningssteg som kan påverka även andra delar av kedjan. Övriga ingångsparametrar visas i Tabell 4.

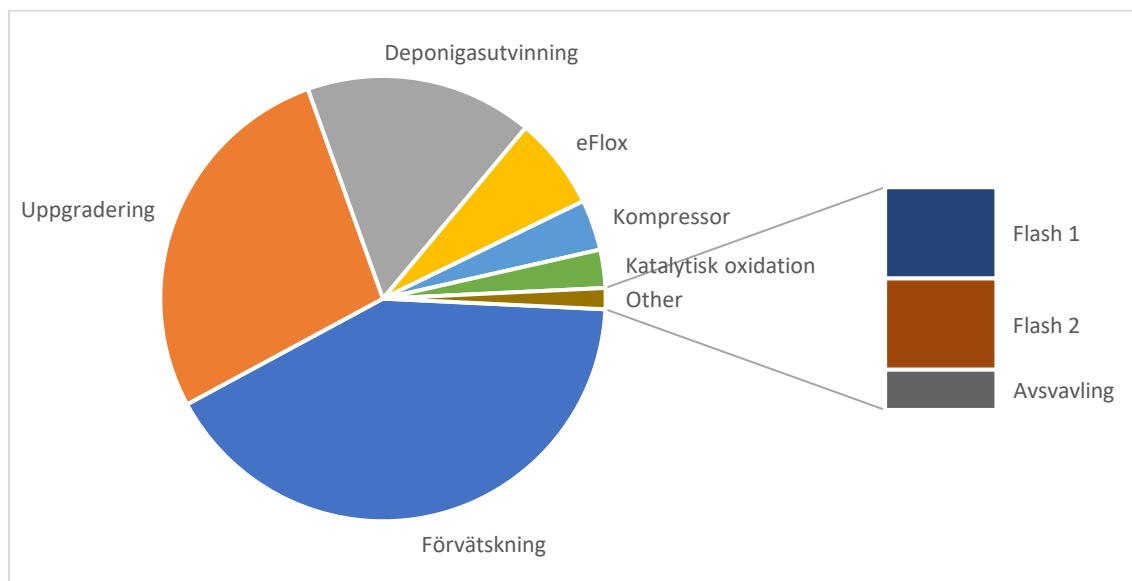
Tabell 4: Ingångsparametrar till den ekonomiska utvärderingen.

PARAMETER	VÄRDE
Kalkylränta	5 % p.a.
Avskrivningstid	15 år (maskin) 30 år (övrigt)
Valutakurs	1 € = 10 SEK
Personalkostnad	400 kr/h Utan administration
Elpris	0,8 kr/kWh
Drift & underhåll	2 % per år av mek. investering
Projektering, byggledning, driftsättning mm	5 % av mek. investering
Entreprenadpåslag	10 % av investering
Tillgänglighet	95 %
Deponigas	1500 Nm ³ /h Enligt typ-gasen (se sida 7)

PARAMETER	VÄRDE
Verkningsgrad hetvattenpanna	92 %

Investeringskostnaderna har tagits fram genom inhämtning av budgetofferter (katalytisk oxidation, Flox®) och interna uppgifter från projektparterna (deponigasanläggning, uppgradering, förvätskning, komprimering). Den föreliggande budgetofferten för Flox-brännaren avser en värmeproduktion på upp till 800 kW medan aaminskrubbern har ett värmebehov på 1400 kW (när värmepannans verkningsgrad räknas in), så att priset på Flox-utrustningen har räknats upp för att ta höjd för dubbla brännare. Kostnaden för flash-stegen har uppskattats utifrån Wärtsiläs BOG-modul (för omhändertagande av avkokning) samt förväntade kringkostnader för t.ex. värmeväxling.

Figur 7 visar den beräknade fördelningen av investeringen i mekanisk utrustning på totalt ca 110 MSEK som krävs. Den domineras av kostnaderna för förvätskning (41 %), uppgraderingen (27 %) och deponigasutvinningen (16 %) som tillsammans utgör 84 % av den mekaniska investeringen. Tabell 5 visar även övriga investeringar. Totalt beräknas investeringen uppgå till drygt 150 MSEK.



Figur 7: Fördelningen av investeringskostnaderna för mekanisk utrustning. Kompressor avser komprimeringen av recirkulerad gas från flash 2. Totalt uppgår den mekaniska utrustningen till cirka 110 MSEK.

Tabell 5: Investeringskostnader. Summan på 154 MSEK motsvarar en årlig kapitalkostnad på 13,5 MSEK.

POST	KOSTNAD [MSEK]
Mekanisk utrustning	109
Projektering, byggledning, driftsättning mm	5
Markarbeten deponigasanläggning	12
Övriga mark- och byggarbeten	1
Oförutsett	13 (10 %)
Entreprenadpåslag	14
SUMMA	154

Tabell 6: Årliga kostnader

POST	KOSTNAD [KSEK/A]
Ei	9 000
Aktivt kol (avsvavling)	1 200
Personal	290
Drift & underhåll	2 180
Avskrivning	13 420
SUMMA	26 060

I Tabell 6 sammanställs de viktigaste årliga kostnader. Mindre, försumbara kostnader såsom för amin har inte tagits med i det här skedet. Kostnaderna uppgår till cirka 26 MSEK årligen totalt.

Med den valda processkedjan återvinns ca 80 % av metanet i produkten. Med den antagna tillgängligheten på 95 % blir produktionen av flytande metan omkring 4 500 000 Nm³/a eller 3280 ton per år. Således blir produktionskostnaden ca 8 SEK/kg LBG vilket kan jämföras med dagens pris för fordonsgas på 15,5 SEK/kg (utan moms).

Även men hänsyn tagen till osäkerheterna i beräkningen lär det därmed blir god marginal för resterande kostnader såsom distribution och tankning, samt eventuellt nödvändiga ytterligare behandlingssteg för att hantera deponigas med fler föroreningar.

Bidrag till Triple F

Det föreliggande projektet har ökat kunskapen och förståelsen för förutsättningarna och möjligheterna att producera flytande metan (LBG) ur deponigas och liknande "förorenade" gasblandningar med hög kvävehalt. En ny teknikkedja bestående av etablerade enhetsoperationer har skissats upp som har potential att i liten till medelstor skala kunna konvertera deponigas till LBG. Detta förbättrar möjligheten att utnyttja deponigas som bränsle i godstransportsystemet och kan i förlängningen brädla utbudet av fossilfria, CO₂-neutrala bränslen.

I Sverige finns det idag 3 stora (10–50 GWh/a) aktiva deponier med gasuttag [15] där gasmängden skulle vara lämplig för den framtagna tekniken. Om dagens gasproduktion på dessa deponier skulle nyttiggöras som fordonsbränsle och ersätta fossil diesel istället för att facklas så skulle det innebära emissionsbesparingar på drygt 20 000 ton CO_{2eq} per år, se Tabell 7. Över tiden kommer dock uttaget av gas från svenska deponier att minska.

Dessutom finns det 17 medelstora deponier (2–10 GWh/a) med en sammantaget liknande gasproduktion, men där gasflödet per deponi är för lågt för den framtagna tekniken. Om tekniken genom fortsatt utveckling kan anpassas för dessa mindre flöden kan ytterligare en besparing på drygt 20 000 ton CO_{2eq}/a uppnås.

Ökade möjligheter att kommersiellt utnyttja deponigas ökar även drivkraften att utvinna deponigas på fler deponier, vilket leder till minskade diffusa utsläpp av metan från dessa deponier.

Tabell 7: Beräkning av besparing av växthusgasemissioner. I beräkningen antas att 80 % av gasen kan nyttiggöras som bränsle och därmed ersätta dagen fossila diesel. GHG-faktorn för diesel gäller med 5 % inblandning av FAME.

	Enhet	Stora deponier (10–50 GWh/a)	Medelstora deponier (2–10 GWh/a)
Antal i Sverige [15]		3	17
Antagen medelkapacitet	GWh/a	30	6
Total mängd deponigas	GWh/a	90	102
Nyttiggjord som bränsle	GWh/a	72	82
	TJ/a	259	294
GHG-emissionsfaktor för diesel	g CO _{2eq} /MJ	80	80
Besparing på GHG-emissioner	ton CO _{2eq} /a	20 700	23 500

Utanför Sverige och Europa är potentialen för den framtagna tekniken betydligt större än i Sverige. Det beror på att många länder har generellt sett större deponier, samt att de inte har

infört deponeringsförbud för organiskt avfall. Det gör att det finns många deponier med tillräckligt stora deponigasmängder, även på längre sikt, som skulle kunna nyttiggöras som fordonsbränsle med den framtagna tekniken.

I och med att tekniken bygger på befintliga enhetsoperationer är den tillgänglig i full skala redan idag.

Nyttiggörande

Fordonstillverkaren Scania, som är knuten till projektgruppen, samt andra tillverkare av tunga fordon som är intresserade av att utveckla hållbara systemlösningar, kan föra identifierade systemlösningar vidare till implementering. Spridningen av resultaten kommer att ske genom affärskontakter med dessa aktörer, Triple F-rapporter och eventuellt vid externa konferenser.

I förlängningen ger ett ökat utnyttjande av deponigas som högvärdigt bränsle ett bidrag till omställningen till ett klimartsmart och hållbart samhälle.

Diskussion

Ett nytt system för att nyttiggöra deponigas med högt kväveinnehåll som fordonsbränsle i form av flytande biometan (LBG) har utvecklats, som kan komma att minska andelen deponigas som släpps till atmosfären eller som används till ändamål med lägre värde, såsom fackling eller värmeproduktion. Det ökade utbudet av LBG är en av pusselbitarna i transportsektorns omställning mot fossilfrihet, eftersom LBG är vällämpat för tunga transporter med lång räckvidd och därmed kan ersätta dagens diesel.

Det nya systemet är ett alternativ till redan kommersiellt tillgängliga system som oftast bygger på PSA-teknik. Till skillnad från de befintliga teknikerna använder det här framtagna systemet i första hand värme som drivkraft för uppgraderingen, så att elbehovet är betydligt lägre än för PSA-systemen. Värmebehovet kan tillgodoses genom utnyttjande av restgasflödet. Därmed finns det, beroende på den lokala kostnaden för och tillgången på elektricitet, potential för mer kostnadseffektiv LBG-produktion än med tidigare existerande teknik.

Nästa steg

Integrationen av lösningarna med befintliga enhetsoperationer är inte helt avslutad. Dessutom är konceptet med kryogen rektifikation fortfarande i sin linda. Projektparterna ser följande som rimliga steg för att komma vidare i utvecklingen:

- Förfina integrationen av flash-upplägget med övriga processteg, med fokus på gränssnitten mellan förvätskning och flash samt effekterna av intern energiåtervinning på energibehovet.
- Förfina och konsolidera simuleringen av kryogen rektifikation för att få en större noggrannhet i resultaten, samt närmare utreda integrationen av rektifikationen i resterande process.
- Göra en kostnadsbedömning av rektifikationen för att se om konceptet är ekonomiskt hållbart.

- Bygga en mindre pilotanläggning för att verifiera vald separeringslösning kväve/metan i liten skala. Här kan standard-LNG användas som blandas med kommersiellt flytande kväve.

Referenser

- [1] Europas patentdatabas, <https://se.espacenet.com/>
- [2] Google Patents, <https://patents.google.com>
- [3] PRV:s Svenska patentdatabas, <http://was.prv.se/spd/search?lang=sv&tab=1>
- [4] Wikipedia, <https://en.wikipedia.org/wiki/Nitrogen>, hämtat 2019-09-06
- [5] Wikipedia, <https://en.wikipedia.org/wiki/Methane>, hämtat 2019-09-06
- [6] Svensk standard SS 155438
- [7] Europeisk standard SS-EN 16723-2
- [8] Budgetoffert från Silica, 2019-05-17 (konfidentiell)
- [9] F. Bauer, C. Hulteberg, T. Persson, D. Tamm: *Biogas upgrading – Review of commercial technologies*. SGC-rapport 2013:270
- [10] Xiao Hong Han, Yu Jia Zhang, Zan Jun Gao, Ying Jie Xu, Qin Wang, and Guang Ming Chen: *Vapor-Liquid Equilibrium for the Mixture Nitrogen (N₂) + Methane (CH₄) in the Temperature Range of (110 to 125) K*. dx.doi.org/10.1021/je201299u | J. Chem. Eng. Data 2012, 57, 1621–1626
- [11] DWSim 5, simulationsmjukvara för kemiska processer, <http://dwsim.inforside.com.br>
- [12] ChemSep simulationsmjukvara för separeringsprocesser, <http://www.chemsep.com/>
- [13] e-flox GmbH, <http://www.e-flox.de>
- [14] J. Gode, F. Martinsson, L. Hagberg, A. Öman, J. Höglund, D. Palm: *Miljöfaktaboken 2011*, Värmeforsk
- [15] L. Klackenbergh, J. Harrysson: *Produktion och användning av biogas och rötrest*, 2017, rapport ES2018:01. Energigas Sverige
- [16] Michael Mitariten, Guild Associates Inc., Ohio: *Economic N₂ removal*; published Hydrocarbon Engineering Magazine. www.moleculargate.com, 2004 (updated 2009)
- [17] Quadrogen Power Systems, Inc., <http://www.quadrogen.com/technology/>
- [18] Personlig information från Carmen Buzon, Silica
- [19] OKQ8, drivmedelspriser, <https://www.okq8.se/pa-stationen/drivmedel/> (avropad 2019-09-03)