



El till Gas – System, ekonomi och teknik

(Power to Gas – A technical review)

Gunnar Benjaminsson, Johan Benjaminsson, Robert Boogh Rudberg

*"Catalyzing energygas development
for sustainable solutions"*

**El till Gas – system, teknik och ekonomi
(Power to Gas – A technical review)**

Gunnar Benjaminsson, Johan Benjaminsson, Robert Boogh Rudberg

Denna studie har finansierats av:
NSR AB
DGC
Borås Energi och Miljö AB
Lunds Energikoncernen AB (publ)
Avfall Sverige
Gasefuels AB

Rapporten finns också publicerad av:
Avfall Sverige Utveckling – Rapportnummer ej klart

© Svenskt Gastekniskt Center AB

Postadress och Besöksadress
Scheelegatan 3
212 28 MALMÖ

Telefonväxel
040-680 07 60

Telefax
0735-279104

E-post
info@sgc.se

Hemsida
www.sgc.se



Svenskt Gastekniskt Center AB, SGC

SGC är ett spjutspetsföretag inom hållbar utveckling med ett nationellt uppdrag. Vi arbetar under devisen "*Catalyzing energygas development for sustainable solutions*". Vi samordnar branschgemensam utveckling kring framställning, distribution och användning av energigas och sprider kunskap om energigas. Fokus ligger på förnybara gaser från rötning och förgasning. Tillsammans med företag och med Energimyndigheten och dess kollektivforskningsprogram *Energigastekniskt utvecklingsprogram* utvecklar vi nya möjligheter för energigaserna att bidra till ett hållbart samhälle. Tillsammans med våra fokusgrupper inom *Rötning, Förgasning och bränslesyntes, Distribution och lagring, Kraft/Värme* och *Gasformiga drivmedel* identifierar vi frågeställningar av branschgemensamt intresse att genomföra forsknings-, utvecklings och/eller demonstrationsprojekt kring. Som medlem i den europeiska gasforskningsorganisationen GERG fångar SGC också upp internationella perspektiv på utvecklingen inom energigasområdet.

Resultaten från projekt drivna av SGC publiceras i en särskild rapportserie – *SGC Rapport*. Rapporterna kan laddas ned från hemsidan – www.sgc.se. Det är också möjligt att prenumerera på de tryckta rapporterna. SGC svarar för utgivningen av rapporterna medan rapportförfattarna svarar för rapporternas innehåll.

SGC ger också ut faktabroschyrer kring olika aspekter av energigasers framställning, distribution och användning. Broschyrer kan köpas via SGC:s kansli.

SGC har sedan starten 1990 sitt säte i Malmö. Vi ägs av Eon Gas Sverige AB, Energigas Sverige, Swedegas AB, Göteborg Energi AB, Lunds Energikoncernen AB (publ) och Öresundskraft AB.

Malmö 2013

Martin Ragnar
Verkställande direktör



Swedish Gas Technology Centre, SGC

SGC is a leading-edge company within the field of sustainable development having a national Swedish assignment. We work under the vision of “*Catalyzing energygas development for sustainable solutions*”. We co-ordinate technical development including manufacture, distribution and utilization of energy gases and spread knowledge on energy gases. Focus is on renewable gases from anaerobic digestion and gasification. Together with private companies and the Swedish Energy Agency and its frame program *Development program for energy gas technology* we develop new solutions where the energygases could provide benefits for a sustainable society. Together with our focus groups on *Anaerobic digestion, Gasification and fuel synthesis, Distribution and storage, Power/Heat and Gaseous fuels* we identify issues of joint interest for the industry to build common research, development and/or demonstrations projects around. As a member of the European gas research organization GERG SGC provides an international perspective to the development within the energygas sector

Results from the SGC projects are published in a report series – *SGC Rapport*. The reports could be downloaded from our website – www.sgc.se. It is also possible to subscribe to the printed reports. SGC is responsible for the publishing of the reports, whereas the authors of the report are responsible for the content of the reports.

SGC also publishes fact brochures and the results from our research projects in the report series *SGC Rapport*. Brochures could be purchase from the website.

SGC is since the start in 1990 located to Malmö. We are owned by Eon Gas Sverige AB, Energigas Sverige, Swedegas AB, Göteborg Energi AB, Lunds Energikoncernen AB (publ) and Öresundskraft AB.

Malmö, Sweden 2013

Martin Ragnar
Chief Executive Officer



Författarnas förord

Projektet har utförts av Gasefuels AB i samarbete med en referensgrupp. Uppgifter har främst inhämtats genom litteraturstudier och studiebesök. Studien har pågått under perioden januari till juni 2013.

Till projektet har en referensgrupp funnits knuten bestående av följande personer;

Tobias Persson, SGC AB

Liisa Fransson och Fredrik André Sandberg, Lunds Energikoncernen AB (publ)

Niels Bjarne Rasmussen, DGC

John Bøgild Hansen, Haldor Topsøe A/S

Per Karlsson, Borås Energi och Miljö AB

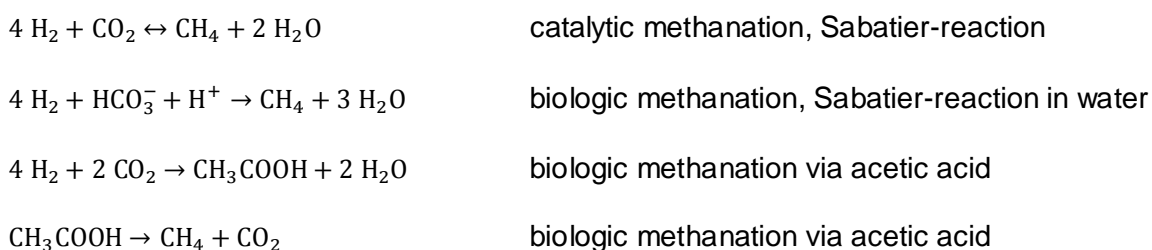
Irene Bohn, NSR AB



Summary

This report studied the possibilities of producing methane from hydrogen and carbon dioxide. The hydrogen is produced by electrolysis in which water is cleaved by electricity. Electricity of renewable origin therefore makes the methane produced renewable. Carbon dioxide flows from 100 to 600 Nm³/h are studied in the report. Methanation of corresponding carbon dioxide flows requires hydrogen flows of 400 to 2,400 Nm³/h. The carbon dioxide can be taken as a pure carbon dioxide stream from a biogas upgrading plant or from a biogas stream containing both carbon dioxide and methane.

The carbon dioxide and hydrogen gas can be converted into methane through a catalytic or biological process. The first two of the formulas below show the Sabatier reaction where the carbon dioxide is in gas phase or dissolved in water, respectively. The lower reaction shows how microorganisms produce methane with acetic acid as an intermediate step. It is formed as much of methane as the amount carbon dioxide supplied to the process.



The temperature in a catalytic process varies between 300 and 700°C. The lowest temperature is that at which the catalysts are activated and the highest temperature is given by the temperature at which the reaction is no longer thermodynamically favorable. Nickel-based catalysts are the most common type of catalyst for methanation. In the biological process, the reactions take place at microbial growth optimum of about 65 ° C.

For production of hydrogen by electrolysis there are two commercial technologies. They differ primarily by the material used as electrolyte, that is, the medium which transfers charge between the electrodes. Alkaline electrolysis is most common where the electrolyte consists of potassium hydroxide dissolved in water. The second technique for electrolysis is PEM (Proton Exchange Membrane) which uses a solid electrolyte consisting of a polymer membrane. The efficiency from electricity to hydrogen is currently around 65%, but can rise by improving technology efficiency. With an efficiency of 80% from hydrogen to methane in catalytic and biological processes, the efficiency of electricity to methane is about 52%.

A promising technology for electrolysis is SOEC (Solid Oxide Electrolysis Cell) which uses a ceramic electrolyte that can withstand high temperatures. Haldor Topsøe has a project to demonstrate a 40 kW SOEC unit integrated with a methanation unit in Foulum. High temperature facilitates the decomposition of water which can provide efficiencies of electricity to hydrogen of above 95 % provided that the waste heat from the catalytic methanation process can be used to heat the electrolysis process. Haldor Topsøe report that SOEC technology could become commercially available within 4-5 years. Higher efficiency of the electrolysis results



in lower costs for hydrogen production, which contributes to reduced production costs for methane.

Providers who currently can deliver integrated hydrogen production and catalytic methanation systems is ETOGAS and Sunfire. ETOGAS uses an alkaline electrolysis and an isotherm methanation reactor which provides waste heat of 350°C. The isothermal fixed-bed reactor is cooled effectively allowing that only one reactor is needed, resulting in lower investment costs than if two or more reactors had been used. ETOGAS has facilities in Bad Hersfeldt and Stuttgart. In Bad Hersfeldt operates a pilot plant with raw biogas as source of carbon dioxide and hydrogen from an electrolysis plant of about 25 kWel. There is also a larger demonstration plant in Stuttgart of about 250 kWel to the electrolysis unit and the carbon dioxide is taken from the air. In addition, a facility on 6 MW of electricity in Werlte for methanation of carbon dioxide from an upgrading facility is built in 2013. ETOGAS state that the process does not become less effective if the carbon dioxide stream contains methane. This allows the catalytic methanation to be used as a biogas upgrading technology and thereby as a replacement for water scrubber, PSA or chemical absorption.

The company Sunfire currently manufactures fuel cells and expects to use that knowledge to produce a SOEC electrolysis. Today, however, the company offers an alkaline electrolysis for hydrogen production. Sunfire has no facility in operation but has developed a concept for a catalytic methanation process. The process consists of an adiabatic reactor followed by an isothermal reactor. The advantage of first having an adiabatic reactor is that the temperature of the waste heat can be up to 700°C. By exploiting the high temperature from the adiabatic reactor the heat flow can be integrated with a SOEC electrolysis. The high quality steam can also be used for power generation.

In the biological process methanogenic archaea utilize energy released when hydrogen and carbon dioxide gets into methane and water. Since microorganisms optimum growth temperature is much lower than for a catalytic process, the temperature of the cooling water is around 60°C. The heat flow may be used to heat a biogas reactor. The biological methanation is limited by the solubility of hydrogen in water. To increase the solubility of hydrogen reactors for bio-methanation can be fitted with agitators or hollow fiber membranes to increase the mass transfer from gas to liquid.

Suppliers to biological methanation processes examined in this report are MicrobEnergy, Krajete and Electrochaea. MicrobEnergy offers two process technologies for methane production. The company has both a technology for biological methanation of carbon dioxide and hydrogen in a separate external reactor and also a technology for hydrogen addition to an existing biogas plant which is also fed with organic materials. MicrobEnergy states that methane production per m³ of reactor volume is around 6 Nm³/h in a separate reactor, which is 140 Nm³ per m³ of reactor volume per day. MicrobEnergy uses stirrers in their reactors and are also testing a hollow fiber membrane to increase the solubility of hydrogen in the reactor. At its plant in Schwandorf MicrobEnergy has a pilot reactor in a scale of one cubic meter of bio methanation of carbon dioxide and hydrogen. For maintaining the process a growth medium need to be added, which MicrobEnergy produce. The medium contains both nutrients and microorganisms. Hydrogen can also be added to an existing biogas plant causing the methane content in the product gas



to increases. The methane content in the biogas has increased from 50 to 75 % by hydrogen addition in their own plant, but higher methane levels have been reached in the laboratory.

Krajete provides a biological process for methanation of carbon dioxide and hydrogen. They have thus not a technology for hydrogen addition to an existing biogas plant. The company has a pilot plant in Linz where the business is managed. Krajete's reactor for biological methanation is provided with a stirrer to increase solubility. Even Electrochaea offers a solution for biological methanation of carbon dioxide and hydrogen. The company has a demonstration plant of 250 kWel in Foulum for tests of methanation of carbon dioxide and hydrogen.

In the report also the potential to biologically convert syngas into methane has been investigated. Syngas consists in addition to methane, carbon dioxide and hydrogen also carbon monoxide. The biological conversion of carbon monoxide has been shown to work in the lab but no manufacturers of such systems have been identified.

The investment cost for a hydrogen flow of 400 Nm³/h is between 11-26 million SEK. The suppliers state that there are almost no economies of scale for flows between 400-2400 Nm³/h. The production cost of hydrogen is about 0.8-0.9 SEK/kWh based on the average electricity price for 2012. The total investment cost for integrated systems with both electrolysis and subsequent biological or catalytic methanation are presented in the table below.

	MicroEnergy	Krajete	Sunfire		ETOGAS		
Nm ³ /h CH ₄	100	300	300	600	125	250	625
Mkr	37	84	156	214	71	107	226

Costs for production of biological methanation without crediting for provisions of heat or biogas upgrading become about 1.3 SEK/kWh. The sale of both heat and upgrading services gives a unit production cost of about 1.0 SEK/kWh for biological methanation. This applies to all studied carbon dioxide flows of 100 up to 600 Nm³/h.

Both Sunfire and ETOGAS have some but not significant benefits of scale. The production costs ranges from 1.4-1.7 SEK/kWh for a methane production of 100 to 625 Nm³/h. The reduced costs due to heat deposition and biogas upgrading services are between 1.1-1.3 SEK/kWh.

In addition to the capital cost, the cost of electricity is the largest item of expenditure. If the network fee can be avoided the production cost of methane can be reduced by about 0.2 SEK/kWh. It makes methanation particularly interesting in places where electricity can be supplied directly from, e.g. a wind turbine or power plant.

The current high capital cost means that production costs are reduced up to the 8600 cheapest electricity hours after which they increase (based on electricity prices in Sweden in 2012). The reason that the plant requires many hours is mainly due to that the capital costs rises with the reduced number of hours, while the sold amount of methane decreases. It is not probable that future periods of low electricity prices would be long enough to compensate for the high capital costs and low production volume of methane that is a result of a short-term operation at



low electricity prices. The study thus shows that Power-to-Gas is primarily a technique for the production of renewable methane for use in for example vehicles. To balance the electricity market, where the produced methane is subsequently used for the production of electricity at high electricity prices, the Power-to-Gas technology do not seem to be competitive.



Sammanfattning

I denna rapport studeras möjligheterna att producera metan av vätgas och koldioxid. Vätgasen produceras med elektrolys där vatten sönderdelas av elektricitet. Om elen har förnybart ursprung blir därför även metanen förnybar. Koldioxidflöden om 100 till 600 Nm³/h studeras i rapporten. För att metanisera ett sådant koldioxidflöde behövs ett vätgasflöde på motsvarande 400 till 2400 Nm³/h. Koldioxiden kan tas som ett rent koldioxidflöde från en uppgraderingsanläggning för biogas eller från ett biogasflöde som innehåller både koldioxid och metan.

Koldioxiden och vätgasen kan genom en katalytisk eller biologisk process omvandlas till metan. De översta formlerna nedan visar Sabatier-reaktionen där koldioxiden är i gasfas respektive löst i vatten. De nedre reaktionerna visar hur mikroorganismer bildar metan med ättiksyra som mellansteg. Det bildas lika stor mängd metan som processen tillförs koldioxid.



Temperaturen i en katalytisk process varierar mellan 300 och 700°C. Den lägsta temperaturen är den för vilken katalysatorerna aktiveras och den högsta temperaturen ges av den temperatur då reaktionen inte längre är termodynamiskt gynnsam. Nickelbaserade katalysatorer är den vanligaste typen av katalysator för metanisering. I den biologiska processen sker reaktionen vid mikrobernas tillväxtoptimum på ca 65°C.

För framställning av vätgas genom elektrolys finns två kommersiella tekniker. De skiljer sig främst åt genom vilket material som används som elektrolyt, det vill säga det medium som överför laddningen mellan elektroderna. Alkalisk elektrolys är vanligast där elektrolyten utgörs av kaliumhydroxid löst i vatten. Den andra tekniken för elektrolys är PEM (Proton Exchange Membrane) som använder sig av en fast elektrolyt bestående av ett polymermembran. Verkningsgraden från el till vätgas ligger i nuläget kring 65 % men genom förbättrad teknik kan verkningsgraden stiga. Med en verkningsgrad på 80 % från vätgas till metan i katalytiska och biologiska processer blir verkningsgraden från el till metan cirka 52 %.

En lovande teknik för elektrolys är SOEC (Solid Oxide Electrolysis Cell) som använder sig av en keramisk elektrolyt som tål höga temperaturer. Haldor Topsøe arbetar idag med att bygga en 40 kW SOEC integrerad med en katalytisk metanisering för demonstration av tekniken i Foulum. Höga temperaturer underlättar sönderdelning av vatten vilket kan ge verkningsgrader från el till vätgas på över 95 % under förutsättning att spillvärme från metaniseringsreaktorn används för att värma processen. Haldor Topsøe uppger att SOEC-teknik kan bli kommersiellt tillgänglig inom 4-5 år. Högre verkningsgrad på elektrolysen ger lägre kostnader för vätgasframställning vilket bidrar till minskade produktionskostnader för metan.

Leverantörer som idag kan leverera integrerade system för vätgasproduktion och katalytisk metanisering är ETOGAS och Sunfire. ETOGAS använder sig av en



alkalisk elektrolys och en isoterm metaniseringsreaktor som ger spillvärme på 350 °C. Den isoterma fastbäddsreaktorn kyls effektivt vilket gör att endast en katalysreaktor behövs vilket ger lägre investeringskostnader än om två eller flera katalysreaktorer hade använts. ETOGAS har anläggningar i Bad Hersfeldt och Stuttgart. I Bad Hersfeldt drivs en pilotanläggning med rå biogas som koldioxidkälla och vätgas från en elektrolysanläggning om 25 kW_{el} medan en större demonstrationsanläggning i Stuttgart på 250 kW_{el} till elektrolysen metaniserar koldioxid från luften. Dessutom byggs under 2013 en anläggning på 6 MW_{el} i Werlte för metanisering av koldioxid från en uppgraderingsanläggning. ETOGAS uppger att processen inte blir mindre effektiv om koldioxidflödet innehåller metan. Det gör att katalytisk metanisering kan användas som uppgraderingsteknik som ersättning för vattenskrubber, PSA eller kemisk absorption.

Företaget Sunfire tillverkar idag bränsleceller och förväntar sig kunna utnyttja den kunskapen för att producera en SOEC elektrolys. Idag erbjudet företaget dock en alkalisk elektrolys för vätgasproduktionen i processen. Sunfire har ingen anläggning i drift men har tagit fram ett koncept för en katalytisk metaniseringsprocess. Processen består av en adiabatisk katalysprocess följt av en isoterm reaktor. Fördelen med att först ha en adiabatisk reaktor är att temperaturen på spillvärmen kan bli upp till 700°C. Genom att utnyttja den höga temperaturen från den adiabatiska reaktorn hoppas man kunna integrera detta värmefflöde med en SOEC elektrolys. Den högvärdiga ångan kan även användas för elproduktion.

I den biologiska processen utnyttjar metanogena arkéer energin som frigörs då vätgas och koldioxid blir till metan och vatten. Då mikroorganismernas optimala tillväxttemperatur är betydligt lägre än för en katalytisk process blir temperaturen på kylvattnet cirka 60 °C. Värmefflödet kan exempelvis användas för att värma en biogasreaktor. Den biologiska metaniseringen begränsas av vätgasens löslighet i vatten. För att öka lösligheten för vätgas kan reaktorer för biologisk metanisering förses med omrörare eller hålfibermembran som ökar masstransporten från gas till vätska.

Leverantörer till biologiska metaniseringsprocesser som studerats i rapporten är MicrobEnergy, Krajete och Electrochaea. MicrobEnergy erbjuder två processtekniker för metanframställning. Företaget har dels en teknik för biologisk metanisering av koldioxid och vätgas i en separat extern reaktor och dels en teknik för vätgastillsats till en befintlig biogasanläggning som även matas med organiska material. Vid metanisering i en separat reaktor uppger företaget att metanproduktionen per m³ reaktorvolym är cirka 6 Nm³/h, det vill säga 140 Nm³ metan per m³ reaktorvolym och dygn. MicrobEnergy använder sig av omrörare och testar parallellt även med ett hålfibermembran för att öka lösligheten av vätgas i reaktorn. På sin anläggning i Schwandorf har företaget en reaktor på en kubikmeter för biologisk metanisering av koldioxid och vätgas. För att underhålla processen behöver tanken tillföras ett tillväxtmedium som företaget själv producerar, preparatet innehåller både näring och mikroorganismer. Vätgasen kan även tillföras en befintlig biogasanläggning vilket medför att metanhalten i produktgasen ökar. I företagets egen pilotanläggning har metanhalten ökat från 50 till 75 % genom vätgastillsats men högre metanhalter har uppnåtts i laboratorium.

Krajete erbjuder en biologisk process för metanisering av koldioxid och vätgas. De har således inte en teknik för vätgastillsats till en befintlig biogasanläggning. Företaget har en testanläggning i Linz varifrån verksamheten sköts. Reaktorn som



Krajete har för den biologiska metaniseringen är försedd med en omrörare för att öka lösligheten. Även Electrochaea erbjuder en lösning för biologisk metanisering av koldioxid och vätgas. Företaget använder sig av en demonstrationsanläggning på 250 kW_{el} i Foulum för tester av metanisering av koldioxid och vätgas.

I rapporten har möjligheterna att biologiskt omvandla syntesgas till metan undersökts. Syntesgas består utöver metan, koldioxid och vätgas även av kolmonoxid. Den biologiska omvandlingen av kolmonoxid har visat sig fungera i labb men ingen tillverkare av ett sådant system har identifierats.

Investeringskostnaden för ett vätgasflöde på 400 Nm³/h är mellan 11-26 miljoner kronor. Leverantörerna uppger att det inte finns skalfördelar för flöden mellan 400-2400Nm³/h. Produktionskostnaden för vätgas är ca 0,8-0,9 kr/kWh beräknat på genomsnittligt elpris för 2012. Den totala investeringskostnaden för integrerade system med både elektrolys och efterföljande biologiska eller katalytiska metanisering redovisas i tabellen nedan.

	MicrobE- nergy	Krajete	Sunfire		ETOGAS		
Nm ³ /h CH ₄	100	300	300	600	125	250	625
Mkr	37	84	156	214	71	107	226

Produktionskostnaderna för biologisk metanisering utan kreditering för avsättning av värme eller biogasuppgradering blir ca 1,3 kr/kWh. Vid försäljning av både värme och uppgraderingstjänst blir produktionskostnaden cirka 1,0 kr/kWh för biologisk metanisering. Detta gäller för samtliga studerade koldioxidflöden om 100 till 600 Nm³/h.

Både Sunfire och ETOGAS har vissa men inte betydande skalfördelar. Produktionskostnaden varierar mellan 1,4 till 1,7 kr/kWh för en metanproduktion mellan 100 till 625 Nm³/h. Genom reducerade kostnader till följd av värmeavsättning och uppgraderingstjänst minskar produktionskostnaderna till mellan 1,1-1,3 kr/kWh. Utöver kapitalkostnaden utgör kostnaden för el den största utgiftsposten. Om nätavgiften kan undvikas minskar produktionskostnaden för metanen med ca 0,2 kr/kWh. Det gör metanisering särskilt intressant på de platser där el kan levereras direkt från exempelvis ett vindkraftverk eller kraftvärmelanläggning.

De nuvarande kapitalkostnaderna medför att produktionskostnaderna minskar upp till de 8600 billigaste elpristimmarna varefter de ökar. Anledningen till att anläggningen behöver många drifttimmar är främst på grund av att kapitalkostnaden stiger med minskat antal drifttimmar, samtidigt som den försålda mängden metan minskar. Det är inte sannolikt att framtidens perioder med lågt elpris skulle vara tillräckligt långa för att kompensera för den höga kapitalkostnad och låga produktionsvolym av metan som blir följd av en kortvarig drift vid låga elpriser. Utredningen har således visat att Power-to-Gas främst är en teknik för framställning av förnybar metan för användning till exempelvis fordonsbränsle. För balansering av elmarknaden där den producerade metanen senare används till produktion av el vid höga elpriser, ser inte tekniken ut att vara konkurrenskraftig.



Innehåll

1	Inledning.....	15
1.1	Bakgrund.....	15
1.2	Mål	15
1.3	Metodik.....	15
2	Teoretisk och teknisk bakgrund.....	17
2.1	Elektrolys.....	17
2.2	Elektrolystekniker	20
2.3	Katalytisk metanisering	24
2.4	Biologisk metanisering	32
2.5	Biologisk syntesgaskonvertering	40
3	Leverantörer	45
3.1	Elektrolys.....	45
3.2	Katalytisk metanisering	45
3.3	Biologisk metanisering	48
4	Fallstudier och systemanalys	53
4.1	Katalytisk metanisering och uppgradering.....	53
4.2	Biologisk metanisering och uppgradering.....	54
4.3	Elpriser	56
4.4	Produktionskostnad.....	59
5	Diskussion och slutsatser.....	69
6	Litteraturlista.....	71





1 Inledning

1.1 Bakgrund

En ökad efterfrågan på biogas har gjort att mycket utvecklingsarbete fokuserat kring att hitta nya substrat och tekniker för biogasproduktion. Från att tidigare främst rötat slam, matavfall och slakteriavfall utvecklas idag förbehandlingstekniker för att exempelvis kunna röta halm. Förgasningsanläggningar byggs även där vedråvara förgasas till en syntesgas som därefter metaniseras i katalysreaktorer till metan. Nya substratkällor skulle även kunna vara vätgas och koldioxid. Om vätgas framställs av förnybar el i en elektrolysisprocess blir även vätgasen fossilfri. Genom att kombinera vätgas med ett koldioxidflöde kan metan bildas i både biologiska och katalytiska processer.

En ökad utbyggnad av förnybar elproduktion från exempelvis vind- och solkraft kan komma att ge stora variationer i elpriset. Då el är dyrt att lagra kan omvandlingen av el till metan via vätgas vara ett sätt att jämna ut och tillvarata perioder med god eltillgång. Detta koncept kallas för "Power to Gas" och demonstreras idag vid flera anläggningar i Tyskland. I Sverige används biogas främst som fordonsgas och således erbjuder konceptet en väg för att omvandla el till fordonsbränsle.

Biogas innehåller upp till 50 % koldioxid och genom att ombilda denna koldioxid till metan kan produktionen i befintliga anläggningar nästan dubblas. Det skulle kunna vara särskilt betydelsefullt för anläggningar där dagens biogasproduktion är för liten för att kunna uppgraderas. Genom katalytisk eller biologisk metanisering kan således metanproduktionen fördubblas samtidigt som biogasen uppgraderas från koldioxid.

1.2 Mål

Rapporten syftar till att utvärdera teknik, ekonomi, miljö och kommersialiseringsgrad för katalytisk och biologisk metanisering av vätgas och koldioxid. En systemstudie sammanställs kring hur vätgas och syntesgas kan integreras med befintliga biogasanläggningar för att öka biogasproduktionen och minska uppgraderingskostnader.

1.3 Metodik

Rapporten är framtagen av Gunnar Benjaminsson, Johan Benjaminsson och Robert Boogh Rudberg. En referensgrupp har kopplats till projektet bestående av Tobias Persson (SGC), Niels Bjarne Rasmussen (DGC), Liisa Fransson (Lunds Energi), Fredrik Andrén Sandberg (Lunds Energi), Irene Bohn (NSR), Per Karlsson (Borås Energi och Miljö) och John Bøgild Hansen (Haldor Topsøe). Avfall Sverige har deltagit genom delfinansiering av utredningen.

Studien har genomförts genom litteraturstudier och leverantörskontakter. Tre studiebesök har genomförts vid följande tyska anläggningar:

- MicrobEnergy i Schwandorf, biologisk metanisering
- Sunfire i Dresden, katalytisk metanisering
- ETOGAS i Bad Hersfeldt, katalytisk metanisering

Rapporten inleder med en teoretisk och teknisk bakgrund till elektrolysis samt katalytisk och biologisk metanisering. Det teoretiska kapitlet innehåller mycket in-



formation och för att snabbt få en översiktlig bild över tekniken hänvisas till att direkt börja läsa kapitel 3 om leverantörer respektive kapitel 4 med fallstudier.



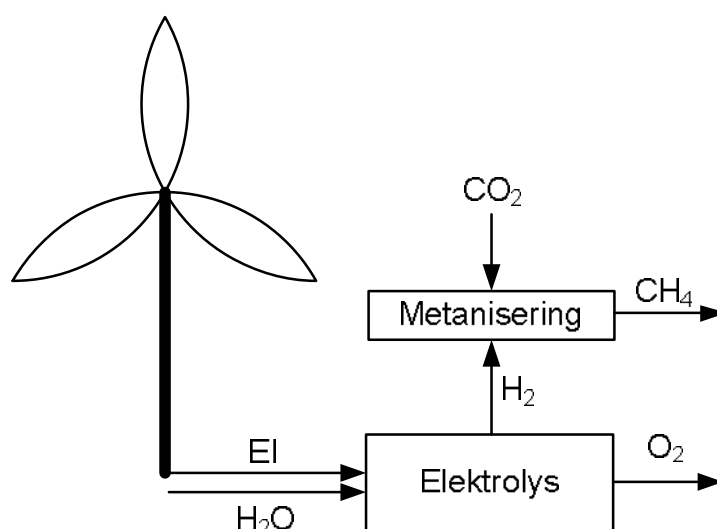
2 Teoretisk och teknisk bakgrund

I detta kapitel ges en teoretisk bakgrund till elektrolys samt katalytisk och biologisk metanisering.

2.1 Elektrolys

Lysis betyder sönderdelning på grekiska och elektrolys betyder analogt sönderdelning med hjälp av elektricitet. Elektrolys sker då en ström och en spänning läggs över en substans och delar upp denna i mindre beståndsdelar. När vatten används som den substans som strömmen och spänningen läggs över, spjälkas vattnet sönder till vätgas och syre och processen kallas elektrolys av vatten. Denna process som avser sönderdelning av vatten till vätgas och syre med hjälp av elektrolys kallas normalt sett endast elektrolys.

Den el som användas för att tillverka vätgas genom elektrolys av vatten kan ha fossilt såväl som förnybart ursprung. Är elen som används förnyelsebar kan även den producerade vätgasen anses förnyelsebar. Vid framställning av metan genom Power-to-Gas används den producerade vätgasen tillsammans med koldioxid i katalytiska och biologiska processer. Vätgasens roll i framställningen av metan tillsammans med koldioxid visas i Figur 1.

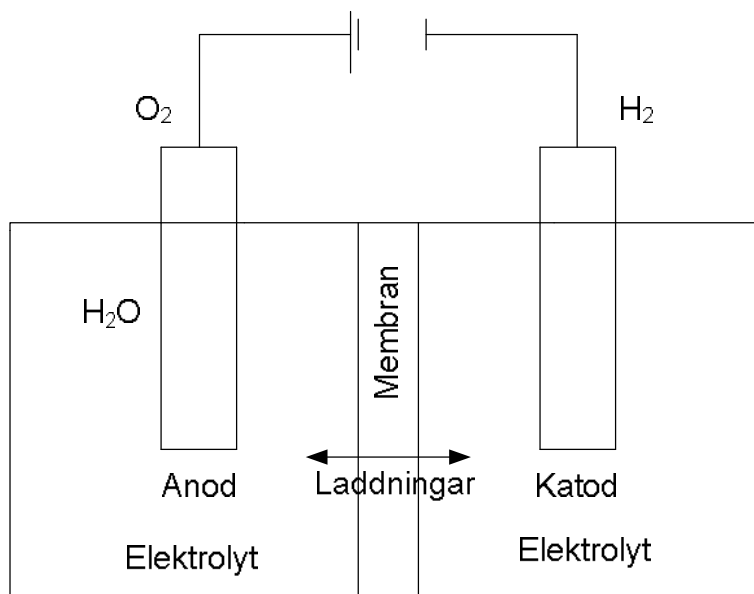


Figur 1. Elektrolys för framställning av vätgas till en metaniseringsprocess.

En översiktlig bild över en elektrolyscell framgår av Figur 2 med de ingående komponenterna anod, katod, elektrolyt och membran där anod och katod gemensamt kallas för elektroder. Elektrolysceller finns som tre olika tekniker. Gemensamt för teknikerna är att de alla består av i huvudsak samma grundkomponenter som elektroder, elektrolyt och någon typ av membran. Den enklaste typen av elektrolys är den alkaliska elektrolysen vars grundläggande principer har vidareutvecklats och resulterat i framtagning av PEM- och SOEC-elektrolys. Samtliga tekniker kommer att redogöras i detta kapitel.

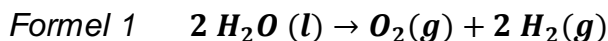
Det är viktigt att notera att Figur 2 visar en vätskebaserad alkalisk elektrolyt. Vid PEM- och SOEC-elektrolys fungerar elektrolyten både som jonledande elektrolyt och som membran vilket ger mekanisk stabilitet och en gasbarriär mellan vätgas och syrgas.





Figur 2. Elektrolyscellens ingående komponenter.

I elektrolyscellen leds elektroner från en strömkälla in i katoden vid vilkens yta det finns aktiva platser där vattenmolekylerna adsorberas och sönderdelas varvid vätegas och joner bildas (Lyklema, 1991). De joner som bildats överförs sedan via elektrolyten till anoden där syrgas bildas och elektronerna överförs till anoden varvid kretsen sluts. För en balanserad reaktion bildas det två mol vätegas för varje mol syrgas enligt reaktionen i Formel 1.



Verkningsgraden från el till vätegas bestäms till största delen av elektrolyscellens totala resistans, det vill säga strömbegränsande förmåga hos en elektrisk krets. Elektrolyscellens resistans byggs främst upp av resistans i elektroderna, elektrolyten, membranet och den så kallade trefasövergången. Trefasövergången är det gränsskikt där vatten, gas och elektroder möts. Därtill underlättar höga temperaturer sönderdelning av vatten, vilket medför att högre temperaturer ger högre verkningsgrader.

Högre temperatur underlättar sönderdelning av vatten beroende på att bindingsstyrkan mellan de i vattenmolekylen ingående syre- och väteatomerna minskar vid stigande temperatur (Lessing, 2007) (Mazloomi S.K., 2012). Den höga temperaturen medför att mindre elektricitet behövs för sönderdelningen av vattnet men också att en större andel ånga kommer att ingå i produktgaserna. Alkalisk elektrolys sker normalt vid 70 °C då högre temperaturer ökar risken för just ångbildning, vilket i sin tur leder till sämre konduktivitet och ökad resistans hos elektrolyscellen. Ångbildningen leder även till att en ökad mängd vatten måste kondenseras ut ur framställd vätegas.

Vätegasframställningen vid höga temperaturer kallas för "High Temperature Electrolysis of Steam" (HTES) och sker i temperaturer upp till 800 °C. För att kunna utföra elektrolysen vid dessa temperaturer krävs mer värmetåliga material, så som exempelvis SOEC (Solid Oxide Electrolysis Cell) som använder sig av keramiska material med hög värmetålighet i elektrolyten. Höga temperaturer kan



dock få ämnen i elektroderna eller elektrolyten att reagera och bilda föreningar som minskar konduktiviteten och ökar resistansen varvid verkningsgraden sjunker (Mazloomi S.K., 2012).

2.1.1 Elektrodena

Reaktionshastigheten för bildning av vätgas och syrgas vid elektroderna vid en viss elektrisk ström bestäms av ett flertal faktorer såsom konduktiviteten och antalet aktiva platser (Beller M., 2012). För att kunna transportera elektroner behöver elektrolyten och elektroderna ha goda konduktiva egenskaper. Vidare krävs även elektroder med många aktiva platser för att underlätta överföring av elektroner till vattenmolekyler och från joner.

Normalt sett har metaller goda konduktiva egenskaper då de består av tätt packade ordnade atomer med en eller flera relativt löst bundna elektroner. Transitionsmetallerna har goda konduktiva egenskaper genom att de bildar ett stabilt lager med respektive ämnes oxid på ytan (Chang, 2008). Exempel på vanliga ämnen som används hos elektroder till elektrolys är nickel (Ni) och kobolt (Co). Vilket material som lämpar sig bäst beror på vilken elektrolyt som används, exempelvis om elektrolyten i fråga kan vara sur eller basisk.

För att underlätta donation av elektroner vid katoden eller upptag av dem vid anoden fästs ofta ett katalytiskt material kring elektroderna som syftar till att öka antalet aktiva platser. Exempelvis en porös eller flätad yta ger bättre överföringsförmåga än en slät (Mazloomi S.K., 2012).

För att inte inhibera processen måste gasen som bildas vid elektroderna snabbt lämna elektroden för att ge plats åt nya molekyler. Elektroderna skall därför binda in vattenmolekylen starkt men inte vara benägen att binda in gasen. Gasbubblan ska vara liten och snabbt försvinna så att den inte förhindrar att nya vattenmolekyler adsorberas.

Ineffektiv desorption av bildad gas samt vattenadsorption är några av de faktorer som ger upphov till överspänning. Överspänning, korrosion och termisk stress medför alla att elektroderna degraderas vilket gör att de på sikt måste bytas ut (Lessing, 2007). Beroende vilken teknik som används utsätts elektroderna för olika typer av slitage.

2.1.2 Elektrolyten

Elektrolyten i elektrolyscell verkar för att underlätta överföringen av joner mellan anod och katod. Då låg total resistans i elektrolyscellen ger högre verkningsgrader eftersträvas låg resistans i elektrolyten. Resistansen i elektrolyten beskrivs generellt av Formel 2 och beror på resistivitet (ρ) i det material som används, längden mellan elektroderna (l), och elektrolytens tvärsnittsarea (A).

$$\text{Formel 2} \quad R = \frac{\rho \cdot l}{A}$$

Det framgår av formeln att resistansen i elektrolyten kan sänkas genom val av elektrolyt, nedkortande av avstånd mellan elektroderna samt genom att dimensionera elektrolyten med en stor tvärsnittsarea.

Som elektrolyt i en elektrolyscell kan flertalet olika lösningar, polymerer eller keramiska material användas och det är vanligtvis just användningen av olika elektrolyter som huvudsakligen skiljer elektrolystekniker åt. Alkalisk elektrolys använder



sig normalt sett av lösta joner så som kaliumhydroxid (KOH), medan PEM-elektrolys använder sig av polymerer och SOEC-elektrolys av keramiska material. De olika elektrolyserna har olika konduktiva egenskaper och temperaturlåghet. Detta kan sägas utgöra de grundläggande skillnaderna mellan de olika teknikerna. För att minska resistansen i elektrolyten kan avståndet mellan anod och katod minskas. Dock begränsas minskningen av avståndet av att den bildade vätgasen och syrgasen vid anod och katod måste hållas åtskilda då blandningen mellan dessa är explosiv. En separering mellan vätgas och syrgas för att erhålla ren vätgas är dessutom svår och kostsam. Genom att använda ett membran hålls gaserna åtskilda men membranet i sig medför att resistansen i elektrolyscellen ökar. Vidare begränsas minimering av avståndet mellan anod och katod även av den bildade gasen i sig. Detta då kortare avstånd mellan anod och katod ger upphov till lägre resistans vilket i sin tur ger upphov till högre spänning och mer ström medförande kraftigare gasbildning. Gasbubblorna ger upphov till hålrumsfraction som anger andelen gas i ett tvärsnitt runt elektroderna. För att överföra en laddning genom gas krävs mycket hög spänning och hålrumsfractioner påverkar därför verkningsgraden negativt (Mazloomi S.K., 2012).

Som nämnts kan tvärsnittsarean i elektrolyten justeras för att minska resistansen. Större tvärsnittsarea ger upphov till fler aktiva platser där elektronerna kan övergå från eller till elektroderna som medför fler bubblor och minskad effektivitet (Mazloomi S.K., 2012).

2.1.3 Membranet

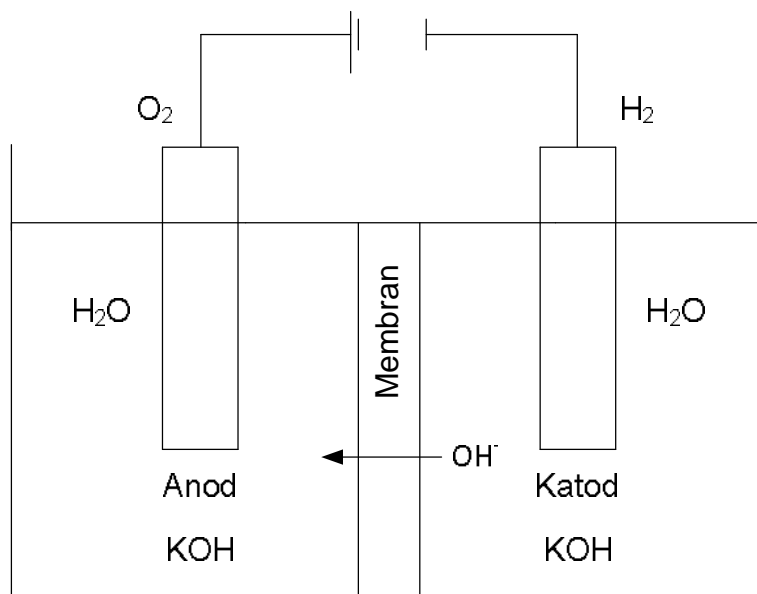
Att placera ett membran mellan anod och katod för att hålla produktgaserna åtskilda ger ökad resistivitet vilket inverkar negativt på processens verkningsgrad. Det blir svårare för laddade partiklar att passera och dessutom bildas gasbubblor som ett lager kring membranet, så kallad hålrumsfraction, vilket ger upphov till ökad resistans. (Mazloomi S.K., 2012).

2.2 Elektrolystekniker

2.2.1 Alkalisk elektrolys

Alkalisk elektrolys är den enklaste och vanligaste tekniken för elektrolys av vatten till vätgas. En schematisk bild över hur alkalisk elektrolys fungerar framgår av Figur 3.

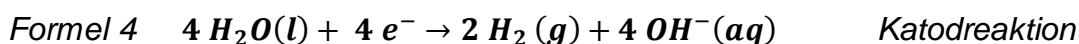
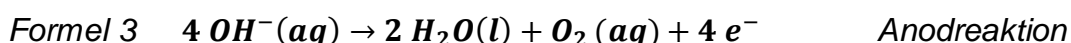




Figur 3. Skiss över alkalisk elektrolyscell med kaliumhydroxidjoner i elektrolyten.

Överföringen av laddning i den alkaliska elektrolysen sker med hjälp av joner. Vattnets förmåga att jonisera sig självt ger upphov till mycket liten konduktiv förmåga vilket medför att joner tillsätts, ofta som syror eller baser. Höga koncentrationer av syror och baser ger dock högre slitage på elektroderna vilket i sin tur leder till kortare livslängd. En motsättning föreligger således mellan hög konduktivitet i elektrolyten och lång livslängd på elektroderna (Mazloomi S.K., 2012). Den vanligaste elektrolyten vid alkalisk elektrolys är en saltlösning med kaliumhydroxid (KOH). Normalt sett ligger livslängden för elektroderna för alkalisk elektrolys kring 5 år.

Den laddningsöverförande jonen påverkar hur reaktionerna ser ut och vilka intermediärer som bildas. I den alkaliska elektrolysen är det hydroxidjonen som överför laddningen mellan elektroderna. Reaktionsformlerna vid anod respektive katod i alkalisk elektrolys visas i Formel 3 och Formel 4.



På grund av dröjsmål vid bildandet av vätegas och syre vid elektroderna kommer koncentrationen av vätejoner att bli förhöjd vid anoden och koncentrationen av hydroxidjoner att vara förhöjd vid katod. Detta medför att pH lokalt vid anod och katod är lägre respektive högre jämfört med omgivande elektrolyt. Termodynamiskt minskar effektiviteten vid elektroderna då reaktionen måste arbeta mot en koncentrationsgradient vilket även bidrar till en lägre verkningsgrad för processen. För att klara de krav som ställs på elektroder, framförallt gällande motstånd mot syra- och basangrepp och god konduktiv förmåga, används ofta nickel (Ni) och kobolt (Co).

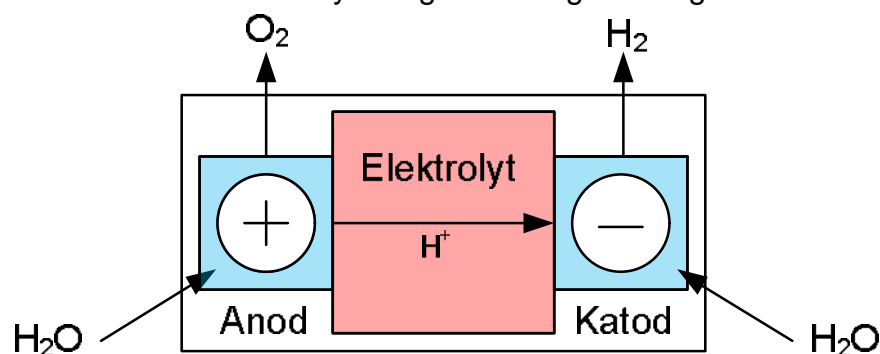
Alkalisk elektrolys använder sig av mindre komplex elektrolyt i jämförelse med de andra teknikerna PEM- och SOEC-elektrolys. Nackdelen är dock att verkningsgraden för denna teknik är omkring 50-70 %, vilket är lägre än PEM-elektrolys och



betydligt lägre än SOEC-elektrolys. Alkalisk elektrolys kan ej heller drivas åt motsatt håll, det vill säga producera elektricitet av vätgas och syrgas vilket är möjligt för de andra två typerna av elektrolys.

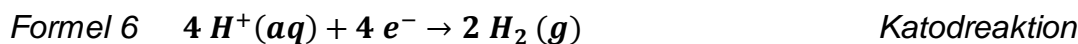
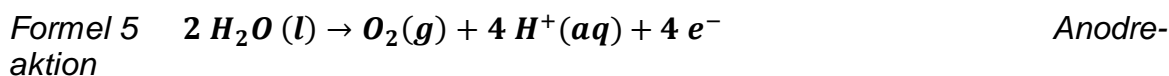
2.2.2 PEM-elektrolys

I en PEM-elektrolys, där PEM står för Proton Exchange Membrane eller Polymer Electrolyte Membrane, består elektrolyscellens elektrolyt av en polymer som syftar till att öka konduktiviteten och därigenom nå en högre verkningsgrad. En schematisk bild över hur en PEM-elektrolys fungerar framgår av Figur 4.



Figur 4. Förenklad bild av PEM-elektrolys.

I en PEM-elektrolys överförs laddningar genom förflyttning av vätejoner från anod till katod, se Formel 5 och Formel 6 (Lessing, 2007).



Polymeren som används som elektrolyt i PEM-elektrolysen kan ha flera olika kemiska strukturformler. Ofta används en sulfonat-polymer, exempelvis NAFION[®], som elektrolyt. Gemensamt för polymerer som används som elektrolyter är att de ska ha god konduktiv förmåga i det tänkta temperaturintervallet. Den konduktiva förmågan i specifika temperaturintervall skiljer sig åt mellan olika polymerer (Agrawal R.C., 2008).

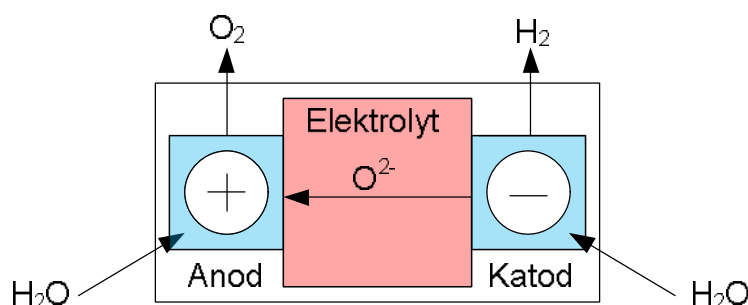
Polymeren degraderas med tiden vilket medför att både elektroderna och elektrolyten behöver bytas ut. Nedbrytningen av elektrolyten sker i trefasområdet vid elektroderna och membranet. Trefasområdet utgörs av skiktet där fast material möter vätska och gas. Elektroderna slits genom termisk och mekanisk stress, även om de inte degraderas på samma sätt genom syra-/basangrepp som hos en alkalisk elektrolys. Livslängden på elektroder och elektrolyt ligger mellan 5-10 år (Newton, 2013).

PEM-elektrolys kan till skillnad från alkalisk elektrolys fungera reversibelt, det vill säga att den kan användas som både elektrolys och bränslecell för elalstring. En PEM-elektrolyscell kan teoretiskt producera el av vätgas och syrgas vid höga elpriser och vätgas och syrgas vid låga (Lessing, 2007).



2.2.3 SOEC-elektrolys

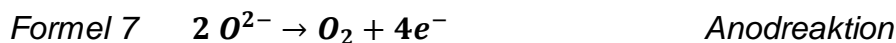
I en SOEC-elektrolys, Solide Oxide Electrolysis Cell, består elektrolyscellens elektrolit av ett keramiskt material som syftar till att ge god konduktivitet och samtidigt vara termiskt motståndskraftigt. SOEC kan därigenom köras vid högre temperaturer än alkalisk och PEM-elektrolys och kan därför nå teoretiskt högre verkningsgrader. En schematisk bild över hur en SOEC-elektrolys fungerar framgår av Figur 5.



Figur 5. Förenklad bild av SOEC-elektrolys.

Vid SOEC-elektrolys är det syrejonen som transporteras genom elektrolyten från katod till anod. Det keramiska materialet som elektrolyten består av innehåller vakanser i atomstrukturen som möjliggör transporten av syrejonerna.

Kemiskt ändrar sig reaktionsformeln vid SOEC-elektrolys, jämfört med alkalisk och PEM-elektrolys, då det är syrejonen som agerar som laddningsöverförande jon, se Formel 7 och Formel 8.



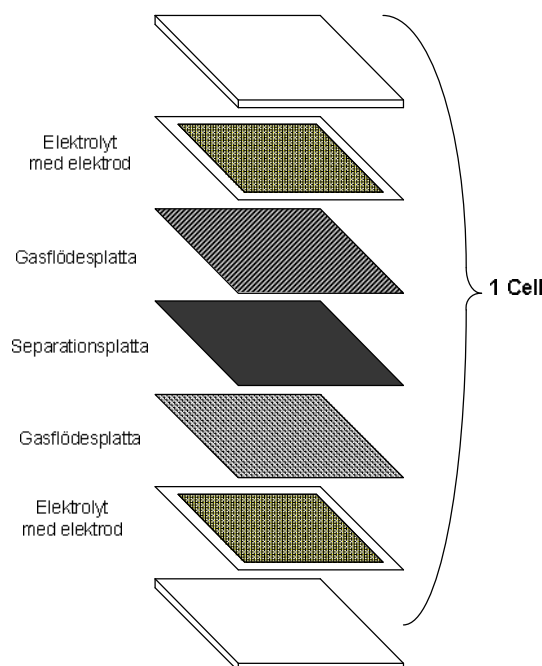
Grundämnen som ofta används som bas i elektrolyter vid SOEC-elektrolys är yttrium (Y) och zirkonium (Zr) och vanligen används därför benämningen YSZ, Yttrium-Stabiliserad Zirkonium, för att beteckna elektrolyten i en SOEC (Lessing, 2007). Yttrium kan överföra jonerna med god stabilitet medan Scandium har visat sig ha bättre förmåga men även ett högre pris. För att minska resistansen måste elektrolyten vara tunn (Sohal M. S., 2010).

Anoden i en SOEC består ofta av en porös keramisk metall baserad på nickel och YSZ. Till katoden används istället LSM-YSZ där LSM står för strontiumdopad lantanmanganit (Sohal M. S., 2010).

För att erhålla rena vätgas och syrgasflöden måste vattenångan avskiljas. Detta kan genomföras genom kondensering eller väteledande membran (Lessing, 2007).

SOEC-elektrolys sker vid temperaturer kring 800°C då värmen används för att minska mängden elektricitet som behövs för att sönderdela vattnet. För att minska värmeförlusterna sker SOEC-elektrolys i en termiskt isolerad modul. Inuti modulen finns en eller flera celler som förenklat liknar cellen i Figur 6 (Becker, 2013).





Figur 6. Schematisk bild av en SOEC

Den stora fördelen som SOEC-elektrolys har jämfört med alkalisk och PEM-elektrolys är möjligheterna att driva elektrolysen vid högre temperaturer. Om värme tillförs elektrolysen kan energin som måste tillföras i form av elektricitet minska vilket bidrar till minskade kostnaderna för elektriciteten. Verkningsgraden för el till vätgas kan därför bli över 90 % för en SOEC-elektrolys (Sohal M. S., 2010). Systemet förutsätter dock tillgång till högvärdig värme, exempelvis spillvärme från adiabatiska katalysreaktorer för metanisering av koldioxid och vätgas.

2.3 Katalytisk metanisering

Definitionen av en katalysator är att den accelererar en kemisk process utan att själv förbrukas i processen. Katalysatorer antas påskynda kemiska reaktioner genom att föra de reagerande molekylerna samman och hålla dem på ett sådant sätt att reaktionen gynnas.

En katalys som sker med reaktanter och katalysator i olika faser kallas för heterogen medan en reaktion med katalysator och reaktanter i samma fas kallas för homogen. Med reaktanter menas de ämnen som genomgår reaktionen, vilket vid metanisering är koldioxid och vätgas. Den process som ska studeras är metaniseringen av gaser i gasfas med katalysatorn i fast fas det vill säga en heterogen katalys (Lyklema, 1991).

2.3.1 Katalysatorns egenskaper

Vilka grundämnen som lämpar sig som katalysatorer beror på deras elektronkonfiguration. Generellt kan fyra egenskaper sägas avgöra om ett ämne blir en god katalysator.

- Valenselektroner i d-skal
- Förmågan att kunna anta varierande oxidationstal
- Förmåga att bilda intermediärer med reaktanterna
- Defekter i kristallstrukturen



De fyra egenskapernas betydelse för katalysatorerna tas upp var för sig nedan.

2.3.1.1 Valenselektroner i d-skalen

De olika grundämnenas egenskaper beror på flera faktorer. Storleken på atomen, hur fylld oktettregeln är samt i vilket skal som de olika elektronerna som kretsar kring atomkärnan befinner sig (Cotton A., Advanced inorganic chemistry 5th edition, 1988). Omkring atomkärnan finns det skal och det yttersta elektronskalet kallas för valensskalet. Gemensamt för katalysatorer är de har valenselektroner i d-skalen (Cotton A., Advanced inorganic chemistry 5th edition, 1988). Genom att donera och acceptera elektroner kan ämnen med en eller flera elektroner i valensskalet få det yttersta skalet innehållande elektroner fyllt.

I Tabell 1 visas en del i det periodiska systemet med grundämnen som har valenselektroner i d-skalen. Ämnen som lämpar sig särskilt för metanisering är nickel (Ni), rutenium (Ru), rodium (Rh), platinum (Pt), järn (Fe) och kobolt (Co) (Kopyscinski J., 2010).

Tabell 1. Ämnen i det periodiska systemet som har valenselektroner i d-skalen

Grupp 8	Grupp 9	Grupp 10
Fe	Co	Ni
Ru	Rh	Pd
Os	Ir	Pt

2.3.1.2 Förmågan att kunna anta varierande oxidationstal

Med oxidationstal avses jonens laddning. För en förening är summan av oxidationstalen 0 men de ingående ämnens oxidationstal varierar. Exempelvis har syret i vatten oxidationstal -2 och varje enskilt väte har +1.

Elektronerna i d-skalen är löst bundna och har därför låg joniseringsenergi¹. Joniseringsenergin är den energi som krävs för att avlägsna elektroner från ett ämne och få det att bilda en jon. Ur Tabell 2 framgår att transitionsmetallerna kan donera varierande antal elektroner vilket ger dem varierande oxidationstal. Samtliga ämnen i Tabell 1 kan anta varierande oxidationstal. Tabell 2 ger exempel på hur oxidationstalen kan variera för ämnena i den översta raden i Tabell 1.

Tabell 2. Transitionsmetallens olika oxidationstal

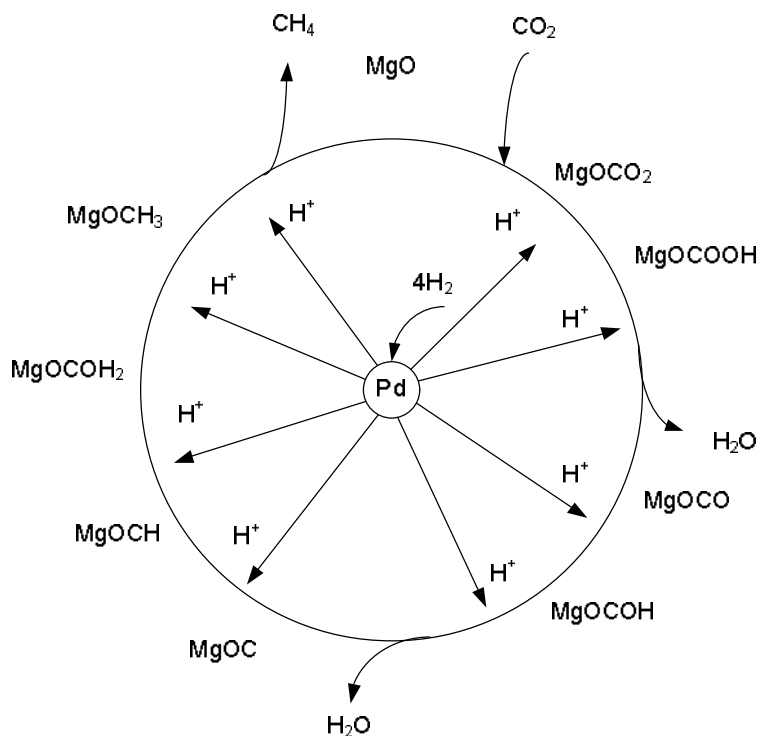
Oxidationstal	Fe	Co	Ni
+1			
+2	X	X	X
+3	X	X	X
+4	X	X	
+5			
+6	X		
+7			

¹ <http://chemistry.about.com/od/elementgroups/a/transitionmetal.htm>



2.3.1.3 Förmåga att bilda intermediärer med reaktanterna

Som illustration av intermediärbildningen kan Figur 7 betraktas. Vätgasen binds in till katalysatorn vilket i figuren är en palladiumatom (Pd). Katalysatorn delar vätgasen till joner medan promotern, som i detta fall består av magnesiumoxid (MgO), binder in koldioxiden. Efter att promotern bundit in koldioxid binder den till sig vätejoner i flera steg under bildning av vatten och till sist metan. De olika molekyler som befinner sig i det yttre skalet i figuren är metanintermediärer.



Figur 7. Metanisering av CO_2 och H_2 över en Pd-katalysator med MgO-promoter.

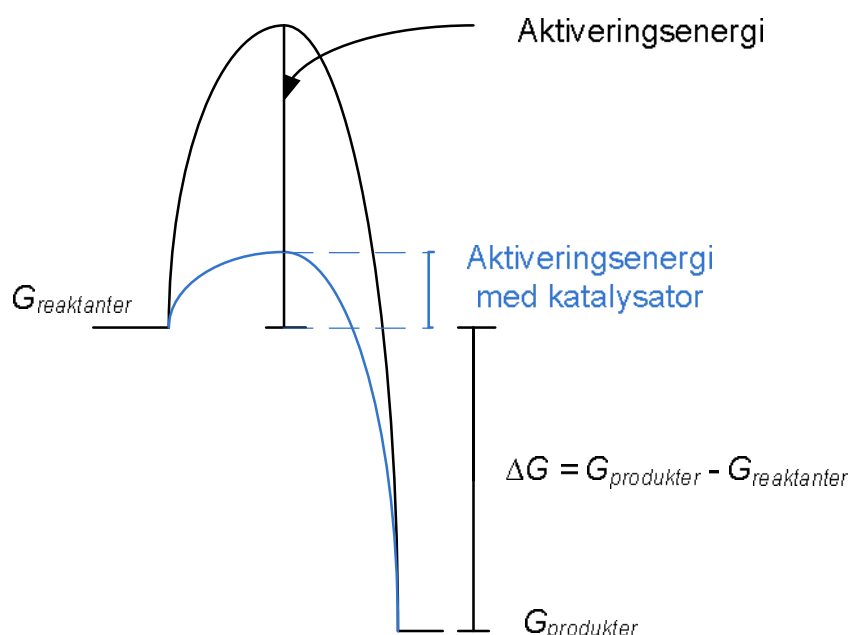
2.3.1.4 Defekter i kristallstrukturen

På katalysatorn finns aktiva platser som utgörs av defekter i kristallstrukturen (Lyklema, 1991). Det är vid dessa som reaktanten binds in och genomgår reaktionen. Fler aktiva platser ger lägre aktiveringsenergi. En katalysator kan produceras så att den får en porös struktur som ger många aktiva platser.

2.3.2 Reaktionsprocesser i katalysatorn

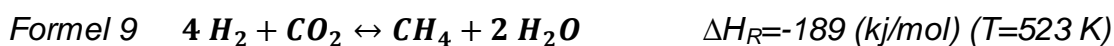
I Figur 8 motsvarar $G_{reaktanter}$ reaktanternas energi och $G_{produkter}$ energin i produkterna. Om produktens energi är lägre än reaktanternas blir skillnaden ΔG mellan dem negativ. Ett negativt ΔG anger att reaktionen är termodynamiskt gynnsam. En katalysator kan bara påskynda en reaktion som har ett negativt ΔG . För att processen ska ske krävs att reaktionen tillförs så kallad aktiveringsenergi. Som framgår ur figuren är aktiveringsenergin högre när reaktionen sker i frånvaro av katalysator vilket visas med svart i figuren. Närvaron av en katalysator sänker aktiveringsenergin vilket visas med den blå reaktionsvägen i figuren. Med tillräckligt hög energi sker reaktionerna tills reaktanterna är förbrukade.





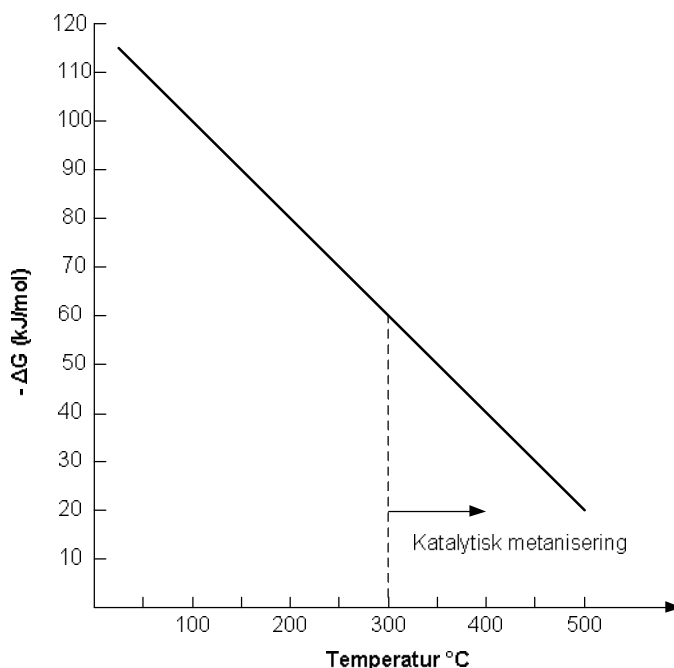
Figur 8. Reaktionsenergier med och utan katalysator.

De reaktioner som åskådliggjorts i katalysatorn i Figur 7 sammanfattas med Formel 9. Reaktionen kallas för Sabatier-reaktionen. Negativt tecken framför ΔH anger att energi frigörs när reaktionen går från vänster till höger och processen kallas då exoterm. Motsatsen till exoterm är endoterm och innebär att när reaktionen går från vänster till höger så konsumeras värme.



Vid temperaturer över 300 °C har katalysatorerna tillräcklig aktivitet för att katalysera processen (Watson, 1980) (Brandin J., 2011). Temperaturintervallet för metanisering ligger därför mellan aktiveringstemperaturen och den temperatur för vilken Sabatier-reaktionen inte längre är termodynamiskt gynnsam. Beroende på tryck varierar temperaturen när Sabatier-reaktionen upphör att vara termodynamiskt gynnsam. Vid en viss temperatur blir ΔG för reaktionen positivt och reaktionen upphör att vara termodynamiskt gynnsam, se Figur 9. Vid 2 bars tryck avstannar reaktionen vid 500°C (Barbarossa V., 2011) medan den kan fortsätta upp till 800°C vid högre tryck (Gao J., 2011). Således kan katalytiska metaniseringprocesser fortgå i temperaturspann mellan 300 och 800°C i tryckspannet upp till 20 bar.





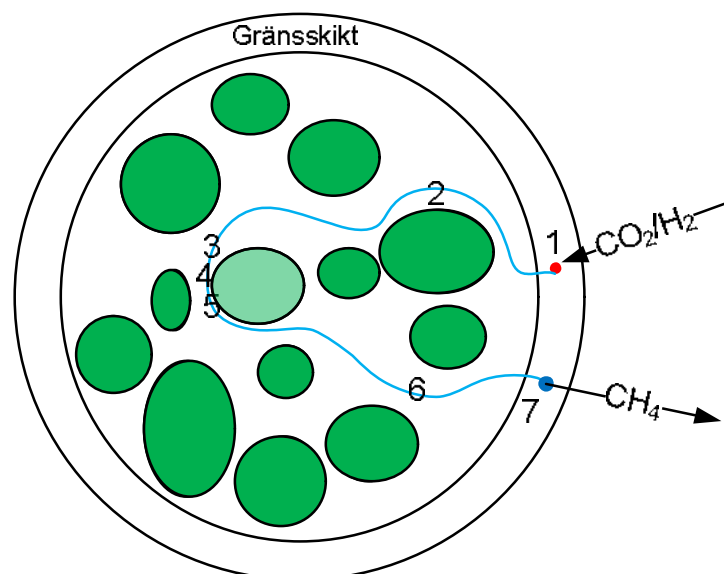
Figur 9. Principskiss över Sabatier-reaktionens temperaturberoende vid givet tryck (Barbarossa V., 2011)

Då värme frigörs när reaktionen i Formel 9 går från vänster till höger kan flera olika justeringar göras för att kontrollera reaktionen och temperaturen. Genom att ta produktgas bestående av metan och blanda den med reaktantgasen får reaktionen en högre koncentrationsgradient att arbeta mot vilket bidrar till en mindre gynnsam och därmed långsammare reaktion. En långsammare reaktion ger lägre metanproduktion och lägre temperatur. En inblandning av vatten i reaktantgasen kan användas på samma sätt som metanen för att minska reaktionstakten och därigenom sänka temperaturen. Det finns således olika tekniker för att erhålla en stabil katalysttemperatur.

En fördel med att låta reaktorerna arbeta vid ett högt tryck är att det produceras mycket värme per volymenhet i jämförelse med processer vid lägre tryck (Kopyscinski J., 2010). En koncentrerad värmekälla gör det lättare att tillvarata mer högvärdig spillvärme för exempelvis ångproduktion eller för att eventuellt värma en SOEC. Då temperaturen i en adiabatisk reaktor kan bli upp till 800°C kan högvärdig ånga utvinnas ur processen. Högre tryck medför också mer metan enligt Le Chateliers princip som säger att reaktionen är gynnsam åt det håll med minst antal mol, se Formel 9.

På molekylärnivå kan reaktantmolekylernas färd mot färdig produkt illustreras med Figur 10. Då reaktanterna hamnat i katalysatorpartikelns gränsskikt (1) diffunderar (2) de in i katalysatorkomplexet då halten av reaktanter är lägre inuti katalysatorn än utanför. Vid en aktiv plats adsorberas (3) sedan reaktanterna antingen direkt genom starka bindningar eller via svagare bindningar följt av starka. Inbindning med starka bindningar kallas för chemisorption och inbindning med svaga bindningar kallas för fysorption. När fyra vätgasmolekyler och en koldioxidmolekyl har adsorberats (4) genomgår de Sabatier-reaktionen och desorberas (5) från katalysatorytan som metanmolekyler och diffunderar sedan ut (6) till gränsskiktet (7) varefter de lämnar reaktorn.





Figur 10 Katalysprocessen där reaktantgaser diffunderar in till en aktiv plats där Sabatier-reaktionen sker

2.3.3 Inaktivering av katalysatorn

Om katalysatorernas aktiva platser täcks av något ämne inhiberas de och reaktionen kan inte katalyseras. Olika katalysatorer är känsliga för olika saker och i Tabell 3 visas sex olika typer av inaktivering av en katalysator.

Tabell 3. Fysiska parametrars påverkan på katalysatorstabilitet (Bartholomew, 2001)

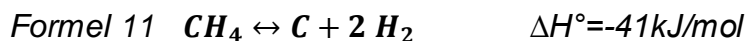
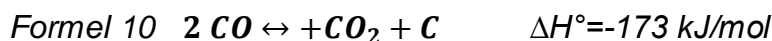
Inaktiveringstyp	Slitage typ	Förklaring
Förgiftning	Kemisk	Chemisorption på aktiva platser Svavel binder in till aktiva platser
Föroreningar	Mekanisk	Deposition på katalytiska platser och porer Kolavlagringar hindrar adsorption på aktiva platser
Termisk degradering	Termisk	Termiskt slitage av katalysatormaterialet
Gasformation	Kemisk	Bildning av volatila föreningar mellan katalysämne och reaktantgaser. Katalytiskt material bortförs med produktgasen innehållande volatila föreningar.
Gas-Fast/Fast-Fast reaktioner	Kemisk	Reaktion mellan katalytiska material med gas eller annat katalytiskt material. Bildar inaktiv fas på katalysatorytan utan katalytiska egenskaper.
Förlitning	Mekanisk	Förlust av katalytiskt material och yta

Förgiftning av katalysatorerna kan ske då reaktantgasen innehåller skadliga ämnen som svavel. Förgiftningar leder till att katalysatorn tappar sin förmåga att katalysera. Svavel är den förening som främst påverkar katalysatorns egenskaper (Bartholomew, 2001) och framförallt nickel-katalysatorer är extremt känsliga för



svavel. Känsligheten ställer krav på gasrening innan metaniseringssteget. Både orenad biogas och syntesgas innehåller svavel.

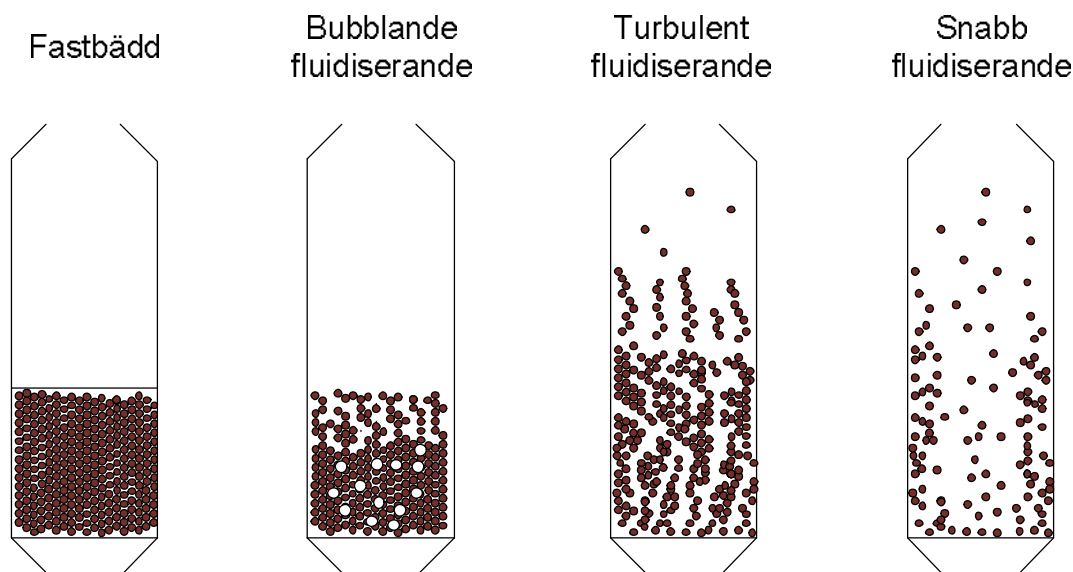
Termodynamiskt blir bildandet av kolmonoxid möjlig över ca 370°C (Lunde P. J.) vilket kan medföra problem med kolavlagringar då kolmonoxiden kan reagera enligt Formel 10. Även metan kan ge kolavlagringar enligt Formel 11.



Kolavlagringar medför att katalysatorerna tappar aktiva platser vilket bidrar till sämre förmåga att omvandla reaktanterna till metan (Bartholomew, 2001). Kol kan binda in med svaga och starka bindningar likt reaktanten men kan även helt avsluta en katalysatorpartikel med fullständig inaktivering som följd. De inaktiverade platserna kan genom regenerering återfå sina aktiva platser. Det finns flera olika sätt att regenerera inaktiverade katalysatorer. Ren koldioxid kan tillsättas för att driva reaktionen tillbaka eller så kan katalysatorerna tvättas genom tillsats av ånga (Bartholomew, 2001).

2.3.4 Katalysreaktorer

Reaktanterna tillförs reaktorn från botten och stiger genom bädden av katalysatormaterial. I en fastbäddsreaktor passerar gasen upp mellan katalysatorpartiklarna men bidrar inte till att katalysatorerna rör sig i reaktorn. Om flödet av reaktantgas ökar i förhållande till katalysatorvolymen så bildas så småningom bubblor i katalysatorbädden, en så kallad bubblande fluidiserande bädd. Ytterligare ökning av flödet ger kanalformation i reaktorbädden vilket kallas för turbulent fluidiserande bädd. Vid höga flöden börjar katalysatorerna allt mer bli jämt fördelade i reaktorn och riskerar då att falla ur. Exempel på sådan är snabbfluidiserande bädd. I Figur 11 visas hur katalysatorerna fördelar sig i reaktorn beroende på hastigheten i den inkommande gasen.



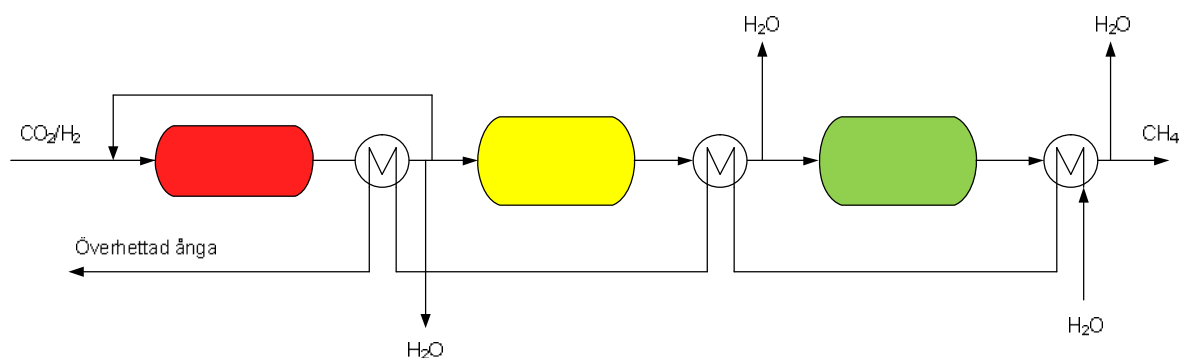
Figur 11. Reaktortypernas utseende beroende på rumshastigheten (Kopyscinski, 2010).



Fördelen med en fastbädd är att denna reaktortyp är lättast att kyla och det är den reaktorutformningen som idag används. Fördelen med bubblande, turbulent och snabb fluidiserande bädd är att överföringsytan mellan katalysatorer och reaktantgaser då blir större än i en fastbäddsreaktor.

2.3.4.1 *Adiabatisk fastbäddsreaktor*

Med adiabatisk avses att reaktorn är termiskt isolerad och att inget värmeutbyte sker med omgivningen. En hög koncentration av reaktantgaser medför således en hög temperatur i reaktorn. En bild av adiabatiska reaktorer i serie visas i Figur 12. I den första reaktorn är koncentrationen av reaktanter högst. Om koncentrationen är alltför hög sätter temperaturen stopp för vidare metanisering i reaktorn trots att det finns reaktanter kvar. Halten koldioxid och vätgas minskar för varje steg medan innehållet av metan ökar. Innan gasen tillförs efterföljande reaktor kyls gasen ned så att bildat vatten skiljs av. Syftet med avkylningen av produktgasen är även att ge lägre ingångstemperatur till efterföljande reaktor vilket gynnar metanbildningen termodynamiskt. Den ingående gasen i reaktor två har nu en lägre andel reaktanter och en högre andel metan i jämförelse med den inkommande gasen i den första reaktorn. Detta upprepas vidare i processen och utkommande produktgas från reaktor fyra har en hög metanhalt. Ofta används värmen i metangasen från den sista reaktorn till att värma upp reaktantgasen som tillförs den första reaktorn.



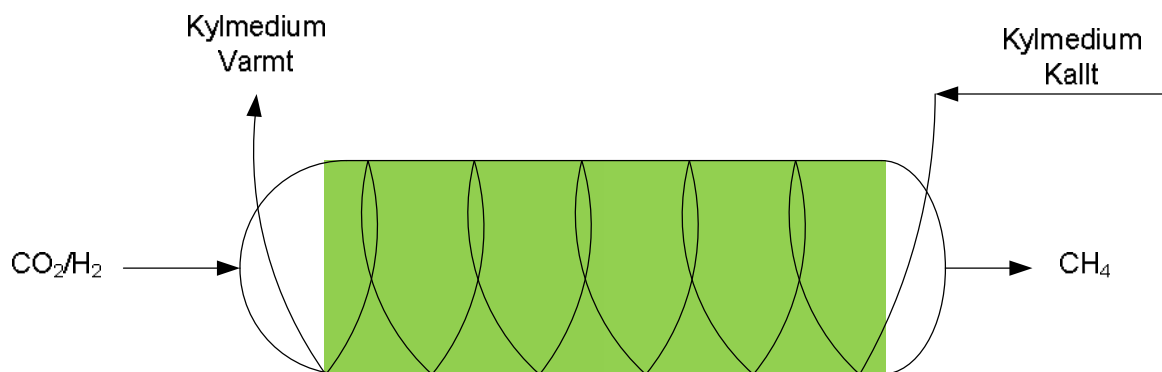
Figur 12. *Adiabatiska reaktorer i seriekoppling.*

Fördelen med adiabatiska reaktorer är att mycket varm ånga kan erhållas från kylkretsen. Ångan kan i sin tur användas som fjärrvärme eller ångturbin. Mängden värme motsvarar även den värme som behövs till en SOEC-elektrolys, vilket gör att dessa två processer skulle kunna integreras i framtiden. Endast en mindre mängd extern värme skulle behöva tillsättas till en SOEC-elektrolys utöver den värme som erhålls som kylvärme från en adiabatisk reaktor.

2.3.4.2 *Isoterm fastbäddsreaktor*

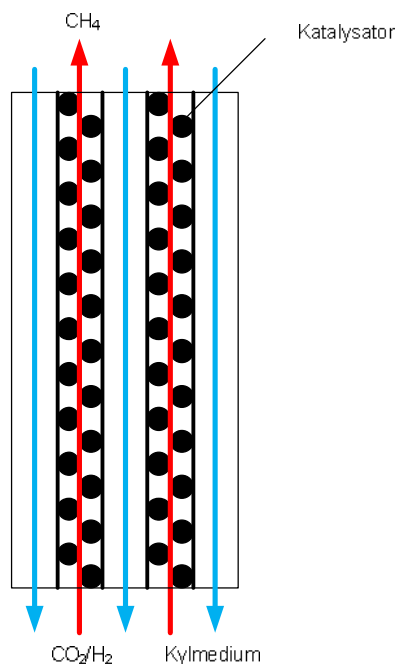
Med isoterm menas att temperaturen är relativt konstant i reaktorn då processen kyls kontinuerligt, se Figur 13. Den homogena temperaturen i reaktorn förutsätter en effektiv kylning. Nackdelen med en isoterm reaktor är att då temperaturen inte blir lika hög som i en adiabatisk reaktor kan inte lika högvärdig ånga tas ut från processen. Genom sin effektiva kylning gynnas Sabatier-reaktionen vilket medför att det kan räcka med en enda reaktor för bildande av metan.





Figur 13. Isoterm reaktor med värmeutbyte.

Det finns flera olika typer av isoterma reaktorer. Kylmediet kan passera genom spiralformade eller raka rör men även en typ av plattvärmväxlare finns tillgänglig som kylmetod. En bild på hur katalysatorerna och kylmediet ligger i förhållande till varandra i en isoterm reaktor med rör visas i Figur 14.

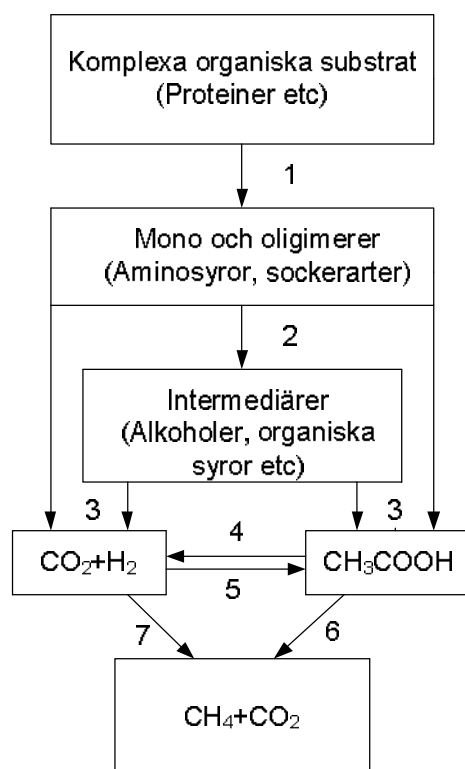


Figur 14. Isoterm fastbäddsreaktor med ett kylmedieflöde som kyler rör innehållande katalysatorer.

2.4 Biologisk metanisering

Den biologiska metaniseringen kan sägas vara en begränsad del av biogasprocessen. Biogasprocessen visas i Figur 15 och består av samtliga reaktioner i figuren. Nedbrytningen av substratet fortgår i flera steg där metaniseringen utgörs av reaktionerna 4-7 i figuren. Metanbildningen utförs av metanogena arkéer genom omvandling av koldioxid och vätgas eller ättiksyra (CH_3COOH) till metan.





Figur 15. Nedbrytning av organiskt material till metan.

Olika delsteg genomförs med hjälp av organismer som utnyttjar energin i sönderspjälkningen av längre kolkedjor till kortare. De olika delstegen redovisas nedan med motsvarande siffra i Figur 15.

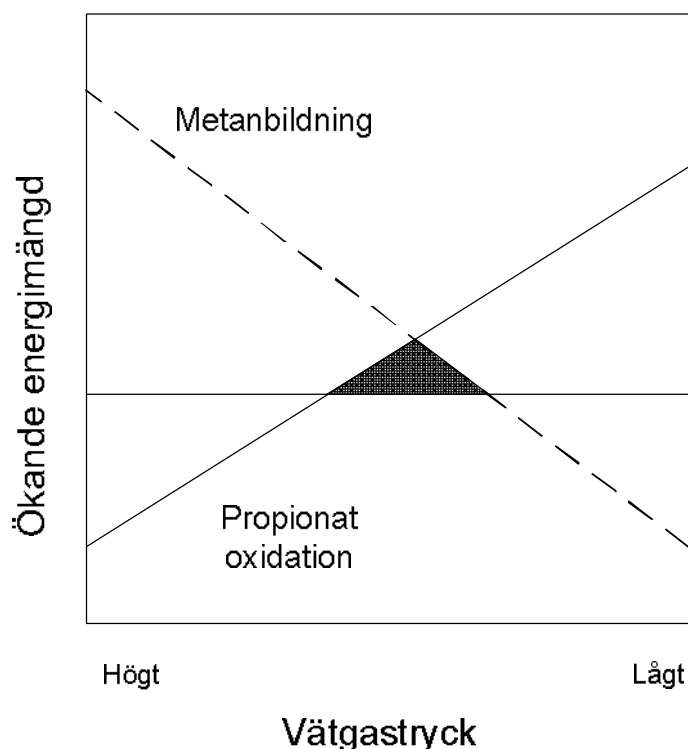
- 1) Hydrolysis
- 2) Fermentation
- 3) Anaerob oxidation
- 4) Syntrof acetatoxidation
- 5) Hydrogenoxidation
- 6) Acetotrof metanogenes (metanogena arkéer)
- 7) Hydrogenotrof metanogenes (metanogena arkéer)

För biologisk metanisering tillförs inga längre kolkedjor utan endast koldioxid och vätgas. Steg ett och två i Figur 15 kommer därför inte att behandlas vidare. Vid tillförsel av vätgas till befintlig reaktor påverkas biogasprocessen först i steg tre. I biogasprocessen sönderdelas flera olika föreningar via den anaeroba oxidationen till koldioxid, vätgas och ättiksyra. Skulle koncentrationen av vätgas bli förhöjd skulle denna reaktion vara termodynamiskt motverkad. Under normala betingelser hålls koncentrationen av vätgas låg genom att den konsumeras av de metanbildande arkéerna.

I Figur 16 visas ett exempel på betydelsen av vätgas för den anaeroba oxidationen av propionat. Endast i den lilla triangeln i mitten får både propionatoxiderande bakterier och metanogena arkéer tillräckligt med energi för att kunna växa. För de propionatoxiderande organismerna är ett lågt vätgasstryck att föredra medan metanogenen önskar ett högt vätgasstryck. Detta medför att om vätgas tillförs till en



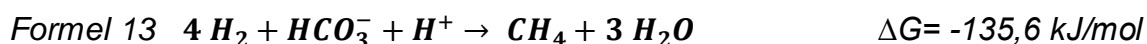
befintlig biogasanläggning måste det ske på ett sådant sätt att ingen betydande påverkan på den anaeroba oxidationen sker. Propionat är en molekyl som efter oxidation bildar acetat (jonformen av ättiksyra).



Figur 16. Vätgashalt där både anaeroba oxidationer och metanbildning kan ske.

Produkterna från den anaeroba oxidationen genomgår processer som syftar till metanbildning. Acetat kan både sönderdelas direkt till koldioxid och metan (6) eller till koldioxid och vätgas (4) som i sin tur kan tas upp av en metanogen och metaniseras (7).

Den väg som illustrerats med nummer fyra följt av nummer sju i Figur 15 kan ske i två steg enligt Formel 12 och Formel 13. Reaktionen för vätgasbildning genom syntrofisk acetatoxidation är inte termodynamiskt gynnsam utan det är genom att kombinera reaktionerna som bakterierna och arkéerna kan få metanbildningen att bli termodynamiskt gynnsam.

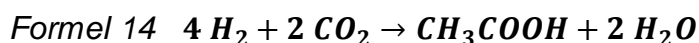


Vid tillsats av vätgas till en befintlig biogasanläggning kommer den metaboliska vägen för metanbildning via syntrof acetatoxidation att försvåras då det förhöjda partialtrycket av vätgas ger upphov till en koncentrationsgradient som är svår att överbygga för mikroberna som genomför reaktionen i Formel 12. Här gäller det att låta de mikroorganismer som utför Formel 13 att hinna växa till i antal i takt med tilltagande vätgastillsats.

Reaktion fyra i Figur 15 kan även ske i motsatt riktning vilket motsvarar nummer fem i figuren. Hydrogenoxidation betyder att bakterierna bildar ättiksyra av vätgas

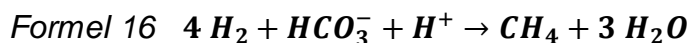


och koldioxid vilket visas i Formel 14. Ättiksyra kan sedan klyvas till koldioxid och metan enligt reaktionen i Formel 15, motsvarande nummer sex i figuren.



Ättiksyra kan även bildas direkt genom fermentation och anaerob oxidation. De acetatlyvande eller acetiklastiska metanogenerna bidrar normalt i en biogasprocess med cirka 70 % av all metan (Schnürer A., 2009).

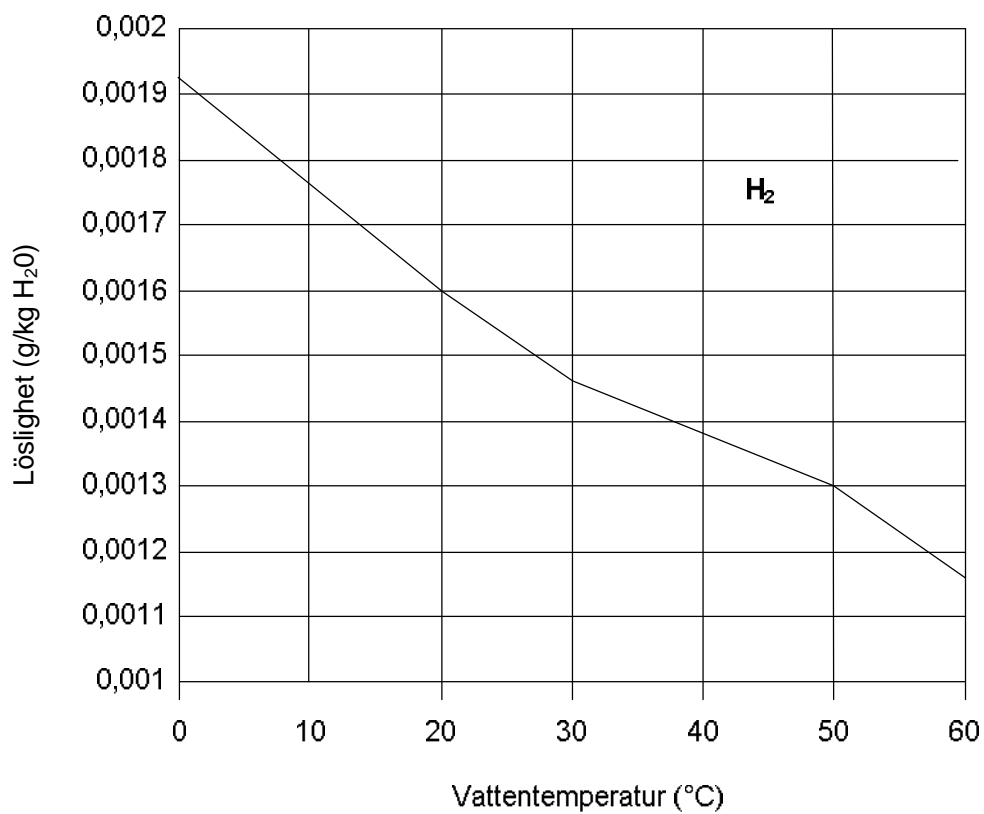
Vätgas och koldioxid kan även bilda metan direkt vilket åskådliggörs med nummer sju i Figur 15. Metanbildning genom koldioxidreduktion (Ferry, 2010) sker enligt reaktionsformeln i Formel 16 (Stams). I reaktionsformeln skrivs koldioxiden om med en vätejon för att ange att koldioxiden har löst sig i vätskan och skiljer sig därför endast från Sabatier reaktionen i Formel 9 med en vattenmolekyl.



2.4.1 Reaktorutformning för biologisk metanisering

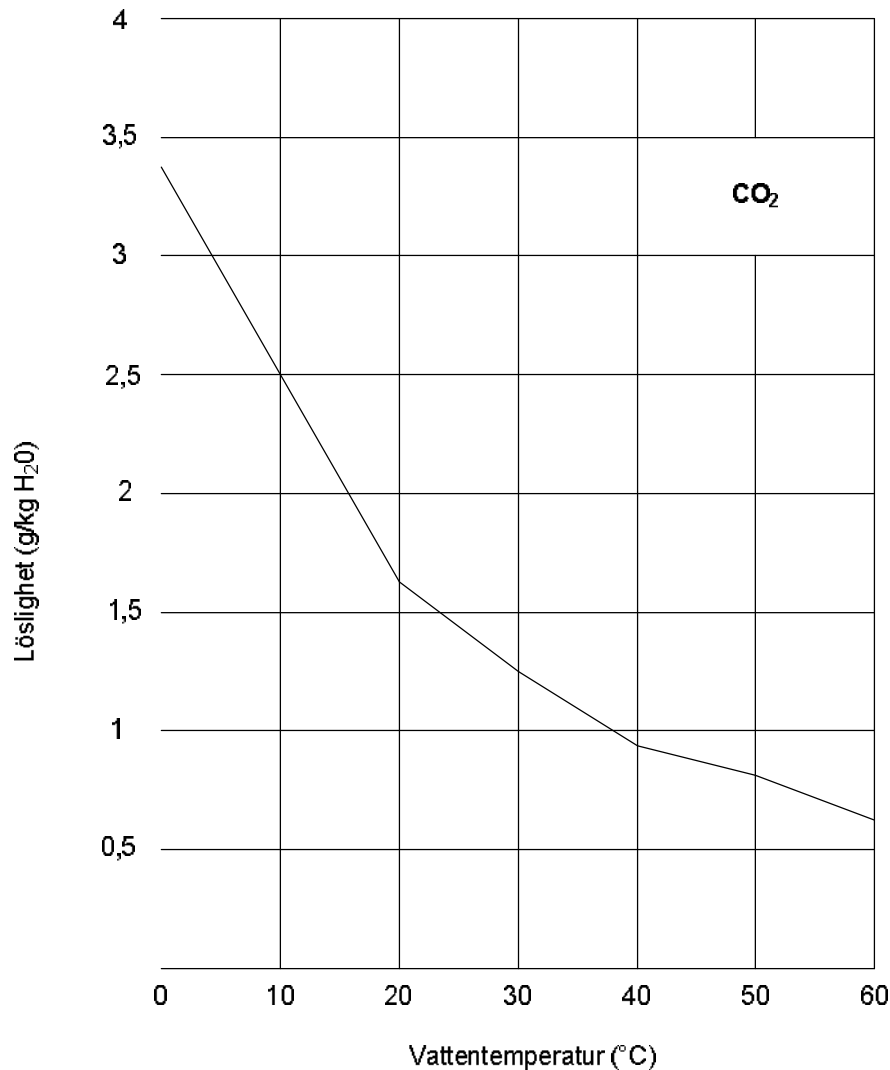
De hydrogenotrofa metanogenerna är mycket beroende av höga vätgaskoncentrationer. Då lösligheten i vatten är mycket större för CO₂ än för H₂ kräver hydrogenotrof metanbildning en reaktordesign som ökar lösligheten för vätgas (Ako O., 2007). I Figur 17 visas vätgasens löslighet i vatten och i Figur 18 koldioxidens löslighet vid atmosfärstryck. Ur figurerna framgår att lösligheten vid 0 °C är 1500 gånger högre för koldioxid jämfört med vätgas. Det framgår ur figurerna att lösligheten minskar med stigande temperatur.





Figur 17. Vätgasens löslighet i vatten.





Figur 18. Koldioxidens löslighet i vatten.

För att metanogenerna ska kunna tillgodogöra sig koldioxid och vätgas som substrat måste gaserna vara lösta i vätskan. En effektiv process som ökar tillgängligheten på reaktantgaserna medför att reaktorvolymen i förhållande till inkommande gasflöde kan vara mindre i jämförelse med en ineffektiv process. En mindre reaktor medför kostnadsbesparingar. Temperatur, koncentrationsskillnad, tryck, tid, överföringsyta och mekanisk omblandning är några faktorer som kan användas för att påverka lösligheten av gaser i vätska. En reaktor för metanbildning av koldioxid och vätgas kan utformas på ett sådant sätt att en eller flera av dessa faktorer optimeras för ökad gas-vätska masstransport. Mikrobiellt och termodynamiskt finns en motsättning rörande metanisering av koldioxid och vätgas. Stigande temperatur ger lägre löslighet men vid den optimala temperaturen för celltillväxt vid omkring 65 °C kompenseras detta med att halten av tillgängliga gaser i vätskan hålls låg av metanogenerna. Koncentrationsskillnaden mellan gas och vätska ökar därför ifall mikroorganismerna kontinuerligt konsumerar vätgas vilket ger ökad masstransport och ökad metanproduktion. Mikrobernas optimala tillväxttemperatur begränsar möjligheterna att få reaktionen att ske vid låga temperaturer. Temperaturen är där-



för ingen parameter som kan justeras för att optimera vätgasens löslighet utan kommer vara samma som den optimala tillväxttemperaturen för metanogenen. Andra faktorer som tryck och tid kan optimeras för att förbättra gas-vätska mass-transporten. Högre tryck ger mer gas löst i vätskan men medför också att metanbildningen gynnas enligt Le Chateliers princip då fler mol gas finns i reaktantledet jämfört med produktledet (Klasson K. T., 1991). Tiden som ett tryck appliceras på en vätska påverkar också lösligheten.

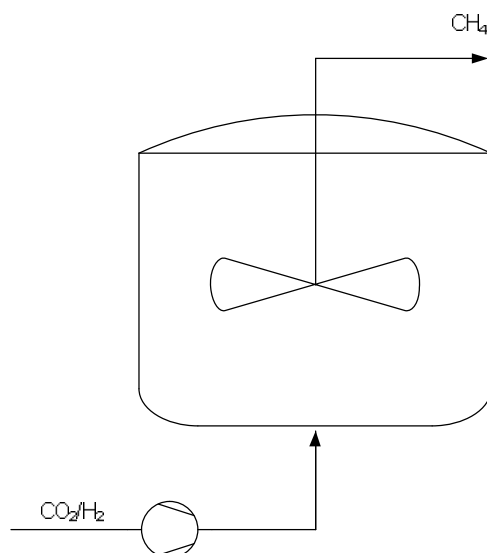
Ett sätt att öka masstransporten av gas till vätska är genom att låta reaktorn vara en hög vertikal kolonn. Givet att gasen tillförs i botten av reaktorn så får en gasbubbla lång tid på sig att komma i jämvikt med den kringliggande vätskan vilket medför högre löslighet (Klasson K. T., 1991).

Genom att öka trycket kan bubblornas storlek minska. Mindre bubblor stiger långsammare och har större kontaktarea mellan gas och vätska i jämförelse med stora bubblor (M.I Breedwell, 1999). Riktigt små bubblor får utöver högre kontaktarea högre tryck genom den så kallade Young-Laplace effekten. Ett sätt att få små bubblor är att sönderdela dem i en vattenlösning innan gasen tillförs reaktorn. Svårigheten är att göra detta på ett effektivt sätt vid stora flöden (Morikawa, 2013). Gas kan även mekaniskt forceras ned i vätska genom att reaktorn omrörs kraftigt. Detta sätt att öka lösligheten sker på bekostnad av verkningsgraden då energi går åt för att röra om reaktorn.

2.4.2 Reaktortyper

2.4.2.1 CSTR

En Continuously Stirred Tank Reactor (CSTR), det vill säga en reaktor med kontinuerlig omrörning, kan användas för att mekaniskt forcera ned gas i vätska och därigenom öka lösligheten (Klasson K. T., 1991). Gasen tillförs reaktorn genom att först komprimeras för att undvika att vätskan faller ut. En CSTR med omrörare visas i Figur 19 med ett inlopp för gasen i botten.

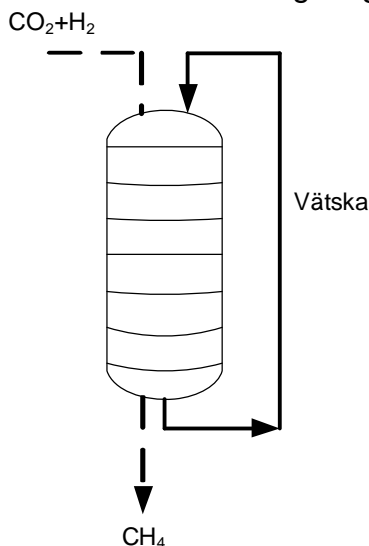


Figur 19. Schematisk bild av en CSTR.



2.4.2.2 Sipprande-bädd reaktor

En sipprande-bädd reaktor är en kolonnreaktor med en fast bädd på vilken mikroberna är fästa på bäddmaterialet. Vätskan pumpas upp och sipprar ned över mikroberna tillsammans med gasen som förses från ovan och tas ut i botten (Marshall Breedwell, 1999) se Figur 20. Fördelen med tekniken är att energiintensiv omrörning undviks. Kolonnens höjd och gas- respektive vätskegenomströmning kan anpassas för att öka tiden för överföring av gas till vätska.

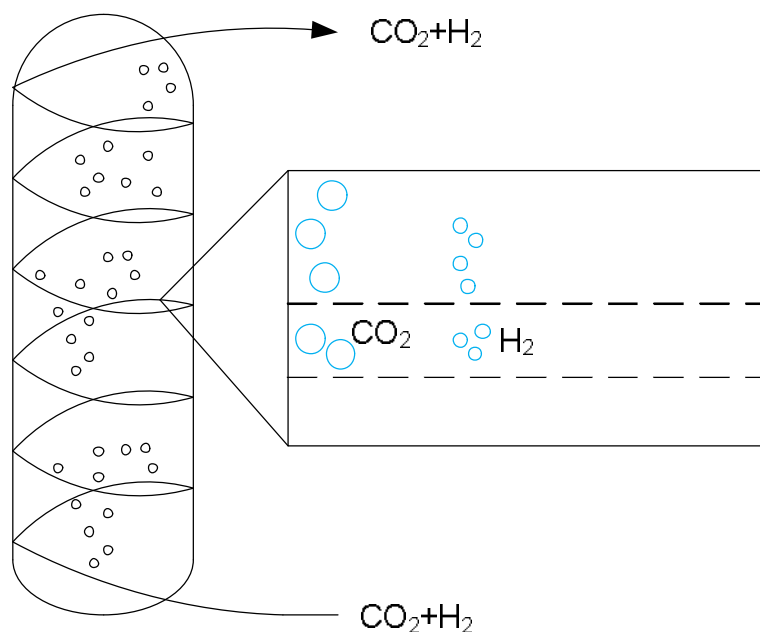


Figur 20. Principskiss över en sipprande-bädd reaktor.

2.4.2.3 Reaktor med hålfibermembran

Reaktantgasen tillförs reaktorn via genomsläppliga rör som låter koldioxid och vätegas passera ut i vätskan. Vätskan kan inte tränga in i rören då trycket är högre i det separata gasflödet som endast behöver trycksättas och återcirkuleras. Fördelen med denna teknik är att energiintensiv omrörning av reaktorn kan undvikas. En reaktor med hålfibermembran kan både fungera som reaktor och som komplement till en annan reaktor. En schematisk bild av en hålfibermembranreaktor visas i Figur 21. I kapitel 3 visar Figur 28 hur en separat kolonn med hålfibermembran kan integreras med en reaktor där metanproduktionen sker.





Figur 21. Metaniseringsreaktor med hålfibermembran.

2.5 Biologisk syntesgaskonvertering

Förgasning är en process som termiskt sönderdelar fast eller flytande biomassa till en gas bestående av främst kolmonoxid, vätgas, koldioxid och metan. Intervall för de olika gaskomponenterna visas i Tabell 4. Ofta används ordet syntesgas för gasblandningar av främst kolmonoxid och vätgas. Kvar efter förgasningen återstår även fasta fraktioner i form av aska och tjära.

Tabell 4. Intervall för de vanligaste gaserna vid förgasning av biomassa

Ämne	CO	CO ₂	H ₂	H ₂ O	CH ₄	N ₂	H ₂ S
Vol-%	10-40	10-40	5-40	0-40	5-20	0-60	0-1

Med val av reaktor, tillsatsmedium, tryck och temperatur kan andelen av de olika gaserna i syntesgasen variera. I denna rapport utreds metanisering av syntesgas som inte innehåller kvävgas vilket hade blivit fallet om tillsatsmediet vid förgasningen är luft.

I detta kapitel undersöks biologiska processer för att omvandla koldioxid och kolmonoxid till metan med och utan tillsats av ytterligare vätgas. Den vätgas som bildas vid förgasningen är inte tillräcklig för att stökiometriskt omvandla all kol i syntesgasen, i form av kolmonoxid och koldioxid, till metan.

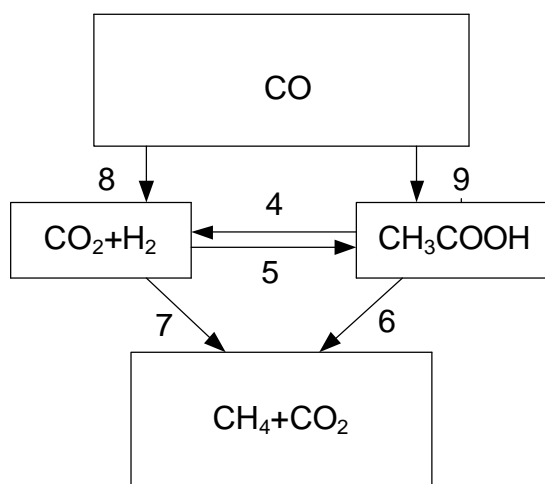
Omvandlingen av koldioxid och vätgas till metan har behandlats tidigare i rapporterna så vidare kommer endast metaniseringen av kolmonoxid via acetat till metan alternativt kolmonoxidens omvandling till koldioxid och vätgas att studeras.



2.5.1 Biologisk omvandling av kolmonoxid

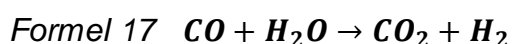
Kolmonoxid kan omvandlas till metan på olika sätt och i Figur 22 visas exempel på reaktionsvägar. Generellt kan det sägas att den ena vägen går via ättiksyra och den andra genom koldioxid och vätgas.

Likt biogasprocessen kan koldioxid och vätgas omvandlas till ättiksyra och precis som i biogasprocessen kan ättiksyra sönderdelas tillbaka till koldioxid och vätgas. Kolmonoxiden är dock skadlig för de organismer som saknar enzym med förmåga att omvandla kolmonoxiden till andra föreningar varför de inblandade mikroberna skiljer sig från mikroberna i en biogasprocess.



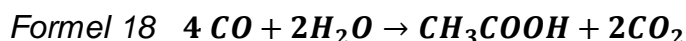
Figur 22. Metaboliska vägar för omvandling av kolmonoxid till metan.

Bakterierna omvandlar kolmonoxiden till koldioxid och vätgas genom reaktionen nedan vilken kallas för vatten-gas-skifts reaktionen då vattnet blir till gas och motsvarar nummer åtta i Figur 22. Genom vatten-gas-skifts reaktionen erhålls koldioxid och vätgas i ett 1:1 förhållande vilket minskar behovet av vätgas från elektrolys.



Det finns flera arter av bakterier som visat sig kunna genomföra vatten-gas-skifts reaktionen (Mohammadi M., 2011) (Klasson K. T., 1991) (Amos, 2004). I försök har några av dem visat sig kunna producera koldioxid och vätgas i både en CSTR och en sipprande-bädd reaktor (Amos, 2004). Koldioxid och vätgas kan därefter metaniseras av metanogena arkéer som tidigare beskrivits.

Den biologiska vägen att omvandla kolmonoxid till ättiksyra genom reaktionen i Formel 18 motsvarar nummer nio i Figur 22. Metaniseringen av ättiksyran sker sedan genom Formel 19 vilket motsvarar nummer sex i Figur 22.



Omvandlingen av kolmonoxid till ättiksyra och metanisering av ättiksyra kan ske i samma reaktor i en samverkanskultur (Barik S., 1988).



För att visa på de olika vägarna för metanbildning som visas i Figur 22 har Tabell 5 tagits fram. Tabellen visar förhållandet mellan olika reaktanter vid produktion av en mol metan. Under respektive reaktant och produktkomponent visas antalet mol som behövs respektive erhålls vid bildandet av en mol metan.

Tabell 5. Förhållandet mellan olika reaktanter och produkter för de tre vägarna för metanbildning i Figur 22

Metabolisk väg	Reaktant-CO	Reaktant-H ₂ O	Reaktant-H ₂	Produkt-CH ₄	Produkt-CO ₂
9+6	4	2	0	1	3
8+7	1	1	3	1	0
8+5+6	2	2	2	1	1

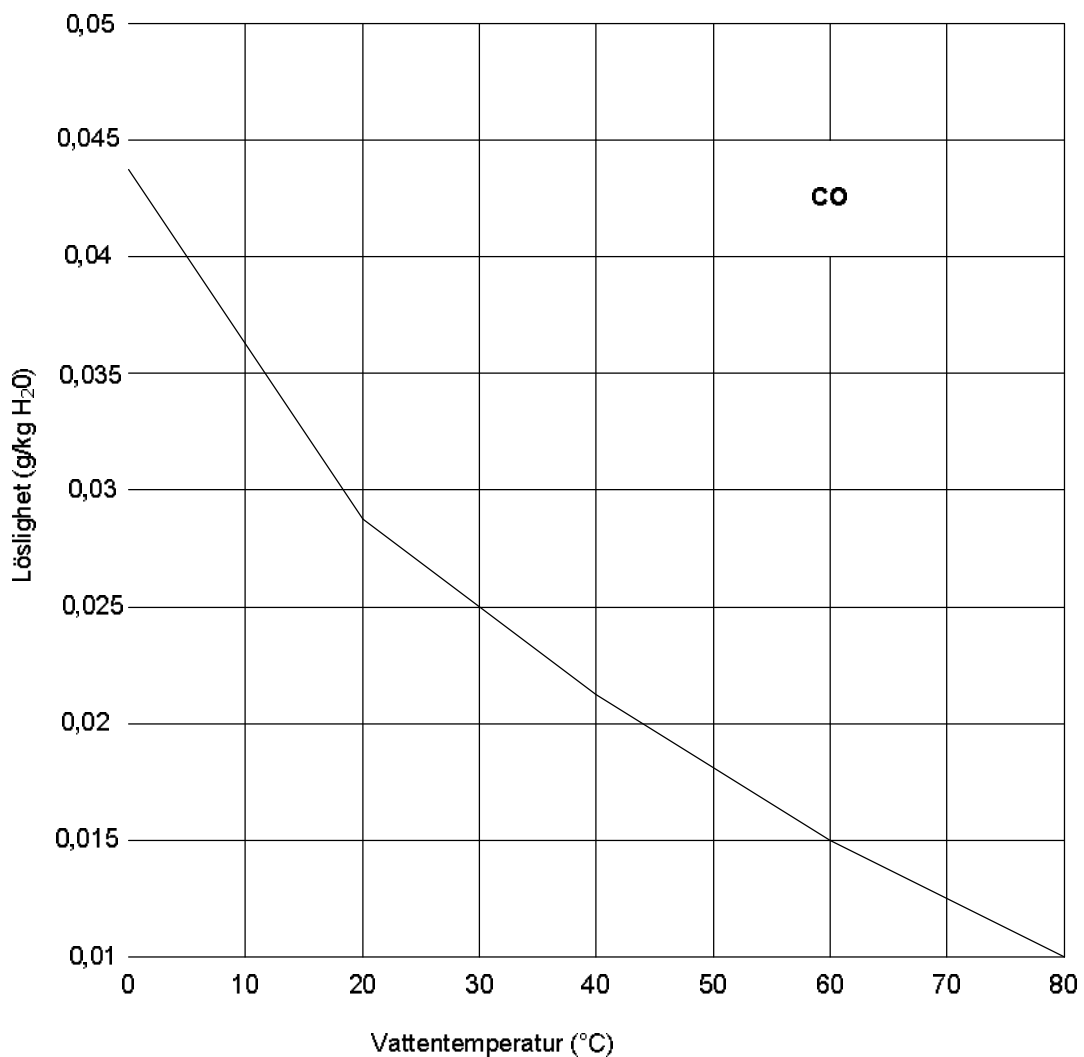
Ur tabellen framgår att väg 9+6 inte behöver extra vätgas men även att tre av fyra kol-atomer går till spillo då endast en mol metan bildas av fyra mol kolmonoxidmolekyler. Teoretiskt kan elektrolys undvikas för vätgasframställning då vätet hämtas ur vattnet vilket teoretiskt kan medföra minskade kostnader för metan genom denna process. Brist på faktiska försök rörande detta gör dock detta processteg osäkert.

Väg 8+7 går genom en vatten-gas-skifts omvandling av kolmonoxiden till vätgas och koldioxid som metaniseras vidare. Det krävs relativt mycket vätgas till denna reaktionsväg och genom att utforma och styra indirekt förgasning skulle det vara möjligt att erhålla en syntesgas bestående av 3 gånger mer vätgas än kolmonoxid. Till skillnad från väg 9+6 så omvandlas all kol i kolmonoxid som tillförs systemet till metan.

För väg 8+5+6 där vätgas och koldioxid metaniseras via ättiksyrabildning åtgår lika delar kolmonoxid och vätgas. Ifall syntesgasen innehåller lika delar kolmonoxid och vätgas kan denna reaktionsväg kunna ske utan extra tillsats av vätgas.

Gemensamt med den biologiska metaniseringen av vätgas är löslighetsproblematiken (Mohammadi M., 2011). Som framgår ur Figur 23 är lösligheten för kolmonoxid i vätska ca 75 gånger högre än för vätgas men 20 gånger lägre än för koldioxid.





Figur 23. Lösligheten för kolmonoxid som funktion av temperaturen.





3 Leverantörer

3.1 Elektrolys

I Tabell 6 finns exempel på elektrolystillverkare som har kommersiella produkter som möjliggör produktion av vätgas genom elektrolys av vatten med en kapacitet över 150 Nm³ vätgas/h. Hydrogenics tillverkar också elektrolysprocesser men de tas inte med i sammanställningen då de främst arbetar med specialanpassade anläggningar i mindre serier.

Tabell 6. Sammanställning över tillverkare av alkalisk elektrolys samt PEM-elektrolys

	NEL	Erredue	Proton-Onsite
Produktionsvolym Nm ³ /h	≤ 500	≤200	≤400 ²
Verkningsgrad	0,69-0,73	0,6	~ 0,65
Teknik	Alkalisk	Alkalisk	PEM
Gastryck (bar) H ₂	15	5	
Livslängd	≤87 600 ³	≤48 000 ⁴	≤70 000

Bland de presenterade leverantörerna är den alkaliska elektrolysen vanligare och kan anses vara kommersialiserad i högre grad än PEM-elektrolys. Därtill kan tilläggas att ytterligare ett stort antal tillverkare av alkalisk elektrolys finns för mindre applikationer med lägre produktionskapaciteter. I tabellen finns ingen leverantör av SOEC-elektrolys representerad då ingen marknadsaktör ännu saluför någon kommersiell produkt.

För de olika leverantörerna av elektrolysteknik för vätgasframställning ligger verkningsgraden från el till vätgas generellt kring 0,6-0,7 beroende på leverantör och teknik. Ofta ges verkningsgraden inte direkt av tillverkaren utan anges i antal kWh el som krävs för att producera en kubikmeter vätgas, där 1 Nm³ vätgas innehåller ca 3 kWh. Livslängden på de ingående elektrolyscellerna varierar mellan 50 000 till 100 000 timmar.

3.2 Katalytisk metanisering

3.2.1 ETOGAS

ETOGAS har tre anläggningar i Tyskland. Den första pilotanläggningen om 25 kW byggdes i Bad Hersfeldt och anläggningen testar uppgradering av biogas. De har även en anläggning på 250 kW i Stuttgart och tillsammans med Audi bygger de en anläggning på 6 MW i Werlte. Effekterna syftar på inkommande elenergi. 6 MW anläggningen består av tre stycken 2 MW enheter.

ETOGAS sköter konstruktionen av systemet och köper in delarna av underleverantörer. Elektrolys och katalysreaktorer levereras i containrar. En metaniseringsreaktor har en kapacitet på högst 300 Nm³ utgående metanflöde. Överskrids 300 Nm³ behövs en ny metaniseringsreaktor eller en utbyggnad av den första. Vid

² Under utveckling (Shiller, 2013)

³ (Taalesen, 2013)

⁴ (Pucci, 2013)

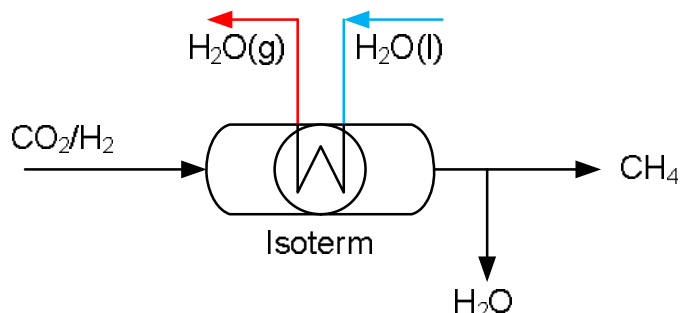


ökad produktion kan fler elektrolyscontainrar kopplas till. ETOGAS kan garantera en metanhalt på över 96 % i produktgasen.

ETOGAS tillför gasen relativt försiktigt för att ge en låg rumshastighet. Lägre genomströmning ger mindre mekaniskt slitage på katalysatorerna. Katalysatorerna består av främst nickel vilket är samma material som används i elektroderna i elektrolysen. Fördelen med att ha samma material i elektrolys och katalys är att materialkostnaderna potentiellt kan bli lägre genom samordnade inköp (Rieke, 2013).

ETOGAS reaktor i Bad Hersfeldt är en adiabatisk reaktor med katalysatorerna placerade i rör. När katalysatorerna är förbrukade töms de från reaktorns botten och därefter tillförs nya katalysatorer från toppen.

Då katalysatorerna som tidigare nämnts förorenas med tiden kommer rengöring av katalysatorerna att krävas. Regenerering av katalysatorerna förväntas ta 2 dagar om året i anspråk. Degraderingen av elektroderna medför att de måste bytas och det uppskattas ta 10 dagar per år i anspråk. Kostnader för underhåll uppskattas till cirka 40 €/kW ingående effekt. ETOGAS GmbH levererar i dagsläget anläggningar med elektrolysapparaturen från H2-Nitidor från Italien. Metaniseringsreaktorn är en så kallad isoterm platt-fastbädd och ger hög metanhalt med bara en reaktor genom det effektiva värmeutbytet. En schematisk bild av processen visas i Figur 24.



Figur 24. ETOGAS process för katalytisk metanisering.

ETOGAS har genom sina tre anläggningar visat att koldioxid från både luft och biogas kan omvandlas till metan katalytiskt genom tillsats av vätgas från elektrolys. En jämförelse mellan de tre anläggningar som ETOGAS har uppfört finns sammanställda i Tabell 7. Samtliga uppgraderar koldioxid med olika ursprung till minst 96 % metanhalt.

Tabell 7. ETOGAS pilot- och demonstrationsanläggningar

	Bad Hersfeldt	Stuttgart	Werlte
Effekt	25 kW _{el}	250 kW _{el}	6 MW _{el}
Metanproduktion	Ej i kontinuerlig drift	Ingen uppgift	25 GWh/år
Drifttagning år	2009	2012	2013
Vätgaskälla	Elektrolys	Elektrolys	Elektrolys
Koldioxidkälla	Ej uppgraderad biogas	Luft	Separerad från uppgraderingsanläggning
Metanhalt	>96 %	>96 %	>96 %

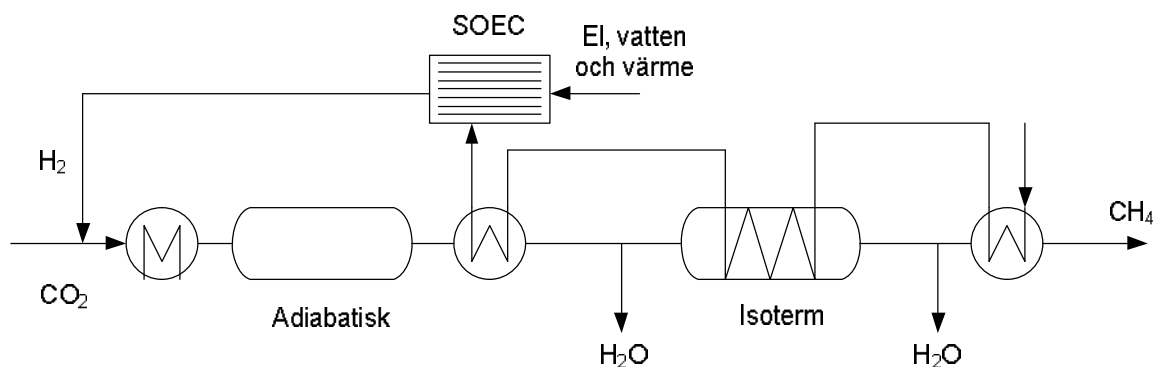


3.2.2 Sunfire

Sunfire har ännu inte levererat någon anläggning för katalytisk metanisering. Företaget har ett tekniskt kunnande kring Solid Oxide Fuel Cells (SOFC) och har påbörjat utvecklingen av SOEC. Precis som ETOGAS har de tagit fram en konceptlösning där samtliga beståndsdelar köps in av andra leverantörer. 2016 förväntar sig Sunfire kunna erbjuda en SOEC vilken skulle ha högre verkningsgrad än en alkalisk elektrolys. Deras egna uppskattningar anger den förväntade verkningsgraden på elektrolysen till 90 %.

Bakom företaget står Bilfinger som står för konstruktion, service och underhåll av de anläggningar som Sunfire producerar. Sunfire beräknas kunna erbjuda en anläggning under 2014. Tills Sunfires SOEC är utvecklad kommer anläggningarna att använda en alkalisk elektrolys.

Sunfire anser att SOEC lämpar sig för anläggningar med tillgång till ett outnyttjat värmefflöde, exempelvis kylkretsen från en katalytisk metaniseringsreaktor. En förenklad bild av Sunfires framtida process med integrering av en SOEC med två katalysreaktorer visas i Figur 25. Den första reaktorn är en adiabatisk fastbäddsreaktor följt av en isoterm reaktor. Värmen från metaniseringen kan tillföras elektrolysen genom en värmepump men även en ytterligare värmekälla som t.ex. ett värmeaggregat kommer att behövas. Sunfire uppskattar att motsvarande 3,5-4 % av energin i vätgasen måste tillföras elektrolysen i form av värme via ett externt värmeaggregat (Aldag, 2013).



Figur 25. Schematisk bild av Sunfire-processen.

Sunfire uppger att de med sin SOEC-teknik kan uppnå en totalverkningsgrad för systemet från el till metan på 80 %. Det betyder att verkningsgraden från el till vätgas är mycket hög, vilket är möjligt då elektrolysen också tillförs högvärdig värme på över 700 °C.

3.2.3 Haldor Topsøe

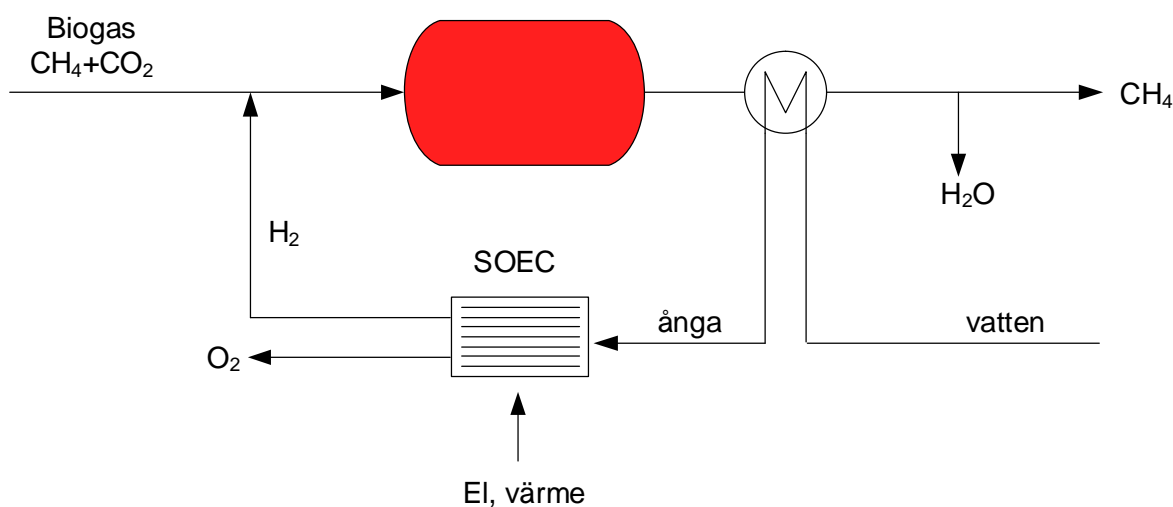
Haldor Topsøe tillverkar idag både katalysatorer och bränsleceller. 2004 startades avdelningen Topsoe Fuel Cell och genom sitt kunnande inom SOFC hoppas företaget kunna leverera en färdig SOEC-elektrolys inom de närmsta åren. Haldor Topsøe arbetar idag med att bygga en 40 kW SOEC för demonstration av tekniken i Foulum inom ett EUDP-projekt.

Företaget har en patenterad process för metanisering av syntesgas som benämns TREMP (Topsøe Recycle Methanation Process). Processen består av tre adiabatiska fastbäddsreaktorer. TREMP-processen använder sig av gasåterföring



för uppvärmning av inkommande reaktantgaser och processlösningen innefattar att utvinna överhettad ånga. Haldor Topsøe använder sig av egenutvecklade katalysatorer i processen (Kopinsky, 2009). Katalysatorerna i den första reaktorn måste vara mer termiskt stabila i jämförelse med katalysatorerna i de två senare reaktorerna som inte behöver stå emot lika höga temperaturer.

En principskiss över Haldor Topsøes integrerade adiabatiska katalysator och SOEC-teknik visas i Figur 26. En fördel med att använda ej uppgraderad biogas som koldioxidkälla är att metanhalten redan är upp till omkring 65 procent. Det gör att endast en adiabatisk katalysreaktor är nödvändig för att komma upp i en metanhalt på 96 till 98 procent. I det fall att ren koldioxid metaniseras med vätgas behövs flera adiabatiska katalysreaktorer i följd på grund av den stora värmeutvecklingen i processen. Endast ett mindre värmefflöde behöver tillsättas till elektrolysen utöver den ånga som erhålls genom kylning av utgående metan från katalysreaktorn.



Figur 26. Haldor Topsøes kombinerade SOEC och metaniseringssystem.

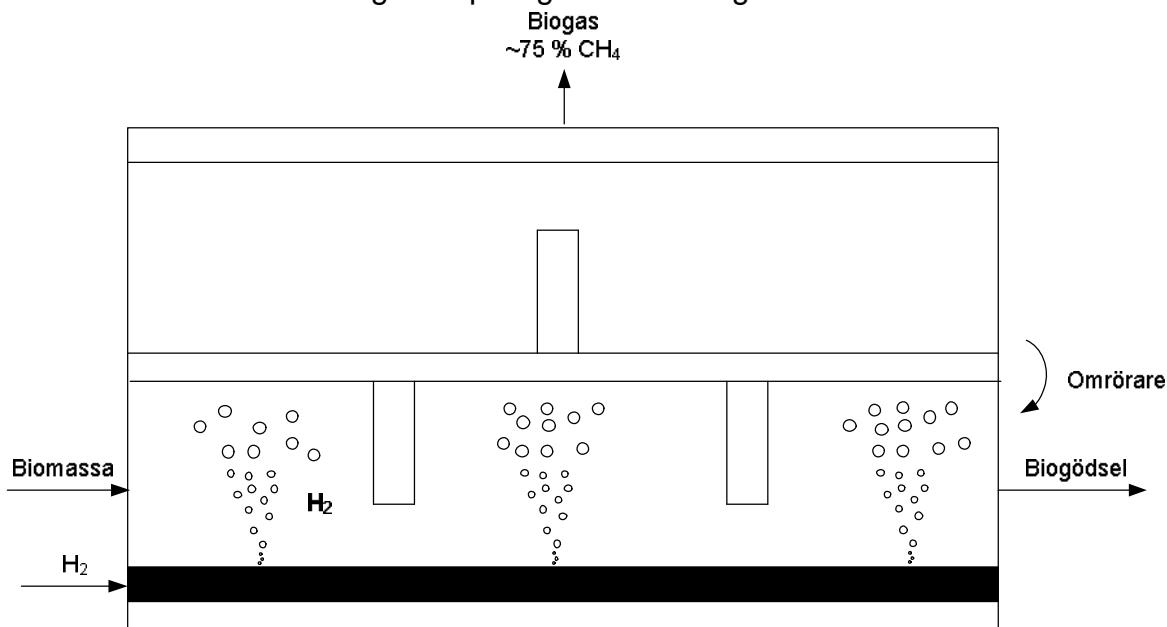
3.3 Biologisk metanisering

3.3.1 MicrobEnergy

Viessmann Group har genom sitt företag MicrobEnergy två anläggningar för Power-to-Gas i Schwandorf. En reaktor för ökad produktion av metan genom vätgastillsats till befintlig reaktor och en separat reaktor för metaniseringen av rena koldioxid- och vätgasflöden. Effekten på elektrolysen till den befintliga biogasanläggningen är 120 kW vilket motsvarar ett vätgasflöde till reaktorn på ca 70 kW. Biogasanläggningen tillförs även organiska substrat i form av majs och vall. Biogasanläggningen har formen av en liggande container. På anläggningen i Schwandorf har de även en reaktor för biologisk metanisering av endast koldioxid och vätgas med en effekt på 55 kW el till elektrolysen. MicrobEnergy planerar för ytterligare anläggningar och under 2014 ämnar de leverera en biologisk metaniseringsanläggning där elektrolysen har en ingående effekt på cirka 1 MW_{el}. Dock befinner sig MicrobEnergy ännu i uppstartsfas där de nuvarande och närmast kommande anläggningarna främst syftar till att öka kunskapen om tekniken.



Pilotanläggningen med vätgastillsats till en befintlig biogasanläggning visas överskådligt i Figur 27. Vätgasen tillförs och sipprar ut genom hål i rören i botten av reaktorn. Under tiden som vätgasen stiger mot vätskeytan förbrukas den av metanogena bakterierna. Den höga TS-halten gör vätskan i reaktorn trögflytande vilket medför att bubblorna stiger långsamt och underlättar gas-vätska masstransporten då bubblorna har längre tid på sig att överföra gasen till vätskan.



Figur 27. MicroBenergys biogasreaktor med vätgastillsats.

Omröraren påverkar stigningen av bubblorna. Utformningen av omröraren måste vara sådan att uppehållstiden för bubblorna är lång då dålig utformning kan få motsatt effekt. Den liggande konstruktionen tillsammans med omröraren för materialet från vänster till höger. Det gör att höga TS-halter kan hanteras med denna reaktortyp.

MicroBenergy kontrollerar vätgastillsatsen så att det blir en stabil biogasprocess. Om vätgashalten ökar i produktgasen minskas tillförseln av vätgas. Vätgas i produktgasen anger vid denna typ av rötning inte nödvändigtvis problem i processen. MicroBenergy uppger att vätgastillsats vid försöksanläggningen inte påverkat pH genom syrabildning (Reuter M. , 2013) i reaktorn utan att vätgas i produktgasen endast beror på att mikroberna inte hunnit omvandla den tillförda vätgasen. I MicroBenergys anläggning för vätgastillsats till befintlig reaktor har metanhalt höjts från 50 till 75 % men MicroBenergy förväntar sig att den siffran kommer att stiga genom förbättrad teknik för gas-vätska massöverföring. I laboratoriet har högre halter av metan i produktgasen erhållits.

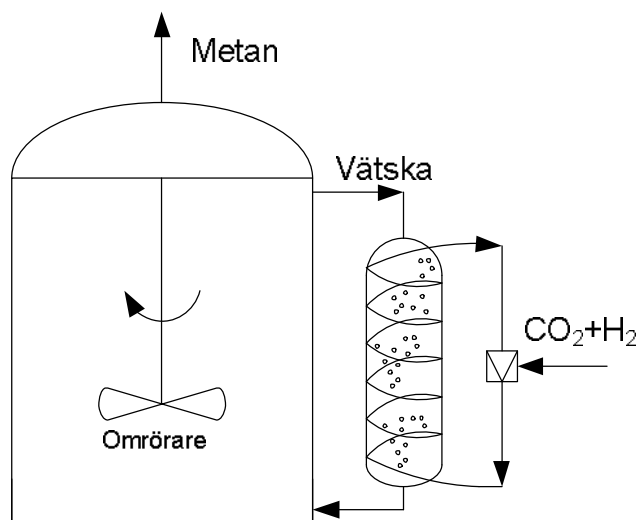
MicroBenergy levererar ett integrerat system med elektrolys och katalysreaktor. Utöver kostnaden för reaktorn och elektrolysen tillkommer kostnader för materialhantering, installation, kompressorer samt övrig utrustning.

MicroBenergy erbjuder även en lösning för biologisk metanisering av koldioxid och vätgas i en separat reaktor där tillsats av organiska substrat som majs och vall inte sker. Metanbildningen sker då genom tillsats av hydrogenotrofa metanogener

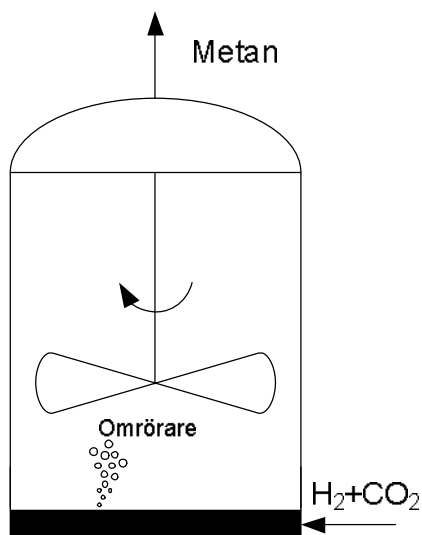


samt näringsämnen. Då inga acetotrofa metanogener tillsätts kommer metaniseringsvägen via acetatbildning inte att ske i den separata reaktorn.

Biologisk metanisering i separat reaktor av koldioxid och vätgas med MicroBEnergys teknik kan vara utformad på två olika sätt, se Figur 28 och Figur 29. I båda reaktortyperna tillförs gasen från botten och båda reaktorerna är försedda med en axiell omrörare.



Figur 28. MicroBEnergys metaniseringsreaktor med vätgastillförelse i separat membrankolonn.



Figur 29. MicroBEnergys reaktor för biologisk metanisering med inblandning av vätgas genom omrörning.

I Figur 28 tillförs gasen genom ett hålfibermembran till ett motgående vätskeflöde. Vätskan återförs sedan till reaktorn där metanbildningen sker. På detta sätt underlättas gas-vätska masstransporten vilket gör att mindre energi måste tillföras omröraren i jämförelse med Figur 29.



Reaktorn i Figur 29 får reaktantgasen tillförd från botten genom rör med liknande utseende som anläggningsutformningen i Figur 27 men saknar utöver omröraren andra sätt att öka gasöverföringen på. Snabbare omrörning medför högre metanutbyte men kräver ytterligare energi i form av el för att driva omröraren.

Vid dagens pilotanläggning på 55 kW el till elektrolysen har det påvisats att reaktorn kan hantera ett gasflöde per timme som är 30 gånger så stort som reaktorvolymen vid en omrörningshastighet på hundratals varv per minut. Pilotanläggningen på en kubikmeter kan således hantera ett gasflöde av koldioxid och vätgas på 30 Nm³/h.

Vid biologisk metanisering bildas både värme och biomassa. MicrobEnergy kan i dagsläget inte uppge hur stor del av energin som blir till värme och hur stor del som blir till biomassa (Reuter M. , 2013). Temperaturen i reaktorn är mellan 40 – 65°C och under atmosfärstryck. Pilot-anläggningen på 55 kW el till elektrolysen måste i dagsläget tillföras värme för att få rätt temperatur.

3.3.2 *Krajete*

Krajete grundades i Linz i Österrike år 2012 och har i dagsläget tre heltidsanställda. Företagsidén kom 2007 och processen togs fram som en del i arbetet med "waste-to-energy". Krajete äger idag två bioreaktorer varav en är en pilotanläggning med en produktionskapacitet på 0,2 Nm³ metan per timme.

Krajete erbjuder reaktorer för biologisk metanisering och uppgradering av biogas. Reaktorn ser schematiskt ut på samma sätt som den i Figur 29 och vätgasen tillförs från botten. Krajete uppskattar att förhållandet mellan gasflödet och reaktorvolymen blir ca 20/h med dagens teknik. Av den energi som frigörs vid metanbildningen uppskattas cirka 10-30 % bli till värme och resterande del bli till cellmassa. Celldensiteten i reaktorn uppskattas till ca 5 g/l och temperaturen i reaktorn ligger kring 65°C. För en reaktor med ett inkommande koldioxidflöde på 600 Nm³/h skulle en reaktor generera 38 ton biomassa per år. Krajete undersöker i dagsläget användningsområden för den biomassa som bildas vid biologisk metanisering (Krajete, 2013).

För att öka lösligheten av vätgas är reaktorn försedd med en axiell omrörare. Omrörningen uppskattas behöva 0,5 kW/m³ reaktor.

Enligt Krajete kan mikroberna tillgodogöra sig energin i både svavelväte (H₂S) och ammoniak (NH₃).

3.3.3 *Electrochaea*

Företaget grundades 2010 som en spinoff från universitet i Chicago, USA. Företagsidén baseras på en skyddad stam av metanogena arkéer som används för den biologiska metaniseringen. Företaget har i dagsläget en anläggning på 250 kW_{el} vid Aarhus universitets Power-to-Gas demonstrationsanläggning i Foulum, Danmark. Projektet är delfinansierat av EON, Erdgas Zürich, EWZ och NEAS. Electrochaea planerar att bygga en 1 MW-anläggning under 2014 och erhåller finansiering från den danska nätoperatören Energinet.dk för en genomförbarhetsstudie. Företaget har fem anställda och opererar i både USA och Danmark. Företaget vill inte uppge några prisuppgifter och vill heller inte redogöra för hur deras teknik ser ut. Inga uppskattningar av produktionskostnaden för metan via deras teknik kommer därför att presenteras i rapporten. De medger att reaktorn i Figur 29 liknar den som de använder sig av men att den nuvarande försöksan-



läggningen är byggd för vanlig biogasproduktion och inte är optimerad för biologisk metanisering (Hofstetter, 2013).

För processen anger Electrochaea att 18 % av den inkommande energin till metaniseringsreaktorn blir till värme och att endast 1,6 % av koldioxiden blir till biomassa. Att merparten av den energi som frigörs blir till värme är en stor kontrast till Krajetes biologiska metanisering där merparten av energin som frigörs blir till biomassa, men någon närmare utredning av dessa skilda uppgifter har inte utförts i föreliggande utredning. Den biomassa som bildas i reaktorn kan föras till en biogasreaktor utan förbehandling. Processen kräver tillsats av mikroorganismer och näringsämnen.

Likt de övriga processerna för biologisk metanisering sker metaniseringen vid 65°C men Electrochaea anger att reaktionsvärmen kan tas omhand via värmväxlare och användas för uppvärmningsändamål.

Företaget uppskattar att den biologiska metaniseringsprocessen kräver service och underhåll som motsvarar 2 % av investeringskostnaden.

3.3.4 Biologisk omvandling av syntesgas

Inget företag har hittats som kan erbjuda en anläggning kapabel att omvandla kolmonoxid till metan eller till vätgas och koldioxid.

LanzaTech, Coskata och INEOS Bio tillverkar etanol från syntesgas men ingen av dessa företag kunde erbjuda en systemlösning för konvertering av kolmonoxid till koldioxid och vätgas eller till acetat för vidare metanisering.



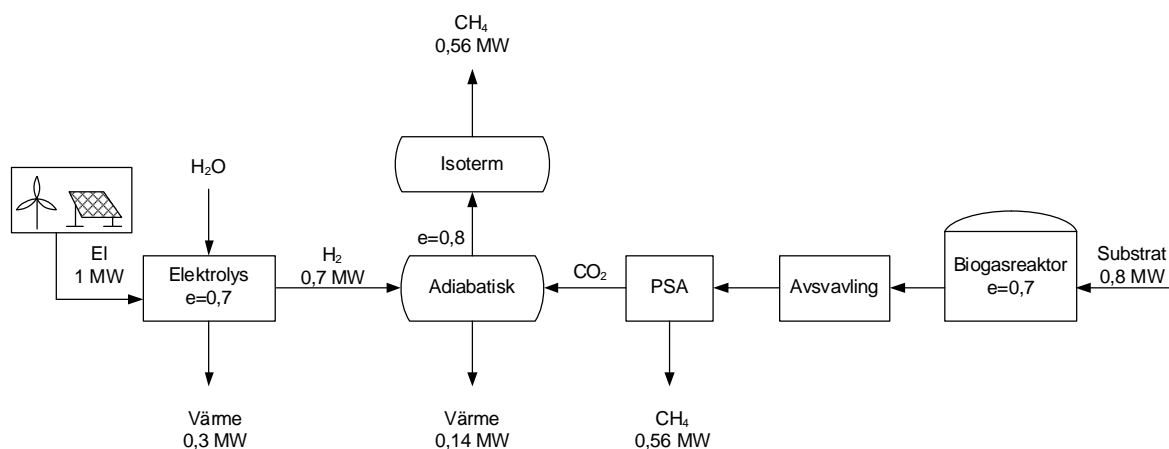
4 Fallstudier och systemanalys

Nedan följer en beskrivning av studerade system för metanisering. Figurer visas över energiflöden som omvandlas i elektrolys, rötning och metanisering. För biogasproduktion och uppgradering visas endast ingående substratflöde och utgående gasflöde utan uppdelning i inkommande el eller utgående spillvärme och biogödsel. Efter en genomgång av de olika systemen visas en sammanställning av kalkylförutsättningar. Kostnadsuppskattningar med känslighetsanalyser görs för katalytisk och biologisk metanisering av rå biogas respektive ett rent koldioxidflöde från en uppgraderingsanläggning. Ingen principskiss över ett system för biologisk omvandling av syntesgas finns representerat då inget företag i dagsläget erbjuder en sådan systemlösning.

4.1 Katalytisk metanisering och uppgradering

För katalytisk metanisering studeras två fall. Det som skiljer dem åt är val av reaktortyp. Ett system med en eller flera adiabatiska reaktorer tillsammans med en isoterm reaktor redovisas separat då värmen från processen genererar ett mer högvärdigt värmefflöde jämfört med endast en isoterm reaktor.

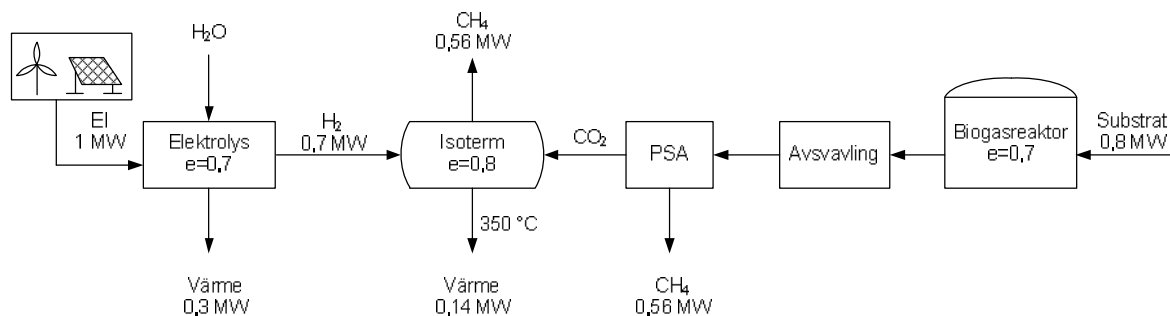
Systemet i Figur 30 motsvarar Sunfires katalysreaktorer med en adiabatisk och en isoterm reaktor. Värmefflödet från metaniseringsprocessen håller hög temperatur då temperaturen på den utgående gasen från den adiabatiska reaktorn är hög. Ur figuren framkommer att koldioxiden i processen har sitt ursprung från en uppgraderingsanläggning.



Figur 30. Systemskiss med teknik från Sunfire.

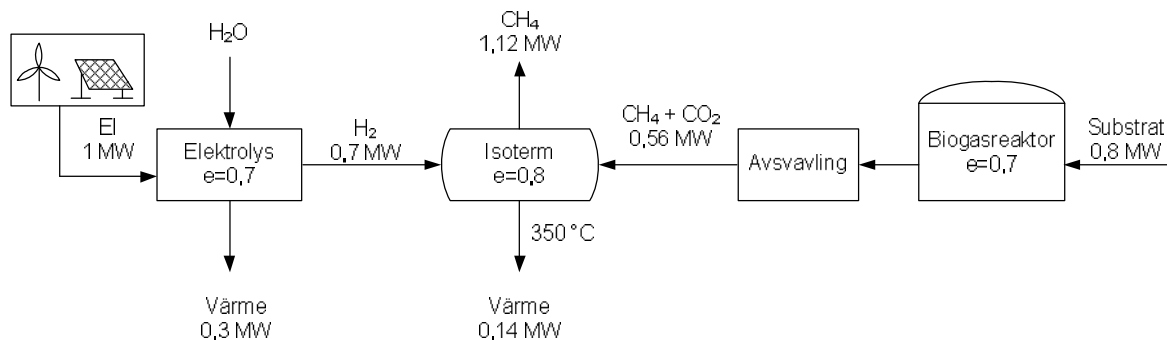
Systemet med ETOGAS teknik visas i Figur 31. Då metaniseringen sker i en isoterm reaktor kommer temperaturen i det utgående ångflödet att vara lägre än för metaniseringsprocessen i Figur 30. Temperaturen från den isoterma reaktorn har uppskattats vara 350 °C (Rieke, 2013).





Figur 31. Systembild över ETOGAS metaniseringsprocess.

Systemet i Figur 32 skiljer sig från systemen i Figur 30 och Figur 31 då ingen koldioxidavskiljning sker innan biogasen tillförs reaktorn. Uppgraderingen av biogasen kan ske i både adiabatiska och isoterma reaktorer. Både Sunfire, Haldor Topsøe och ETOGAS har sagt sig kunna använda sin teknik för uppgradering av biogas direkt.



Figur 32. Principskiss över ETOGAS uppgraderingssystem.

Energien i biogasflödet utgörs av metan då koldioxiden inte tillför någon energi. All den koldioxid som tillförs metaniseringen antas genomgå fullständig metanisering. Leverantörerna uppger att kostnaden för att metanisera ett rent koldioxidflöde är liknande som kostnaderna för att katalytiskt uppgradera biogasflödet. Ingen påverkan på investeringskostnad och verkningsgrad har därför använts vid jämförelsen av systemen. Därmed kan katalytisk metanisering fungera som en uppgraderingsmetod för biogas.

4.2 Biologisk metanisering och uppgradering

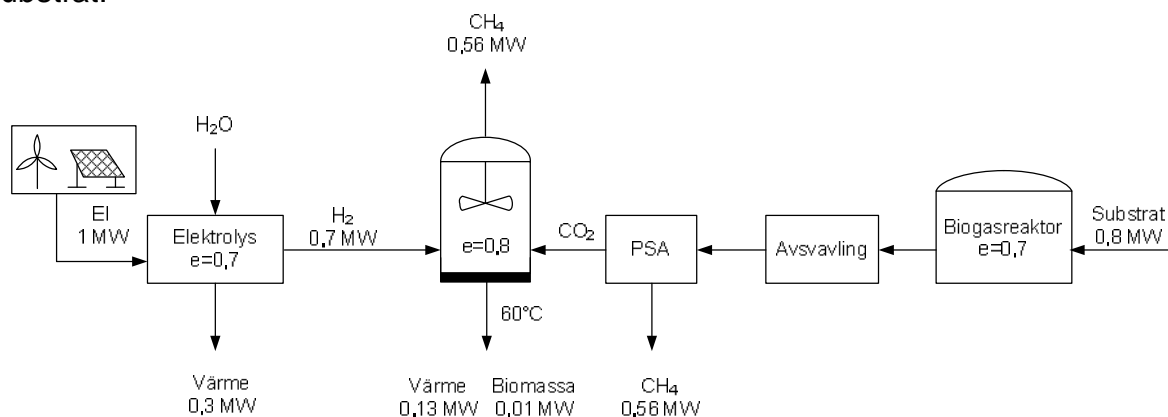
Då MicroBenergys och Krajetes teknik inte medför några skillnader ur ett systemperspektiv redovisas respektive teknik i samma figur. Verkningsgraden på den biologiska metanisering är samma som den i katalytiska då metanframställningen sker genom Sabatier-reaktionen för båda. Till skillnad från de katalytiska processerna erhålls ingen ånga vid kylning av metaniseringen då temperaturen i reaktorn ligger kring 65°C.

Arkéerna som katalyserar reaktionen erhåller energi genom metanbildningen som de använder för att växa samtidigt som värme avges till omgivningen. Av energin som tillförs den biologiska metaniserings-reaktorn används uppgifter från Krajete som säger att 18 % av ingående vätgas övergår till värme (Hofstetter, 2013). Mi-



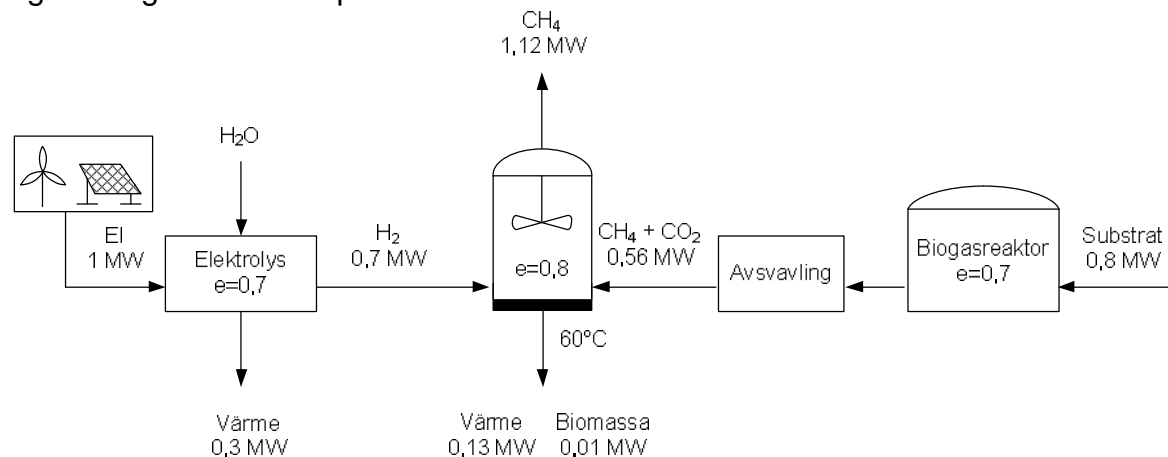
krubernas omvandling av koldioxid till biomassa uppskattas därmed uppta 2 % av energin i vätgasen.

Den mängd substrat som tillförs biogasreaktorn ger ett gasflöde av metan och koldioxid som motsvarar fullständigt utnyttjande av vätgasen som tillförs metaniseringsreaktorn. Ur Figur 33 framgår att det som erhålls från processen utöver metan är värme och biomassa. Vid biologisk omvandling erhålls vatten vid ca 60 °C. Denna spillvärme kan användas för uppvärmning av t.ex. en biogasreaktor eller lokaler. Metaniseringsreaktorn i Figur 33 tillförs endast koldioxid och vätgas som substrat.



Figur 33. Systemskiss med metaniseringsreaktor från MicrobEnergy och Krajete.

Den biologiska metaniseringen kan liksom de katalytiska processerna för metanisering användas för att uppgradera biogas. Ingen av leverantörerna har uppgett några problem med att den biologiska metaniseringsreaktorn tillförs biogas direkt. Som framgår ur Figur 34 blir metanproduktionen dubbelt så hög under förutsättning att biogasen har 50 procent metanhalt.

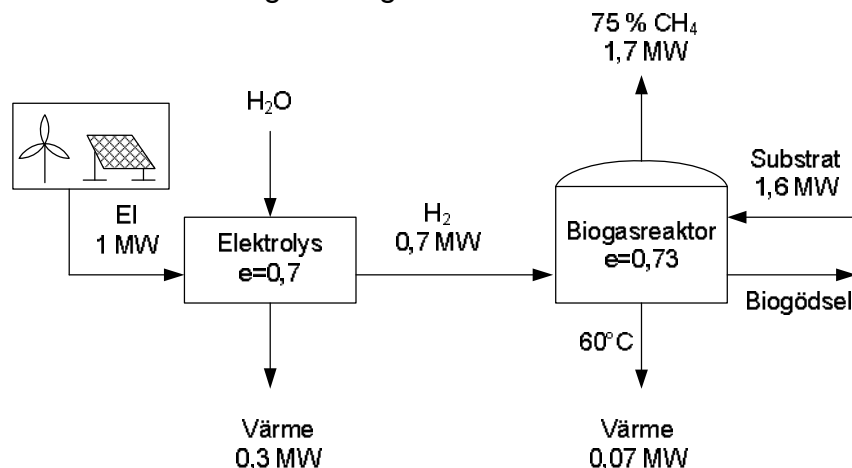


Figur 34. Biologiskt uppgraderingssystem av biogas med teknik från MicrobEnergy och Krajete.

MicrobEnergy uppger att metanhalten från en biogasreaktor kan öka från ca 50 % till 75 % vid tillsats av vätgas. En principskiss över hur ett sådant system ser ut visas i Figur 35. Vätgasen tillförs botten av reaktorn och utöver metan erhålls även biogödsel.



Normalt behöver motsvarande 5 % av energin i det utgående metanflödet tillföras biogasreaktorn i form av värme för att hålla rätt temperatur. För att överensstämma med tidigare figurer så är vätgasflödet till biogasreaktorn i Figur 34 samma vilket medför att substratmängden måste öka till 1,6 MW för att gasen ska innehålla 75 % metan. Metaniseringen av vätgas och koldioxid ger 0,13 MW värme och därav används 0,06 MW för intern uppvärmning. Det gör att biogasanläggningen måste kylas med ca 0,07 MW utgående värmeflöde. Om man ökar mängden substrat till reaktorn till 3,2 MW skulle spillvärmens från Sabatierreaktionen motsvara biogasreaktors värmebehov. Vid tillförsel av 3,2 MW substrat minskar metanhalten i utgående gasflöde till 63 %.



Figur 35. Systemskiss över biogasreaktor med vätgastillsats.

4.3 Elpriser

Råvaran som används utöver vatten vid elektrolys är elektricitet. Kostnaden för elektriciteten är mer än 100 gånger högre än vattenkostnaden vid vätgasframställning. Den enskilt största rörliga kostnaden för vätgasframställning med elektrolys är således elektricitet.

Elpriset består av tre delar. Ca 40 % av elpriset tillfaller elhandelsföretaget. Huvuddelen av denna är ersättning till elproducenterna. 20 % går till elnätsföretaget och kan ses som en transportkostnad för elen. Resterande 40 % utgörs av skatter och avgifter⁵. Eftersom anläggningar för energiframställning är befriade från energi-, koldioxid- och svavelskatt så utgörs elpriset för framställning av vätgas och metan främst av elnätsavgift, elcertifikat och energikostnad. Elcertifikatet kostade 2012 ca 3 öre/kWh.

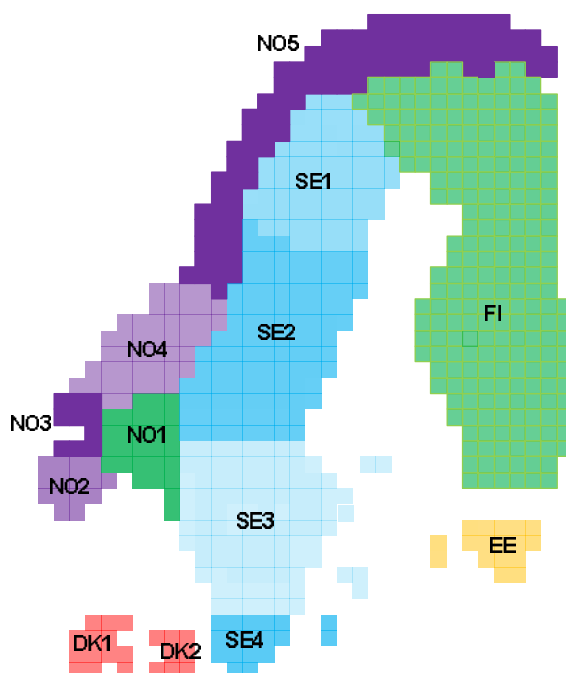
Börshandel med el i Norden sker på marknaden Nord Pool. De priser som råder på Nord Pool styr vad slutkonsumenten av el i slutändan betalar. Elpriset varierar beroende på var i landet man befinner sig.

Figur 36 visar de olika elprisområdena med respektive beteckning. Priset som betalas på Nord Pool motsvarar energikostnaden.

⁵

http://www.svenskenergi.se/upload/Vi%20arbetar%20med/Handel&F%C3%B6rs%C3%A4ljning/Kundoffensiven/Filer/kundens%20elkostnader_A4_feb2011.pdf





Figur 36. Elprisområden.

Elprisområde SE1 som motsvarar den nordligaste delen av Sverige, se Figur 36, hade mer än 7 % lägre genomsnittligt elpris under 2012 jämfört med SE4 vilket framgår ur Tabell 8. Bäst förutsättningar för vätgasframställning genom elektrolys ur el-kostnadssynpunkt finns således i det nordligaste elprisområdet SE1.

Tabell 8. Elprisernas nivå beroende på område i procentuellt lägre genomsnittligt pris

Timmar med lägst elpris	100 0	200 0	300 0	400 0	500 0	600 0	700 0	800 0	876 0
SE3, % lägre pris än SE4	1,09	2,79	3,33	3,30	3,36	3,56	4,19	5,46	5,55
SE2, % lägre pris än SE4	1,09	2,79	3,33	3,32	3,43	3,69	4,44	6,12	7,14
SE1, % lägre pris än SE4	0,96	2,73	3,31	3,42	3,57	3,87	4,62	6,32	7,32

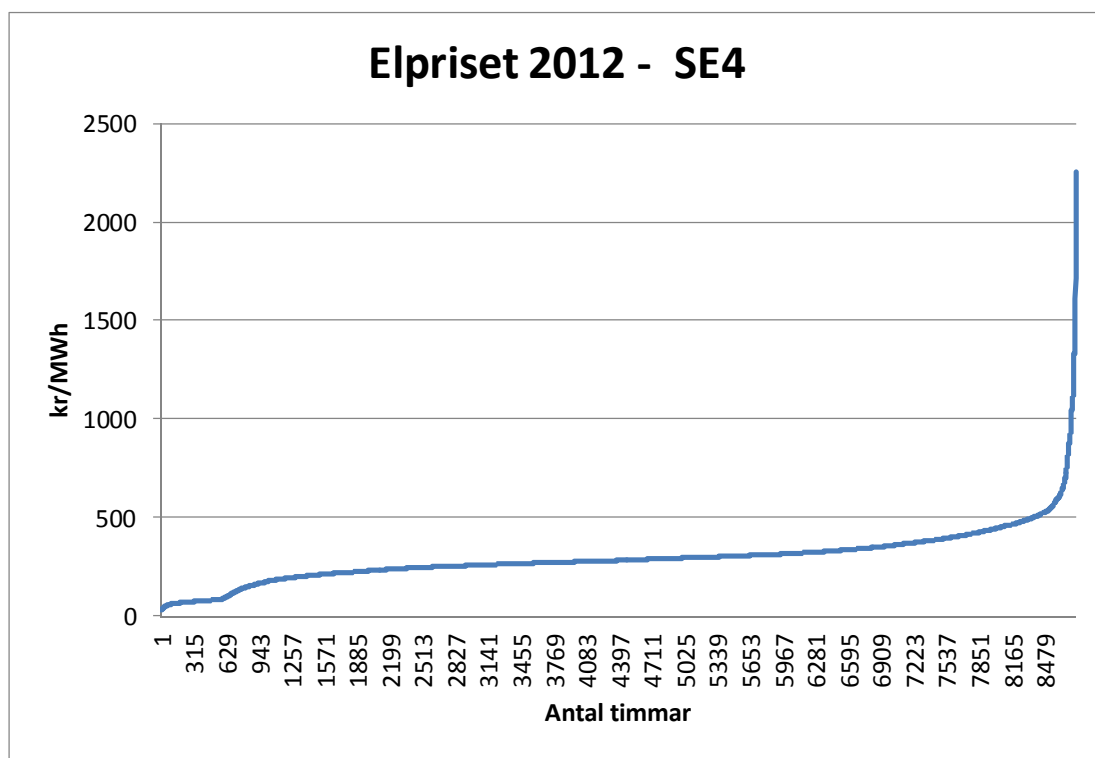
Det genomsnittliga priset på el under 2012 visas i Tabell 9.

Tabell 9. Genomsnittliga elpriser för 2012

Område	kr/MWh
SE1	276,7
SE2	277,2
SE3	282,0
SE4	298,5

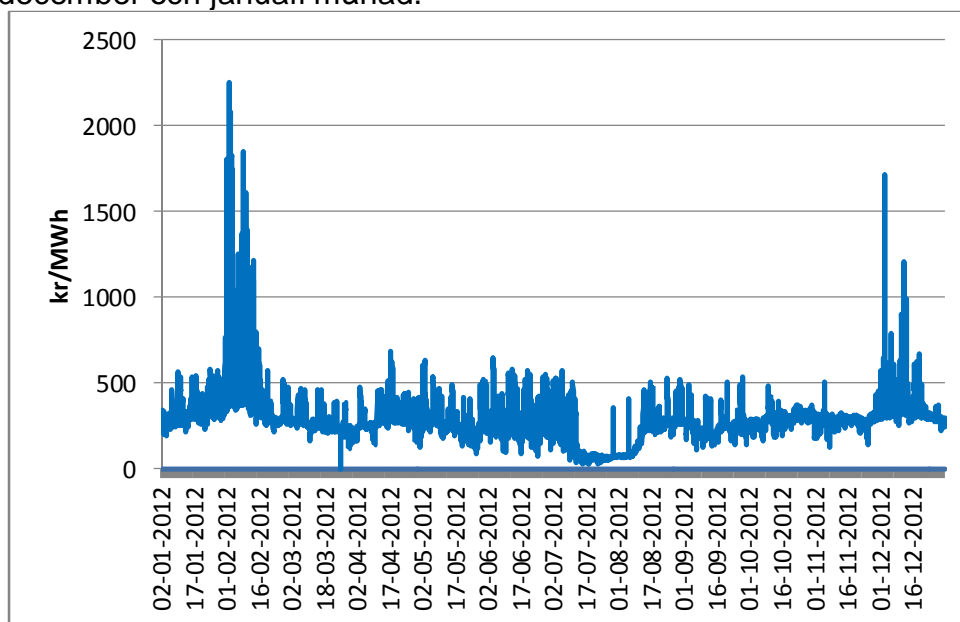


Figur 37 visar hur timpriset på el förhåller sig om timpriserna för SE4 sorteras från lägsta till högsta. Elpriset låg under 500 kr/MWh för de 8000 timmarna med lägst pris.



Figur 37. Fördelning av timvisa elpriser under 2012.

Utöver regionalt prisberoende varierar elpriserna under året. I Figur 38 visas timvisa elpriser år 2012 och de högsta elpriserna finns under vinterhalvåret. En lämplig tid för underhåll och service samt utbyte av elektroder hade under 2012 varit under december och januari månad.



Figur 38. Elprisets timvariation under 2012.



4.4 Produktionskostnad

I detta kapitel redovisas både produktionskostnaden för vätgas och metan. Syftet med att särredovisa kostnaden för vätgas är att på ett överskådligt sätt illustrera vilka faktorer som påverkar produktionskostnaden för metan. Kalkylparametrar för produktionskostnaderna finns redovisade i Tabell 10.

Tabell 10. Parametrar vid produktionskostnadsberäkningar

Parameter	Mängd	Enhet
Driftstimmar	8600	h
Lågvärdig värme från elektrolysen 70°C	32	% av ingående el till elektrolysen
Högvärdig värme från katalysen 300°C	12	% av ingående eleffekt till elektrolysen
Vattenpris	13,5	kr/m ³
Värmepris 70°C	250	kr/MWh
Värmepris 300°C	250	kr/MWh
Verkningsgrad elektrolys	64,8	%
Verkningsgrad katalytisk och biologisk metanisering	81	%
Verkningsgrad el till metan	52	%
Nätavgift	0,1	kr/kWh
Elpris	0,299	kr/kWh
Elcertifikat	0,031	kr/kWh
Ekonomisk livslängd	15	År
Kalkylränta	5	%
Projekteringskostnader	10	% av processdelskostnad
Byggnation	10	% av processdelskostnad
Oförutsett	10	% av investeringskostnad
Elåtgång kompressorer	0,01	kWh _{el} /kWh _{metan}
Underhåll och service	3	% av processdelskostnad
Utnyttjandegrad CO ₂	100	%
Utnyttjandegrad H ₂	100	%
Pris CO ₂	0	kr
Värde O ₂	0	kr
CO ₂ -halt i biogas	50	%
Uppgraderingskostnader biogas		
200 Nm ³ /h	0,242	kr/kWh
600 Nm ³ /h	0,126	kr/kWh
1200 Nm ³ /h	0,09	kr/kWh
Växelkurs	9	kr/EUR
	6,5	kr/USD

4.4.1 Investeringskostnader

Investeringskostnaden för produktion av vätgas genom elektrolys visas i Tabell 11. Kostnaderna inkluderar anslutnings- och projekteringskostnader. Under respektive



tillverkare anges produktionsvolymen. Leverantörerna har uppgett att elektrolys inte har några större skalfördelar vid vätgasproduktion mellan 400 – 2400 Nm³/h. Kostnaderna för ett vätgasflöde som är dubbelt så stort som det som ges i tabellen blir således två gånger högre. För ett ingående flöde av koldioxid på 100 Nm³/h åtgår 400 Nm³/h vätgas. Erredues teknik kan komma upp till en hög vätgasproduktion men till priset av ökade driftskostnader och slitage. Det gör att samma elektrolysprocess kan producera ett vätgasflöde inom spannet 200-600 Nm³/h.

Tabell 11. Investeringskostnader för elektrolys

	Proton-Onsite	NEL	ErreDue
Teknik	PEM	Alkalisk	Alkalisk
Vätgasflöde Nm ³ /h	400	400	200-600
Investering Mkr	26	18	11

Investeringskostnaden för en metaniseringensanläggning bestående av både elektrolys och metaniseringensreaktor redovisas i Tabell 12. Totalkostnaderna inkluderar byggnation, anslutningar och projektering för såväl elektrolys som metaniseringensreaktor. Teknikerna jämförs utifrån utgående produktgasflöde.

Tabell 12. Investeringskostnad för metanisering och elektrolys

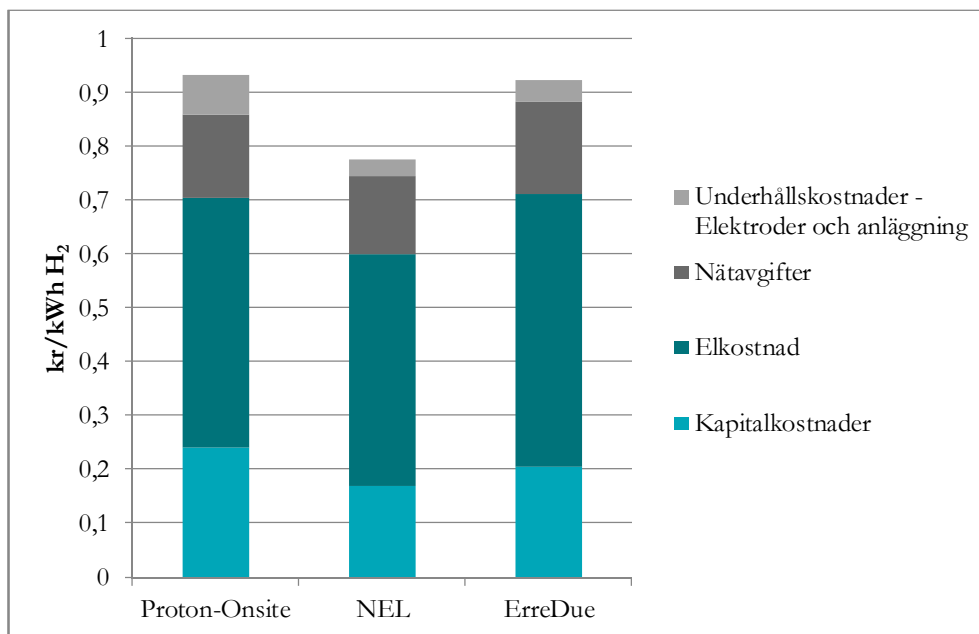
	MicrobEnergy	Krajete	Sunfire			ETOGAS		
Nm ³ /h CH ₄	100	300	100	300	600	125	250	625
Investering Mkr	37	84	94	156	214	71	107	226

I denna rapport beräknas totala systemkostnader för alkalisk elektrolys och metanisering för MicrobEnergy, Krajete, Sunfire och ETOGAS. För metaniseringenssteget har även Linde givit uppskattade investeringskostnader. Linde har uppgett en kostnadsuppskattning för en metaniseringensprocess bestående av antingen flera adiabatiska reaktorer i följd eller alternativt en enda isotermreaktor (Stiller, 2013). Med påslag för anslutningar och projektering blir kostnaden för metaniseringen exklusive elektrolys ca 50 miljoner kronor för ett flöde på 250 Nm³/h metan. Linde uppger inga skalfördelar för katalysreaktorer och ett hälften så stort flöde får därmed hälften så stor investeringskostnad. En vätgasproduktion om 1000 Nm³/h kan förväntas ha en investeringskostnad på cirka 45 Mkr, vilket ger en total systemkostnad för Lindes katalysreaktorer och elektrolys på 95 Mkr. Det är i samma storleksordning som ETOGAS systemlösning för 250 Nm³/h metan som kostar cirka 107 Mkr.

4.4.2 Vätgas

Figur 39 visar produktionskostnader för 400 Nm³/h vätgas baserade på leverantörsuppgifter. Ur figuren framgår att den största enskilda kostnaden för vätgasframställning genom elektrolys är elektriciteten. Variationerna i elpris ger betydande påverkan på produktionskostnaden för vätgas. De studerade leverantörerna har produktionskostnader mellan 0,8-0,9 kr/kWh vätgas.





Figur 39. Sammanställning av produktionskostnader för vätgas genom elektrolys.

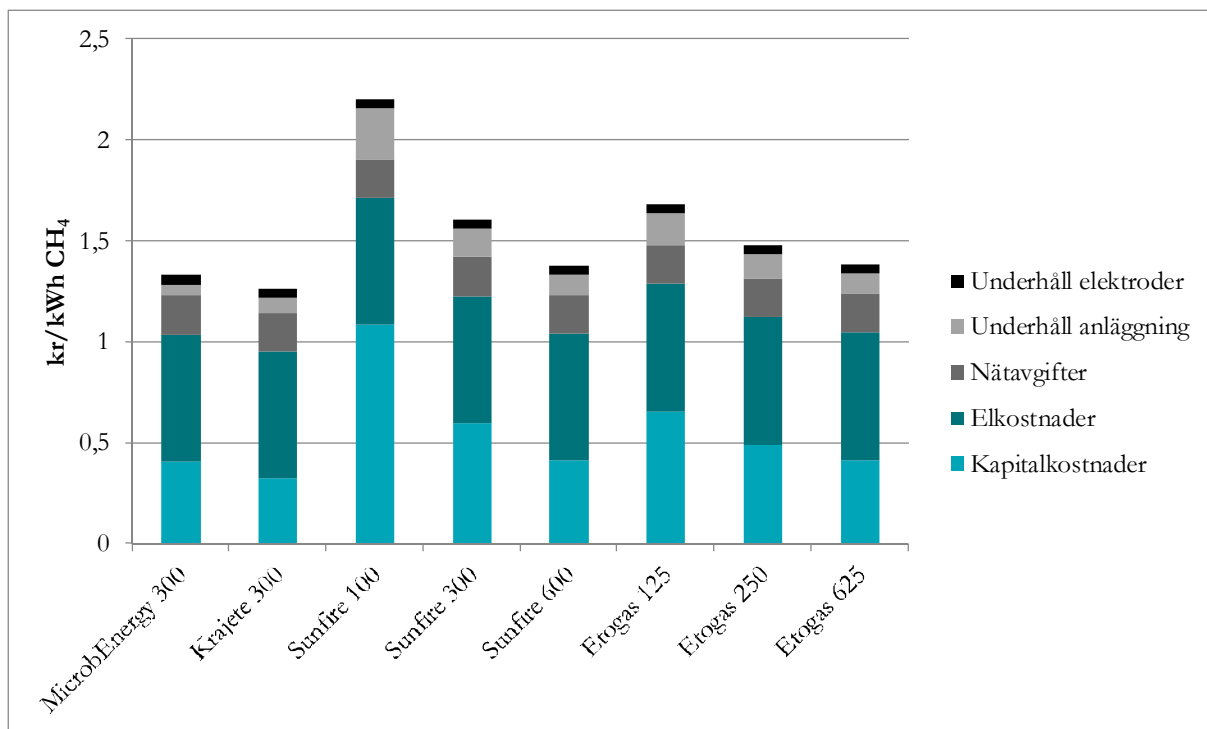
4.4.3 Metan

Produktionskostnaderna uppskattas för två olika användningsområden. Först behandlas Power-to-Gas som en process för metanframställning av ett koldioxidflöde från en uppgraderingsanläggning eller annan koldioxidkälla. Den kostnadsbärande energin blir därför den producerade metanen från koldioxiden.

Det andra användningsområdet för Power-to-Gas är som uppgraderingsteknik för biogas. Koldioxiden i biogasen omvandlas till metan och den metan som redan finns i biogasen uppgraderas till naturgaskvalitet. Den kostnadsbärande energin är fortfarande den nya metan som bildas i metaniseringprocessen men framställningskostnaden kan minskas genom den uppgraderingskostnad som i vart fall hade belastat biogasen.

Produktionskostnaderna i Figur 40 är de faktiska produktionskostnaderna och tar inte hänsyn till försäljning av den spillvärme som bildas i elektrolysen och genom Sabatier-reaktionen. Kostnaderna har heller inte reducerats med att en uppgraderingstjänst utförs.





Figur 40. Produktionskostnad för metan utan kreditering för värmeavsättning och uppgraderingstjänst.

MicrobEnergy har angett att deras teknik inte har några skalfördelar utan produktionskostnaden är samma oberoende av koldioxidflödet. Således kan MicrobEnergy jämföras med de andra teknikernas gasflöden. Produktionskostnaden för MicrobEnergy är i princip lika hög för metanisering av koldioxid och vätgas i en separat reaktor som vid metanisering via vätgastillsats till en befintlig biogasanläggning. Metanisering i en separat reaktor medför dock något högre kapitalkostnader som ger upphov till en skillnad i produktionskostnad på 0,03 kr/kWh. Den kostnad för MicrobEnergy som presenteras är den högre kostnaden som avser metanisering av koldioxid och vätgas i en separat reaktor.

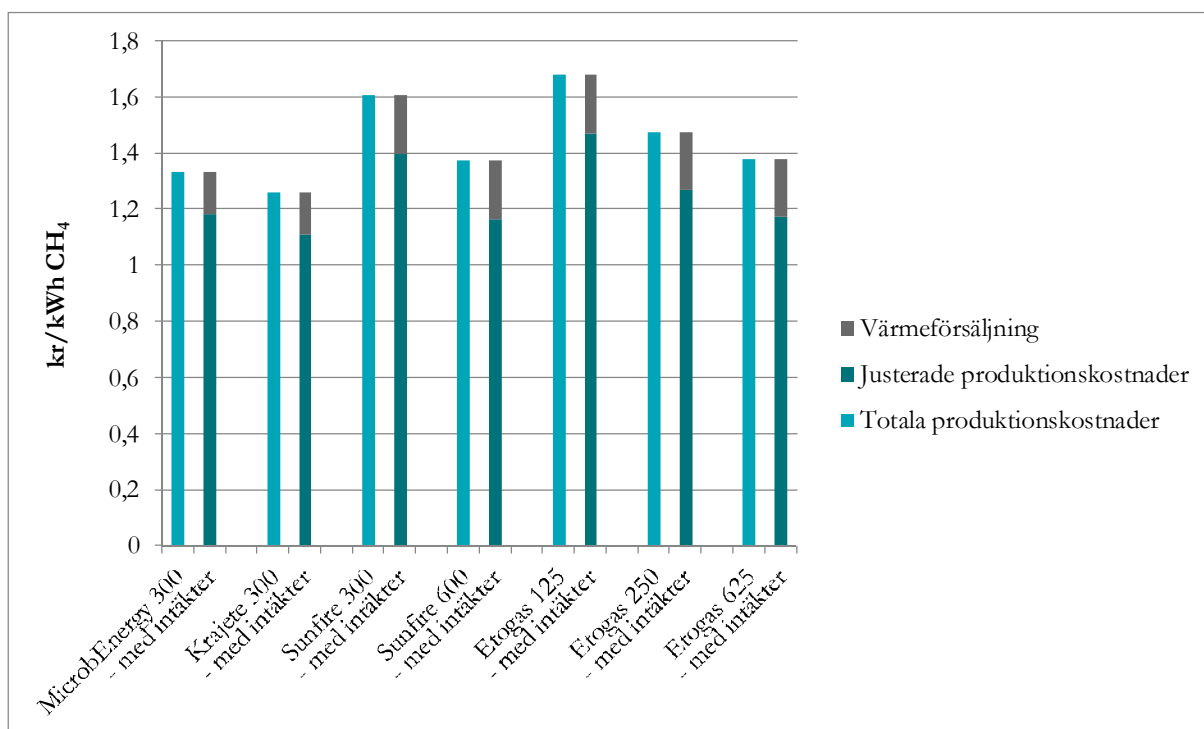
Övriga tekniker har kostnadsberäknats för ingående koldioxidflöden på 100 till 625 Nm³/h och som genererar ett metanflöde i samma storlek. Krajetje har endast givit prisuppgifter för ett koldioxidflöde på 300 Nm³/h och produktionskostnaderna ska ses som relevanta endast för denna produktionsvolym.

Vidare i fallstudieanalysen kommer inte Sunfire 100 att beaktas då tekniken inte anses relevant för små koldioxidflöden. I och med skalfördelar minskar produktionskostnaderna för Sunfire något. ETOGAS förväntar sig inga större skalfördelar genom sin teknik då anläggningen levereras i containrar som adderas för att ge önskad kapacitet.

Om spillvärme från elektrolys och katalysreaktionen utnyttjas och säljs ger den en intäkt som minskar produktionskostnaden. Värmeförsäljningens påverkan på produktionskostnaden visas i Figur 41. Då Sunfire använder sig av både en adiabatisk och en isoterm metaniseringsreaktor blir temperaturen på ångan från metaniseringsprocessen högre än från ETOGAS isoterma katalysreaktor. Betalningsviljan för ångan från processen påverkar produktionskostnaden. Vid nuvarande beräkningarna uppskattas betalningsviljan för värme vara samma oavsett temperatur. En högre betalningsvilja för högvärdig ånga skulle ge en fördel för Sunfires



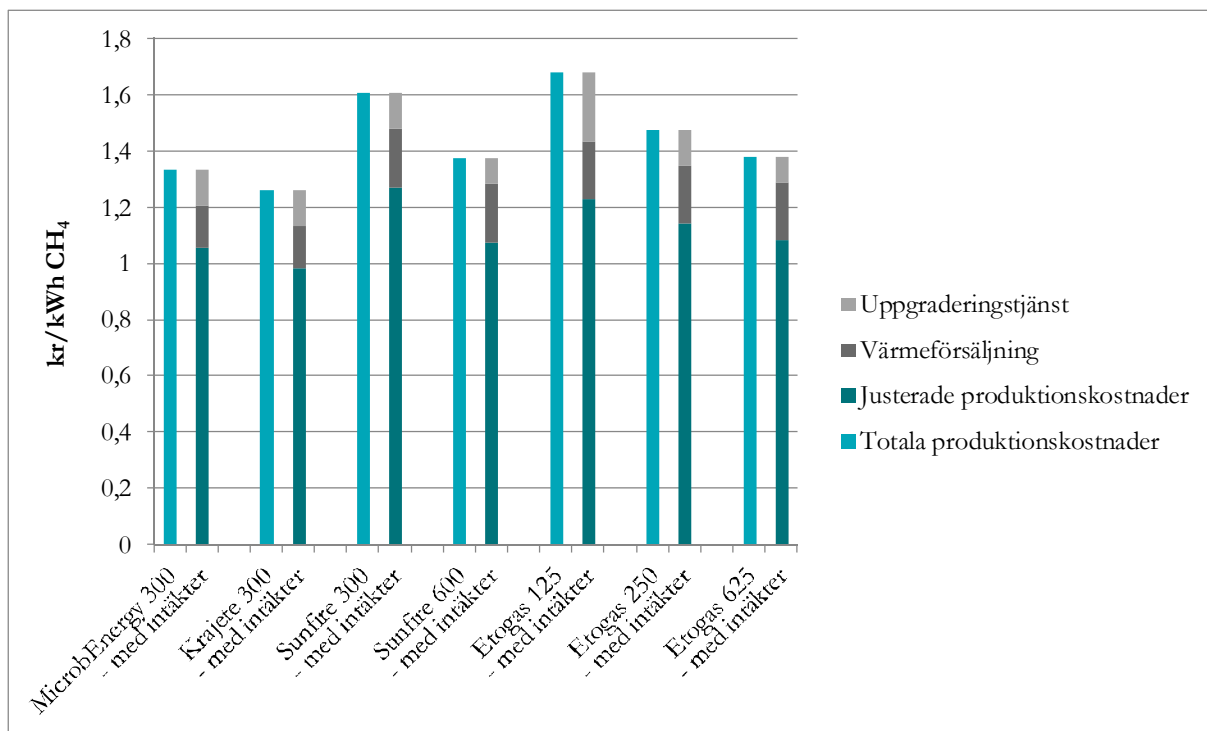
produktionskostnad eftersom ångan som produceras med Sunfires teknik har en temperatur kring 500 °C och ångan från ETOGAS isoterma reaktor har en temperatur på 350 °C.



Figur 41. Produktionskostnad för metan med kreditering för värmeavsättning.

Om metaniseringen av koldioxid ses som en uppgraderingsteknik för biogas ger uppgraderingen av metanen en reducerad kostnad motsvarande betalningsviljan för uppgraderingstjänsten. Betalningsviljan beror på biogasflödets storlek och minskar med högre produktion i och med skalfördelar vid uppgraderingen. Sammanställningen av de olika produktionskostnaderna med och utan försäljning av värme och uppgraderingstjänst visas i Figur 42. Den reducerade uppgraderingskostnaden baseras på att biogasen innehåller hälften metan och hälften koldioxid.





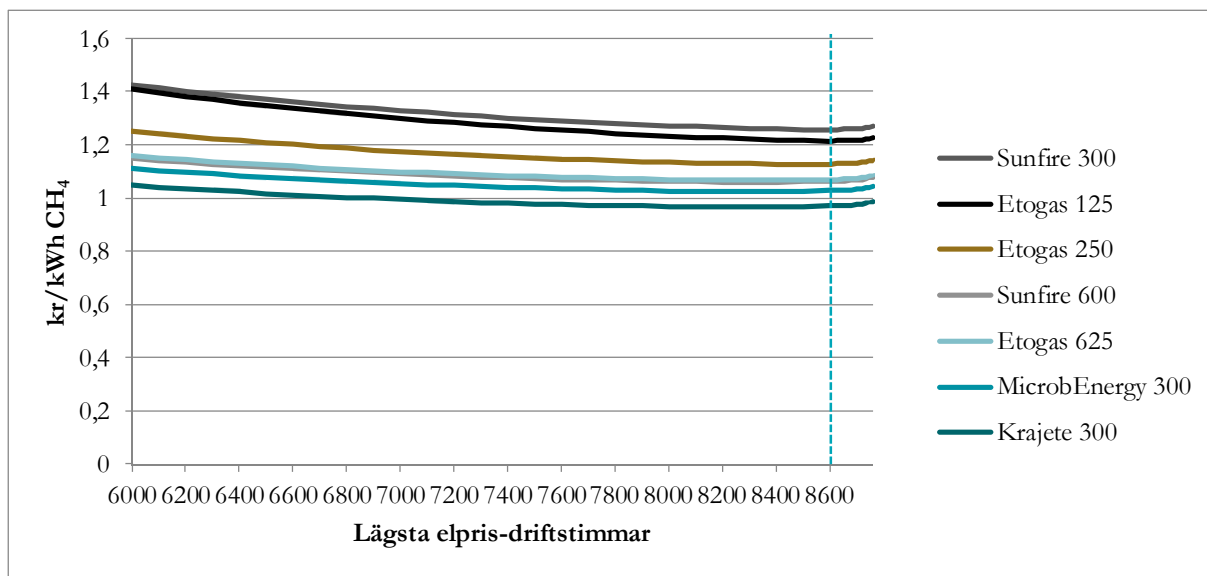
Figur 42. Produktionskostnad för metan med kreditering för spillvärme- och uppgradering

4.4.4 Känslighetsanalyser

Känslighetsanalyser baseras på ett grundantagande att produktionskostnaden kan krediteras för värmeavsättning och uppgradering. Produktionskostnaden för metan blir därmed som utgångspunkt inom intervallet 1,0-1,3 kr/kWh. I diagrammen är grundvärdet från Tabell 10 markerat med en streckad linje.

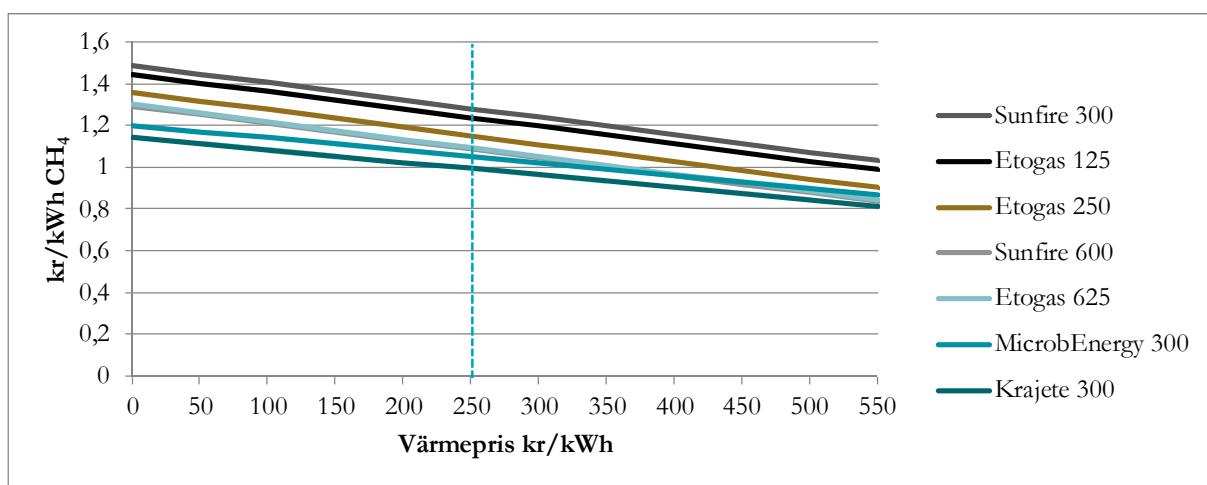
Figur 43 visar hur produktionskostnaden för metanisering beror på driftstiden och elpriset. Elpriset har ordnats på samma sätt som i Figur 37 det vill säga metaniseringen körs från de billigaste till de dyraste timmarna under året. Det betyder att vid 8760 timmar så körs processen under alla årets timmar medan 8500 innebär att de 260 dyraste timmarna undviks. Ur figuren framgår att kostnaden minskar för samtliga tekniker fram till ca 8500 timmar. Att produktionskostnaden minskar trots att elpriset ökar beror på de höga kapitalkostnaderna. Mindre driftstimmar ger mindre energiproduktion vilket i sin tur leder till att kapitalkostnaderna ökar per producerad energienhet. De katalytiska processerna har högre kapitalkostnader än de biologiska processerna vilket gör att driftstidoptimum ligger kring 8600 timmar för katalytiska jämfört med 8500 timmar för de biologiska processerna.





Figur 43. Driftstimmarnas påverkan på produktionskostnaderna för vätgas.

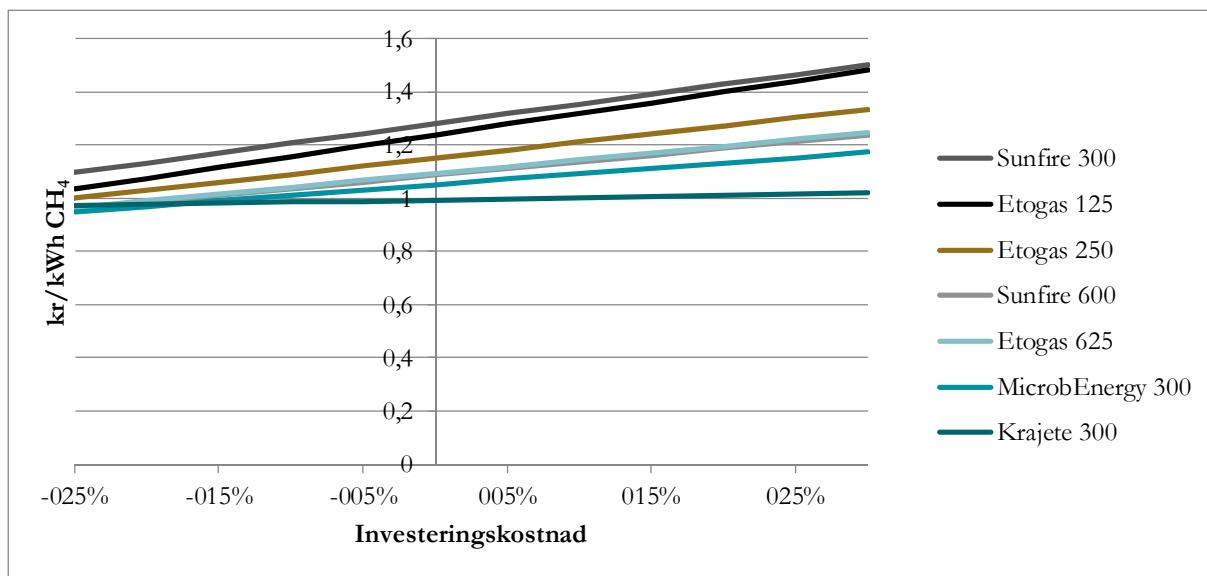
Värmeprisets inverkan på produktionskostnaderna visas i Figur 44. En högre betalningsvilja för värmen ger lägre produktionskostnader.



Figur 44. Produktionskostnadernas beroende av värmeavsättning.

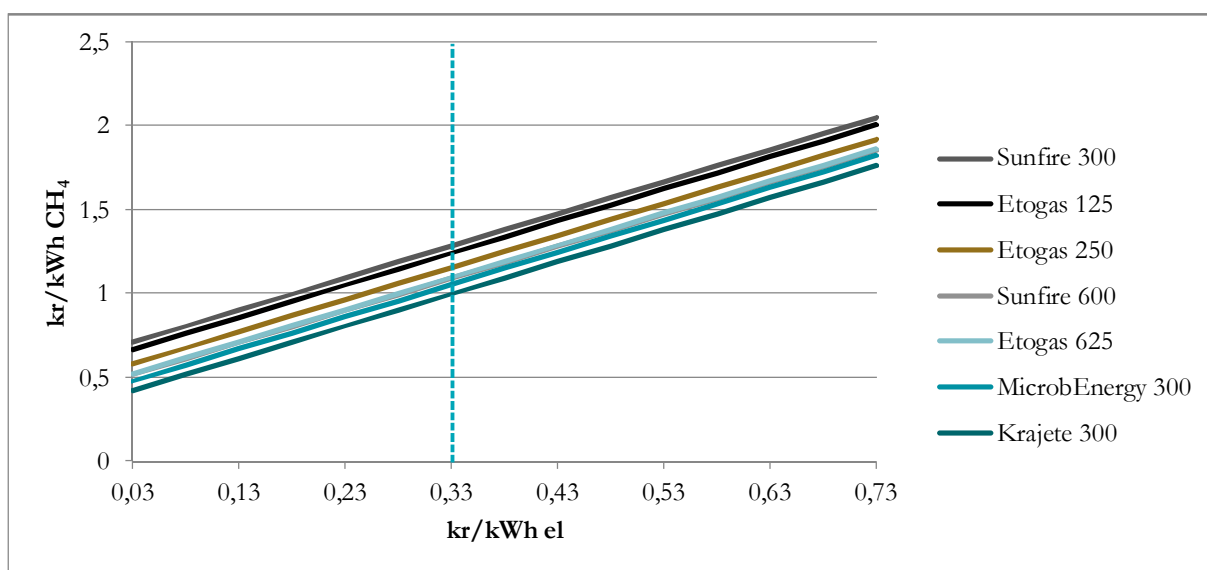
Figur 45 visar en känslighetsanalys för investeringskostnadens påverkan på produktionskostnaden. De katalytiska processerna har högre kapitalkostnader varför de påverkas mer av förändrade kapitalkostnader jämfört med de biologiska. Dagens investeringskostnader är höga på grund av att metanisering ännu endast demonstrerats vid ett fåtal anläggningar. Med ökad efterfrågan, teknikmognad och konkurrens kan dock investeringskostnaderna förväntas sjunka framöver.





Figur 45. Investeringskostnadernas påverkan på produktionskostnaderna för metan.

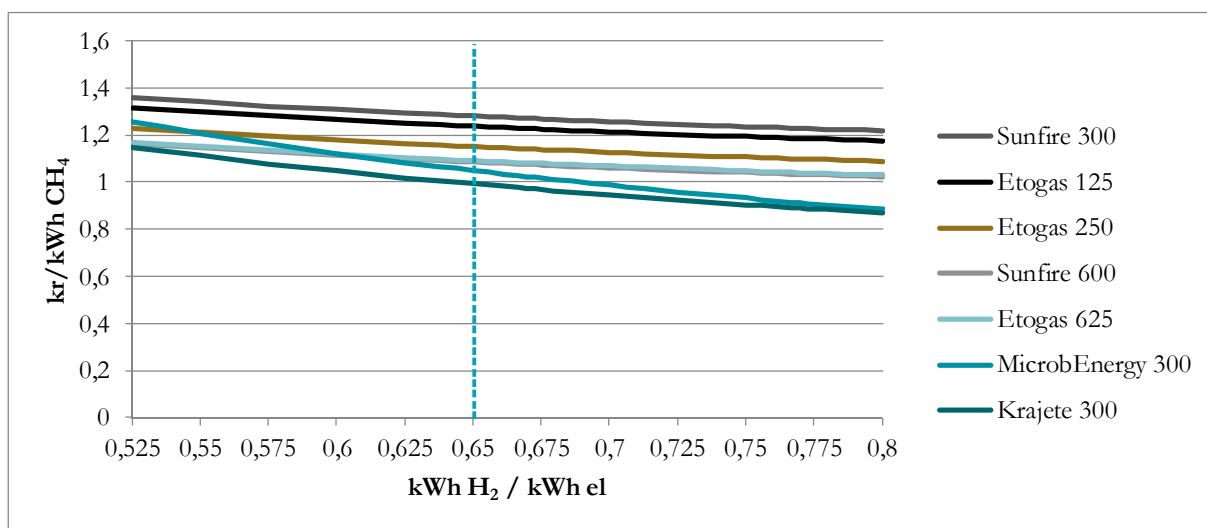
Produktionskostnadens beroende på energipris och elcertifikat för el visas i Figur 46. Produktionskostnaderna för metan är framtagna med samma genomsnittliga verkningsgrad på 65 % för elektrolysen vilket medför att alla leverantörer påverkas av ett högre elpris på samma sätt.



Figur 46. Elprisets inverkan på produktionskostnaderna för metan.

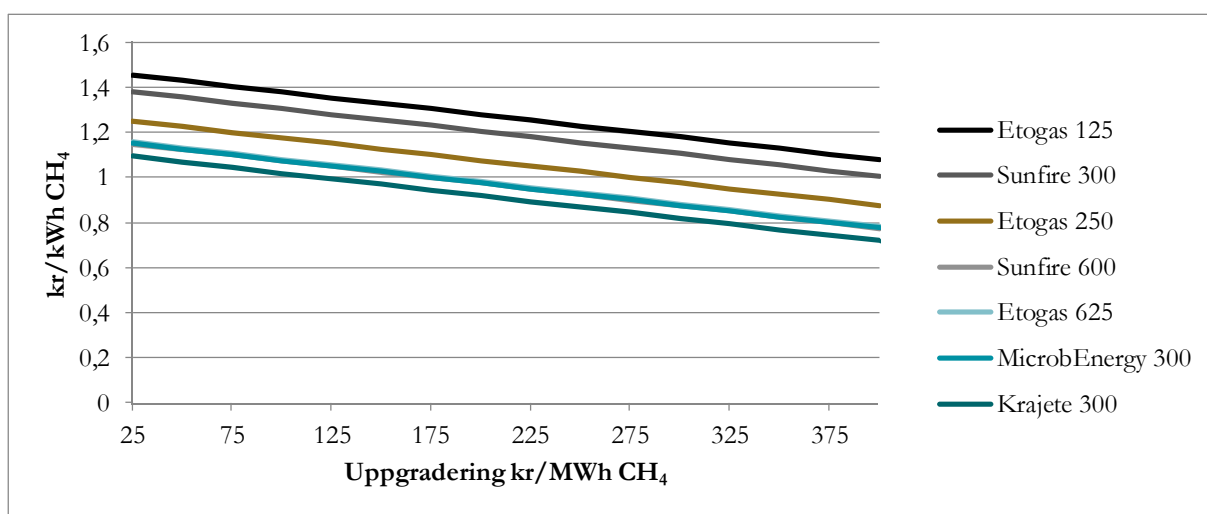


Figur 47 visar hur verkningsgraden i elektrolysen påverkar produktionskostnaderna för metan. En förbättrad elektrolyseprocess med högre verkningsgrad medför lägre produktionskostnader.



Figur 47. Produktionskostnadernas beroende på verkningsgraden i elektrolysen.

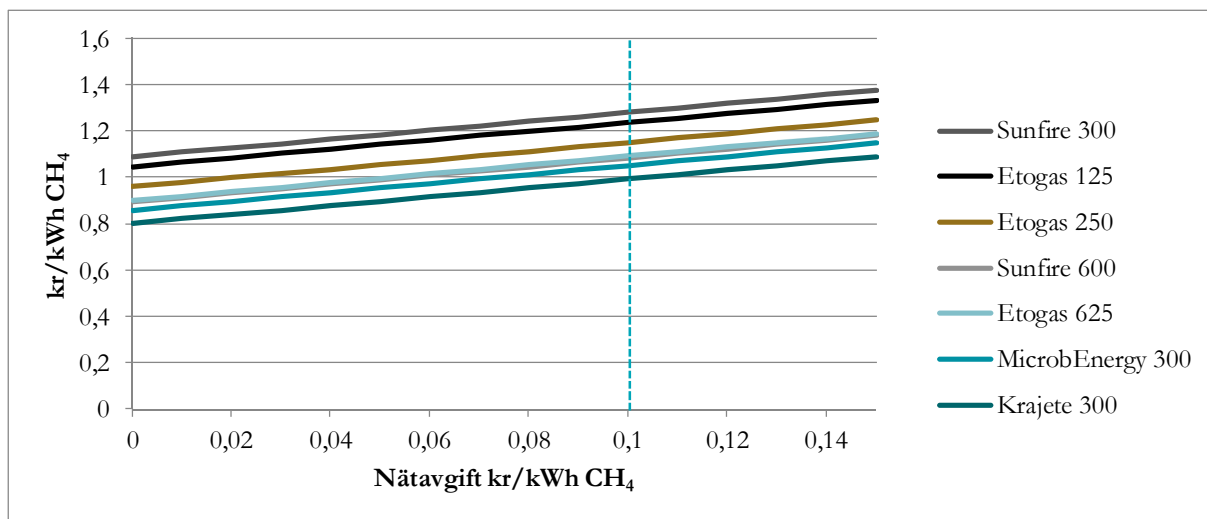
Figur 48 visar hur kostnaden för metanisering minskar genom att krediteras med den uppgraderingskostnad som ändå hade varit fallet för att avlägsna koldioxid. En hög alternativ uppgraderingskostnad ger en låg metaniseringskostnad.



Figur 48. Produktionskostnadernas beroende av priset på uppgraderingstjänsten.

Figur 49 visar nätavgiftens påverkan på produktionskostnaden. Om el från egen elproduktion kan användas så att nätavgiften blir noll kan kostnaden för metanproduktion reduceras med cirka 0,2 kr/kWh.





Figur 49. Nätavgiftens påverkan på produktionskostnaden för metan.



5 Diskussion och slutsatser

Verkningsgraden för hela systemet för metanisering av koldioxid och metan beror på elektrolysens och metaniseringsreaktors verkningsgrad. Då Sabatier-reaktionen inte kan ändras återstår verkningsgraden i elektrolysen för förbättring av den totala verkningsgraden. För alkalisk- och PEM elektrolys kan verkningsgraden förväntas öka genom förbättringar av processen. En ökad verkningsgrad vid framställning av vätgas genom användning av SOEC skulle kunna öka verkningsgraden upp till 90 %. Det skulle medföra att den totala verkningsgraden ökar från 50 till 70 %. Om en SOEC används istället för en alkalisk eller PEM elektrolys kommer den högvärdiga värmen från processen att förbrukas vid sönderdelningen av vatten vilket gör att högvärdig värme inte kan avyttras. Värmebalansen för metanisering med en SOEC är inte utredd i föreliggande rapport. För att kunna jämföra värmekostnad och värmeintäkt för ett system med alkalisk eller PEM elektrolys behöver denna fråga utredas vidare.

Katalytiska metaniseringsprocesser skulle kunna integreras med kraftvärmeverk på två sätt. Dels kan den högvärdiga ångan som erhålls vid kylning av gas och reaktorer integreras med det befintliga ångsystemet. Det skulle även vara möjligt att använda el direkt från kraftvärmeverket utan mellanliggande nätkostnad. Om nätavgiften kan kringgås kan produktionskostnaden för metan minska med 0,2 kr/kWh.

Ett system med en biologisk metanisering kan integreras med en biogasreaktor på två sätt. Värmen från kylning av elektrolys och separat metaniseringsreaktor kan användas för att värma biogasreaktorn. En biogasanläggning som idag värmer röt-kammaren med den producerade metanen kan då öka produktionen av metan genom att använda sig av spillvärme från processen. Vid vätgastillsats till befintlig reaktor kan den ökade produktionen av metan delvis härledas till Sabatier-reaktionen som frigör värme (det är även möjligt att gå via acetatbildning). Vätgastillsats till befintlig reaktor ser därför ut att vara ett sätt att värma biogasanläggningen.

Om elektrolysen kan anpassas på ett sådant sätt att produktion av vätgas temporärt kan öka vid låga elpriser kan produktionskostnaden minska då det genomsnittliga priset på el blir lägre. En extra utgift för lager av vätgas tillkommer då. Investeringskostnaden för vätgas kan också minska om större anläggningar utvecklas med större skalfördelar än idag.

Förbättringar av katalysreaktorer kan också medföra lägre kostnader. Genom att förbättra och utveckla kylningen av isoterma reaktorer behövs mindre katalysreaktorer.

De biologiska metaniseringsreaktorer som levereras idag använder sig av mekanisk omrörning för att öka lösligheten av vätgas. Det ser ut att finnas potential för att utveckla reaktorutformningen så att mekanisk omrörning inte behövs i samma utsträckning. Det skulle exempelvis vara genom att ha vertikala reaktorer eller genom att tillföra gasen i mindre bubblor som ger en högre kontaktyta per volymenhet. Ett annat sätt är om arkéerna kan arbeta under högre tryck. Högre tryck ökar lösligheten av vätgas och gynnar även termodynamiskt bildandet av metan.

Vid elektrolysen bildas även hälften så mycket syrgas som vätgas på volymsbasis. Denna syrgas kan säljas för användning inom industrin men kan även användas inom avloppsreningsverk som i dagsläget tillför processen luft. Genom att byta ut



luft mot syrgas kan således kompressorkostnaderna minska på reningsverk. En leverantör av elektrolys har föreslagit att investeringen av elektrolysen kan delfinansieras av ett företag som i sin tur sköter försäljning av syrgas. AGA har uppgett att man vid planeringen av en Power-to-Gas anläggning kan kontakta dem för diskussion kring syrgasförsäljning.

En kreditering av uppgradering som ändå hade gjorts ger minskade produktionskostnader och eftersom uppgradering har stora skalfördelar blir krediteringen högst för låga biogasflöden. Avloppsreningsverk med för liten biogasproduktion för att uppgradera biogasen idag kan med Power-to-Gas teknik fördubbla sin produktion av metan. På grund av att den alternativa uppgraderingstekniken har en hög kostnad för små anläggningar skulle Power-to-Gas tekniken även kunna bli intressant för något mindre anläggningar.

Om fler Power-to-Gas anläggningar tas i drift kan investeringskostnaderna minska. Det skulle göra att kapitalkostnadernas andel av produktionskostnaden minskar i förhållande till elprisets inverkan. Med de kalkylparametrar som används i denna utredning blir den optimala driftstiden 8500-8600 timmar per år. I framtiden skulle en lägre investeringskostnad och mer volatila elpriser kunna göra att den optimala driftstiden för processen infinner sig vid ett lägre antal timmar. Antagandet baseras på att anläggningen körs vid de billigaste elpristimmarna. Med dagens fasta investeringskostnader i elektrolys och metaniseringsreaktor samt rörliga elpriser är det dock inte aktuellt att använda tekniken för att balansera elmarknaden, eftersom den producerade metanen då blir alltför dyr. För att kunna använda systemet för att balansera elmarknaden skulle det idag behövas ett stöd som kompenserar för den höga produktionskostnaden. Anledningen till att anläggningen behöver många drifttimmar är främst på grund av att kapitalkostnaden stiger med minskat antal drifttimmar, samtidigt som den försålda mängden metan minskar. Det är inte sannolikt att framtidens perioder med lågt elpris skulle vara tillräckligt långa för att kompensera för den höga kapitalkostnad och låga produktionsvolym av metan som blir följd av en tillfällig drift vid låga elpriser. Denna slutsats stöds även inom den danska studien ForskNG 2011 Project no. 10677 som kommer fram till att en kombinerad SOEC och katalytisk metanisering har en optimal drifttid på över 7000 h.

Utredningen har således visat att Power-to-Gas främst är en teknik för framställning av förnybar metan för användning till exempelvis fordonsbränsle. För balansering av elmarknaden där den producerade metanen senare används till produktion av el vid höga elpriser, ser inte tekniken ut att vara konkurrenskraftig.



6 Litteraturförteckning

- Agrawal R.C., P. G. (2008). *Solid oxide electrolytes: materials designing and all-solid-state battery applications: a review*. Raipur.
- Ako O., K. Y. (2007). *Steady state characteristics of acclimated hydrogenotrophic methanogens on inorganic substrate in continous chemostat reactors*. Japan: Bioindustrial Sciences University of Tsukuba.
- Aldag, N. (den 13 05 2013). Sunfire. (R. Rudberg, Intervjuare)
- Amos, W. A. (2004). *Biological Water-Gas shift conversion of carbon monoxide to hydrogen*.
- Barbarossa V., V. G. (2011). *Methanation of carbon dioxide*.
- Barik S., V. J. (1988). *Biological conversion of coal gas to methane*. Fayetteville: The Humana Press.
- Bartholomew, C. H. (2001). *Mechanisms of catalyst deactivation*. Provo: Elsevier.
- Becker, S. (den 15 03 2013). Projektingenjör. (R. Rudberg, & G. Benjaminsson, Intervjuare)
- Beller M., R. A. (2012). *Catalysis*.
- Brandin J., T. M. (2011). *Small Scale Gasification: Gas Engine CHP for biofuels*.
- Chang, R. (2008). *General Chemistry*.
- Cotton A., W. G. (1988). *Advanced inorganic chemistry 5th edition*. 1988.
- Cotton A., W. G. (1988). *Advanced inorganic chemistry 5th edition*. 1988.
- Ferry, J. (2010). *The chemical biology of methanogenesis*.
- Gao J., W. Y. (2011). *A thermodynamic analysis of methanation reactions of carbon oxides for the production of synthetic natural gas*.
- Heyne S., S. M. (2010). *Integration study for alternative methanation technologies for the production of synthetic natural gas from gasified biomass*.
- Hofstetter, D. (den 18 05 2013). Electrochaea. (R. Rudberg, Intervjuare)
- Klasson K. T., A. M. (1991). *Bioreactors for synthesis gas fermentations*.
- Kopinsky, J. (2009). *Production of synthetic natural gas (SNG) from coal and dry biomass - A technology review*.
- Kopyscinski J., S. T. (2010). *Production of synthetic natural gas (SNG) from coal and dry biomass - A technology review from 1950 to 2009*.
- Kopyscinski, J. (2010). *Production of synthetic natural gas in a fluidized bed reactor*.
- Krajete, A. (den 10 05 2013). Krajete. (R. Rudberg, Intervjuare)



SGC Rapport 2013:284

- Lessing, P. A. (2007). *Materials for hydrogen generation via water electrolysis*.
- Lunde P. J., K. F. (u.d.). *Kinetics of carbon dioxide methanation of a ruthenium catalyst*.
- Lyklema, J. (1991). *Fundamentals of interface and colloidal science*. London.
- M.I Breedwell, P. S. (1999). *Reactor design issues for synthesis-gas fermentations*. Department of Chemical Engineering Michigan State University.
- Marshall Breedwell, P. S. (1999). *Reactor design issues for synthesis-gas fermentations*. Michigan: Department of Chemical Engineering Michigan State University.
- Mazloomi S.K., S. N. (2012). *Influencing factors of water electrolysis electrical efficiency*. Malaysia.
- Mohammadi M., N. G. (2011). *Bioconversion of synthesis gas to second generation biofuels: A review*.
- Morikawa, J. (den 16 03 2013). Riverforest. (R. Rudberg, Intervjuare)
- Newton, J. (den 08 05 2013). ITM-Power. (R. Rudberg, Intervjuare)
- Pucci, A. (den 02 05 2013). ErreDue. (R. Rudberg, Intervjuare)
- Reuter, M. (den 18 03 2013). MicrobEnergy. (G. B. Robert Rudberg, Intervjuare)
- Reuter, M. (den 14 05 2013). MicrobEnergy. (R. Rudberg, Intervjuare)
- Rieke, S. (den 14 03 2013). ETOGAS. (R. Rudberg, & G. Benjaminsson, Intervjuare)
- Schnürer A., J. Å. (2009). *Mikrobiologisk handbok för biogasanläggningar*.
- Shiller, M. (den 18 05 2013). ProtonOnsite. (R. Rudberg, Intervjuare)
- Sohal M. S., V. A. (2010). *Modelling degradation in solid oxide electrolysis cells*. INL.
- Stams, A. (u.d.). *Metabolic interactions between anaerobic bacteria in Methanogenic environments*.
- Stiller, C. (den 16 04 2013). Linde. (R. Rudberg, Intervjuare)
- Taalesen, A. (den 07 05 2013). NEL-Hydrogen. (Robert, Intervjuare)
- Watson, G. (1980). *Methanation catalysts*.

