

KONVERTERING AV BIOGAS TILL METANOL ELLER DME PÅ GÅRDSNIVÅ

Rapport från ett f3-projekt

Författare:

Ann-Christine Johansson, ETC

Per Hanarp, Volvo

Projektledare: Per-Ove Persson, Hushållningssällskapet



Denna rapport citeras enligt följande:

Johansson, A-C. & Hanarp, P. (2013) *Konvertering av biogas till methanol eller DME på gårdsnivå*. Rapport nr 2013:17, f3 Svenskt kunskapscentrum för förnybara drivmedel.

SAMMANFATTNING

Biogas produceras genom att organiskt material bryts ner med hjälp av mikroorganismer utan tillgång till syre. Gasen består i huvudsak av metan och koldioxid samt små mängder vattenånga, kväve, svavelväte och ammoniak. I dagsläget används gasen till produktion av värme och el eller uppgraderas, t.ex. till fordonsgas. I Sverige fanns år 2012 26 st. gårdsbiogasanläggningar, främst baserade på gödsel, som producerade totalt 47 GWh biogas (Statens energimyndighet, 2013). För gårdsanläggningarna användes större delen av biogasen till värme- och elproduktion och endast 1 GWh uppgraderades. Anledningen till att inte en större andel uppgraderas i gårdsanläggningarna är lönsamheten. Det är kostsamt att komprimera och transportera gasen då produktionen ofta ligger långt från marknaden. Ett alternativ till de nuvarande användningsområdena kan vara att förädla gasen vidare till fordonbränsle som metanol eller dimetyleter (DME). Fördelarna med metanol och DME jämfört med biogas är främst att det är lättare att transportera samt att det finns möjlighet att använda som bränsle på gården. Inom det lantbrukardrivna projektet Biogas Skaraborg som drivs i samarbete med och via Hushållningssällskapet Skaraborg är det därför intressant att undersöka möjligheterna att omvandla biogas till främst DME men också metanol. Syftet med denna rapport är därför att genom en övergripande och kortare litteraturstudie besvara vilka tekniker som finns samt identifiera möjligheter och de viktigaste utmaningarna för att praktiskt gå vidare med denna förädling.

Ett antal olika processer för produktion av metanol och DME från biogas/naturgas har utvecklats, och finns beskrivna i rapporten, varav ett fåtal fokuserar på småskalig produktion. De småskaliga processerna är i dagsläget under utveckling, dock förutspås att några av dem kommer att finnas på marknaden inom en snar framtid. Detta innebär dock osäkerheter vad gäller fullständig produktionsteknik, effektivitet och ekonomi. Enligt en uppgift från Oberon fuels ligger utbytet på deras process från biogas till DME på ca 55%, vilket innebär att från en småskalig produktion av biogas på 6-15 GWh/år skulle det kunna produceras 3-8 GWh/år DME. Kostnaden eller energiförbrukningen för denna typ av process är dock inte känd. En annan tillverkare av småskaliga anläggningar är Gas Technology, vars process inte baserar sig på katalytisk syntes i jämförelse med övriga. De säger sig ha en billigare process men däremot är troligen utbytet lägre.

För att kunna producera och använda DME i liten skala på gården behövs, förutsatt att tekniken finns tillgänglig samt är kostnadseffektiv, även bland annat studier på hur bränslet fungerar i traktorer, tillverkning av nya traktorer med modifierad motor för DME, lösningar för att kunna distribuera DME lokalt på gården samt externt och lösningar för att ta vara på överskottsenergin i form av el eller värme etc.

SUMMARY

Biogas is produced when organic material is broken down by means of microorganisms without access to oxygen. The gas mainly consists of methane and carbon dioxide and small amounts of steam, nitrogen, hydrogen sulfide and ammonia. Currently, the gas is used for production of heat and electricity or is being upgraded to e.g. fuel gas. In 2012, 26 farm based biogas facilities existed in Sweden, mainly based on manure, producing in total 47 GWh biogas (Statens energimyndighet, 2013). In these facilities the main part of the biogas was used for heat and electricity and only 1 GWh was upgraded. The reason why not a larger amount was upgraded is due to the economy. It is costly to compress and transport the gas, especially when the biogas production site is far from the commerce. One alternative to the present field of application can be to process the gas further to transportation fuels as methanol and di methyl ether (DME). The main advantages with methanol and DME compared to biogas are that it is easier to transport and that it can possibly be used as a fuel at the farm. Therefore, within the project Biogas Skaraborg that is run together with and through Hushållningssällskapet Skaraborg, it is of interest to evaluate the possibilities to convert biogas to primarily DME, but possibly also methanol. The aim with this report is to make a short and general literature survey in order to present available technologies and identify their possibilities and most important challenges for further consideration of this biogas upgrading route.

A number of different processes for the production of methanol and DME from biogas/natural gas have been developed, which are covered in this report. Among these processes, only a few focus on small scale production. However, the small scale processes are under development and some of them are predicted to be commercialized in the near future. According to Oberon fuels the efficiency of their process from biogas to DME is about 55%, which means that a small scale production of biogas of 6-15 GWh would produce 3-8 GWh/year DME. However, the costs and energy consumption for this type of process are not known. Another producer of small scale plants is Gas Technology, which process, compared to the others, is not based on catalytic synthesis. They claim that their process is cheaper compared to the others but on the other side the efficiency is probably lower.

To be able to produce and use DME in small scale on the farm the following is needed, required that the technology is commercialized and cost efficient: studies on how the fuel works in tractors; production of new tractors with modified engine; solutions to be able to distribute DME locally on the farm and externally; and solutions to take care of excess energy in shape of electricity and heat etc.

INNEHÅLL

1	INTRODUKTION	6
2	DRIVMEDEL.....	7
2.1	FRAMSTÄLLNING AV METANOL OCH DME	9
2.2	ÖVRIG PRODUKTION	13
2.3	ENERGIEFFEKTIVITET OCH TILLVERKNINGSKOSTNAD	14
3	RESULTAT OCH DISKUSSION	16
4	SLUTSATSER.....	18
	LITTERATURFÖRTECKNING	19

1 INTRODUKTION

Biogas produceras genom att organiskt material, t.ex. avloppsslam, gödsel, källsorterat matavfall och avfall från slakteri och livsmedelsindustrin, bryts ner med hjälp av mikroorganismer utan tillgång till syre. Biogasen består i huvudsak av metan och koldioxid samt små mängder vattenånga, kväve, svavelväte och ammoniak. Gasen används idag till produktion av värme och el eller uppgraderas, t.ex. till fordonsgas. I Sverige fanns år 2012 242 st. biogasanläggningar som producerade totalt 1,6 TWh energi varav 26 st. var gårdsbiogasanläggningar, främst baserade på gödsel, som producerade totalt 47 GWh biogas samt 21 st. samrötningsanläggningar som producerade totalt 507 GWh (Statens energimyndighet, 2013). Av den totala biogasproduktionen i Sverige uppgraderades större delen (53%) av biogasen och användes främst till drivmedel i gasfordon. För gårdsanläggningarna användes större delen av biogasen istället till värme- och elproduktion och endast 1 GWh uppgraderades. Anledningen till att inte en större andel uppgraderas i gårdsanläggningarna är lönsamheten. Det är kostsamt att komprimera och transportera gasen då produktionen ofta ligger långt från marknaden.

Ett alternativ till de nuvarande användningsområdena skulle kunna vara att förädla gasen vidare till fordonbränsle som metanol eller DME. Fördelarna med metanol och DME jämfört med biogas är framför allt att det är lättare att transportera samt att det finns möjlighet att använda som bränsle på gården. Inom det lantbrukardrivna projektet Biogas Skaraborg som drivs i samarbete med och via Hushållningssällskapet Skaraborg är det därför intressant att undersöka möjligheterna att omvandla biogas till främst DME men också metanol.

Syftet med denna rapport är därför att genom en övergripande och kortare litteraturstudie utreda vilka tekniker som finns för att konvertera biogas till metanol och/eller DME samt belysa dess verkningsgrad och i viss grad processekonomi. Syftet är även att identifiera möjligheter och de viktigaste utmaningarna som praktiskt behöver lösas för att gå vidare med denna förädling.

2 DRIVMEDEL

Både metanol och DME kan produceras från biogas och användas som drivmedel. Nedan finns en kort beskrivning av de respektive bränslena.

Metanol (CH_3OH) är en lätt genomskinlig flyktig vätska med distinkt lukt. Metanol är en bulk-kemikalie och kan t.ex. användas som råmaterial för produktion av andra kemikalier, t.ex. formaldehyd och DME etc. Metanol kan även användas som drivmedel i konventionella förbränningsmotorer och i bränsleceller. Metanol har ett högt oktantal och är därmed ett potentiellt alternativ till främst fossil bensin. Se Tabell 1 för karakteristiska egenskaper av metanol, DME och några kolväten. Metanolen kan både blandas in i vanlig bensin eller användas som ren metanol. Den har ett högt förångningsvärde vilket gör att bränslet fungerar dåligt vid låga temperaturer, vilket kan ge kallstartproblem, något som är mest framträdande om ren metanol används som bränsle. Vad gäller CO, NO_x och kolväteemissionerna är de generellt lägre från en metanolmotor jämfört med från bensinmotorer däremot är formaldehydemissionerna högre vid kall motor. Metanol innehåller låga halter av svavel och metaller och energiinnehållet är knappt hälften av energivärdet i bensin. Det höga oktantalet innebär dock att man kan öka kompressionen i motorn och därmed öka energi-effektiviteten och därmed delvis kompensera för det lägre energiinnehållet. Om metanolen används direkt i förbränningsmotorer krävs dock mindre modifieringar i bränsleinsprutningssystemet, då vissa materialkomponenter kan behöva bytas ut på grund av korrosionsrisk. Metanol är human-toxiskt och livshotande vid förtäring.

Tabell 1. Fysikaliska och kemiska egenskaper för methanol, DME samt några kolväten.

	DME	Metanol	Metan	LPG	Bensin	Diesel
Molmassa [g/mol]	46,07	32,04	16,04	44,1	114	198,4
Ångtryck [bar] (20°C)	5,1	-	-	7,3	-	-
Självantändnings- temperatur ^a [°C]	350	464	595	>360	257	~315
Vätskedensitet [g/cm ³] (20°C)	0,67 ^b	0,79	-	0,54 ^a	0,71 - 0,77 ^a	0,80 - 0,86 ^a
Kokpunkt [°C]	-24,9	64,6	-161,5	-30 ^a	0-210 ^a	125-400 ^a
Cetantal	55-60	5	-	-	-	40-55
Oktantal	-	110	122	90-96	90-100	-
Energiinnehåll ^a [MJ/kg, LHV*]	28,43	19,93	50	46,3	42,7	43,1
Kol ^c [vikts-%]	52,2	37,5	74	82	85,5	87
Svavel ^c [ppm]	0	0	7-25	10-50	200	250

a – Från referens Shukla et al.

b – Från referens Fleisch et al., 2012

c – Från referens Wang och Huang, 1999

*LHV – Lower Heating Value = Effektivt värmevärde

Dimetyleter (DME, CH_3OCH_3) är ett av de mest lovande syntetiska (dvs. icke petroleumbaserade) bränslena eftersom det har goda förbränningsegenskaper samt låga emissioner av SO_x , NO_x , CO_2 samt partiklar (Ogawa, 2003). DME som drivmedel har även visat miljöfördelar i studier som tar hänsyn till hela kedjan från produktion till användning, ”Well to Wheel”-analyser (WTW) (EUCAR, 2007). Jämfört med syntetisk diesel har produktion av DME en hög energieffektivitet och specifik omvandling (för Fischer Tropsch diesel produceras också andra fraktioner, främst nafta). DME producerat från naturgas har jämförbara CO_2 -ekvivalent utsläpp som konventionell diesel WTW, och ger mycket låga CO_2 -ekvivalent utsläpp om det är producerad från biomassa (speciellt från svartlut).

Vid rumstemperatur är DME en färglös ofarlig gas som enkelt kan förvätskas (genom en tryckhöjning över 5,1 bar) och är därför enkel att lagra och transportera. Den största tillväxtpotentialen för DME är i dagsläget som substitut för diesel samt LPG (Liquefied Petroleum Gas = gasol). DME är ett lämpligt bränsle eftersom det har en låg självantändningstemperatur och nästintill omedelbar förångning när den injiceras till cylindern vilket ger ett högt cetantal som förbättrar motorns prestanda. Bränsleeffektiviteten är jämförbar med diesel. DME har även ett högt syreinhåll och frånvaron av kol-kol bindningar i molekylstrukturen vilket leder till förbättrad förbränningskinetik, rökfri förbränning och därmed lägre emissioner (Verbeek et al 1996, Arcoumanis 2000). Både emissionerna i form av partiklar och NO_x är låga (Ogawa, 2003) och eftersom DME bryts ner i troposfären på en jämförelsevis kort tid orsakar det inte nedbrytning av ozonlagret.

DME kan användas i konventionella dieselmotorer med kompressionständning men kräver anpassning på främst tre områden; tanksystemet, bränslesystemet och avgas efterbehandlingen. Tanksystemet består av en eller flera trycktankar (5 bar) inklusive diverse anslutningar och ventiler för avstängning, övertryck och påfyllning. Tanksystemet är tyngre och kräver nästan dubbelt så stor plats på fordonet som en vanlig dieseltank innehållande samma energimängd. I Tabell 2 nedan visas installationsvolym och vikt för ett antal bränslen. En dieseltank på 500 l och totalvikt inklusive bränsle på 420 kg är referens och hänsyn har tagits till olika förbränningsteknikers energieffektivitet.

Tabell 2. Sammanställning över installationsvolym och vikt för ett antal olika bränslen.

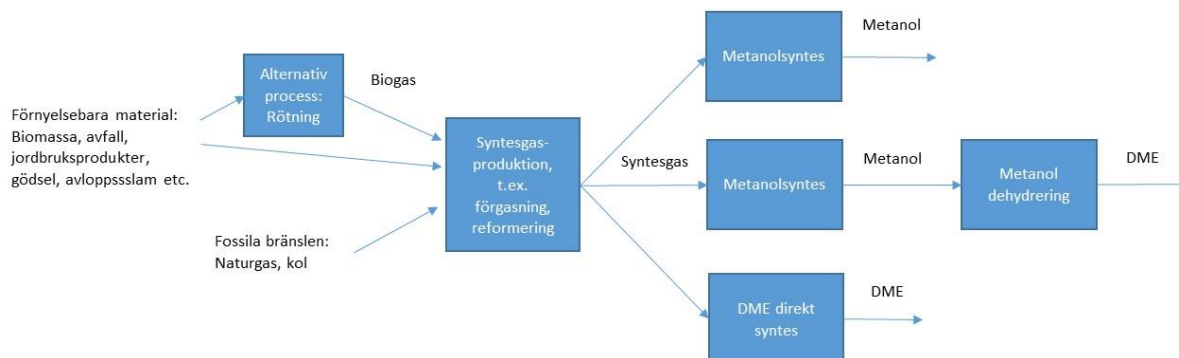
Bränsle	Energiomvandling	Installationsvolym (liter)	Totalvikt (kg)
Diesel (referens)	Dieselmotor	500	420
DME	Dieselmotor	830	550
Bensin	Ottomotor	840	700
Etanol	Ottomotor	1930	910
CNG	Dieselmotor	2450	480

Även bränslesystemet är trycksatt vilket ökar kraven på tätningar och toleranser. Det krävs också andra bränslepumpar, lågtrycks- och högtryckspump, samt andra injektorer än i ett vanligt dieselsystem. Insprutningstrycket är betydligt lägre jämfört med diesel men DMEs låga viskositet och begränsade smörjegenskaper medför att det ställs höga krav på pumparna.

Som även nämns ovan har DME ur förbrännings- och avgasreningssynpunkt mycket goda egenskaper vilket medför att efterbehandlingssystemet kan göras enklare och billigare än för en konventionell dieselmotor. DME är också nedbrytbart och giftfritt.

2.1 FRAMSTÄLLNING AV METANOL OCH DME

Metanol och DME kan produceras både från förnyelsebara material så som biomassa, avfall, jordbruksprodukter, avloppsslam och gödsel etc. och från fossila bränslen så som naturgas och kol. Råvaran omvandlas via syntesgas, främst innehållande koldioxid och väte, till metanol alternativt till DME, antingen via metanol eller direkt till DME, se Figur 1.



Figur 1. Produktionsvägar för methanol och DME.

Den fasta och vätskeformiga råvaran omvandlas till syntesgas främst genom att använda olika förgasningstekniker som använder sig av syrgas alternativt ånga. Sedan behöver gasen en omfattande rening med avseende på olika föroreningar så som främst aska, svavel, kvicksilver och arsenik för kol och tjära för biomassa.

Naturgas och biogas kan också användas som råmaterial till syntesgas. I Tabell 3 ses de respektive gasernas fysikaliska och kemiska egenskaper. I jämförelse till naturgas har biogasen främst lägre värmevärde på grund av lägre koncentration av metan och andra längre kolväten samt högre koncentration av koldioxid. Biogas innehåller även något högre koncentrationer av spårämnen som svavelväte, ammoniak samt klor.

Tabell 3. Kemisk och fysikaliska data på biogas respektive naturgas (SGC, 2012).

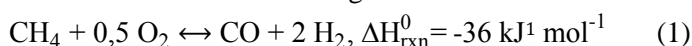
	Biogas	Naturgas
Effektivt värmevärde [MJ/Nm ³]	23	40
Effektivt värmevärde [MJ/kg]	20,2	48
Densitet [kg/Nm ³]	1,2	0,83
Metan [vol-%]	~65 (60-70)*	~89
Längre kolväten [vol-%]	0	~10
Koldioxid [vol-%]	~35 (30-40)*	0,9
Kväve [vol-%]	0,2	0,3
Svavelväte [ppm]	<500 (0-4000)*	~3 (1-8)*
Ammoniak [ppm]	100	0
Totalt klor som Cl ⁻ [mg/Nm ³]	0-5	0

* Typisk variation inom parentes

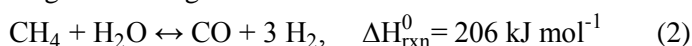
2.1.1 Reformering

Naturgas och biogas kan producera syntesgas genom olika reformeringsprocesser. Reformeringen innefattar omvandling av metan (CH₄) till kolmonoxid (CO) och vätgas (H₂) vilket kan ske med syrgas (O₂), ånga (H₂O) och/eller koldioxid (CO₂), enligt reaktionerna 1-3 nedan. Efter respektive reaktionsformel står även entalpin för respektive reaktion vid 25°C och 1 bar, ΔH⁰. Entalpin är ett mått på den totala energin i ett termodynamiskt system. Om skillnaden i entalpin för reaktionen är negativ är reaktionen exoterm, värme bildas, och om den är positiv är reaktionen endoterm, dvs. värme behöver tillföras. Som ses nedan är oxidationsreformeringen exoterm och ång- och CO₂-reformeringen endoterm. Före reformeringen krävs dock att gasen renas främst med avseende på svavel för att förhindra förgiftning av katalysatorerna, vilket kan göras med ZnO filter.

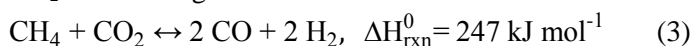
- Partiell oxidationsreformering:



- Ångreformering:



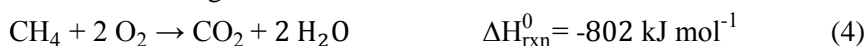
- CO₂ reformering:



De kommersiella reformeringsteknikerna för syntesgas produktion inkluderar partiell oxidation, ångreformering, autotermal reformering (ATR), vilken använder sig av både ånga och syrgas samt en kombination av ångreformering och ATR. Det finns befintliga tekniker för detta utvecklade av bland annat Haldor Topsoe, Linde/Lurgi, Yoyo Engineering, Udhe och Foster Wheeler. Efter bildningen av syntesgas är det viktigt att den renas från föroreningar t.ex. NH₃, HCl, HCN, CS₂ och COS samt att den behandlas så att önskat H₂/CO förhållande uppnås för efterföljande syntes.

Det finns även förslag på nya lovande reformeringsprocesser för att direkt kunna producera en gas med lämpligt H₂/CO förhållande till den efterföljande metanolsyntesen (dvs. utan kostsamma separationsprocesser och justeringar). Ett exempel finns beskrivet i Olah et al. (2013) s.k. oxidativ bi-reformering där en del metan förbränns fullständigt med syre från luft till CO₂ och vatten, reaktion 4, följt av bi-reformeringssteget där tre delar metan blandas med det bildade CO₂ och vattnet, reaktion 5, som reagerar och bildas en gas med förhållandet 2:1 H₂/CO (vilket är optimalt för efterföljande metanolsyntes). Detta tillsammans med konventionell metanolsyntes skulle enligt Olah resultera i en process med högt utbyte och selektivitet utan andra oxidationsprodukter.

- Metanförbränning:



- Bi-reformering:



¹ 1 kWh = 3600 kJ

2.1.2 Metanolsyntes

Produktionen av metanol sker genom en katalytisk reaktion mellan kolmonoxid, koldioxid och väte, se reaktionsformler 6-7. Metanolsyntesreaktionerna är starkt exoterma (värme bildas, ΔH^0 är negativ) och gynnas av relativt höga tryck och låga temperaturer. Typiska temperaturer är ca 200-280°C och tryck på 50-100 bar. Reaktorerna baseras antingen på fastbädds- eller slurryteknik och katalysatorerna är vanligtvis kopparbaserade. För att erhålla en hög konverteringsgrad i denna syntes bör kvoten, modul M, $(H_2-CO_2)/(CO+CO_2)$ vara ca 2. Metanolutbytet ligger vanligtvis på ca 99,5%. Metanolsyntes är en mogen teknik med många olika leverantörer, t.ex. Haldor Topsoe, Toyo, Lurgi, Davy Process Technology/Johnson Matthey, M.W. Kellogg, Mitsubishi och Casale.

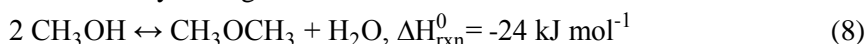
- Metanolsyntes:



2.1.3 Indirekt syntes

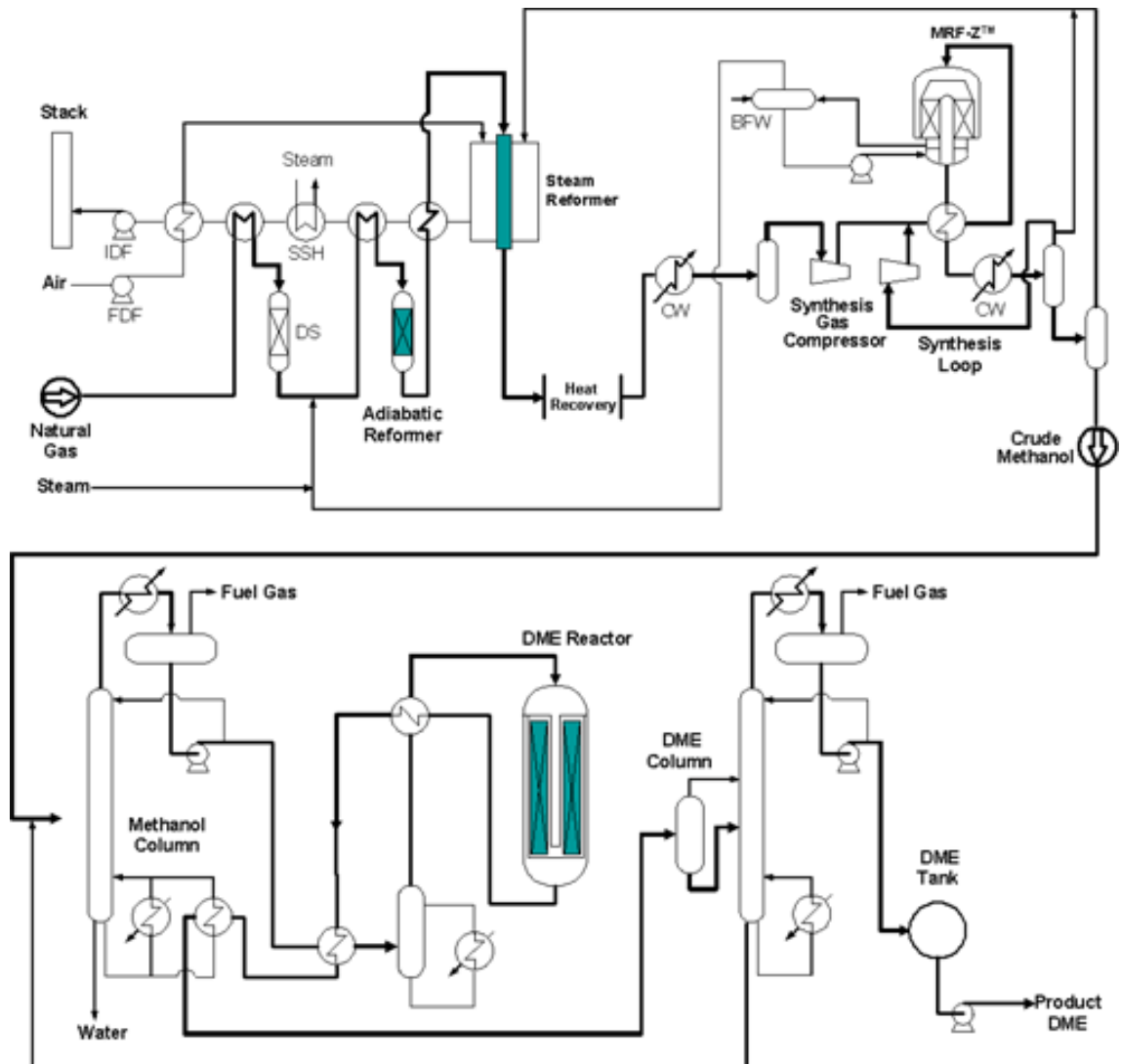
Vid produktion av DME via metanol sker efter metanolsyntesen en dehydrering av metanolen, se reaktionsformel 8.

- Metanol dehydrering:



Denna reaktion är också exoterm och utförs vanligtvis vid 1,0 - 2,0 MPa med gamma-aluminium eller zeolitbaserade katalysatorer med ingångstemperaturer på ca 220-250°C och utgångstemperaturer på ca 300-350°C. Denna tvåstegsteknik har också många leverantörer. Aktiva företag som erbjuder sådana processer är exempelvis Haldor Topsoe, Linde/Lurgi, Toyo Engineering, Uhde, MGC (Mitsubishi Gas Chemical industry) and China Energy (Jiutai Group). Exempel på anläggningar och storlekar som använder sig av denna teknik är bl.a. Toyo Engineerings två naturgasbaserade DME anläggningar i Kina, en med produktionskapacitet på 10 000 ton/år DME och den andra på 110 000 ton/år för Lutiahua Group Inc (Mii and Uchida, 2005). Toyo har även byggt två kolbaserade DME-anläggningar i Kina med en produktionskapacitet på 210 000 ton/år från Shenhua Ningxia Coal Group Co. Ltd. och en på 140 000 ton/år från Shanxi Lanhua Clean Energy Co., Ltd. Haldor Topsoe har bidragit med sin teknik för att bygga två anläggningar i Kina. I Machangping Fuququan, Guizhou Province, finns en 180 000 ton/dag DME anläggning baserad på kol och i Yunnan Province finns en 167 000 ton/år DME anläggning (Haldor Topsoe, 2013). I Figur 2 ses ett processschema för Toyos naturgasbaserade tvåstegsprocess för DME produktion.

Det finns även några företag som fokuserat på småskalig produktion av metanol och DME. T.ex. Oberon fuels som fokuserar på småskaliga DME och metanolanläggningar (ca 11-38 m³ DME/dag) från biogas eller naturgas (Oberon fuels, 2013). Här är tanken att gasen renas med avseende på främst H₂S följt av reformering med ånga och syre följt av en konvertering till metanol eller DME. Både reformeringen och konverteringen sker i packade bäddreaktorer. Enligt uppgift ska den första anläggningen för konvertering av metanol till DME byggas i Kalifornien 2013 (Fleisch, 2012b). Andra företag som satsar på småskalig produktion av metanol och eller DME är R3 Sciences. De utvecklar en katalytisk process för att omvandla naturgas till syntesgas och vidare till andra metanolbaserade produkter. Tekniken baseras på en homogen vätskekatalysator.



Figur 2. Processchema över Toyo Engineerings tvåstegsprocess för DME-produktion (Källa: <http://www.toyo-eng.co.jp/en/advantage/technology/energy/dme/>).

2.1.4 Direktsyntes

I den direkta syntesen sker bildningen av DME direkt enligt reaktionsformlerna 9. Fördelarna med denna process jämfört med den indirekta syntesen är dels att konverteringen av syntesgas till DME ökar per passering (Fleisch et al., 2012a) samt att den är mer ekonomiskt fördelaktig (Dybkjaer och Hansen, 1997). Denna process kräver dubbla katalysatorsystem som agerar som metanolsyntes-katalys och metanoldehydreringskatalysator i en enhet. Katalysatorer kan vara Cu/ZnO/ γ -Al₂O₃. Reaktorerna baseras främst på fastbädds- eller slurryteknik. I denna process är det fördelaktigt med en H₂/CO kvot på ca 1.0. Typiska temperaturer är ca 220-250°C (ingång) och 300-350 (utgång) och tryck på ca 10-20 bar. Metanolutbytet är ca 75-80%, okonverterad metanol recirkuleras eller behandlas som en bi-produkt. Selektiviteten är hög, ca 99.9%.

- DME direktsyntes:



Efter syntesen renas råprodukten från metanol och vatten.

Exempel på leverantörer för processer som baseras på denna teknik omnämns nedan. Dessa är ämnade för storskalig produktion av metanol och DME vilket enligt Fleisch et al. (2012) betyder anläggningkapaciteter i storleksordningen 1000–4000 ton TS biomassa/dag vilket motsvarar ca 320–1300 ton/dag DME.

Haldor Topsoe har utvecklat en direktsyntesteknik som baseras på två kopplade reaktorer som har två olika katalysatorer för optimering av metanol och DME syntes. Reaktorerna baseras på adiabatiska katalytiska fastbäddsreaktorer. Enligt Dybkjaer och Hansen (1997) är den termiska effektiviteten² på 29,3 GJ/ton metanolekvivalenter då kombinerad reformering används och 31,0 GJ/ton metanolekvivalenter med ATR reformering. Den termiska effektiviteten uppskattas för en anläggning på 1800–4300 ton/dag vara 64–68% beroende på anläggningsförhållandena, se även Tabell 3.

JFE Holdings Inc. har utvecklat en slurrybaserad teknik för direkt syntes av DME som demonstrerats i en skala på 100 ton/dag DME. Från naturgas reformeras gasen med ATR teknik följt av DME syntes som sker vid 5 MPa vid en temperatur på ca 240–280°C och H₂/CO ca 1.0 (Ohno Y. et al, 2006). Totalt utbyte på 96%, selektivitet 93% och renhet på DME på 99.6%.

Korea Gas Corporation (KOGAS) har utvecklat en direkt DME syntes process baserad på fastbäddteknik (Lee et al, 2009). För naturgasapplikationer använder de sig av en förreformerare vilket består av en adiabatisk katalytisk fastbäddsreaktor (som krackar högre kolväten till metan samt biprodukter) som är integrerad med en adiabatisk autoterm reformerare, s.k. tri-reformer, för att producera syntesgas med en specifik kolmonoxid och vätekvot. DME syntesreaktorn innehåller multipla vertikala rör, fyllda med katalysator, som är omgivna av en mantling som innehåller kokande vatten för att ta bort reaktionsvärmen. De har demonstrerat tekniken med en anläggning på 10 ton/dag. De uppskattar att den termiska effektiviteten på DME processen är ca 59% (LHV) på en anläggning som producerar 3000 ton/dag, se även Tabell 3.

Air products har utvecklat en slurrybaserad process för metanol och/eller DME produktion. Processen är en vätskeformig metanolsyntesprocess, LPMEOHTM och samma basteknik används för direkt syntesprocessen, LPDMETM (Peng X.D. et al, 1997)

Unitel Technologies har utvecklat en fluidiserande bäddreaktor för direktsyntes av DME som ämnas användas på syntesgas från en kolförgasare i Australien. De planerar att bygga en anläggning med en produktion av DME på 1 ton/dag följt av en kommersiell anläggning på 150 ton/dag (Unitel Technologies, 2013)

2.2 ÖVRIG PRODUKTION

Gas Technologies LLC har utvecklat en icke katalytisk teknik, s.k. GasTechno, baserat på direkt-oxidation av metan till metanol (samt även etanol och formaldehyd). Produktionskapaciteten på dessa anläggningar varierar från ca 55–30 000 Nm³/h naturgas.

² Termisk effektivitet indikerar hur väl energikonverteringen har åstadkommit. Energi konverteringseffektiviteten är kvoten mellan den användbara produkternas energi och reaktanternas energi uttryckt i energitermer. För termisk effektivitet kan indata vara energi som krävs för att upprätthålla processen samt energin i bränslen som konsumeras och utdata vara energi i produkterna.

Gas Techno påstår att processen är enkel och att kostnaden är låg jämfört med andra jämförbara processer då processen inte innefattar katalysator eller syntesgasproduktion. Tekniken är demonstrerad med en anläggning med en produktion på ca 1300 Nm³/dag naturgas.

2.3 ENERGIEFFEKTIVITET OCH TILLVERKNINGSKOSTNAD

Energieffektiviteten har rapporterats i litteraturen från några av de ovanstående leverantörerna. I Tabell 4 ses några rapporterade data på processernas energieffektivitet för storskaliga DME-anläggningar med direktsyntes av Haldor Topsoe och KOGAS. Som ses i KOGAS-fallet är effektiviteten över processen ca 70,1%. Detta innebär att 70,1% av energin i naturgasen övergår till DME beräknat utifrån det effektiva värmevärdet (LHV, Lower Heating Value) på de respektive gaserna. För att tillgodose processen med den energi som krävs i processen i form av värme, ånga och el används naturgas. Om denna förbrukning räknas in i effektivitetstalet blir således den så kallade totala termiska effektiviteten lägre, i detta fall 59,3%.

Tabell 4. Energieffektivitet för direktsyntesprocesser från Haldor Topsoe och KOGAS.

Teknik	KOGAS ^a	Haldor Topsoe ^b
Storlek [ton/dag]	3 000	1 800 - 4 313
Naturgasförbrukning ^c [GJ/ ton metanolekvivalent]	33,6	29,1 - 30,6
Effektivitet (LHV, exkl. elförbrukning)	70,1	-
Total termisk effektivitet [%] (inkl. elförbrukning)	59,3	64,2 - 68,4
a – Lee S.H. et al., 2009		
b – Dybkjaer och Hansen, 1997		
c – Metanol LHV = 19,93 MJ/kg		

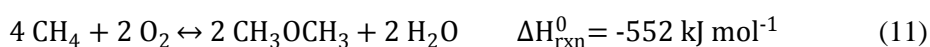
Gällande energieffektivitet för småskaliga anläggningar rapporterar Oberon fuels (2013) att ca 1060 Nm³/h biogas krävs för att producera ca 17 m³/dag (vätskeformig) DME. Detta motsvarar en effektivitet på ca 55,5%.

Angående hur mycket energi som krävs för att underhålla processen varierar det beroende på vilken väg som väljs för att producera DME. I de konventionella reformeringsprocesserna åtgår vanligtvis energi (reaktionerna är endoterma). I ett räkneexempel där ång- och CO₂ reformering används följt av metanolsyntes och dehydrering, reaktionerna 2,3,7 och 8, blir totalformeln enligt reaktion 10.



Denna totalreaktion är endoterm och totalt behöver 251 kJ tillföras för att producera 2 mol DME.

Om istället Olahs oxidativa bi-reformering används följt av metanolsyntes och dehydrering, blir totalformeln exoterm. Se reaktion 11, dvs. en hopslagning av reaktionerna 4, 5, 6 och 8.



Totalformeln enligt reaktion 11 är exoterm och 552 kJ bildas när 2 mol DME produceras.

I Fleisch et al 2012 rapporteras en kostnadsuppskattning på metanol och DME från storskaliga anläggningar i mellanöstern, baserade på naturgas, och transporterade till Kina på ca 368 dollar/MT för DME och 245 dollar/MT för metanol. Dessa siffror baseras på ett naturgaspris på 1,5 dollar/MMBtu (LHV), metanolproduktion på 5000 MT/dag, DME produktion på 3520 MT/dag, termisk effektivitet för metanol på 68% LHV och för DME 71% LHV samt 12% DCF ROR³ på kapitalinvestering.

Kostnad för småskaliga anläggningar har inte kunnat tas fram i denna studie pga. begränsad tillgång till relevant data.

³ DCF ROR – Discounted Cash Flow Rate Of Return

3 RESULTAT OCH DISKUSSION

I denna rapport har de olika teknikerna för att producera metanol och DME från främst gas presenterats. DME kan produceras både via metanol (indirekt syntes) eller direkt till DME (direkt syntes). Ett antal olika tekniker har utvecklats av främst Haldor Topsoe, JFE Holdings Inc, KOGAS, Air products etc. Dessa är främst utvecklade för storskalig produktion. Tekniker för småskalig produktion har även föreslagits av framför allt Oberon fuels, Gas Technology och R3 Sciences. De småskaliga produktionsprocesserna är dock under utveckling och inte kommersiella i dagsläget även om några av dem förutspås finnas på marknaden inom en snar framtid (Fleisch, 2012b). Detta innebär dock osäkerheter vad gäller fullständig produktionsteknik, effektivitet och ekonomi. Utifrån de data som kan erhållas från Oberon fuels hemsida skulle utbytet från biogas (60% CH₄, 40% CO₂) till DME för en anläggning vara i storleksordningen 55,5% dock är det okänt hur stor del den förbrukade processenergin är samt vad produktionskostnaden för en sådan anläggning är. En annan tillverkare av småskaliga anläggningar är Gas Technology, vars process inte baserar sig på katalytisk syntes i jämförelse med övriga. De säger sig ha en billigare process men däremot är troligen utbytet lägre.

Utifrån Oberon fuels verkningsgradsiffror kan en småskalig anläggning på 6-15 GWh/år biogas producera i storleksordningen 1,7–4,3 m³ (vätskeformig) DME/dag (alt. 1150–2890 kg/dag). Energinnehållet i den producerade DME motsvarar därför ca 3-8 GWh/år. Kostnaden eller energiförbrukningen för denna typ av process är dock inte känd. Vissa reaktionerna i dessa processer är starkt exoterma, det vill säga värme bildas, varför för att kunna maximera totalverkningsgraden krävs möjligheten att avsätta värmeproduktionen som exempelvis fjärrvärme.

Vad gäller potentialen för biogas i Sverige har en studie utförts av Dahlgren S. et al. (2013) där den realiserbara biogaspotentialen via rötning beräknas variera från ca 1,2 till 9,6 TWh beroende på om styrmedel finns, om energiskatt läggs på biogasen samt hur prisutvecklingen utvecklas för fossila energislag. Större delen av denna potential (ca 77%, (Bioportalen, 2013)) kommer från jordbruket i form av gödsel, energigrödor, halm och västodlingsrester. Detta innebär att det kan finnas en relativt stor potential för att kunna vidareförädla biogas till exempelvis DME.

Vad gäller småskaliga anläggningar fanns det år 2012 26 st gårdsbiogasanläggningar vilka producerade totalt 47 GWh (Statens energimyndighet, 2013), vilket motsvarar i genomsnitt 1,8 GWh/anläggning. (Som jämförelse kan det uppskattas att en gård med 300 mjölkkor har en årlig biogasproduktion på 2–3 GWh eller 40–60 Nm³/h (Blom et al, 2012).) Enligt Oberon uppskattas småskaliga anläggningar ligga runt 6–15 GWh/år vilket således är ca 3–8 gånger större än den genomsnittliga småskaliga anläggningen i Sverige i dagsläget. Däremot skulle denna typ av uppgraderingsanläggning passa bättre för så kallade samröttningsanläggningar med högre kapacitet jämfört med gårdsanläggningarna. Storleken på anläggningen är sannolikt en avgörande faktor för att anläggningen ska bli kostnadseffektiv.

Förutsatt att tekniken för att kunna producera DME eller metanol finns tillgänglig samt är kostnadseffektiv krävs även att följande punkter beaktas innan man kan gå vidare med denna förädling:

- I dagsläget finns inte DME fordon tillgängliga på marknaden. Det har däremot utförts lyckade fältförsök med DME som bränsle i lastbilar i det så kallade BioDME projektet (BioDME, 2013), vilket omfattar hela kedjan från källa till hjul (Well to Wheel) dvs. produktion, distribution samt användning som drivmedel. Dock har inte DME använts som drivmedel i

traktorer i dagsläget vilket således behöver studeras. Om sådana försök visar sig lyckosamma krävs sedan att nya traktorer med modifierad motor (främst med avseende på tanksystem och insprutningsteknik) produceras. Förutom tillverkning av nya traktorer krävs kunskap om service och reparationer om sådana fordon.

- För att kunna använda bränslet på gården behövs även lösningar för att kunna distribuera DME på gården samt för att ta vara på överskottsenergin i form av el eller värme.
- Om produktionen är högre än behovet på gården behövs även möjlighet att kunna transportera, distribuera och sälja överskottet. I och med att DME är ett så pass nytt bränsle är även infrastrukturen i dagsläget för DME begränsad. Tekniken finns dock och det finns fyra tankstationer för DME i Sverige (Piteå, Stockholm, Göteborg och Jönköping) som tillkommit i och med BioDME-projektet. Med tanke på likheterna mellan DME och gasol kan troligen liknande system som används för gasol användas för DME.
- För att kunna producera och använda DME är det därför fördelaktigt att skapa samarbete mellan olika kategorier av människor, t.ex. entreprenörer, drivmedelstillverkare, fordonstillverkare, distributörer och slutanvändare etc.

4 SLUTSATSER

Ett antal olika processer för produktion av metanol och DME från biogas/naturgas har utvecklats varav ett fåtal fokuserar på småskalig produktion. De småskaliga processerna är i dagsläget under utveckling, dock förutspås att några av dem kommer att finnas på marknaden inom en snar framtid (Fleisch, 2012b). Enligt en uppgift från Oberon fuels ligger energiverkningsgraden på deras process från biogas till DME på ca 55%, vilket innebär att från en småskalig produktion av biogas på 6–15 GWh/år skulle det kunna produceras 3–8 GWh/år DME. Kostnaden eller energiförbrukningen för denna typ av process är dock inte känd.

För att kunna producera och använda DME i liten skala på gården behövs, förutsatt att tekniken finns tillgänglig och kostnadseffektiv, även bland annat studier på hur bränslet fungerar i traktorer, tillverkning av nya traktorer med modifierad motor för DME, lösningar för att kunna distribuera DME lokalt på gården samt externt och lösningar för att ta vara på överskottsenergin i form av el eller värme etc.

LITTERATURFÖRTECKNING

- Arcoumanis C., (2000), The Second European Auto-Oil programme (AOLII), European Commission vol. 2, Alternative Fuels for Transportation
- BioDME (2013), www.biodme.eu, tillgänglig 2013-10-15
- Biogasportalen (2013), Biogaspotential från rötning
<http://www.biogasportalen.se/BiogasISverigeOchVarlden/Biogaspotential/franrotning>, tillgänglig 2013-11-18
- Blom H., Mccann M., Westman J. (2012), Småskalig uppgradering och förädling av biogas, En rapport åt Agroväst och Energigården
- Boerrighter H., Economy of Biomass-To-Liquids (BTL) plants, report ECN-C-06-019, Petten, The Netherlands: ECN, <http://ecn.nl/publications/2006>, tillgänglig 2013-10-10
- Dybkjaer I., Hansen B.J., (1997) Large-scale production of alternative synthetic fuels from natural gas, natural gas conversion IV. In: Studies in surface science and catalysis, vol. 107
- EUCAR, CONCAWE, JRC, Well-to-wheels analysis of future automotive fuels and powertrains in the European context, http://ies.jrc.ec.europa.eu/uploads/media/WTW_Report_010307.pdf, tillgänglig 2013-11-18, 2007
- Fleisch T.H., Basu, A., Sills R.A. (2012a), Introduction and advancement of a new clean global fuel: The status of DME developments in China and beyond, Journal of Natural Gas Science and Engineering 9 (2012) 94-107.
- Fleisch T.H. (2012b), Small scale gas monetization via miniGTL options, World Bank Global Gas Flaring Reduction Partnership 2012, <http://www.epa.gov/gasstar/documents/workshops/2012-annual-conf/fleisch.pdf>, tillgänglig 2013-11-18
- Haldor Topsoe, www.topsoe.com, tillgänglig 2013-10-10
- Larson ED, Williams RH, Jin H., (2006) Fuels and electricity from biomass with CO₂ capture and storage. In: Proceedings of the 8th international conference on greenhouse gas control technologies, Trondheim, Norway, <http://www.princeton.edu/pei/energy/publications/>; June 2006
- Lee S.H., Cho W., Song T., Ra Y-J, (2009) Korea Gas Corporation, Scale up study of DME direct synthesis technology, 24th World Gas Conference, Argentina.
- Oberon fuels, www.oberonfuels.com, tillgänglig 2013-10-15
- Ogava T. et al, (2003) Direct Dimethyl Ether Synthesis, Journal of Natural Gas Chemistry, 12 p.219-227
- Olah G.A., Prakash S., Goepfert A., Czaun M., Mathew T., (2013) Self-Sufficient and exclusive oxygenation of methane and its source materials with oxygen to methanol via metgas using oxidative bi-reforming, Journal of the American Chemical Society 135 (27) p. 10030-10031

Peng X.D., Toseland B.A., Wang A.W., Parris G.E., (1997) Progress in Development of LPDME Process: Kinetics and Catalysts, Coal Liquefaction & Solid Fuel Contractors Review Conference

SGC, Basdata om biogas, Svenskt Gastekniskt Center AB (2012)

Shukla M. K., Bhaskar T., Jain A.K., Singal S.K., Garg M.O., Bio-ethers as transportation on fuel: a review, Indian Institute of Petroleum Dehradun, <http://www.ascension-publishing.com/BIZ/DMEoverview.pdf>, tillgänglig 20131010

Statens energimyndighet, Energigas Sverige (2013), Produktion och användning av biogas år 2012, <http://energimyndigheten.se/Global/Produktion%20och%20anv%c3%a4ndning%20av%20biogas%202012.pdf>, tillgänglig 2013-09-24

Unitel technologies, www.uniteltech.com, tillgänglig 2013-10-10

Verbeek RP, Van Doorn A, van Walwijk M, (1996) Global assessment of di-methyl ether as an automotive fuel. second ed., 96.OR.VM.029.1/RV, TNO Road-Vehicles Research Institute

Mii T., Uchida M., (2005) Fuel DME Plant in East Asia, Proceedings of 15th Saudi-Japan Joint Symposium Dhahran, Saudi Arabia, November 27-28

M.Q. Wang, H.S. Huang, (1999), A full fuel cycle-analysis of energy and emission impacts of transportation fuels produced from natural gas, ANL/ESD-40

Finansiärer i projektet Biogas Skaraborg:



Europeiska jordbruksfonden för
landsbygdsutveckling: Europa
investerar i landsbygdsområden



LÄNSSTYRELSEN
VÄSTRA GÖTALANDS LÄN

Sparbanken
Skaraborg



Nötkreatursstiftelsen
SKARABORG



skaraborgs
kommunalförbund



Sparbanksstiftelsen
Skaraborg