



TEKNOLOGISK
INSTITUT

Anvendelse af biogas som metanol til transportsektoren



Titel: Anvendelse af biogas som metanol til transportsektoren

Udarbejdet af:

Teknologisk Institut
Teknologiparken
Kongsvang Allé 29
8000 Aarhus C
Transport og Elektriske Systemer

Efterår 2015

Forfattere: Johan Hardang Vium, Jacob Jeppesen

Indholdsfortegnelse

1. Indledning	4
2. Status for biogas til metanol	4
3. Biogas til metanol – oversigt over konverteringsmetoder	5
4. Anvendelse af metanol til transport – krav til motorer / brændselskvalitet	8
5. Infrastruktur	9
6. Perspektiver	9
7. Referencer	10

1. Indledning

I de seneste år har der været meget fokus på forbruget af fossile brændstoffer og hvilke alternativer der findes. Mange forskellige brændstoffer har været omtalt og er blevet testet i forskellige blandingsforhold, heriblandt også diverse alkoholer.

Metanol er den simpleste form for alkohol molekyle der findes, idet den består af et kulstof molekyle, et oxygen molekyle og 4 Hydrogen molekyler (CH_3OH). Det produceres typisk ud fra syntese gas enten fra biomasse eller naturgas. Grundet simpliciteten og at råstofferne er så tilgængelige, er det også forholdsvist billigt at fremstille.

I de senere år er produktionen af biogas ud fra biomasse af forskellig art steget. Det skyldes blandt andet politisk velvilje, bedre produktions metoder og større fokus på vedvarende energi. Biogassen bliver blandt andet oprenset og tilsat naturgas nettet eller brugt direkte som brændstof i biler eller kraftværker. Biogassen kan også bruges i metanol anlæg til at producere enten metanol eller dimetyl-æter.

2. Status for biogas til metanol

I Danmark foregår der i øjeblikket ikke meget produktion af Metanol fra biogas, i stedet bliver den producerede biogas enten brugt i kraft-varmeværker, eller ført ud i naturgas nettet.

I Holland findes BioMCN som producerer biometanol ud fra blandt andet biogas [1] [3]. Anlægget har tidligere produceret metanol af glycerin fra biodiesel produktion, men har nu skiftet til andre råmaterialer. De er de første til at producere og sælge store mængder højkvalitets biometanol. Biometanolen fra dette anlæg bliver primært brugt til brændstof, men det producerer også til polymerer (plastic), lim, kosmetik samt medicinalindustrien.

I Hagfors Sverige bliver der bygget et biomasse-til-Metanol anlæg ved navn VärmlandsMetanol AB [1] [2]. Anlægget kommer til at producere 300 ton biometanol om dagen og fjernvarme svarende til 15 MW. Denne produktion kommer dog til at foregå ud fra træ.

På Island har Carbon Recycling International bygget et biometanol anlæg som producerer metanol ud fra CO_2 capture og vedvarende energi.

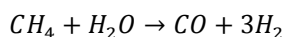
Biometanol er på nuværende tidspunkt økonomisk attraktiv fordi den kan bruges i transportsektoren, og fordi den "tæller dobbelt" som biobrændstof og derved er mere værd end første generations biobrændstof.

Ifølge det europæiske direktiv 2009/28/EC [4], skal 10% af energiindholdet i transportbrændstofferne bestå af biobrændstof i 2020 - for eksempel i form af som biometanol. I samme dokument står også at såkaldt 2. generations biobrændstof, for eksempel produceret ud fra affald, rester og ikke spiseligt materiale, tæller dobbelt mod dette mål.

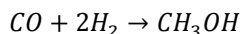
3. Biogas til metanol – oversigt over konverteringsmetoder

Der findes flere muligheder for at omsætte biogas til metanol. Den mest udbredte, og mest stabile er reformering til syngas ($\text{CO} + \text{H}_2$) og derefter konvertering til metanol. Der spekuleres også i selektiv oxidering af biogas, denne metode har den fordel at den har et omformnings trin mindre og på denne måde potentielt har lavere energiforbrug til omformningen.

Reformeringen til syngas foregår oftest ved hjælp af dampreforming, hvor biogassen efter klargøring udsættes for vanddamp, ved en temperatur på 700-1100°C. Ved denne temperatur går gassen, ved hjælp af en katalysator, i forbindelse med vand og danner CO og H_2 . Katalysatoren består typisk af nikkel men kan også bestå af andre materialer.



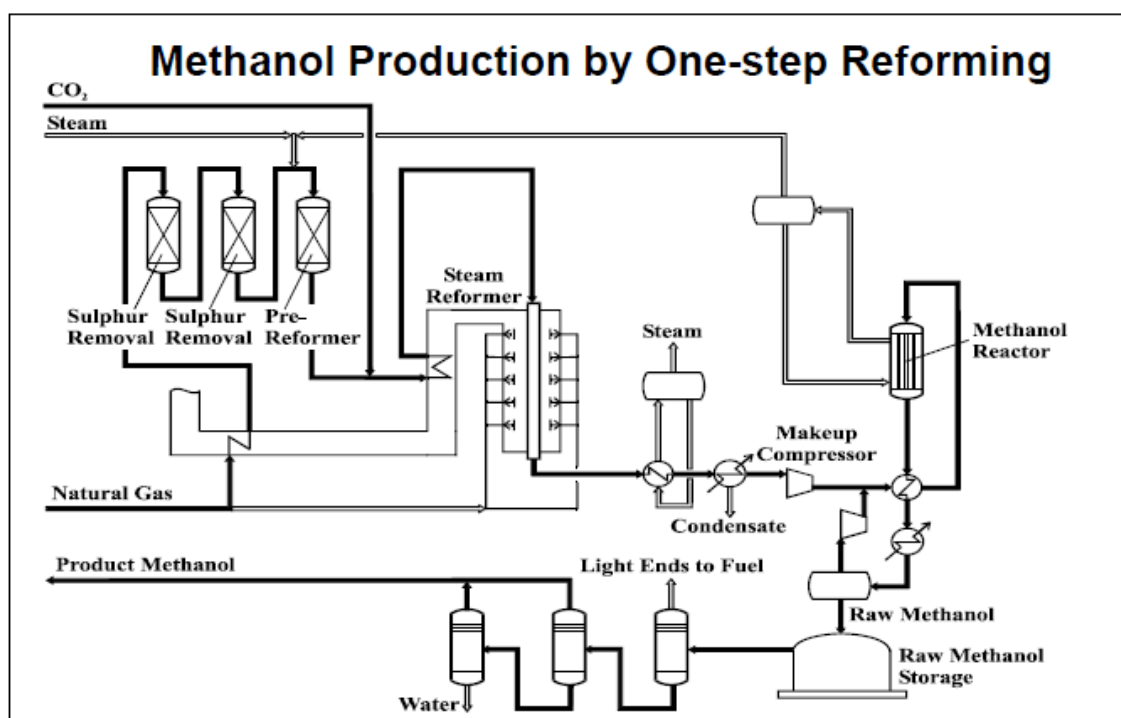
Efter reformeringen tryksættes syngassen og konverteres til metanol ved hjælp af en katalysator. Denne katalysator er typisk lavet af kobber- og zinkoxid men findes i mange forskellige udgaver.



Efter konverteringen opsamles metanolen og destilleres herefter til ren metanol.

Selve processen er langt mere kompliceret end beskrevet ovenfor, bl.a. idet produkterne skal oprenses både før og efter processerne, samt tilsættes oxygen eller CO_2 , hvis overskydende hydrogen ikke opsamles. Samtidig er anlæggene også, hvis de skal være rentable, nødt til at være energieffektive, og fx genbruge varmen så godt som muligt.

På Figur 1 ses en principskitse over et metanol produktionsanlæg hvor der tilføres CO_2 . Anlægget benytter naturgas/biogas der renses før reformeringen.



Figur 1 Principskitse over metanol produktionsanlæg med tilsætning af CO_2 .

Selve anlæggets virkemidler til de forskellige trin kan sammensættes på flere forskellige måder. Reformeringen kan overordnet foretages efter tre forskellige principper: "Advanced Tubular Reforming", "Two-step Oxygen-fired Reforming" eller "Autothermal Reforming". Alle tre former bruger vanddamp til reformeringen og skaber en syngas med ligevægt tilpasset til videre metanol produktion.

Advanced Tubular Reforming bruger CO_2 , enten fra biogassen eller tilsat, til at skabe kemisk ligevægt og er en en-trins proces. Denne proces har tidligere været den mest brugte til større anlæg.

Two-step Oxygen-fired Reforming fungerer ved at ca. 35-40% af reformeringen sker i første trin, i en separat reformer uden tilsætning af andre stoffer. Herefter tilsættes oxygen og resten af biogassen reformeres i andet trin til en syngas med ligevægt til videre metanol produktion. Denne proces bruges blandt andet på Tjelbergodden industri kompleks i Norge til metanolproduktion ud fra naturgas.

Autothermal Reforming bruger også oxygen til at skabe kemisk ligevægt, men har kun ét trin til reformering, som fungerer ved at gas og ilt føres igennem en brænder for at skabe CO_2 , H_2O og varme. Varmen bruges til at aktivere katalysatoren som gassen derefter passerer og danner syngas i ligevægt. Denne proces bruges kun til de største anlæg.

Syntesen af metanol kan også ske på flere måder fx: Adiabatic Reactor, Boiling Water Reactors og CMD (Collect Mix Distribute).

I alle reaktortyperne sættes syngassen under tryk og sættes i forbindelse med en katalysator. I den adiabatiske reaktor reguleres temperaturen ikke udefra, men er selvregulerende.

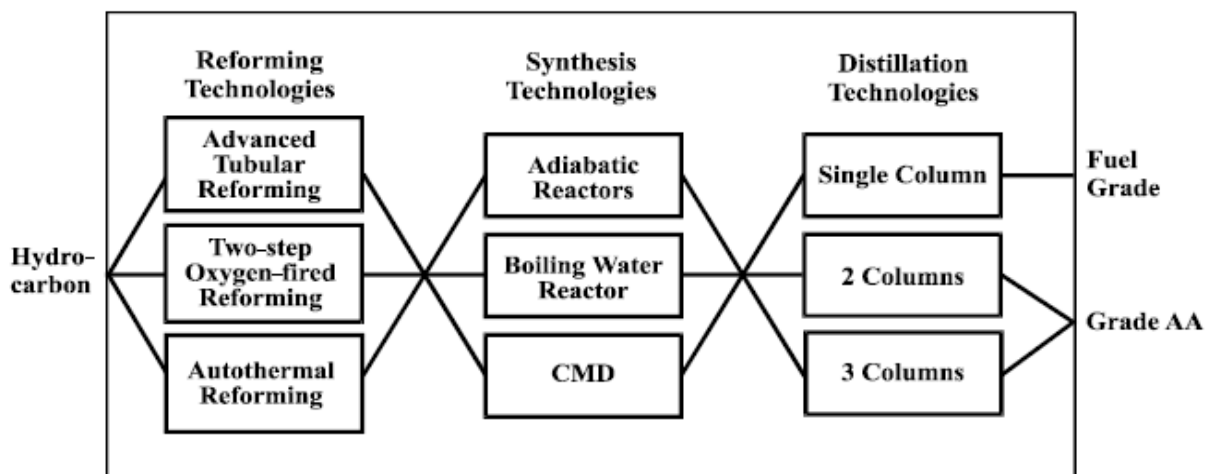
Temperaturen styres derimod rimelig nøjagtigt i Boiling Water Reactoren hvor en kappe af vand køler reaktoren til den ønskede temperatur og på den måde samtidig producerer damp. Vanddampen genbruges typisk i reformeren, hvilket giver en højere virkningsgrad af reaktoren.

Collect Mix Distribute (CMD) reaktoren er Haldor Topsoes nyeste teknologi, der hjælper til at udnytte energien bedre og derved opnå en højere virkningsgrad. Metoden går overordnet ud på at blande gassen bedre undervejs igennem reaktoren, der grundlæggende fungerer på samme måde som de øvrige.

Reaktorerne kan kombineres på forskellige måder efter hinanden, ligesom der også findes andre typer reaktorer der er mindre udbredte.

Metanolen destilleres til sidst i processen et antal gange, afhængig af hvor ren metanolen ønskes. Typisk destilleres metanolen kun en gang hvis den skal bruges som motorbrændstof.

På Figur 2 kan kombinationerne af teknologierne til metanol produktionen ses.



Figur 2 kombinationsmuligheder af teknologier i metanol anlæg

En af de store fordele for Metanol er at det kan produceres ud fra mange forskellige stoffer, herunder rensat biogas. Det er desuden en mere effektiv proces med mindre energitab end ved produktion af andre biobrændstoffer.

4. Anvendelse af metanol til transport – krav til motorer / brændselskvalitet

Metanol kan bruges på flere forskellige måder til transport. Det er tilladt at blande op til 3%v metanol i europæisk standard benzin [5]. I Andre lande findes der blandinger med metanol i forskellige forhold, blandt andet M100, M85 og M70 som er henholdsvis 100%, 85% og 70% metanol. I motorsport er metanol meget udbredt som brændstof, både rent og i forskellige blandingsforhold. Derudover forskes der også i dieselmotorer der kører på Dimetyl æter (DME) som kan produceres i et køretøj ud fra metanol.

Da metanol kan virke korroderende for flere af motorens dele, skal man være opmærksom på at motorer skal optimeres til metanol, hvis større mængder iblandes brændstoffet. Ofte tilsættes antikorroderende midler til metanolen hvis den bruges som motorbrændstof. Moderne biler med direkte indsprøjtning og moderne pakkematerialer, er i rimeligt omfang forberedt til at kunne omstilles til kørsel på metanol.

I Kina køres der på mange forskellige blandingsforhold med metanol fra M5 til M100. Derudover køres der også på blandinger med metanol, ætanol og benzin i såkaldte GEM blandinger (Gasoline/Ethanol/Methanol). Den kinesiske bilproducent Geely laver blandt andet en række biler der kører på 100% metanol.

I Kina og USA findes der standarder for renheden af metanol til brændstof, se Tabel 1. Da metanol ikke bruges som rent brændstof til vejtransport i Europa pt, findes der ingen europæisk standard på metanol som brændstof, til gengæld findes der standarder for blandingsprodukterne med metanol.

Tabel 1 nogle af de vigtigste parametre for Amerikansk og Kinesisk standarder for metanol til brændstof

	Amerikansk Standard	Kinesisk standard
Metanol (min)	96%V	99,7%wt
Vand (max)		0,1%wt
Andre Alkoholer (max)	2%wt	
Hydro carbons (benzin og diesel) (max)	2%wt	
Syreindhold (max)	0,1%wt	
Klor (max)	0,0002%wt	0,5ppm
Bly (max)	2mg/l	
Svovl (max)	0,002%wt	0,5ppm
Gummi (max)	5mg/l	

Stena Line har for nyligt ombygget en af deres færges på ruten Gothenburg-Kiel, til drift på metanol.

Metanol er et ganske velegnet brændstof til offshore drift, da man på skibe har bedre plads til brændstoffet, der på grund af den lavere brændværdi end benzin og diesel fylder mere.

En af fordelene ved at bruge metanol i forbrændingsmotorer er dets høje RON-tal på 108. Dette gør at metanol motoren kan køre med langt højere kompressionsforhold, hvilket øger virkningsgraden betydeligt på motoren.

I forbindelse med brug af metanol som brændstof skal man være opmærksom på metanols giftige egenskaber for mennesker, og at det ikke skal indåndes eller indtages. Metanol nedbrydes meget hurtigere i naturen end andre brændstoffer og skal som andre brændstoffer behandles med forsigtighed. Brandsikkerhedsmæssigt ligger metanol mellem benzin og diesel og afhænger af hvilke parametre der vægtes højest.

Ud over i forbrændingsmotorer kan metanol også bruges i brændselscellesystemer. Danske Serenergy udvikler og producerer brændselscellesystemer der benytter metanol, som fx kan bruges som range extender til elbiler.

5. Infrastruktur

På nuværende tidspunkt er der kun én metanol (M100) tankstation i Europa, den ligger i Aalborg og åbnede d. 26. august 2015. Tankstationen er del af et EUDP projekt, omhandlende udbredelsen af metanol til elbiler.

En metanol tankstation er konstruktionsmæssigt, næsten magen en normal tankstation til benzin og diesel. Det frarådes dog at bruge en tank der tidligere har været brugt til benzin til metanol uden omfattende rengøring.

På nuværende tidspunkt modtages, opbevares og distribueres metanol fra tre steder i Danmark; Esbjerg, Aarhus og Aabenraa. Denne metanol bliver primært brugt til kemiske produkter.

6. Perspektiver

På nuværende tidspunkt ser udviklingen ikke ud til gå imod storstilet brugen af ren metanol i biler til vejtransport i Danmark. Der er en mulighed for at det kan bruges som iblandingsprodukt i benzinbiler, men til dette formål bliver ætanol i øjeblikket favoriseret, blandt andet ved at der i alt benzin siden 2010 har været iblandet 5%.

Til elbiler er Serenergy i samarbejde med flere andre virksomheder, i gang med at udvikle brugen af metanol i forbindelse med elbiler. Men på dette område må man forvente en hård kamp med brintkøretøjer, da flere brintbiler er på vej på markedet rundt om i verden. På nuværende tidspunkt findes der 6 brinttankstationer i Danmark, to er under konstruktion og yderligere tre er planlagt.

Det er muligt at metanol kan blive brugt i større stil i skibsfart i fremtiden. Stena Line har for nyligt sat deres ny ombyggede metanolfærge i drift på ruten Gothenburg-Kiel.

7. Referencer

- [1] »European Biofuels Technology Platform,« [Online]. Available: <http://www.biofuelstp.eu/methanol.html>. [Senest hentet eller vist den 11 08 2015].
- [2] »VärmlandsMetanol AB,« VärmlandsMetanol AB, [Online]. Available: <http://www.varmlandsmetanol.se/index.htm>. [Senest hentet eller vist den 11 08 2015].
- [3] BioMCN, »BioMCN,« BioMCN, [Online]. Available: <http://www.biomcn.eu/>. [Senest hentet eller vist den 11 08 2015].
- [4] Den Europæiske Union, »eur-lex,« 23 4 2009. [Online]. Available: <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/DA/TXT/PDF/?uri=CELEX:32009L0028&from=EN>. [Senest hentet eller vist den 18 8 2015].
- [5] European Commission, »eur-lex,« 5 6 2009. [Online]. Available: <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2009:140:0088:0113:EN:PDF>.
- [6] S. Wittrup, »Iværksætter gør klar til Danmark første bio-methanol-anlæg,« *Ingeniøren*, pp. <http://ing.dk/artikel/ivaerksaetter-gor-klar-til-danmark-forste-bio-methanol-anlaeg-123537>, 28. Oktober 2011.