

# PYROLYSE AV MYKT TREVIRKE I VÆSKEFASEREAKTOR MED FLiNAK SOM VARMEOVERFØINGSMEDIUM

PYROLYSIS OF SOFTWOOD IN LIQUID PHASE REACTOR USING FLiNAK AS HEAT TRANSFER MEDIUM

FILIP DANIELSEN

UNIVERSITETET FOR MILJØ- OG BIOVITENSKAP

INSTITUTT FOR MATEMATISKE REALFAG OG TEKNOLOGI  
MASTEROPPGAVE 30 STP. 2012





## Forord

Dette er en masteroppgave skrevet våren 2012 ved Instituttet for Matematiske realfag og Teknologi (IMT) på Universitetet for Miljø- og Biovitenskap (UMB) i Ås. Oppgaven er eksperimentell og vekter 30 studiepoeng. Det å jobbe med noe praktisk har vært en stor motivasjon for meg og noe jeg virkelig har satt pris på. Å sette teorien ut i live og måle resultatene har gitt større innsikt i og modning av fysikken og gjort arbeidet mer lystbetont. Det er mye takket være flinke og hyggelige veiledere. I den sammenheng vil jeg gjerne takke veilederne mine Heidi S. Nygård og Espen Olsen for veiledning, tilbakemelding og inspirasjon. Jeg vil også takke Arne Svendsen for dreining av treprøvene brukt i forsøkene. Siden denne oppgaven også markerer enden på et langt studium vil jeg også benytte anledningen til å takke Arne A. Grimenes og Petter H. Heyerdahl for inspirerende forelesninger og smittende engasjement. Sist men ikke minst vil jeg takke familien min for støtte under hele studietiden og aller mest min kjære samboer Helene.

1.juni 2012    Ås, Akershus

---

Filip Danielsen

## Sammendrag

Ved produksjon av pyrolyseolje fra biomasse kreves det høye oppvarmingsrater av råstoffet for å oppnå høyt utbytte av olje. Denne oppgaven har hatt som mål å undersøke hvordan bruk av smeltet salt som varmeoverføringsmedium, spesifikt saltet kalt FLiNaK, påvirker oppvarmingsraten til biomasse når det blir brukt i en væskefasereaktor. Hensikten var å se hvilken rolle partikkelstørrelsen på råstoffet spiller for oppvarmingsraten og om saltsmelten gav bedre resultater enn tidligere og sammenlignbare forsøk hvor fluidisert sand er brukt. Oppgaven er eksperimentell og data har blitt produsert fra forsøk i reaktor på instituttets energilaboratorium. Oppgaven introduserer termisk nedbryting av biomasse og pyrolyseprosessen, samt hvilke fysiske egenskaper og påvirkninger som ligger til grunn for dette i teoridelen. Eksperimentdelen forklarer hvordan reaktoren brukt i oppgaven er utformet og fungerer og hvordan forsøkene har blitt utført.

Oppgaven vil vise at saltsmelte med FLiNaK gir høyere oppvarmingsrater i biomassepartikler med diameter under 4 mm enn sammenlignbare datasett. Det vises også at fra omkring 4 mm og oppover vil råstoffets effektive varmeledningsevner dominere varmeoverføringsmedienes bidrag til oppvarmingsratene slik at saltsmelten ikke presterer bedre enn de sammenlignede dataene ved disse diameterne.

## **Abstract**

In order to achieve high oil fractions of pyrolysis oil from bio-mass through the pyrolysis process, the feedstock requires high heating rates. The goal of this thesis is to investigate how the use of molten salts as a heat transfer medium, particularly FLiNaK, would affect the heating rates of the feedstock in a fluid-phase reactor. The intentions were to investigate to what degree the feedstock particle size affects the heating rate, and compare the data to earlier and comparable experiments performed with fluidized sand. The thesis is experimental and the data were produced in the energy lab on campus. The theory chapter introduces thermic degradation of biomass and the pyrolysis process as well as the physical properties and influences affecting to the process. How the reactor was set up and how the experiments were performed is explained in the experimental chapter.

The thesis will show that using the molten salt FLiNaK as heat transfer medium results in higher heating rates than comparable data sets for particles smaller than 4 mm in diameter. The thesis also shows that for particles of 4 mm diameter and above, the dominating factor of the heating process is the effective heat transfer conductivity of the feedstock rather than the properties of the molten salt. This means that the molten salt does not achieve higher heating rates than comparable data at such diameters.

# Innholdsfortegnelse

Forord.....	1
Sammendrag .....	2
1. Innledning .....	6
2. Teori og bakgrunn .....	7
2.1. Introduksjon .....	7
2.2. Biomasse .....	7
2.3. Forbrenning .....	8
2.4. Pyrolyse.....	8
2.4.1. Typer pyrolyse .....	12
2.4.2. Reaktortyper.....	13
2.4.3. Varmeoverføring og partikkelstørrelse .....	15
2.5. Gassifisering .....	18
2.6. Produkter .....	18
2.6.1. Væsker.....	18
2.6.2. Gasser .....	19
2.6.3. Kullstoffer .....	19
2.7. Pyrolyseolje .....	19
2.8. FLiNaK.....	22
2.9. Videre lesning og anbefalt litteratur .....	23
3. Eksperimentelt .....	24
3.1. Oppsett.....	24
3.2. Forberedelser.....	27
3.3. Gjennomføring.....	28
4. Resultat og diskusjon .....	31
4.1. Definisjon av kritiske punkter i grafene .....	31
4.2. 1 mm prøver .....	33
4.3. 2 mm prøver .....	36
4.4. 3 mm prøver .....	38

4.5.	4 mm prøver .....	40
4.6.	6 mm prøver .....	42
4.7.	8 mm prøver .....	44
4.8.	Temperaturtrender .....	46
4.9.	Oppvarmingsrater .....	48
4.10.	Utfordringer .....	53
5.	Konklusjon.....	54
6.	Kilder.....	55

## 1. Innledning

I EU i dag bruker transportsektoren omkring 30 % av det totale energiforbruket. 98 % av dette er ikke-fornybart drivstoff. Bilflåten drives i hovedsak med forbrenningsmotorer og det ser ut til at det ikke er noen annen form for motor som kommer til å ta over markedet i overskuelig fremtid; og forbrenningsmotorer trenger flytende brennstoff. EU har satt seg som mål å øke andelen biodrivstoff i transportsektoren. Dette er for å nå vedtatte utslippskrav i forhold til CO<sub>2</sub> utslipp og fordi olje er ujevnt fordelt i verden, hvor størsteparten av verdens oljereserver befinner seg i politisk ustabile områder. Fordi mesteparten av drivstoffet brukt i EU kommer fra import gjør dette transportsektoren utsatt for variasjoner i markedet. Ved å fokusere på større produksjon av biodrivstoff fra fornybare kilder minkes avhengigheten av import av olje fra utsiden av Europa samt gir mulighet for økt sysselsetting i jordbruksområder [1].

Pyrolyse er en prosess som kan produsere olje fra biomasse. Ved å oppgradere denne oljen kan denne prosessen brukes til å bidra med å øke biodrivstoffandelen produsert og brukt i Europa. Prosessen er ikke avhengig av energivækster og sukkerrikt råstoff og kan derfor bruke avfall som råstoff. Det kan være avfall fra skogbruk, som grener, toppe og røtter på trær (GROT), eller plast, matavfall og miljøskadelig avfall [2].

Denne oppgaven har hatt som mål å undersøke hvordan bruk av smeltet salt som varmeoverføringsmedium, spesifikt saltet kalt FLiNaK, påvirker oppvarmingsraten til biomasse ved pyrolyse i en væskefasereaktor. Hensikten var å se hvilken rolle partikkelstørrelsen på råstoffet spiller for oppvarmingsraten og om saltsmelten gav bedre resultater enn tidligere og sammenlignbare forsøk. Oppgaven er eksperimentell og data har blitt produsert fra forsøk i reaktor på instituttets energilaboratorium. Oppgaven introduserer termisk nedbryting av biomasse og pyrolyseprosessen, samt hvilke fysiske egenskaper og påvirkninger som ligger til grunn for dette i teoridelen. Eksperimentdelen forklarer hvordan reaktoren brukt i oppgaven er utformet og fungerer og hvordan forsøkene har blitt utført.



## 2. Teori og bakgrunn

### 2.1. Introduksjon

Siden sivilisasjonens vugge har det vært tradisjon for bruk av biomasse som energikilde ved forbrenning. Det har også vært tradisjon å oppgradere ubehandlet biomasse til bedre og mer praktiske energikilder, samt til kjemikalier og mat. Dette gir opphav til flere foredlingsruter av biomasse. Fermentering er en metode som benytter biologiske prosesser til å produsere alkoholer av biomassen. Dette har tradisjonelt blitt brukt til matproduksjon, som vin, øl og sprit. I nyere tid har denne prosessen også blitt brukt i større grad for å lage sprit med det formål å bruke dette som drivstoff. Denne ruten vil ikke bli forfulgt i denne oppgaven. Forbrenning, som er termisk nedbrytning, er den mest brukte ruten for bruk av biomasse til energiformål. I denne oppgaven vil termisk nedbrytning av biomasse forfølges.

Det forutsettes at leseren innehar basiskunnskap om energi og energibegreper, fysikk og kjemi.

Store deler av kapittelet Teori og bakgrunn er basert på boken Basu, P., *Biomass gasification and pyrolysis: practical design and theory* [2] og det refereres til denne boken om ikke annet er spesifisert.

### 2.2. Biomasse

Tre brukes gjerne som råstoff ved pyrolyse. Tremassen er i hovedsak et dødt materiale selv når trærne står. Det er kun et tynt lag ytterst på stammen, like under barken, som er levende celler på trær og derfor inneholder ikke trær så mye proteiner og andre nitrogenholdige stoffer som normalt forbindes med levende celler. Tremasse består i hovedsak av ~50 % karbon (C), ~6 % hydrogen (H) og ~44 % oksygen (O) og danner primært 3 fibertyper: cellulose, hemicellulose og lignin. Cellulosen kan sammenlignes med reisverket som lar treet vokse i høyden mens hemicellulosen er rammeverket som holder cellulosen sammen. Ligninet kan ses på som limet som herder konstruksjonen. Forholdet av de forskjellige fibertypene er 40 – 45 % cellulose, 25 - 30 % hemicellulose og 15 – 35 % lignin [3].

### 2.3. Forbrenning

Ved forbrenning varmes biomassen opp til vannet i biomassen fordamper og driver av. Videre øker temperaturen i biomassen og cellulosen og hemicellulosen begynner å depolymere og danne gasser. Disse gassene drives så ut av biomassen og oksiderer ved kontakt med luft. Selve nedbrytningen av cellulose og hemicellulose er totalt en endoterm reaksjon som krever varme for å gjennomføres. Til gjengjeld er oksidasjonen av gassene som dannes en sterkt eksoterm reaksjon som tilfører systemet mer varme pr mol enn det kreves å bryte ned cellulosen og hemicellulosen. Dette vil si at når forbrenningsprosessen først er satt i gang produseres det netto varme og forbrenningen er i stand til å opprettholde seg selv forutsatt at fuktnivået i biomassen ikke er for høy og varmetapet til omgivelsene ikke er for stor. Når temperaturen øker ytterligere i biomassen vil prosessen med å nedbryte ligninet i biomassen dominere. Denne prosessen er også eksoterm og tilfører systemet ytterligere varme. Også i denne prosessen produseres gasser som videre vil oksidere i kontakt med luft, men her produseres også en stor del (55 Vt% (vektprosent)) kullrest. Denne kullresten vil i sin tur også oksidere i kontakt med luft i en eksoterm reaksjon og produsere varme til systemet. Ved fullstendig forbrenning vil all biomassen være nedbrutt og oksidert til i hovedsak  $CO_2$ ,  $H_2O$  og askestoffer bestående av metalliske oksider.

### 2.4. Pyrolyse

Ordet «pyrolyse» er sammensatt av de greske ordene «pyr» som betyr varme og «lysis» som betyr å bryte ned. Ordet forklarer dermed prosessen den navngir. Pyrolyse er den prosessen som foregår under forbrenningen når biomassen depolymeres og danner gasser og kullstoff. Forskjellen mellom pyrolyse og forbrenning er at ved pyrolyse begrenses tilgangen til oksidant i stor grad eller fullstendig slik at gassene og askestoffene ikke gis anledning til å oksidere. Dette gjør at prosessen ikke lenger er selvopprettholdene fordi de store mengdene varme som produseres ved oksidasjonen ikke lenger tilføres systemet, men ligger lagret latent i produktene. Dette betyr også at energien i biomassen ikke er brukt opp, men at biomassen har blitt omstrukturert til nye energirike produkter som gasser og kullrest.

Dette er ingen ny teknologi og har vært praktisert i århundrer verden over. Kineserne oppdaget at noe i gassene som ble dannet ved pyrolyse (fenolene) fremskyndet modning av frukt og brukte dette aktivt ved å fylle rom med frukt og tenne røkelse i rommet. I førindustriell tid ble tremasse gravd ned og antent med liten tilgang til luft slik at kun deler av tremassen ble forbrent og resten av tremassen ble så varm at gassene drev av mens kull- og tjærestene ble liggende igjen. Dette var en lang prosess og ved relativt lav temperatur og derfor ble størstedelen av produktet kull. Dette kullet var nødvendig for utvinning av jern av jernmalm og ble brukt i så stor grad at tømmer ble lite tilgjengelig på det nordamerikanske kontinentet. Metoden ble avløst av kullgruvedrift da det ble økonomisk. Stedsnavnet Kolbotn kommer fra akkurat denne pyrolyseprosessen der tjære var primærproduktet og kull sekundærprodukt. Etter at treverket var pyrolysert og tjæren tatt ut så lå det kull igjen i bunn [4]. I førindustriell tid og begynnelsen av industriell tid ble hvalolje brukt i lamper til belysning. Dette var en sotete og dårlig lyskilde og gjorde et stort innhugg i hvalbestanden på 1840-tallet. Ved å pyrolysere tremasse til kull og behandle dette klarte Abraham Gesner å fremstille en olje som brant mye lysere og renere enn hvalolje, han fremstilte parafin.

Pyrolysegassene består av lette molekyler som lar seg kondensere til olje og enda lettere molekyler som ikke lar seg kondensere og deles opp i de generelle klassene kondenserbare- og ikke-kondenserbare gasser. Ved å justere oppvarmingsraten, temperaturen, oppholdestiden og nedkjølingsraten gis forskjellige andeler av produktene, det være seg kondenserbare gasser (oljer, tjærestoffer), ikke-kondenserbare gasser ( $CO_2$ ,  $CO$ ,  $H_2$ ,  $CH_4$ , etc.) og kullstoffer (C og mineraler)[2, 5]. Tabell 2-1 viser en oversikt over de forskjellige produktene som primært produseres ved å justere disse variablene.

Tabell 2-1: Viser de forskjellige produktene som primært blir produsert ved forskjellig oppvarmingsrate, oppholdstid og pyrolysetemperatur [2].

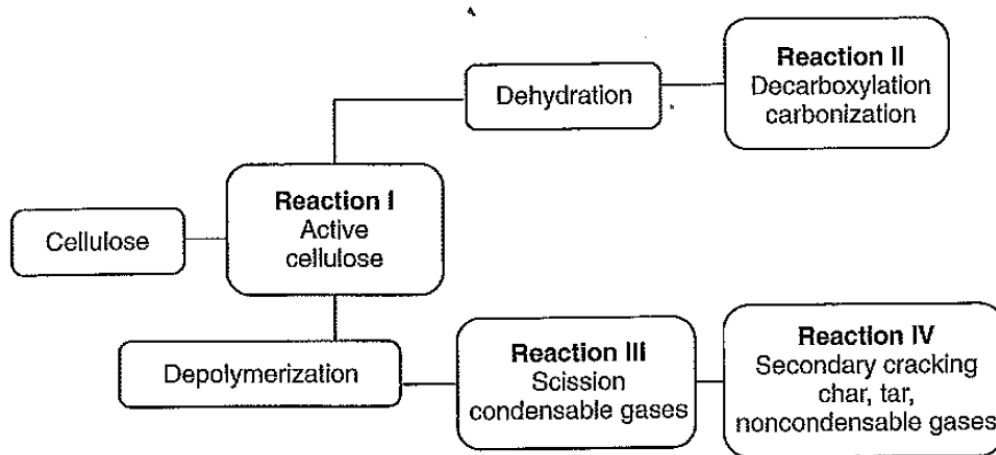
<i>Pyrolyseprosess</i>	<i>Oppholdstid</i>	<i>Oppvarmingsrate</i>	<i>Sluttemperatur [°C]</i>	<i>Produkt</i>
Karbonisering	Dager	Veldig lav	400	Kull
Konvensjonell	5-30 minutter	Lav	600	Kull, olje, gass
Vakuum	2-30 s	Middels	400	Olje
Hurtig	<2 s	Veldig høy	~500	Olje
Flash	<1 s	Veldig høy	<650	Olje, kjemikalier, gass
Ultra-rapid	<0,5 s	Veldig høy	~1000	Kjemikalier, gass

Ved oppholdstid menes hvor lenge den produserte gassen, både kondenserbar og ikke-kondenserbar, oppholder seg i den varme sonen i reaktoren fra den er produsert til den er avkjølt. Dette har stor påvirkning for produktet. Om oppholdstiden er kort vil gassene (kalt primærgassene) bli kondensert til olje før de rekker å gjennomgå ytterligere nedbrytningsprosesser som danner ikke-kondenserbare gasser (sekundærgasser) og utbyttet vil i stor grad bestå av oljer. Om oppholdstiden er lang vil primærgassene brytes ned til sekundærgasser som ikke er kondenserbare og utbyttet vil i stor grad bestå av gasser.

Sluttemperaturen er den temperaturen som biomassen ønskes pyrolysert i og kalles pyrolysetemperaturen. Denne temperaturen påvirker forholdet mellom gass- og kullutbyttet fra biomassen. Det er to hovedruter som biomassen kan dekomponeres i, karbonisering og depolymerisering, hhv kalt reaksjon II og III i Figur 2-1. Reaksjon I i Figur 2-1 er et mellomstadium der cellulosen er flytende (men hard ved avkjøling) og kalles aktiv cellulose. Dette er ikke et produkt i seg selv, men en mellomfase cellulosen befinner seg i. Om temperaturen er forholdsvis lav ( $T < 300\text{ °C}$ ) vil cellulosen primært gå over i reaksjon II med produkter som ikke-kondenserbare gasser og kullrest. Om temperaturen er høyere ( $T > 300\text{ °C}$ ) vil cellulosen primært gå over i reaksjon III med kondenserbare gasser og tjærestoffer som

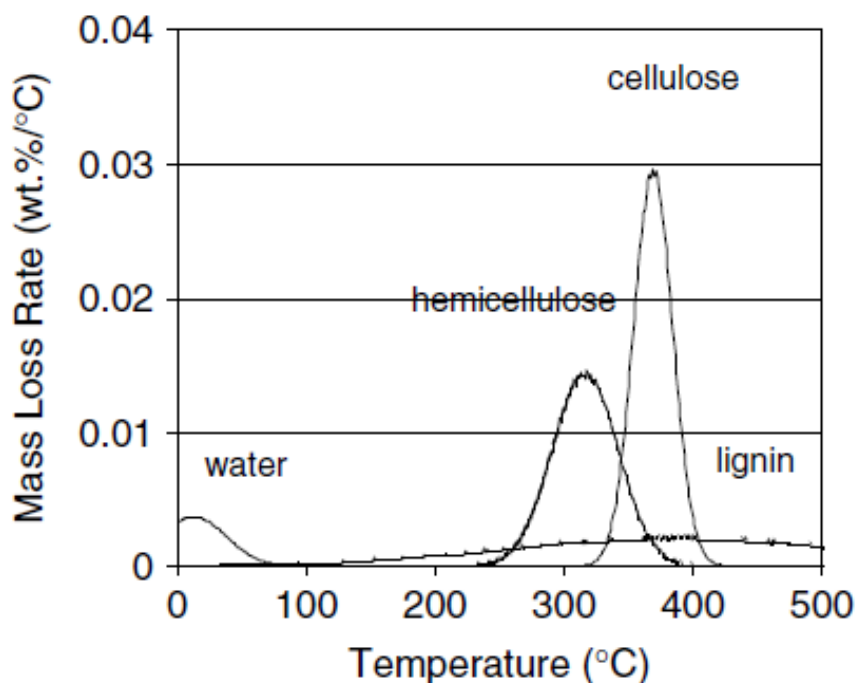
produkt. Om gassene får lang nok oppholdstid vil de gå igjennom reaksjon VI, som er gassifisering.

Broido-Shafizadeh modellen i Figur 2-1 er den mest brukte av mange modeller for nedbrytning og dekker i utgangspunktet bare cellulose, men er kvalitativt dekkende for det meste av biomasse.



Figur 2-1: Broido-Shafizadeh modellen for nedbrytning av cellulose. Kilde: [2]

Oppvarmingsraten er et mål på hvor hurtig temperaturen øker i biomassen og er i stor grad avgjørende for produktet. Om oppvarmingsraten er lav og pyrolysetemperaturen høy så vil fortsatt mye av biomassen gjennomgå reaksjon II fremfor reaksjon III fra Figur 2-1 fordi biomassen reagerer før temperaturen er høy nok. Om oljer er ønsket utbytte holder det derfor ikke å ha høy pyrolysetemperatur, men oppvarmingsraten må også være hurtig slik at minst mulig av biomassen gjennomgår reaksjon II. Figur 2-2 viser en oversikt over hvilke temperaturintervall de forskjellige materialene i tremasse pyrolyseres. Figuren viser massetapet av råstoffet som funksjon av temperaturen i råstoffet. Først ser en at vannet drives av, og ved 100 °C så er alt vannet ute. Deretter begynner ligninet å nedbrytes, men dette er en treg reaksjon så det brytes primært ikke ned ved denne temperaturen. Toppene markerer hvor på temperaturskalaen de forskjellige fibertypene brytes hurtigst ned.



Figur 2-2: Grafen viser massetap som funksjon av temperatur og hvilke organiske materialer som pyrolyseres ved de ulike temperaturintervallene. Kilde: [6]

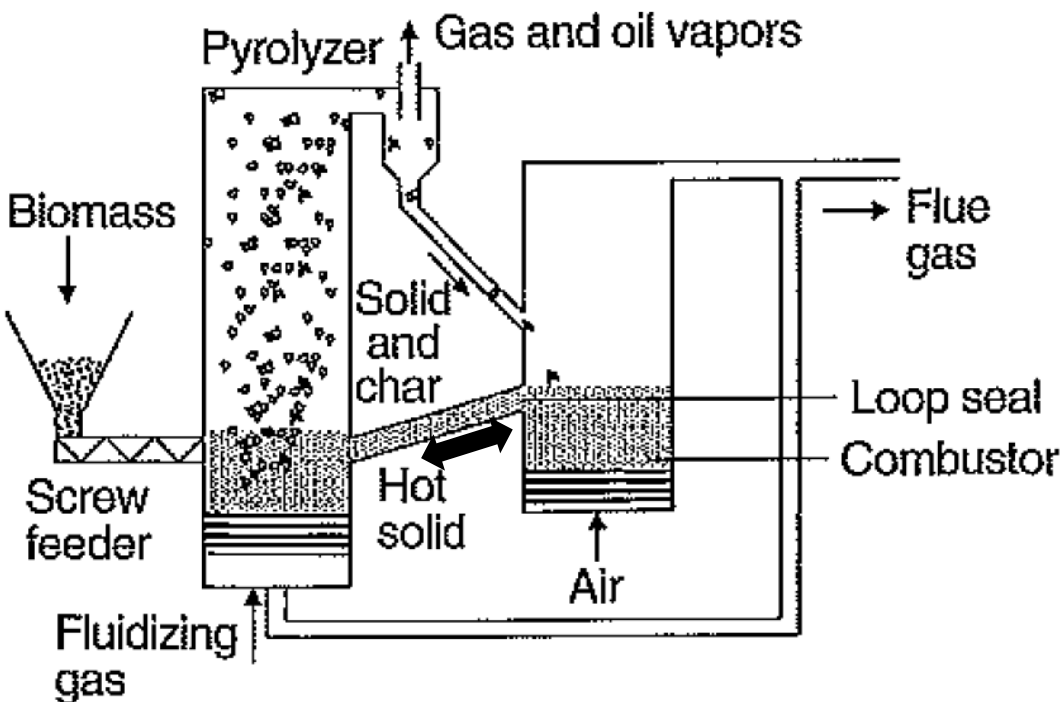
### 2.4.1. Typer pyrolyse

Det er flere måter å pyrolysere biomasse på og i første omgang kategoriseres disse i sen- og hurtig pyrolyse. Skillet defineres med oppvarmingsraten og oppholdstiden, hvor sen pyrolyse bruker lenger tid på å varme opp biomassen og holder den varm lenger enn biomassen trenger for å reagere, typisk minutter eller lenger. Konvensjonelt varmes biomassen opp til rundt 600 °C og oppholdstiden er av størrelsesorden minutter. Dette gir produkter i form av gass, olje og kullstoff. Karbonisering og konvensjonell pyrolyse er typiske metoder for sen pyrolyse og er listet opp i Tabell 2-1.

Hurtig pyrolyse brukes med formålet å utvinne oljer og kjemikalier av biomassen. Biomassen varmes hurtig opp med en oppvarmingsrate som kan nå flere hundre grader per sekund opp til 425-600 °C, oppholdstiden <3 s og deretter hurtig kjøling igjen slik at reaksjonene stopper og gassene kondenseres til olje. Hurtig-, Flash- og Ultra Rapid pyrolyse er typiske hurtige pyrolyseformer (Tabell 2-1).

### 2.4.2. Reaktortyper

De forskjellige pyrolyseprosessene setter forskjellige krav til utforming og egenskaper til reaktorene. Ved sen pyrolyse ble tradisjonelt parti-reaktorer brukt til å lage kull ved at et parti av tømmer ble pyrolysert over lenger tid og så ble hele partiet byttet og prosessen begynt igjen fra bunn av. I nyere tid, og spesielt ved bruk av hurtig pyrolyse til å produsere oljer har andre typer reaktorer blitt brukt med mer kontinuerlig drift fremfor ett og ett parti. Noen reaktorer benytter seg av friksjonsvarme fra bevegelige vegger/plater som i praksis smelter biomassen som presses mot overflatene, såkalte ablative reaktorer. Andre reaktorer bruker varme gasser som varmetransportmedium som enten strømmer med, mot eller på tvers av biomasetransporten i reaktoren og på den måten tørker og pyrolyserer biomassen for så å transportere biomassen ut av reaktoren. Den typen reaktorer som best kan sammenlignes med reaktoren brukt i denne oppgaven er fluidisert seng-reaktorer (fluidized bed-/bubbling reactor).



Figur 2-3: Skisse over en bunnetet fluidisert seng reaktor. Sanden sirkuleres mellom primær- og sekundærreaktor hvor sanden hhv pyrolyserer biomasse og blir varmet opp ved utbrenning av kullrest. Kilde: [2]

Dette er reaktorer som bruker et fast stoff, gjerne sand, som varmetransportmedium og blåser en inert gass (en gass som ikke reagerer med noe i reaktoren) gjennom mediet for å senke friksjonen mellom partiklene slik at mediet oppfører seg som et fluid. Biomassen tilføres gjerne reaktoren med skrue fra bunnen, slik som i Figur 2-3, og blandes godt i det turbulente varmeoverføringsmediet. Oppvarmingsraten er meget god og temperaturen holdes stabil på grunn av varmekapasiteten til varmeoverføringsmediet. Produktgassene drives ut av reaktoren og kondenseres hurtig mens varmeoverføringsmediet regenereres i en sekundærreaktor der kullstoffene brennes ut av mediet og samtidig tilfører systemet varme. Dette er sammenlignbart med reaktoren brukt i denne oppgaven fordi varmeoverføringsmediet oppfører seg som et fluid og har større varmekapasitet enn varme gasser.

### *Saltsmeltereaktorer*

I reaktoren brukt i denne oppgaven (væskefasereaktor) er varmeoverføringsmediet et smeltet salt, FLiNaK, som blandes turbulent ved hjelp av en inert gass (argon) som bobler igjennom saltet. Denne gassen fungerer også som drivgass for produktgassene og sørger for kort oppholdstid. Fordelen med å bruke saltsmelte i en væskefasereaktor, også kalt saltsmeltereaktor, er flere. Saltsmelten har lav viskositet slik at den omslutter biomassepartiklene hurtig og trenger inn i sprekker og kavitasjoner på partikkelens overflate. Dette fører til at større overflateareal utsettes for varmeoverføringsmediet ved bruk av salt enn for eksempel sand og dermed grunnlag for høyere oppvarmingsrater. Salt har også en høy spesifikk varmekapasitet som betyr at saltet innehar mye energi pr. masse- og temperaturenhet ( $\frac{kJ}{kg \cdot K}$ ).

Saltet har også høy tetthet, ( $\frac{kg}{m^3}$ ). Tettheten kombinert med den spesifikke varmekapasiteten gir salt en høy energitetthet pr. temperatur- og volumenhet ( $\frac{kJ}{K \cdot m^3}$ ). Den høye energitettheten til saltet forhindrer saltet som er i kontakt med den relativt kalde overflaten på biomassepartikkelen i å falle like mye i temperatur som overføringsmedier med mindre voluminøs energitetthet. Dette sørger for mer jevn temperatur i smelten og hele reaktoren som system. Denne voluminøse energitettheten er også grunnen til at salt brukes som kjøle-/transport-/lagringsmedium i andre kommersielle industrier som kjernereaktorer og



solfangertårn. Saltsmelter har også den egenskapen at de er stabile og har lavt damptrykk ved høye temperaturer. De smelter typisk fra 120 °C og oppover avhengig av komposisjonen som strekker seg fra sinkklorid, alkalimetallhalogenider til alkalimetallnitrater og -karbonater. Saltsmeltene har i varierende grad katalytiske egenskaper og kan også tilsettes katalysatorer. Smeltene har også evnen til å binde forskjellige kjemiske forurensninger som finnes i råstoffet som pyrolyseres, slik som for eksempel svovel og klor. Dette gir saltsmeltereaktorer anvendelighet til bruk ved nedbrytning av miljøskadelig avfall [7].

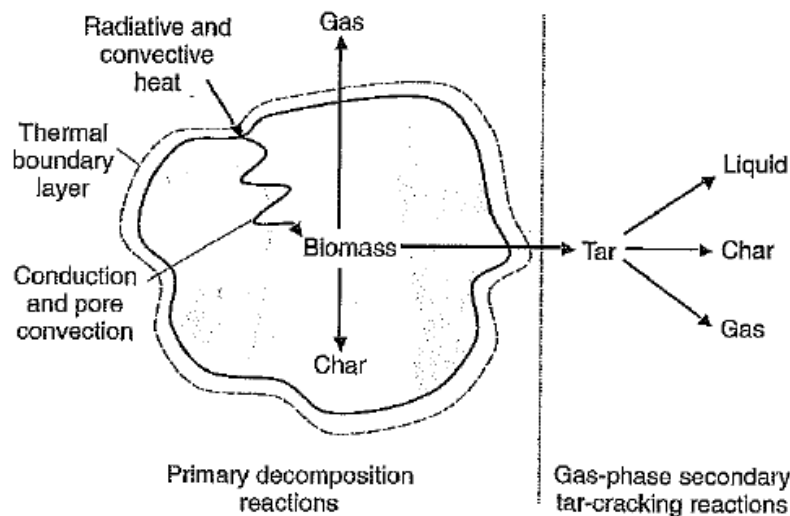
Saltsmelter har også sine utfordringer. Saltsmeltene kan være meget korrosive, spesielt ved høye temperaturer. Korrosiviteten avhenger av komposisjon, der halogenidene er meget korrosive på metaller, mens oksygenerte salter som karbonater og nitrater kan virke stabiliserende. Dette byr på utfordringer i valg av byggematerialer og utforming av reaktorene [7].

Reaktoren brukt i denne oppgaven er ikke like avansert som den fluidiserte reaktoren i Figur 2-3 da denne kun er på forsøksstadiet, men prinsippene er relativt like. Reaktoren brukt i denne oppgaven blir ytterligere diskutert i kapittelet Eksperimentelt.

### **2.4.3. Varmeoverføring og partikkelstørrelse**

Varmeledningsevne eller konduktivitet er et homogent stoffs evne til å lede varme fra et varmt område til et kaldere område. Konduksjon betyr at varmen overføres ved termiske kollisjoner fra molekyl til molekyl. Biomasse er ikke et homogent stoff og består av porer og rør og har derfor ikke en spesifikk varmeledningsevne.

Varmeledningsevnen til biomasse er avhengig av temperaturen, fuktigheten og tettheten til biomassen fordi varmen transporteres gjennom partikkelen ved konduksjon i poreveggene, konveksjon inne i porene og stråling mellom poreveggene, slik som Figur 2-4 illustrerer.



Figur 2-4: Pyrolyse i en biomassepartikkel. Varmen transporteres konduktivt igjennom poreveggene og ved konduksjon og stråling inne i porene. Kilde: [2]

Dette betyr at varmeledningsevnen varierer fra tresort til tresort, fra tørt til vått trevirke og innad i samme tre. Derfor brukes begrepet effektiv varmeledningsevne,  $k_{eff}$ , til å beskrive biomassens varmeledningsevne, og er regnet ut for forskjellige tresorter basert på konduktiviteten til poreveggene, strålingen mellom poreveggene og konveksjonen inne i poren. Trevirke er et anisotropisk materiale fordi fibreene går parallelt i en retning. Dette gir forskjellige varmeledningsevner avhengig av hvilken retning fibreene har i forhold til varmetransporten. Varmen transporteres lettere langs med fibreene enn på tvers av dem. Under forsøkene måles varmeledningsevnen på tvers av (normalt på) fiberretningen slik at tregeste transportvei blir målt. Dette er fordi det er ønskelig å bryte ned så mye som mulig av biomassen ved pyrolysetemperaturen. Det kan ikke bli for fort varmt og det vil ikke overføres varme fra saltmelten til biomassen når biomassepartikkelen er like varm som smelten. Ved tørt trevirke er effektiv varmeledningsevne på tvers av fibreene ( $k_{eff \perp}$ ) funnet til å være 0,097 W/m.K for furu (White Pine) som er et mykt trevirke, og 0,209 W/m.K for bøk som er et hardt trevirke [3]. Til sammenligning har saltet i saltmelten (FLiNaK) 0,60 W/m.K i varmeledningsevne (Tabell 2-4) i statisk tilstand og presterer vesentlig høyere enn dette i reaktoren fordi smelten blandes turbulent.

Varme overføres fra saltmelten til partikkelen fordi temperaturen i saltmelten er høyere enn i partikkelen. På grunn av biomassepartikkelens relativt lave varmeledningsevne vil kjernen på partikkelen varmes vesentlig senere enn overflaten. Dette betyr at størrelsen på biomassepartikkelen har betydning i forhold til produktet som produseres. Om partikkelen er liten vil hele partikkelen varmes opp relativt hurtig og avgassene kan med enkelhet fraktes ut av partikkelen og reaktoren etter primærreaksjonen. Produktet vil da inneholde en stor andel oljer. Om partikkelen er stor derimot, vil det være større motstand for å avdrive pyrolysegassene og de vil i mer eller mindre grad rekke å gå igjennom sekundærreaksjoner og forme ikke-kondenserbare gasser [2]. Gassene som avdrives vil også forsinke varmetransporten innover i partikkelen fordi konverteringen av cellulose og hemicellulose er en endoterm reaksjon og avgassene vil transportere energi ut av partikkelen [8].

Tabell 2-2: Effektive varmeledningsevner for furu og bøk parallelt (||) og normalt (⊥) på fibre. Kilde: [3]

Tresort	$K_{eff  } \quad \left[\frac{W}{K \cdot m}\right]$	$K_{eff\perp} \quad \left[\frac{W}{K \cdot m}\right]$
Furu (White Pine)	$2,593 * 10^{-1}$	$9,769 * 10^{-2}$
Bøk	$3,490 * 10^{-1}$	$2,090 * 10^{-1}$

For å være sikker på at det er oppvarmingsraten på tvers av fibre som måles må treprøven være tilstrekkelig lang i fiberretningen i forhold til diameteren slik at varmen bruker kortere tid fra sidene av prøven og inn til kjernen enn fra endene av prøven til kjernen. Disse karakteristiske oppvarmingstidene gir et grenseforhold mellom lengde og bredde på cylinderen og beregnes ved likning 1. I likningen er  $t_{||}$  og  $t_{\perp}$  tiden det tar for varmen å komme fra hhv enden (parallelt med fibre) og siden (normalt på fibre) av treprøven til kjernen av treprøven. L og d er hhv lengden og diameteren på treprøven [8].

$$R = \frac{t_{||}}{t_{\perp}} = \frac{L^2/k_{eff,||}}{d^2/k_{eff,\perp}} = 0,38 \frac{L^2}{d^2} \quad (1)$$

## 2.5. Gassifisering

Gassifisering er en videreføring av pyrolyseprosessen der gass er ønsket produkt. Det opereres med høyere temperaturer enn ved pyrolyse og oppholdstiden tillater sekundærreaksjoner. Ved å tilføre reaktantgasser i tillegg til de inerte gassene vil produktgassene mer eller mindre kunne skreddersys til ønsket formål. Disse reduserende gassene får også kullresten som blir igjen av pyrolyseprosessen til å gassifisere slik at større deler av biomassen transformeres til det ønskede produktet. Vanlige reaktantgasser å bruke er hydrogen og oksygen/luft. Hvis våt biomasse brukes så kan vannet i biomassen, som drives av når biomassen tørker, reagere med pyrolysegassene og tilførsel av reaktanter er unødvendig. Om parameterne stilles riktig og metan og  $CO_2$  dannes i tilstrekkelig grad kan prosessen være selvopprettholdene fordi reaksjonene er meget eksoterme [9].

## 2.6. Produkter

### 2.6.1. Væsker

Tjærestoffer og kondenserbare gasser dannes av biomassen når den varmes opp til pyrolysetemperatur. De store cellulose-, hemicellulose- og ligninmolekylene brytes ned til mindre molekyler (primærgasser). Hvis pyrolyseolje er ønskelig produkt så kjøles dette hurtig ned slik at det kondenserer før det rekker å nedbrytes videre til lettere, ikke-kondenserbare gasser (sekundærgasser). Dette er oljer som inneholder mye oksygen og har derfor en relativt lav brennverdi i forhold til petroleumsolje. De fraksjonene av cellulose-, hemicellulose- og ligninmolekylene som unnslipper nedbrytningen vil samles opp i denne væsken og være en forurensning i produktet [2].

Pyrolyseolje gjennomgås mer inngående i eget underkapittel.

### 2.6.2. Gasser

Når de tyngre gassene har kondensert så gjenstår de ikke-kondenserbare gassene. Disse er mindre og lettere molekyler slik som  $CO_2$ ,  $CO$ ,  $C_2H_2$ ,  $C_2H_4$ ,  $C_2H_6$ ,  $C_6H_6$ , osv.

Pyrolysegassene har en nedre brennverdi (LHV) fra 11 MJ/kg for primærgasser til 20 MJ/kg for sekundærgasser [2].

### 2.6.3. Kullstoffer

Kullstoffene fra biomasse inneholder lite uorganiske mineraler i forhold til fossil olje og kull, det er i hovedsak karbon (ca. 85 %) og litt hydrogen og oksygen. Dette er nokså tørt materiale og den nedre brennverdien (LHV) ligger på  $32 \frac{MJ}{kg}$ , noe som er vesentlig høyere enn ubehandlet biomasse som ligger i intervallet  $19,5 - 21 \frac{MJ}{kg}$  når det er tørket [2].

## 2.7. Pyrolyseolje

Pyrolyseolje inneholder mange forskjellige komponenter, over 300, avhengig av hva slags råstoff man bruker og pyrolyseprosessen man bruker, det være seg oppvarmingsrate, oppholdstid og nedkjølingsrate [10]. Oljen inneholder estere, etere, aldehyder, ketoner, fenoler, karboksylsyrer og alkoholer og består i stor grad av store molekyler [10]. Pyrolyseoljen skiller seg derfor fra vanlig petroleumsolje på flere områder. Tabell 2-3 viser en sammenligning av pyrolyseolje og petroleumsolje. Pyrolyseolje fra trevirke består av depolymerisert cellulose, hemicellulose og lignin og inneholder så mye som 15-30 % vann [10]. Dette er fordi vanlig trevirke i seg selv inneholder mye vann, men også fordi det dannes vann av oksygen og hydrogen i trevirket [2, 11]. Dette vannet gjør at brennverdien (nedre brennverdi) til pyrolyseoljen blir lavere enn petroleumsolje og vil brenne med lavere temperatur [11]. Pyrolyseolje inneholder mye oksygen i forhold til petroleumsolje, opptil 35-40 Vt% mot petroleumsoljens 1 Vt% [10]. Dette gir den største forskjellen mellom pyrolyseolje og petroleumsolje. Oksygeninnholdet gir pyrolyseoljen opptil 50 % lavere energitetthet enn petroleumsolje (mer O gir mindre C) og de lar seg ikke blande [10]. Oksygenet danner organiske syrer og gjør pyrolyseoljen meget sur. Fordi pyrolyseoljen er så kompleks vil de forskjellige komponentene ha forskjellige kokepunkter fra under 100 °C til 250-280 °C [10].

Tabell 2-3: Typiske egenskaper for pyrolyseolje fra tremasse og petroleumsolje sammenlignet. Kilde: [11]

Fysisk egenskap	Pyrolyseolje	Petroleumsolje
Vanninnhold [Vt%]	15-30	0,1
pH	2,5	-
Spesifikk tetthet/gravitasjon	1,2	0,94
Elementær sammensetning [Vt%]		
C	54-58	85
H	5,5-7,0	11
O	35-40	1,0
N	0-0,2	0,3
Aske	0-0,2	0,1
HHV [MJ/kg]	16-19	40
Viskositet ved 50 °C [cP]	40-100	180

Ved lengre oppholdstid i reaktoren vil andelen pyrolyseolje produsert falle til fordel for andelen gass produsert. Denne gassen vil også ta med seg deler av oksygenet og gi den resterende pyrolyseoljen høyere energitetthet [11]. Lavere oljeutbytte i pyrolyseprosessen gir altså høyere brennverdi på oljen. 35-50 Vt% av oljen lar seg ikke fordampe, dette setter begrensninger på anvendelsene til uoppgradert pyrolyseolje da den ikke kan brukes i motorer som krever fordampning av brennstoffet før antenning [10]. De ufordampede restene består i hovedsak av sukkerarter og oligomeriske fenoler [11].

Vanninnholdet påvirker i stor grad viskositeten. For pyrolyseolje produsert på trevirke vil viskositeten ligge mellom 40 og 100 cP ved 50 °C [10]. Viskositeten til pyrolyseoljen minker hurtigere ved oppvarming enn petroleumsolje og selv de tykkere pyrolyseoljene kan lett pumpes med kun moderat oppvarming. Viskositeten til pyrolyseoljene kan også reduseres ved å tilsette metanol eller aceton [11]. En uønsket effekt i pyrolyseolje er at den ikke er i termodynamisk likevekt når den er kondensert. Den er fortsatt reaktiv og vil reagere med luft. Dette fører til at viskositeten til pyrolyseoljer øker over tid [11]. Pyrolyseolje er surt som følge av

betydelige mengder karboksylsyre, som bl.a. eddiksyre. Dette gir en pH verdi på 2,6 for mykt trevirke (furu) og 2,8 for hardt trevirke [10]. Denne surheten setter krav til oppgradering av oljen før den kan brukes i forbrenningsmotorer og – anlegg da den er svært korrosiv, spesielt ved høye temperaturer [10].

I tillegg til prosesssteknikken spiller råstoffet som pyrolyseres en stor rolle i energitettheten til pyrolyseoljen. Normalt skogs- og jordbruksavfall gir 70-80 % oljeutbytte med en tetthet på rundt 20 MJ/kg. Oljerike vekster gir oljer med vesentlig høyere energitetthet, men med lavere oljeutbytte. Pyrolyseolje fra Rapsfrø gir 59,7 % oljeutbytte med 36,3 MJ/kg energitetthet [10].

Det hender at aske følger med gasstrømmen og havner i pyrolyseoljen og konsentrasjonen ligger mellom 0-0,2 Vt%. Alkalimetallene, og spesielt natrium, kalium og transisjonsmetallet vanadium, som finnes i asken forårsaker korrosjon og avleiringer, spesielt ved høye temperaturer. Kalsium forårsaker også avleiringer. Det skal ikke mer en 0,1 Vt% aske til i pyrolyseoljen før den begynner å forringe motordeler [10]. Det at pyrolyseoljen brenner med lavere temperatur gjør at den brenner saktere enn diesel og forsinker både antenningen og ekspansjonen i en dieselmotor. Den gir også mer uniform temperatur i sylindren og reduserer dermed produksjonen av NO<sub>x</sub>-gasser [11]. Vannet senker også viskositeten til oljen og gjør den lettere å anvende i motorer (pumping og automatisering) [10]. Pyrolyseolje lar seg ikke blande med andre oljer, men den lar seg emulgere med diverse emulgatorer. Ved å emulgere pyrolyseoljen i diesel kan den brukes direkte i motorer. Dette er den enkleste måten å oppgradere pyrolyseoljen på. Ved å tilsette 10-20 % emulgator halveres korrosiviteten til oljen og viskositeten minkes betraktelig. Halvert korrosivitet er allikevel problematisk korrosivt for motorer og kostnaden av emulgator er betydelig [10]. Oksygenet i pyrolyseoljen kan reduseres ved å varme opp oljen under trykk av reduserende gasser som hydrogen og/eller karbonmonoksid (CO) med eller uten katalysatorer tilstede. Oksygenet vil da binde seg med H<sub>2</sub>/CO og danne vann (H<sub>2</sub>O) og karbondioksid (CO<sub>2</sub>) som drives av. I følge Zang, Q. et al. har det lyktes å redusere oksygenivået i pyrolyseolje fra 41,8 % til 3 % oksygen med denne metoden og pyrolyseoljen lot seg deretter blande med andre oljer [10].

## 2.8. FLiNaK

FLiNaK er en eutektisk blanding av LiF-NaF-KF med forholdet 46,5-11,5-42 mol % hhv og er et sterkt basisk salt [12]. Blandingen har smeltepunkt på 454 °C, men hver for seg har saltene vesentlig høyere smeltepunkt; hhv (845-995-856) °C [13].

FLiNaK ble valgt som varmeoverføringsmedium fordi det var ønskelig å prøve et annet anion enn de vanligere karbonatene og kloridene. FLiNaK har et smeltepunkt som er lavt nok til å brukes til pyrolyse. Det er lett tilgjengelig og lettere å håndtere/bruke enn andre mer hygroskopiske salter.

En studie gjort av D.F. Williams [13] undersøkte anvendeligheten av aktuelle salter til bruk som kjølemedium i en høytemperatursreaktor. Her ble FLiNaK vurdert opp mot flere andre salter i fluoridklassen så vel som i klorid- og fluorboratklassen. Ved turbulent tvungen konveksjon viste FLiNaK klart best varmeoverføringsegenskaper av alle saltene [13]. I rapporten kom det også frem at FLiNaK har lavest viskositet av de tre fluoridene, men høyere enn kloridene og fluorboratene.

Ved ekstrapolering med sammenhengen i likning 2 blir viskositeten ved 500 °C  $\eta = 8.8$  cP [13].

$$\eta(T) = 0,04 * e^{4170/T} \quad (2)$$

Den termiske ledningsevnen til FLiNaK er målt til 0,60 W/m.K [13] som er tilsvarende vann [14]. Sammenlignet med de andre saltene i Williams rapport ligger FLiNaK i toppen hva varmeledningsevne angår. Ved 500 °C har FLiNaK en tetthet på 2160 kg/m<sup>3</sup> og varmekapasitet på 2,009 kJ/kgK som gir volumetrisk energitetthet på 4339 kJ/m<sup>3</sup>K. Det er litt over hva vann har ved romtemperatur. Saltets egenskaper er summert opp i Tabell 2-4.



Tabell 2-4: Egenskaper til smeltet FLiNaK ved 500 °C [12, 13].

<i>Salt</i>	<i>FLiNaK</i>
Smeltepunkt [°C]	454
Kokepunkt [°C]	1570
Tetthet [ $kg/m^3$ ]	2160
Varmekapasitet [ $kJ/kg^{\circ}C$ ]	2,009
Viskositet [cP]	4,74 (600 °C – målt) 8,8 (500 °C – ekstrapolasjon)
Termisk ledningsevne [W/m.K]	0,60
Volumetrisk varmekapasitet [ $kJ/m^3^{\circ}C$ ]	4339

## 2.9. Videre lesning og anbefalt litteratur

Bøkene til Klass og Basu er gode og dekkende på området rundt termisk konvertering av biomasse:

- Klass, D.L., *Biomass for renewable energy, fuels, and chemicals*. 1998 [9].
- Basu, P., *Biomass gasification and pyrolysis: practical design and theory*. 2010 [2].

Ellers kan det anbefales å lese noen review artikler om de spesifikke emnene:

- Zang, Q., et al., *Review of Pyrolysis Oil Properties and Upgrading Research*. Energy Conversion and Management, 2007. [10]
- Nygård; Olsen, *Review of thermal processing of biomass and waste in molten salts for production of renewable fuels and chemicals*, 2011 [7].
- Venderbosch, Prince, *Fast pyrolysis technology development (review)*, 2010. [6]

### 3. Eksperimentelt

#### 3.1. Oppsett

Hensikten med oppgaven er å måle oppvarmingsrater i kjernetemperaturen til sylindrerformede treprøver i furu når de blir pyrolysert i smeltet salt ved 500 °C. For å oppnå dette ble en reaktor bygd til formålet av ingeniører på UMB. Denne reaktoren, som er skissert i Figur 3-1, består av flere deler av forskjellige materialer for å tåle påkjenningene som følger med bruken av så korrosive materialer og høye temperaturer som forekommer i denne prosessen. Som konteiner for saltet ble det benyttet en smeltdigel i nikkell (Ni) fordi dette materialet har vist seg meget motstandsdyktig mot saltet FLiNaK [12]. Denne smeltdigelen ble så plassert i en større sylinder av rustfritt stål som ble lukket med flenser i begge ender. Flensene ble skrudd mot hverandre med bolter og tettet med en pakning av mineralpapir (Tabell 3-1). I topplokket er det 3 gjennomføringer med hvert sitt formål.

Boblerøret, det venstre røret i Figur 3-1, tilfører argongass til reaktoren og har tre formål:

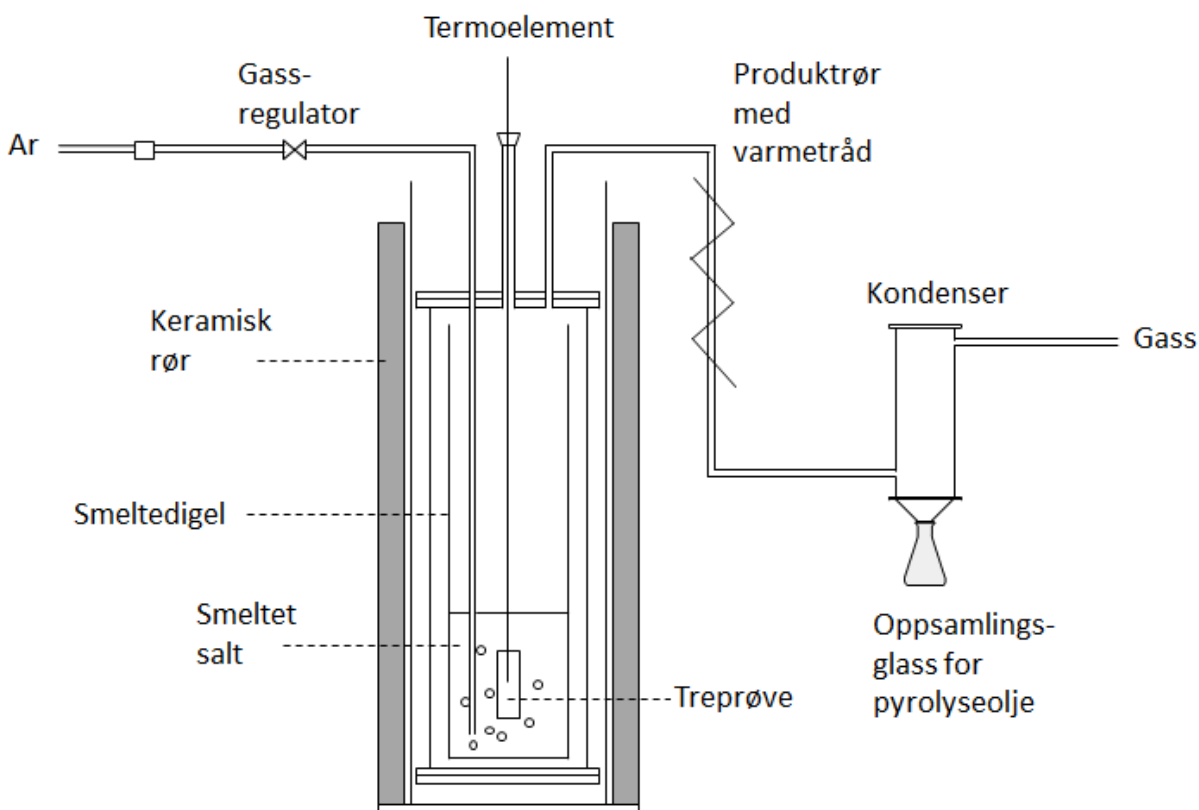
1. Argongassen fordriver luften i reaktoren og sørger for en inert atmosfære slik at biomassen ikke tillates å oksidere.
2. Gassen fungerer som transportmedium og driver produktgassene ut av reaktoren.
3. Gassen lager bobler i smelten slik at smelten blandes turbulent, noe som gir homogen temperatur i hele smelten og bedrer varmeoverføringsegenskapene til smelten.

Boblerøret kobles til argontanken via en gassregulator (Tabell 3-1) som brukes til å justere gasstrømmingen og dermed indirekte justere oppholdstiden. Boblerøret er i likhet med digelen laget i nikkell. Det er fordi røret senkes ned i smelten og dermed utsettes for de samme påkjenningene som digelen. Med unntak av termoelementet og treprøven så er det kun digelen og boblerøret som er i direkte kontakt med det smeltede saltet.

Tilførselsrøret, det midterste røret i Figur 3-1, brukes til å tilføre termoelementer med treprøver ned i smelten. Dette røret har den største diameteren og er det eneste røret som kan lekke gass under forsøk. Det er derfor viktig å sørge for at dette er tett hele tiden. Det siste røret, lengst til høyre i Figur 3-1, er produktøret som transporterer de varme gassene ut av reaktoren og inn i

kondenseren. Dette røret er viklet med en varmetråd (Tabell 3-1) som sørger for at røret holder 450 °C under forsøkene. Det er viktig at produktgassene ikke kjøles før de ankommer kondenseren slik at olje og spesielt tjærestoffer ikke kondenserer i røret. Sistnevnte kan, sammen med askerester, delvis eller komplett tette produktøret og ødelegge forsøk, evt. utstyr. På grunn av de høye temperaturene som produktøret utsettes for kan ikke dette bruke vanlige pakninger og tettes derfor med gjengede rørkoblinger (Tabell 3-1).

Den rustfrie sylinderen som holder nikkeldigelen, heretter kalt reaktoren, ble plassert oppi en elektrisk ovn og isolert med mineralull (Tabell 3-1) på oversiden. Produktøret ble også isolert med slik mineralull. Innerveggene i ovnen er sårbare mot mekanisk slitasje og er beskyttet med et keramisk rør som foring mellom varmeelementene og reaktoren. I bunn av denne keramiske sylinderen er det lagt et lag med aluminiumoksid ( $Al_2O_3$ ) for å samle opp eventuelle saltlekkasjer fra reaktoren.



Figur 3-1: Skissert oppsett av væskefasereaktor.

Ovnen er termostatstyrt og sørger for at temperaturen i reaktoren alltid holder 500 °C under forsøkene. Det brukes en elektrisk ovn for å ha full kontroll over temperaturen under forsøkene selv om dette gir et dårlig energiregnskap. I et pilotanlegg kunne ovnen vært fyrt med kullstoffer og/eller produktgass slik som Figur 2-3, eller solvarme slik som Adingberg et al. [15] har gjort.

Produkttrøret fører de varme gassene (argon og produktgasser) til kondenseren. Veggene i kondenseren er kaldere enn gassene som kommer fra reaktoren og vil kjøle gassene ved kontakt. Denne kjølingen fører til at de kondenserbare gassene kondenserer til olje og tjærestoffer mot veggene i kondenseren og renner ned i oppsamlingsglasset som kan ses nederst til høyre i Figur 3-1. Kondenserveggene kjøles med kaldt vann for å opprettholde så fullstendig kondensering som mulig. De ikke-kondenserbare gassene forlater kondenseren og entrer et filter (Tabell 3-1) som renser gassene for aske og evt. ukondenserte stoffer. Etter filteret passerer de ikke-kondenserbare gassene en vannlås, også kalt bobleflasken, før de forlater systemet. Avtrekkshetter sørger for at alle gassene forlater laboratoriet.

**Tabell 3-1: Produktdetaljer for komponenter brukt i oppsett av væskefasereaktor.**

<b>Komponent</b>	<b>Type /kommentar</b>
Mineralpapir	Superwool 607 Paper, 2 mm
Mineralull	Superwool 607 Blanket, 38 mm, $96 \frac{kg}{m^3}$
Gassregulator	Rotameter. Angir gasstrømmingen som l/min ved 20°C og 2,5 bar inngangstrykk.
Varmetråd	SAN Electro Heat, 316W, delenr. 260008
Gjengede rørkoblinger	Swagelock-316
Gassfilter	Parker Fulflo LT10-BV-RS, 10'' vannfilter.
Termoelement 1 mm	Type-K, Ø=1 mm, L=1000 mm.
Termoelement 0,5 mm	Type-K, Ø=0,5 mm, L=150 mm.
Logger	HIOKI 8430-20 Memory Hilogger

### 3.2. Forberedelser

Treprøver i furu kuttes i 30 mm lengder parallelt med fibrene og diameteren ( $\emptyset$ ) dreies til 1, 2, 3, 4, 6 og 8 mm og borres i senter med 1 mm bor, 15 mm ned i treprøvene, parallelt med fibrene. For treprøvene med diameter 1, 2, og 3 mm brukes 0,5 mm bor. Figur 3-2 viser et lite utvalg av sylindrerne som ble brukt i forsøkene. Innledningsvis var alle sylindrerne dreiet ut av samme emne for å redusere støy i dataene.

Treprøven som skal brukes i forsøket settes til tork i tørkeskap dagen før. Den skal være helt tørr, noe den etter Norsk Standard er etter 24 timer i tørkeskap ved 105 °C.



Figur 3-2: Tresylindere i furu på 2,4 og 6 mm i diameter og 30 mm lengde. Foto: Heidi S. Nygård.

Alle treprøvene i forsøkene var 30 mm lange ( $L = 30 \text{ mm}$ ) og den største diameteren som ble brukt var 8 mm ( $d_{maks} = 8 \text{ mm}$ ). Ut ifra likning 1 gir dette 5,3 ganger lenger oppvarmingstid fra endene av sylindrer til kjernen enn fra sidene av sylindrer til kjernen. Dette forsikrer at selv med den tykkeste diameteren som brukes på treprøvene i forsøkene så vil det være oppvarmingsraten på tvers av fibrene som måles. Det er ønskelig å forandre så få variable som mulig mellom hvert forsøk slik at effekten som måles kan knyttes til den variabelen en ønsker å

teste. I denne oppgaven er dette oppvarmingsratene ved forskjellige sylinderdiametere. Derfor er lengden på sylindrene alltid 30 mm selv om de kunne vært kortere for tynnere prøver. Dette gir gassene som avdrives like stor motstand gjennom fibrene (som da er like lange) og en variabel mindre.

FLiNaK blandes i forholdet (46,5-11,5-42,0) mol % av kjemikaliene LiF-NaF-KF.

Massefraksjonen til FLiNaK blir dermed (0,292-0,117-0,591) LiF-NaF-KF. For å oppnå bedre nøyaktighet i massefraksjonene blandes partier på 1 kg FLiNaK av gangen fremfor ett parti på 200g for hvert forsøk. Kjemikaliene som ble brukt til blanding av FLiNaK er opplistet i Tabell 3-2

Tabell 3-2: Oversikt over kjemikalier brukt til blanding av FLiNaK

Salt	Produsent	Varebeskrivelse
Litiumfluorid, LiF	Sigma-Aldrich <i>sigma-aldrich.com</i>	Lithium Fluoride, powder, <5 microns. Produktnr. 237965, 1kg pakning.
Natriumfluorid, NaF	Sigma-Aldrich <i>sigma-aldrich.com</i>	Sodium fluoride extra pure, DAB, PH.EUR. Produktnr. 01148, 1kg pakning.
Kaliumfluorid, KF	Sigma-Aldrich <i>sigma-aldrich.com</i>	Potassium fluoride. Produktnr. 60240, 2,5kg pakning.

### 3.3. Gjennomføring

*For treprøver over 3 mm i diameter:*

200g FLiNaK pakkes i nikkeldigelen. Reaktorbunnen skrues på med glassfiberpakning og nikkeldigelen blir plassert i reaktoren. Deretter blir reaktortoppen montert, med pakning.

Reaktoren plasseres så i den elektriske ovnen og rørene blir koblet til. Argonflasken blir koblet til boblerøret og boblerøret stukket et lite stykke ned i reaktoren (ikke ned i saltet ennå).

Tilførselsrøret tettes med en propp og produktørret skrues til, vikles med varmetråd og isoleres.

Gasstrømmingen kontrolleres med rotameteret og settes til 2 L/min gasstrømming. Ovnens settes på og termostaten stilles til rundt 530 °C (± et par grader avhengig av romtemperaturen). Etter rundt 3 timer har saltet smeltet og boblerøret kan senkes til bunnen så saltet begynner å boble turbulent. Boblerørets oppgave er i oppvarmingsfasen kun å opprettholde en inert atmosfære i reaktoren. Ved å vente med å senke boblerøret ned i saltet til etter saltet har smeltet unngås

oppvirvling av saltet i pulverform. Når temperaturen i smelten er stabil på 500 °C og produktørret holder 450 °C kan forsøket iverksettes.

For 4, 6 og 8 mm prøver ble det brukt 1 mm termoelement. Treprøven tres 15 mm inn på termoelementet. Termoelementet med treprøven føres ned i reaktoren gjennom tilførselsrøret. Treprøven plasseres midt i smelten og pyrolyseres. Når pyrolyseprosessen er over og temperaturen i smelten har stabilisert seg på ~500 °C trekkes termoelementet opp av tilførselsrøret og tilførselsrøret tettes med propp. Boblerøret trekkes så opp av smelten, men ikke lenger enn nødvendig da det kan sette seg fast i rørgjennomføringen når saltet på utsiden av boblerøret stivner. Ovnens skrues av, men gassen kjøres fortsatt for å sørge for inert atmosfære helt til saltet har blitt kaldere. Det er meget korrosivt ved så høye temperaturer [12].

#### ***For treprøver under 3 mm i diameter:***

For treprøvene på 1, 2 og 3 mm ble det benyttet et 0,5 mm termoelement, 150 mm langt. Det ble benyttet et tynnere termoelement for ikke å ta ut så mye masse fra treprøvene. Tidligere forsøk har vist at 0,5 mm og 1 mm termoelementene gir like måleresultater. 0,5 mm termoelementet er for kort til å brukes igjennom reaktortoppen så forsøkene med dette termoelementet ble utført med åpen reaktor. Dette skyldes også at 1, 2 og 3 mm treprøvene er så tynne at kjernetemperaturen lett påvirkes slik at prøven blir varm allerede før den rekkes å føres igjennom reaktortoppen og ned i smelten. Det går hurtigere i åpen reaktor. Åpen reaktor vil si at reaktortoppen er avmontert, boblerøret holdes av et stativ og gassene strømmer rett opp av reaktoren. En justerbar avtrekkshette ble brukt i den sammenheng. Nikkeldigelen ble også foret opp slik at det sto høyere opp i reaktoren. Som med treprøvene med over 3 mm i diameter ble disse treprøvene også tredd på tuppen av termoelementet. 2 og 3 mm treprøvene ble tredd 15 mm inn på termoelementet, men 1 mm treprøvene var så tynne og skjøre at det ikke lot seg gjøre å bore så dype hull. Termoelementet gikk typisk 5-10 mm inn i treprøven. Dette har ingen påvirkning på loggingen av oppvarmingsraten fordi forholdet mellom lengden og bredden på treprøven er fortsatt så stor at varmen ledes hurtigere fra sidene av treprøven og inn til midten enn fra endeveden og inn til midten. Toppen av ovnen ble isolert med keramiske plater under

oppvarming og mellom forsøkene for å holde temperaturen i smelten oppe i 500 °C.

Temperaturen falt hurtig da reaktoren var åpen på toppen.

Det ble gjort minst 3 forsøk i hver diameter for å sikre reproducerbare data. For at ikke kullrester og aske skal forurense smelten og påvirke varmeoverføringsevnen byttes saltet mellom hvert forsøk, også mellom hvert forsøk innad i samme diameter. Det ble ikke byttet salt mellom forsøkene med samme diameter for 1, 2 og 3 mm prøvene av to grunner. Den første grunnen er at prøvene er så små at kullrestene som blir igjen av prøvene antas ikke å påvirke saltets egenskaper merkbart. Den andre grunnen er at kullresten i hovedsak ble sittende igjen på termoelementet etter endt pyrolysering og ble dermed med ut av reaktoren igjen etter forsøket, noe som betydelig reduserer mengden kullrester i smelten.

Det lar seg ikke gjøre å bytte saltet direkte etter et gjennomført forsøk så reaktoren må kjøles først. Dagen etter forsøket har reaktoren kjølt seg nok og reaktoren tas ut av ovnen og demonteres. Nikkeldigelen settes inn i en muffelovn som varmes opp til 600 °C. Når saltet har smeltet helles det ut i en sandkasse og kjøles før det blir kastet. Reaktoren demonteres fullstendig, pusses og vaskes slik at den er klar til neste forsøk. Om den står med saltrester på vil den korroderes. Dette gjelder alle rørene også. Oljerester fjernes med aceton.



## 4. Resultat og diskusjon

Dataene ble behandlet i MS Excel 2010 hvor temperaturen og tiden ble logget.

Temperaturkurvene er basert på direkte på disse dataene. Oppvarmingsratene ble funnet ved å derivere temperaturfunksjonen med hensyn til tiden slik som likning 4 viser.

$h(t)$  er oppvarmingsraten og  $T(t)$  er temperaturen ved tiden  $t$ , målt i sekunder.

$$h(t) = \frac{dT(t)}{dt} = \frac{T(t+0,5) - T(t-0,5)}{(t+0,5) - (t-0,5)} \quad (4)$$

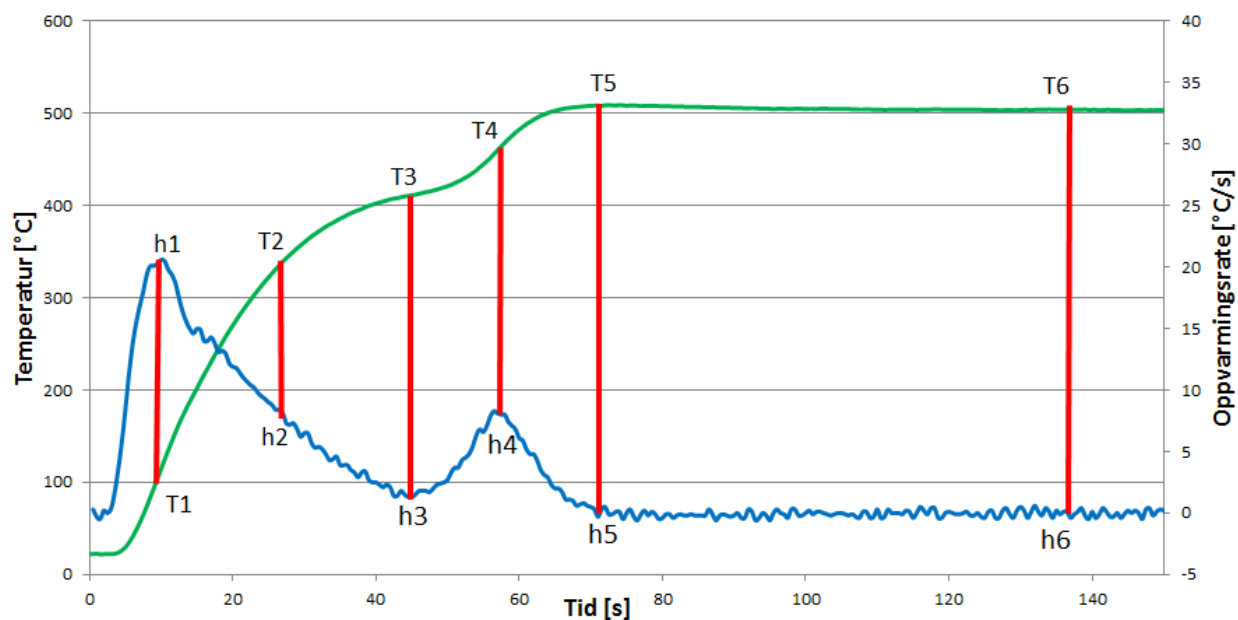
Oppvarmingsraten i et tidspunkt ble beregnet ved å dele temperaturdifferansen mellom målingen før og etter tidspunktet på tilhørende tidsintervall.

### 4.1. Definisjon av kritiske punkter i grafene

Det er flere punkter i grafene som skiller seg ut i varierende grad som følge av fysiske egenskaper i treverket og forskjellige reaksjoner som foregår. Det er derfor viktig å definere disse områdene og gi dem navn slik at de kan henvises til senere.

De italienske forskerne Di Blasi et al. [8] gav disse kritiske punktene navn i sin rapport fra 2003 og jeg velger å fortsette å bruke disse da det er hensiktsmessig i forhold til å sammenligne dataene fra den rapporten med mine resultater.

I Figur 4-1 illustreres de 6 forskjellige punktene som gir nyttig informasjon ved analysen av dataene. Her er tidspunktene nummerert fra 1 til 6 med vertikale linjer som angir korresponderende krysningspunkter på temperaturkurven og oppvarmingsratekurven. De er hhv gitt navnene  $T_1, T_2, \dots, T_6$  og  $h_1, h_2, \dots, h_6$ .



Figur 4-1: Typiske temperatur- og oppvarmingsratekurver er tegnet opp og de vertikale linjene markerer sammenhengen mellom kritiske punkter på kurvene.

$h_1$  (punktet) angir den høyeste oppvarmingsraten målt under forsøket og representerer et mål på hvor god oppvarmingsrate som oppnås på forsøket.  $T_1$  er tilhørende kjernetemperatur i øyeblikket.

$T_2$  er temperaturen der cellulosen begynner å nedbrytes. Gasser drives av og kjøler treprøven konvektivt, noe som kan føre til nedsatt oppvarmingsrate. En variasjon/knekk i kurven for oppvarmingsraten i punkt  $h_2$  kan derfor tradisjonelt observeres.

Etttersom temperaturen i treprøven stiger vil mer materiale brytes ned og kjøleeffekten øker med dette. Oppvarmingsraten får sitt første minimum i punktet  $h_3$  fordi den endoterme nedbrytningen av cellulose da er mest aktiv. Det tilsvarende punktet på temperaturkurven kalles  $T_3$  og kan observeres ved at temperaturen nærmest flater ut i en kort periode.

Når temperaturen har økt nok til at ligninet i treprøven brytes ned, mens cellulosen og hemicellulosen i hovedsak er ferdig, stiger temperaturen igjen som følge av at nedbrytningen av ligning er en eksoterm reaksjon. Dette representeres i kurven for oppvarmingsraten ved det

andre toppunktet, kalt  $h_4$ . Det korresponderende punktet på temperaturkurven kalles  $T_4$  og befinner seg på det bratteste punktet i kurvens S-sving.

Som følge av at nedbrytningen av ligninet er eksoterm vil temperaturen øke over reaktortemperaturen i en liten periode og gi en liten topp over 500 °C, denne toppen kalles  $T_5$ . Tilsvarende punkt på kurven for oppvarmingsrate kalles  $h_5$  og vil være lik null. Treprøven er nå over omgivelsestemperaturen og vil kjøles, så oppvarmingsraten vil gå noe under null og stige mot null igjen. Pyrolyseprosessen er ved tiden  $t_5$  praktisk talt slutt.

$T_6$  er punktet på temperaturkurven hvor temperaturen igjen er nede i omgivelsestemperatur, 500 °C. Punktet har ingen spesiell betydning og er vanskelig å måle sikkert på grunn av små fluktuasjoner. Det korresponderende punktet for oppvarmingsraten kalles  $h_6$  og vil være der kurven treffer null igjen.

De korresponderende tidene til alle disse punktene defineres som  $t_1, t_2, \dots, t_6$  [8].

## **4.2. 1 mm prøver**

Treprøvene med 1 mm diameter ble pyrolysert i åpen reaktor med 0,5 mm håndholdt termoelement. Dette åpner for større variasjon i dataene enn ved lukket reaktor fordi forsøkene blir mindre identisk gjennomført.

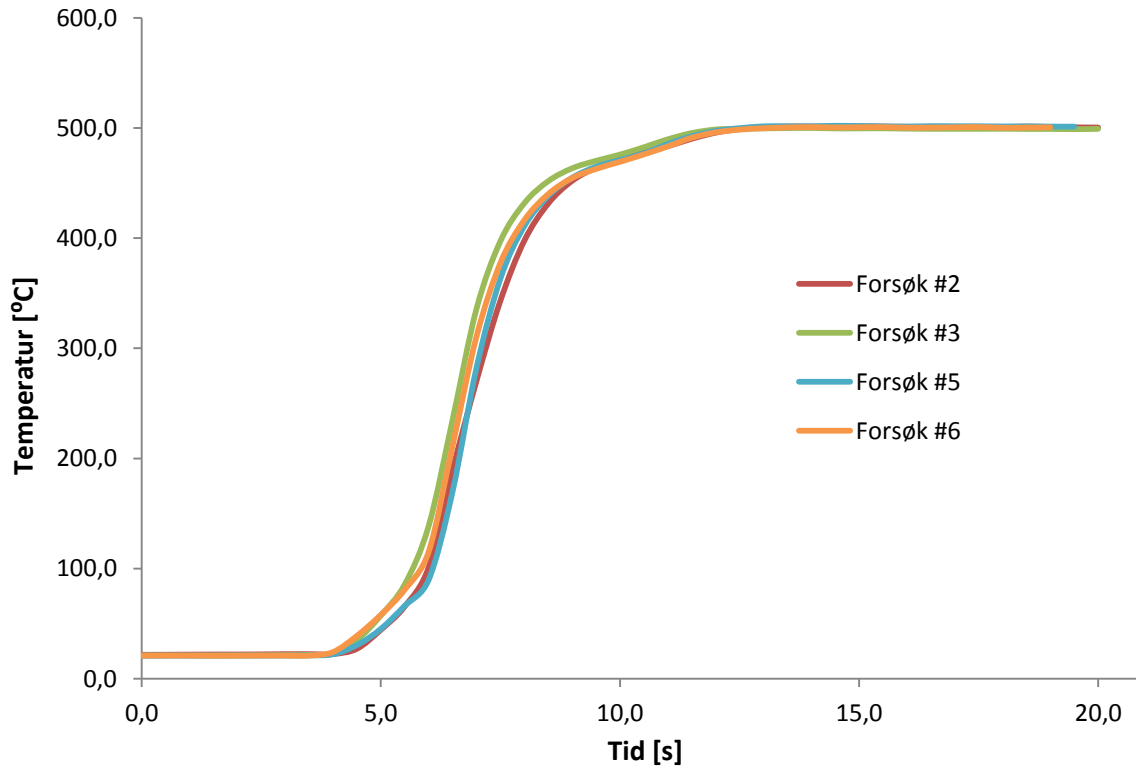
Resultatene ble logget med 500 ms tidsintervaller, det vil si at det går 500 ms mellom hver måling i datasettet.

Disse treprøvene var svært tynne og vanskelig å lage så det var stor variasjon i kvaliteten på prøvene. Noen hadde så tynne vegger at termoelementet kunne skimtes igjennom når de ble tredd på. Det ble gjort totalt 7 forsøk hvor 3 forsøk ikke ble like vellykket. Av de resterende 4 forsøkende så observeres det flere brå temperaturforandringer. Disse kan være forårsaket av at treverket sprekker eller kommer nær en vegg eller lignende. Det er vanskelig å forstå nøyaktig hva som skjer i hvert tilfelle.

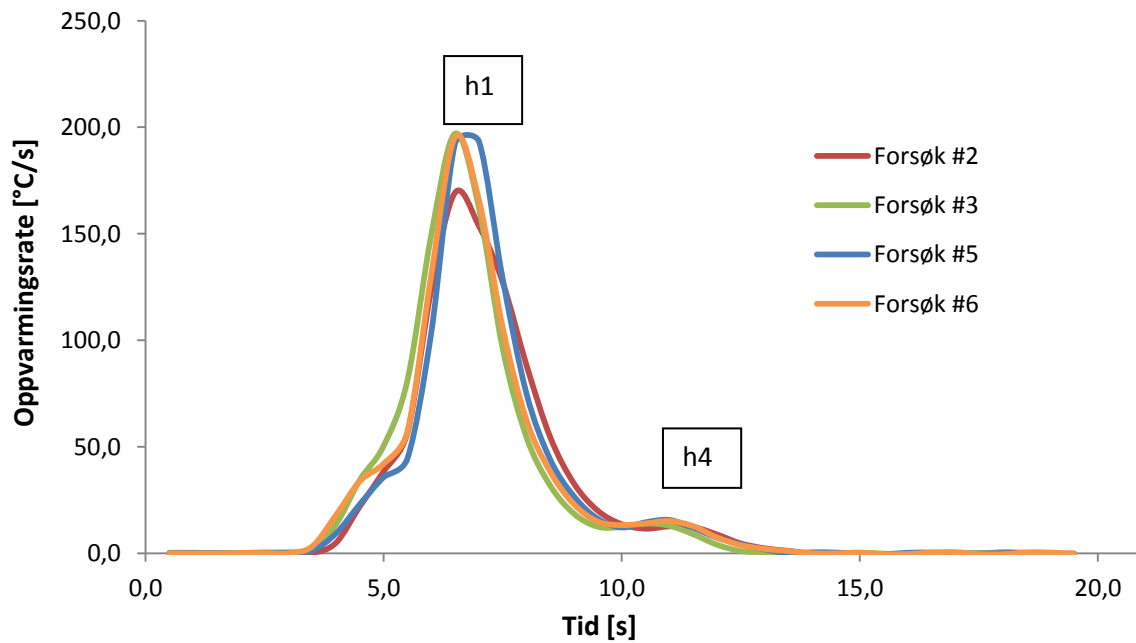


Figur 4-2: Kullrester fra fem forsøk med  $\varnothing=1$  mm. Kullstavene er svært sprø og skjøre.

Under forsøk 1 bøyde treprøven seg  $90^\circ$  i smelten, noe som tyder på at veggen var svakere og muligens sprukket på langs av treprøven. Kurven fra denne målingen skiller seg ut fra resten av kurvene. Det samme skjedde med forsøk 4, her bøyde hele treprøven seg  $180^\circ$ . Forsøk 7 bøyde seg ikke, men skilte seg også ut ifra de resterende kurvene. Ved både forsøk 4 og 7 kunne termoelementet skimtes igjennom veggen på treprøven før de ble pyrolysert og ble forventet å gi dårlig resultat allerede før forsøkene ble gjennomført. Forsøk 2, 3, 5 og 6 ble vellykket og resultatet kan ses i Figur 4-3. De maksimale oppvarmingsratene ( $h_1$ ) for de gode målingene ble liggende svært tett med unntak av forsøk 2. Oppvarmingsratene kan ses på Figur 4-4. Alle kullbitene ble med termoelementet opp igjen og var hele. Noen av dem kan ses i Figur 4-2.



Figur 4-3: Temperaturkurver for 1 mm furu treprøver pyrolysert i væskefasereaktor ved 500 °C.



Figur 4-4: Oppvarmingsrater for 1 mm furuprøver i væskefasereaktor ved 500 °C.

### 4.3. 2 mm prøver

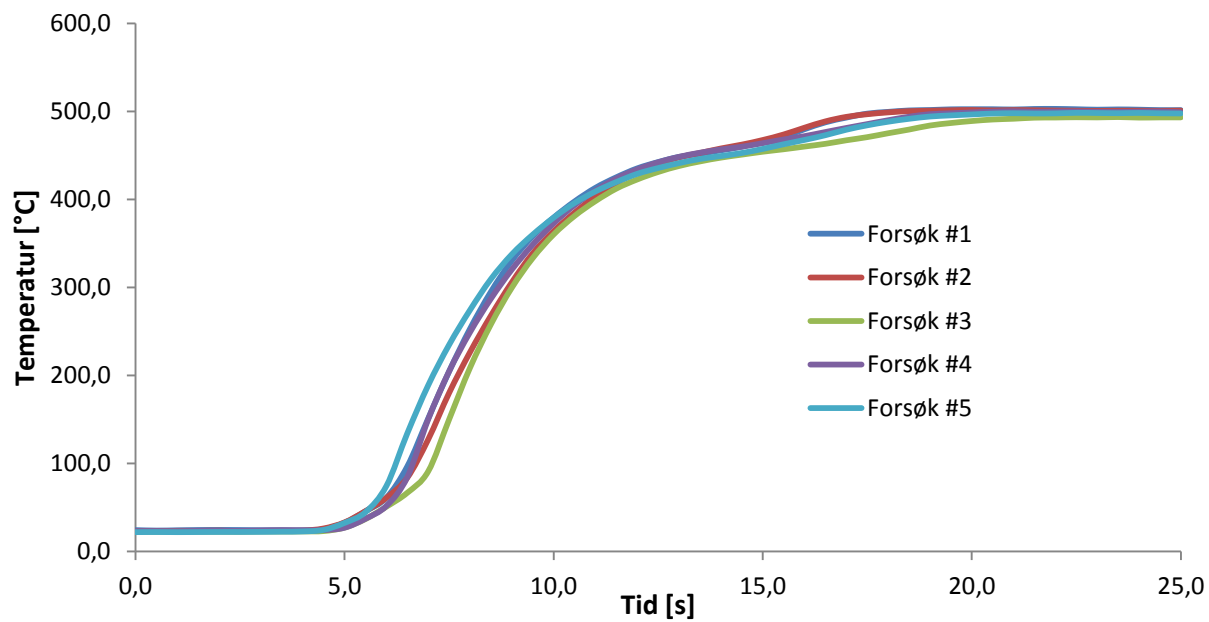
Forsøkene med 2 mm diameter på treprøvene ble gjort i åpen reaktor med 0,5 mm. Det ble gjort 5 forsøk og alle var vellykket. Forsøkene ble logget med 500 ms tidsintervaller og resultatene vises grafisk i Figur 4-5.

Variasjonen rundt  $T_4$ - $T_5$  området kan skyldes forskjellig forhold mellom cellulose og lignin i treprøvene. Treprøvene er så tynne at det er ikke flere enn 1-3 årringer synlig i enden på dem. Tykkelsen og antallet årringer kan ha effekt. Alle treprøvene er produsert av samme emne, men noe variasjon kan forekomme allikevel.

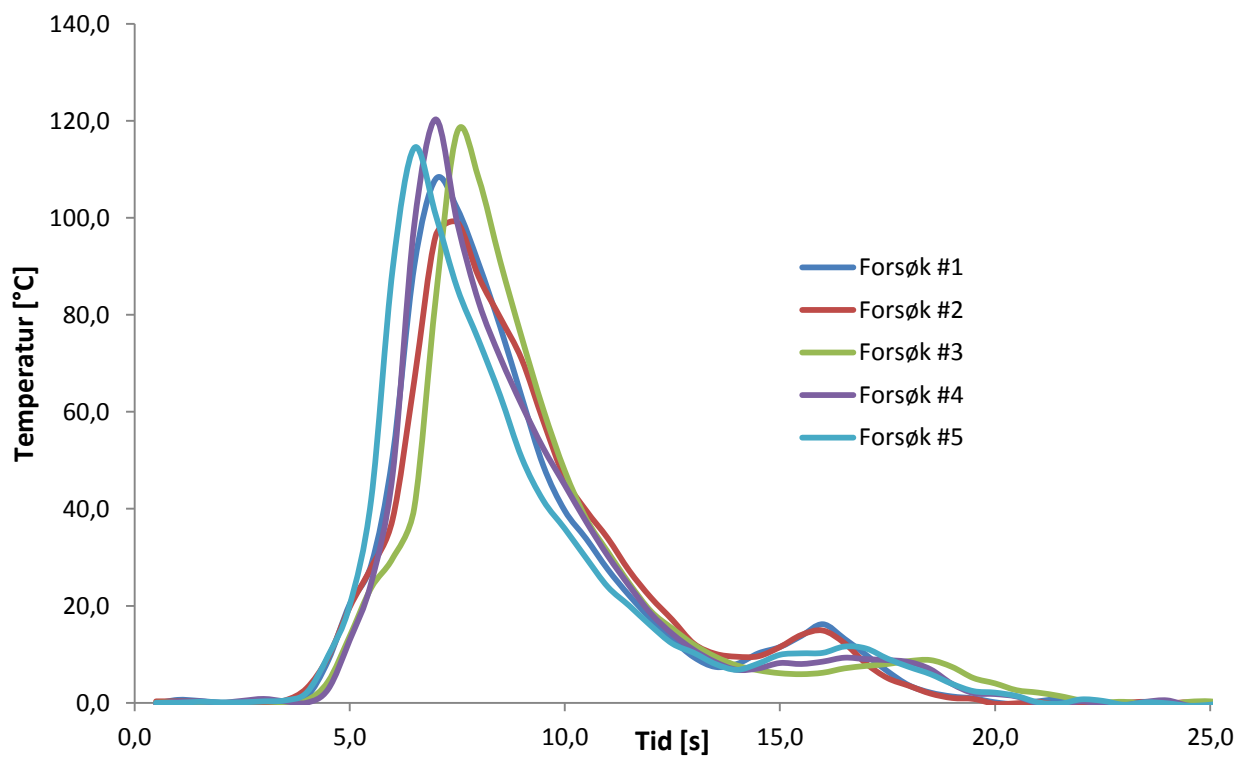
Det ser ut til at treprøvene i forsøk 1 og 2 inneholder mer lignin enn de andre og derfor opplever en temperaturøkning i  $T_4$ - $T_5$  området. De andre 3 forsøkene, og forsøk 3 spesielt, ser ut til å inneholde mindre lignin og dermed ikke høste varme fra den eksoterme nedbrytningen av ligninet i like stor grad. Mindre ligninandel gir mer cellulose og dermed lenger avkjølingsfase fra den endoterme reaksjonen, dette synes ved at  $t_4$  og  $t_5$  kommer senere for forsøk 3, 4 og 5 enn de gjør for forsøk 1 og 2.

Dette kommer tydeligere frem i Figur 4-6 hvor oppvarmingsratene vises grafisk. Forsøk 1 og 2 skiller seg fra de øvrige ved å ha lavere oppvarmingsrate ( $h_1$ ) og tidligere og mer omfattende lignin nedbryting ( $h_4$ ).

Alle kullbitene kom hele opp fra smelten igjen, sittende på termoelementet.



Figur 4-5: Temperaturkurver for 2 mm furu treprøver pyrolysert i væskefasereaktor ved 500 °C.



Figur 4-6: Oppvarmingsrater for 2 mm furuprøver i væskefasereaktor ved 500 °C.

#### 4.4. 3 mm prøver

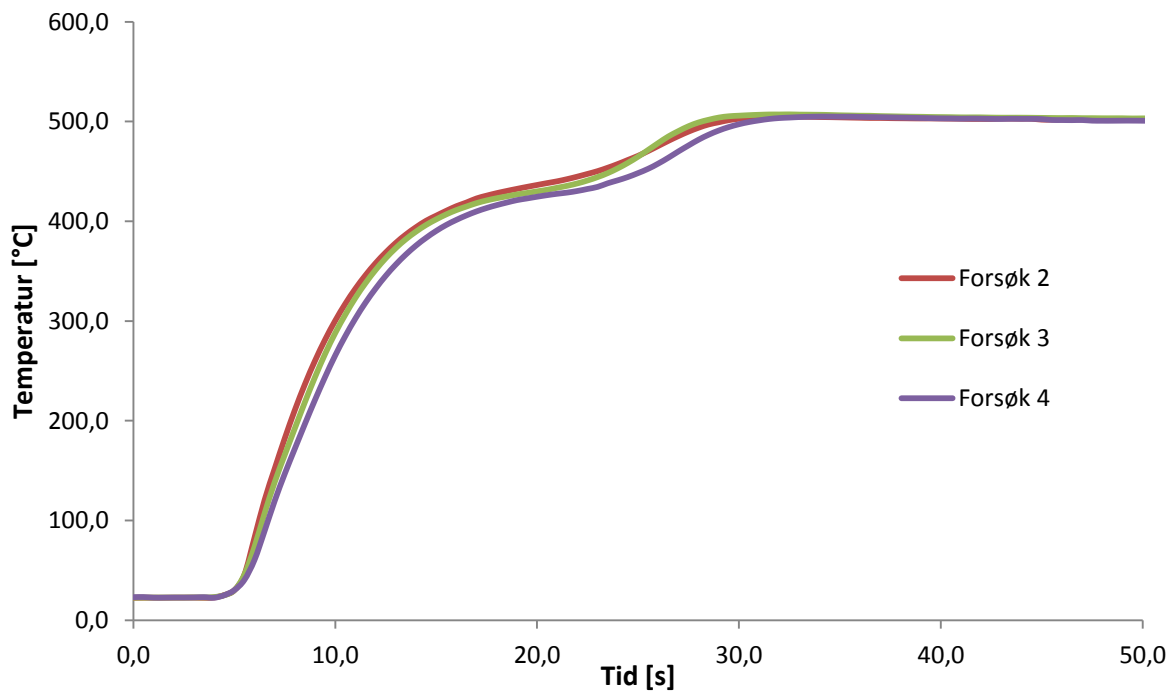
Tre prøvene med 3 mm diameter ble pyrolysert i åpen reaktor med 0,5 mm termoelement. Disse ble logget med 100 ms tidsintervall i motsetning til 1 og 2 mm prøvene. Dette var for å se om oppløsningen ble bedre med hyppigere logging. Fremstillingen ble lik for temperaturkurvene, men kurvene for oppvarmingsraten fluktuerte veldig mye og var vanskelige å tyde. Derfor ble målingene fra hvert 500 ms hentet ut av datasettet og det er disse som har blitt brukt i Figur 4-7 og Figur 4-8 som viser hhv temperaturutviklingen og oppvarmingsratene til disse forsøkene.

Det ble gjort 4 forsøk med denne diameteren.

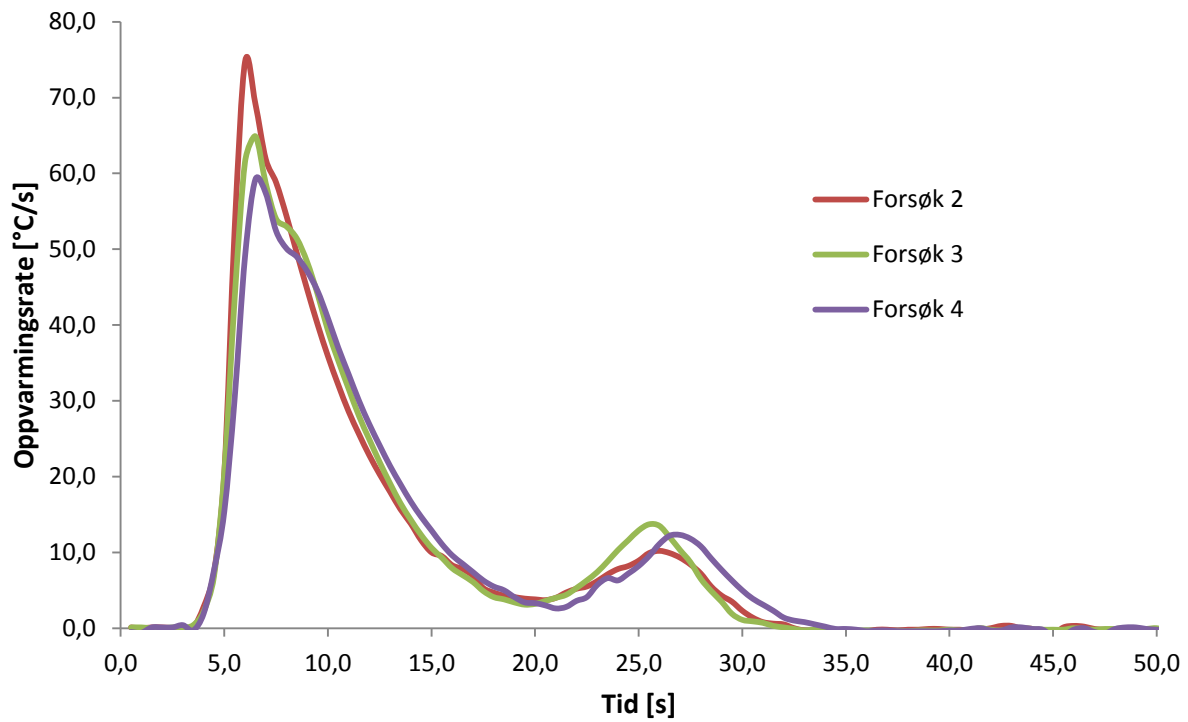
Forsøk 1 ble luket ut av datasettet da det skilte seg ut fra de resterende forsøkene.

Temperaturprofilen fulgte de øvrige profilene helt normalt nesten frem til  $t_3$ , der avvek dataene fra trenden og temperaturen steg tilnærmet lineært til 500 °C.  $t_5$  for forsøk 1 inntraff 3-5 s etter de øvrige forsøkene. Det antas at det har skjedd noe feil i målingene.





Figur 4-7: Temperaturkurver for 3 mm furu treprøver pyrolysert i væskefasereaktor ved 500 °C.



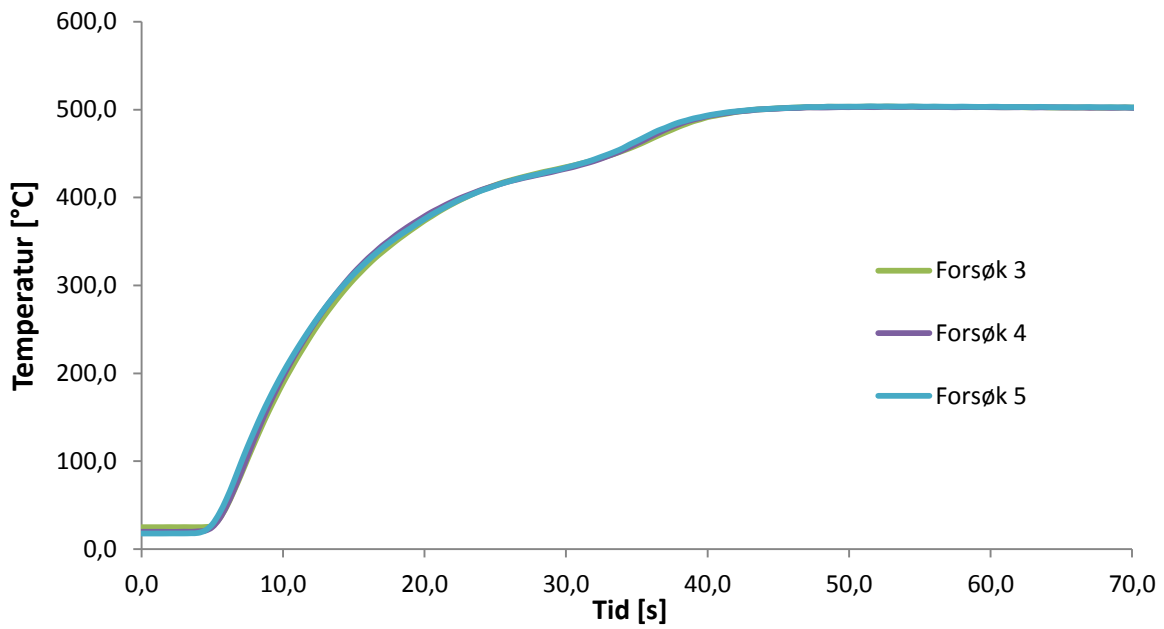
Figur 4-8: Oppvarmingsrater for 3 mm furuprøver i væskefasereaktor ved 500 °C.

#### 4.5. 4 mm prøver

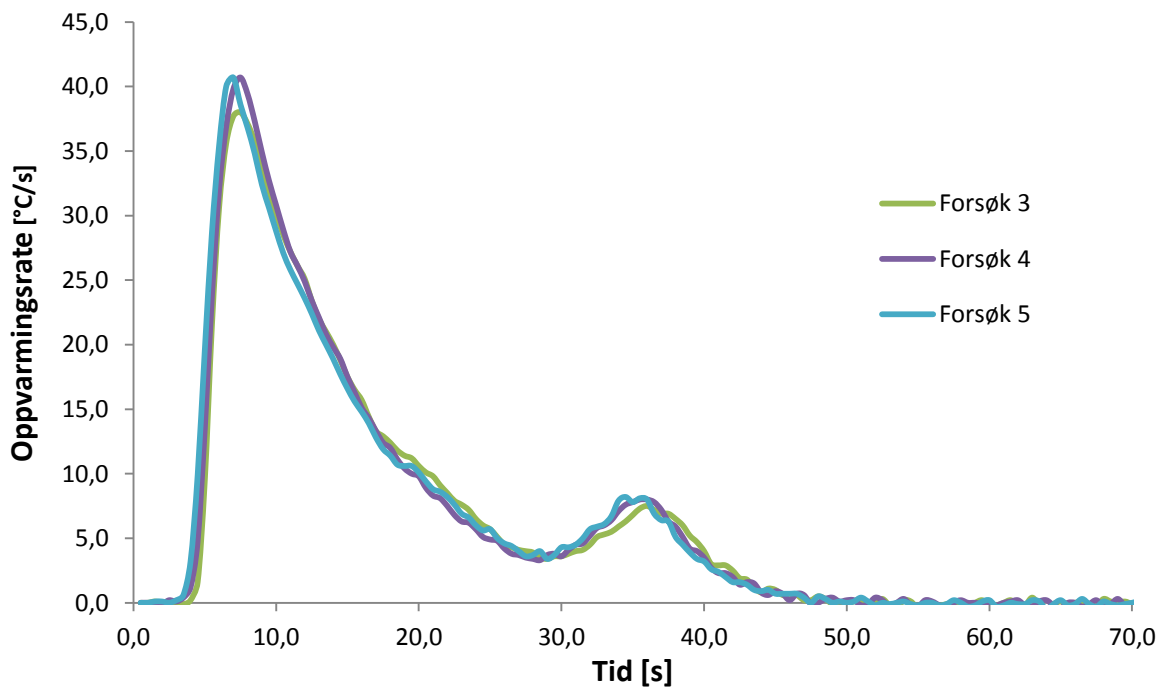
Det ble gjort 5 forsøk med 4 mm diameter furuprøver. Disse ble gjort i lukket reaktor med 1 mm termoelement. Lukket reaktor gir bedre kontroll på temperaturen i smelten og mer identisk gjennomførte forsøk. I tillegg tar det lenger tid å pyrolysere prøven ettersom diameteren øker, og oppvarmingsraten dermed synker. Derfor var det forventet mindre variasjon i resultatene. Dette stemte for øvrig, men to forsøk skilte seg ut. Forsøk 1 og 2 var de to første forsøkene som ble gjort av undertegnede i denne oppgaven og flere feil kan ha blitt gjort under gjennomføringen. For det første så startet begge de to første forsøkene med litt for høy temperatur i furusylindrene, dette kommer av for langsom nedsenkning av treprøvene i smelten. For det andre ble termoelementet skjøvet for langt ned i smelten og treprøven har antagelig truffet bunnen av reaktoren. Termoelementet hadde bøyd seg i enden. Forsøk 1 og 2 ble derfor forkastet.

De resterende forsøkene, 3,4 og 5, viser god samling og fin trend som kan ses på temperaturprofilene i Figur 4-9 og oppvarmingsratene i Figur 4-10.

Under forsøk 4 lyktes det å få opp termoelementet med kullbiten på. Dette var den eneste kullbiten som kom opp hel av 4 mm-prøvene.



Figur 4-9: Temperaturkurver for 4 mm furu treprøver pyrolysert i væskefasereaktor ved 500 °C.



Figur 4-10: Oppvarmingsrater for 4 mm furuprøver i væskefasereaktor ved 500 °C.

#### 4.6. 6 mm prøver

Det ble utført 3 forsøk med furusylindere med diameter på 6 mm. De ble alle utført i lukket reaktor og med 1 mm termoelement.

Grunnet et uhell under tørking av treprøvene så ble kun forsøk 1 utført med de originale treprøvene. Dette forsøket var vellykket. Men når treprøvene ble tørket for forsøk 2 kom de til å brenne opp ved et uhell og nye treprøver måtte lages. Disse ble så ikke laget fra samme emne og kan ha hatt en annen sammensetning av cellulose, hemicellulose, lignin og mineraler.

På Figur 4-12 og Figur 4-13 ser en at forsøk 1 har større  $t_3$ ,  $t_4$  og  $t_5$  enn forsøk 2 og 3. Dette skyldes antagelig at forsøk 1 har mer cellulose enn forsøk 2 og 3. Likevel har forsøk 1 like høy

oppvarmingsrate som 2 og 3 ved  $h_4$  og skyter nesten like mye over 500 °C ( $T_5$ ), kun 0,5-1 °C under. Dette kan tyde på at det var like mye lignin i treprøve 1 som 2 og 3. Like mye ligning og mer cellulose i prøve 1 enn 2 og 3 kan tyde på at prøve 1 var mer tettvokst.

Forsøk 1 ble logget med 500 ms tidsintervaller som planlagt.

Forsøk 2 og 3 ble logget med 100 ms tidsintervaller istedenfor 500 ms ved et uhell. Oppvarmingsratene ble preget av

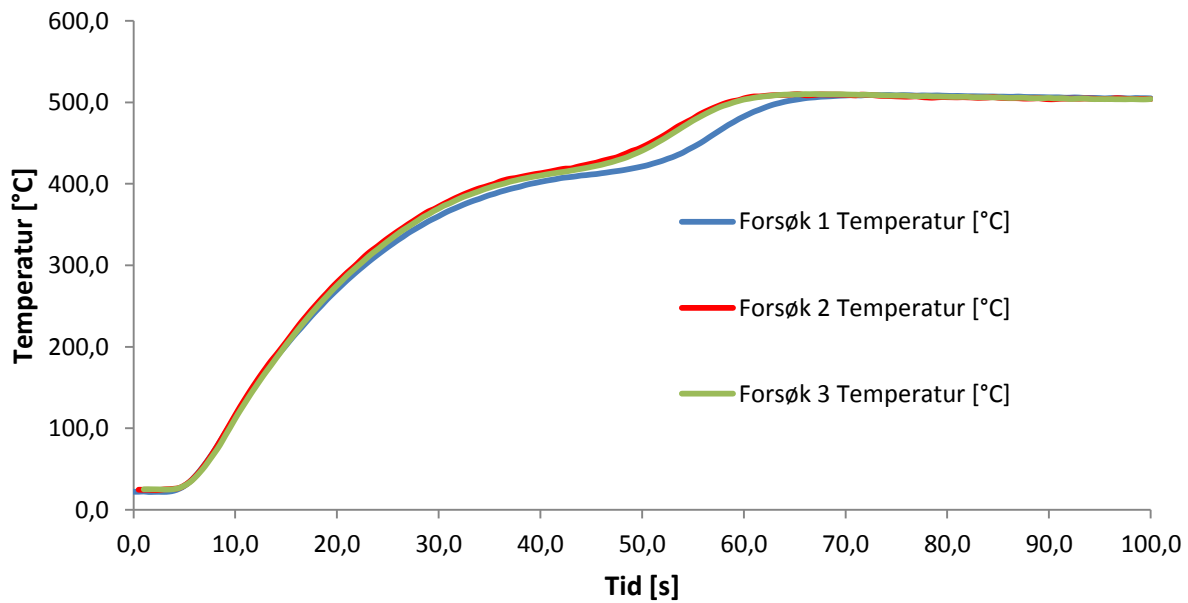
for mye fluktuasjoner og vanskelig å lese av grafisk, tilsvarende forsøkene med 3 mm-prøvene.

Et datasett på 500 ms intervaller ble hentet ut av det originale datasettet på 100 ms og grafene fra forsøk 2 og 3 er basert på dette.

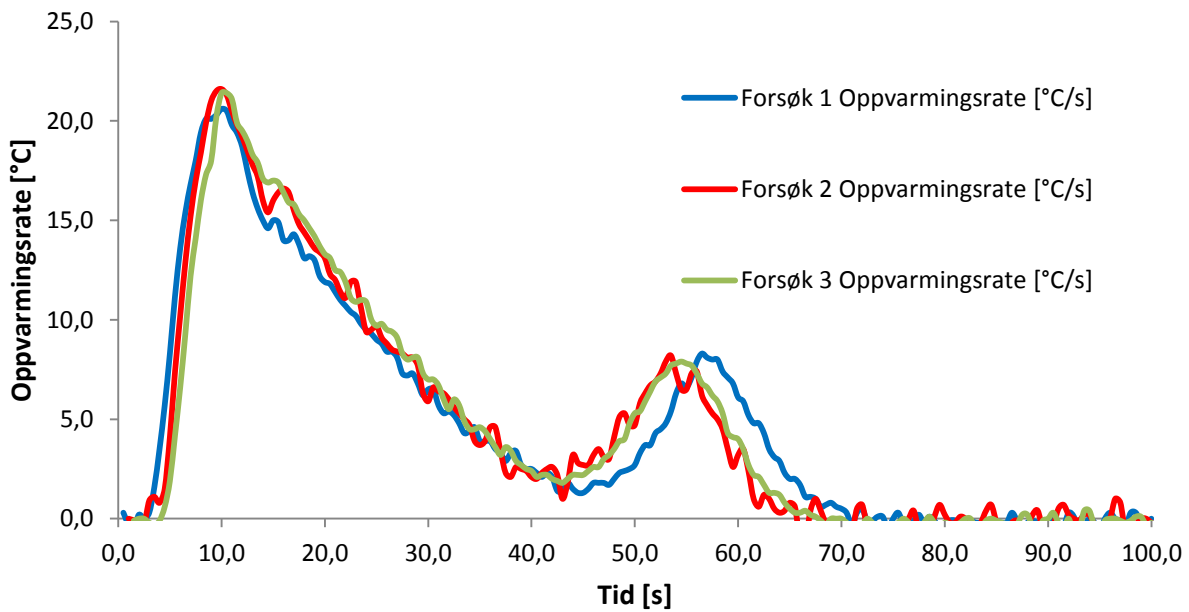
Fra forsøk 1 var det ikke mulig å få opp noen kullrest, men fra forsøk 2 kom deler av kullresten opp med termoelementet. Fra forsøk 3 kom hele kullbiten opp, som vist i Figur 4-11.



**Figur 4-11: Furusylindere med 6 mm diameter før og etter pyrolyse. En kan se at tykkelsen på årringene varierer i stor grad. En god del salt sitter også igjen på kullresten. Foto: Heidi S. Nygård.**



Figur 4-12: Temperaturkurver for 6 mm furu treprøver pyrolisert i væskefasereaktor ved 500 °C.



Figur 4-13: Oppvarmingsrater for 6 mm furuprøver i væskefasereaktor ved 500 °C.

#### 4.7. 8 mm prøver

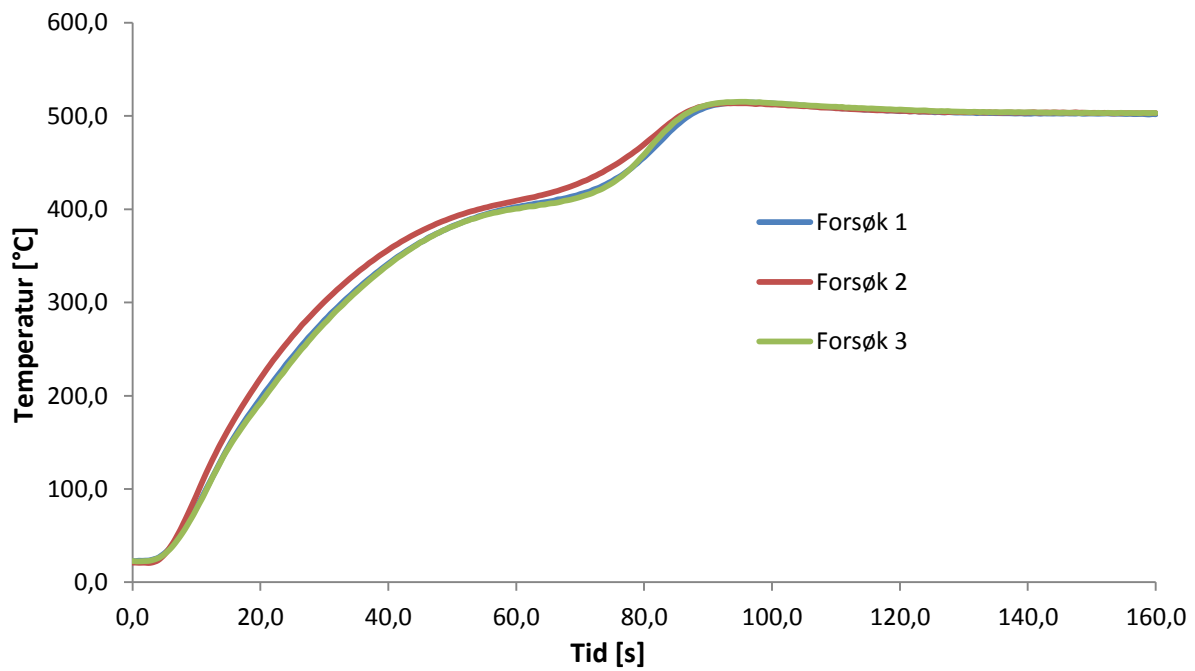
Det utføres 3 forsøk med furusylindere i diameteren 8 mm. Disse utføres i lukket reaktor, med 1mm termoelement og logges med 500 ms tidsintervaller.

Alle forsøkene var vellykket. Dataene vises grafisk ved kurver over temperaturutviklingen i Figur 4-15 og tilhørende oppvarmingsrater i Figur 4-16. Det er noe variasjon i dataene. Årsaken til denne variasjonen kan stamme fra litt forskjellige uregelmessigheter. Under det første forsøket var ikke boblerøret helt i bunn slik som normalt, men heller 1,5 til 2 cm over bunnen. Dette kan ha ført til mer eller mindre turbulent blanding av saltet i smelten og dermed gitt en liten variasjon i dataene. Det ble også blandet nytt FLiNaK mellom det første og de to neste forsøkene på 8 mm-prøvene. Det ble åpnet en ny pakke med KF (kaliumfluorid) og dette saltet kjentes lettere og mer porøst ut enn den tidligere pakken. Den tidligere pakken hadde vært åpnet og lukket flere ganger og kan derfor ha trukket fuktighet fra luften og blitt tyngre. Dette ville i så fall resultert i noe feil måling av vekt på KF og dermed et annet forhold av salter i smelten. Dette kan også ha gitt grunn for små variasjoner i datasettet.

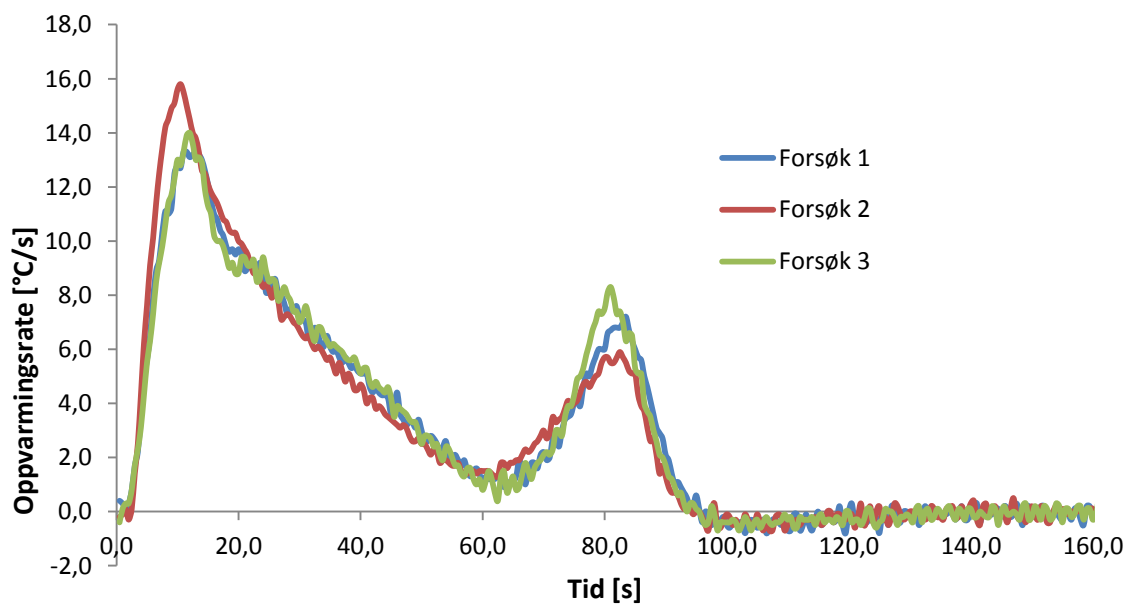
Det lykkes å få opp kullresten fra forsøk 2 og 3 med termoelementet etter pyrolysen. Figur 4-14 viser en av disse kullrestene.



Figur 4-14: Kullrest etter forsøk 3, 8 mm. Størrelses- og formmessig ser kullresten omtrent ut som før pyrolysen.



Figur 4-15: Temperaturkurver for 8 mm furu treprøver pyrolysert i væskefasereaktor ved 500 °C.

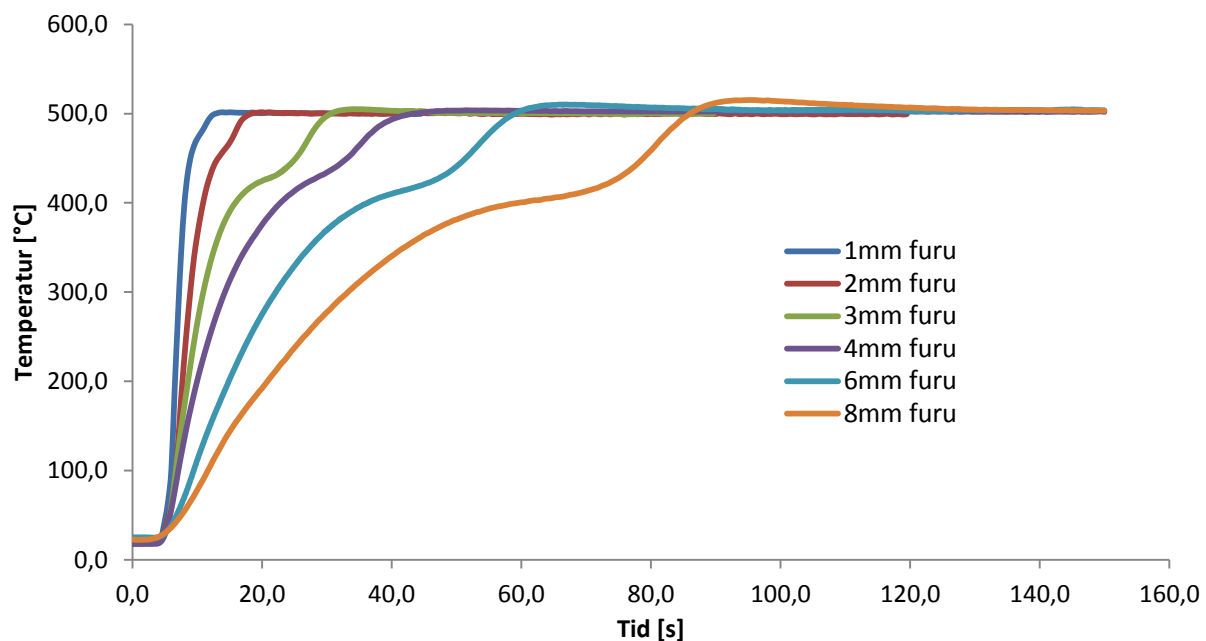


Figur 4-16: Oppvarmingsrater for 8 mm furuprøver i væskefasereaktor ved 500 °C.

## 4.8. Temperaturtrender

Figur 4-17 viser en sammenligning mellom temperaturprofilene til samtlige testede diametere. Det er plukket ut ett datasett fra hver diameter. Det er tydelig at  $T_5$  er høyere på større diametere, dette på grunn av større mengder lignin og større varmforsinkelse gjennom treprøven. Varmen som produseres inne i treprøven fra den eksoterme reaksjonen bruker altså lenger tid på å komme seg ut av treprøven.

Figur 4-17 og Tabell 4-1 viser at nedbrytningen av cellulosen skjer ved lavere temperatur ( $T_3$ ) i de større treprøvene enn de mindre. Dette er fordi nedbrytningen rekker i større grad å skje før kjernetemperaturen når 450-500 °C. Ved så små treprøver som dette er ikke dette et problem i særlig grad da kjernetemperaturen rekker å komme opp i 400 °C selv på den største diameteren brukt i dette forsøket, 8 mm. Trenden viser at pyrolysetemperaturen synker i takt med at diameteren øker, dette fremkommer tydelig i Figur 4-18, som viser temperaturtrendene for  $T_3$ ,  $T_4$  og  $T_5$ . Dette er en viktig konklusjon som i stor grad avgjør hvor store trebiter som kan pyrolyseres ved tilfredsstillende temperatur.

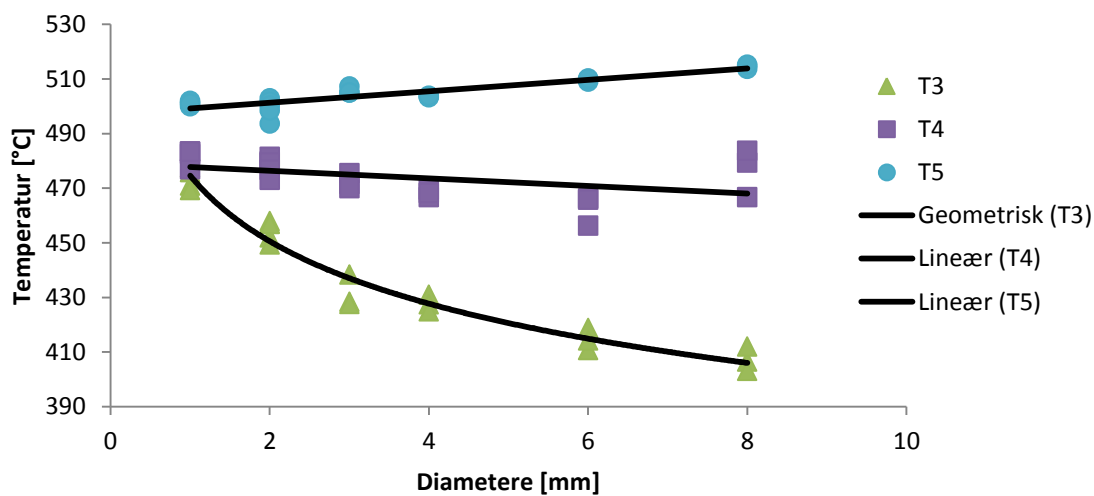


Figur 4-17: En oversikt over utvalgte temperaturprofiler fra alle testede diametere. Trenden er gjennomgående for alle forsøk.



Tabell 4-1: Utvalgte temperaturer for de forskjellige diameterne av treprøver som ble pyrolysert.

Temperaturer for furuprøver pyrolysert i MSR ved 500 °C				
Dimensjon [mm]	T1 [°C]	T3 [°C]	T4 [°C]	T5 [°C]
1	189,4	477,6	483,4	501,3
	235,0	475,8	482,5	500,0
	282,1	470,9	476,9	502,0
	211,5	469,3	483,3	500,9
2	151,1	451,9	479,8	502,9
	180,1	457,9	481,5	501,6
	150,0	457,0	479,4	493,6
	150,1	456,8	476,6	500,2
	134,2	449,3	473,0	498,4
3	82,7	438,3	475,5	505,0
	107,1	428,4	471,5	507,2
	89,4	427,6	470,0	505,0
4	102,9	431,0	466,7	503,6
	106,2	427,4	469,4	503,3
	97,0	424,8	468,2	503,8
6	114,3	410,7	456,3	509,0
	105,6	418,7	466,2	509,9
	101,1	414,2	465,8	510,2
8	99,7	406,4	479,4	514,8
	101,2	412,0	483,7	513,7
	105,1	403,0	466,7	515,2



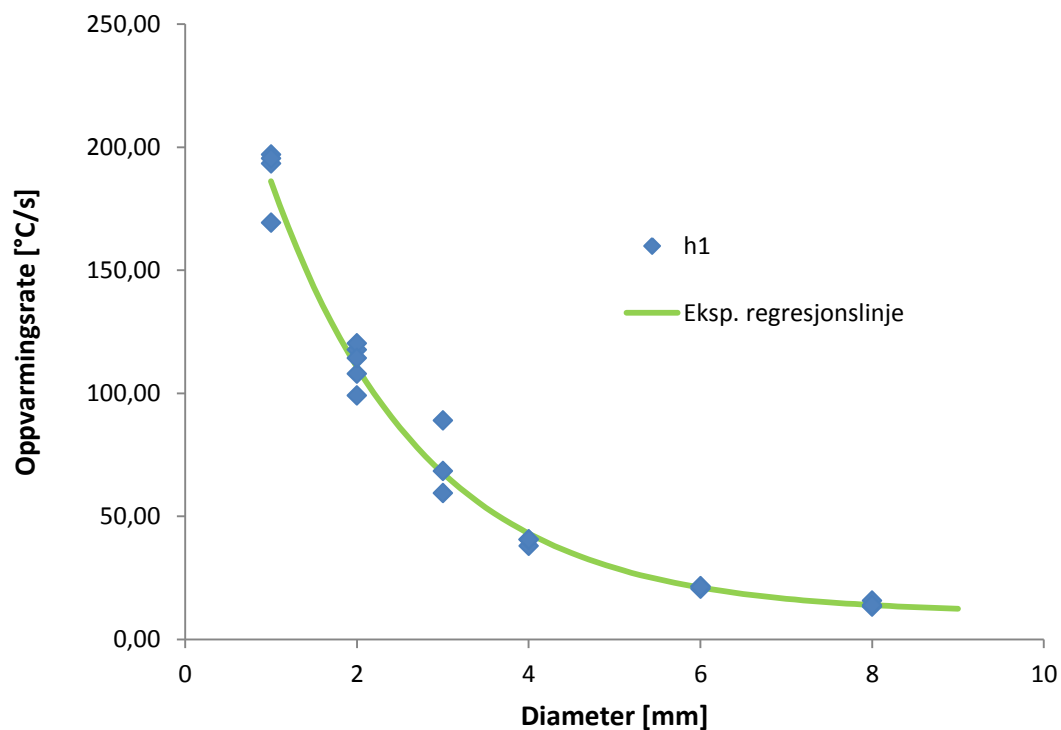
Figur 4-18: Kritiske temperaturpunkter vises som funksjon av diameterne til treprøvene.

#### 4.9. Oppvarmingsrater

Det viktigste punktet i oppvarmingsraten, og målet med disse forsøkene, er  $h_1$  punktet. Dette punktet representerer hvor hurtig treprøvene varmes opp i en saltmelte på 500 °C. Dette punktet viser den største oppvarmingsraten og den måles før noen reaksjoner setter inn. Det betyr at det er ingen andre ting som påvirker temperaturmålingene enn varmeoverføringen fra saltet til treprøven.

De maksimale oppvarmingsratene ( $h_1$ ) starter høyt ved de små diameterne hvor de fysiske egenskapene til varmeoverføringsmediet, dvs. saltet, dominerer prosessen. Avstanden fra yttersiden av treprøven til kjernen er så liten at hele partikkelen rekker å bli flere hundre grader før nedbrytingsreaksjonene inntreffer. Ettersom diameterne på treprøvene øker så synker oppvarmingsraten ( $h_1$ ). Dette er fordi økt tykkelse på treprøvene øker tiden det tar for varmen å nå kjernen på sylinderen. Jo lenger denne varmetransporten tar, jo flere molekyler i de ytre lagene av treprøven pyrolyseres og jo mer kjøles treprøven. Saltets varmeoverføringsegenskaper dominerer mindre og mindre i oppvarmingsprosessen av treprøven ettersom diameterne øker. Ut ifra Figur 4-19 kan en se at ved tilstrekkelig små diameterer på treprøvene så dominerer saltets varmeoverføringsegenskaper varmeoverføringsprosessen. Men ettersom diameterne øker på treprøvene så øker også varmeledningsevnen til treet sin betydning for varmeoverføringsprosessen eksponentielt. Disse dataene er også gjengitt i Tabell 4-2.

Dette betyr at det finnes en grense for diameterne på råstoffbitene hvor det ikke lenger spiller noen rolle hvilket varmeoverføringsmedium som brukes. Sammenlignet med fluidisert seng reaktor med sand som varmeoverføringsmedium så går denne grensen et sted mellom 3 og 4 mm i diameter. Ved større diameterer enn dette spiller det liten rolle om det brukes smeltet salt eller sand som varmeoverføringsmedium. Ved mindre diameterer er saltet vesentlig bedre.

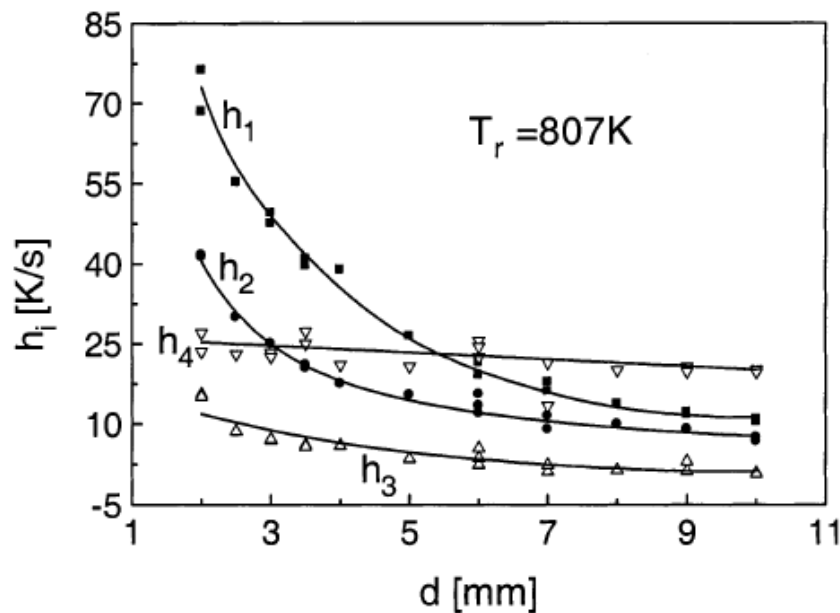


Figur 4-19: Maksimale oppvarmingsrater for furuprøver pyrolysert i væskefasereaktor ved 500 °C.

Tabell 4-2: Viser de kritiske oppvarmingsratene fra alle vellykkede forsøk.

Dimensjon [mm]	1	2	3	4	6	8
h1 [°C/s]	169,3	108	74,7	38	20,6	13,3
	197	99,1	64,9	40,7	21,6	15,8
	193,4	117,7	59,2	40,7	21,4	14
	195,4	120,3				
		114,4				
h3 [°C/s]	11,5	7,4	3,7	3,4	1,3	0,9
	12,3	9,5	3,1	3,3	1	1,3
	12,1	5,9	2,6	3,6	1,8	0,4
	13,2	6,8				
		6,8				
h4 [°C/s]	12,6	16,2	10,2	7,5	8,3	7,2
	13,9	14,9	13,7	8	8,2	5,9
	14,5	8,8	12,3	8,1	7,9	8,3
	15,1	9,3				
		11,6				

Ut ifra Tabell 4-2 og Figur 4-19 så kan en se at variasjonen i dataene minker drastisk ettersom diameterne øker. Dette er fordi de minste treprøvene er så tynne at små variasjoner i treprøven kan ha mye og si, slik som sprekker og bulker/klemmerker. I tillegg ble de minste treprøvene ble pyrolysert i åpen reaktor, der det er rom for flere variable, eksempelvis at prøvene går til forskjellige dybder, nedsenkes i forskjellig tempo og varierende temperatur i smelten.



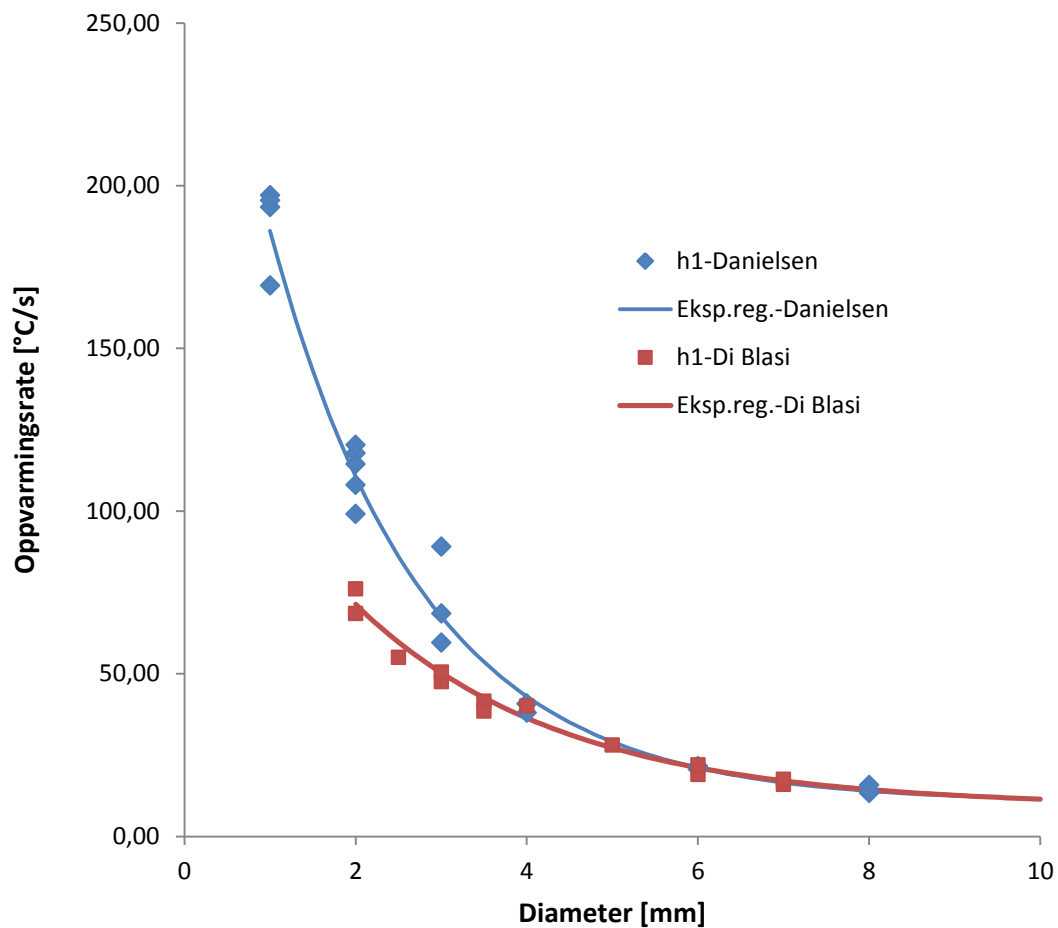
Figur 4-20: Oppvarmingsrater som funksjon av diameter for 2,2,5, 3, 3,5, 4, 6, 7, 8, 9 og 10 mm tresylindere fra forsøket til Di Blasi [8].

Di Blasi-forsøkene var utført i en fluidisert seng reaktor med sand fluidisert av nitrogen. Reaktoren opererte med en temperatur på 533 °C. Som treprøver ble det brukt sylindere av bøk som ble dreiet ut på samme måte som treprøvene i denne oppgaven, men var 20 mm lange. Bøk er en hardere tresort og leder derfor varme bedre enn furu. Effektiv varmeledningsevne for er bøk er  $k_{eff,||,bøk} = 0,3490 \frac{W}{mK}$  og  $k_{eff,-,bøk} = 0,2090 \frac{W}{mK}$ . Derfor bør bøk få høyere oppvarmingsrater enn furu under samme vilkår. Med Figur 4-20 som kilde brukes dataene oppsummert i Tabell 4-3. Figur 4-21 viser dataene fra Di Blasi (Tabell 4-3) sammenlignet med dataene samlet i denne oppgaven (Tabell 4-2). Det fremkommer tydelig fra Figur 4-21 at saltsmeltereaktor med FLiNaK som varmeoverføringsmedium gir høyere oppvarmingsrater.

Spesielt i diameterne 2-3 mm, der varmeoverføringsmediet dominerer overføringen, er gevinsten stor. Di Blasi [8] gjorde ikke forsøk på 1 mm treprøver så disse dataene lar seg ikke vurdere mot hverandre.

Tabell 4-3: Maksimale oppvarmingsrater ( $h_1$ ) fra Di Blasi.

Dimensjon [mm]	1	2	2,5	3	3,5	4	5	6	7	8	9	10
$h_1$ - Di Blasi [°C/s]		76,0	55,0	47,5	41,5	40,0	28,0	19,0	16,0	14,5	13,0	11,5
		68,5		50,5	38,5			22,0	17,5			

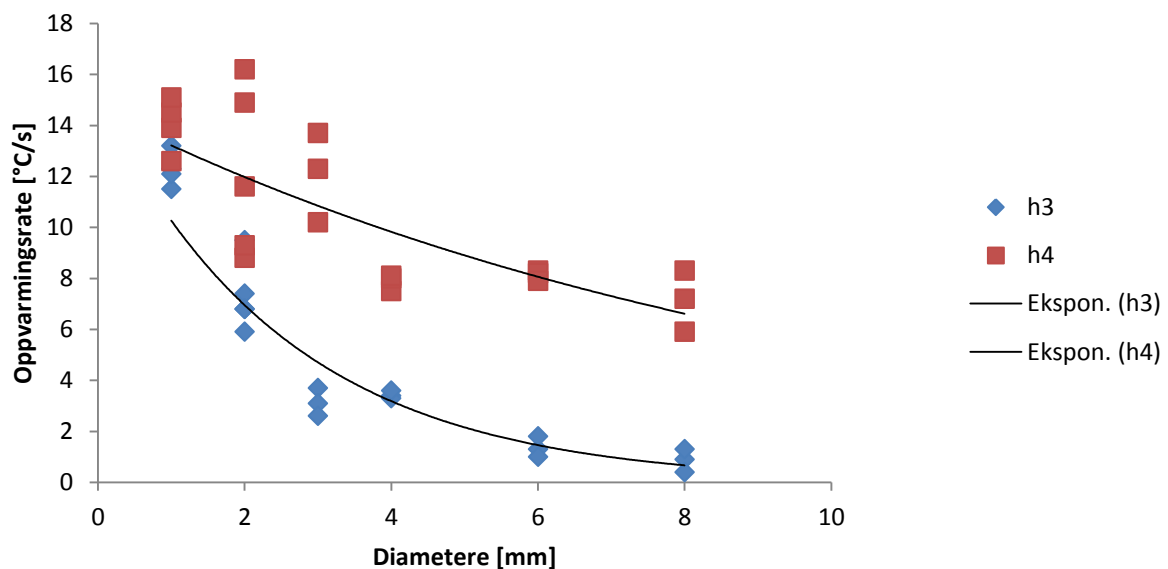


Figur 4-21: Oppvarmingsrater ( $h_1$ ) fra denne oppgaven sammenlignet med Di Blasis resultater [8].

Resultatene fra Di Blasi har få eller ingen replikater slik at å bruke statistikk på dataene blir trivielt.

Ved 4 mm forsøkene så kan en se fra Tabell 4-3 og Tabell 4-2 at oppvarmingsratene ( $h_1$ ) er like store. Dette betyr at varmeoverføringsegenskapene til treverket har tatt dominans i varmeoverføringsprosessen. Fra 4 mm i diameter og oppover produserer ikke vår FLiNaK - saltsmeltoreaktor bedre med furutreprøver enn en Di Blasis fluidisert seng-reaktor gjør med treprøver av bøk.

$h_2$  lot seg ikke identifisere i disse forsøkene. Dette kan være fordi varmeoverføringen er så høy at innen temperaturen når det nivået at det begynner å fordampe gasser fra treprøven så kjøler ikke de endoterme reaksjonene treprøven nok til at det fremkommer en knekk i oppvarmingsraten. Gassene som avdrives vil altså sørge for at oppvarmingsraten synker, men ikke hurtig nok til at overgangen kan ses som en konkret knekk i kurven. Med unntak av  $h_2$ -punktene er de kritiske oppvarmingsratepunktene listet opp i Tabell 4-2.



Figur 4-22: Oppvarmingsrater for punktene  $h_3$  og  $h_4$  i samtlige forsøk. Eksponentielle regresjonslinjer viser trendene.

I Figur 4-22 ser en at  $h_3$  oppvarmingsraten synker drastisk ettersom diameterne øker på treprøvene. Dette skyldes større mengder cellulose som brytes ned ved større treprøver. Avdriften av gassene produsert ved nedbrytningen av denne cellulosen kjøler treprøven slik at jo større mengde cellulose som nedbrytes, jo større nedkjøling av treprøven forekommer.

Oppvarmingsratepunktet  $h_4$  synker også ulineært ved økning av diameteren på treprøvene. Sammenlignet med Di Blasis resultater i Figur 4-20 er denne utviklingen tilnærmet lik. Det har ikke blitt videre undersøkt hvorfor denne raten påvirkes av diameteren til treprøven i denne oppgaven.

#### **4.10. utfordringer**

Ved bruk av åpen reaktor sprutet det litt salt ut av nikkeldigelen og reaktoren. Saltet rant på utsiden av reaktoren og korroderte på denne, samt størknet på det keramiske røret som ovnen var foret med. Dette kunne antagelig løses ved å skru ned på gass strømmen av argon i boblerøret. Dette ble ikke gjort noe med da det ble ansett som en bagatell.

Å få opp kullrestene når reaktoren var lukket viste seg å være en utfordring. I utgangspunktet ble det antatt at kullbitene løste seg opp og falt av termoelementet under pyrolysen, men etter forsøkene med åpen reaktor hvor nesten alle bitene ble med opp igjen, ble det observert at også trebitene med større diameter ble sittende på termoelementet etter pyrolyse prosessen var over. Det ble ikke funnet en effektiv løsning på dette, og det var heller ikke kritisk, men det var mulig å få opp kullbitene gjennom innmatingsrøret.

Boltene som holdt bunnen og toppen av reaktoren fast var i rustfritt stål, men korroderte allikevel under eksperimentene og rundt 1/4 av boltene lot seg ikke skru opp igjen etter endt forsøk. Det kan ha vært på grunn av den høye temperaturen og tilgangen til luft. Dette kunne antagelig unngås ved å tilføre argongass også på utsiden av reaktoren, oppi ovnen, slik at atmosfæren også her ble inert. Korrosjonen påvirket ikke resultatene av forsøkene, men kompliserte demonteringen av reaktoren.

Ved et uhell ble noen av treprøvene med 6 mm diameter brent opp når de skulle tørkes til et forsøk og nye prøver måtte produseres for å fullføre måleserien. Disse nye treprøvene ble ikke laget fra samme emne og hadde ikke nødvendigvis den samme sammensetningen av cellulose, hemicellulose og lignin som de tidligere prøvene. Dette kan forårsake støy i dataene og bør unngås.

## **5. Konklusjon**

Resultatene viser at ved treprøver med under 4 mm i diameter oppnås høyere oppvarmingsrater ( $h_1$ ) ved bruk av væskefasereaktor med FLiNaK som varmeoverføringsmedium enn fluidisert seng-reaktor med sand og nitrogen som varmeoverføringsmedium. Ved diametere fra 4 mm og oppover spiller varmeoverføringsmediet mindre rolle og den effektive varmeledningsevnen i råstoffet avgjør i økende grad oppvarmingsraten til treprøven.

Resultatene viser også at størsteparten av nedbrytningen skjer ved lavere temperaturer ( $T_3$ ) ettersom diameteren på treprøvene øker. Dette indikerer at det er en øvre grense for hvor stor diameter en biomassepartikkel kan ha og fortsatt pyrolyseres ved tilfredsstillende høy temperatur.

Videre kan det se ut til at det kan være variasjon innad i samme tresort og at dette bør undersøkes videre for å se om denne variasjonen overlapper resultater fra hardt trevirke og om det i så fall er nødvendig å skille på disse.

Det ble også oppdaget at kullresten ikke løste seg opp i smelten, men beholdt samme form som treprøven hadde innledningsvis; før den ble pyrolysert.



## 6. Kilder

1. BRAC, B.R.A.C., *Biofuels in the European Union: A Vision for 2030 and Beyond*, 2006, Biofuels Research Advisory Council. p. 1-32.
2. Basu, P., *Biomass gasification and pyrolysis: practical design and theory*. 2010, Burlington, MA: Academic Press. s.
3. Grønli, M.G., *A Theoretical and Experimental Study of the Thermal Degradation of Biomass*. 1996: Norwegian University of Science and Technology.
4. Olsen, E., *Samtale*, 2012: UMB.
5. Sørensen, B., *Renewable energy conversion, transmission and storage*. 2007, Amsterdam: Elsevier. X, 327 s.
6. Venderbosch, R.H. and W. Prins, *Fast pyrolysis technology development*. *Biofuels Bioproducts & Biorefining-Biofpr*, 2010. **4**(2): p. 178-208.
7. Nygård, H.S. and E. Olsen, *Review of thermal processing of biomass and waste in molten salts for production of renewable fuels and chemicals*. *International Journal of Low-Carbon Technologies*, 2012.
8. Di Blasi, C. and C. Branca, *Temperatures of wood particles in a hot sand bed fluidized by nitrogen*. *Energy & Fuels*, 2003. **17**(1): p. 247-254.
9. Klass, D.L., *Biomass for renewable energy, fuels, and chemicals*. 1998, San Diego: Academic Press. XV, 651 s.
10. Zang, Q., et al., *Review of Pyrolysis Oil Properties and Upgrading Research*. *Energy Conversion and Management*, 2007. **48**: p. 87-92.
11. Czernik, S. and A.V. Bridgwater, *Overview of applications of biomass fast pyrolysis oil*. *Energy & Fuels*, 2004. **18**(2): p. 590-598.
12. Olson, L.C., et al., *Materials corrosion in molten LiF–NaF–KF salt*. *Journal of Fluorine Chemistry*, 2009. **130**(1): p. 67-73.
13. Williams, D.F., *Assessment of Candidate Molten Salts Coolants for the NNGP/NHI Heat-Transfer Loop ORNL/TM-2006/69*, 2006, OAK RIDGE NATIONAL LABORATORY: Oak Ridge, Tennessee. p. 1-44.
14. Serway, R.A. and J.W. Jewett, *Physics for scientists and engineers, with modern physics*. 2004, Belmont, Cal.: Thomson-Brooks/Cole. XXIII, 1552, 64, 4, 28 s.
15. Adingberg, R., M. Epstein, and J. Karni, *Solar Gasification of Biomass: A Molten Salt Pyrolysis Study*. *Journal of Solar Energy Engineering*, 2004. **126**(August 2004): p. 850-857.