



Norges miljø- og
biovitenskapelige
universitet

Masteroppgave 2024 30 stp
Fakultet for Realfag og Teknologi

CCMS: Eksperimentell evaluering av konverteringsgrad ved forskjellige prosessparametere for karbonfangst med CaO i CaF₂-CaCl₂ saltsmelte

CCMS: Experimental evaluation of conversion at
different operational parameters for carbon capture
with CaO in CaF₂-CaCl₂ molten salt

Mathilde Jordal Breivik
Miljøfysikk og Fornybar Energi

Forord

Denne oppgaven er det avsluttende arbeidet på en integrert master i Miljøfysikk og Fornybar Energi ved NMBU. Oppgaven utgjør 30 sp og er skrevet våren 2024.

Først vil jeg takke hovedveileder Heidi S. Samuelsen for god veiledning og grundige håndskrevne kommentarer i marginen på utkastene mine. Takk til Espen Olsen for motiverende ord og for artige “funfacts” som var relevante i både større og mindre grad. Sist, men ikke minst vil jeg takke andre biveileder Sondre Grevle Iveland for opplæring på energilaboratoriet og for å være tilgjengelig til alle døgnets tider. Sondre har vært en ordentlig solid sparrepartner som jeg ikke kunne vært foruten.

Jeg vil også gi litt oppmerksomhet til min støttende familie som jeg er veldig glad i. Takk til pappa som fikk opp øynene mine for teknologi og fornybar energi og takk til mamma som alltid har innprentet at “om jeg bare gjør mitt beste, er det godt nok”. Lillesøster Henny har også vært en inspirasjonskilde for å stå på i et mannsdominert yrke og det har jeg sett opp til.

Til slutt vil jeg trekke frem studentlivet på Ås. Takk til:

- Bodega for uforklarlig stemning og minner for livet.
- Lunsjgjengen det siste halvåret.
- Røyereiret, det hyggeligste kollektivet jeg har bodd i.
- Pikekoret IVAR for unikt samhold og mye sangglede.
- Gjengen i Kritikkomiteen som jeg lagde UKErevy med i 2021-2022: F., Helga, Mathias, Sol, Vendel-Agathe og Victor. Dere er noen av de “skækkeste” menneskene jeg har møtt og jeg setter umåtelig stor pris på dere.

Mathilde Jordal Breivik

Ås, Mai 2024

Abstract

The latest assessment report from The Intergovernmental Panel of Climate Change (IPCC) again, expresses the need for immediate and comprehensive actions, to limit the temperature increase to 1.5°C in accordance with the commitments set by the Paris Agreement. The report highlight the upscaling of carbon capture technologies to reduce anthropogenic CO₂ emissions.

Carbon Capture in Molten Salts (CCMS) is a capture method at laboratory scale that has shown promising results, but requires a mapping of optimal operational parameters. The absorption capacity at different temperatures and CO₂ concentrations is of interest for dimensioning a full-scale facility in future techno-economic analyses.

In this thesis, experiments were conducted with the purpose of identifying a relationship between conversion at three different operating temperatures (750°C, 850°C, and 950°C) and four different CO₂ concentrations (5 vol%, 10 vol%, 15 vol%, and 20 vol%) in a simulated flue gas. The results were determined through thermogravimetric analysis (TGA), by weight change as a function of time, on a molten salt consisting of calcium oxide (CaO) dissolved in eutectic calcium fluoride (CaF₂) and calcium chloride (CaCl₂).

The raw data showed a continuous weight loss that is assumed to be entrainment as a consequence of the bubble column, and weights were therefore corrected with average slopes for each temperature range. The conversion rates were calculated from corrected data and the results were modeled with a multivariate polynomial regression model of the third degree.

The model had an explained variance of $R^2 = 0.97$ and showed decreasing conversion at lower CO₂ concentrations and higher temperatures. Generally, the model demonstrated effective capture at all the mentioned CO₂ concentrations, which may suggest that the technology is suitable for several point source emissions. For further work, it is interesting to include more operating temperatures and CO₂ concentrations to expand the model and to investigate the practical lowest calcination temperature.

Sammendrag

Den nyeste hovedrapporten fra FN's klimapanel (IPCC) stadfester igjen at umiddelbare og omfattende tiltak er nødvendig for å begrense temperaturstigningen til 1,5°C i tråd med klimaforpliktelsene satt av Parisavtalen. I rapporten trekkes oppskalering av karbonfangstteknologier frem, for å redusere antropogene CO₂-utslipp.

Karbonfangst i saltsmelter (CCMS) er en fangstmetode på lab-skala som har vist lovende resultater, men som behøver en kartlegging av optimale operasjonsparametere. Absorpsjonsevne ved forskjellig temperatur og CO₂-konsentrasjon er interessant å undersøke for kunne dimensjonere et full-skala anlegg ved fremtidige tekno-økonomiske analyser.

I denne oppgaven er det gjennomført eksperimenter med formål om å identifisere en sammenheng mellom konverteringsgrader ved tre ulike driftstemperaturer (750°C, 850°C og 950°C) og fire ulike CO₂-konsentrasjoner (5 vol%, 10 vol%, 15 vol% og 20 vol%) i en simulert avgass. Resultatene ble bestemt gjennom termogravimetrisk analyse (TGA), ved vektendring som funksjon av tid, på en saltsmelte bestående av kalsiumoksid (CaO) løst i eutektisk kalsiumfluorid (CaF₂) og kalsiumklorid (CaCl₂).

Rådata viste en kontinuerlig vekt nedgang som er antatt å være medrivning som konsekvens av boblekolonnen og vektene ble derfor korrigert med gjennomsnittlige stigningstall for hvert temperaturområde. Konverteringsgradene ble kalkulert fra korrigert data og resultatene ble modellert med en multivariat polynomisk regresjonsmodell av tredje grad.

Modellen hadde en forklart varians på $R^2 = 0.97$ og viste en avtagende konvertering ved lavere CO₂-konsentrasjoner og høyere temperaturer. Generelt viste modellen effektiv fangst ved alle de oppgitte CO₂-konsentrasjonene, noe som kan tilsa at teknologien egner seg for flere punktutslippskilder. Til videre arbeid er det interessant å inkludere flere driftstemperaturer og CO₂-konsentrasjoner for å utvide modellen og for å undersøke den praktiske laveste kalsineringstemperaturen.

Innhold

Forord	i
Abstract	iii
Sammendrag	iv
1 Introduksjon	1
1.1 Bakgrunn	1
1.2 Problemstilling	4
1.3 Oppgavens innhold	5
2 Teori	6
2.1 Klimagasser	6
2.1.1 Karbondioksid	6
2.1.2 Klimaendringer	8
2.2 Karbonfangst- og lagring	9
2.2.1 Strategier for karbonfangst	9
2.2.2 Teknologier for karbonfangst	11
2.3 Karbonfangst i saltsmelter	15
2.3.1 Saltsmelter	16
2.3.2 Kjemisk bakgrunn for CCMS	17
2.3.3 Absorpsjon- og desorpsjonsprosessen	18
2.3.4 Tidligere studier	20
2.3.5 Status for karbonfangst	23
2.4 Likevektsteori	24
2.4.1 Likevektskonstanten og Gibbs fri energi	24
2.4.2 Le Chateliers prinsipp	26
2.5 Gasskromatografi	27
2.6 Termogravimetrisk analyse	29
3 Metode	30
3.1 Hensikt	30

3.2	Eksperimentelt utstyr	31
3.2.1	Eksperimentelt oppsett	31
3.2.2	Kjemikalie- og gasspesifikasjoner	33
3.3	Fremgangsmåte	34
3.3.1	Forarbeid	34
3.4	Gjennomføring av forsøk	35
3.4.1	Aktivering	35
3.4.2	Beskrivelse av forsøk	36
3.5	Etterarbeid	36
3.6	Beregninger	37
3.6.1	Settpunkter for MFC	37
3.6.2	Konverteringsgrad	37
3.7	Modellering	38
3.8	Kunstig intelligens	40
4	Resultater og diskusjon	41
4.1	Prosessparametere	41
4.1.1	Resultater fra massestrømmåler	43
4.2	Rådata	45
4.2.1	Aktivering	46
4.2.2	Eksperiment 1 og 2	47
4.2.3	Vektnedgang	48
4.3	Korrigerte data	49
4.4	Konverteringsgradene	52
4.5	Modellering	55
4.6	Diskusjon	57
5	Konklusjon	62
	References	71
A	Vedlegg	71
A.1	Forsøksplan	71
A.2	Settpunkter for gasstrøm	72

A.3	Resultater fra gassanalyse med gasskromatografi	73
A.3.1	5 vol%	73
A.3.2	10 vol%	74
A.3.3	15 vol% (1)	75
A.3.4	15 vol% (2)	76
A.3.5	20 vol%	77
A.4	Konverteringsgrad for alle eksperiment	78

Figurer

1.1	Utvikling i global gjennomsnittstemperatur siden 1850	2
2.1	Likevektstemperatur mot partialtrykk av CO ₂ for CaL	14
2.2	Degradering av CaO i CaL	15
2.3	Flytdiagram for CCMS-prosessen	19
2.4	Multisyklisk absorpsjon/desorpsjon i CCMS	20
2.5	Aktiveringseffekt	21
2.6	Konverteringsgrad ved forskjellig CaO-konsentrasjon	22
2.7	Flytskjema for GC	28
2.8	Eksempel på kromatogram	28
3.1	Eksperimentelt oppsett	31
4.1	Massestrømmåling	44
4.2	Vektendring ved aktivering	47
4.3	Vektendring rådata, alle eksperiment	48
4.4	Korrigert vektdata	51
4.5	Konverteringsgrad for alle eksperiment	53
4.6	Gjennomsnittlige konverteringsgrader	54
4.7	Tredimensjonalt plot av konverteringsgrader	56
A.1	GC-resultater 5 vol%	73
A.2	GC-resultater 10 vol%	74
A.3	GC-resultater 15 vol% (1)	75
A.4	GC-resultater 15 vol% (2)	76
A.5	GC-resultater 20 vol%	77

Tabeller

2.1	Punktutslippskilder med CO ₂ -konsentrasjon	8
3.1	Kjemikaliespesifikasjoner	33
3.2	Gassspesifikasjoner	33
3.3	Saltinnhold brukt i eksperiment	34
4.1	Ønskede og oppnådde driftstemperaturer	42
4.2	Ønskede og oppnådde CO ₂ -konsentrasjoner	43
4.3	Gjennomsnittlige konverteringsgrader	54
4.4	Modellkoeffisienter	55
A.1	Detaljert forsøksplan	71
A.2	Settpunkter for masseflowkontrollere	72
A.3	Konverteringsgrader, alle eksperiment	78

Forkortelser

CaL	Calcium Looping
CCMS	Carbon Capture in Molten Salts
CCS	Carbon Capture and Storage
CFB	Circulating Fluidized Bed
CSP	Concentrated Solar Power
DAC	Direct Air Capture
GC	Gas Chromatography
GWP	Global Warming Potential
IEA	International Energy Agency
IPCC	Intergovernmental Panel on Climate Change
KI	Kunstig Intelligens
MFC	Mass Flow Controller
OLS	Ordinary Least Squares
STP	Standard Pressure and Temperature
TCM	Technology Centre Mongstad
TGA	Thermo Gravimetric Analysis

1 Introduksjon

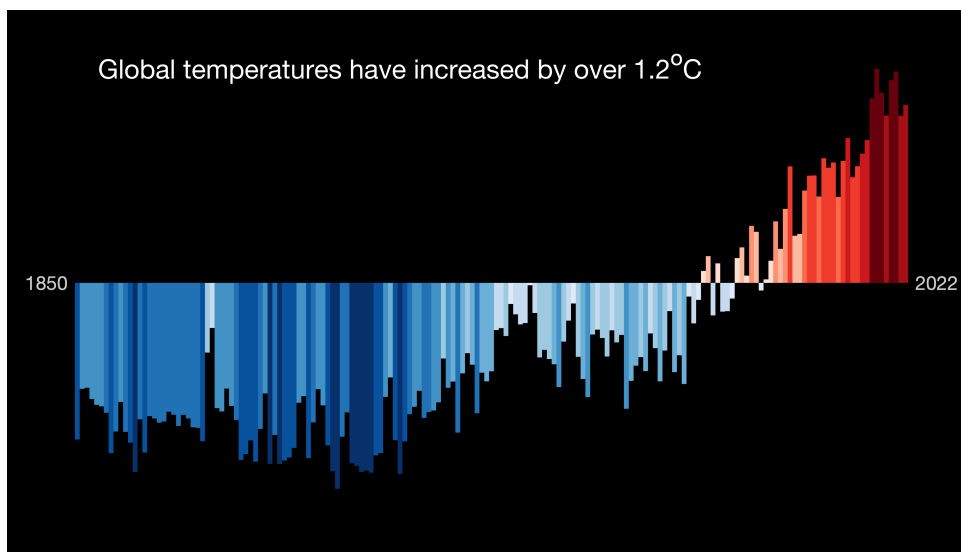
1.1 Bakgrunn

Verden står ovenfor irreversible og vedvarende utfordringer som følge av den globale oppvarmingen og klimaendringene den medfører. Issmelting, havforsuring, og ekstremvær i form av hyppigere og mer intense hetebølger og nedbørshendelser er bare noen betydelige konsekvenser som allerede observeres. Det er bred vitenskapelig enighet om at dette skyldes menneskeskapte klimagassutslipp der utslipp av karbondioksid (CO_2) er den ledende bidragsyteren til temperaturøkningen [1].

Det internasjonale forskningsrammeverket IPCC begynte allerede i 1990 sitt arbeid med å bevise påstanden om menneskeskapte klimaendringer [2]. Kontinuerlig klimaforskning siden den tid, sammenfattet i en rekke rapporter, viser omfattende dokumentasjon på at dette er et ubestridt faktum. Rapportene er basert på et bredere utvalg av målinger og observasjoner, paleodata fra millioner av år tilbake, mer avanserte klimamodeller og en større forståelse for hvordan klima fungerer. Den nyeste rapporten fra 2021 slår igjen fast samme hypotese, med større sikkerhet enn noen gang; klimaendringene er forårsaket av antropogene klimagassutslipp.

Utslippsøkningene skjedde etter starten på det industrialiserte samfunnet og det trekkes ofte en basislinje i perioden 1850 til 1900 som referansepunkt. I figur 1.1 vises temperaturutviklingen fra førindustrielt nivå, der man tydelig ser den raske økningen etter 1950.

De største utslippene er fra energi- og industrisektoren og i 2019 utgjorde disse 58% av verdens utslipp. Spesielt problematisk er utslippene fra energisektoren, der olje- og gassutvinning fortsatt dominerer til tross for stor vekst innen fornybar energiproduksjon [3]. En umiddelbar stopp i olje- og gassutvinning vil føre til store økonomiske konsekvenser og estimerer gjort av det internasjonale energibyrået (IEA) indikerer at olje- og gassnæringen vil være essensielt for å møte det globale energibehovet i flere tiår til [4].



Figur 1.1: Utvikling i global gjennomsnittstemperatur i forhold til før-industrielt nivå. Den drastiske økningen startet etter den industrielle revolusjonen (1950) i takt med en økning av antropogene CO₂-utslipp. Figuren har åpen lisens under Creative Commons [5].

I industrien er utslippene også i stor grad relatert til petroleumsbasert energiforsyning. I tillegg til dette, er det store, såkalte unngåelige utslipp knyttet til kjemiske og metallurgiske prosesser der CO₂ er et direkte biprodukt, som sementproduksjon, aluminiumproduksjon og jernproduksjon [6]. Den atmosfæriske CO₂-konsentrasjonen ble i 2023 målt til det høyeste på 2 millioner år, og den fortsetter å øke [7].

Som et tiltak for å styrke den globale responsen på klimaendringene, ble vedtaket om Parisavtalen underskrevet i 2015. Den etablerte et mål om å begrense temperaturstigningen til 2°C helst 1,5°C i forhold til førindustrielt nivå og omtales som 1,5°-graders målet [8]. Prognoser gjort av IPCC, sier at man med dagens utslippstakt vil overstige dette målet allerede innen 2030. For å begrense en ytterligere temperaturstigning, presenterer samme rapport ulike strategiforslag med tiltak for å oppnå netto null utslipp. En fellesnevner for alle scenariene er at de er avhengige av handlinger som fjerner CO₂ fra atmosfæren, som karbonfangst og lagring (CCS) [9].

CCS omfatter i hovedsak en verdikjede på tre steg som består av separasjon av CO₂-gass fra en punktutslippskilde, prosessering og komprimering til frakt, og endelig lagring isolert fra atmosfæren. Behovet for CCS har aldri vært større og et stort fokus er rettet mot de nevnte uunngåelige utslippene fra industrien der det enda ikke er funnet alternative, karbonnøytrale prosesser. En rekke forskjellige teknologier er allerede iverksatt og aminbasert fangst er til nå den mest kommersielle. CO₂-separasjon med aminer og andre teknologier som skal omtales senere har vist effektiv CO₂-fangst, men er til tross for en kostnadsreduksjon de siste årene, fortsatt dyre. Det er selve CO₂-fangsten som gjenstår som mest energikrevende, og det er rettet mye oppmerksomhet til forskning på dette området [6].

En lovende karbonfangstteknologi er fast fase kalsiumlooping (CaL) der kalsiumoksid (CaO) absorberer CO₂ fra en avgass og danner kalsiumkarbonat (CaCO₃). Systemet absorberer og desorberer CO₂ ved å vekselvis senke og heve temperaturen over en omslagstemperatur. Fordeler med denne fangstmetoden er billig og tilgjengelig sorbentmateriale og god absorpsjonsevne. En akilleshæl med fast fase kalsiumlooping er derimot sorbentens avtagende absorpsjonsevne over gjentatte sykluser [10]. En videreutvikling som adresserer dette problemet, er *Carbon Capture in Molten Salts* (CCMS) der sorbenten er løst i en saltsmelte. Fangstteknologien er utviklet på Norges Miljø- og Biovitenskapelige Universitet (NMBU) og forskning på en saltsmelte bestående av CaO løst i kalsiumfluorid (CaF₂) og kalsiumklorid (CaCl₂) har vist særlig gode egenskaper [11]. Fordeler med dette systemet er blant annet raskere fangst av CO₂, lengre levetid av sorbenten etter gjentatte sykluser og effektiv absorpsjon ved lavere CO₂-konsentrasjoner. CCMS er fortsatt på lab skala og for videre arbeid må det utføres tekno-økonomiske analyser for å identifisere mulighetene ved oppskalering. Denne oppgaven har som hensikt å stille med rådata som et bidrag i denne teknologiutviklingen. Konkret problembeskrivelse blir beskrevet videre.

1.2 Problemstilling

Tidligere fokusområder på CCMS har blant annet vært på alternative kjemiske system, multisyklisk absorpsjon og desorpsjon, reaksjonskinetikk og effekten av sulfatering og hydrolyse. Forskningsarbeidet har bidratt til et bredt kunnskapsområde, men det gjenstår å finne en konkret sammenheng om hvordan systemet oppfører seg ved forskjellige prosessparametere.

Et sentralt aspekt ved saltsmelteprosessen er reaksjonen hvor CaO binder seg til CO₂ og danner CaCO₃. Konverteringsgraden, altså hvor mye CaO som er bundet til CO₂ i forhold til teoretisk maksimum, er et mål på hvor mye CO₂ som kan fanges ved forskjellige operasjonelle parametere. Disse størrelsene er nyttige for å oppnå rett dimensjonering ved oppskalering og dermed viktige for blant annet kostnadsestimering av investerings- og driftskostnader. Konverteringsgraden ved forskjellige CO₂-konsentrasjoner kan også si noe om teknologiens egnethet ved ulike punktutslippsskilder. Hensikten med oppgaven er derfor å kartlegge konverteringsgradene ved forskjellig temperaturer og CO₂-konsentrasjoner. Basert på disse resultatene, skal konvertering modelleres som funksjon disse. Motivasjonen for arbeidet er at resultatene vil identifisere CO₂-fangst ved forskjellige parametere og at dette kan være verdifullt for fremtidige tekno-økonomiske analyser.

Resultatet skal bestemmes eksperimentelt gjennom datainnsamling fra en kjemisk reaktor og en saltsmelte med 15 vekt% CaO løst i en eutektisk blanding av CaF₂-CaCl₂ (13.8-86.2 vekt%). Temperaturene som skal brukes i det eksperimentelle arbeidet er: 750°C, 850°C, 950°C og volumkonsentrasjonene er 5 vol%, 10 vol%, 15 vol%, 20 vol%. En avgass skal simuleres ved å boble saltsmelten med en kombinasjon av nitrogengass (N₂) og CO₂. Konverteringsgraden skal regnes ut ved termogravimetrisk analyse (TGA) gjennom datainnsamling av vektendringen i saltet ved absorbering og desorbering av CO₂ ved de forskjellige parameterstørrelsene listet opp.

Hovedresultatet vil være konverteringsgrad ved de forskjellige prosessparametere. Ut ifra dette skal det utarbeides en empirisk forklaringsmodell for konvertering ved gitte parametere gjennom regresjon.

1.3 Oppgavens innhold

Dette masterarbeidet er todelt og inneholder en praktisk del med eksperimentelt arbeid og en teoretisk del med tolkning av resultatene. Oppgaven er bygget opp slik: Teori, Metode, Resultat og Diskusjon, Konklusjon, Referanseliste og Vedlegg.

I teoridelen vil klimagasser og særlig CO₂ presenteres, sammen med en beskrivelse av konsekvenser av og kilder til utslipp. Dette for å underbygge motivasjonen med implementering av karbonfangst som videre vil bli presentert gjennom ulike fangststrategier og -metoder. Saltsmelteteknologi vil også fremlegges som forskningsfelt og ved bruk i karbonfangst. Likevektsteori vil gjennomgås for å forstå de fysiske mekanismene i karbonfangstsystemet. I tillegg er det et delkapittel om gasskromatografi som vil brukes i analyse av massestrømkontrollerne fra gasskildene. Til slutt gjennomgås termogravimetrisk analysemetode.

Metodedelen vil først presentere nødvendig forarbeid før oppstart av forsøk. Deretter vil det eksperimentelle oppsettet sammen med utstyr- og materialspesifikasjoner gjennomgås, samt en detaljert beskrivelse av utførelse av forsøkene. Videre blir metode for databehandling, modellering og teoretisk tolkning av forsøksresultatene fremvist. I lys av dagens muligheter med kunstig intelligens som hjelpemiddel vil det også være et avsnitt om hvordan *ChatGPT* er brukt i oppgaven.

Resultater og diskusjon er slått sammen for å oversiktlig presentere hovedresultatene og samtidig underbygge tolkningen av dem. Oppgaven avsluttes med konklusjon.

2 Teori

2.1 Klimagasser

Klimagasser er gasser som påvirker strålingsbalansen mellom jorda og atmosfæren og drivhusgasser er en underkategori av disse. Drivhusgasser betegnes som gasser som absorberer den langbølgede, utgående strålingen fra jorda og holder den globale middeltemperaturen på 15°C. Med en fraværende drivhuseffekt ville middeltemperaturen vært omtrent 33°C kaldere [12]. På denne måten spiller drivhusgasser en viktig rolle for energibudsjettet på jorda, men som i høyere konsentrasjoner virker inn på klima gjennom økt drivhuseffekt.

De største drivhusgassene er vanndamp (H₂O), karbondioksid (CO₂), metan (CH₄), lystgasser (N₂O). Disse har forskjellig innvirkning på klima, noe som gjerne måles i globalt oppvarmingspotensial (GWP)¹, levetid i atmosfæren og utslippsmengde. Blant drivhusgasser finnes også menneskeskapt, fluorholdige gasser (f-gasser) som kommer fra industrielle utslippskilder [13], [14]. Av de andre nevnte drivhusgassene, er det CO₂ som sammenlagt bidrar mest til global oppvarming på grunn av høy levetid og forekomst.

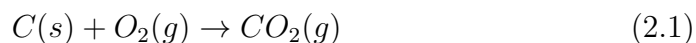
2.1.1 Karbondioksid

Karbondioksid (CO₂) er en gass ved standardbetingelser (25°C, 101,3 kPa) og er den fjerde største komponenten i tørr luft etter oksygen (O), nitrogen (N₂) og argon (Ar). Den er fargeløs og ikke-brennbar, og brukes derfor ofte som brannslukningsmiddel. CO₂ produseres i forbrenningsreaksjoner i kroppen til mennesker og dyr, og andre forbrenningsprosesser der oksygen er til stede. I atmosfæren opptreer den som en drivhusgass og reflekterer tilbake utgående stråling slik at middeltemperaturen på jorda holder seg på et levelig nivå [15], [16].

¹Mål på hvor mye innvirkning en drivhusgass har på atmosfæren. GWP måles i hvor mye energi en mengde drivhusgass tilfører atmosfæren i forhold til samme masse CO₂. CO₂ har dermed en GWP-verdi på 1 [13].

I tillegg til å påvirke strålingsbalansen med atmosfæren, spiller karbondioksid en viktig rolle for livet på jorda. Den er for eksempel essensiell i fotosyntesen der CO_2 blir bundet og assimilert av planter og alger. Videre blir CO_2 sluppet ut blant annet via respirasjon. På denne måten er CO_2 nødvendig for energilagring i grønne planter og gjennom forbrenning i kroppen til mennesker og dyr. Dette, sammen med en rekke andre prosesser, er en del av den naturlige karbonsyklusen der utslipps- og opptakstakten til karbondioksid i utgangspunktet skal være i balanse. Andre naturlige kilder til karbondioksid er vulkanutbrudd, store skogbranner og fermentering [17], [18].

Menneskeskapt kilder til CO_2 forekommer i forbrenningsprosesser av karbon (C) ved tilstrekkelig tilførsel av oksygen (O_2) og reaksjonen er gitt i ligning 2.1 [19].



Dette kommer i hovedsak av forbrenning av karbonholdige brensler som kull, olje og gass til energiproduksjon, og i 2019 stod energisektoren for 34% av de globale utslippene. Industrisektoren utgjør også en betydelig kilde til CO_2 -utslipp, både gjennom direkte og indirekte utslipp. De indirekte utslippene er relatert til stasjonær forbrenning av fossile brensler i elektrisitet- og varmforsyning til industriprosessene. Direkte utslipp oppstår derimot som et biprodukt av selve industriprosessene og betegnes ofte som uunngåelige gitt dagens teknologi. Sistnevnte omfatter utslipp fra prosesser som omdanner materialer kjemisk, fysisk eller biologisk. De største industrielle utslippene kommer fra metallurgien, der karbon brukes som reduksjonsmiddel, som i for eksempel produksjon av aluminium, jern og stål. I petrokjemiske prosesser brukes fossile brensler til å produsere råstoffer til produkter som plast, maling, syntetiske fibre, der omtrent 90% av utgangsstoffene som brukes er basert på olje og gass [20]. En annen viktig utslippskilde er sementproduksjon der kalkstein blir dekomponert til kalsium oksid og CO_2 under høy temperatur.

Globalt finnes omtrent 5200 punktutslippsskilder med over 1 millioner tonn CO₂-utslipp per år [21]. Utslippskildene skiller seg fra hverandre etter hvilken CO₂-konsentrasjon som finnes i avgassen, utgangstrykk og type brensel og dette er noen av mange viktige faktorer i valg av karbonfangstsystem. I tabell 2.1 er eksempler på store punktutslippsskilder presentert sammen med CO₂-konsentrasjoner i avgassene.

Tabell 2.1: *Eksempler på punktutslippsskilder med tilhørende CO₂-konsentrasjon i avgassen [6].*

Kilde	CO ₂ -kons [vol%]
Forbrenningsprosesser	
Naturgass (dampkjel)	7-10
Naturgass (turbin)	3-4
Olje (dampkjel)	11-13
Kull (dampkjel)	12-14
Industrielle prosesser	
Sement	20
Raffinerier	3-13
Jern og stål	15
Bioenergi	3-8

2.1.2 Klimaendringer

I det siste tiåret har middeltemperaturen økt betydelig, og er per nå 1,1°C høyere enn førindustriell tid. Dette har ført til økt nedbør i mange regioner siden 1950-tallet, en forskyvning av plantearter mot polene og en forlengelse av vekstsesongen i tempererte soner. Samtidig smelter isdekkede områder raskt og havnivåene har steget med 20 cm siden 1900. Havene har også blitt varmere og forsuret av høyt CO₂-opptak. I tillegg til problematikken rundt påvirkning på naturlige økosystemer, blir også mennesker berørt av klimaendringene der særlig klimaflyktninger i utviklingsland er rammet. Ved å redusere konsentrasjonen av CO₂ i atmosfæren er det mulig å bremse eller muligens reversere noen av de mest skadelige effektene av klimaendringer [3].

2.2 Karbonfangst- og lagring

Karbonfangst og lagring, engelsk *carbon capture and storage* (CCS), er en rekke teknologier med formål om å minske antropogene CO₂-utslipp til atmosfæren. Mer spesifikt går det ut på å separere CO₂ fra en punktutslippskilde med flere komponenter. Betegnelsen omfatter også komprimering til frakt eller videre bruk og endelig lagring isolert fra atmosfæren, vanligvis i under-sjøiske, geologiske reservoarer. CO₂-fangst kan implementeres i industri eller energi-relaterte utslippskilder, men det finnes også teknologier som fjerner CO₂ direkte fra atmosfæren, kalt Direct Air Capture (DAC) [6], [22].

I dag er det CO₂-fangsten som gjenstår som det mest energikrevende steget i verdikjeden der den utgjør omtrent 90% av kostnadene [23]. Videre blir strategier og teknologier for dette steget beskrevet.

2.2.1 Strategier for karbonfangst

Det finnes flere strategier for karbonfangst der de skiller seg fra hverandre etter når i prosessen CO₂-gassen ekstraheres. Ettersom dette er det mest energikrevende steget, er det utviklet flere metoder tilpasset CO₂-konsentrasjon i avgassen, trykk i gasstrømmen og type brensel. De tre strategiene som finnes for CO₂-separasjon i dag er pre-combustion, oxy-fuel combustion og post-combustion [6].

Pre-combustion

I pre-combustion blir CO₂ ekstrahert fra brenselet før forbrenning finner sted. Her omdannes brenselet til en *syntesegass*, hovedsakelig bestående av karbonmonoksid (CO) og hydrogen (H₂). Dette skjer enten ved å la brenselet reagere med vanndamp eller oksygen i metodene kalt henholdsvis *dampreforming* eller *delvis oksidasjon*. Syntesegassen reageres videre med vanndamp for å danne mer hydrogen og CO₂ i en vanngass-skift-reaksjon [24]. CO₂-gassen blir separert ved hjelp av fysiske eller kjemiske absorpsjonsprosesser og man står igjen med en karbonfri hydrogengass som kan anvendes i for eksempel gassturbiner, motorer og brenselceller. En stor fordel med pre-combustion

er at CO₂-konsentrasjonen i avgassen er høy (15-50 %) og fangst kan skje mer effektivt enn for eksempel post-combustion. De første prosesseringsstegene er derimot omfattende og kostbare og pre-combustion er derfor ikke kommersielt i like stor grad som andre fangststrategier [25].

Oxyfuel combustion

Oxy-fuel combustion utnytter en forbrenningsreaksjon der luft ($\sim 79\%$ N₂ og $\sim 21\%$ O), er renset for N₂ for å kun oppnå CO₂ og vann som biprodukter. Dette forenkler fangstprosessen da vannet kan kondenseres bort. Utfordringen med oxy-fuel combustion er energien som kreves for å separere O fra luft og dermed kostnadene dette medfører. Forurensing fra luft til den rene oksyngengassen kan også forekomme og føre til at det blir mindre CO₂-konsentrasjon ved utløpet. Det er derimot fordelaktig med høy CO₂-konsentrasjon i avgassen (80 vol%), lett separerbare avgasser og lite utslipp av NO_x-gasser [26].

Post-combustion

Post-combustion CO₂-fangst renser en avgass etter forbrenning. Her er CO₂-gassen blandet med andre inerte gasser som, nitrogen, argon, vann og oksygen. Konsentrasjonen av CO₂ i disse gassblandingene varierer stort (ref. tabell 2.1), noe som er en utfordring i tilpasning av fangstmetoder til de forskjellige avgasskildene. Post-combustion er likevel den viktigste strategien for å møte økende CO₂-utslipp fordi den er tilpasningsdyktig allerede etablerte kraftverk og industrianlegg [27].

2.2.2 Teknologier for karbonfangst

For fangstteknologier å regne, er de fleste utviklet for post-combustion CCS. Det finnes flere separasjonsteknikker som er tilpasset ulike utslippskilder og de deles vanligvis inn i tre under-kategorier: separasjon med sorbenter og/eller løsemidler, membranteknologi og kryogen separasjon [6]. Separasjon med sorbenter er den mest utviklede fangstmetoden. Karbonfangst med aminer er den mest kommersielle teknologien, men kalsiumlooping som CCMS baserer seg på er også en lovende metode. Aminteknologi og kalsiumlooping skal derfor beskrives etterfulgt av membranteknologi og kryogen separasjon.

Aminteknologi

I aminteknologi skjer karbonfangst ved at CO_2 fra en røykgass binder seg kjemisk til en aminblanding. Røykgassen blir ledet gjennom såkalte absorpsjonstårn hvor aminene “renner” gjennom tårnet. Videre blir den CO_2 -holdige aminblandingens varmet opp for ekstrahering av den konsentrerte CO_2 -gasstrømmen og regenererte aminer kjøles ned og føres tilbake til absorpsjonstårnet [28]. Aminblandingene som er kommersielt tilgjengelige i dag deles inn i første- og andregenerasjons absorbenter. Førstegenerasjons absorbenter er en blanding av monoetanolamin (MEA), dietanolamin (DEA) eller trietanolamin (TEA) med vann, der MEA er den mest brukte. Aminblandingens med MEA har vist god og rask absorpsjonsevne og er billigere enn andre absorbenter, men følsom for urenheter. Annengrads aminblandinger er mer komplekse blandinger av alkaloaminer og aminosyrer. Disse koster mer og har ikke like gode absorpsjonsevner som MEA, men krever en lavere regenerasjonstemperatur. Regenerasjonstemperaturen er den største kostnadsdriveren ved aminbasert fangst da separasjonen av CO_2 -gassen krever høye temperaturer, og implementering av denne teknologien skjer ofte der det er tilgjengelig overskuddsvarme. Til nå er aminteknologi den mest utbredte metoden for karbonfangst [29], [30].

Membranteknologi

Membranteknologi utnytter semipermeable membraner, altså selektive barrierer. Disse tillater at spesifikke gasser, som CO_2 , å selektivt passere gjennom, mens andre gasser som N_2 og O_2 , blir tilbakeholdt basert på fysiske eller kjemiske egenskaper, som størrelse og løselighet. Membranteknologi er en teknologi som fortsatt er på utviklingsstadiet der hovedutfordringen er å finne materialer med høy gjennomtrengelighet for CO_2 . Fordelene med denne fangststrategien er derimot at de er kostnadseffektive, har høy energieffektivitet og at de kan anvendes i fler-skala punktutslippskilder [31].

Kryogen separasjon

I kryogen separasjon blir CO_2 separert fra en avgass ved å utnytte at komponentenes har forskjellig frysepunkt. CO_2 kondenseres før de andre komponentene og kan derfor, med tilstrekkelig lav temperatur, skilles fra avgassen. Fordelen er at det ikke kreves sorbentmateriale og at den separerte CO_2 -gassen er i væskeform, noe som er fordelaktig for videre frakt. Det er derimot en energikrevende prosess som best egner seg ved utslippskilder med høye CO_2 -konsentrasjoner [26].

DAC

DAC er en fangstteknologi som er viktig for å oppnå negative utslipp. Hovedmålet med DAC er å fange CO_2 direkte fra atmosfæren og danne en konsentrert CO_2 -gasstrøm. Her blir luft konsentrert ved hjelp av kraftige vindturbiner som fører den gjennom fangstanlegget. Flytende eller faste sorbenter absorberer CO_2 -gassen, som videre kan brukes eller komprimeres til frakt. Siden konsentrasjonen av CO_2 i luften er svært fortynnet, er prosessen veldig energikrevende. Kostnader relatert til denne teknologien er mye høyere enn ved post-combustion fangststrategier, men er særlig lovende fordi det kan redusere eksisterende CO_2 i atmosfæren [25].

Kalsiumlooping

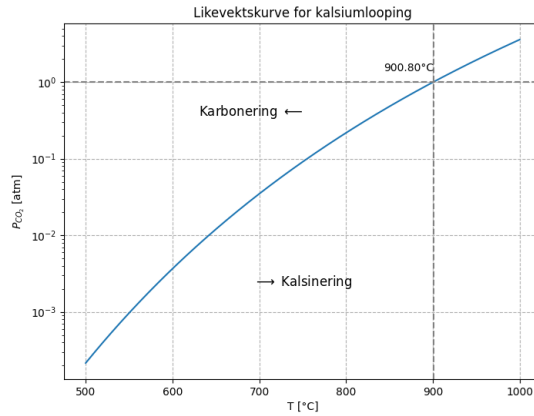
Kalsiumlooping (CaL) eller den regenerative kalsiumsyklusen er en lovende CO₂-fangstmetode som først ble introdusert av Shimizu et al. i 1999 [32]. Her blir CO₂-gass separert fra en avgass ved at den absorberes av kalsiumoksid (CaO) og danner kalsiumkarbonat (CaCO₃). Den kjemiske reaksjonen for dette er gitt i ligning 2.2 og kalles karbonisering.



Denne reaksjonen er reversibel og eksoterm og går mot høyre ved temperaturer under omslagstemperaturen. Ved temperaturer over omslagstemperaturen går reaksjonen motsatt vei og kalsiumkarbonatet dekomponeres endotermisk. Dette kalles kalsinering og gir en ren CO₂-gasstrøm, samt regenerasjon av sorbenten (CaO). På denne måten kan man oppnå vekselvis absorpsjon og desorpsjon av CO₂ ved å bruke en såkalt termisk sving-teknikk. Omslagstemperaturen for CaL ble undersøkt av blant andre Baker et al., der omslagspunktene ble beskrevet ved partialtrykk av CO₂ som funksjon av temperatur. Det ble utledet en empirisk formel som er gitt ved ligning (2.3)

$$\log(P_{atm}) = 7,079 - \frac{38000}{4,574 \cdot T}, \quad (2.3)$$

hvor P_{atm} er partialtrykk av CO₂ i atmosfærer, T er trykk og konstantene er størrelser basert på forsøksdata [33]. I figur 2.1 er formelen grafisk fremstillet der karbonering forekommer over linja og kalsinering under linja. Det kommer frem av figuren at omslagstemperaturen avtar i takt med temperatur og volumkonsentrasjon CO₂. Det er ønskelig med en karboneringstemperatur godt under omslagstemperaturen og karbonering skjer derfor vanligvis ved temperaturer rundt 650°C. Kalsinering skjer vanligvis ved temperaturer over 900°C som ifølge ligningen til Baker et al. er ved partialtrykk av CO₂ ved atmosfæretrykk [34].

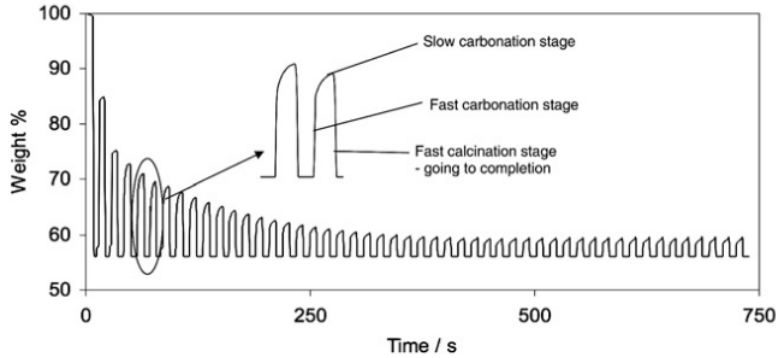


Figur 2.1: Likevektstemperatur mot partialtrykk av CO_2 i henhold til ligning (2.3) av Baker et al [33]. Karbonering forekommer over den blå linja og kalsinering under.

CO_2 -fangst med denne metoden gjøres oftest i to reaktorer, en karbonator og en kalsinator, som er koblet sammen ved bruk av sirkulerende fluidisert sjikt teknologi (CFB). Dette gir gasspartiklene fluidlignende egenskaper og sørger for effektiv kontakt mellom den CO_2 -holdige utslippskilden og CaO -sorbenten [35]. Eksosgassen ledes inn i karbonatoren som holder en temperatur godt under omslagstemperaturen der CO_2 fra gassblandingen binder seg til CaO som vist i ligning 2.2. Absorpsjonen av CO_2 skjer i en 2-fase-reaksjon der den først skjer raskt og dermed langsomt. Den langsomme absorpsjonen kommer av at det nylig dannede $CaCO_3$ -saltet danner et lag rundt sorbenten som CO_2 må diffundere gjennom før det kan reagere. En avgass fri for CO_2 ledes ut av karbonatoren mens $CaCO_3$ blir ført videre til kalsinator. Her dekomponeres $CaCO_3$ til CaO og en CO_2 -gasstrøm som er prosesserbar til videre bruk eller lagring. CaO føres tilbake til karbonatoren igjen for en ny syklus [10].

Et problem med kalsiumlooping er at sorbenten raskt mister bæreevne og dermed får lavere reaktivitet over tid. Dette kommer av at sorbenten degraderes for hver CO_2 -fangstsyklus på grunn av tap i det aktive overflatearealet til saltet. Noen av grunnene til dette kan være sintring, slitasje og urenheter i avgassen. Mer spesifikt viste Blamey et. al. at bærekapasiteten stabiliserte seg på 10% av opprinnelig verdi etter ca. 23 sykluser [10]. Dette er vist i figur

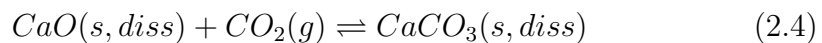
2.2 og gjenstår som den største utfordringen med teknologien.



Figur 2.2: Multisyklisk absorpsjon- og desorpsjon med avtagende bæreevne for CaO som sorbent. Grafen viser 50 sykluser gjennom masseendring per tid. Figuren er gjengitt med tillatelse[10].

2.3 Karbonfangst i saltsmelter

Karbonfangst i saltsmelter (CCMS) er en videreutvikling av fast fase kalsiumlooping. Teknologien er utviklet på NMBU og patentert i 2012 [36]. Konseptet er basert på samme reversible reaksjon som i ligning (2.2). Her er sorbenten helt eller delvis oppløst i en saltsmelte til sammenligning med vanlig CaL som opererer i fast fase. Reaksjonen for dette er gitt i ligning 2.4.



Bakgrunnen for å løse opp absorbenten i en saltsmelte er blant annet raskere reaksjonskinetikk og at den avtagende bæreevnen mellom det aktive materialet og CO_2 reduseres. I de neste avsnittene vil det fremlegges en beskrivelse av saltsmelteteknologi, kjemisk bakgrunn for CCMS, samt likevektsteori for prosessen. Til slutt vil tidligere studier og status for teknologiutvikling på forskningsområdet presenteres.

2.3.1 Saltsmelter

Saltsmelter er ioniske forbindelser som er i fast fase ved romtemperatur og flytende når de varmes opp. En nøkkelegenskap med saltsmelter i flytende tilstand er at de er stabile væsker i et bredt temperaturområde. Særlig uorganiske saltsmelter forblir i væsketilstand ved veldig høye temperaturer ($\sim 1500^\circ\text{C}$), noe som ikke er vanlig å observere i andre flytende medier enn smeltet metall. Andre fordeler med saltsmelter er at de har god termisk og elektrokjemisk stabilitet og høy varmekapasitet. I tillegg har de katalytiske egenskaper, som vil si at de kan øke reaktiviteten mellom sorbenten og CO_2 -gassen [37].

Bruk av saltsmelter innenfor karbonfangst er et relativt nytt forskningsområde. Saltsmelteteknologi har før dette, lenge hatt en rekke bruksområder i mange industrielle prosesser. På grunn av høy termisk stabilitet og et relativt lavt damptrykk, er saltsmelter velegnet til høy-temperatur-systemer. Et eksempel på dette er bruk av saltsmelte, ofte fluorider, som kjølemiddel i såkalte saltsmeltreaktorer, *Molten salt reactors* (MSR). Her er brenselet løst i kjølemiddelet noe som tillater lengre kontinuerlig drift av reaktoren [38]. I konsentrerte solfangeranlegg, *Concentrated Solar Power* (CSP), anvendes de som faseendringsmateriale i termisk energilagring. Her fungerer saltsmelten som energibærer av overflødig varme fra solfangeranlegget. På denne måten kan den lagrede energien brukes til å produsere elektrisitet via en dampturbin når anlegget ikke har tilstrekkelig produksjon [39]. Saltsmelter anvendes også innen metallurgi som for eksempel aluminiumfremstilling og i batterier og brenselceller [37].

En fordel med saltsmelter er at de er lettløselige i mange uorganiske forbindelser og andre salter, noe som gir dem et bredt bruksområde som løsemidler [40]. CCMS utnytter denne egenskapen og saltsmelter anvendes her både som løsemiddel og varmeoverføringsmiddel.

2.3.2 Kjemisk bakgrunn for CCMS

Den generelle reaksjonen for CCMS er gitt i ligning 2.5 der MO er et jordalkalimetalloksid.



I CCMS er det jordalkalimetalloksider som egner seg best som sorbenter. Jordalkalimetaller er metaller fra gruppe 2 i periodesystemet. De har sterkere kovalente bindinger enn alkalimetallene og har derfor også høyere smeltepunkter. CaO velges som regel først som sorbent fordi kalsium (Ca) er et lett tilgjengelig. Kalsium binder seg til oksygen svært spontant. Dette er vist i ligning 2.6 fra en høy negativ verdi for Gibbs frie energi.



Kalsium er det femte mest vanlige grunnstoffet på jorda og forekommer i hovedsak i form av kalsiumkarbonat ($CaCO_3$), kalt kalkstein på dagligtale. Kalkstein er en sedimentær bergart som er dannet over tid fra skjeletter til marine organismer. Den utgjør 15 % av alle sedimentære bergarter og har lenge blitt brukt i bygninger og statuer i sin originale form eller som marmor [41]. I moderne tid er kalkstein mest brukt som hovedingrediens i sementproduksjon. Her blir kalksteinen varmet opp ($\sim 1350\text{-}1550^\circ\text{C}$ [42]) og får dannet kalsiumoksid og karbondioksid som vist i ligning 2.7 .



Dette er også samme ligning som kalsineringsreaksjonen fra fast fase CaL og CCMS, og åpner opp for en kombinasjon med slike karbonfangstsystem i sementindustrien.

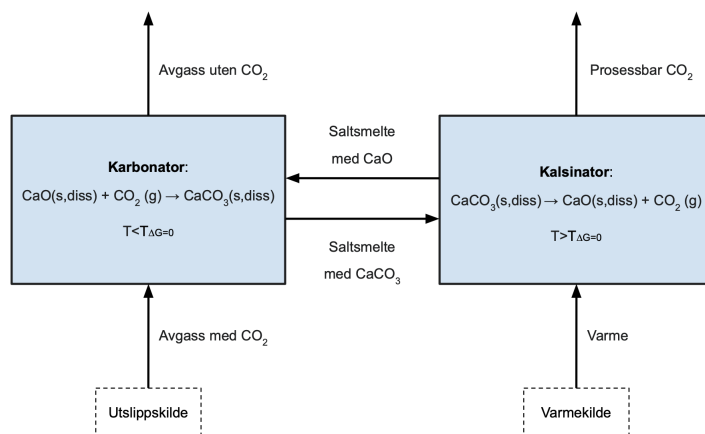
Andre jordalkaliemetalloksider er også ansett som mulige sorbenter fra den generelle reaksjonen i ligning 2.5. Selv om kalsium er et svært utbredt grunnstoff, har reaksjonen mellom oksidet og CO_2 omslagspunkt ved veldig høy temperatur i henhold til ligning (2.3). Valg av oksid må gjøres etter hvilken teknologi og utslippskilde det skal inkorporeres i, men kalsiumoksid har imidlertid vist seg som godt egnet i mange industriprosesser. Med en mulig synergi med for eksempel sementindustri vil kalsiumoksid være den mest aktuelle sorbenten.

Innen forskning på saltsmelter, anvendes flere forskjellige saltblandinger. I dette arbeidet løses CaO i en saltsmelte bestående av en eutektisk blanding av kalsiumklorid (CaCl_2) og kalsiumfluorid (CaF_2). Disse skal i utgangspunktet være inerte for sorbenten og CO_2 , som vil si at de ikke reagerer. Smeltepunktet for dette systemet er på rundt 646°C [43].

2.3.3 Absorpsjon- og desorpsjonsprosessen

Det er store likheter ved absorpsjons- og desorpsjonsprosessen i CCMS som i fast fase CaL. Hovedforskjellen er at den oppløste sorbenten tillater raskere reaksjonskinetikk fra raske gass-væske reaksjoner mellom den oppløste sorbenten og avgassen som skal renses. Utenom dette anvendes samme prinsipp med termisk sving rundt den reversible reaksjonen i ligning (2.4). CO_2 -gass absorberes i en karbonator ved temperaturer under omslagstemperaturen og tilsvarer at reaksjonen går mot høyre. Samme reaksjon går mot venstre ved temperaturer over omslagstemperaturen og tilsvarer at kalsiumkarbonatet kalsineres i en kalsinator. På denne måten oppnås kontinuerlig syklings av absorpsjon og desorpsjon av CO_2 . Ved bruk av CaO som sorbent vil absorpsjon skje i omtrent samme temperaturområde som ved fast fase CaL, men den nøyaktige omslagstemperaturen for systemet er ikke fastslått enda.

I dette forsøket skal det brukes én reaktor for både karbonisering og kalsinering i en såkalt batchprosess. Dette er også tilfellet for resten av forskningsarbeidet på CCMS som til nå er gjort på NMBU. Prosessen blir likevel forklart ved hjelp av et flytdiagram i figur 2.3 med to reaktorer som i fast fase CaL. CO₂-holdig røykgass ledes inn i en karbonator der CaCO₃ dannes ved at helt eller delvis løst CaO reagerer med CO₂-gassen. CaCO₃ har høyere løselighet enn CaO i smelten og dette, sammen med den høye temperaturen, gjør at CaO hele tiden har tilgjengelig reaktivt overflate. Løst CaCO₃ føres videre til kalsinatorkammeret som holder en høyere temperatur. CaCO₃ desorberes til en prosesserbar CO₂-gass og en regenerert sorbent. De raske gass-væske-reaksjonene gjør at sorbentens evne til å ta opp CO₂ er høyere enn for de i fast fase CaL. Man vil også unngå problemet med degradering av sorbenten som forklart i seksjon 2.2.2.



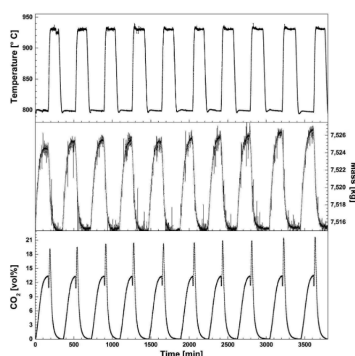
Figur 2.3: Flytdiagram for CCMS i et CFB-system. Avgassen ledes inn i karbonatoren, der CO₂-gass absorberes av CaO løst i eutektisk CaF₂-CaCl₂. Nyelig dannet CaCO₃ føres til kalsinator der temperaturer over omslagspunktet fører til dekomponering av CaCO₃ til en ren, prosesserbar CO₂-gasstrøm og en regenerert sorbent. Det hele gjentas. $T_{\Delta G=0}$ er temperaturen når ΔG er 0. Dette tilsvarer omslagstemperaturen.

2.3.4 Tidligere studier

CCMS er fortsatt på lab-skala og det er kun et fåtall som driver forskning på saltmelter til bruk i karbonfangstsystem. Metoden blir utviklet på NMBU og siden teknologien ble patentert, er det skrevet flere forskningsartikler som har vist lovende resultater.

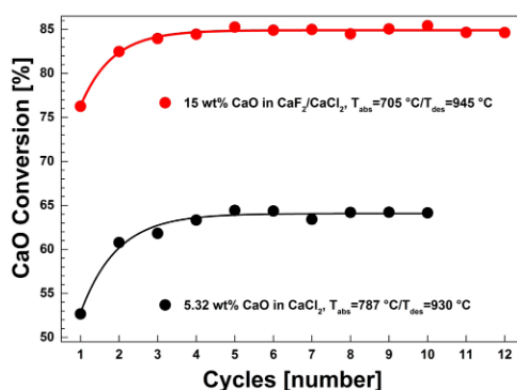
En av utfordringene ved fast fase CaL er at nylig dannet CaCO_3 bygger seg opp rundt sorbenten og gjør det vanskeligere for tilført CO_2 å reagere. En av bakgrunnene for CCMS var å adressere akkurat dette problemet. Ved å løse sorbenten i en saltmelte vil også CaCO_3 bli kontinuerlig løst slik at den reaktive absorbentoverflaten forblir tilgjengelig for ny reaksjon. Dette tillater raskere reaksjonskinetikk for absorpsjon enn for konvensjonell CaL [44].

Et tidlig fokusområde på CCMS var total CO_2 -absorpsjonskapasitet. Dette ble undersøkt ved å demonstrere syklisk absorpsjon og desorpsjon i en saltmelte med 15 vekt% CaO. Resultatene viste en serie med 12 sykluser uten betydelig tap av absorbentkapasitet, noe som er fremvist i figur 2.4 der vektendringen holder seg konstant gjennom alle syklusene. Dette tyder på at CCMS har bedre absorpsjonskapasitet enn den som ble presentert av Blamey et al [45].



Figur 2.4: Resultat fra Tomkute et al. Grafen i andre linje viser 12 absorpsjon/desorpsjons-sykluser som vektendring i saltmelten. Systemet viser ingen tegn til degradering. Figuren er gjengitt med tillatelse [46].

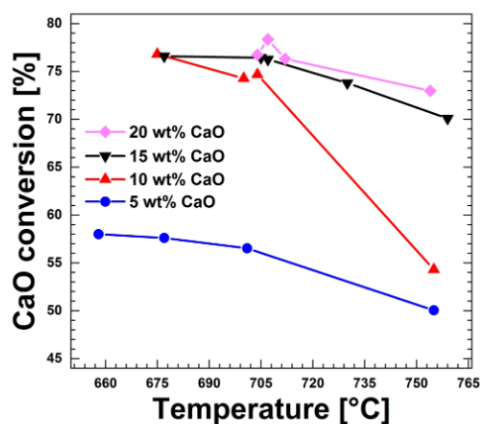
Tomkute et al. fant en aktiveringseffekt fra samme nevnte forsøk med multi-syklisk absorpsjon. Her ble det observert en økning i de fire første syklusene der CO₂-opptaket gikk fra 0,599 til 0,977 gram fanget CO₂ per gram CaO. Videre stabiliserte bæreevnen seg på de neste 8 syklusene. Teorien er at det er forskjellig løselighet mellom CaCO₃ og CaO og at dermed CaO er mer oppløst i smelten etter flere sykluser. Effekten vises i figur 2.5 der konverteringsgraden etter de første syklusene øker og stabiliserer seg videre [46].



Figur 2.5: Konverteringsgrad ved multisyklisk absorpsjon/desorpsjon for saltsmelte bestående av CaO-CaF₂-CaCl₂ (15/11.7/73.3 vekt %) (røde datapunkter). Det observeres en økning i konverteringsgrad etter de to første syklusene. Figuren er gjengitt med tillatelse [46]

Tidligere forskning har også studert alternative kjemiske system for CCMS. I de første forsøkene bestod saltsmelten av CaF₂-NaF og systemet viste svært god absorpsjonsevne mellom NaF og CaCO₃. Det trengs derimot svært høy temperatur ved kalsinering [47]. Det er også undersøkt et CCMS-system der CaO er løst eller delvis løst i kun CaCl₂ eller eutektisk CaF₂-CaCl₂. CO₂-opptaket var høyere for sistnevnte system og det er denne saltsmelten som er brukt for videre eksperimentelt arbeid [45], [46].

Konsentrasjonen av CaO i det smeltede saltet påvirker også effektiviteten av karbonfangst. Det ble gjort forsøk på CO₂-absorpsjon med ulike sorbentkonsentrasjoner og det er vist at absorpsjonsevnen til CaO løst eller delvis løst i CaF₂-CaCl₂ økte ved konsentrasjoner av CaO over 10 vekt% [45]. Effekten av absorbentinnhold på konvertering ved forskjellig temperatur er fremvist i figur 2.6. En annen studie på alternative kjemiske systemer har vist at den øvre praktiske grensen er 30 vekt% [11].



Figur 2.6: Konverteringsgrad som funksjon av karboneringstemperatur ved forskjellig konsentrasjon av CaO i eutektisk CaF₂-CaCl₂. Det oppnås høyest konverteringsgrad ved konsentrasjoner over 10 vekt% og ved temperaturer rundt 700° C. Figuren er gjengitt med tillatelse [46].

I den siste tiden har oppmerksomheten blitt rettet mot reaksjonskinetikk ved forskjellige operasjonsparametere. Dette for å kunne vurdere dimensjonering og estimere kostnader ved eventuell oppskalering. En tekno-økonomisk analyse er allerede gjort i en studie av CCMS som karbonfangstteknologi i ferrosilisium-produksjon. Kostnadene ble estimert til 60 euro per tonn CO₂ der den regenerering av sorbenten er identifisert som den største kostnadsdriveren [48].

2.3.5 Status for karbonfangst

I en rekke scenarioanalyser fra IPCC, blir CCS løftet frem som et kritisk tiltak for å bremse klimaendringene. For å nå Parisavtalens formål om å holde temperaturstigningen til “vel under 2°C”, er det nødvendig med stor-skala CCS-prosjekter [9]. Per mars 2024 var det ifølge *Global CCS Institute* 41 karbonfangstanlegg i drift globalt, med ytterligere 341 anlegg under utvikling. USA, Storbritannia, Canada, Kina og Norge står som ledende aktører og særlig Norge har spilt en viktig rolle i utviklingen. Blant Norges mest fremtredende prosjekter er Equinors Northern Lights-prosjekt, der de sammen med Shell og Total Energies har investert i hele verdikjeden for CCS og estimerer å fange 5 millioner tonn CO₂ per år [49]. I tillegg står Teknologisenteret på Mongstad (TCM) i spissen for forskning på CCS, der de utfører testkampanjer for flere private selskaper som vil teste og utvikle karbonfangstteknologier [50].

En vesentlig utvikling som har bidratt til økt interesse og implementering av CCS-teknologier, er den gradvise reduksjonen i kostnader. Gjennom bedre teknologier, økt skala og effektivisering av prosessene, har kostnadene for karbonfangst blitt betydelig redusert de siste årene. Dette har gjort CCS til et stadig mer attraktivt alternativ for å redusere karbonutslipp, spesielt i industrier der direkte utslippskutt er utfordrende å oppnå. Kostnadsestimater gjort av SINTEF viser at storskala fangst, transport og lagring fra kullkraftverk vil koste 830 kroner per tonn fanget CO₂. I industriprosesser som sementfabrikker, stålverk og søppelforbrenningsanlegg antas kostnadene å være mindre [21]. Videre utvikling og oppskalering av CCS-teknologier forventes å føre til ytterligere kostnadsreduksjoner, noe som vil bidra til å akselerere utbredelsen av CCS [49].

2.4 Likevektsteori

2.4.1 Likevektskonstanten og Gibbs fri energi

For å forstå de fysiske endringene som skjer i CCMS-prosessen må kjemisk likevekt for reaksjonsligninger forstås. Alle reaksjoner kan betraktes som likevektene og likevekt må betraktes som en dynamisk prosess. Fra definisjonen sier man at ved oppnådd likevekt, vil reaksjonen fortsette å gå i begge retninger, men uten netto endring i mengde produkter og reaktanter over tid. En kjemisk reaksjon kan generelt uttrykkes med ligning 2.8



hvor a, b, c og d er de støkiometriske koeffisientene og A, B, C og D er de forskjellige komponentene som inngår i reaksjonen. Det følger av massevirkningsloven at forholdet mellom reaktantene (A og B) og produktene (C og D) vil være konstant til enhver tid. Dette uttrykkes med likevektskonstanten, K_c , som forholdet mellom konsentrasjonen av produktene og opphøyd i deres støkiometriske koeffisienter:

$$K_c = \frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b} \quad (2.9)$$

For gasser hvor det antas at gassene følger ideell gasslov uttrykkes likevektskonstant som K_p i henhold til ligning (2.10)

$$K_p = \frac{(P_C)^c(P_D)^d}{(P_A)^a(P_B)^b} \quad (2.10)$$

hvor $P_{a,b,c,d}$ er partialtrykkene. Ideell gasslov er definert som

$$PV = nRT \quad (2.11)$$

hvor P er trykk, V er volum, n er antall mol, R er ideell gasskonstant og T

er temperatur. Relasjonen mellom K_c og K_p er gitt ved

$$K_p = K_c \cdot (RT)^{\Delta n} \quad (2.12)$$

der Δn er endring i antall mol mellom reaktanter og produkter. Videre kan endring i Gibbs fri energi ΔG uttrykkes i sammenheng med K_c som

$$\Delta G = -RT \ln K_c. \quad (2.13)$$

ΔG er et mål på den tilgjengelige energien i et system og er videre definert som

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ \quad (2.14)$$

der H er entalpi og S er entropi. Det forutsettes her at temperatur og trykk forblir konstant før og etter prosessen. Verdien av Gibbs fri energi sier hvilken retning en kjemisk reaksjon vil gå. Når $\Delta G = 0$, er reaksjonen i likevekt og temperaturen ved dette punktet kalles omslagstemperaturen. For negative og positive verdier vil reaksjonen i ligning (2.8) gå henholdsvis mot høyre og mot venstre. Når reaksjonen går mot høyre heter det at reaksjonen skjer spontant og eksotermisk og systemet vil avgi energi til omgivelsene. I motsatt tilfelle må systemet tilføres energi for å skje endotermisk.

Siden reaksjonen i CCMS-systemet er en gass-væske-reaksjon, er ikke forholdene ideelle og K_c og K_p er ikke gyldige i seg selv. For ikke-ideelle forhold brukes derfor aktiviteter for å uttrykke likevektskonstanten. Aktiviteten til et stoff i en blanding er et uttrykk for hvor "aktivt" stoffet er i kjemiske reaksjoner sammenlignet med en standardtilstand. Aktiviteten, a_Z , for en komponent Z kan uttrykkes som

$$\begin{aligned}
 a_Z &= \gamma_Z [Z] \text{ for oppløste stoffer og} \\
 &= \gamma_Z P_Z \text{ for gasser,}
 \end{aligned}
 \tag{2.15}$$

hvor γ_Z er aktivitetskoeffisienten, $[Z]$ er molar konsentrasjon og P_Z er partialtrykket til gassen. Uttrykket for likevektskonstanten ved bruk av aktiviteter er

$$K = \frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b}
 \tag{2.16}$$

der det er antatt at reaksjonen er reell og aktivitetskoeffisientene er lik 1 [51].

2.4.2 Le Chateliers prinsipp

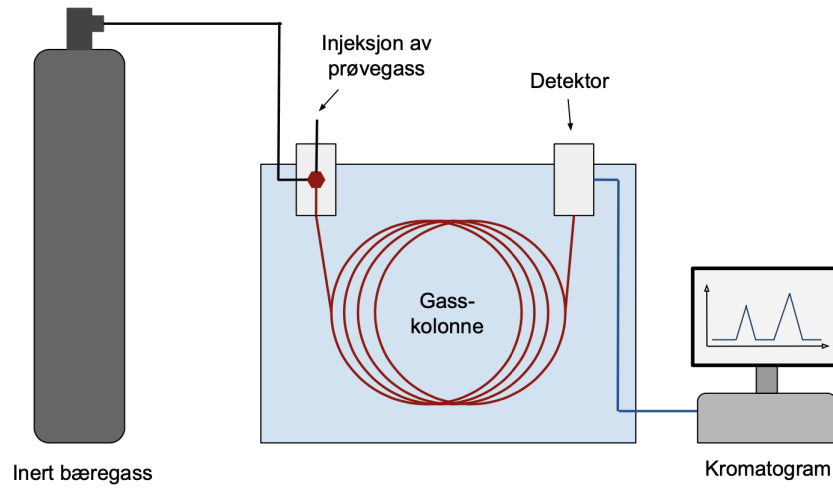
Enhver endring i operasjonelle parametere som temperatur, trykk, eller konsentrasjon kan forskyve likevekten. Ifølge Le Chateliers prinsipp vil systemet tilpasse seg for å motvirke disse endringene ved å forskyve likevekten i en retning som delvis gjenoppretter det opprinnelige systemet [52]. Det vil si at ved økt konsentrasjon av CO_2 i ligning (2.4) vil likevekten flyttes mot CaCO_3 for å motsette seg endringen. På samme måte vil temperaturer over omslagstemperaturen, endre retningen på reaksjonen. Disse termodynamiske egenskapene brukes i termogravimetrisk analyse, som skal beskrives senere.

2.5 Gasskromatografi

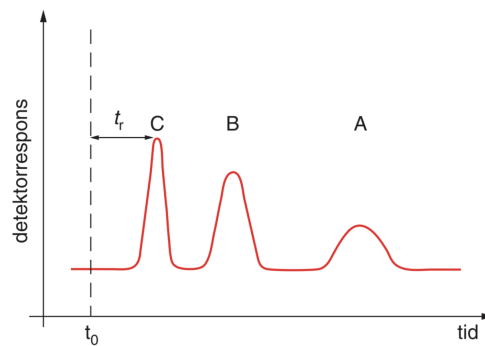
Gasskromatografi, engelsk *gas chromatography* (GC) er et instrumentelt analyseverktøy som brukes til å separere og detektere gasser i en gassblanding. I denne oppgaven skal det gjøres en kvalitativ analyse av den simulerte røykgassen for å se om ønsket volumforhold nitrogen og karbondioksid-gass stemmer overens med den reelle gasstrømmen ut fra massestrømkontrollerne.

Analyse via gasskromatografi skjer vanligvis i fire steg: injeksjon av prøvegassen, separasjon i en gasskolonne, deteksjon av gasskomponentene og dataanalyse av resultatene. En prøvegass injiseres i GC-enheten og transporteres videre av en bæregass. Dette er kalt den mobile fasen. Bæregassen er en inert gass som ikke påvirker prøvekomponentene, ofte argon (Ar), hydrogen (H) eller helium (He). Den mobile fasen fører prøvegassen inn i en gasskolonne som inneholder et materiale som selektivt interagerer med de forskjellige komponentene i prøven basert på ulike egenskaper. Dette kalles den stasjonære fasen, hvor separasjon skjer ved at gassene beveger seg med ulik fart etter hvordan de reagerer med materialet i kolonnen. Gasser som holdes tilbake av den stasjonære fasen, bruker lengre tid gjennom kolonnen, mens gasser med svak affinitet med kolonnematerialet beveger seg raskere. På denne måten detekteres gassene etter når de kommer ut fra kolonnen, kalt retensjonstid t_r . En skjematisk fremstilling av gasskromatografi er illustrert i figur 2.7.

Resultatene vises gjennom et kromatogram der utgangssignalene fra kolonnen plottes som funksjon av tid. Utgangssignalene danner distinkte topper som skiller de forskjellige gassene fra hverandre. Arealet under toppene viser mengden av hver gass [53][54]. Et eksempel på et kromatogram i figur 2.8.



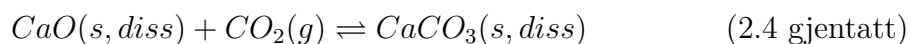
Figur 2.7: Illustrasjon av gasskromatografi. En inert bæregass fører en prøvegass gjennom en gasskolonne. Gassene blir detektert av en detektor ved forskjellig tid etter hvordan de reagerer med materialene i kolonnen. Resultatene blir visualisert gjennom et kromatogram.



Figur 2.8: Eksempel på kromatogram. A, B og C er forskjellige komponenter detektert i gassblandingen. t_0 er tid ved prøvestart og t_r er retensjonstid. Figuren er gjengitt med tillatelse [55].

2.6 Termogravimetrisk analyse

Termogravimetrisk analyse (TGA) er en underkategori av termisk analyse som er en teknikk for å studere materialegenskaper ved forskjellig temperatur. Det finnes en rekke ulike metoder innen termisk analyse som skiller seg fra hverandre etter hvilken måleteknikk som brukes [56]. I TGA måles endring i masse som funksjon av temperatur og/eller tid [57]. Metoden er blant annet brukt i studier av reaksjonskinetikk og likevekt i kjemiske reaksjoner. I denne oppgaven skal likevekten i ligning 2.4 undersøkes og reaksjonen gjentas her:



Fra likevektsteorien ble Le Chateliers prinsipp beskrevet som at enhver endring i operasjonelle parametere vil føre til at systemet vil prøve å motvirke forskyvingen av likevekten. I dette eksperimentet holdes trykket konstant, men temperatur og CO₂-konsentrasjon skal endres systematisk. Ved endring i disse parameterne vil reaksjonen i ligning (2.4) innrette seg endringene ved å gjenopprette massebalansen mellom reaktanter og produkter i henhold til massevirkningsloven. Helt konkret vil en vektøkning i saltsmelten føre til mer dannelse av CaCO₃ og en vektnedgang vil tilsi regenerasjon av CaO. Likevekten er oppnådd når vekten stabiliserer seg på et nytt nivå. Vektendring mellom oppnådde likevekter vil si hvor mye CaO og CO₂ som har reagert i forhold til teoretisk maksimalt.

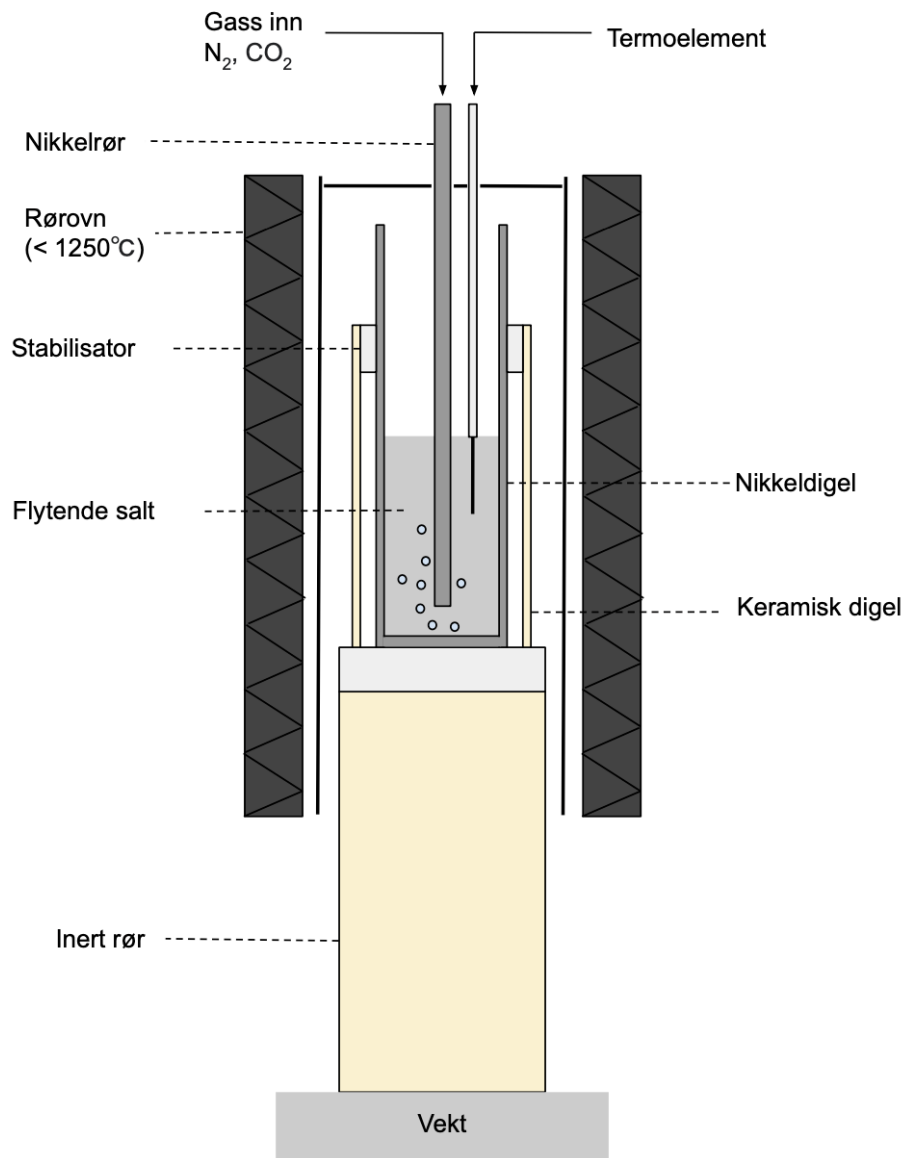
3 Metode

3.1 Hensikt

Hensikten med oppgaven er å identifisere CO₂-fangst ved forskjellige operasjonsparametere for et CCMS-system med 15 vekt% CaO løst i eutektisk CaF₂-CaCl₂ (11,7-73,3 vekt%). Helt konkret skal det eksperimentelt bestemmes konverteringsgradene til CaO ved tre temperaturer og fire CO₂-konsentrasjoner. Konverteringsgradene skal kalkuleres fra vektendring i saltet (TGA) og visualiseres som funksjon av temperatur og CO₂-konsentrasjon. Dermed skal det estimeres en empirisk forklaringsmodell for systemet som kan predikere konvertering innenfor intervallene gitt av de valgte prosessparametere. Modellen kan blant annet gi informasjon om hvor mye sorbentmateriale som trengs, optimal driftstemperatur og egnethet ved forskjellige punktutslippskilder. Dette er noen av faktorene som må kartlegges ved dimensjonering av et fullskala-karbonfangstanlegg som igjen er viktig for tekno-økonomiske analyser.

3.2 Eksperimentelt utstyr

3.2.1 Eksperimentelt oppsett



Figur 3.1: Det eksperimentelle oppsettet brukt i eksperimentet. Saltsmelten er inni en reaktor som plasseres inni en rørovn og bobles med en simulert avgass. Temperaturen styres av et termoelement. Systemet balanserer på et frittstående rør som står oppå en vekt. Figuren er en modifisert versjon av figur laget av Heidi S. Nygård.

Dette forsøket benytter en batch-prosess der karbonisering og kalsinering skjer i samme reaktor. Hele oppsettet er fremvist i figur 3.1 og beskrives i det følgende.

Oppsettet består av en åpen, elektrisk rørovn ($>1250^{\circ}\text{C}$) med keramisk innervegg. Et frittstående, keramisk rør står på en vekt (Mettler Toledo MS8001S, 0.1 g nøyaktighet) under rørovn med toppen av det frittstående røret i senter av ovnen. En nikkeldigel (5.2 cm diameter x 19.0 cm høy) plasseres oppå det frittstående røret på et platå spesialtilpasset systemet av et sprøtt materiale som antas inert. Nikkeldigelen beskyttes av en større digel av aluminiumoksid (Al_2O_3) og stabiliseres av samme materiale som platået.

På toppen av rørovn plasseres et justerbart oppheng bestående av et boblerør av nikkel og et termoelement (type S, Pt 10% Rh-Pt, $\pm 1,5^{\circ}\text{C}$). Boblerøret stilles inn til å være 10 mm over bunnen av nikkeldigelen og termoelementet senkes 10 mm ned i saltsmelten. Temperaturen styres av en temperaturregulator (Eurotherm, 1/4 DIN 3204) der settpunktene kan programmeres manuelt. For å opprettholde stabil temperatur legges det på et lag glassisolasjon (Superwool 607 Paper, 2mm).

For å simulere en eksosgass brukes en kombinasjon av N_2 og CO_2 . Gassene styres av to massestrømkontrollere (Bronkhorst D-5111-DR for N_2 , Bronkhorst D-6311-DR for CO_2), heretter kalt MFC. Gassen varmes opp til 180°C . Massestrømmen, temperatur og vekt stilles inn og logges via programmet Labview 8.2 fra National Instruments. Programmet ble innstilt til å logge verdier hvert andre sekund.

3.2.2 Kjemikalie- og gasspesifikasjoner

I alle forsøkene ble en saltsmelte bestående av CaO løst i eutektisk CaF₂-CaCl₂ brukt. CaCl₂ er levert av Supelco og CaF og CaO er levert av Sigma Aldrich. Spesifikasjoner er ført opp i tabell 3.1.

Tabell 3.1: *Spesifikasjoner for saltene benyttet i forsøkene. CaO og CaF₂ er levert av Sigma Aldrich og CaCl₂ er levert Supelco.*

Salt	CAS-nr. EC-nr.	Prod.nr. Lot-nr.	Renhet	Koke- punkt [°C]
CaO	1305-78-8	12047	Puriss	2850
	215-138-9	SZBAD1220V	96-100.5 %	
CaF ₂	7789-75-5	01123	Puriss	Ca. 2500
	232-188-7	SZBB299AV	≥ 95 %	
CaCl ₂	10043-52-4	1023782500	≥ 98 %	1935
	233-140-8	K54505878228		

Gassene som ble brukt ble levert av Linde Gas AS og ytterligere spesifikasjoner er listet opp i tabell 3.2.

Tabell 3.2: *Spesifikasjoner for gassene benyttet i forsøkene. Gassene er levert av Linde Gas AS.*

Gass	Produkt-nr.	Kvalitet	Renhet
N ₂ , nitrogen	100776	5.0	99,999%
CO ₂ , karbondioksid	100764	4.5	99,995%

3.3 Fremgangsmåte

3.3.1 Forarbeid

Før eksperimentet kan settes i gang kreves forarbeid i form av preparering av saltene samt kalibrering av de forskjellige komponentene i oppsettet. Saltene ble tørket i forkant av oppveing av saltsmelten for å fjerne eventuelle spor av vann og urenheter i saltene. MFC'ene for N_2 og CO_2 ble analysert med gasskromatografi og massestrømmåler.

Preparering av saltene

Saltene som inngår i eksperimentet ble veid opp (VWR LA Classic, 0.1 mg nøyaktighet) separat innen preparering. Mengden av hvert salt med tilhørende konsentrasjon er listet opp i tabell 3.3. Fra tidligere forsøk med samme oppsett og saltsmelte ble det funnet at smeltehøyden i nikkeldigelen er 45 mm [58].

Tabell 3.3: Mengde salt brukt i eksperimentet med tilhørende andel i massekonsentrasjon.

Salt	Masse [g]	Andel [vekt%]
CaO	36,00	15
CaF ₂	28,86	11,7
CaCl ₂	180,00	73,3

CaCl₂ ble tørket ved konstant temperatur på 200°C i minst 12 timer. Digelen ble dekket med et løst glasslokk i etterkant av tørkingen og lagret ved 200°C.

CaO og CaF₂ ble glødet i separate digler av tettsintret Al₂O₃ med et løst lokk av samme materiale. Saltene ble varmet opp til henholdsvis 1000°C og 800°C med 250 °C/h oppvarmingsforløp. Saltene stod ved oppvarmingstemperatur i 8 timer før de ble lagret ved 200°C frem til eksperimentstart.

Analyse av gassblanding

For kvalitativ analyse av gassblandingen skal det brukes en mikro-gasskromatograf (CompactGC) for å detektere den reelle mengden N_2 og CO_2 ved de forskjellige parameterne. Gasskromatografen skal først kalibreres med kjente prøvegasser, før den simulerte avgassen skal analyseres for 5 vol%, 10 vol%, 15 vol% og 20 vol% CO_2 . Avgassen fylles inn i prøvetakingsposer og injiseres inn i gasskromatografen. Prøveresultatene visualiseres i Chromeleon.

Volumstrøm skal sjekkes ved en massestrømmåler (SISIRION ASF1400), der gassen ut av MFC'ene skal analyseres kvantitativt for begge gassene. Massestrømmåleren er kalibrert for N_2 og korrigering for de avleste målingene av CO_2 -gasstrømmen skal korrigeres med gasskonverteringsfaktoren (GCF) for CO_2 .

3.4 Gjennomføring av forsøk

3.4.1 Aktivering

På grunn av aktiveringseffekten beskrevet i avsnitt 2.3.4 skal saltsmelten aktiveres innen eksperimentstart for å oppnå optimal reaksjonskinetikk. Dette gjøres ved å absorbere og desorbere fullstendig. Som forklart i samme avsnitt er det tilstrekkelig med to sykler for å aktivere saltet. Saltet plasseres i reaktoren som igjen plasseres i rørvnen og varmes opp til $750^\circ C$. Når saltet er smeltet senkes boblerøret ned i saltet og smelten bobles med ren N_2 . Isolasjon legges rundt opphenget og mellom boblerør og termoelement for å stabilisere systemet. Når temperatur og vekt har vært stabil i 20 minutter, startes den første aktiveringssyklusen.

Saltet bobles med ren CO_2 gjennom et rotmeter ved en temperatur på $750^\circ C$. Når det observeres en stabil vekt i mer enn 20 minutter, heves temperaturen til $950^\circ C$ samtidig som saltet bobles med ren N_2 . Når vekten er stabil igjen, gjøres det samme en gang til.

3.4.2 Beskrivelse av forsøk

Når saltet har vært gjennom to aktiveringsperioder blir temperaturen stilt inn til starttemperatur (750°C) og vekten skal være observert stabil i mer enn 20 minutter. Dette er for å ha kontroll på nullpunktet ved vektendring.

I forsøket skal CO₂-gass fullstendig absorberes og desorberes via fire forskjellige volumprosenters for tre temperaturer. CO₂-konsentrasjonene og temperaturene gjentas; 5 vol%, 10 vol%, 15 vol%, 20 vol% ved 750°C, 850°C og 950°C.

Forsøket starter ved 750°C og 5 vol% CO₂. Det forventes at vekten øker ettersom CO₂-gassen binder seg til CaO og får dannet CaCO₃ i henhold til ligning (2.4). Vekten vil dermed stabilisere seg når reaksjonen har oppnådd likevekt. Dermed kan en gjennomsnittsvekt leses av det stabile plataået og brukes til å regne ut hvor mye som er absorbert i forhold til maksimal teoretisk absorpsjon, altså konverteringsfaktor. Når vekten er observert stabil i mer enn en time, endres volumkonsentrasjonen til 10 vol% CO₂ for å innstille en ny likevekt. Dette gjentar seg til 20 vol%. Ved 20 vol% heves temperaturen til 950°C som er antatt å være vel over omslagstemperaturen til CCMS-systemet. På denne måten skal CO₂-gass desorberes i steg fra 20 vol% ned til 0 vol% CO₂. Det forventes at all CO₂ vil bli desorbert ved ren N₂-gass og at vekten ender på samme nivå som ved forsøksstart. Dermed senkes temperaturen til 850°C og en ny runde med stegvis absorpsjon begynner på samme måte som ved 750°C. Til slutt desorberes all CO₂ ved 950°C og ren N₂ til et nytt eksperiment. Hele forsøksplanen med innstilling av parametere er fremvist i vedlegg A.1.

3.5 Etterarbeid

Etter endt forsøk skal alle komponentene veies systematisk for å få en oversikt over eventuelle vektforskjeller. Deretter blir saltet varmet opp til flytende tilstand (>645°C) og helt i en beholder av jern for størkning før deponi. Data-behandlingen vil visualiseres og tolkes i Python gjennom analyseverktøyet Pandas og modelleringsbiblioteket Scikit Learn.

3.6 Beregninger

3.6.1 Settpunkter for MFC

MFC måler gasstrømmen i masse per tid basert på nominelle betingelser ved 0°C og 101,325 kPa. Siden omgivelsestemperaturen på laboratoriet er antatt å være rundt 18°C, må massestrøm korrigeres med hensyn på reelle betingelser. For å korrigere målingene til MFC'ene slik at de gjenspeiler faktiske forhold, anvendes Bronkhosts programvare FLUIDAT for å beregne konverteringsfaktorene for de aktuelle gassene. Dette gjør det mulig å justere settpunktene for MFC'ene ved hjelp av formelen:

$$\dot{V}_{CO_2/N_2,SP} = CF_{CO_2,N_2} \cdot \dot{V}_{CO_2/N_2,reell} \quad (3.1)$$

hvor $\dot{V}_{CO_2/N_2,SP}$ er settpunktet for volumstrømmen, CF_{CO_2,N_2} er konverteringsfaktoren, og $\dot{V}_{CO_2/N_2,reell}$ er den ønskede volumstrømmen [59]. Dette skal sikre at målt volumstrøm fra MFC'ene reflekterer de faktiske massestrømmene.

3.6.2 Konverteringsgrad

Konverteringsgrad er definert som forholdet mellom absorbert CO₂ og maksimal teoretisk vektøkning. Fra ligning (2.4) reagerer 1 mol sorbent, her CaO, med 1 mol CO₂ for å danne 1 mol CaCO₃. Maksimal teoretisk CO₂ tilsvarer derfor masseforholdet mellom CaO og CO₂ i henhold til ligning (3.2)

$$m_{CO_2,maks} = m_{CaO} \cdot \frac{M_{CO_2}}{M_{CaO}} \quad (3.2)$$

der m_{CO_2} er masseøkning som resultat av absorbert CO₂, m_{CaO} er massen tilsatt CaO i saltsmelten og M er de molare massene. Konverteringsgraden X_{CaO} kan derfor regnes ut ved ligning (3.3).

$$X_{CaO} = \frac{\Delta m_{CO_2,avlest}}{\Delta m_{CO_2,maks}} \quad (3.3)$$

3.7 Modellering

Resultatene fra eksperimentene i denne oppgaven skal beskrives gjennom en empirisk forklaringsmodell. Mer konkret skal det bestemmes en funksjon for konverteringsgrad ved forskjellige temperaturer og volumkonsentrasjoner CO_2 . Dette skal gjøres ved regresjon og nærmere bestemt multippel polynomisk regresjon. Konseptet blir forklart videre ved å beskrive regresjon og bestemmelse av regresjonskoeffisienter.

Regresjon er en analysemetode for å beskrive sammenhengen mellom en uavhengig variabel og en eller flere avhengige variabler [60]. Ved enkel lineær regresjon bestemmes en funksjon som tilpasser en linje til observert data for å kunne predikere Y ved forskjellig X . Ved flere variabler anvendes en utvidelse av dette konseptet, kalt multivariabel lineær regresjon. Her tilpasses observert data et plan eller et hyperplan og funksjonen kan generelt uttrykkes med ligning (3.4).

$$Y = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \cdots + \beta_p X_p \quad (3.4)$$

Y er den uavhengige variabelen som skal predikeres, β er regresjonskoeffisientene og X er de uavhengige variablene. Regresjonskoeffisientene, heretter kalt stigningstallene, representerer den predikerte, gjennomsnittlige økningen til Y per økning i X når de andre variablene holdes konstant. Disse bestemmes vanligvis med minste kvadraters metode, eller *ordinary least squares* (OLS). OLS-metoden går ut på å minimere kvadratsummene, *least square errors* (SSE), altså avvikene mellom de observerte Y -verdiene og den tilpassede regresjonsmodellen. Hvis predikerte verdier \hat{Y} kan uttrykkes med

$$\hat{Y} = \hat{\beta}_0 + \hat{\beta}_1 X_1 + \hat{\beta}_2 X_2 + \cdots + \hat{\beta}_p X_p, \quad (3.5)$$

bestemmes $\beta_0, \beta_1, \dots, \beta_p$ slik at kvadratsummen i ligning (3.6) blir minst mulig.

$$SSE = \sum_{i=1}^n (Y_i - \hat{Y}_i)^2 \quad (3.6)$$

For modellering av eksperimentene i denne oppgaven antas det at observert data ikke følger en konsekvent lineær trend, men at variablene har mer komplekse sammenhenger. Det skal derfor brukes et spesialtilfelle av multippel lineær regresjon kalt multippel polynomisk regresjon. Her modelleres forklaringsmodellen ved å evaluere innvirkningen til hver enkelt variabel alene, i interaksjon med hverandre og gjennom et polynomisk term. Kompleksiteten til modellen blir større ved høyere polynomisk grad. Siden resultatene fra eksperimentene danner et tredimensjonalt antas det at en modell med polynomisk grad 3 passer best. Den generelle funksjonen uttrykkes dermed ved formel (3.7)

$$Y = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_3 X_1^2 + \beta_4 X_2^2 + \beta_5 X_1 X_2 + \beta_6 X_1^3 + \beta_7 X_2^3 + \beta_8 X_1^2 X_2 + \beta_9 X_1 X_2^2 \quad (3.7)$$

Stigningstallene bestemmes på samme måte som med multivariat lineær regresjon [61]. For å kvantifisere hvor godt modellen forklarer dataene skal determinasjonskoeffisienten, R^2 beregnes.

I modellering av resultatene fra disse eksperimentene er konverteringsgraden avhengige variabelen, og temperatur og volumkonsentrasjon CO_2 de uavhengige variablene. De utregnede konverteringsgradene skal visualiseres i et tredimensjonalt rom ved hjelp av punkt-plott. Deretter utføres polynomisk regresjon ved hjelp av Scikit-Learn-biblioteket.

3.8 Kunstig intelligens

I arbeidet med masteroppgaven er kunstig intelligens (KI) anvendt som hjelpemiddel i henhold til gjeldende regler ved NMBU. Helt spesifikt er KI-systemet ChatGPT brukt. I databehandling har ChatGPT hjulpet med generell kode, mens analyse og relevant dataauthenting er gjort av undertegnede. ChatGPT har også generert kode til modellering etter spesifikasjoner for modelltype, polynomgrad og systembetingelser. Til tider er også verktøyet brukt som diskusjonspartner for å hjelpe med forståelsen i vanskelig teori. Dette er dog kun brukt for å få en innledende forståelse, imens troverdige kilder er brukt til faktisk teoriinnhenting. I noen avsnitt har ChatGPT hjulpet med setningsoppbygging.

4 Resultater og diskusjon

Det eksperimentelle arbeidet varte fra 3. januar til 3. mars 2024, men kun data fra og med 29. januar er brukt. Før den tid ble det utført flere mislykkede forsøk med forskjellig oppsett samt kvalitativ og kvantitativ analyse av gasstrømmen. Dataene fra de mislykkede eksperimentene er ikke brukt i videre analyse, men forsøkene gav nyttig erfaring med innstilling av settpunkter og en innsikt i mulige fallhøyder.

Dette kapittelet vil videre gi en beskrivelse av resultatene, inkludert forarbeid og eksperiment. Det vil først gis en oversikt over de ønskede prosessparametrene kontra de som faktisk ble oppnådd fra innstilling av utstyret. Dette vil si beregnede settpunkter for masseflyt, faktisk oppnådde temperaturområder fra settpunkt og resultatene fra gasskromatografi og massestrømmåler. Videre blir rådata, prosessert data og konverteringsgrader basert på disse presentert. Resultatene blir diskutert stykkevis, men en ekstra diskusjonsdel for å plassere resultatene i et større bilde er også inkludert. Det vil også være et eget avsnitt med eksperimentelle feilkilder.

4.1 Prosessparametere

Settpunkter for temperatur

På grunn av treghet i systemet mellom temperaturkontrolleren og muffelovnen tok det lang tid å stille inn til ønsket temperatur. Eksperimentene startet i vintersesongen og dårlig isolasjon på laboratoriet førte til ujevn temperatur. Det ble generelt observert at temperaturen holdt 5-10°C lavere temperatur enn de som ble presentert innledningsvis. Fra de første forsøkene, ble det prøvd ut forskjellige settpunkter og de som havnet nærmest ønsket parameter ble valgt. De faktisk oppnådde temperaturene er presentert i tabell 4.1. For enkelthetens skyld vil 750°C, 850°C og 950°C bli brukt i videre diskusjon, men med en forutsetning om at temperaturene er variable fra eksperiment til eksperiment.

Tabell 4.1: Faktisk oppnådde temperaturer mot de ønskede. Treghet i systemet gjorde at finjustering av temperaturer tok for lang tid.

Ønsket T	Faktisk T
750 °C	754 ± 2 °C
850 °C	842 ± 2 °C
950 °C	945 ± 5 °C

Settpunkter for CO₂-konsentrasjon

Før gassanalyse ble konverteringsfaktorene for MFC'ene for N₂ og CO₂ funnet på FLUIDAT til henholdsvis $CF_{V,N_2} = 0,952$ og $CF_{V,CO_2} = 0,894$. Deretter ble settpunktene regnet ut ved hjelp av formel (3.1). De forskjellige settpunktene tilsvarer en volumstrøm på omtrent 0,55 l/min og er fremvist i vedlegg A.2.

Resultater fra GC-analyse

Gasskromatografen ble først kalibrert med to kalibreringsgasser. Det var noe utfordrende å få tilfredsstillende resultater fra kromatografen og det ble til slutt konkludert med at noe reststoff ligger i kalibreringskurven fra før. I tillegg ble det totale arealet under toppene over 100%, noe som kan tilsi at programmet som genererte kromatogrammet inneholder resultater som henger igjen fra forrige bruk. Uten å måtte utsette forsøket ytterligere, ble det antatt at disse resultatene ikke påvirker det som ble målt [62]. Den simulerte avgassen med N₂ og CO₂ ble analysert én gang for hver volumkonsentrasjon av CO₂ utenom 15 vol% som ble analysert to ganger. Volumkonsentrasjonene ble beregnet fra resultatene fra gasskromatogrammet under relativt areal og de målte volumkonsentrasjonene er listet opp i tabell 4.2. Resultatene frembragt av Chromeleon er inkludert som vedlegg i A.3. Legg merke til at relativt areal i resultatene er over 100% i for alle konsentrasjonene. Det antas at dette er de nevnte restene fra tidligere kjøring. Den målte CO₂-konsentrasjonen er derfor regnet ut som andelen av relativt areal likevel og det er disse tallene som er skrevet opp i tabellen.

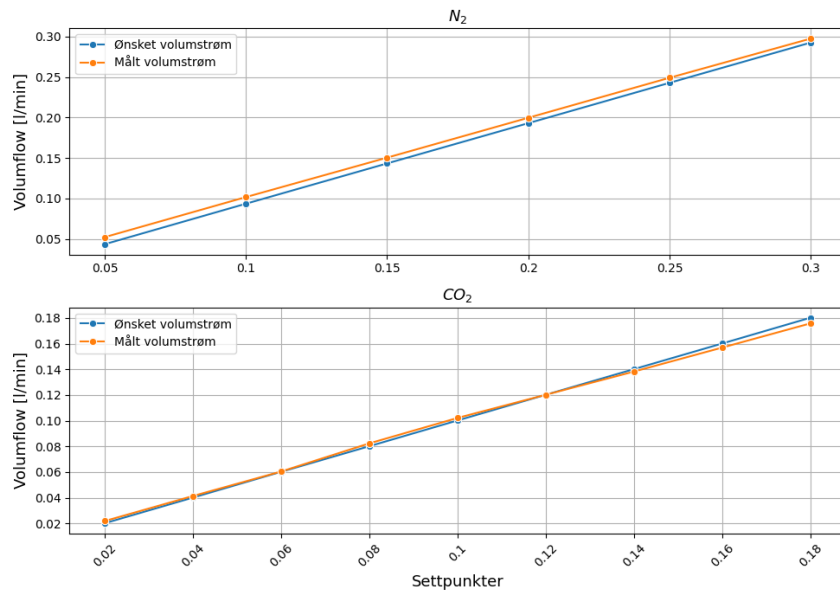
Tabell 4.2: Resultater fra gasskromatografi av de forskjellige settpunktene for MFC'ene. De målte CO₂-konsentrasjonene tilsvarer prosentandelen CO₂ detektert fra det relative arealet under toppene i kromatogrammet.

Ønsket kons. CO ₂	Målt kons. CO ₂
5 vol%	5,06 vol%
10 vol%	9,9 vol%
15 vol% (1)	13,2 vol%
15 vol% (2)	13,5 vol%
20 vol%	17,5 vol%

Generelt ser det ut til at den faktiske volumkonsentrasjonen samsvarer greit med den ønskede konsentrasjonen, men at den for 10 vol% og 20 vol% er litt lav. I og med at det kun ble gjort én analyse per settpunkt (med unntak av 15%) kan det ikke med sikkerhet konkluderes med at den faktiske gasskomposisjonen er representativ. Det ble også brukt samme injeksjonspose for alle gassblandinger, noe som kan forurense de forskjellige prøvene.

4.1.1 Resultater fra massestrømmåler

Massestrømmen ble analysert ved å enkeltvis måle forskjellige settpunkter for både N₂ og CO₂ og de avleste målingene for CO₂ ble korrigert med $GCF = 0,745$ [63]. Massestrømmåleren målte kun opp til 0,4 l/min og derfor er ikke hele intervallet for settpunktene inkludert i resultatene. De målte volumstrømmene er visualisert sammen med ønsket volumstrøm i figur 4.1. I figuren kommer det frem at de avleste verdiene fra massestrømmåleren stemmer godt overens med settpunktene.



Figur 4.1: Resultat fra massestrømmmåling. Avleste målinger for CO_2 er korrigert med en $GCF = 0,745$.

4.2 Rådata

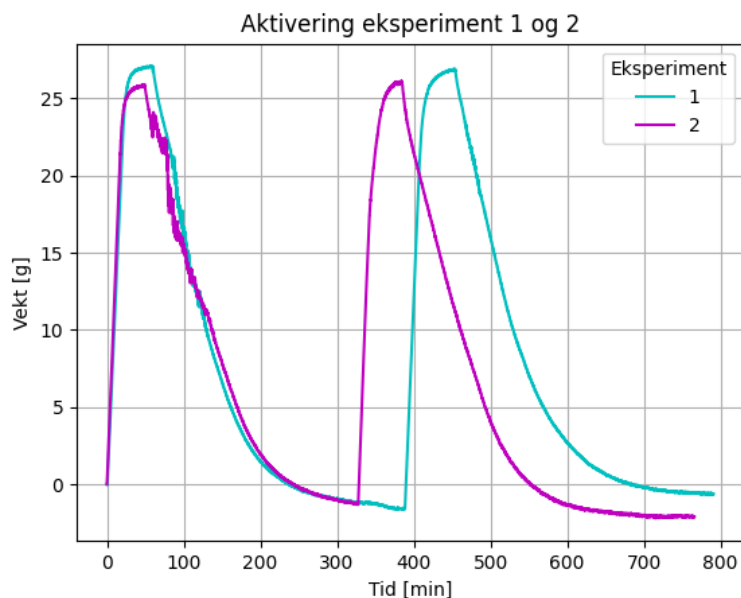
Det ble i alt fullført fem eksperiment der hver av dem varte i snitt fem dager. De tre første eksperimentene er utført med ett oppsett og saltsmelte før de to siste ble utført med en ny saltsmelte og en annen ordning for stabilisering av oppsettet. Det vil si at innad i hvert oppsett har saltet stått med oppvarming ($<750^{\circ}\text{C}$) og kontinuerlig bobling til eksperimentet er skrudd av. Grunnen til at eksperimentet ble startet på ny etter tre runder var at det ble observert en betydelig, kontinuerlig vektnedgang som ikke var forventet. To hypoteser som skal kommes tilbake til, er forskjellig grad av avdamping og en medrivningseffekt som konsekvens av boblekolonnen.

For å undersøke systemet for feilkilder ble eksperimentet derfor demontert etter de tre første rundene. Demonteringen av det eksperimentelle oppsettet viste at saltsmelten var redusert betraktelig. Tilstanden til nikkeldigelen var som forventet med stor avsetning av nikkeloxyd på overflatene og andre korrosjonstegn. Nikkelrøret viste også korrosjon fra lang kontakt med saltsmelte og høye temperaturer. Ved oppveing av komponentene etter endt forsøk viste det seg at nikkeldigelen med saltsmelte var redusert i vekt, imens stabilisatoren mellom nikkeldigelen og aluminadigelen hadde økt i vekt med tilsvarende verdi. En hypotese er at saltet har blitt medrevet med gasstrømmen og bundet seg til stabilisatormaterialet. Stabilisatoren var antatt inert, men siden det er usikkert hvilke komponenter som finnes i materialet, er det vanskelig å si hvilke reaksjoner som har skjedd.

Det ble bestemt å prøve å gjøre eksperimentet på nytt med et annet oppsett for å se om resultatene ville reproduseres eller gi stabile resultater ved likevekt. En høyere nikkedigel ble brukt (22 cm) for å forhindre at saltet ble medrevet over kanten på digelen. I tillegg ble det originale, keramiske stabilisatormaterialet byttet ut med nikkel. Det nye oppsettet gikk gjennom to eksperiment før det eksperimentelle arbeidet måtte avsluttes i henhold til egen satt tidsfrist for arbeid på laboratoriet. Eksperimentene er navngitt 1a, 1b, 1c, 2a og 2b, der de forskjellige nummereringene indikerer salt og oppsett og bokstavene indikerer eksperimentene innad i samme smelte. Videre presenteres rådata som vektendring i saltet ved de forskjellige parameterne i henhold til forsøksplan i vedlegg A.1. Alle vektgrafene er korrigert med et gjennomsnittsfiler for å fjerne eventuell støy.

4.2.1 Aktivering

Først fremvises vektutviklingen ved aktivering av saltene for hvert eksperiment i figur 4.2. Det første som kan sies om resultatene er at systemet generelt oppfører seg som forventet med tanke på formen til absorpsjons- og desorpsjonskurvene. Den bratte vektøkningen på starten viser den raske karboneringen, før det slake partiet indikerer den sakte karboneringen. Aller helst skulle absorberingen stått lengre for å visualisere likevekten, men det ble heller antatt at 20 minutter var lenge nok før systemet ble stilt til desorbering. Den første desorberingen i begge eksperiment viser en interessant karakteristikk med ujevn vekt rundt de to første timene av desorbering. Dette kommer frem av store variasjoner på kort tid i den nedadgående vektgrafene. Dette kan være en konsekvens av den første temperaturøkningen og utvidelse av komponentene som følge av den. Etter første desorbering var det forventet at grafen skulle stabilisere seg i en rett linje langs x-aksen fra antagelse om full desorpsjon ved ren N_2 og $950^\circ C$, men det skjedde ikke. En mulig årsak kan være at referansemassen ved start er feil, da det kun ble observert en stabil vekt i 20 minutter før aktiveringsstart. Siden man likevel ser samme tendens i andre desorbering ble det tidlig konkludert med at det fantes en ukontrollert vektnedgang. Forsøket ble likevel gjennomført som planlagt.

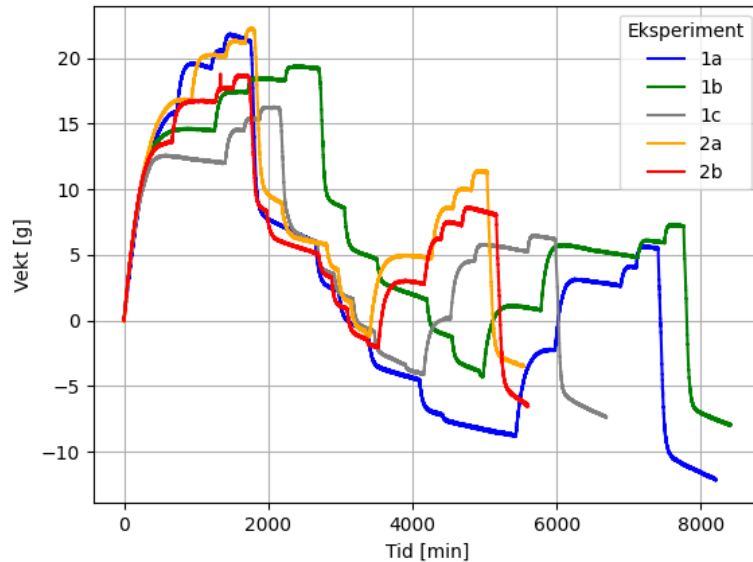


Figur 4.2: Rådata fra aktivering ved to absorpsjon/desorpsjons-sykluser. Eksperimentnummer indikerer to forskjellige oppsett og oppveid saltmelte.

4.2.2 Eksperiment 1 og 2

En oversikt over vektforskjellen fra forsøksstart er fremvist i figur 4.3. Den tydelige vektneøgngen observeres også her, der samtlige eksperiment ender opp med negativ vektendring. Grafene følger tilnærmet samme mønster, med noen unntak. Hadde det vært bedre tidskontroll på utførelsen av eksperimentet slik at alle parametere hadde samme tidsintervall, ville sannsynligvis nivåene vist likere tendenser. Dette gjør at det er enda vanskeligere å si hva som er grunnen til den kontinuerlige vektneøgngen.

I videre utregninger og analyse er tredje runde fra oppsett 1 fjernet, det vil si 1c i figur 4.3. Dette fordi resultatene viste en større avvikende karakteristik enn de andre eksperimentene. En mulig årsak er at lengden på eksperimentet resulterte i et såpass stort vekttap at saltmelten var redusert til under høyden til boblerøret. Dermed ble boblekolonnen mer ukontrollert, noe som ville føre til at reaktiviteten mellom CO₂-gassen og CaO ble endret.



Figur 4.3: Rådata fra alle utførte eksperiment i sin helhet. Grafen viser vektendring ved de ulike parameterinnstillingene som beskrevet i metod delen. Den uforventede vekt nedgangen observeres ved at vekten for alle eksperimentene ender vekten ved eksperimentstart.

4.2.3 Vektnedgang

Som nevnt viser rådata at det har vært en kontinuerlig vekt nedgang i salt smelten. Ut ifra analyse av stigningstallene ved de forskjellige likevektspunktene viser det seg at vekt nedgangen ikke er konstant. Det kan se ut til at stigningstallene er mer like hverandre innad de forskjellige temperaturene, men de varierer også fra et eksperiment til et annet. Vekt nedgangen kan være avhengig av hvor mye smelte som er igjen i systemet, men det er vanskelig å si ettersom årsaken til vekt nedgangen ikke er kjent, men kun er basert på hypoteser. Siden noen av likevektspunktene ikke har fått stå lenge nok, er det heller ikke tilstrekkelig data for å kunne finne noen representativ sammenheng for vekt nedgangen.

En mulig årsak til vektnevdgangen er avdamping. Hvis dette er tilfellet er hypotesen at det er ulik grad av avdamping for de forskjellige saltene i saltmelten. Dette kan påvirke komposisjonen ettersom CaO fordampes før de andre komponentene. En mer plausibel forklaring på den konstante vektnevdgangen er medrivning som konsekvens av boblekolonnen i smelten. Medrivning er en fysisk effekt der bobler som sprekker nær overflaten av smelten sublimeres og føres med gasstrømmen [64]. Dette kan forklare forskjellen i grad av vektnevdgang med stigende eksperimentnummer. Ved lavere smeltehøyde, vil boblerøret være desto nærmere overflaten av smelten og skape enda større bobleaktivitet.

I videre analyse er det tatt høyde for at medrivningseffekten er størst og at avdamping spiller en mindre rolle. Dermed er det mulig å anta at den tapte massen er en uniform blanding av saltene i saltmelten og at vektkonsentrasjonen av CaO forblir konstant. På denne måten kan konverteringsgraden videre regnes ut med hensyn på massedifferansen fra eksperimentstart.

4.3 Korrigerte data

På grunn av den konstante vektnevdgangen vil det ikke være mulig å ekstrahere representativ vekt ved likevektspunktene fra rådata. Vektdataen er derfor korrigert i henhold til ligning (4.1):

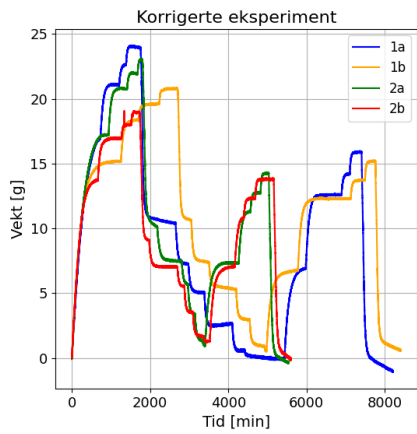
$$w_i = a_T \cdot w_{i-1} \quad (4.1)$$

der w_i er den nye vekten, a_T er stigningstallet det skal korrigeres for og w_{i-1} er vekten som korrigeres. Stigningstallene er kalkulert ved regresjon av vektdata konsekvent den siste timen før ny parameterinnstilling. Dette er gjort for alle eksperimentene og stigningstallene er derfor unike for hvert av dem. Flere av likevektspunktene var ikke lange nok til å avdekke eventuell vektnevdgang, noe som observeres i figur 4.3. Stigningstallene er også som nevnt til tider ulike selv innad ved samme temperatur. Derfor er det gjort et utvalg av stigningstallene etter observert vektnevdgang og lengde på likevektspunktet.

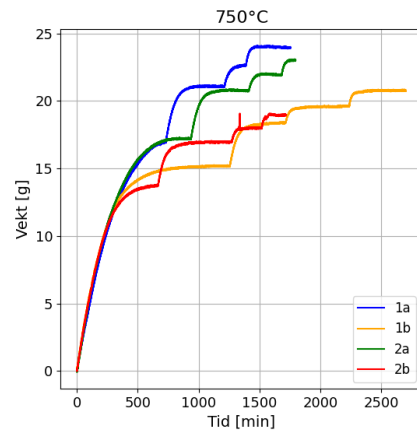
Etter observasjoner av brattheten på kurvene og uthentede stigningstall er det antatt at medrivningseffekt er avhengig av temperatur. Dermed brukes et gjennomsnitt av stigningstallene innenfor hvert temperaturområde i korrigerer av dataene. I og med at det er en treghet fra når temperatur endres og saltsmelten når gitt temperatur, hentes temperaturene ut ved å sette et skille ved tidsintervallene ved halvveis oppnådd temperatur. Antagelser som er gjort i databehandlingen er at det er oppnådd full desorpsjon på 950°C og 0 vol%.

Resultatet fra de korrigererte dataene er vist i figur 4.4. I figuren er alle eksperimentene i sin helhet presentert sammen med hvert enkelt temperaturområde for å lettere kunne sammenligne vektutviklingen. Rekkefølgen på temperaturene er gjengitt i rekkefølgen de opptrer i eksperimentet.

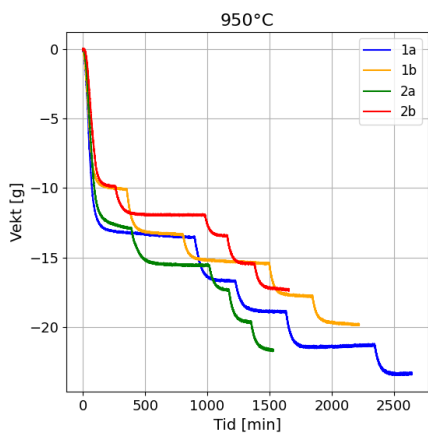
Uten å ta ulik lengde på likevekt i betraktning er det generelle inntrykket at alle eksperimentene har lignende karakteristikker i vektutvikling. Det er derimot vanskelig å finne en tydelig sammenheng i hvor stor vektendring som oppstår ved de forskjellige likevektene. Det kunne vært forventet at de første eksperimentene i hvert oppsett viste like stor absorpsjon og desorpsjon ettersom de ble startet omtrent like lenge etter siste aktiveringssyklus, men slik ser det ikke ut til. Ved 750°C absorberer 1a og 2a tilnærmet like mye, før det i desorpsjonen på 950°C ser ut til at 1a har en større vektendring enn 2a. Forskjellen blir enda større ved 850°C der 2a oppnår mindre absorpsjon fra og med 10 vol% CO₂. Det er vanskelig å si hva som gjør at det andre oppsettet absorberer mindre enn det første. En grunn kan være at saltene i den andre saltsmelten har blitt påvirket av å stå lenge etter preparering. En annen mulig årsak er at eksperiment 2a ikke oppnådde full desorpsjon ved 950°C som antatt.



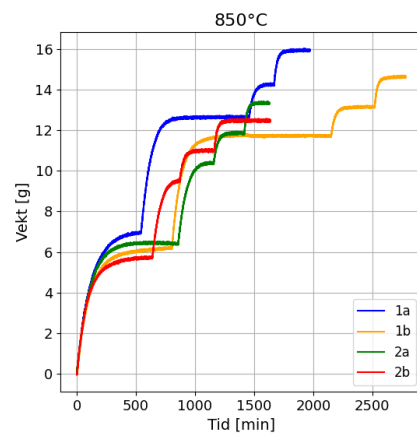
(a)



(b)



(c)



(d)

Figur 4.4: Vektendring for korrigert data. a) Korrigert data for hele eksperiment. b) Korrigert data for 750°C. c) Korrigert data for 950°C. d) Korrigert data for 850°C.

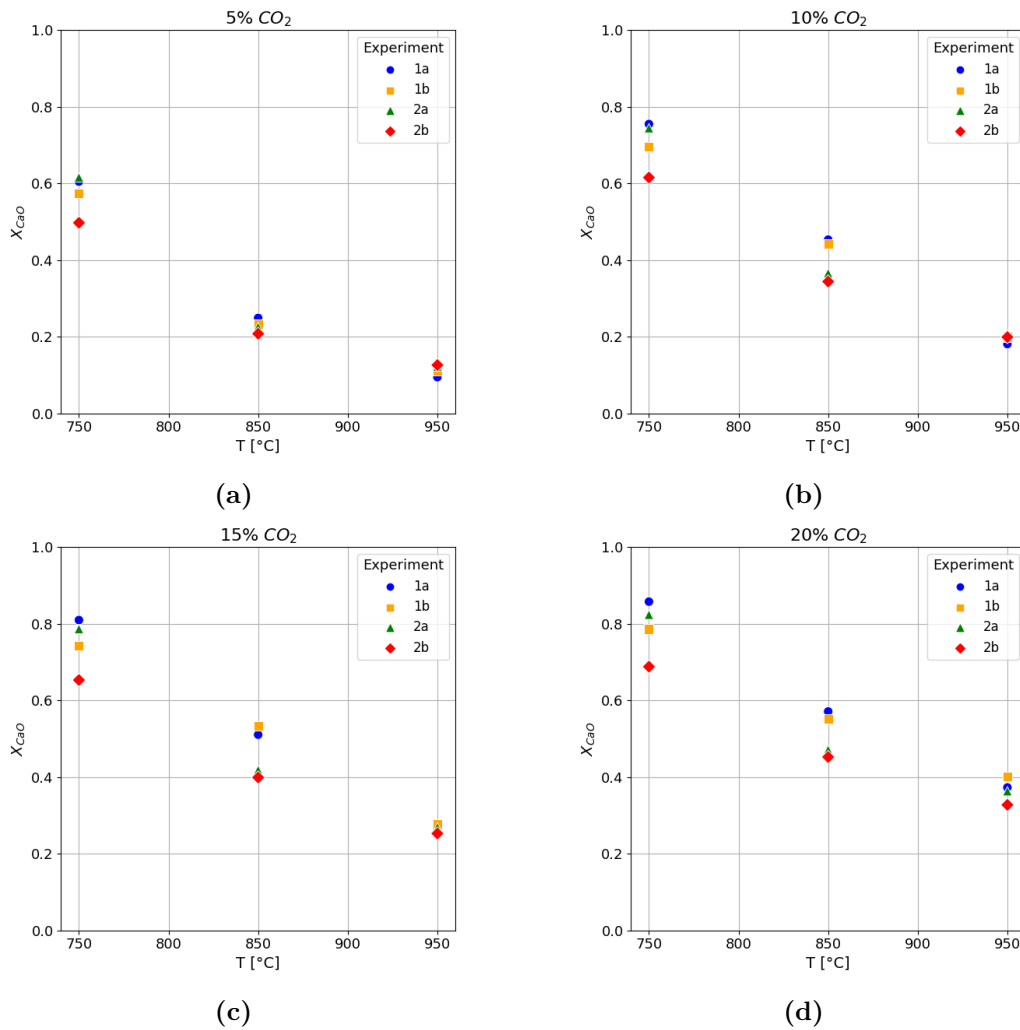
4.4 Konverteringsgradene

Konverteringsgrad er kalkulert basert på data fra de korrigerede vektene. Først ble gjennomsnittlig vekt ved likevekt hentet ut den siste timen før hver ny parameter. Deretter ble mengden CaO regnet ut ved å finne differansen mellom startvekten (før første absorpsjon i aktiveringen²) og vekten ved hver antatt full desorpsjon. Det vil si vekten rett før forsøksstart og vekten ved 950°C og 0 vol% der det er antatt full desorpsjon. Denne mengden er brukt til å regne ut maksimal teoretisk absorpsjon ved formel (3.2). Konverteringsgradene for hvert forsøk er regnet ut ved formel (3.3) og startvekten for å hente ut vektforskjellen er hentet ved samme punkter som for maksimal teoretisk absorpsjon.

De utregnede konverteringsgradene er plottet for hver CO₂-konsentrasjon i figur 4.5. Alle verdiene er gjengitt i vedlegg A.4.

Konverteringsgradene er mest “samlet” for 5 vol% CO₂, mens det for de andre volumkonsentrasjonene vises et større avvik mellom eksperiment 1 og 2 for 850°C. Innad i eksperimentene samsvarer konverteringene derimot godt ved denne temperaturen. For 950°C er det generelle avviket mindre. Det er vanskelig å si hva dette skyldes, men det kan være en konsekvens av databehandlingen. For 750°C ser det ut til at resultatene danner et mønster ved at første eksperiment i hvert oppsett oppnår høyest konverteringsgrad. Det vil si at konverteringsgradene opptrer konsekvent i rekkefølgen 1a, 2a, 1b, 2b. Dette er forenelig med at det er mistet mer masse for hvert nye eksperiment og at konvertering generelt var høyere for det første oppsettet.

²Denne vekten er valgt fordi det er denne som med størst sikkerhet er nærmest mengden CaO som ble målt opp i saltsmelten: 36g.

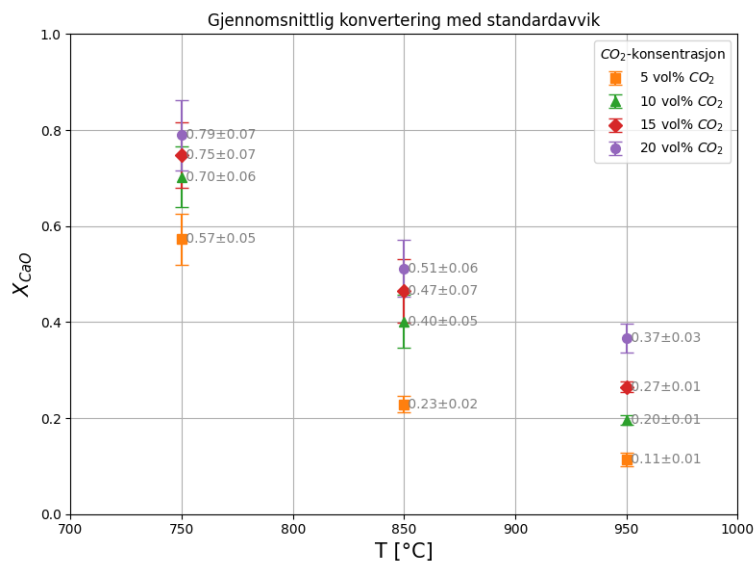


Figur 4.5: Konverteringsgrader beregnet basert på korrigert vektdata. a) Konvertering ved 5 vol% CO_2 . b) Konvertering ved 10 vol% CO_2 . c) Konvertering ved 15 vol% CO_2 . d) Konvertering ved 20 vol% CO_2 .

Videre er et gjennomsnitt av disse verdiene funnet for å lettere sammenligne de forskjellige parameterne. De gjennomsnittlige konverteringsgradene med tilhørende standardavvik er presentert i tabell 4.3 og fremvist i figur 4.6.

Tabell 4.3: Gjennomsnittlige konverteringsgrader med standardavvik for alle prosessparametere. Konverteringsgradene er regnet ut ved vektendring fra korrigert vektdata.

T / P _{CO₂}	5 vol %	10 vol %	15 vol %	20 vol %
750 °C	0.57 ± 0.046	0.70 ± 0.055	0.75 ± 0.06	0.79 ± 0.064
850 °C	0.23 ± 0.015	0.40 ± 0.047	0.47 ± 0.057	0.51 ± 0.051
950 °C	0.11 ± 0.012	0.20 ± 0.0090	0.27 ± 0.010	0.37 ± 0.026



Figur 4.6: Gjennomsnittlige konverteringsgrader med standardavvik for alle eksperimentene som funksjon av temperatur. De forskjellige volumkonsentrasjonene er markert.

4.5 Modellering

De utregnede konverteringsgradene ble plottet som funksjon av temperatur og volumkonsentrasjon. For å beskrive den ikke-lineære atferden mellom CO₂-konsentrasjon, temperatur og konvertering er det brukt en polynomisk regresjonsmodell av 3. grad. Modellen følger samme form som den generelle funksjonen i ligning (3.7) der de uavhengige variablene X_1 og X_2 er kalt henholdsvis T og C for temperatur og volumkonsentrasjon. Y er her konverteringsgraden X_{CaO} som skal predikeres. Den polynomiske regresjonsmodellen utarbeidet fra eksperimentene er dermed uttrykt ved ligning (4.2)

$$X_{CaO} = \beta_0 + \beta_1 T + \beta_2 C + \beta_3 T^2 + \beta_4 TC + \beta_5 C^2 + \beta_6 T^3 + \beta_7 T^2 C + \beta_8 TC^2 + \beta_9 C^3 \quad (4.2)$$

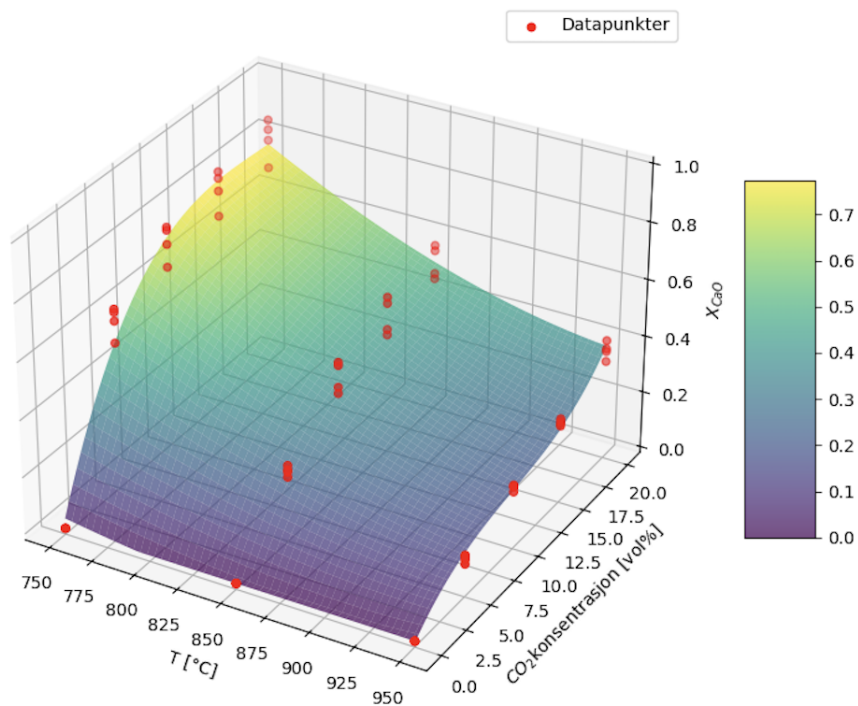
hvor $\beta_0, \beta_1, \dots, \beta_9$ er stigningstallene som er estimert fra de kalkulerete konverteringsgradene. Stigningstallene er listet opp i tabell 4.4.

Tabell 4.4: Koeffisienter estimert med minste kvadraters metode for den polynomiske regresjonsmodellen.

Term	Symbol	Verdi	Enhet
Skjæringspunkt	β_0	1.1237	[-]
T	β_1	0,0040	[°C]
C	β_2	0,5112	[vol%]
T^2	β_3	$-9,2244 \times 10^{-6}$	[°C ²]
TC	β_4	-0,0006	[°C vol%]
C^2	β_5	-0,0187	[vol% ²]
T^3	β_6	$5,267 \times 10^{-9}$	[°C ³]
$T^2 C$	β_7	$1,1800 \times 10^{-7}$	[°C ² vol%]
TC^2	β_8	$1,5851 \times 10^{-5}$	[°C vol% ²]
C^3	β_9	0,0001	[vol% ³]

Funksjonen fra ligning (4.2) sammen med koeffisientene i tabell 4.4 danner en tredimensjonal flate rundt de utregnede konverteringsgradene. Flaten sammen med datapunktene er fremstilt i figur 4.7. Det ble prøvd ut flere metoder ved modellering av observert data, men polynomisk regresjon gav best resultat med forklart varians på $R^2=0,97$.

Multivariat polynomisk regresjonsmodell for konvertering av CaO



Figur 4.7: Visualisering av tilpasset hyperplan dannet av den polynomiske regresjonsmodellen.

4.6 Diskusjon

Hensikten med det eksperimentelle arbeidet var å utvinne likevektsdata for et CCMS-system med en saltsmelte bestående av CaO-CaF₂-CaCl₂ (15-11,7-73,3 vekt%). Mer spesifikt var målet å finne ut hvordan likevekten i reaksjonen mellom CaO og CO₂ oppfører seg ved endret temperatur og CO₂-konsentrasjon. Ved utregnede konverteringsgrader basert på forsøksdata er det funnet informasjon om hvor mye CO₂ som kan fanges ved ulike betingelser. Dette er presentert i en multippel polynomisk modell innenfor de grensene prosessparameterne danner. Helt konkret kan modellen predikere konverteringsgraden til CaO ved temperaturer mellom 750°C og 950°C og for CO₂-konsentrasjoner mellom 0 og 20 vol%.

Modellering

Konverteringsgrad for aktiveringsperiodene kunne blitt brukt for å få et referansepunkt for konvertering ved 100 vol%, men dette ble fraslått. Ved utregning av konverteringsgrad for de til sammen fire absorpsjonene på 750°C og ren CO₂ ble det avdekket høyere verdier enn det som var forventet. Vektdata ved aktivering ble korrigert for vekt nedgang på samme måte som ved eksperimentene og konverteringsgradene ble beregnet ut ifra denne dataen. Det ble også her tatt hensyn på antatt tapt CaO for å bestemme teoretisk maksimal absorpsjon. Fra to aktiveringsperioder ble det dermed kalkulert fire konverteringsgrader. Konverteringsgradene for eksperiment 1 og 2 ble henholdsvis $X_{CaO,1} = 0,964$ & $1,016$ og $X_{CaO,2} = 0,918$ & $0,989$. En umiddelbar og tilfredsstillende observasjon er at absorpsjonsevnen øker fra første til andre aktivering innenfor eksperimentene. Dette er forenelig med aktiveringens formål som er å oppnå en økning absorpsjon etter de første syklusene. Det er derimot vanskelig å forklare hvorfor den andre konverteringsgraden innenfor første eksperiment er over 100%. En av grunnene kan være at vektdata er korrigert ved stigningstall som ikke er representative. Det kan også være medrivningseffekten som ikke er uniform som antatt, men at mer CaO har forsvunnet enn CaCl₂ eller CaF₂.

En fordel med å bruke de beregnede konverteringsgradene for 100 vol% CO₂ hadde vært at modellen kunne beskrevet sammenhengen mellom konvertering, temperatur og høyere volumkonsentrasjoner. Dette hadde forhindret at modellen overestimerer for konsentrasjoner høyere enn 20% slik den gjør nå. Siden det er knyttet såpass stor usikkerhet til konverteringsgradene ved aktivering, ble det bestemt å kun modellere basert på de eksperimentelle prosessparametrene. I industrien finnes dessuten sjelden punktutslippskilder med høyere CO₂-konsentrasjon enn 20%. Det ble derfor konkludert med at modellen som den er nå, vil tilføre verdifull informasjon til et bredt omfang av industriprosesser.

Effekten av volumkonsentrasjonen av CO₂ i avgassen viser seg å være betydelig for absorpsjonsevnen i CCMS-systemet. Modellen viser at konverteringsgraden øker for høyere konsentrasjoner, noe som er i tråd med likevekstteorien der økt konsentrasjon av en reaktant (CO₂) fører til en forskyvning mot produktene (CaCO₃). Funnene støttes delvis av eksisterende litteratur fra Iveland et al. der konvertering under 765°C ble undersøkt for de samme konsentrasjonene som i disse eksperimentene. Der ble konverteringsgradene høyere enn de gjennomsnittlige resultatene presentert over. I nevnt litteratur ble samme saltsmelte brukt, men med kontinuerlig røring og bobling over saltsmeltehøyde. Det ble ikke observert vekt nedgang i samme grad som her, noe som kan komme fra fravær av meddriving som konsekvens av boblekolonnen [58]. Dette kan også være en grunn til at konverteringsgradene ble høyere.

Til tross for forskjell i konvertering ved forskjellig volumkonsentrasjon, viser resultatene fra disse eksperimentene at CCMS egner seg ved flere punktutslippskilder. I tabell 2.1 ble forskjellige punktutslippskilder presentert med tilhørende CO₂-konsentrasjon. Fra de industrielle utslippskildene har både sementindustrien og jern- og stålproduksjon volumkonsentrasjoner over 15% i avgassene noe som betyr at dette systemet kan fange minst 70% av CO₂-utslippene. Ved 5 vol% er konverteringen noe mindre, rundt 0,5. Det betyr at det kreves mer absorbentmateriale for å fange like mye CO₂ som ved høyere konsentrasjoner.

Det er også en tydelig karakteristikk for konverteringsgradene ved forskjellige temperaturer, der absorpsjonsevnen minker for høyere temperaturer. Dette er som forventet ettersom høyere temperaturer favoriserer kalsinering fremfor karbonering. Ut ifra figur 2.1, er omslagstemperaturen for volumkonsentrasjoner mellom 5 og 20 vol% CO₂ et sted mellom 750°C og 850°C. Selv om ligningen figuren baserer seg på, er utledet for fast fase CaL, kan man anta at omslagstemperaturene for CCMS befinner seg i samme område. Dette kan tilsa at høyere konverteringsgrader kunne vært oppnådd ved lavere temperaturer, så lenge det er høyere enn smeltepunktet. Det er generelt ønskelig med lavest mulig temperatur for systemet. Dette for å minimere energibehovet og dermed kostnadene ved oppvarming. Høyere temperaturer medfører gjerne også større tekniske, og sikkerhetsmessige krav. Fra den tekno-økonomiske analysen gjort for CCMS, ble kalsineringstemperaturen identifisert som den største kostnadsdriveren og det er dermed interessant å kartlegge den laveste praktiske grensen. Til videre arbeid kan det være hensiktsmessig å bestemme de faktiske omslagspunktene for reaksjonen.

Eksperimentelle forbedringer

Justering av volumkonsentrasjon måtte gjøres fysisk på laboratoriet og forsøksplanen måtte derfor tilpasses de våkne timene i døgnet. Derfor har ikke alle intervallene lik lengde ettersom mangel på tid gjorde at de stabile periodene ble kortere enn ønsket. Aller helst skulle de fem eksperimentene blitt gjennomført med likt tidsintervall for alle parameterne for å lettere kunne sammenligne karakteristikkene. Som minimum tidsrom for stabil vekt, ble det satt 1 time som standard. Ved flere anledninger ble det observert at 1 time ikke var et tilstrekkelig vindu for å kunne stole på at vekten var helt stabil. Dette satte begrensninger for blant annet beregning av stigningstall for korrigering av vektene. Ved en eventuell reproduksjon av denne forsøksplanen ville det være hensiktsmessig å programmere endring i både volumkonsentrasjon og temperatur slik at alle forsøkene gir like mye resultater.

Det er viktig å påpeke at den observerte vektnevdgangen fra rådata gjør det vanskelig å si om konverteringsgradene er representative for et CCMS system.

Termogravimetrisk analyse baserer seg på vektendring fra et referansenivå og det var mangel på kontroll over dette nivået allerede etter første desorbering. Dermed er det en viss usikkerhet i om den teoretiske maksimale absorpsjonen stemmer for hver utregning av konvertering. Denne usikkerheten hadde vært mindre om teorien om et uniformt massetap som følge av medrivning stemmer. Om det er ulik grad av avdamping eller en helt annen ukjent effekt som fører til vekt nedgangen, kan det hende resultatet hadde sett annerledes ut. Hvis det for eksempel avdrives mer CaO enn de andre saltene, vil konverteringsgradene i realiteten vært lavere. I motsatt tilfelle ville et større massetap for de andre komponentene føre til at de reelle konverteringsgradene er høyere enn de som ble kalkulert her. Dette kunne vært nøyere analysert med for eksempel røntgendiffraksjon, som kan detektere hvilke stoffer som inngår i en blanding. Dette gjenstår også til videre arbeid.

Reaksjonskinetikk, altså hvor raskt CaO reagerer med CO₂, kan ha vært en faktor i størrelsene av konverteringsgradene. I eksperimentene ble det brukt en saltmengde som tilsvarer en smelte høyde på 45 mm. Dette kan påvirke systemets absorpsjonsevne ved at CO₂-gasspartiklene ikke får nok oppholdstid i saltet til å rekke å reagere. Selv om forholdene teoretisk tillater full konvertering, kan langsom diffusjon av CO₂ og et begrenset kontaktareal mellom reaktantene redusere den faktiske konverteringsgraden.

Ved den kvalitative analysen av den simulerte røykgassen ble det funnet at den reelle CO₂-konsentrasjonen var litt lavere enn den ønskede konsentrasjonen for 15 vol% og 20 vol%. Hvis tolkningene av resultatene fra gasskromatografien stemmer, kan det hende at konverteringen i realiteten er høyere enn den som er oppnådd i disse eksperimentene. Hensikten med oppgaven var å finne konvertering ved ulike prosessparametere og det er dermed viktig at disse viser riktig verdi. Ved en grundigere analyse av gassblandingen og innstilling av temperatur, ville dette kunne styrket resultatene. Igjen, ble tidsfrist begrensende for kvaliteten på det eksperimentelle arbeidet, men resultatene viste likevel forventet karakteristik.

Praktisk betydning

Til tross for eksperimentelle feilkilder i gjennomført arbeid laboratoriearbeid kan resultatene bidra til å øke den generelle kunnskapsbasen innen CCMS. Modellen har blant annet belyst viktigheten av CO₂-konsentrasjon i avgassene, men at flere parametere spiller inn i kostnadsestimering. Å forstå innvirkningen av parametere brukt i eksperimentene er viktig for å maksimere effektiviteten ved relevante punktutslippskilder, der høyere konverteringsgrad kan føre til en høyere effektivitet og dermed lavere driftskostnader. Dermed blir det mulig å dimensjonere et anlegg mer nøyaktig, noe som er avgjørende for kostnadsestimeringer både for investeringer og drift. Det er dog fremdeles behov for ytterligere kunnskapsinnhenting for å identifisere hva som skal til for at teknologien kan skaleres opp og implementeres på et kommersielt nivå. For fremtidige tekno-økonomiske analyser er det dermed hensiktsmessig å utvide modellen til å forklare sammenhengen mellom flere parametere enn de som er brukt i disse eksperimentene.

5 Konklusjon

CCMS er en teknologi som har vist lovende resultater. I tillegg til å adressere utfordringen med partikkeldegradering ved konvensjonell fast fase CaL, har teknologien vist effektiv absorpsjon, også ved lave CO₂-konsentrasjoner. Flere fokusområder innen CCMS er til nå undersøkt, men det gjenstår å kartlegge systemets egnethet ved forskjellige prosessparametere. For å undersøke hvor vidt teknologien er aktuell for kommersiell anvendelse er denne informasjonen nødvendig i fremtidige tekno-økonomiske analyser. Dette blant annet for å kunne estimere dimensjoner i et full-skala anlegg og prosessens energibehov. Hensikten med denne oppgaven var derfor å identifisere en sammenheng mellom driftstemperatur, CO₂-konsentrasjon og konverteringsgrad.

Resultatene ble funnet eksperimentelt gjennom en serie med forsøk. En salt-smelte bestående av CaO løst i eutektisk CaF₂-CaCl₂ ble kontinuerlig boblet av en simulert avgass (N₂ og CO₂) med forskjellige CO₂-konsentrasjoner. CO₂-konsentrasjonene som ble brukt var 5, 10, 15 og 20 vol% og temperatu-
rene var 750°C, 850°C og 950°C. Ved å observere vektendringen som resultat av en forskyvning av likevekten, ble konverteringsgrader regnet ut for alle kombinasjoner av prosessparameterne.

Rådata viste en uforventet vekt nedgang gjennom alle eksperimentene, der to hypoteser var avdamping og medrivning. Det ble tidlig konkludert med å anta at medrivningseffekten var størst, og at den mistede massen dermed var en uniform blanding av saltene i saltblandingen. Vektdata ble korrigert ved gjennomsnittlige stigningstall ved hvert temperaturområde og konverteringsgradene ble kalkulert med forbehold om andel mistet CaO. Fra konverteringsgradene ble det bestemt en empirisk forklaringsmodell gjennom en polynomisk regresjon av 3. grad. Modellen hadde en forklart varians på $R^2=0,97$.

Inntrykket er generelt at CCMS-systemet oppnår effektiv CO₂-fangst, også ved lavere konsentrasjoner. Teknologien egner seg dermed ved flere utslippskilder. Resultatene viser at konverteringsgradene minker for lavere CO₂-konsentrasjon og for høyere temperaturer. Dette betyr at det må beregnes mer sorbentmateriale ved lavere konsentrasjoner for å fange like mye CO₂ som ved høyere konsentrasjoner. Ved dimensjonering av en absorber er dette nyttig informasjon. Effekten av temperatur var også tydelig, der konverteringsgradene ble lavere for høyere temperatur. Dette er i tråd med at reaksjonen endrer retning ved en viss omslagstemperatur og belyser viktigheten av å definere optimale karbonerings- og kalsineringsstemperaturer. Det er flere eksperimentelle feilkilder som spiller inn i resultatene, der både oppsett, eksperimentplan og parameterinnstillinger kan ha påvirket rådata.

Resultatene har gitt innsikt i systemets tilpasning til flere operasjonelle parametere og det kan være interessant å bygge videre på. Fra tidligere litteratur er lavere karboneringstemperaturer brukt og en utvidet modell med et bredere parameterintervall kan være hensiktsmessig. For det første vil flere datapunkter gjort modellen mer representativ for systemet og flere likevektspunkter kan ved en grundigere termodynamisk analyse være et steg i estimering av likevektskonstanter. Dette kunne åpnet opp for muligheter med å undersøke den praktiske nedre grensen for kalsineringsstemperatur. Et større omfang av CO₂-konsentrasjoner kunne også vært gunstig for å for eksempel studere teknologiens absorpsjonsevne ved lavere konsentrasjoner enn 5 vol%.

Referanser

- [1] Intergovernmental Panel On Climate Change, “Climate Change 2021 – The Physical Science Basis: Working Group I Contribution to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change,” Cambridge University Press, 6. jul. 2023. DOI: 10.1017/9781009157896.
- [2] “Climate change: the 1990 and 1992 IPCC assessments,” IPCC, Geneva, 1992, ISBN : 0-662-19821-2.
- [3] Intergovernmental Panel On Climate Change, “Climate change 2022 - mitigation of climate change: Working group III contribution to the sixth assessment report of the intergovernmental panel on climate change,” Cambridge University Press, 17. aug. 2023. DOI: 10.1017/9781009157926.
- [4] IEA, “World energy outlook 2021,” IEA, Paris, 2021. adresse: <https://www.iea.org/reports/world-energy-outlook-2021> (sjekket 07.05.2024).
- [5] E. Hawkins, *Figur av temperaturutvikling siden 1850*. adresse: <https://showyourstripes.info/b> (sjekket 13.05.2024).
- [6] B. Metz, D. Ogunlade, H. de Coninck, M. Loos og L. Meyer, “Carbon Dioxide Capture and Storage — IPCC,” Intergovernmental Panel on Climate Change, New York, 2005. adresse: <https://www.ipcc.ch/report/carbon-dioxide-capture-and-storage/> (sjekket 02.04.2024).
- [7] P. Friedlingstein et al., “Global Carbon Budget 2023,” *Earth System Science Data*, årg. 15, nr. 12, s. 5301–5369, 5. des. 2023, Publisher: Copernicus GmbH. DOI: 10.5194/essd-15-5301-2023.
- [8] The Editors of Encyclopaedia Britannica, *Paris agreement*, i *Encyclopedia Britannica*, 4. mar. 2024. adresse: <https://www.britannica.com/topic/Paris-Agreement-2015> (sjekket 14.03.2024).
- [9] Intergovernmental Panel On Climate Change, “Global Warming of 1.5°C: IPCC Special Report on Impacts of Global Warming of 1.5°C

- above Pre-industrial Levels in Context of Strengthening Response to Climate Change, Sustainable Development, and Efforts to Eradicate Poverty,” Cambridge University Press, Cambridge, UK og NY, USA, 2018. DOI: 10.1017/9781009157940..
- [10] J. Blamey, E. Anthony, J. Wang og P. Fennell, “The calcium looping cycle for large-scale CO₂ capture,” *Progress in Energy and Combustion Science*, årg. 36, nr. 2, s. 260–279, apr. 2010. DOI: 10.1016/j.pecs.2009.10.001.
- [11] H. S. Nygård, M. Hansen, Y. Alhaj-Saleh mfl., “Experimental evaluation of chemical systems for CO₂ capture by CaO in eutectic CaF₂-CaCl₂,” *AIMS Energy*, årg. 7, nr. 5, s. 619–633, 2019. DOI: 10.3934/energy.2019.5.619.
- [12] I. Bryhni, K. Olerud og J. Mamen, *klimagasser*, i *Store norske leksikon*, 23. aug. 2023. adresse: <https://snl.no/klimagasser> (sjekket 07.02.2024).
- [13] J. Twidell og T. Weir, *Renewable Energy Resources*, 3. utg. London, New York: Routledge, Taylor & Francis Group, 2015, 784 s., ISBN: 978-0-415-58438-8.
- [14] M. E. Mann, *Greenhouse gas*, i *Encyclopaedia Britannica*, 12. apr. 2024. adresse: <https://www.britannica.com/science/greenhouse-gas> (sjekket 24.04.2024).
- [15] K. Olerud og B. Lahn, *CO₂-utslipp*, i *Store norske leksikon*, 4. jan. 2024. adresse: [https://snl.no/CO₂-utslipp](https://snl.no/CO2-utslipp) (sjekket 05.03.2024).
- [16] H. Haraldsen, B. Pedersen og T. Nordseth, *karbondioksid*, i *Store norske leksikon*, 22. jan. 2024. adresse: <https://snl.no/karbondioksid> (sjekket 08.02.2024).
- [17] E. T. Sundquist, “Geological Perspectives on Carbon Dioxide and the Carbon Cycle,” i *Geophysical Monograph Series*, E. Sundquist og W. Broecker, red., Washington, D. C.: American Geophysical Union, 18. mar. 2013, s. 55–59. DOI: 10.1029/GM032p0005. (sjekket 23.04.2024).

- [18] The Editors of Encyclopaedia Britannica, *Carbon cycle*, Britannica, 5. apr. 2024. adresse: <https://www.britannica.com/science/carbon-cycle> (sjekket 23.04.2024).
- [19] H. Haraldsen, B. Pedersen og T. Nordseth, *karbondioksid*, i *Store norske leksikon*, 22. jan. 2024. adresse: <https://snl.no/karbondioksid> (sjekket 05.03.2024).
- [20] U. Blindheim, *petrokjemi*, i *Store norske leksikon*, 23. aug. 2023. adresse: <https://snl.no/petrokjemi> (sjekket 07.05.2024).
- [21] C. Benjaminsen, *Dette må du vite om fangst og lagring av CO₂*, SINTEF, 10. okt. 2019. adresse: <https://www.sintef.no/siste-nytt/2019/dette-ma-du-vite-om-ccs-karbonfangst-og-lagring/> (sjekket 12.05.2024).
- [22] K. Hofstad, *karbonfangst og -lagring*, i *Store norske leksikon*, 24. apr. 2023. adresse: https://snl.no/karbonfangst_og_-lagring (sjekket 07.05.2024).
- [23] M. Killingland, M. Krogh Boge og G. Magneschi, “Potential for reduced costs for carbon capture, transport and storage value chains (CCS),” DNV GL Energy Energy Markets og Technology, 28. feb. 2020. adresse: <https://ccsnorway.com/app/uploads/sites/6/2020/07/Report-Cost-reduction-curves-for-CCS-Gassnova-version-2b-1.pdf> (sjekket 04.04.2024).
- [24] D. Jansen, M. Gazzani, G. Manzolini, E. V. Dijk og M. Carbo, “Pre-combustion CO₂ capture,” *International Journal of Greenhouse Gas Control*, årg. 40, s. 167–187, sep. 2015. DOI: 10.1016/j.ijggc.2015.05.028.
- [25] S. L. Baugh, *Carbon capture and storage*, i *Encyclopaedia Britannica*, 15. apr. 2024. adresse: <https://www.britannica.com/technology/carbon-capture-and-storage> (sjekket 24.04.2024).
- [26] H. Suleman, P. L. Fosbøl, R. Nasir og M. Ameen, red., *Sustainable Carbon Capture: Technologies and Applications*, 1. utg., Boca Raton London New York: CRC Press, 17. feb. 2022, 361 s., ISBN: 978-0-367-75514-0.

- [27] M. Songolzadeh, M. Soleimani, M. Takht Ravanchi og R. Songolzadeh, “Carbon dioxide separation from flue gases: A technological review emphasizing reduction in greenhouse gas emissions,” *The Scientific World Journal*, årg. 2014, s. 1–34, 2014. DOI: 10.1155/2014/828131.
- [28] Statkraft, *Teknologien bak et karbonfangstanlegg*. adresse: <https://www.statkraftvarme.no/prosjekter/ccs/teknologien-bak-karbonfangstanlegget/> (sjekket 10.05.2024).
- [29] G. T. Rochelle, “Amine Scrubbing for CO₂ Capture,” *Science*, årg. 325, nr. 5948, s. 1652–1654, 25. sep. 2009. DOI: 10.1126/science.1176731.
- [30] Global Cement and Concrete Association, *Amine-based post-combustion capture*. adresse: <https://gccassociation.org/cement-and-concrete-innovation/carbon-capture-and-utilisation/amine-based-post-combustion-capture/> (sjekket 10.05.2024).
- [31] D. Chen, K. Wang, Z. Yuan mfl., “Boosting membranes for CO₂ capture toward industrial decarbonization,” *Carbon Capture Science & Technology*, årg. 7, s. 100–117, jun. 2023. DOI: 10.1016/j.ccst.2023.100117.
- [32] T. Shimizu, T. Hiramata, H. Hosoda, K. Kitano, M. Inagaki og K. Tejima, “A Twin Fluid-Bed Reactor for Removal of CO₂ from Combustion Processes,” *Chemical Engineering Research and Design*, årg. 77, nr. 1, s. 62–68, jan. 1999. DOI: 10.1205/026387699525882.
- [33] E. H. Baker, “87. The calcium oxide–carbon dioxide system in the pressure range 1–300 atmospheres,” *J. Chem. Soc.*, årg. 0, nr. 0, s. 464–470, 1962. DOI: 10.1039/JR9620000464.
- [34] J. Abanades, “Calcium looping for CO₂ capture in combustion systems,” *Fluidized Bed Technologies for Near-Zero Emission Combustion and Gasification*, s. 931–970, 2013. DOI: 10.1533/9780857098801.4.931.
- [35] N. MacDowell, N. Florin, A. Buchard mfl., “An overview of CO₂ capture technologies,” *Energy & Environmental Science*, årg. 3, nr. 11, s. 1645, 2010. DOI: 10.1039/c004106h.
- [36] E. Olsen, “CO₂-innfangning i saltsmelter,” patent 330 584.

- [37] D. Inman og D. G. Lovering, “Electrochemistry in molten salts,” i *Comprehensive Treatise of Electrochemistry: Volume 7 Kinetics and Mechanisms of Electrode Processes*, B. E. Conway, J. O. Bockris, E. Yeager, S. U. M. Khan og R. E. White, red., Boston, MA: Springer US, 1983, s. 593–640. DOI: 10.1007/978-1-4613-3584-9_10.
- [38] M. Ho, G. Yeoh og G. Braoudakis, “Molten salt reactors, Materials and processes for energy: communicating current research and technological developments,” i 1. jan. 2013, s. 8, ISBN: 978-84-939843-7-3.
- [39] S. C. Johnson, F. Todd Davidson, J. D. Rhodes mfl., “Chapter Five - Selecting Favorable Energy Storage Technologies for Nuclear Power,” i *Storage and Hybridization of Nuclear Energy*, H. Bindra og S. Revankar, red., Academic Press, 1. jan. 2019, s. 119–175. DOI: 10.1016/B978-0-12-813975-2.00005-3.
- [40] F. Lantelme og H. Groult, red., *Molten salts chemistry: from lab to applications*, 1. utg., Amsterdam: Elsevier, 2013, 573 s., ISBN: 978-0-12-398538-5.
- [41] N. Spjeldnæs, *kalkstein*, i *Store norske leksikon*, Norge, 23. aug. 2023. adresse: <https://snl.no/kalkstein> (sjekket 09.04.2024).
- [42] T. O. Mason og F. M. Lea, *Cement*, i *Encyclopedia Britannica*, 13. apr. 2024. adresse: <https://www.britannica.com/technology/cement-building-material/Extraction-and-processing> (sjekket 15.05.2024).
- [43] D. A. Wenz, I. Johnson og R. D. Wolson, “CaCl₂-rich region of the CaCl₂-CaF₂-CaO system,” *Journal of Chemical & Engineering Data*, årg. 14, nr. 2, s. 250–252, apr. 1969. DOI: 10.1021/jc60041a027.
- [44] H. S. Nygård, V. Tomkute og E. Olsen, “Kinetics of CO₂ Absorption by Calcium Looping in Molten Halide Salts,” *Energy Procedia*, årg. 114, s. 250–258, jul. 2017. DOI: 10.1016/j.egypro.2017.03.1167.
- [45] V. Tomkute, A. Solheim og E. Olsen, “Investigation of high-temperature CO₂ capture by CaO in CaCl₂ molten salt,” *Energy & Fuels*, årg. 27, nr. 9, s. 5373–5379, 19. sep. 2013. DOI: 10.1021/ef4009899.
- [46] V. Tomkute, A. Solheim og E. Olsen, “CO₂ Capture by CaO in Molten CaF₂-CaCl₂: Optimization of the Process and Cyclability of CO₂

- Capture,” *Energy & Fuels*, årg. 28, nr. 8, s. 5345–5353, 21. aug. 2014. DOI: 10.1021/ef5010896.
- [47] V. Tomkute, A. Solheim, S. Sakirzanovas og E. Olsen, “Reactivity of CaO with CO₂ in molten CaF₂–NaF: formation and decomposition of carbonates,” *Energy Science & Engineering*, årg. 4, nr. 3, s. 205–216, mai 2016. DOI: 10.1002/ese3.120.
- [48] H. S. Nygård, J. Meyer, L. di Felice, N. H. Eldrup, A. T. Haug og E. Olsen, “Techno-Economic Study of the CCMS Technology for CO₂ Capture From Ferro-Silicon Production,” 2019, NMBU, IFE, SINTEF, Elkem og Salcape AS,
- [49] Global CCS Institute, *The Global Status of CCS: 2023*, 2023. adresse: <https://www.globalccsinstitute.com/wp-content/uploads/2024/01/Global-Status-of-CCS-Report-1.pdf> (sjekket 05.05.2024).
- [50] Technology Centre Mongstad, *Testing av CO₂-teknologi på et ledende kompetansesenter*, TCM. adresse: <https://tcmda.com/no/teknologi-testing/> (sjekket 12.05.2024).
- [51] C. Borgnakke og R. E. Sonntag, *Borgnakke’s fundamentals of thermodynamics: SI version*, Global versjon. Hoboken, NJ: Wiley, 2017, 710 s., ISBN: 978-1-119-38284-3.
- [52] B. Pedersen, *Le Châteliers prinsipp*, i *Store norske leksikon*, 2. mai 2024. adresse: https://snl.no/Le_Ch%C3%A2teliers_prinsipp (sjekket 12.05.2024).
- [53] The Editors of Encyclopaedia Britannica, *gas chromatography*, i *Encyclopedia Britannica*, 13. mar. 2024. adresse: <https://www.britannica.com/science/gas-chromatography> (sjekket 15.04.2024).
- [54] D. A. Skoog, F. J. Holler og T. A. Nieman, *Principles of instrumental analysis*, 5. utg. Philadelphia, USA: Saunders College Publishing, 1998, ISBN: 978-0-03-002078-0.
- [55] G. Wibetoe og E. S. Egeland, *kromatografi*, i *Store norske leksikon*, 4. jan. 2024. adresse: <https://snl.no/kromatografi> (sjekket 06.05.2024).

- [56] B. Wunderlich, “Thermal analysis,” i *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, Elsevier, 2001, s. 9134–9141. DOI: 10.1016/B0-08-043152-6/01648-X.
- [57] Store Norske Leksikon, *termogravimetri*, i *Store norske leksikon*, 4. des. 2019. adresse: <https://snl.no/termogravimetri> (sjekket 09.05.2024).
- [58] S. G. Iveland, A. Westbye, J. M. Marchetti, E. Olsen og H. S. Nygård, “A kinetic model of CO₂ absorption in molten CaO-CaF₂-CaCl₂,” *Electrochemistry*, s. 23–69 155, 2024. DOI: 10.5796/electrochemistry.23-69155. (sjekket 22.02.2024).
- [59] L. Heijnen, *How the ideal gas law helped us creating a software tool called FLUIDAT*, Bronkhorst, 1. mar. 2024. adresse: <https://www.bronkhorst.com/int/blog-1/how-the-ideal-gas-law-helped-us-creating-a-software-tool-called-fluidat/> (sjekket 12.05.2024).
- [60] G. S. Braut og S. Dahlum, *regresjonsanalyse*, i *Store norske leksikon*, 22. aug. 2023. adresse: <https://snl.no/regresjonsanalyse> (sjekket 07.05.2024).
- [61] G. James, D. Witten, T. Hastie og R. Tibshirani, *An Introduction to Statistical Learning: with Applications in R*. New York, USA: Springer US, 2021. DOI: 10.1007/978-1-0716-1418-1.
- [62] *Personlig kommunikasjon under arbeidet med masteroppgaven, ved Overingeniør Sven Andreas, Fakultet for Real FAG og Teknologi (Real-Tek). Norges miljø- og biovitenskapelige universitet (NMBU): Ås*. I samarbeid med S. A. Högfeltdt, 2024.
- [63] *Mass Flow Gas Correction Factors*, 7. jul. 2005. adresse: https://www.vfv.com.au/media/wysiwyg/Parker/analyzer-systems/Mass_Flow_Gas_Correction_Factors_-_PICO_Rev._C_By_Chemical_Formula_.pdf.
- [64] H. W. Kohn, “Bubbles, Drops, and Entrainment in Molten Salts,” Reactor Chemistry Division Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, USA, des. 1938. adresse: <http://moltensalt.org/references/static/downloads/pdf/ORNL-TM-2373.pdf> (sjekket 19.03.2024).

A Vedlegg

A.1 Forsøksplan

Tabell A.1: *Forsøksplan for eksperimentene med antagelser resultat av endrede parametere. Eksperimentene starter med absorpsjon på 750° C der volumkonsentrasjon blir endret etter oppnådd likevekt. Deretter blir CaO fullstendig desorbert ved avtagende volumkonsentrasjon og 950° C før en ny absorpsjonsrunde på 850° C.*

Temperatur [°C]	CO ₂ -konsentrasjon [vol%]	Antagelser
750	5	Vektøkning fra absorpsjon av CO ₂
	10	
	15	
	20	
950	20	Vektnedgang fra desorbsjon av CO ₂
	15	
	10	
	5	
	0	
850	5	Vektøkning fra absorpsjon av CO ₂
	10	
	15	
	20	
	0	All CO ₂ er desorbert

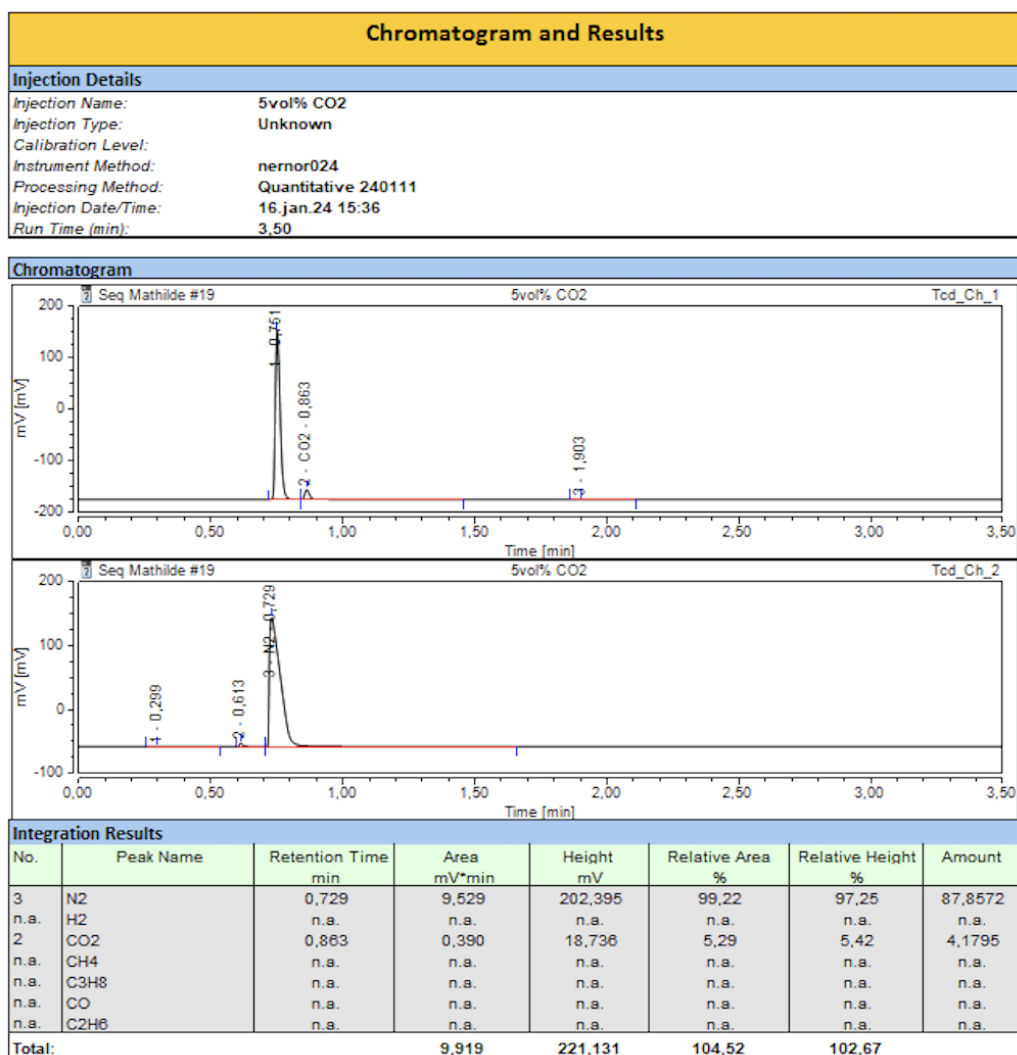
A.2 Settpunkter for gasstrøm

Tabell A.2: *Settpunkter for MFC for å oppnå ønsket volumkonsentrasjon i simulert avgass. Settpunktene er regnet ut ved konverteringsfaktorer hentet fra FLUIDAT. Den ønskede totale volumstrømmen er 0,55 ml/s og konverteringsfaktorene for N₂ og CO₂ er henholdsvis 0,95 og 0,89.*

CO ₂ -konsentrasjon [vol%]	Settpunkt N ₂	Settpunkt CO ₂
5	0,5	0,02
10	0,47	0,05
15	0,45	0,07
20	0,42	0,1

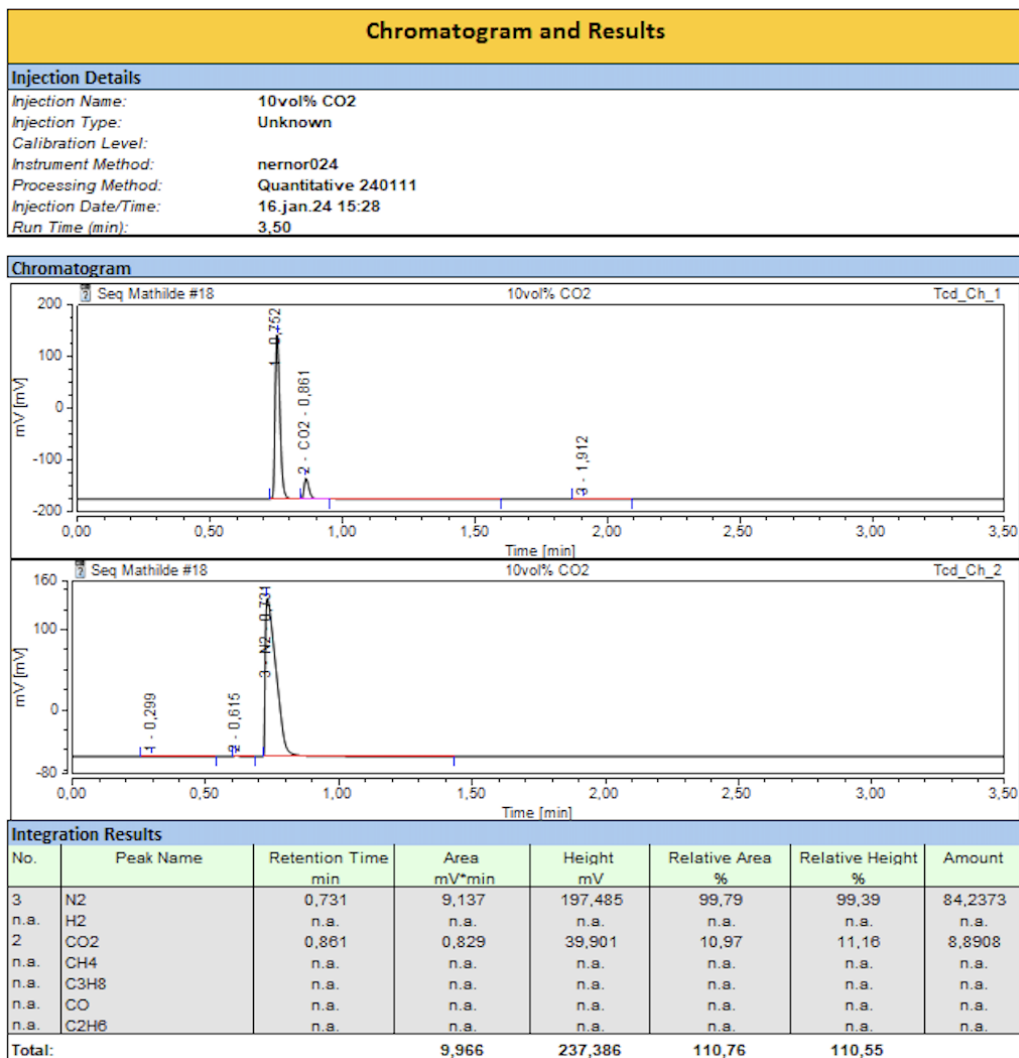
A.3 Resultater fra gassanalyse med gaskromatografi

A.3.1 5 vol%



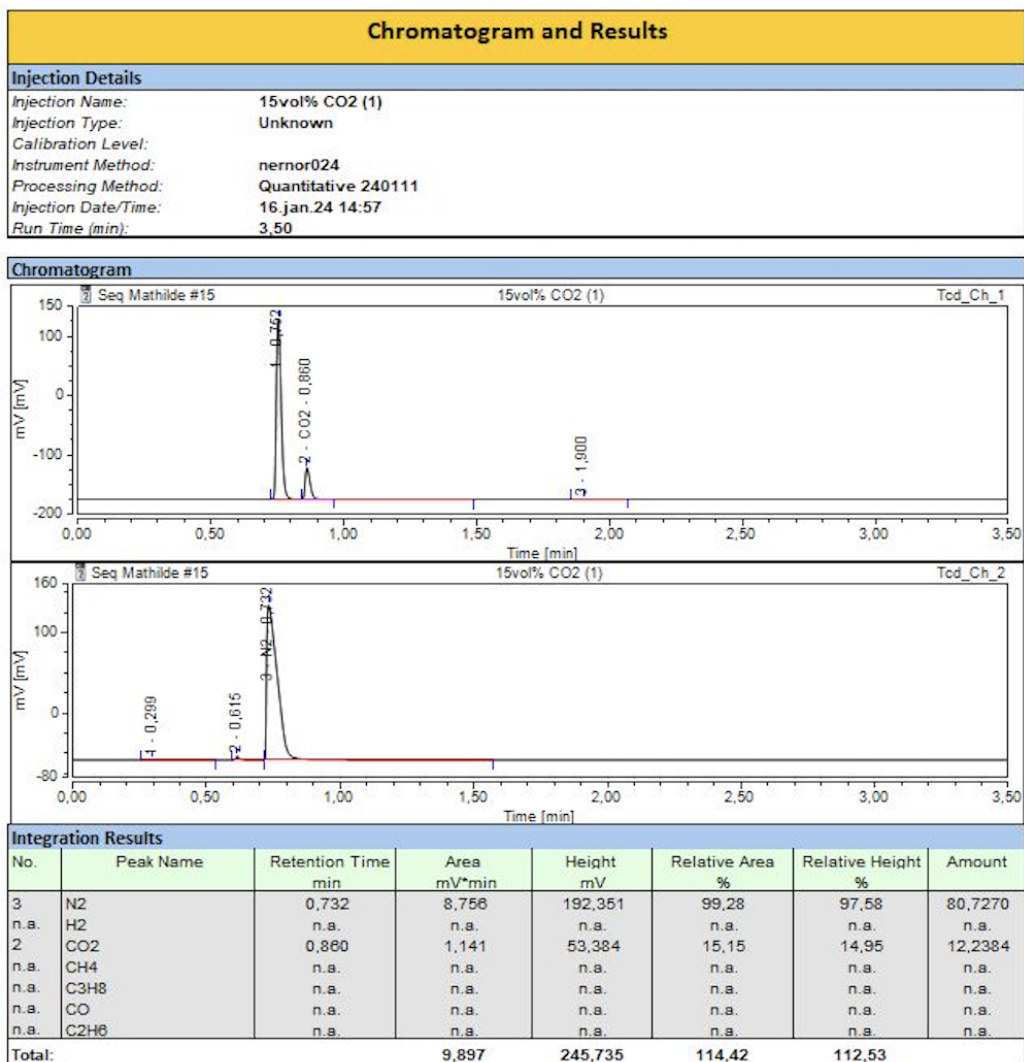
Figur A.1: Kromatogram for gassprøve med 5 vol% CO₂. Prøven ble analysert av en Compact GC 4.0 fra Global Analyser Solutions og resultatene er generert av Chromeleon.

A.3.2 10 vol%



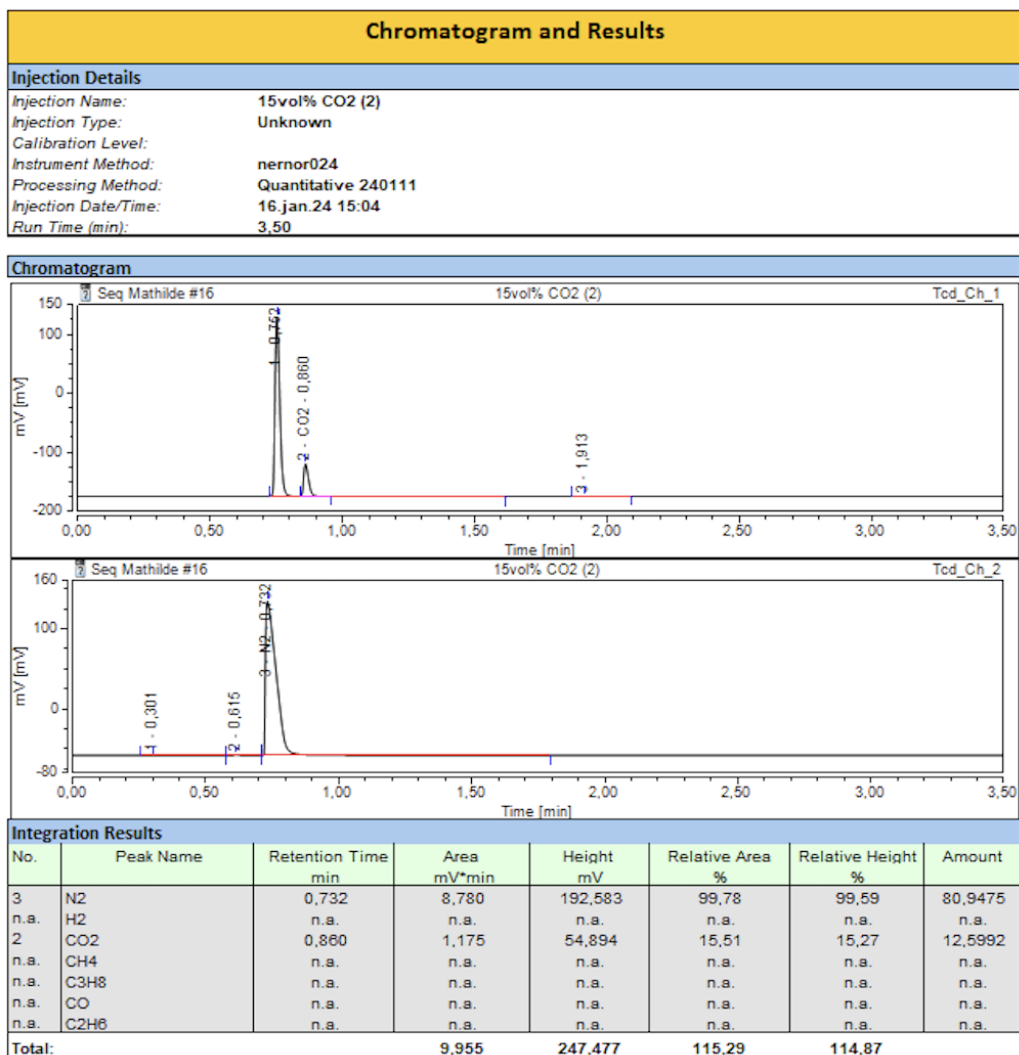
Figur A.2: Kromatogram for gassprøve med 10 vol% CO₂. Prøven ble analysert av en Compact GC 4.0 fra Global Analyser Solutions og resultatene er generert av Chromeleon.

A.3.3 15 vol% (1)



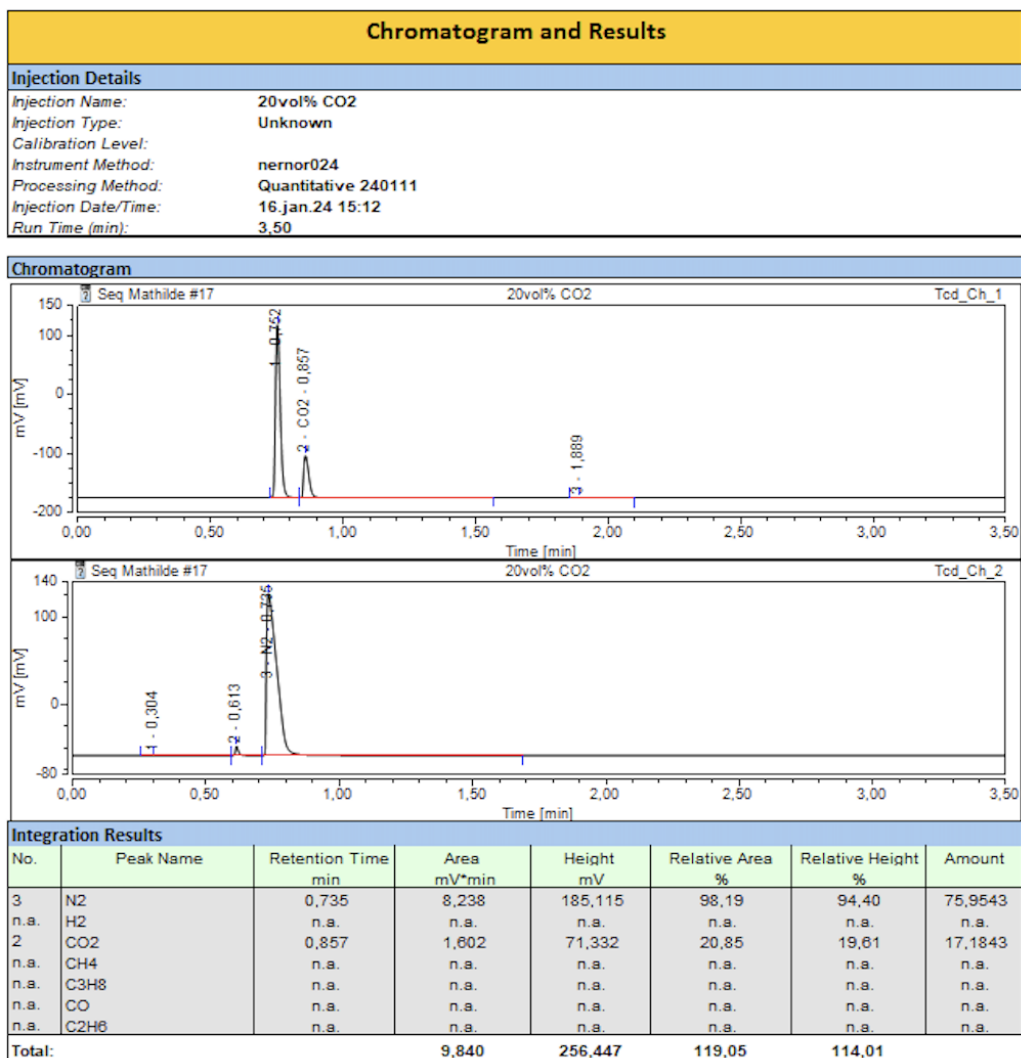
Figur A.3: Kromatogram for første gassprøve med 15 vol% CO₂. Prøven ble analysert av en Compact GC 4.0 fra Global Analyser Solutions og resultatene er generert av Chromeleon.

A.3.4 15 vol% (2)



Figur A.4: Kromatogram for andre gassprøve med 15 vol% CO₂. Prøven ble analysert av en Compact GC 4.0 fra Global Analyser Solutions og resultatene er generert av Chromeleon.

A.3.5 20 vol%



Figur A.5: Kromatogram for gassprøve med 20 vol% CO₂. Prøven ble analysert av en Compact GC 4.0 fra Global Analyser Solutions og resultatene er generert av Chromeleon.

A.4 Konverteringsgrad for alle eksperiment

Tabell A.3: Alle utregnede konverteringsgrader basert på korrigert vektda.

	1a	1b	2a	2b
750°C & 5 vol%	0.605	0.574	0.616	0.498
750°C & 10 vol%	0.755	0.695	0.744	0.616
750°C & 15 vol%	0.810	0.742	0.787	0.653
750°C & 20 vol%	0.858	0.786	0.824	0.688
850°C & 5 vol%	0.249	0.234	0.226	0.208
850°C & 10 vol%	0.454	0.442	0.366	0.344
850°C & 15 vol%	0.511	0.533	0.418	0.399
850°C & 20 vol%	0.571	0.553	0.471	0.453
950°C & 5 vol%	0.095	0.111	0.123	0.126
950°C & 10 vol%	0.181	0.200	0.205	0.199
950°C & 15 vol%	0.260	0.279	0.269	0.253
950°C & 20 vol%	0.373	0.402	0.363	0.328



Norges miljø- og biovitenskapelige universitet
Noregs miljø- og biovitenskapelige universitet
Norwegian University of Life Sciences

Postboks 5003
NO-1432 Ås
Norway