
Arbetsrapport SGC A19

**KATALYTISK RENING AV GASELDADE LEAN-BURN
MOTORER**

Fredrik Silversand
Katator AB

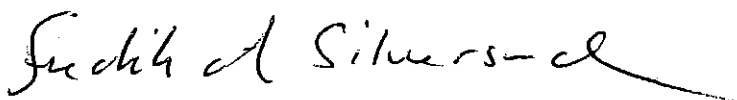
Augusti 1998



Katalytisk rening av gaseldade lean-burn motorer

etapp 1 - teoretisk förstudie

Lund 980408, reviderad 980629



Fredrik A. Silversand
tekn. dr.

Sammanfattning

En teoretisk förstudie avseende möjligheterna att katalytiskt minska utsläppen av oförbrända kolväten från naturgasdrivna lean-burn motorer har utförts på uppdrag av Svenskt Gastekniskt Center AB (SGC).

Genom att placera oxidationskatalysatorn före turboladdaren erhålls en rad fördelar jämfört med konventionell placering efter denna:

- Ökad temperatur
- Ökat tryck
- Minskad känslighet för tryckfall

Eftersom katalytiskt belagda nätstrukturer uppvisar en extremt hög mass-och värmeöverföringskapacitet vid lågt tryckfall samt har en utomordentligt hög mekanisk hållbarhet kan en nätkatalysator med fördel placeras före turboladdaren.

Teoretiska beräkningar samt fysisk inspektion av gasmotorinstallationer ger vid handen att det är möjligt att reducera utsläppen av kolväten med 60 - 90% genom att placera lamellveckade nätkatalysatorer i befintliga avgaskanaler före turboladdaren. Om avgaskanalens dimension kan ökas något är det möjligt att i samtliga studerade fall nå en reningsgrad på över 90%.

Kommersiella oxidationskatalysatorer måste placeras efter turboladdaren, vilket leder till utrymmeskrävande och dyra in-

stationer. Vidare uppstår problem med snabb katalysatordeaktivering till följd av sulfatering av katalysatorn vid de låga rökgastemperaturerna efter turboladdaren.

Nätkatalysatoralternativet är också ur kommersiell synvinkel attraktivt och bedöms kosta ca 50% av vad en motsvarande monolitinstallation efter turboladdaren kostar.

För att säkerställa dimensioneringsunderlaget från de genomförda beräkningarna krävs att etapp 2 av det pågående projektet genomförs, vilket innehåller en rad viktiga verifikations-test. Etapp 2 innehåller också ett koncepttest, vilket planeras utföras i samarbete med Danskt Gastekniskt Center A/S på en delström från en naturgasdriven lean-burn motor. Förutsatt att inga allvarliga avvikelser föreligger mellan teori och praktik kommer ett fullskaleförsök därefter att genomföras i samarbete med någon eller några motortillverkare.

Summary

A theoretical study concerning the possibility of installing oxidation catalysts for UHC-abatement on natural gas fired cogeneration plants has been carried out on the request of the Swedish Centre of Gas Technology AB.

Installation of the oxidation catalyst in a position upstream the turbocharger will result in a number of advantages:

- Increased flue gas temperature
- Increased pressure
- Less sensitivity to pressure drop

Catalytically active wire meshes show an extraordinary high mass-and heat transfer capacity in combination with low pressure drops and a high mechanic durability. These features makes an installation in a position upstream the turbocharger possible.

Theoretic estimations and physic inspection of cogeneration plants show that it is possible to reduce the UHC-emissions with 60-90% through installation of wire mesh catalyst in existing exhaust manifolds. In cases where the dimension of the exhaust manifold can be increased slightly, it is possible to increase the degree of purification to 90% or more.

Commercial catalysts need to be installed downstream the turbocharger due to space limitations and problems with mechanic stability. In that position, the flue gas temperature is lower and most catalyst will suffer from a rapid sulphur poisoning due to the odorant content of natural gas.

The wire mesh approach is also commercial interesting since a wire mesh installation will cost only about 50% of a

monolith installation downstream the turbocharger.

To verify the results of the numerical model, it is important to carry out additional experimental investigations. The continued project will also contain a pilot test, carried out in flue gases of a real cogeneration plant. This test is planned to be carried out in co-operation with the Danish Gas Technology Centre A/S.

Provided that there exists an acceptable correlation between the results of the numerical model, presented in this study, and the results of the experimental study, a full-scale installation will be investigated in detail.

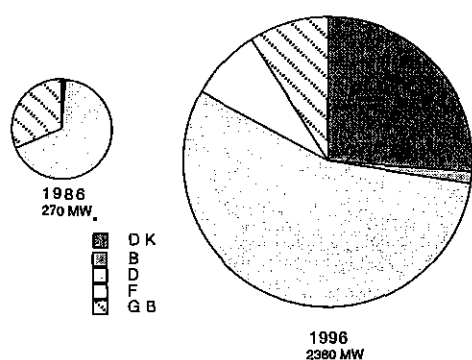
Innehåll

Avsnitt	Sida
1. Inledning	1
2. Målsättning	3
3. Bakgrund	3
3.1 Dominerande problem	3
3.2 Nuvarande teknik	6
3.3 Placering före turbo- laddaren	7
4. Dimensionering	8
4.1 Numerisk modell	8
4.2 Beräkningar	10
4.3 Fysisk besiktning	12
4.4 Exempel	14
5. Verifiering	14
6. Slutsatser	15
7. Litteratur	16

1. Inledning

Föreliggande studie avseende möjligheterna att placera en oxidationskatalysator före turboladdaren i naturgasdrivna lean-burn motorer har utförts på uppdrag av Svenskt Gastekniskt Center AB (SGC). Denna rapport utgör en redovisning av etapp 1 i en integrerad förstudie omfattande 2 etapper, varvid etapp 2 innefattar en experimentell verifikation och ett koncepttest.

Användningen av gasdrivna motorer för småskalig generering av kraft/värme har ökat kraftigt i Europa under den senaste tioårsperioden. I figur 1 redovisas utvecklingstrenden i några europeiska länder varvid framgår att elproduktionen från gasdrivna motorer i dessa länder har tiofaldigats mellan åren 1986 och 96, från 270 MW 1986 till 2390 MW 1996 [1].

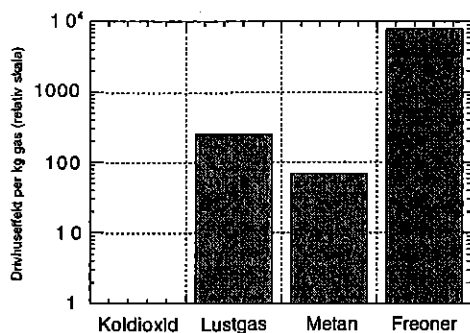


Figur 1 Utvecklingstrenden i några europeiska länder avseende användningen av gasdrivna motorer för kraft/värme-produktion
DK=Danmark, B=Belgien, D=Tyskland,
F=Frankrike, GB=Storbritannien.

Implementeringen av gasdrivna lean-burn motorer har gått betydligt långsammare i Sverige och i dagens läge finns endast ett fåtal motorer installerade. Användningen av gasdrivna motorer för småskalig generering av kraft/värme förväntas dock öka också i Sverige. Volymtillväxten förväntas ske för små motorinstallationer eftersom skattereglerna förväntas bli gynnsammast här.

Under de senaste åren har emissionerna av oförbrända kolväten från naturgasdrivna lean-burn motorer börjat debatteras. Eftersom förbränningen sker vid högt luftöverskott kan NO_x -emissionerna nedbringas till en mycket låg nivå (1-2 g/kWh). Samtidigt gäller dock att rökgasernas halt av kolmonoxid (CO) och oförbrända kolväten (UHC) då ofta ökar. Generellt gäller att rökgaserna från gasdrivna lean-burn motorer innehåller 1000 - 3000 ppm oförbränd metan, vilket motsvarar några procent av den tillförda bränslemängden. Kolväteutsläppen medför härigenom en väsentlig verkningsgradsförlust samtidigt som metanutsläppen bidrar till växthuseffekten. Figur 2 redovisar olika växthusgasers drivhuseffekt relativt koldioxid. Som framgår ur figuren ger metan en drivhuseffekt som är 70 ggr starkare än koldioxid räknat per viktenhet [2]. En volymandel metan på 2000 ppm motsvarar härvid en koldioxidandel på 5.1 vol%. Detta innebär således att metanutsläppets andel av drivhuseffekten från en lean-burn motor är lika stor som

koldioxidutsläppets andel. Stora gasdrivna lean-burn motorer som utrustats med förkammare för drift vid extremt höga luftöverskott ($\lambda \geq 2$) ger härvid ett relativt sett större bidrag till drivhuseffekten eftersom dessa också ger högst utsläpp av UHC.



Figur 2 Drivhuseffekten relativt koldioxid (index=1) för några vanliga drivhusgaser.

Ett annat problem med gasdrivna lean-burn motorer är att de anses ge upphov till luktproblem [3]. De illaluktande föreningarna kan sannolikt härledas till partialoxideringsprodukter, t. ex. aldehyder, vilka medför extremt stark lukt, även vid mycket låga halter (ppt/ppb-nivåer).

För att begränsa emissionsproblemen har försök gjorts med installation av oxidationskatalysatorer i rökgasströmmen efter gasdrivna lean-burn motorer [jfr. t.ex. 4]. Rökgastemperaturen efter turboladdaren ligger generellt i intervallet 380 - 450 °C [5], vilket leder till aktivitets- och förgiftningsproblem. Metan är sannolikt det kolväte som är svårast att förbränna katalytiskt och för att nå en

rimlig reaktionshastighet krävs temperaturer på lägst ca 500°C. Det är också välkänt att vattenånga reducerar reaktionshastigheten, vilket innebär att högre reaktionstemperaturer erfordras i rökgaser jämfört med i torra gaser. Naturgasen innehåller odorant, vilken vid förbränning bildar svaveldioxid (SO_2). Vidare förekommer smörjöljelas i motorn varvid svavel, fosfor och metallorganiska föreningar tillförs förbränningsrummet. Rökgaserna innehåller typiskt några hundra ppb SO_2 , vilket successivt medför en förgiftning av katalysatorn till följd av sulfatering av bärare och aktivt material.

Palladium uppvisar en mycket hög aktivitet vid förbränning av metan men bildar vid temperaturer under ca 550°C palladiumsulfat under inverkan av SO_x , varvid en snabb deaktivering sker. Fältförsök utförda av Haldor Topsøe A/S m. fl. visar att de flesta katalysatorer deaktiveras mer eller mindre fullständigt inom loppet av några hundra timmar vid normal rökgastemperatur [4].

Katator AB har utvecklat en nätbaserad katalysator, vilken ger extremt hög mass- och värmeöverföringskapacitet i kombination med lågt tryckfall och hög mekanisk och termisk stabilitet. Denna typ av katalysator kan därför placeras före turboladdaren varvid viktiga fördelar uppnås. Rökgastemperaturen före turboladdaren ligger generellt i intervallet 500 - 550°C, varvid katalysatorns aktivi-

tet är väsentligt högre än vid 450°C. Samtidigt är trycket högre (ca 2.5 bar(a)), vilket medför ett lägre volymflöde, vilket är positivt ur katalysatorvolym-synpunkt. Förbränningen av några tusen ppm metan kommer samtidigt att medföra en adiabatisk temperaturökning hos rökgaserna på ca 50°C, vilket medför att katalysatorns arbetstemperatur kommer att ligga kring 600°C vid drift. Vid denna temperaturnivå kan bildningen av palladium-och aluminiumsulfat undertryckas, varvid förgiftningsproblematiken bör kunna bemästras.

Installation av en nätbaserad oxidationskatalysator före turboladdaren medför således att huvuddelen av de problem som normalt uppträder vid rening av rökgaser från naturgasdrivna lean-burn motorer kan lösas.

2. Målsättning

Huvudmålsättningen med föreliggande projekt kan uttryckas på följande sätt:

"Att bedöma de tekniska möjligheterna att placera en nätbaserad oxidationskatalysator före turboladdaren i naturgasdrivna lean-burn motorer i avsikt att er-hålla en god reningsgrad m.a.p. UHC vid låga tryckfall och utomordentlig mekanisk, termisk och kemisk stabilitet".

Ovanstående formulering kan preciseras på följande sätt:

- Reduktionsgrad
 - o initialt, >90%
 - o efter 16 000 h, > 70%
- Tryckfall, $\Delta p/p < 0.01$
- Mekanisk stabilitet
 - o viktminskning, <1‰ efter 16 000 h
 - o partikelstorlek, <50µm
- Termisk stabilitet
 - o kontinuerligt, $T < 900^{\circ}\text{C}$
 - o Intermittent, $T < 1100^{\circ}\text{C}$
- Kemisk stabilitet
 - o Inga effekter av svavel-förgiftning

Föreliggande rapport utgör en teoretisk studie avseende möjligheterna att uppnå ovanstående målformulering. Den teoretiska utvärderingen sker med existerande kunskap och modeller avseende metan-förbränning. I etapp 2 avses en experimentell verifikation av den teoretiska värderingen genomföras. Baserat på det samlade underlaget från etapp 1 och 2 genomförs sedan ett fullskaletest i samarbete med lämplig motortillverkare.

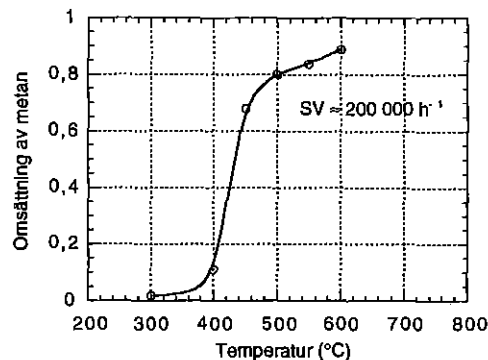
3. Bakgrund

3.1 Dominerande problem

Katalytisk förbränning av metan kräver tämligen höga temperaturer för att ske med acceptabel hastighet. Man skiljer på olika kinetiska regioner vid katalytiska

processer. Vid låga temperaturer kontrolleras den katalytiska processen av den hastighet med vilken adsorption, ytreaktion och desorption sker; reaktionen sägs vara kinetiskt begränsad. Om temperaturen ökas ytterligare sker dessa processer så snabbt att diffusionen av reaktanter i katalysatorns porsystem blir begränsande för den observerade reaktionshastigheten; pordiffusionskontroll föreligger. Vid ytterligare högre temperaturnivå begränsas reaktionshastigheten av den hastighet med vilken reaktanterna kan överföras från gasfas till katalysatorn; yttre masstransportkontroll föreligger. I fallet med nätkatalysatorer erhålls extremt hög yttre massöverföringskapacitet samtidigt som pordiffusionsmotståndet är försumbart till följd av utnyttjandet av tunna katalytiska skikt. En konventionell monolitkatalysator, å andra sidan, kännetecknas av en dålig yttre massöverföringskapacitet, vilket medför att relativt stora katalysatorvolymmer erfordras. I ett genomfört fältförsök utnyttjades ett flöde motsvarande 4 000 - 25 000 reaktortvolym per timme för att nå en initial omsättning på över 90% [4].

Figur 3 visar ett försök med metanförbränning över en nätkatalysator vid ett volymflöde motsvarande 200 000 reaktortvolym per timme.



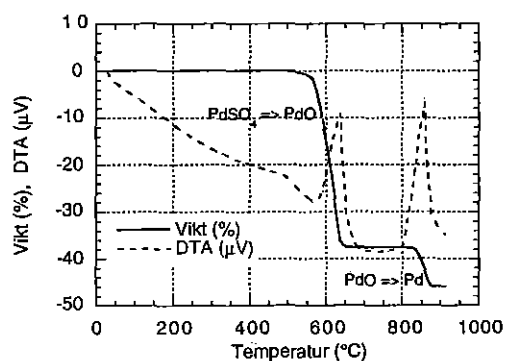
Figur 3 Katalytisk förbränning av metan i luft över en nätbaserad katalysator. (Pd/alumina)

Som framgår ur figuren är katalysatorns aktivitet relativt låg vid temperaturer under ca 450°C, d.v.s. vid normala rökgastemperaturer efter turboladdaren. Vid en temperaturnivå överstigande ca 450°C inträder yttre masstransportkontroll, vilket kännetecknas av att omsättningsgrafen får ett svagt temperaturberoende.

Termodynamiska beräkningar (utförda med HSCTM från Outokumpu) visar att bildningen av aluminiumsulfat undertrycks vid temperaturer överstigande ca 500°C med aktuell rökgassammansättning. Vid en temperaturnivå under 500°C sker bildning av voluminös aluminiumsulfat, vilken kan ge upphov till porblockering och kraftigt ökat pordiffusionsmotstånd.

Det är också känt att palladium har förmåga att bida palladiumsulfat vid låga temperaturer. Palladiumsulfat sönderdelas dock vid en temperatur kring 550°C, varvid den aktiva fasen återfår sin förmåga att förbränna metan. Figur 4 visar ett sönderdelningsförsök med palladium-

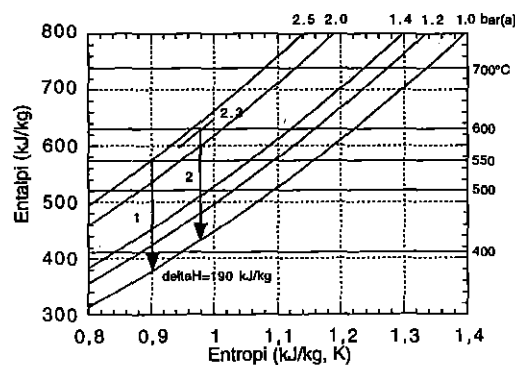
sulfat i luft, utfört i termovåg. Som framgår ur figuren börjar sönderdelningen vid en temperatur på ca 550°C och är fullständig vid ca 650°C. Vid försöket ökades temperaturen i termovågen med 20°C/min, vilket innebär att sönderdelningstopparna förskjuts mot högre temperaturer. Som framgår ur figuren omvandlas den aktiva formen av palladium (PdO) till metallisk palladium vid drygt 800°C. Om temperaturen åter sänks sker en reversibel återbildning av PdO, varvid katalysatorns aktivitet för förbränning av metan ökar. Återbildningen av PdO sker dessutom under redisersion, vilket innebär att katalysatorns aktivitet kan förväntas vara ännu högre efter ett antal cyklingar kring palladiumoxidens sönderdelningstemperatur.



Figur 4 Termisk sönderdelning av palladiumsulfat i termovåg vid linjär temperaturökning (20°C/min).

I alla katalytiska tillämpningar eftersträvar man ett så lågt tryckfall som möjligt. I naturgasdrivna lean-burn motorer finns ett tryckfallskrav på maximalt ca 5-10 mbar då katalysatorn placeras efter turboladdaren. Processen är dock mer

känslig för en tryckfallsförlust efter turboladdaren jämfört med en tryckfallsförlust före denna, vilket kan åskådliggöras med ett entalpi-entropidiagram, jfr. figur 5. Då rökgaserna expanderar i turboladdarens turbindel erhålls en entalpiförändring, vilken mekaniskt utnyttjas för att komprimera luft på turboladdarens kompressorsida. I verkligheten sker såväl expansion som kompression under ökning av entropin (jfr. termodynamikens 2:a huvudsats). Om man antar att expansionen sker isentropisk från 2.5 bar (550°C) till 1 bar (380°C) erhålls en entalpiförändring på ca 190 kJ/kg. Om man nu tar hänsyn till att en katalysator före turboladdaren medför en ökad temperaturnivå på ca 50°C, kan man beräkna erforderligt tryck före turbinen för att erhålla samma entalpiförändring som tidigare (d.v.s. 190 kJ/mol). I aktuellt fall blir den erforderliga trycknivån ca 2.3 bar(a), vilket innebär att man teoretiskt skulle kunna acceptera ett tryckfall på ca 200 mbar sett ur denna aspekt.



Figur 5 Entalpi-entropidiagram för processen över turboladdarens turbin. 1=utan katalysator, 2=med katalysator.

I vissa fall utnyttjas turboladdare med flera gasinlopp. Avsikten härvid är att utnyttja pulsenergin i gasflödet för att förbättra turboladdarens prestanda. I sådana installationer måste katalysatorn uppdelas på de respektive tilloppsledningarna samtidigt som katalysatorns eventuella inverkan på turboladdarens funktion blir mer komplex att utvärdera. Sammanfattningsvis gäller dock att det ställda tryckfallskriteriet på $\Delta p/p < 0.01$ ($\Delta P_{\max}$ ca 25 mbar) ligger väsentligt under den nivå där negativ inverkan kan förekomma. I många installationer föreligger också ett överskott i turbindelen, varvid en del av rökgasflödet måste ledas förbi turbinen (s.k. waste-gate reglering).

Ytterligare ett problemområde är att utrymmesförutsättningarna före turboladdaren är begränsade. Avgasrörens diameter ligger generellt i intervallet $\varnothing 100$ - $\varnothing 200$ mm och det är förenat med svårigheter att installera reaktorer med en diameter som väsentligt överstiger avgasrörens diameter. Reaktorlängden förefaller vara ett mindre problem. I de flesta fall är det möjligt att utnyttja reaktorlängder på uppemot 0.5 m. Om man summerar erfarenheterna från fysisk besiktning av naturgasdrivna lean-burn motorer leder detta till slutsatsen att reaktorvolymen inte bör överstiga ca 50 l.

3.2 Nuvarande teknik

Hittills genomförda studier avseende emissionsbegränsning från naturgasdrivna lean-burn motorer har inriktats på en placering av katalysatorn i en s.k. tail-end position, d.v.s. efter turboladdaren. I denna position har man erfarit samtliga de problem som tidigare beskrivits:

- Låg avgastemperatur/låg aktivitet
- Problem med svavelförgiftning
- Utrymmeskrävande installationer
- Hårda tryckfallskrav

Den relativt låga avgastemperaturen medför att katalysatorn arbetar i övergångsregionen mellan kinetisk och masstransportkontrollerad domän. Detta innebär att mer aktivt material erfordras än om reaktionen skett vid högre temperaturer, vilket i sin tur leder till ökad katalysatorvolym och ökad kostnad.

Den låga temperaturnivån leder också till problem med svavelförgiftning, dels av bäraren och dels av den aktiva fasen. Om temperaturnivån ligger under 500°C måste andra bärare än aluminiumoxid användas. Ett lämpligt alternativ härvid är titanoxid som inte bildar föreningar med svaveldioxid vid aktuella rökgastremperaturer. Titanoxid är dock känsligare än aluminiumoxid då det gäller termisk påverkan och sintrar snabbt vid temperaturer över ca 500 - 600°C . Det existerar svaveltoleranta metalloxider som har viss, dock väsentligt sämre än palla-

dium, förmåga att förbränna metan. Genom att utnyttja sådana metalloxider i stora mängder kan tillräcklig katalytisk aktivitet uppnås, dock till priset av en utrymmeskrävande och dyr installation. Om palladium trots allt används som aktiv fas måste denna fas skyddas av en selektiv giftadsorbent som har förmågan att ackumulera det svavel som når katalysatorn och härigenom frigöra det från den aktiva fasen.

Beroende på den låga katalytiska aktiviteten arbetar generellt oxidationskatalysator för metan i tail-end position vid ett flöde motsvarande 10 000 - 20 000 reaktortolymer per timme. Vid ett rökgasflöde på 5 000 m³/h (gasmotor med en eleffekt kring 1 MW) krävs härvid en reaktortolym på mellan 250 och 500 l.

För att klara tryckfallskravet måste strömningstvårsnittet vara relativt stort, alternativt måste kanaldiametern i monolitinstallationen ökas. Det är dock fullt möjligt att begränsa tryckfallet till acceptabla nivåer med befintlig teknik.

3.3 Placering före turboladdaren

Placering av oxidationskatalysatorn före turboladdaren medför en rad fördelar, som tidigare berörts:

- Högre temperatur/högre aktivitet
- Ökad trycknivå/minskat volymflöde
- Minskad risk för förgiftning

- Kompaktare installationer
- Mindre känslighet för tryckfall

Ett absolut krav för att kunna placera katalysatorn före turboladdaren är att katalysatorn måste ha en extremt god mekanisk hållfasthet för att undvika risker för skador i turbinen till följd av lossnande katalysatordelar. Av denna orsak är det uteslutet att använda pelletsbaserade katalysatorer. Monolitbaserade katalysatorer har en tendens att spricka varvid keramik kan lossna och skada turbinen. Det aktiva skiktet i monoliter har oftast tillförs via ett slamgjutningsförfarande, varvid hållfastheten är bristfällig.

Katalysators katalytiska nät tillverkas genom ett modifierat termiskt sprutformningsförfarande, varvid keramikpartiklar mikrosvetsas till metallnätet. Härigenom uppnås en extremt hög hållfasthet. Eftersom katalysatorn saknar ett slamgjutet skikt undviks dessutom risken för delaminering av detta skikt.

En annan viktig aspekt är att mass- och värmeöverföringskapaciteten måste vara extremt hög för att möjliggöra kompakta installationer. Strömningen i monolitreaktorer präglas av laminära förhållanden med låga mass- och värmeöverföringstal. Vid strömning genom nätstrukturer uppnås generellt mass- och värmeöverföringstal som är 5 - 10 gånger högre.

Det är således knappast möjligt att utnyttja pellets- eller monolitbaserade katalysatorer före turboladdaren beroende på mekaniska och utrymmesmässiga aspekter.

4. Dimensionering

4.1 Numerisk modell

Reaktormodell

Beräkningarna baseras på en modell som tar hänsyn till axiell dispersion. Ekvation (1) representerar en 1:a ordningens modell och effekterna av axiell dispersion är beroende av den axiella dispersionskoefficienten (D_a), strömningshastigheten (U) och reaktorlängden (L). Betydelsen av axiell dispersion ökar då reaktorns längd alternativt gashastigheten minskar. Omsättningen, x_A , kan beräknas genom lösning av differentialekvationen.

$$\frac{D_a}{UL} \frac{d^2 x_A}{dz^2} - \frac{dx_A}{dz} + k\bar{t}(1 - x_A) = 0 \quad (1)$$

där:

$$z = \frac{l}{L}$$

$$\bar{t} = \frac{L}{U}$$

Om den axiella dispersionskoefficienten ligger nära noll så övergår dispersionsmodellen i en pluggflödesmodell. Om D_a å andra sidan utgör ett stort tal så övergår dispersionsmodellen i en tank-

modell. Ekvation (1) kan lösas antingen analytiskt eller numeriskt. Ekvation (2) utgör en lösning av differentialekvationen för en 1:a ordningens reaktion under isoterma betingelser [5].

$$x_A = 1 - \frac{4ae^{\left(\frac{1}{2} \frac{UL}{D_a}\right)}}{\left(1 + a^2\right)e^{\left(\frac{a}{2} \frac{UL}{D_a}\right)} - \left(1 - a^2\right)e^{\left(-\frac{a}{2} \frac{UL}{D_a}\right)}} \quad (2)$$

där:

$$a = \sqrt{1 + 4k\bar{t}(D_a / UL)}$$

Den axiella dispersionskoefficienten, D_a , är beroende av strömningshastigheten (U) och en karakteristisk längd (i detta fall trådens diameter). D_a kan erhållas ur diagram presenterade av Levenspiel [5].

Hastighetsuttryck

Förbränningsreaktionen modelleras som en 1:a ordningens reaktion med avseende på metan och en 0:te ordningens reaktion med avseende på syre. Detta antagande gäller generellt för förbränning av metan i någorlunda torr luft. I rökgasatmosfär tillkommer en faktor som beskriver vattenångans inhiberande effekt. Målsättningen är att kunna inkludera denna faktor i modellen under etapp 2 av projektet, som ju innefattar experimentella verifikationstester. På motsvarande sätt skall den fullständiga modellen även innehålla en faktor som beskriver den inhiberande effekten av svaveldioxid, som återfinns i rökgaserna i en

halt på några hundra ppb. Den preexponentiella faktorn, k_0 , antas vara proportionell mot katalysatorns specifika yta (S_a) samt täckningsgraden av aktivt material (θ_{PM}).

$$r_{int} = k_0 e^{\frac{-E_a}{RT}} p_A^1 p_{O_2}^0 \quad (3)$$

där:

$$k_0 \propto S_a \cdot \theta_{PM}$$

Den observerbara reaktionshastigheten erhålls genom att multiplicera den sanna reaktionshastigheten med en effektivitetsfaktor (Ω), som kompenserar för effekterna film- och pordiffusion, jfr. ekvation (4).

$$r_{obs} = \Omega r_{int} \quad (4)$$

Mass-och värmeöverföring

Effektivitetsfaktorn, Ω , beräknas med utgångspunkt från effektivitetsfaktorn m.a.p. pordiffusion (η), en ytelaterad hastighetskonstant (k_v), den specifika ytan (S_a), massöverföringstalet (k_{ga}) samt den specifika ytterytan hos katalysatorn (a_{ext}).

$$\Omega = \frac{\eta}{1 + \frac{\eta k_v S_a}{k_{ga} a_{ext}}} \quad (5)$$

Massöverföringstalet beräknas med ett samband som relaterar j-faktorn för massöverföring till Reynolds tal [6].

$$J_D = \frac{0.78}{Re^{0.55}} \quad (0.8 < Re < 140) \quad (6)$$

j-faktorn för massöverföring definieras i sin tur via ett antal dimensionslösa tal enligt:

$$J_D = \frac{Sh}{Re Sc^{1/3}}$$

där:

Re=Reynolds tal

Sh=Sherwodds tal

Sc=Schmids tal

Effektivitetsfaktorn med avseende på pordiffusion erhålls från Thieles modul (Φ) enligt ekvation (7). Thieles modul beräknas med utgångspunkt från hastighetskonstanten (k_v), den specifika ytan (S_a), katalysatorns densitet (ρ_p), den effektiva diffusionskoefficienten (D_{eff}) och katalysatorskiktets tjocklek (t)

$$\eta = \frac{3}{\Phi^2} (\Phi \coth(\Phi) - 1) \quad (7)$$

$$\Phi = t \sqrt{\frac{k_v S_a \rho_p}{D_{eff}}} \quad (8)$$

Den effektiva diffusiviteten erhålls från gasfasdiffusiviteten (D_g), Knudsendiffusiviteten, katatalysatorporositeten (ϵ_p) samt vindlingsfaktorn (τ). Knudsendiffusiviteten erhålls i sin tur från ekvation (10), där V_p är katalysatorns porvolym och MW molekylvikten för metan.

$$D_{eff} = \left(\frac{1}{D_k} + \frac{1}{D_g} \right)^{-1} \frac{\epsilon_p}{\tau} \quad (9)$$

$$D_k = 194 \frac{V_p}{S_a} \sqrt{\frac{T}{MW}} \quad (10)$$

Tryckfall

Tryckfallet (Δp) beräknas med Erguns ekvation, där bäddporositeten ersatts med trådnätets porositet (ϵ_w).

$$\Delta p = \rho U^2 \frac{nL}{\phi d} \frac{1 - \epsilon_w}{\epsilon_w^3} \left(\frac{150}{Re_w} + 1.75 \right)$$

där:

$$Re_w = \frac{\phi d U}{\nu (1 - \epsilon_w)}$$

n = antal nät i serie

L = höjd hos ett nät (m)

För en detaljerad beskrivning av den numeriska modellen hänvisas till "Catalytic Combustion In Environmental Protection and Energy Production" [6].

4.2 Beräkningar

Ett stort antal numeriska beräkningar har utförts för att finna en optimal avvägning mellan olika parametrar. Efter en omfattande utvärdering fastlades basvärden för ett antal parametrar:

- Masktäthet, 16 maskor per tum
- Katalysatorskiktets tjocklek, 0.1 mm
- Specifik yta, 25 m²/g
- Täckningsgrad av Pd, 5 μ mol/m²
- Antal nät i serie, 6 st
- Veckningshöjd, 25 mm
- Toppvinkel vid veckning av nät, 10°

Avsikten är att framställa veckade nätstrukturer med en toppvinkel på 10° samt en höjd på ca 25 mm. Dessa lamellformade katalysatorenheter anpassas därefter geometriskt till avgasrör/reaktor genom vattenskrining.

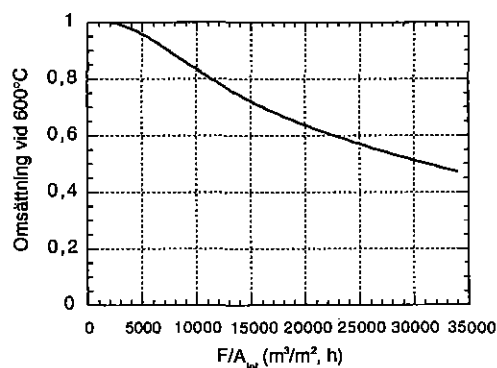
I figur 6 visas omsättningen av metan vid 600°C då flödesbelastningen varieras från 2 000 till 34 000 m³/m², h (20°C, 1 atm).

Vid ett flöde på 5 000 m³/h (lean-burn motor på 1 MW_e) krävs härvid en total anströmningsyta på 0.6 m² för att man skall uppnå en omsättning på ca 90%. Eftersom katalysatorn nu är lamellveckad med en toppvinkel på 10° erhålls en förstoring av anströmningsytan på 11.5 gånger. Detta innebär att reaktorns tvärsnittsytan endast behöver vara ca 0.05 m, vilket ger en diameter på 0.25 m. Om toppvinkeln vid veckningen ökas krävs större reaktortvärsnitt för att uppnå motsvarande omsättning.

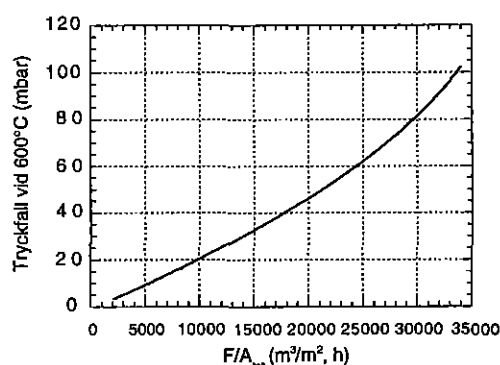
Ingående försök med lamellformade katalysatorelement planeras under etapp 2 av denna förstudie. Det finns sannolikt potential att nå ännu tätare veckning än den som erhålls med en toppvinkel på 10°.

Figur 7 åskådliggör tryckfallet som funktion av flödesbelastningen för det aktuella beräkningsfallet. Som framgår ur figuren innehålls tryckfallskravet,

$(\Delta p/p) < 0.01$, upp till en flödesbelastning motsvarande $12\,000\text{ m}^3/\text{m}^2, \text{ h}$ (20°C , 1 atm).



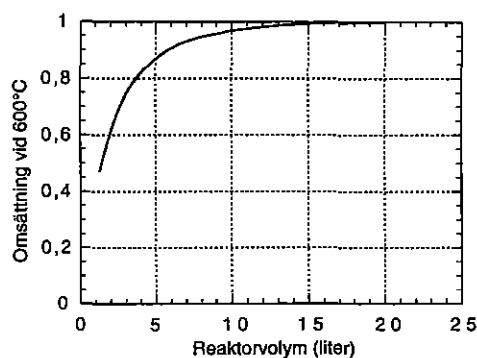
Figur 6 Omsättningen vid 600°C som funktion av flödesbelastningen (20°C , 1 atm).



Figur 7 Tryckfallet vid 600°C som funktion av flödesbelastningen (20°C , 1 atm).

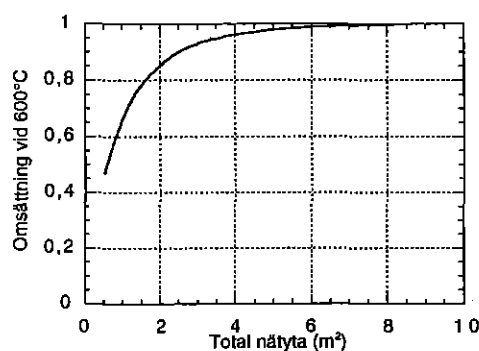
Reaktorvolymen har beräknats som funktion av reningsgraden vid ett normerat massflöde på 1 kg/s ($3000\text{ m}^3/\text{h}$ vid 20°C , 1 atm), jfr. figur 8. Vid beräkningarna har antagits att reaktorn har en diameter på 0.25 m och placerats 6 st. lamellveckade katalysatorelement med toppvinkeln 10° . Som framgår ur figur 8 erhålls en omsättning på över 95% vid en reaktorvolym på 10 l , vilket

ligger klart under dimensionskravet för reaktorn ($V \leq 50\text{ l}$).



Figur 8 Omsättningen vid 600°C som funktion av reaktorvolymen vid ett massflöde på 1 kg/s .

Figur 9 redovisar motsvarande totala nätyta för detta beräkningsfall. Vid omsättningen 95% krävs således endast ca 4 m^2 katalytiskt nät vid ett massflöde på 1 kg/s .



Figur 9 Omsättningen vid 600°C som funktion av total nätyta vid ett massflöde på 1 kg/s .

En känslighetsanalys avseende olika katalysatorparametrar har också genomförts. Vid beräkningarna har härvid olika relevanta katalysatorparametrar varierats varvid omsättningen vid 600°C jämförts.

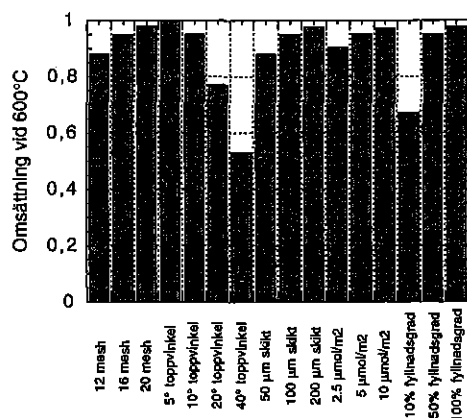
För beräkningarna gäller följande gemensamma förutsättningar:

- Massflöde, 1 kg/s
- Reaktordiameter, 0.25 m
- Antal katalysatorsegment, 6 st
- Trycknivå, 2.5 bar(a)
- Temperatur, 600°C

De parametrar som varierats är:

- Masktäthet, 12, 16 samt 20 mesh
- Toppvinkel, 5, 10, 20 samt 40°
- Katalytiskt skikt, 50, 100 och 200 µm
- Aktiv fas, 5 och 10 µmol/m²
- Ytförstoring, 10, 50 och 100%

De understrukna värdena utgör det s.k. basalternativet. Resultaten från beräkningarna åskådliggörs i figur 10.



Figur 10 Omsättningen vid 600°C som funktion av olika katalysatorparametrar vid ett massflöde på 1 kg/s.

Som framgår ur figuren erhålls en omsättning på ca 95% med förutsättningarna enligt basalternativet. Omsättningen ökar om man utnyttjar katalytiskt nät med högre täthet alternativt veckar det kraftigare. Skikt tjocklek och beläggningsgrad har en viss, dock betydligt

svagare inverkan på omsättningen. Fyllnadsgraden är ett mått på katalysatorns specifika yta. En fyllnadsgrad på 10% motsvarar en specifik yta på ca 10 m²/g medan 100% fyllnadsgrad ger en specifik yta på ca 60 m²/g.

Sammanfattningsvis kan sägas att en katalysator utformad enligt basalternativet ger en hög omsättningsnivå (95%) vid låga tryckfall (ca 10 mbar) och liten reaktorvolym (ca 10 l) vid normflödet (1 kg/s).

4.3 Fysisk besiktning

För att närmare utreda förutsättningarna för insats av katalysatorer före turboladdaren företogs en studietur tillsammans med Danskt Gastekniskt Center A/S där olika naturgasdrivna lean-burn motorer studerades. Studieturen inriktades på att dokumentera de utrymmesmässiga förutsättningarna för installation av katalytiska nät före turboladdaren på olika gasmotorer. Följande motorer ingick i studien:

- Ford, 40 kW_e (DGC)
- Caterpillar, 1.1 MW_e
 Antal turboladdare: 2
 Avgasrörets diameter: ø150
 Totalt massflöde: 1.6 kg/s
 Tryck: 2.5 bar(a)
 Temperatur: 580 - 610°C

- c) Caterpillar, 2.9 MWe
 Antal turboladdare: 2
 Avgasrörets diameter: $\varnothing 150$
 Totalt massflöde: 5.8 kg/s
 Tryck: 2.5 bar(a)
 Temperatur: ca 500°C
- d) Ulstein Bergen, 2.8 MWe
 Antal turboladdare: 2
 Avgasrörets diameter: $\varnothing 200$
 Totalt massflöde: 5.0 kg/s
 Tryck: 2.5 bar(a)
 Temperatur: ca 560°C
- e) MAN, 320 kW_e
 Antal turboladdare: 2
 Avgasrörets diameter: $\varnothing 150$
 Totalt massflöde: 0.5 kg/s
 Tryck: 2.5 bar(a)
 Temperatur: ca 550°C
- f) Caterpillar, 400 kW_e
 Antal turboladdare: 1
 Avgasrörets diameter: $\varnothing 100$
 Totalt massflöde: 0.7 kg/s
 Tryck: 2.5 bar(a)
 Temperatur: ?

Motoralternativ a) utgör testmotorn på Danskt Gastekniskt Center A/S. Det planerade koncepttestet i etapp 2 av denna förstudie avses genomföras i denna motor. Tanken härvid är att delström på ca 60 kg/h skall ledas genom katalysatorn vid ett tryck på 2.5 bar(a) och en temperatur på 500 - 600°C. Med hänvisning till tidigare beräkningar skulle

reaktordiametern härvid ligga på ca 35 mm enligt basalternativet i föregående kapitel ($x > 0.9$, $\Delta p \approx 10$ mbar). Totalt krävs ca 7 dm² katalytiskt nät.

Den fysiska besiktningen visade att det är förenat med svårigheter att avsevärt öka avgasrörets diameter. Generellt gäller att en fördubbling av diametern kan rymmas utan alltför omfattande omkonstruktioner av rörsystemen. Krävs en större reaktordiameter krävs visst omkonstruktionsarbete, vilket dock, enligt tillfrågade motortillverkare, inte utgör ett stort problem i nya konstruktioner. Längdmässigt är det förenat med mindre problem att installera en katalytisk reaktor. Det är i de flesta fall möjligt att förskjuta turboladdarens placering i axiell led och en reaktorlängd på ca 0.5 m förefaller acceptabel.

Temperaturnivån kan vara något låg i motorer som utnyttjar förkammare och härvid arbetar vid ett högre luftöverskott ($\lambda \geq 2$). För att undvika effekter av svavelförgiftning bör temperaturen i reaktorn ligga på lägst ca. 550°C, vilket innebär att ingångstemperaturen inte bör understiga ca 500°C. Hypotetiskt skulle det vara möjligt att tillföra tillskottsbränsle omedelbart före oxidationskatalysatorn, antingen kontinuerligt eller intermittert, för att höja katalysatorns temperatur samt säkerställa att bildningen av ytsulfater undertrycks alternativt att katalysatorn kan regenereras. Detta förfarande kan utnyttjas i motorer som

ger avgastemperaturer i området 400 - 500°C före turboladdaren.

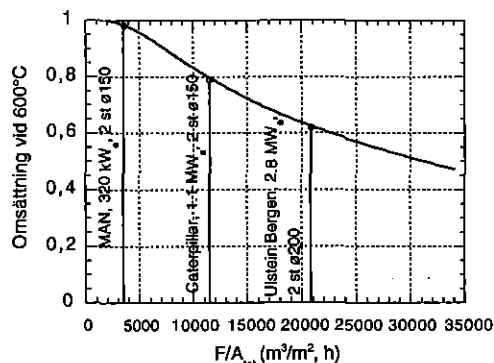
I följande kapitel har en beräkning av omsättning och tryckfall gjorts för alternativ b), d) och e) enligt ovan.

4.4 Exempel

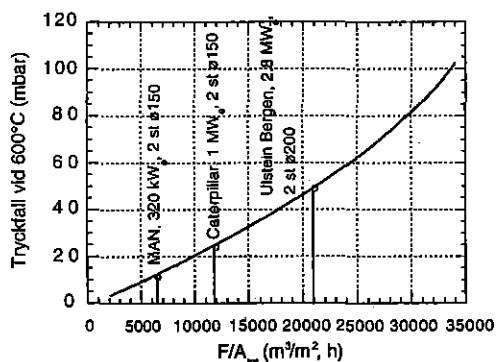
I samtliga fall som redovisas i figurerna 11 och 12 har antagits att en katalysator enligt basalternativet införs i de befintliga avgaskanalerna. Som framgår ur figur 11 erhålls en utomordentlig hög omsättning (>95%) samt ett lågt tryckfall (<10 mbar) för den minsta motorn (MAN, 320 kW_e). I mellanalternativet (Caterpillar, 1.1 MW_e) erhålls en acceptabel omsättning (ca 80%) vid ett acceptabelt tryckfall (ca 25 mbar). Den största motorn i jämförelsen ger en relativt låg omsättning (ca 60%) vid ett relativt högt tryckfall (50 mbar). Speciellt i det sista fallet hade det varit önskvärt att öka reaktorns diameter till ett värde över avgasrörets diameter. Används reaktorer med en diameter som ligger på dubbla avgasrörets diameter erhålls i samtliga fall en omsättning på över 95% samtidigt som tryckfallet kan begränsas till maximalt 10 mbar.

Vid diskussioner med motortillverkare har det framkommit att en omsättning på 90 - 95% är onödigt högt. Vissa motortillverkare nöjer sig med en omsättning kring 50%, varför motortillverkarnas

omsättningsönskemål sannolikt kan uppfyllas direkt på befintliga anläggningar. Önskas extremt höga omsättningsnivåer måste däremot avgasrörets diameter ökas med 50 - 100% på det område där katalysatorn installeras.



Figur 11 Omsättningen vid 600°C för de studerade motoralternativen.



Figur 12 Tryckfallet vid 600°C för de studerade motoralternativen.

5. Verifiering

Beräkningsexemplena i denna rapport grundas på existerande numerisk modell avseende förbränning av metan i luft vid atmosfärstryck samt på fysiska besiktningar av motorinstallationer. Vi har vid

datorberäkningarna inte fullständigt kunnat ta hänsyn till effekterna av vattenånga, svaveldioxid eller den ökade trycknivån. För att verifiera de resultat som erhållits med modellen samt för att erhålla ett bättre underlag inför fullskaleförsöken, krävs att etapp 2 av denna studie genomförs. I etapp 2 är syftet att experimentellt verifiera beräkningsresultaten samt att justera de dimensioneringsgrunder som presenterats i denna rapport. Innehållet i etapp 2 har presenterats i den ursprungliga projektbeskrivningen och innefattar följande delar:

- Kinetiska utvärderingar av nätkatalysator
- Testning av olika nätgeometrier
- Inverkan av olika miljöparametrar på katalysatorns aktivitet
- Effekterna av svavelförgiftning vid olika temperaturer
- Totaltryckets inverkan på förbränningen
- Genomförande av koncepttest med optimerad katalysator

Koncepttestet utförs i delström från en naturgasdriven motor, sannolikt i samarbete med Danskt Gastekniskt Center A/S.

6. Slutsatser

Den genomförda studien har klargjort en rad fördelar med att placera oxidationskatalysatorn före turboladdaren:

- Högre temperatur ger ökad aktivitet och minskad risk för svavelförgiftning
- Högre trycknivå ger lägre volymflöde
- Mindre känslighet för tryckfall

För att man skall kunna placera en katalysator före turboladdaren krävs att den har liten volym (maximalt ca 50 l) samt en utomordentligt hög mekanisk hållbarhet. Konventionella katalysatortyper (pellets och monoliter) kan inte uppfylla dessa krav, vilket försvårar/omöjliggör utnyttjandet av dessa geometriska bärare. Nätkatalysatorn kombinerar viktiga egenskaper som hög mass- och värmeöverföringskapacitet med lågt tryckfall och utomordentlig mekanisk stabilitet och kan därför utnyttjas i positioner före turboladdaren.

Dimensioneringsberäkningar har utförts för tre olika naturgaseldade motorer av olika fabrikat och effekt:

- MAN, 320 kW_e
- Caterpillar 1.1 MW_e
- Ulstein Bergen, 2.8 MW_e

Genom att utnyttja lamellveckade nätstrukturer kan höga reningsgrader (60 - 90%) uppnås genom insats av nät i befintligt avgasrör före turboladdaren och waste-gate utloppet. Högre reningsgrader kan uppnås genom att avgasrörets diameter ökas något eller om ett högre tryckfall kan accepteras.

Kostnadsmässigt gäller, enligt tidigare refererad studie, att en monolit i tail-end position för en motor med en eleffekt på

ca 1 MW kostar ca 300 000 SEK i dagens läge [4]. Det anses dock finnas potential att sänka denna kostnad till ungefär hälften på sikt.

Under förutsättning att resultaten från experimenten under etapp 2 av denna studie någorlunda väl överensstämmer med redovisade beräkningsdata kommer en nätkatalysator före turboladdare för en 1 MW_e-installation att kosta kring 75 000 SEK i dagens läge. Den initiala omsättningen är härvid beräknad till 90% och livslängden till 16 000 drifttimmar (70% restomsättning).

7. Litteratur

1. "Packaged Cogeneration Plants and Gas Turbines Plants", NGC, 1996.
2. Miljölexikon, Lars Åkerman, Raben&Sjögren, 1991, s 166.
3. Jan de Wit m. fl., "Emissions and Reduction of Organic Flue Gas Components from Lean-Burn Gas Engines, Danish Gas Technology Centre a/s, för publicering vid IGRC-konferens nov. 1998.
4. "Katalysatorteknologi till lean-burn gasmotorer", Haldor Topsøe a/s, NESAs, DGC och SGC, EFP:1323/03-005, ISBN: 87-7795-057-7.
5. Malene Nielsen och Jan de Wit, "Data vedr. udstødningsforhold for forskellige gasmotorer til kraftvarmeproduktion", DGC-notat, 1998.
6. O. Levenspiel, Chemical Reaction Engineering, John Wiley & Sons, New York, 1972.
7. F. A. Silversand, "Catalytic Combustion in Environmental Protection and Energy Production", doktorsavhandling, LTH, Lund, 1996.