



Alternative brændstoffer for skibe er i søgelyset, da det ikke er muligt at sejle på elbatterier.

Kemiske forbrændingsundersøgelser af alternative brændstoffer

Alternative brændstoffer skal være med til at sikre en bæredygtig udvikling inden for skibsindustrien med målet om en CO₂-reduceret transportsektor.

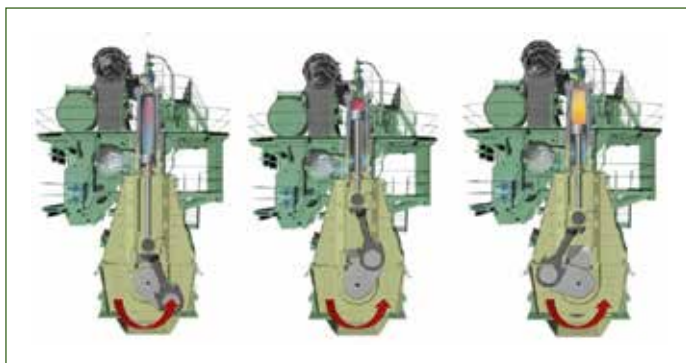
Af Lauge S. Thorsen,
ph.d.-stud., DTU Kemiteknik

Der kigges i øjeblikket på naturgas og ammoniak som alternative brændstoffer til skibe i fremtiden. På DTU er vi med til at udvikle de kemiske modeller, som bruges i industrien til denne udvikling. Industrien er især interesseret i stærkt reducerede modeller, og her gives et eksempel på udviklingen af en reduceret methan/heptan-model, som i dag bruges til at udvikle skibsmotorer i MAN Energy Solutions.

Skibsmotorer og brændstof

Den største del af verdens varetransport sker i dag med skibe med den konsekvens, at skibsindustrien globalt står for 2,5 procent af den årlige CO₂-udledning. Med FN's verdensmål om at sænke CO₂-udledningen med 70 procent i 2030 og 100 procent i 2050 skal der findes nogle alternativer for det fossile brændstof - og det skal gå stærkt!

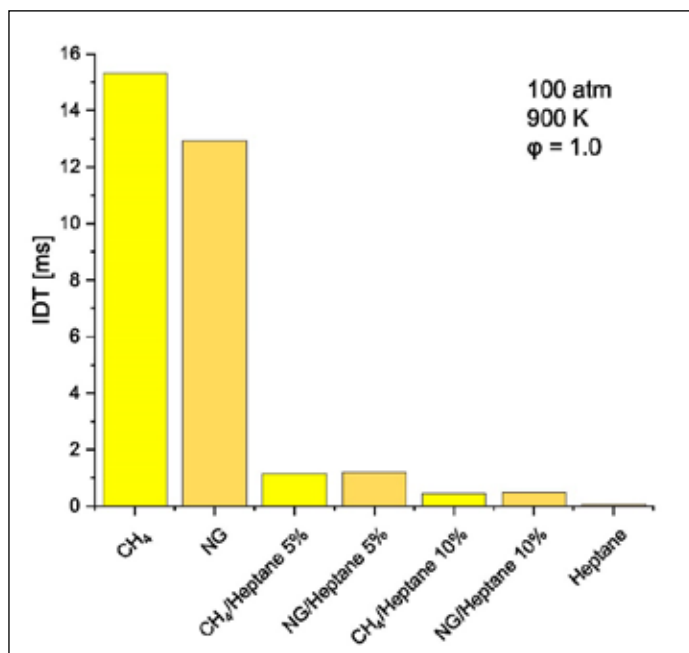
På DTU arbejder vi blandt andet sammen med MAN Energy Solutions, som leverer skibsmotorer til skibsfirmaer som for eksempel Mærsk. MAN Energy Solutions er i fuld gang med



Figur 1. De store skibe er ofte drevet af kæmpe 2-takts dieselmotorer, hvor brændstoffet selvantænder ved kompression til højt tryk og temperatur. Cylinderkammeret er så stort, at et menneske kan stå oprejst derinde.

at udvikle enorme 2-takt motorer, som skal være i stand til at køre på de alternative brændstoffer, som vil være tilgængelige i fremtiden. Her er ammoniak og naturgas særligt interessante på grund af den udvikling, der sker inden for Power-to-X for tiden, og den lavere CO_2 -udledning, som opnås ved naturgas. Det store problem er bare, at ammoniak og naturgas ikke vil selvantænde i de store skibsmotorer.

En 2-takt skibsmotor fungerer som illustreret på figur 1. Et stempel kører op og ned, hvilket får en aksel til at rotere. Når stemplet kører op, sker der en kompression af den indskudte gas, op til 100 bar og 630°C , som derved får brændstoffet til at selvantænde. Ved en forbrænding af brændstoffet sker en markant volumenudvikling, som skubber cylinderen nedad, hvorefter en ny cyklus starter. MAN Energy Solutions har store forsøgsmotorer, hvor de kan teste for eksempel indskudsmængden, positionen, brændstofsammensætningen osv. Disse forsøg er dog dyre, og derfor bruger MAN Energy Solutions meget tid på at simulere de forskellige muligheder ved brug af CFD-beregninger (computational fluid dynamics). For at sådan en simulering skal kunne give en retvisende forudsigelse på en motorforbrænding, skal den indeholde en kemisk model. Det er disse kemiske modeller, som vi udvikler på DTU. En kemisk

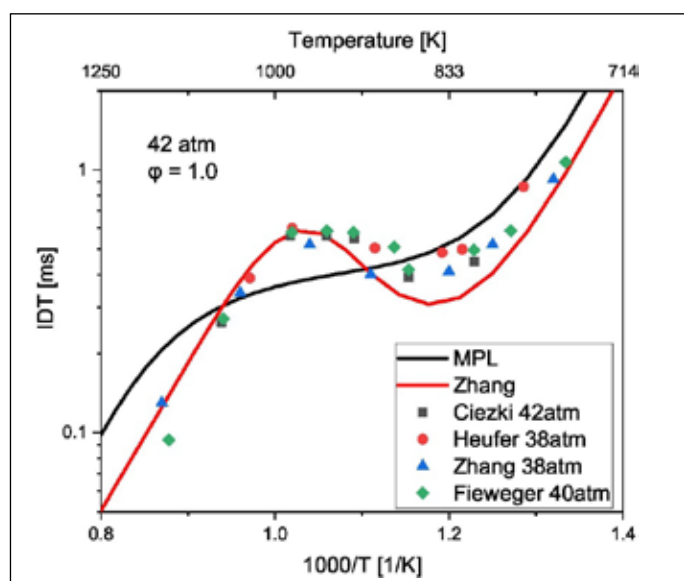


Figur 2. Beregnet IDT (ignition delay time - den tid en brændstofsammensætning skal bruge på at selvantænde) for rent metan og naturgas, samt blandinger med tilsat heptan.

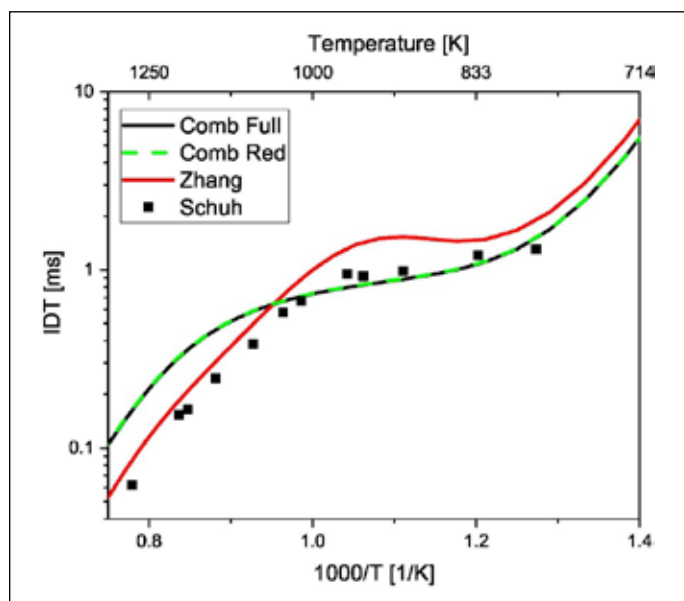
model består af elementarreaktioner, reaktionshastigheder og termodynamisk data af reaktionerne, som i sidste ende beskriver temperatur og volumenændringerne under forbrændingen. Detaljerede kemiske modeller indeholder alle de elementarreaktioner, som fundamentalt forløber under en forbrænding, hvilket medfører, at de detaljerede modeller ofte bliver enormt store. Det er CFD-simuleringerne ikke glade for. Derfor er der en betydelig interesse i, at de kemiske modeller bliver så små som mulige (kaldet reducerede modeller), men stadig indeholder den præcision, som de detaljerede modeller har.

Forskningen på DTU

Kemiske modeller er ikke unikke. De indeholder elementarreaktioner, som vi ikke kender de faktiske reaktionshastigheder på, da det i praksis er umuligt at lave forsøg på forbrændingsmellemprodukter. Derfor findes der et utal af kemiske modeller, som alle forsøger at give den bedste beskrivelse af kemien og



Figur 3. Reduceret (MPL) og detaljeret (Zhang) model forudsigelser af IDT ved 42 atm sammenlignet med eksperimentel data.



Figur 4. Reduceret CH_4 /heptan-model udviklet på DTU med henblik på IDT-forudsigelser. Her sammenlignet med eksperimentel data og detaljeret Zhang-model ved 60 bar.

dens kinetik. På DTU har vi udviklet en model, som beskriver forbrændingskemi for små kulbrinter op til propan. For at beskrive propankemi skal alle undermodellerne for H_2/O_2 , CO/CO_2 , metan, metanol, osv. nemlig også beskrives, og der bliver



Heavy fuel oil er en tyktflydende væske, som bruges som brændstof i skibsmotorer. Flere internationale reguleringer har været nødvendige gennem tiden for at gøre gasudledningen mindre miljøskadelig.

Det brændstof, som bruges i dagens skibsmotorer, er et fossilt brændsel, som kaldes heavy fuel oil. Heavy fuel oil er et affaldsprodukt af råolie, som udvindes, efter benzin og diesel er destilleret fra råolien. Faktisk er heavy fuel oil det sidste, som udvindes af råolien lige inden det absolutte restprodukt: asfalt. Heavy fuel oil er så tyktflydende, at det skal varmes op på skibet, før det kan tilføres skibsmotoren.

Dual fuel model	Species	Reactions
Full combined	73	711
Reduced combined	25	138
Zhang	1.268	5.336

Størrelsen af modellerne brugt i figur 4. Zhang er den detaljerede model, reduced combined er den reducerede CH_4 /heptan-model og full combined er den kombinerede model, hvor den fulde metan-model fra DTU er brugt.

derfor bygget ovenpå. Den kemiske model for propan indeholder derfor 142 specier med 1.308 reaktioner [1].

Da ammoniak og naturgas ikke er selvantændende ved skibsmotorbetingelser, kigges der på at tilføje heavy fuel oil for at starte forbrændingen. Heavy fuel oil har lignende forbrændingsegenskaber som heptan, så forskningsmæssigt kigger vi på heptan i stedet. Det simplificerer problemet, da heavy fuel oil indeholder mange forskellige komponenter. Det samme er gældende for naturgas og metan. På DTU undersøger vi derfor NH_3 /heptan og CH_4 /heptan blandinger og deres forbrændingskemi. På figur 2, side 17, vises en beregning for, hvordan forbrændingsforsinkelsestiden (IDT: ignition delay time - tid fra injektion til antændelse) sænkes for hhv. metan og naturgas, når der tilføres heptan.

Den bedste heptan-model, der pt. findes i litteraturen, er Zhang-modellen, som indeholder 1.268 specier og 5.336 reaktioner [2].

I litteraturen findes forskellige reducerede modeller. Ovenstående model (MPL) fra 1993 beskriver IDT for heptan med rimelig præcision ved brug af kun fire reaktioner og fire specier, i modsætning til den detaljerede heptan-model fra Zhang [3]. Disse modelforudsigelser i figur 3, side 17, er sammenlignet ved 42 atm og støkiometriske betingelser med forskellig eksperimentel data (symbolerne) [2,4-6].

Desuden var det muligt at reducere den kemiske DTU-model for metan. Ved sammenkobling af de to modeller (MPL og reduceret DTU) var det muligt at lave en model med kun 25 specier og 138 reaktioner (comb red) for blandinger med metan/n-heptane. Modellens performance er sammenlignet med eksperimentel data i figur 4, side 17, ved 60 bar, som ses at være bedre end den detaljerede model fra Zhang ved $630^\circ C$. Der sammenlignes desuden med en version, hvor den fulde DTU-model er brugt (comb full), og det ses, at der ingen forskel er i performance.

Det var altså muligt at bruge en meget reduceret model for tilnærmelsesvist at beskrive den effekt, der opnås ved at tilsætte heptan til en metanforbrænding. Dette er især brugbart i CFD-simuleringer, hvor det ikke er muligt at bruge den detaljerede model. Modellen er lavet i samarbejde med MAN Energy Solutions, og ifølge vores viden bruges den i dag til at optimere deres skibsmotorer. Samme metode var ikke mulig med ammoniak, og udvidet forskning om NH_3 /heptan-forbrænding er nødvendig.

E-mail:

Lauge S. Thorsen: lautho@kt.dtu.dk

Referencer

1. H. Hashemi, J.M. Christensen, L.B. Harding, S.J. Klippenstein, P. Glarborg, High-pressure oxidation of propane, Proc. Combust. Inst. 37 (2019) 461-468. doi:10.1016/j.proci.2018.07.009.
2. K. Zhang, C. Banyon, J. Bugler, H.J. Curran, A. Rodriguez, O. Herbinet, F. Battin-Leclerc, C. B'Chir, K.A. Heufer, An updated experimental and kinetic modeling study of n-heptane oxidation, Combust. Flame. 172 (2016) 116-135. doi:10.1016/j.combustflame.2016.06.028.
3. L. Thorsen, C. Nordhøj, H. Hashemi, K.M. Pang, P. Glarborg, Evaluation of a Semiglobal Approach for Modeling Methane/ n -Heptane Dual-Fuel Ignition, Energy & Fuels. 35 (2021) 14042-14050. doi:10.1021/acs.energyfuels.1c01775.
4. H.K. Ciezki, G. Adomeit, Shock-tube investigation of self-ignition of n-heptane-air mixtures under engine relevant conditions, Combust. Flame. 93 (1993) 421-433. doi:10.1016/0010-2180(93)90142-P.
5. K.A. Heufer, H. Olivier, Determination of ignition delay times of different hydrocarbons in a new high pressure shock tube, Shock Waves. 20 (2010) 307-316. doi:10.1007/s00193-010-0262-2.
6. K. Fieweger, R. Blumenthal, G. Adomeit, Self-ignition of S.I. engine model fuels: A shock tube investigation at high pressure, Combust. Flame. 109 (1997) 599-619. doi:10.1016/S0010-2180(97)00049-7.