

Renere skibsfart - højtryks-SCR til NO_x-fjernelse

Hvordan påvirker tryk den ellers kendte SCR-teknologi?

Selektiv katalytisk reduktion (SCR) af NO og NO₂ (NO_x) er en kendt røggasrensningsteknologi til fjernelse af NO_x fra for eksempel kraftværker, forbrændingsanlæg og i cementindustrien. Nye lovkrav for skibe, gældende fra 2016, har åbnet for et nyt marked, men hvordan påvirkes SCR-kemien af det høje tryk, som findes før turboladeren (op til 5 bar), og hvordan påvirkes SCR-katalysatoren af de høje svovlkoncentrationer i udstødningsgassen, også under øget tryk?

Af Steen Riis Christensen¹, Brian Brun Hansen¹, Kim Hougaard Pedersen² og Anker Degn Jensen¹

¹ Institut for Kemiteknik, DTU

² Umicore Danmark ApS

I dag transporteres mere end 80 procent af den internationale handel ved hjælp af skibsdrift. Størstedelen af skibsdriften (>90 procent), drives af dieselmotorer, som har fordel af god brændstoføkonomi og lav emission af CO₂ (g/km). Til gengæld udleder dieselmotorer betydelige mængder af partikler, SO_x (SO₂, SO₃ og H₂SO₄) og NO_x (NO og NO₂). Det er blevet anslået, at ca. 30 procent af den globale menneskeskabte NO_x stammer fra transportsektoren [1], hvoraf skibssektoren står for halvdelen [2].

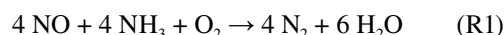
NO_x påvirker miljøet igennem eutrofiering, samt forsurelse af søer og have, men også mennesker påvirkes i form af lunge- og hjerteproblemer. Derfor har den internationale maritime organisation (IMO) løbende udarbejdet lovkrav, som skal begrænse udledningen af NO_x og SO_x fra skibe [3]. Da udledning af SO_x-emissioner stammer fra svovl i brændstoffet, kan lavere SO_x-udledning opnås ved brug af lav svovls olie (0,1 wt % svovl) i stedet for høj svovls olie (<3,5 wt % svovl).

Dannelse af NO_x sker grundet de høje temperaturer i forbrændingskammeret, og sker derfor uafhængigt af olietypen. NO_x-emissioner skal derfor enten fjernes ved brug af en primær metode som for eksempel at sænke forbrændingstemperaturen eller en sekundær metode, som fjerner NO_x i udstødningsgassen, efter den er produceret. En af de sekundære metoder er installering af en selektiv katalytisk reduktions (SCR) reaktor, som reducerer NO_x over en katalysator til harmløst nitrogen og vand, se R1.

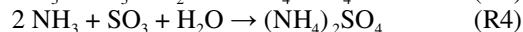
SCR til skibe har været i fokus på et netop afsluttet forskningsprojekt på Institut for Kemiteknik på DTU [4], som blev udført som en del af Blue INNOShip-projektet, se mere på <http://www.blaainno.dk/>.

Selektiv Katalytisk Reduktion af NO_x

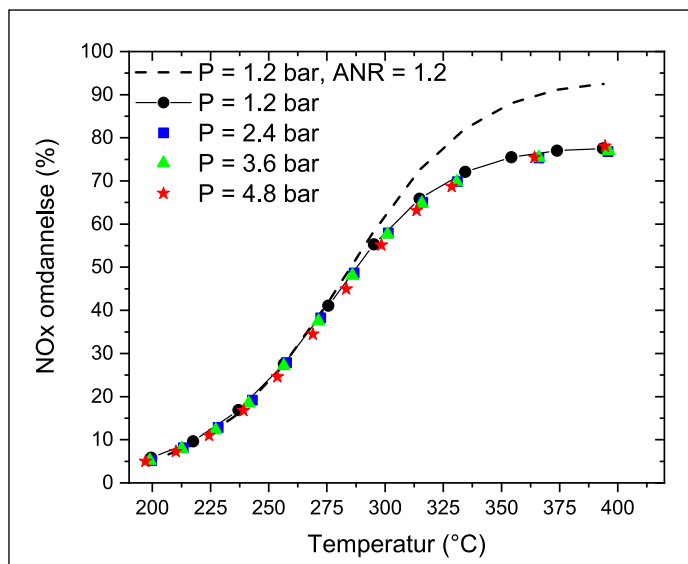
SCR af NO_x ved brug af ammoniak (NH₃) blev introduceret i 1970'erne og 1980'erne til at fjerne NO_x fra kraftværker. I dag bruges SCR også til fjernelse af NO_x på mobile enheder såsom biler, lastbiler og i stigende grad skibe. Katalysatoren består typisk af 1-5 wt % V₂O₅/10 wt % WO₃/TiO₂ og placeres varmt (200-500°C), hvorved NO_x, NH₃ og ilt reagerer ifølge Reaktion 1 og medfører typiske NO_x-omsætninger på 80->95 procent, afhængigt af NH₃ til NO_x-forholdet (ANR) [5].



På et skib afbrændes diesel indeholdende betydelige mængder af svovl (0,1-3,5 wt % S), som under forbrændingen omdannes til svovldioxid (24-600 ppm SO₂) og svovltrioxid (SO₃ < 10 procent af total SO₂). Ydermere vil ca. 1-3 procent af SO₂ blive oxideret til SO₃ over SCR-katalysatoren (R2). SO₃ skaber problemer, både grundet reaktion med vand, som giver svovlsyre, men også fordi SO₃ og H₂O kan reagere med den tilførte NH₃ og danne ammoniumsulfat (ABS, R3) og ammoniumsulfat (AS, R4) [6].



Sulfaterne skaber problemer ved at kondensere som faste aflejringer ved temperaturer under 300°C enten i katalysatorens poresystem eller på varmeveksleroverflader placeret senere i udstødningskanalen. Katalysatoren kan derved miste aktivitet, da overfladen og porerne bliver blokeret af ABS og NO_x ikke længere kan blive reduceret. Dette kan undgås ved røggastemperaturer højere end ca. 300°C, hvilket kun er til stede før turboladeren på de effektive 2-takts motorer. Hvis SCR-reaktoren placeres før turboladeren, vil temperaturen være mere optimal for SCR-reaktionerne og for undgåelse af ABS-deaktivering, men trykket



Figur 1. NO_x-omsætning som funktion af temperatur og tryk. Det totale flow er øget proportionalt med trykket for at holde opholdstiden konstant. Ved 1,2 bar blev forsøget udført med et totalflow på 300 NmL/min. indeholdende 10 procent O₂, 8 procent H₂O, 600 ppm NO_x og 480 ppm NH₃ i N₂. Tilsvarende forsøg blev udført med overskud af NH₃ (720 ppm), som fulgte den stiplede linje.

vil tilsvarende også være højere, op til 5 bar. Kinetikken for oxidation af SO₂ over den vanadium-baserede katalysator blev i et tidligere studie af samme forfattere [7] fundet til ikke at være afhængig af trykket, hvorved en første ordens reaktion mht. SO₂ også blev fundet ved et øget tryk på 4,5 bar. Litteratur omkring trykkets påvirkning på selve SCR-reaktionen (R1) er fortsat begrænset og er derfor også blevet undersøgt.

Tryksat SCR

SCR-forsøg ved forhøjet tryk blev udført på DTU Kemiteknik, hvor en katalysator blev neddelte til pulver (150-300 mikrometer) for at minimere eksterne og interne transportbegrænsninger. SCR-forsøg blev udført med et total flow på 300 NmL/min. ved 1,2 bar. Efterfølgende blev forsøg udført ved 2,4, 3,6, og 4,8 bar, hvor opholdstiden i katalysatoren blev fastholdt som i 1,2 bar forsøget, hvilket betød, at totalflowet var fordoblet (600 NmL/min.) ved det

NO_x-emissioner afhænger af motoromdrejninger og gives derfor i et interval. Global NO_x gælder for skibe bygget efter 1. juli 2011 og NO_x ECA gælder for skibe bygget efter 1. januar 2016. Skibe bygget imellem 1. januar 2000 og 1. juli 2011 skal overholde globale NO_x-emissioner på 9,8-17 g/kWh.

SO_x-emissioner lovgives på baggrund af svovlindhold i dieselolien og gives derfor i vægtprocent [3].



Blue INNOShip projekt 13

Partnere:

DTU Kemiteknik
Haldor Topsøe A/S (1. september 2015 til 30. november 2017)
Umicore Denmark ApS (fra 1. december 2017)
Alfa Laval Aalborg
Mærsk Maritime Technology

Projekt fokus:

Indvirkningen af øget tryk på både SCR-reaktionen og oxidation af SO₂ til SO₃. Derudover dannelse af ammoniumsulfater og disses deaktivering af V/W/Ti katalysatoren.

dobbelte tryk (2,4 bar) osv. NO_x-omsætningen som funktion af temperaturen er vist i figur 1 ved de fire forskellige tryk.

Figur 1 viser, at når opholdstiden holdes konstant, fås den samme NO_x-omsætning uafhængigt af trykket, hvilket betyder, at det øgede tryk på op til 5 bar før turboladeren ikke påvirker kinetikken for SCR-reaktionen. Ydermere ses det, hvordan reaktionen flader ud omkring 80 procent NO_x-omsætning, hvilket skyldes fuld omsætning af NH₃ (ANR = 0,8). På figur 1 vises også en stiplede linje, som tilhører et tilsvarende forsøg, som blev udført med overskud af NH₃ (720 ppm, ANR = 1,2), som også viste, at NO_x-omsætningen var uafhængig af tryk, dog med den forskel at reaktionen ikke er begrænset til maksimalt at opnå 80 procent NO_x-omsætning. Dette medfører, at SCR-reaktionen også ved et forøget tryk kan antages at følge en Eley-Rideal mekanisme, som vist i Ligning 1 [8],

$$R_{NO} = k_{NO} \cdot C_{NO} \cdot \frac{K_{NH_3} \cdot C_{NH_3}}{1 + K_{NH_3} \cdot C_{NH_3}} \quad (L1)$$

hvor k_{NO} (1/s) er NO hastighedskonstanten, C_{NO} (mol/m³) er koncentrationen af NO i gasfasen, K_{NH_3} (m³/mol) er adsorptionslignevægtskonstanten for NH₃ på katalysatoren og C_{NH_3} (mol/m³) er koncentrationen af NH₃ i gasfasen.

På et skib bruger man ikke katalysatorer som granulerede partikler, men i stedet for som monolitter, se figur 2a, side 22, som har et stort overfladeareal og et lavt tryktab. For hurtige reaktioner, såsom SCR-reaktionen, vil ekstern og intern masse-transport dog begynde at begrænse reaktionen ved temperaturer over 250°C [9]. Derfor blev samme katalysator som brugt



Pipetteservice

Akkrediteret kalibrering
Reparation • Vedligeholdelse

Gilson Center of Excellence • Certificerede teknikere • 20 års erfaring
• Alle førende fabrikater • Elektroniske certifikater • Serviceaftaler

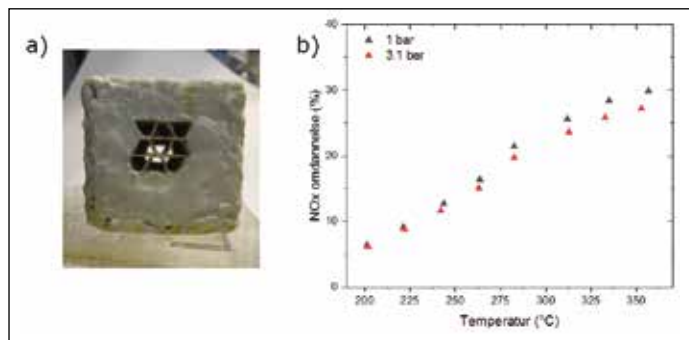


Biolab A/S,
Sindalsvej 29, DK-8240 Risskov,
Tlf: 8621 2866 Fax: 8621 2301
E-mail: pipetteservice@biolab.dk
www.biolab.dk



Cal. Reg. Nr. 482

ovenfor, testet i form af en monolit for at undersøge, hvordan massetransporten påvirkes af øget tryk. Forsøget blev udført ved igen at holde opholdstiden konstant ved at øge total flowet proportionalt med trykket. Figur 2b viser, at ved lav temperatur ($T < 250$) måles den samme NO_x -omsætning uafhængigt af trykket, men ved højere temperaturer observeres et tab i NO_x -omsætning ved øget tryk, hvilket skyldes, at reaktionen er mere begrænset af eksterne og interne diffusionsbegrænsninger. Den øgede diffusionsbegrænsning ved øget tryk skyldes, at den molekylære diffusionskoefficient falder proportionalt med trykket.



Figur 2. Den anvendte monolit-katalysator (a) og NO_x -omsætningen som funktion af temperaturen (b) ved brug af konstant opholdstid. Ved 1 bar blev et totalflow på $4,9 \text{ Nm}^3/\text{h}$ brugt indeholdende 8 procent O_2 , 5 procent H_2O , 720 ppm NO_x , 540 ppm NH_3 i N_2 .

Det skal bemærkes, at på et skib er opholdstiden ikke konstant, når trykket øges. Når lasten øges på motoren, øges volumenstrømmen af udstødningsgassen, og trykket stiger, men trykket stiger mere end volumenstrømmen. En SCR-reaktor på et skib vil derfor samlet set opnå en fordel ved at sidde før turboladeren, da opholdstiden i katalysatoren stiger ved øget tryk. Praktisk betyder dette, at volumen af katalysatoren kan være mindre ved øget tryk. Kröcher et al. [9] estimerede, at 30 procent katalysator kunne spares ved at øge trykket til 4 bar, hvilket ville have været 75 procent, hvis transportbegrænsninger ikke havde været til stede. Massetransportbegrænsninger er derfor en vigtig designparameter, når man designer SCR-katalysatorer til brug ved forhøjet tryk på skibe.

Konklusion

SCR af NO_x er en lovende teknologi til at fjerne NO_x fra skibes udstødningsgas, men for at undgå katalysatordeaktivering grundet kondensation af ammoniumsulfater skal SCR-reaktoren placeres ved temperaturer højere end ca. 300°C , hvilket findes før turboladeren på 2-taktsmotorer. Før turboladeren haves samtidigt et højere tryk på op til 5 bar, og trykpåvirkningen af SCR-reaktionen er derfor blevet undersøgt.

Ved brug af granuleret katalysator blev det fundet, at et øget tryk (op til 4,8 bar) ikke havde nogen påvirkning på NO_x -omsætningen, når opholdstiden blev holdt konstant. Dermed påvirkes SCR-kinetikken ikke af det forøgede tryk. Et lignende forsøg blev også udført ved brug af en monolit, hvor det blev fundet, at ved at øge trykket fra 1 bar til 3,1 bar, ligeledes ved konstant opholdstid, var NO_x -omsætningen lavere ved det øgede tryk, når temperaturen var over 250°C . Dette skyldes en forringet ekstern og intern massetransport. Det skal bemærkes, at på skibe vil opholdstiden samlet set stige med trykket, og den totale påvirkning af øget tryk er derfor positiv. Projektets resultater har således medvirket til at bane vejen for anvendelse af SCR ved højt tryk på skibe.

Forfatterne takker for støtte fra Innovationsfonden (155-2014-10) og den Danske Maritime Fond.

E-mail:

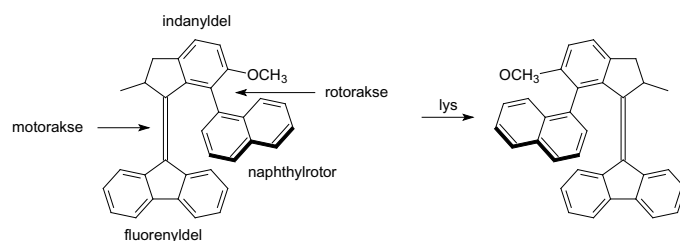
Anker Degn Jensen: aj@kt.dtu.dk

Referencer

1. J. Briggs, J. Mccarney, Field experience of Marine SCR, in: CIMAC Congr., 2013.
2. K. Lehtoranta, H. Vesala, P. Koponen, S. Korhonen, Selective Catalytic Reduction Operation with Heavy Fuel Oil: NO_x , NH_3 , and Particle Emissions, Environ. Sci. & Technol. 49 (2015) 4735-4741. doi:10.1021/es506185x.
3. Det Norske Veritas (DNV), Marpol 73/78 Annex VI, (2009). http://hulpin-nood.nl/wp-content/uploads/2015/03/BIJLAGE3_Marpol-annex-VI.pdf (accessed May 9, 2016).
4. S.R. Christensen, Selective Catalytic Reduction of NO_x on Ships, Ph.D. Thesis, DTU Chemical Engineering, 2018.
5. M. Koebel, M. Elsener, T. Marti, NO_x reduction in diesel exhaust gas with urea and selective catalytic reduction.pdf, Combust. Sci. Technol. 121 (1996) 85-102.
6. J.M. Burke, K.L. Johnson, Ammonium sulfate and bisulfate formation in air preheaters (Project Summary), 1982. <http://nepis.epa.gov/Exe/ZyPURL.cgi?Dockey=2000TU1N.txt>.
7. S.R. Christensen, B.B. Hansen, K. Johansen, K.H. Pedersen, J.R. Thøgersen, A.D. Jensen, SO_2 Oxidation Across Marine $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3\text{-TiO}_2$ SCR Catalysts: a Study at Elevated Pressure for Preturbine SCR Configuration, Emiss. Control Sci. Technol. (2018). doi:10.1007/s40825-018-0092-8.
8. P. Forzatti, L. Lietti, Recent Advances in DeNOxing Catalysis for Stationary Applications, Heterog. Chem. Rev. 3 (1996) 33-51.
9. O. Kröcher, M. Elsener, M.-R. Bothien, W. Dölling, Pre-Turbo SCR - Influence of Pressure on NO_x Reduction, MTZ Worldw. 75 (2014) 46-51. doi:10.1007/s38313-014-0140-x.

Nyt om ...

... Bunden rotation i en molekylær maskine



Månen drejer som bekendt rundt om jorden på en sådan måde, at det er den samme side af månen, der hele tiden vender mod jorden, såkaldt bunden rotation. Det er nu lykkedes at lave en molekylær maskine, hvor der er den samme kobling mellem to bevægelser. Indanyl-delen og fluorenyldelen *cis-trans*-isomeriserer i forhold til hinanden under indvirkning af lys. Under denne isomerisering vender naphthyl-delen hele tiden den samme side mod fluorenyldelen. Dette kan følges ved hjælp af NMR-spektroskopi og måling af cirkular dichroisme.



Carl Th.

Locked synchronous motion in a molecular motor, Science 2017, 356, issue 6341, side 964. DOI: 10.1126/science.aam8808.