

Udvikling af en ny lovende katalysatortype

Inden år 2006 skal motoranlæg med i alt ca. 500 MW_{el} installere en løsning, der renser for UHC, CO og NO_x. Resultater fra målinger på en lang række motorer viser, at mange motorer ikke kan overholde de kommende NO_x-, UHC- og CO-emissionskrav. På DGC er der opfundet en selvregulerende katalysator, RECCAT, der formodes at kunne løse det problem

Af Niels Bjarne K. Rasmussen, Dansk Gasteknisk Center as (DGC)

Nye naturgasfyrede gasmotorer på kraftvarmeanlæg skal overholde krav til emissionen af uforbrændt naturgas (UHC) samt krav til emissionen af formaldehyd. Krav, der p.t. er problemer med at overholde. Eksisterende gasmotorer skal senest i 2006 overholde UHC-kravet.

Som et led i nedbringelsen af emissioner fra forbrændingsmotorer og turbiner skærpes kravene ifølge Miljø- og Energi-ministeriets Bekendtgørelse 720 af 05/10/1998: »Bekendtgørelse om begrænsning af emission af nitrogenoxider, uforbrændte carbonhydrider og carbonmonoxid fra gasmotorer og gasturbiner« pr. 17. oktober 2006. Bekendtgørelsen omfatter bl.a. naturgasdrevne anlæg med en samlet indfyret effekt på 120 kW eller derover. Bekendtgørelsen gælder allerede nu for alle nye motorer.

Resultater fra målinger på en lang række motorer viser, at der er adskillige, der ikke umiddelbart kan overholde de kommende emissionskrav til NO_x-, UHC- og CO-emission.

Knap 50% af den installerede motoreffekt, der er omfattet af de nye krav, kan således ikke overholde grænserne for UHC-emissionen. Det samme gælder for NO_x-emissionen. For CO-emissionen er der problemer med over 60% af motoreffekten.

Allerede for omkring 10 år siden blev DGC opmærksom på problemstillingen vedr. UHC-emissionen, og der blev bl.a. i samarbejde med Haldor Topsøe A/S (HTAS) gennemført en række katalysatorprojekter. Alle projekter viste, at udstødnings-temperaturen for de fleste af motorerne er for lav, og katalysatorerne vil, fortrinsvis pga. svovlindholdet (om end lavt) i naturgas og smøreløser, ældes og degenereres.

Der eksisterer flere forskellige muligheder for at reducere uønskede emissioner fra gasmotorbaserede kraftvarmeværker. De strækker sig fra katalytisk reduktion af NO_x, som kan virke ved ret lave røggastemperaturer i udstødningen, til regenerative incinereringsanlæg, hvor røggastemperaturen hæves til et niveau, hvor de uønskede komponenter, UHC og CO, forbrændes.

Rekuperativ katalytisk udstødsreaktor, REKUP

Idéen med forsøgsprojektet REKUP var at finde en løsning, der ligger mellem en ren katalysator- og en incinereringsløsning. Med en varmeveksler hæves røggastemperaturen til et niveau, hvor eksisterende katalysatorer fungerer stabilt. Energi-indholdet i den uforbrændte gas anvendes til at opretholde temperaturforskellen i varmeveksleren. Der tilføres derfor ingen ekstern energi til reaktionen under drift. Med 3% UHC (af den indfyrede effekt) eller derover vil en hævnning af temperaturen før katalysatoren på 100°C kunne opnås med en veksleffektivitet på ca. 75%. Samtidig opnås der også reduktion af skadelige og generende emissioner i nærmiljøet (CO, aldehyder og lugt), da disse også omsættes i katalysatoren. Det er endvidere muligt at benytte overskydende energi fra

processen til at øge kraftvarmeværkets totalvirkningsgrad.

Projektet blev gennemført af DGC under Elkrafts PSO-program, 2001, med støtte fra Elkraft System og gasselskaberne. Samarbejdspartnerne i projektet var HTAS, der leverede katalysatorer og reaktor, samt Balcke-Dürr Energietechnik i Tyskland, der leverede varmeveksleren. En 30 kW_{el} gasmotor i DGC's laboratorium blev anvendt i forsøgene.

Forsøgsopstilling

Forsøgsopstillingen er skitseret i figur 1. Opstillingen består af to rør til køling af røggassen, en varmeveksler, samt en reaktor med en katalysator. Syv ventiler benyttes ved regulering af flow. Der er 8 målepunkter/røggasudtag, hvor der måles temperaturer og emissioner i røggassen. Følgende røggaskoncentrationer er målt: CO, CO₂, O₂, UHC og NO/NO_x.

GASANALYSEUDSTYR

Firmaet MKS-Spectra udvikler RGA udstyr (Residual gas analysis) som firmaet Aage Christensen A/S har enerepresentationen for i Danmark.

Mini-Lab anlægget tilbyder alsidighed inden for de nyeste quadropol-massespektrometre med en praktisk bench-top konfiguration med kontinuerlig on-line analyse.

- Af anvendelser kan nævnes:
- Sporurenheder i procesgasser
 - Damp fra opløsningsmidler
 - Uorganiske gasser (inkl. korrosive)
 - Freon
 - Frigivne og headspace gasser
 - Ådelgasser



Mini-Lab anlægget er det eneste anlæg på markedet hvor den gas der ønskes analyseret er under atmosfærisk tryk.



MicroVision Plus benytter sig af alle MKS-Spectra's proces sensorer samt gasovervågningssystemer. Ved at udnytte den nyeste udvikling inden for RF-elektronik og dataopsamling, leverer MicroVision Plus den ønskede ydelse til selv de mest krævende applikationer.

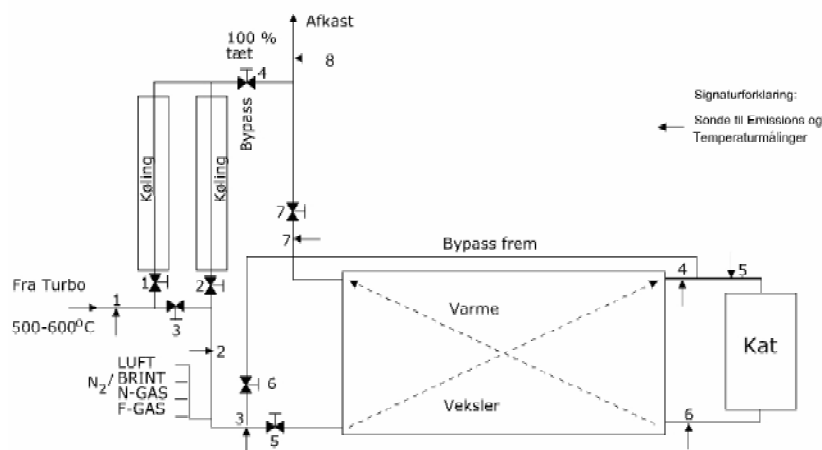
MKS-Spectra har et stort udvalg i gasanalyseudstyr samt forskellige opkoblinger.

Aage Christensen
INGENIØR- OG HANDELSVIRKSOMHED

SKEMOSEVEJ 10 · POSTBOKS 399 · DK-2500 VALBY · www.aagechristensen.dk
TEL.: +45 3644 2444 · FAX: +45 3644 2024 · E-MAIL: info@aagechristensen.dk



Røggassen fra gasmotoren er ca. 500-600°C. Kølingen af røggassen sker ved at regulere på ventil 1, 2 og 3. Det er muligt at opnå yderligere køling ved at tilsætte trykluft lige før varmeveksleren. Køling er nødvendig for at simulere en koldere røggas end den, forsøgsmotoren giver. Det er muligt at lede røggassen helt uden om opstillingen via ventil 4. Røggassen kan ledes uden om varmeveksleren via ventil 6 og gennem varmeveksleren via ventil 5.



Figur 1. Skitse af REKUP-opstilling.

Der blev afprøvet tre katalysatorer, CKM42, CKM62 og CKM92. Alle indeholder ædelmetaller, men den nøjagtige sammensætning er hemmelig. I det følgende er måleprogram og resultaterne fra afprøvningen af katalysatoren CKM92 beskrevet. Katalysator CKM92 blev afprøvet i efteråret 2002.

Katalysatorens effektivitet

Katalysatorens effektivitet er i figur 2 vist som funktion af middeltemperaturen af røggassen i katalysatoren. Effektiviteten vises som forholdet mellem UHC-koncentrationen ud af katalysatoren (punkt 6) ift. koncentrationen ind i katalysatoren (punkt 5).

Katalysatorens effektivitet stiger med stigende temperatur (UHC6/UHC5 falder). Hovedparten af målepunkterne ligger omkring 550°C. Den store variation i effektiviteten ved givne

temperaturer skyldes, at målepunkterne er for hele afprøvningsperioden. Katalysatoren havde en stor effektivitet i forsøgets start, men faldt med antallet af driftstimer. Efter en regenerering steg effektiviteten igen kortvarigt. Det er værd at bemærke, at effektiviteten er tæt på 100% (UHC6/UHC5 = 0), når temperaturen uafhængigt af antallet af driftstimer og regenerering ligger omkring de 620°C. Selvom der er en stor variation i effektiviteten ved en given temperatur, ser det derfor ud, som

om der er maksimumkurve for emission langs overkanten af målepunkterne. De to andre katalysatorformuleringer viser et lignende billede med en næsten 100% rensning ved temperaturen lidt over 600°C.

Ved en enkelt måling blev der taget prøver til måling af aldehyder. Resultaterne viste, at den aktuelle katalysator rensede 90% for aldehyder i en driftstilstand, hvor den samtidig rensede for 80% af UHC.

CO-målinger gennem alle forsøg viste, at CO-emissionen ved en høj katalysatortemperatur i alle tilfælde lå under grænseværdien for gasmotorer.

Afprøvning af REKUP-princippet

Ved afprøvning af REKUP-princippet blev udstødningsgassen afkølet ved køling og tilsætning af trykluft. Herved blev røggassen fortyndet, så UHC5 (og UHC4) faldt til ca. 3000 ppm. Røggastemperaturen før varmeveksleren

(målepunkt 3) faldt til ca. 360°C og blev opvarmet til ca. 540°C (målepunkt 4) gennem varmeveksleren. Varmeveksleren og REKUP virkede således efter hensigten. Ikke hele varmevekslerens kapacitet blev udnyttet ved forsøget. I andre forsøg blev udstødningstemperaturen hævet fra ca. 360°C før varmeveksleren til knapt 600°C før katalysatoren.

Konklusion for REKUP

REKUP-princippet virkede. Forsøgene viste, at det er muligt at benytte en varmeveksler, således at varmeudviklingen fra katalysatoren benyttes til at hæve røggastemperaturen før katalysatoren. Det blev yderlige konstateret, at når temperaturen hæves højt nok (til ca. 600-650°C), så er katalysatorens effektivitet høj, uafhængigt af antallet af driftstimer. Det gælder for alle de afprøvede katalysatorformuleringer. Det blev

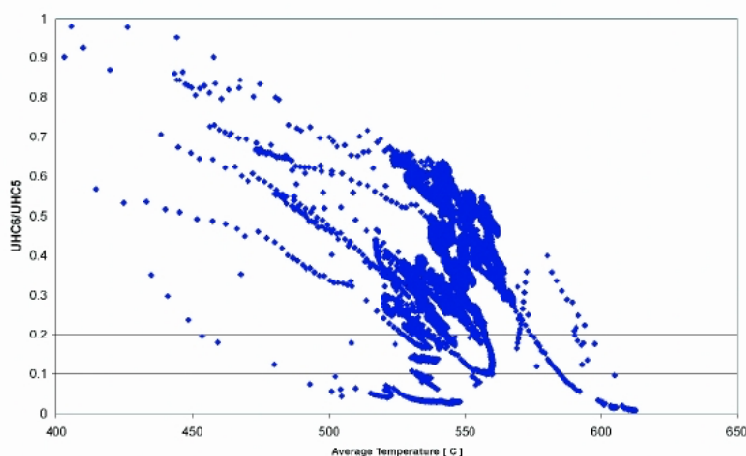
påvist, at katalysatoren i alle tilfælde rensar røggassen tilstrækkeligt for CO, når også UHC er fjernet. Enkelte målinger indikerer, at REKUP-konceptet endvidere vil kunne rense røggasserne fra gasmotorer for aldehyder til et niveau meget tæt på de gældende grænser.

Selvregulerende katalysator, RECCAT

Omkring starten af REKUP-forsøgene blev der hos DGC gjort en opfindelse, der kunne gøre den rekuperative løsning mere kompakt og selvregulerende mht. temperatur.

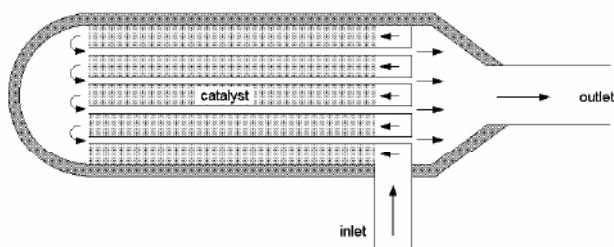
Opfindelsen består af en integreret varmeveksler/katalysator. Der er to eller flere passager i varmeveksleren. Opfindelsen virker sådan, at maksimumtemperaturen i katalysatoren altid (inden for funktionsområdet) er tilnærmelsesvis den samme uanset indgangstemperaturen og uanset variationen af UHC.

I almindelige katalysatorer f.eks. til biler vil maksimumtemperaturen afhænge af indgangstemperaturen. Tilnærmelsesvis vil 10 grader lavere indgangstemperatur også give 10 grader lavere maksimumtemperatur. Hvis katalysatoren er isoleret, vil udgangstemperaturen



Figur 2. Katalysator CKM92. Rensningseffektivitet som funktion af middeltemperaturen i katalysatoren. (100 % effektivitet ved UHC6/UHC5 = 0, ingen rensning ved UHC6/UHC5 = 1). Katalysatoren blev i størstedelen af tiden afprøvet ved en middeltemperatur på 525-575°C.

altid være større end indgangstemperaturen, idet der sker en opvarmning pga. reaktionen af UHC i katalysatoren (inden for funktionsområdet). På figur 3 ses det grundlæggende princip for RECCAT.



Figur 3. Det grundlæggende princip for RECCAT-konceptet.

Varmeveksleren er f.eks. en rørvarmeveksler. I første passage kommer udstødningen fra motoren ind i første del af varmeveksleren udvendig på rørene. Strømningen sker først på tværs mellem rørene, men derefter på langs af rørene. Imellem rørene er der katalysatormateriale, hvor gassen kan passere igennem. Afstanden mellem rørene afpasses, så der er god varmeovergang mellem gassen i katalysatoren og rørvæggene. Bæreren for katalysatormateriale vælges, så varmeovergangen til rørene bliver bedst mulig. Røggassen passerer gennem katalysatoren på langs af de modsatgående rør. Herefter vender røggassen og løber tilbage gennem rørene, som ikke er fyldt med katalysatormateriale.

Regulering

Virkningen vil være, at maksimumtemperaturen opnås i vendekammeret. Når der sker en reaktion i katalysatoren opvarmes gassen, og den afgiver varmen på passagen tilbage gennem røret. Den indkommende gas opvarmes derved, og temperaturen stiger yderligere i vendekammeret. Hvis indgangstemperaturen er høj vil reaktionen ske hurtigt i katalysatoren, der også er første del af varmeveksleren. Herefter vil temperaturen ikke stige yderligere, og den sidste del af reaktoren vil være inaktiv. Det samme gælder for varmevekslingen i denne del, da temperaturen er ens på begge sider af rørvæggen. Hvis indgangstemperaturen igen

bliver lav, vil reaktionen foregå i sidste del af reaktoren (eller i hele reaktoren). Herved vil hele varmeveksleren være aktiv, og temperaturen i vendekammeret vil være langt højere end indgangstemperaturen og udgangstemperaturen.

Hele systemet virker derfor sådan, at varmeveksleren bliver næsten inaktiv, når indgangstemperaturen er relativ høj, mens varmeveksleren har fuld virkning, når indgangstemperaturen er relativ lav. Herved er temperaturen i vendekammeret næsten konstant uanset indgangstemperaturen. Variationer i UHC-mængde vil på lignende måde skubbe reaktionsområdet frem og tilbage i reaktoren.

Katalysatoren kan derfor dimensioneres til den konstante maksimumtemperatur i stedet for en varierende maksimumtemperatur. Det sikrer en maksimal virkning af katalysatoren uanset indgangstemperaturen og uanset UHC-mængden, dog inden for katalysatorens funktionsområde.

Det drejer sig om mennesker

LAB LINE® - rene gasser og udstyr til analyseopgaver

Sikkerhed for optimale resultater
LAB LINE® er et sammenhængende totalkoncept, der omfatter rene gasser, gasblandinger (kalibreringsgasser) og udstyr. En ubrudt kvalitetslinie fra vores produktion til dit laboratorium. Vi prioriterer høj kvalitet, sikker sporbarhed og en klar dokumentation.

LAB LINE® omfatter også design og implementering af udstyr, - hele processen fra definering af systemkrav og specifikationer til projektering, installering, indkøring og døgnservice. Vi tilbyder selvfølgelig uddannelse af jeres personale, så I sikres det fulde udbytte af konceptet. Individuel rådgivning kombineret med vores erfaring giver en optimal løsning.

LAB LINE® - centralanlæg omfatter blandt andet:

- Reduktionsventiler
- Udtagsposter
- Rørinstallationer
- Centraler

Tag os med på råd.
Ring til en af vores erfarne specialister og få en snak om LAB LINE® til krævende analyseopgaver.




STRANDMØLLEN INDUSTRI GAS A/S

T 45 80 30 05 • F 45 80 30 17 • www.strandmollen.dk • info@strandmollen.dk

Dvs. det nye i opfindelsen er ikke selve katalysatorformuleringen, men den mekaniske opbygning, idet man bortset fra optimeringer af sammensætningen kan anvende kendte og gængse katalysatortyper og -materialer.

Data fra litteraturen tyder på, at ædelmetaller kan undgås i katalysatoren til RECCAT. Måske kan metaloxider gøre arbejdet. Hvis det er tilfældet, vil det gøre konceptet endnu mere attraktivt pga. lavere pris for både etablering, service og vedligehold.

Effektiviteten af selve varmeveksleren skal dimensioneres til det aktuelle anvendelsesområde. Det paradoksale i systemet er, at jo mere UHC, der er i udstødningen, jo højere bliver temperaturforøgelsen i katalysatoren, og jo mindre behøver varmeveksleren at være. Systemet har altså fordel af en høj UHC-emission fra motoren.

RECCAT ApS

Rettighederne til opfindelsen er søgt sikret gennem tre nationale og internationale patentansøgninger. I de indsendte patentansøgninger kan man se yderligere detaljer og tekniske finesser. Selskabet RECCAT ApS har overtaget rettighederne til konceptet. RECCAT ApS er blevet etableret med investering fra Teknologisk Innovation as. Afprøvningen af konceptet er desuden støttet af gasselskaberne.

RECCAT-konceptet afprøves i øjeblikket i samme opstilling, dvs. på samme motor, som blev benyttet til REKUP-konceptet. Det forventes, at forsøgsresultater vil være tilgængelige i begyndelsen af 2004. Afprøvning af forskellige katalysatormaterialer og bærere vil blive foretaget i samarbejde med andre virksomheder.

Potentiale

Det forventes, at konceptet vil kunne opstilles for en pris, der er ca. 1/3 af eksisterende løsninger med incinereringsanlæg. På det danske marked forventes det, at motoranlæg med i alt ca. 500 MW_{el} inden år 2006 skal installere en løsning, der renses for UHC, CO, NO_x. Det giver et dansk potentiale for RECCAT på ca. 250 mio. kr. Dertil kommer service og vedligehold. Det europæiske marked er mere usikkert, da der endnu ingen regler er vedrørende methanemissioner fra motorer.

Konceptet bliver først og fremmest udviklet som en løsning til gasmotorer. Efterfølgende kan det vise sig, at det også kan anvendes til andre formål, f.eks. til biler (benzin og diesel/partikler), men det er endnu for tidligt at vurdere. Det samlede potentiale for katalysatorer til køretøjer (både diesel og benzin) er i størrelsesordenen 150 mia. kr./år på verdensplan. Selv en minimal andel af dette marked udgør derfor et meget stort potentiale.

E-mail-adresse:

Niels B. Rasmussen: nbr@dgc.dk

Nils Strandberg Pedersen formand på DFU

Den nye bestyrelse på Danmarks Farmaceutiske Universitet (DFU) konstituerede sig på sit første møde den 26. november 2003, med adm. direktør Nils Strandberg Pedersen, Statens Serum Institut, som formand, og Vice President Aase Helles, Nycomed Danmark, som næstformand.

Bestyrelsen består af 11 medlemmer - seks eksterne og fem valgt af og bl.a. ansatte og studerende.

Ny sektorforskningsinstitution på fødevareområdet

Som et af de markante resultater af den igangværende reorganisering af sektorforskningen medfører det nye år dannelsen af en ny stærk forskningsinstitution på fødevareområdet. Institutionen, der dannes ved en sammensmeltning af Danmarks Veterinærinstitut og Fødevaredirektoratets Institut for Fødevaresikkerhed og Ernæring, placeres under Fødevareministeriet og får navnet Danmarks Fødevare- og Veterinærforskning, forkortet DFVF. Den officielle sammenlægning sker den 1. januar 2004.

Danmarks Fødevare- og Veterinærforskning skal især drive forskning inden for fødevaresikkerhed, husdyrsygdomme og human ernæring og på den baggrund yde forskningsbaseret rådgivning til Fødevaredirektoratet og til andre offentlige og private virksomheder.

Med dannelsen af den nye forskningsinstitution sker der i overensstemmelse med internationale krav en klar adskillelse mellem risikovurdering og risikohåndtering af fødevaresikkerhedsmæssige spørgsmål. Idet den nye institution for fremtiden primært tager sig af forskning og risikovurdering, mens Fødevaredirektoratet tager sig af risikohåndteringen, herunder regelfastsættelse og kontrol.

Det forventes, at Danmarks Fødevare- og Veterinærforskning kommer til at spille en meget vigtig rolle for fødevaresikkerhed og ernæring samt for beredskabet mod smitsomme husdyrsygdomme, idet Fødevareministeriet lægger stor vægt på, at informationen til forbrugerne er velunderbygget, og at de politiske beslutninger træffes på et solidt vidensgrundlag.

Danmarks Veterinærinstituts nuværende direktør, Knud Børge Petersen, er udnævnt til direktør for den nye forskningsinstitution, mens chefen for Institut for Fødevaresikkerhed og Ernæring, Hans Peter Jensen, overtager stillingen som forskningsdirektør. Danmarks Fødevare- og Veterinærforskning får ca. 750 medarbejdere med et budget på cirka 420 mio. kr. I tråd med regeringens politik for sektorforskningen skal den nye institution have en uafhængig bestyrelse med i alt 13 medlemmer.

Nyt om...

...OZON

Walter G. Jarry i Linz og kolleger studerer anvendelsen af ozon (trioxygen) sammen med metalforbindelser ved industrielle oxidationer.

Et typisk eksempel fra deres teknikudviklinger er anvendelsen af ozon sammen med manganacetat. Ved nænsom dosering fremstilles benzaldehyd af toluen. Ved overoxidation fremstilles benzoesyre af benzaldehydet.

Det anvendte ozon omdannes til ilt (dioxygen) som opsamles, genomdannes til ozon og genbruges.

Bos

2003: Expanding ozone's applications. Chemical & Engineering News. 14. april: 48