

AEROSOLKATALYSATORER FÖR INDUSTRIELL GASRENING

RAPPORT 2016:315



BRÄNSLEBASERAD EL-
OCH VÄRMEPRODUKTION



Aerosolkatalysatorer för industriell gasrening

**JAN BRANDIN
MICHAEL STRAND
ALI SHARAFAT**

ISBN 978-91-7673-315-8 | © ENERGIFORSK

Energiforsk AB | Telefon: 08-677 25 30 | E-post: kontakt@energiforsk.se | www.energiforsk.se

Förord

Denna rapport är slutrapportering av projekt A12-207 Aerosolkatalysatorer för kväveoxidreduktion (Energimyndighetens projektnummer P 36366-1) som faller under teknikområde Anläggnings- och förbränningsteknik.

Projektets huvudsyfte är undersöka förutsättningarna för att nå en högre grad av reduktion av NO_x-emissioner i mindre förbränningsanläggningar genom att injicera en katalysator som aerosol i rökgasen.

Projektet har utförts vid Linnéuniversitetet med Jan Brandin som huvudprojektledare.

Värmeforsk har bedrivit värmeteknisk forskning inom det så kallade Basprogrammet sedan starten 1968. All forskningsverksamhet som bedrevs inom Värmeforsk ingår sedan den 1 januari 2015 i Energiforsk. Därför ges denna rapport ut som en Energiforskrapport.

Programmets övergripande mål är att bidra till långsiktig utveckling av effektiva miljövänliga energisystemlösningar. Syftet är att medverka till framtagning av flexibla bränslebaserade anläggningar som kan anpassas till framtida behov och krav. Programmet är indelat i fyra teknikområden: anläggnings- och förbränningsteknik, processtyrning, material- och kemiteknik samt systemteknik.

Helena Sellerholm
Områdesansvarig
Bränslebaserad el- och värmeproduktion, Energiforsk AB

Abstract

Aerosol catalysts – small particles (with aerodynamic diameter up to 100 μm) of catalytically active material suspended in gas – were examined for the intended use of NO_x reduction with ammonia (SCR) in smaller industrial plants and boilers as an alternative to SNCR. The aerosol particles are intended to be injected into the flue gas at high temperature, together with ammonia/urea, and then separated on a particulate filter (bag-type filter) at low temperature. The NO_x reduction can occur during the pneumatic transport in the boiler or/and on the catalytically active filter cake. The catalysts must have sufficiently high activity in order to keep down their consumption, they must be cheap enough to be used as a consumable item, and must be harmless to humans and the environment. Two materials were developed during the work as possible candidates: natural zeolites and a FeSO₄/activated carbon-based catalyst. Cost estimates, for a hypothetical 1 MW_{th} plant, shows that a NO_x reduction close to 50% economically justify the introduction of SNCR for small plants (<25 GWh, NO_x reductions levels between 30-50% and 2 in stoichiometric ratio), both for the use of urea and liquid anhydrous ammonia with the percent NO_x fee of 50 SEK/kg. The result is modest, at best 15-20% cost reduction compared to no action. Raised tariffs to 60 SEK/kg NO_x will improved the situation, but the results are still modest. When the aerosol catalysts was used in the cost estimate, and an assumed NO_x reduction degree of 85% was supposed to be reached, good results were obtained at low catalyst costs (0.5-2 SEK/kg). However the plant can handle at most a cost of 4 SEK/kg. Estimated cost for the aerosol catalyst is in the range of 10 SEK/kg. In order to be economically attractive, the catalyst should be recycled, thereby lowering the cost of catalyst consumption.

Abstrakt

I detta arbete har aerosolkatalysatorer, det vill säga små partiklar (med aerodynamisk diameter upp till 100 μm) av katalytiskt aktiva material, suspenderade i gas, undersökts med tänkt användning för NO_x-reduktion med ammoniak (SCR) i mindre industriella anläggningar och pannor som ett alternativ till SNCR. Aerosolpartiklarna är avsedda att injiceras i rökgasen vid hög temperatur, tillsammans med ammoniak/urea, och avskiljs på ett partikelfilter, av slangfiltertyp, vid låg temperatur. Reduktion av NO_x kan då ske dels vid den pneumatiska transporten av katalysatorn genom pannan och dels i den katalytiskt aktiva filterkaka som byggs upp på slangfiltret. Katalysatorerna måste ha tillräckligt hög aktivitet, vid den pneumatiska transporten, för att begränsa förbrukningen, vara tillräckligt billiga för att kunna användas som förbrukningsvara och vara ofarliga för människor och miljö. Två material togs fram under arbetet som tänkbara kandidater; naturliga zeoliter och en FeSO₄/träskolkatalysator. Kostnadsuppskattningar för en tänkt 1 MW_{th}-anläggning, visar att det behövs närmre 50 % reduktionsgrad för att ekonomiskt motivera införande av SNCR för små anläggningar (<25 GWh, NO_x-reduktion mellan 30-50 % och 2 i stökiometri), detta både för användning av urea och flytande vattenfri ammoniak med dagens NO_x-avgift. Resultatet är måttligt, som bäst nås 15-20 % kostnadsreduktion jämfört med utan åtgärd. Höjs avgiften till 60 SEK/kg NO_x, förbättras situationen, men resultaten är fortfarande måttliga (20-25 % kostnadsreduktion). Vid användande av aerosolkatalysatorer, och en reduktionsgrad av 85 %, fås bra utfall vid låga katalysatorkostnader (0.5-2 SEK/kg), men anläggningen klarar på sin höjd en kostnad på 4 SEK/kg. Uppskattade priser för aerosolkatalysatorn är i storleksordningen 10 SEK/kg. För att processen ska bli ekonomiskt intressant, måste katalysatorn kunna recirkuleras för att ge en sänkt kostnad för katalysatorförbrukning.

Sammanfattning

Nyckelord: Aerosolkatalysatorer, SCR, kväveoxider, NOx, ammoniak, urea

Mindre industriella förbränningsanläggningar eller pannor är i dag hänvisade till primära åtgärder såsom trimning eller SNCR (selektiv icke katalytisk reduktion), som är en sekundär åtgärd, för att reducera NO_x-emissionerna vid förbränning. SNCR är en enkel teknik att använda, men resultaten varierar från anläggning till anläggning och ger som bäst 30-50 % reduktion. SCR (Selektiv Katalytisk Reduktion) använder sig av en katalytisk bädd för NO_x-reduktionen och kan reducera upp till 90 % av NO_x-emissionen. I dessa mindre anläggningar är det sällan möjligt att lägga till en katalysator i efterhand. Katalysator utgör dessutom en betydande investeringskostnad och kan deaktiveras snabbt, speciellt vid biobränsleeldning.

Forskningsuppgiften är att undersöka möjligheten till att åstadkomma hög NO_x-reduktion (>70 %) med SCR, utan katalytisk bädd, genom att injicera katalysatorn som fina aerosolpartiklar, i rökgasen. Aerosolerna injiceras i en het zon, följer med rökgasen, genom pneumatisk transport, och avskiljs i ett partikelfilter, såsom ett slangfilter. NO_x-reduktionen kan då ske vid den pneumatiska transporten av katalysatorn genom pannan och/eller i den katalytiskt aktiva filterkakan. Om det inte finns något sätt att recirkulera katalysatorn, kommer denna att vara en förbrukningsvara. Katalystorn måste vara tillräckligt aktiv för att begränsa förbrukningen, vara tillräckligt billig för att låta katalysatorn användas som förbrukningsvara och samtidigt vara ofarlig för människor och miljö.

Målet med arbetet är att, för mindre anläggningar, ta fram en ny process för NO_x-reduktion som ett alternativ till SNCR. Målsättningen är att NO_x-reduktionen ska vara >70 % och kostnaderna ska vara jämförbara med SNCR. Målgruppen för arbetet är energibolagen, anläggningsägarna, forskare och tekniker inom branschen, men bör också intressera myndigheter, miljöorganisationer och allmänheten.

Försöken genomfördes i en mikroreaktor på laboratoriet då förutsättningarna för tekniken behövde undersökas och lämpliga katalysatorkandidater sällas fram. I den första försöksomgången, där katalysatorn pneumatiskt transporterades genom reaktorn, registrerades enbart aktivitet för zeolit-katalysatorerna. Zeolit-katalysatorerna, som är kommersiellt använda SCR-katalysatorer, hade överlägsen aktivitet jämfört med de tidigare katalysatorformuleringarna i projektet. Först i slutet av projektet kom det fram katalysatorformuleringar som kunde mäta sig med zeoliterna i fråga om aktivitet, men då hade försöken övergått till utvärdering av filterkakor. Från de kinetiska parametrarna, som bestämdes främst från filterförsöken, beräknades utfallen vid pneumatisk transport av katalysatorn för en tänkt 1 MW_{th} anläggning med ett rökgasflöde på 1 Nm³/s.

Två olika katalysatorer bedömdes i arbetet som intressanta, naturliga zeoliter av mordenittyp och en FeSO₄/aktivt kolkatalysator. De naturliga zeoliterna behöver undersökas angående vilka, och hur kostsamma, förbehandlingar som behövs för att de ska bli användbara. FeSO₄/kolkatalysatorn kommer sannolikt att behöva

ytterligare utvecklingsarbete. Undersökningen visade att aerosolkatalysatorer fungerar för NO_x-reduktion med ammoniak, under förutsättning att tillräckligt hög masskoncentration av suspenderade aerosolpartiklar uppnås. Förbrukningen av katalysatorer beräknades till ungefär 10 kg/h för 70-85 % NO_x-reduktion, beroende på temperatur, och vid ett rökgasflöde på 1 Nm³/s (1 MW_{th}). Kostnadsberäkningar visade att det ekonomiska utfallet av införandet av SNCR på små anläggningar inte var särskilt gynnsamt. Höjning av NO_x-avgiften till 60 SEK/kg, förbättrar resultatet men utfallet blir ändå måttligt. Vid en NO_x-avgift på 60 SEK/kg, blir användandet av aerosolkatalysatorer gynnsamt med låga katalysatorpriser (0.5-2 SEK/kg), men det högsta acceptabla priset blir 4 SEK/kg. Uppskattat pris för katalysatorn är i storleksordningen 10 SEK/kg. För att förbättra resultatet, måste katalysatorn kunna recirkuleras.

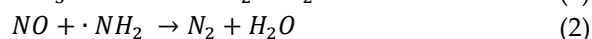
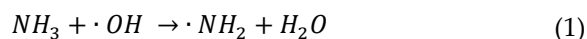
Executive Summary

Keywords: aerosol catalysts, SCR, nitrogen oxides, NO_x, ammonia, urea

INTRODUCTION

A number of different technologies exist for reducing nitrogen oxide (NO_x) emissions from stationary combustion plants, like SNCR (Selective Non-Catalytic Reduction), and SCR (Selective Catalytic Reduction), and reburning.

SNCR is a technology where ammonia or urea is injected into the flue gas at a high temperature of 800-1100 °C. When urea is used, it decomposes in the hot flue gas into ammonia and carbon dioxide. Due to the high temperature, amine radicals are formed in the flue gas by reaction with hydroxyl radicals (Reaction 1). Those amine radicals react with nitrogen monoxide in the gas, producing nitrogen and water.



Unfortunately, an array of parallel and consecutive reactions also occurs at the same time. Some of those reactions consume ammonia and nitrogen monoxide, others produce nitrogen monoxide or other by-products, like HCN or N₂O.

Though the result varies between boilers or plants, at its best, a reduction between 30-50 % can be achieved at a stoichiometric ratio of 1-2 (NH₃/NO). When increasing the addition of ammonia, the degree of reduction of NO first increases, but then stalls and eventually decreases. A high ammonia addition also leads to formation of nitrous oxide (N₂O) and emissions of unconverted ammonia, in other words, ammonia slip. The advantage of SNCR is that it is a simple technique to apply with low investment costs; its disadvantages are that the degree of reduction is limited, and that high ammonia additions can create N₂O formation and ammonia slip.

The SCR-technique also uses either ammonia or urea as a reducing agent that is injected into the flue gas. The temperature is lower than in the case of SNCR, and a catalyst is used. The catalyst is usually based on vanadium pentoxide (V₂O₅) supported on TiO₂ (anatase), possibly promoted by molybdenum (Mo) or tungsten (W). This catalyst could normally be used in a temperature window of 300-425 °C; at higher temperature the selectivity for the SCR reaction is lost and the ammonia starts to oxidize to NO. At high temperature, the active material also starts to sinter and the catalyst is destroyed. Zeolites (mordenite, beta) are also useful catalysts and can endure higher temperatures without being destroyed, potentially as high as 700-800 °C; however, the selectivity for the SCR reaction is lost in the temperature range of 530-550 °C (4).

SCR is a very efficient technique, which reduces approximately 90 % of the NO_x emissions at the boilers and plants where it is installed. However, the catalyst bed is bulky and expensive, and if the plant/boiler was not originally designed to hold a catalytic bed, it might be impossible to retrofit. The lifetime of the catalyst depends strongly on the fuel that is combusted. Gas and oil give a long lifetime,

coal 3-5 years, and biomass combustion can give a rate of deactivation as high as 2-4 times that of coal (5;6). The advantages with SCR are the high degree of NO_x reduction and the selectivity in the reaction (NO:NH₃ 1:1). The downsides are the investment costs and the sensitivity for deactivation, especially during biomass combustion.

AEROSOL CATALYSTS AND THEIR USE

In chemical reactions between gas and solid phase material, for instance heterogeneously catalysed reactions, the rate of reaction is proportional to the exposed surface of the solid material. However, in an industrial process it is usually necessary to use large particles or pellets, or monolith channels, in order to limit the pressure drop in the process. This is the reason why heterogeneous catalysts usually are porous, in other words, the catalyst is built by small particles that are pressed, glued or sintered together. The void space between the small particles forms the porosity of the catalyst. To reach the catalyst inside the material, the gas phase reactants have to diffuse in the pore system. This slows down the apparent rate of reaction. If the catalyst is broken down into its primary particles, the exposed surface increases, and if the gas can access this surface without diffusion limitations, the reaction rate will also increase.

Aerosol particles are solid particles or drops of liquid suspended in a gas, ranging in size from a few nm to about 100 µm. Due to their trifling size, the particles will follow the gas movements while, for instance, streaming. They might, however, create sediment if the flow rate becomes low or the streaming ceases. They can also be removed by particulate filters.

Aerosols with catalytic active material have been sparingly described in the scientific literature (9,10,11). The concept of aerosol catalysts also appears in atmospheric chemistry, where anthropogenic or natural processes produce fine particles in the atmosphere that cause catalytic reactions as, for instance, in photocatalytic reactions (12). Generally, the published literature around these topics is of a fundamental character, and no practical or industrial application seems yet to exist.

AEROSOL CATALYSTS FOR NO_x REDUCTION IN SMALL INDUSTRIAL BOILERS.

As an example of practical application, NO_x reduction by SCR with aerosol catalysts in biomass-fired boilers has been chosen for this work. The technique is mainly considered for small boilers where it is not possible to install a catalytic bed as an alternative to SNCR. The aerosols are injected into the flue gas together with ammonia/urea at a suitable temperature, that is, at a temperature where the catalyst is not destroyed and which is sufficiently high for the catalytic reaction to take place. The catalyst travels downstream with the flue gas and is separated in, for instance, a bag filter together with the fly ash. A catalytically active filter cake is built up on the filter. When the filter is regenerated (back blown), the filter cake will be removed, and a new filter cake will start to build up again. The advantage with this method is that the catalyst will continually be renewed and will not be so sensitive to deactivation. The disadvantage is that if the catalyst cannot be

recovered from the fly ash, it will be consumed. Additionally, the catalyst could also contaminate the fly ash, and it is not desirable to add toxic and environmentally hazardous components to the ash. The catalytic material must have sufficiently high activity to limit its consumption, be cheap enough to treat the catalyst as a consumable, and have low environmental impact in spite of large-scale usage. This rule out the catalyst materials usually used today, such as vanadium, molybdenum and tungsten. All of those materials are toxic, and they would cause large damage if they were emitted into the environment.

IMPLEMENTATION OF THE PROJECT

The project has been executed in the laboratory with a micro reactor. This technique, the usage of aerosol catalysts, is new and there is no earlier work to build on. From the results from micro reactor, the outcome for a 1 MW boiler with an assumed flue gas flow of 1 m³/h has been calculated.

PROJECT GOALS AND TARGET GROUPS

The overall goal for this work is to develop an alternative to the SNCR technique for NO_x reduction in smaller biofuel-fired boilers. The degree of reduction should be from 70 % upward. The target is that the operating costs should be comparable with SNCR.

The target groups are the energy producers, plant owners, and industry scientists and technicians; additionally, the work should interest the authorities, environmental organisations, and the public as well.

EXPERIMENTAL WORK

A micro-reactor set-up (Figure 1) has been used for the experiments. The synthetic flue gas was mixed from gas bottles by 5 mass flow controllers. The gas consisted of N₂, O₂, CO₂, NO, NH₃, and steam from a steam generator. The gases were divided into two different streams; one half passed the aerosol generator, and the other half passed the steam generator. The gas streams were preheated and mixed at the inlet of the quartz reactor. The reactor was empty and had a void volume of 280 ml (Figure 2). The reactor was placed in a tubular oven (Figure 3).

The standard gas composition, with stoichiometric addition of NH₃, is given in Table 1. The addition of ammonia varied between 0-2 in stoichiometry (between 0 and 2000 vppm in the dry gas), while the NO content was kept at 1000 vppm (dry gas). The total gas flow of dry gas was 100 Ndm³/h. Water was added at 25 g/h or 31 Ndm³/h, so that the total flow became 131 Ndm³/h.

Table 1. Standard gas composition

	Vol% dry	Vol% wet
N ₂	74.8	57.0
O ₂	5	3.8
CO ₂	20	15.2
NO	0.1 (1000 vppm)	0.08 (760 vppm)
NH ₃	0.1 (1000 vppm)	0.08 (760 vppm)
H ₂ O	-	23.8
Sum	100.0	100.0

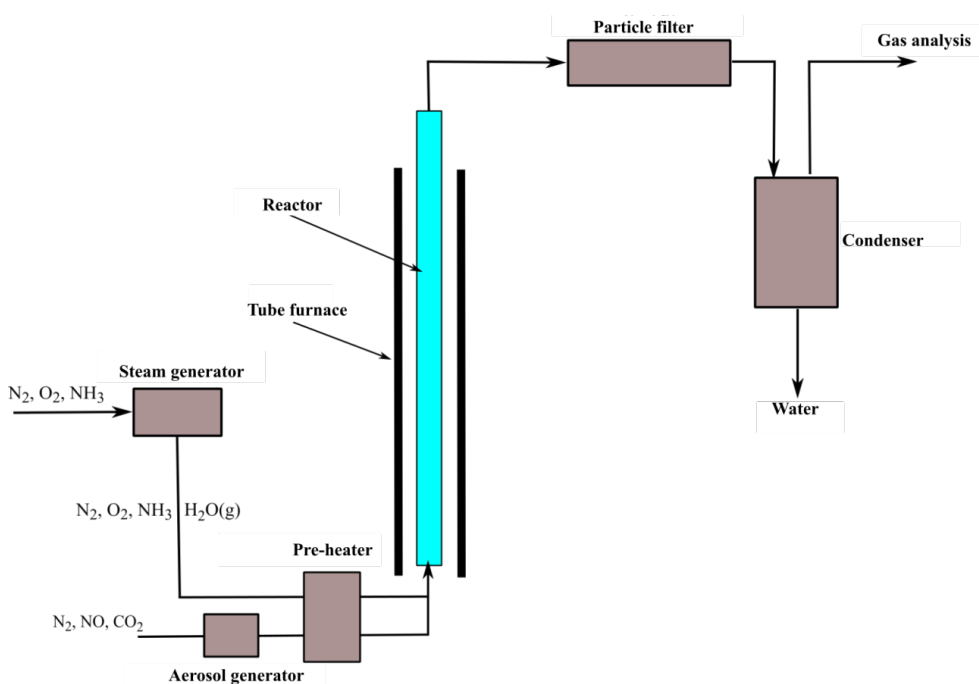


Figure 1. The experimental set-up.

In the filter experiments, the aerosol particles were collected on a filter (figure 2). The filter was mounted in the quartz reactor before the start of the experiment.



Figure 2. Quartz reactor with filter.

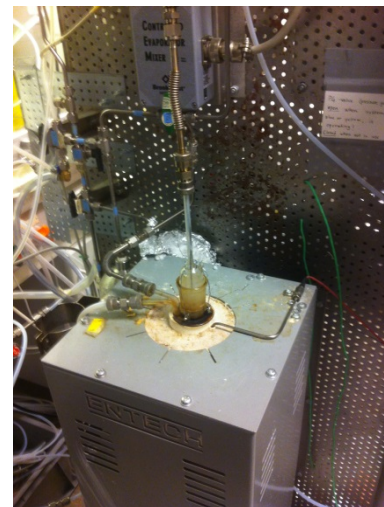


Figure 3. Reactor fitted in oven.

GAS ANALYSIS

The gas analysis was performed with an electrochemical cell for NO (0-2000 vppm) connected to logging software. The cell was used in the daily scans of catalytic activity of the different preparations. An ammonia electrode was used for measuring the ammonia concentrations in the condensate. An FTIR-instrument was also used to measure the gas components in the hot gas.

AEROSOLS

Aerosols were generated by two different techniques: 'Dusting' and atomization in an aerosol generator. The dusting was used for the zeolite powder and was performed by leading the gas through a washing flask filled with zeolite powder (figure 4 (left)). The washing flask was placed in an ultrasonic bath. The vibrations stirred up the powder into the gas that subsequently was fed into the reactor.

In the atomizer (figure 4 (right)), salts of different kinds were dissolved in water. The solution was pressed through a fine nozzle, generating fine droplets with pressurized air. The droplets were transported into the reactor at a temperature between 150-950 °C, thus drying out the droplets and generating fine particles.

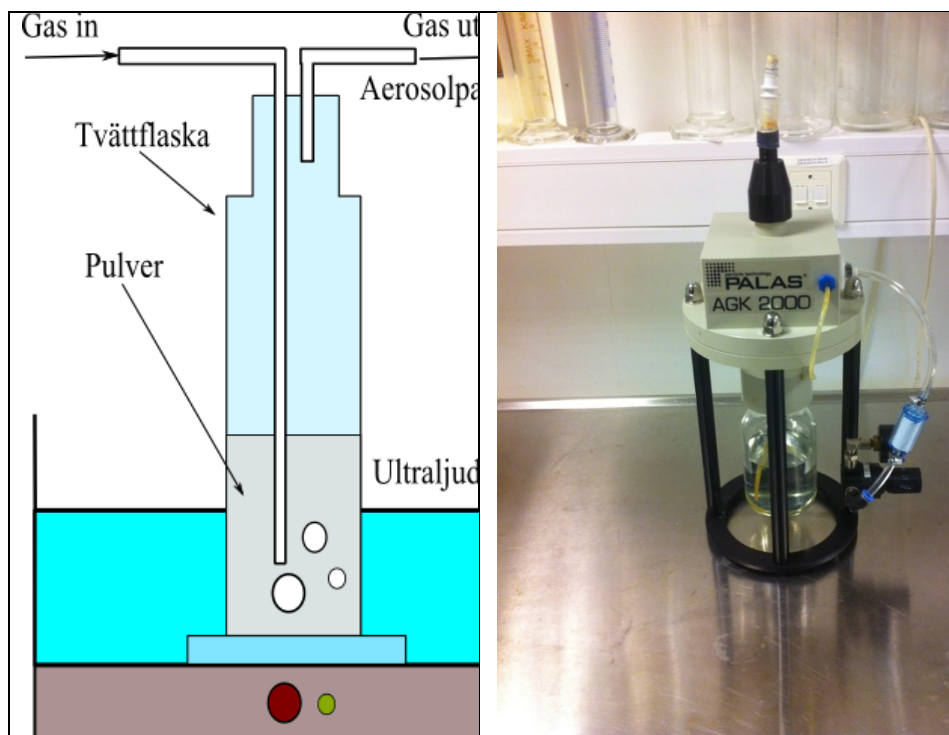


Figure 4. The dusting set-up (left) and the atomizer (right).

FILTER EXPERIMENTS

During the filter experiments, the aerosol particles were collected on a filter where the particles formed a catalytic active filter cake. The filter consisted of a ceramic fibre material (silica-alumina) which separates the particles that start to build up and form the filter cake. The filter experiments were performed at relatively low temperature, usually up to 400 °C. This is because it is not realistic to use fabric filters above 250-300 °C. The idea is that the material is injected in the hot zone and follows the gas stream to the cool zone, and is then separated on the bag filter. The material accumulates during a longer time period, which is an advantage if the activity of the catalyst is low.

MAJOR RESULTS

SNCR

In the first set of experiments the un-catalysed SNCR reaction was investigated since it was necessary to distinguish this reaction from the catalysed reactions. Since the gas flow is constant and the temperature is varied, the resident time will vary as well; at 900 °C, the resident time is 0.8 seconds.

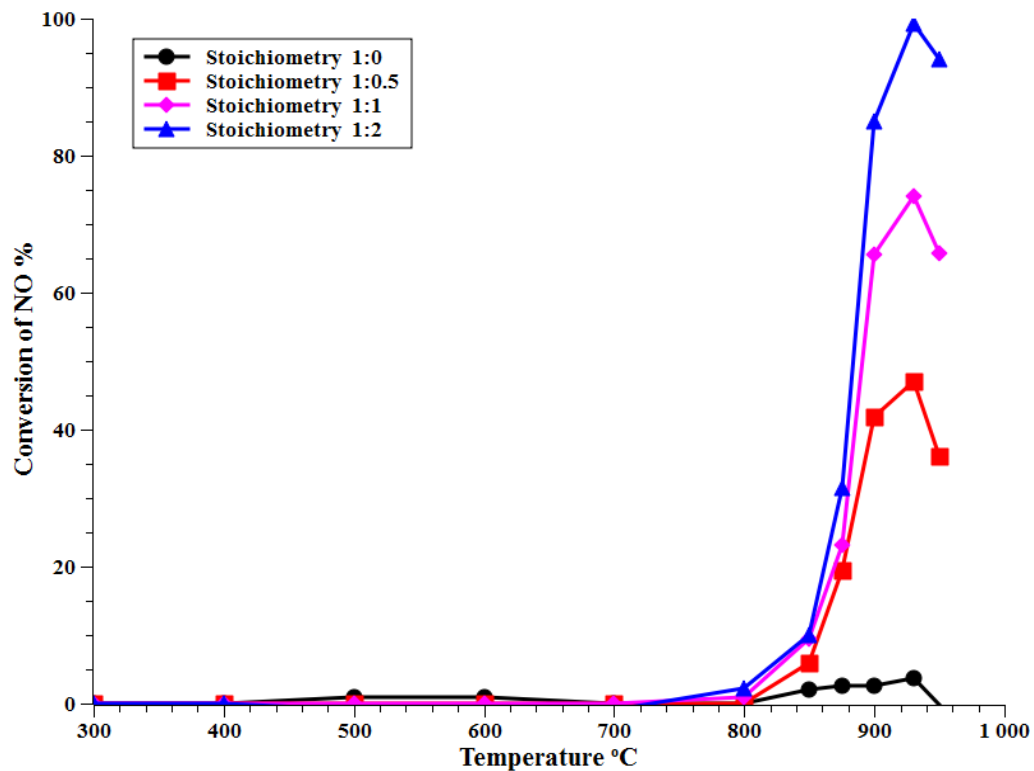


Figure 5. Conversion of NO as a function of temperature and stoichiometry of NH_3 , in the SNCR reaction.

The reaction (Figure 5) starts at 800 °C and conversion increases rapidly up to 900 °C. After this, the conversion falls back again. The optimum window seems to be very narrow.

Aerosol experiments

Pneumatic transport

Only the zeolites gave a measurable conversion during the experiment with pneumatic transport of the aerosols through the hot reaction zone (Figure 6).

The figure shows the results from the experiment with H-mordenite at different stoichiometries of NH_3 . In the experiment the average particle diameter was 5 μm and the mass concentration 100 mg/Nm^3 .

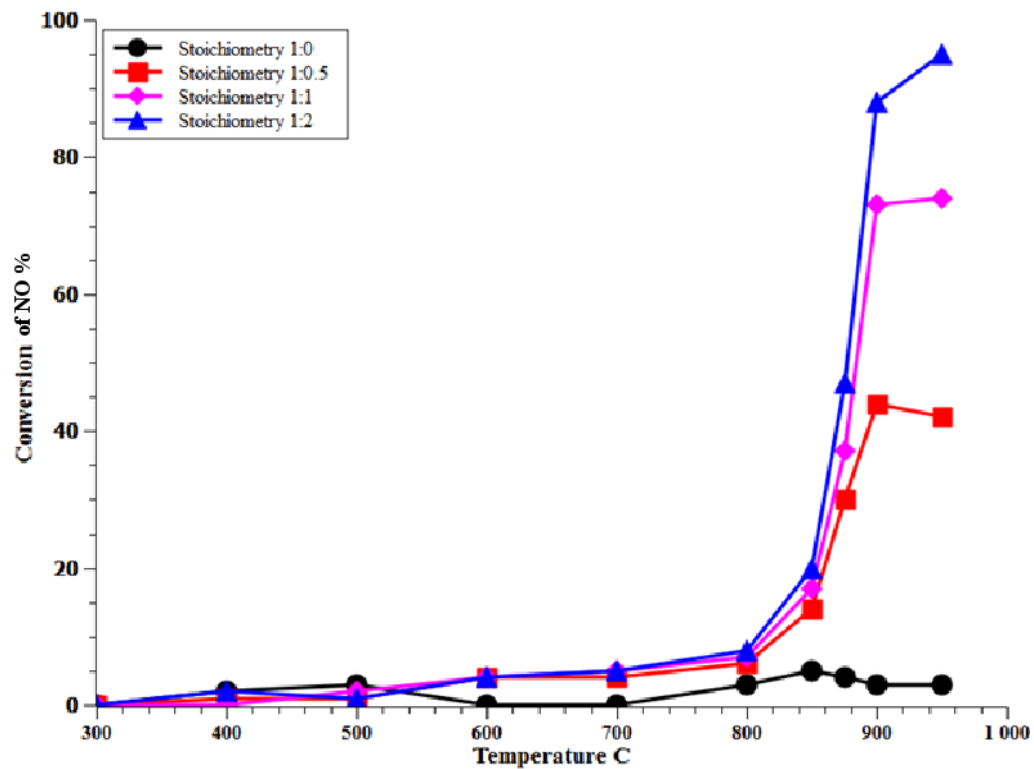


Figure 6. Aerosol experiment (H-mordenite) at different stoichiometries and temperatures.

Unlike the SNCR experiment (Figure 5), the conversion (Figure 6) rises to 5 % at 600 °C, before the SNCR reaction starts at 800 °C. There are no differences between the stoichiometries of 0.5 to 2. This is probably due to the fact that ammonia does not limit the reaction at such low conversions. A conversion of 5 % may not seem impressive; however, the mass concentration of the zeolite was only 100 mg/Nm³.

Filter experiments.

In the filter experiments the gas load is expressed as GHSV (Gas Hourly Space Velocity), in other words, the catalyst volume (known or assumed) divided by the volumetric gas flow (Nm³) per hour.

Mordenite

The mordenite was deposited on the filter by dusting, and the weight gain was 0.6 g. The experiment was conducted at standard condition (Table 1), with an assumed bulk density of 1 g/cm³, and a known gas load of 200,000 h⁻¹.

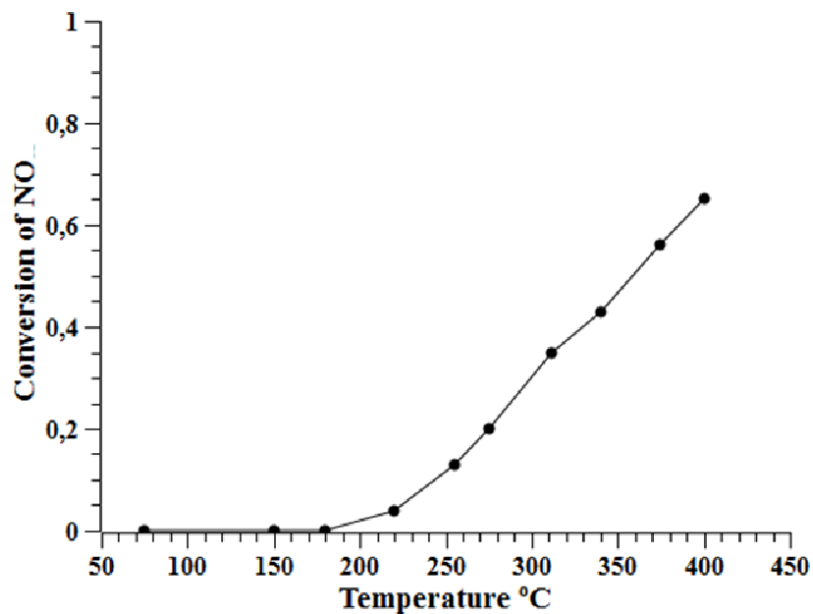


Figure 7. Filter experiment with H-mordenite and standard conditions, 0.6 g of catalyst.

The activity (Figure 7) is rather good, with 70% of conversion reached at 400 °C.

FeSO₄/active carbon

Iron(II) sulphate was deposited on active coal by impregnating finely ground carbon with saturated Fe(II)SO₄ solution for 1 h and then drying the carbon at 200 °C.

0.4 g of the prepared catalyst was deposited on the filter and evaluated at standard conditions (Table 1).

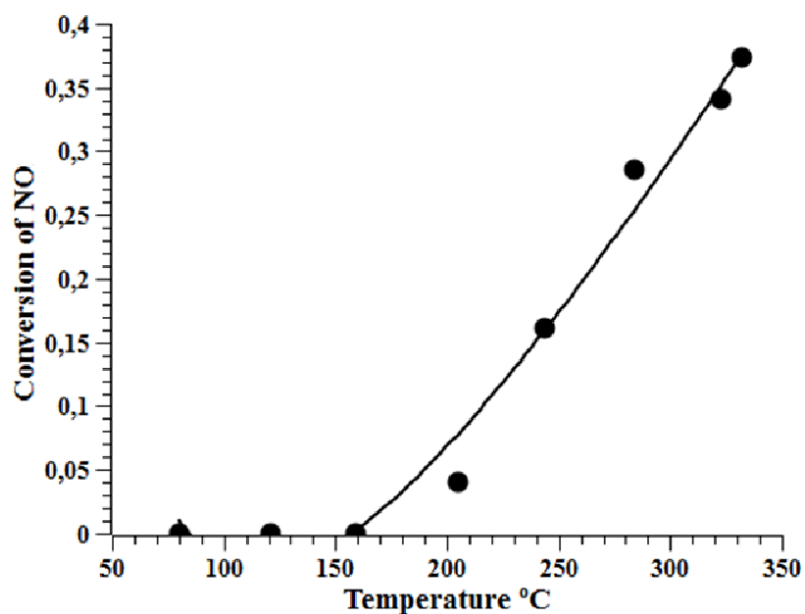


Figure 8. FeSO₄/active coal as SCR catalyst (0.4 g). iron(II)sulfate/activated carbon (0.4g) (NOx:800 vppm, NH₃:800 vppm, O₂: 5 % vol), with total flow 130 Ndm³/h.

The catalyst (Figure 8) shows good conversion at GHSV 300,000 h⁻¹.

ANALYSIS OF THE RESULTS

Activity during pneumatic transport

Only the zeolites reached sufficiently high mass concentration in combination with activity for conversion to be measured during the experiments with pneumatic transport. The evaluation is given in Appendix C.

To reach a conversion of 70 % with the experimental conditions, a mass concentration of 2.3 g/Nm³ is required (Table 2).

Table 2. Consumption of zeolite at 70% conversion of NO_x at 1 Nm³/s (1 MW_{th})

Per second	2.3 g
Per hour	8.3 kg

Activity measured in the filter experiments

The filter experiments were conducted at different gas loads since it was not possible to foresee the amount of catalyst that would be deposited on the filters during the experiment. For each run, the rate constant has been calculated for a pseudo-first order rate expression dependency in NO. From the rate constants, the activation energies and rate factor have been calculated. The calculations are shown in Appendices A and B.

Table 3. Rate factors and activation energies

Sample	a0 (1/s)	Ea (J/(mol K))
Mordenite Integral evaluation	404335	45137
FeSO ₄ /active carbon Integral evaluation	119640264	72548

Calculated outcome

With the determined rate factors and activation energies, the outcome was calculated for the different catalysts. As a base for calculation, a flue gas flow of 1 Nm³/s (1MW_{th}) and a pseudo-first order rate expression was used. The calculations were performed between 100-500 °C with varying amounts of catalysts.

Table 4. Mass consumption of catalyst based on a flue gas flow of 1 Nm³/s (1 MW_{th})

0.56 g/ s	2 kg/h
1.39 g/ s	5 kg/ h
2.78 g/ s	10 kg/ h

The outcome (Figure 9) for the mordenite catalyst is good. A conversion of 70 % requires between 5-10 kg/h, depending on temperature.

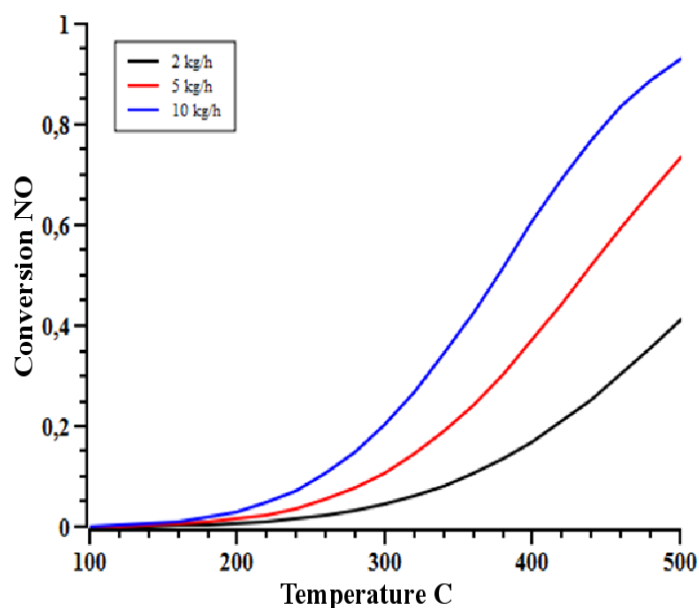


Figure 9. Calculated outcome (conversion) for H-mordenite with flue gas flow 1Nm³/s.

The outcome for FeSO₄/active carbon is even better (Figure 10), as amounts as low as 2 kg/h may be sufficient. However, the result is extrapolated for temperatures above 350 °C.

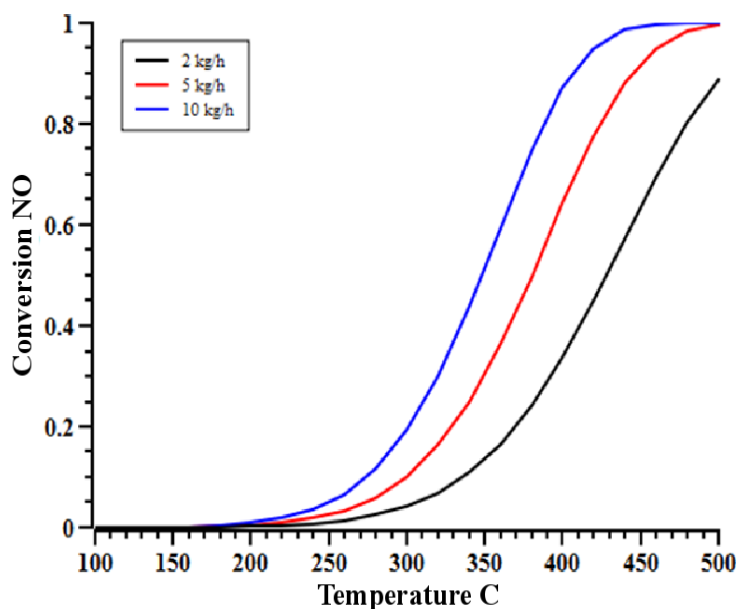


Figure 10. Calculated outcome (conversion) for FeSO₄/active carbon, flue gas flow 1 Nm³/h.

All those calculations have been done using a pseudo-first order rate expression. However, when high conversions are reached, the ammonia concentration also affects the reaction rate.

DISCUSSION

Zeolites

Only the zeolites gave measurable conversions during the experiments with pneumatic transport. This was due to the good activity of the zeolites as well as the mass concentration of aerosols being in the range of 10 times higher with dusting as compared with the aerosol generator. None of the tested materials could compensate for the lower mass concentration with higher activity. The range of available active materials was limited due to the restrictions of low price, low toxicity and low environmental impact. Since it was not possible to increase the mass concentration with the available equipment, it was decided to move to the filter experiments instead. Not until the end of the project did catalyst activities emerge that could match the zeolites. However, it was then too late to do new experiments with pneumatic transport. An accumulated amount of spent zeolite in the particulate filter should have the ability to absorb the excess ammonia, at least a part of it.

The cost of using synthetic zeolites is way too high. However, there is a possibility to use natural zeolites, and this would make it possible to match the cost of a pure SNCR system. They will probably need to be rinsed and ground. It will come down to how expensive the pre-treatment of the natural zeolites will be.

FeSO₄/active carbon

In the filter experiments, FeSO₄/active carbon emerged as an interesting candidate. In the experiments, the catalyst is only run to 350 °C and the calculated results above this temperature are extrapolated. There is a need to further investigate this catalyst, in other words the activity, selectivity, stability and composition. The catalyst is interesting since it is produced from really cheap materials and the components are not considered to have a large environmental impact. The catalyst will, however, need ammonia/urea injection.

CONCLUSIONS

Cost estimate calculations shows that with the present rules, fees and obtained NO_x-reduction levels of 30-50 %, it can be justifiable to apply SNCR on small boilers (<25 GWh) if reduction degrees close to 50 % can be obtained. If the NO_x fee is increased, from 50 to 60 SEK/kg, the situation improves but the results are still modest.

Aerosol catalysts have shown their possible use for reduction of nitrogen oxides in gas phase with ammonia/urea under the condition that sufficient mass concentration of aerosols is reached.

The FeSO₄/active carbon and natural zeolites are the best candidates for a competitive aerosol catalyst in competition with the SNCR technique.

Cost estimate calculations shows if the assumed NO_x reduction levels are obtained; that even at low catalyst costs (0.5-2 SEK/kg) the economical outcome is modest. At raised NO_x fees (from 50 to 60 SEK/kg) the results are good. However at

a catalyst cost of 4 SEK/kg the economic outcome is approximately the same as with SNCR only.

Any form of recirculation would be very beneficial for the use of aerosol catalysts.

A conclusion drawn in the project is that it is not meaningful to use a heterogeneous catalyst in the SNCR temperature region. Heterogeneous catalysts should be used at temperatures lower than the SNCR window.

Innehåll

1	Inledning	22
1.1	Reduktion av NO _x från förbränningsanläggningar	22
1.2	Aerosolkatalysatorer och deras användning	23
1.3	Aerosolkatalysatorer för reduktion av NO _x från mindre pannor.	24
1.4	Genomförande	25
1.5	Mål och målgrupp	25
2	Metodik	26
2.1	Försöksuppställning	26
2.2	Gasanalyser	27
2.3	Aerosolgenerering	28
2.4	Använda material	31
3	Resultat	35
3.1	SNCR-försök	35
3.2	Aerosolkatalysatorförsök	36
4	Resultatanalys	47
4.1	Aktivitet vid pneumatisk transport	47
4.2	Filterförsök	47
4.3	Beräknade utfall.	47
5	Diskussion	51
6	Slutsatser	54
7	Rekommendationer och användning	55
8	Förslag till fortsatt forskningsarbete	56
9	Litteraturförteckning	57
10	Bilagor	59
10.1	A: Utfallsberäkningar – hastighetskonstanter	59
10.2	B: Utfallsberäkningar - omsättning	69
10.3	C: Utvärdering av zeoliternas aktivitet vid pneumatisk transport	70
10.4	D: Kostnadsuppskattningar.	71

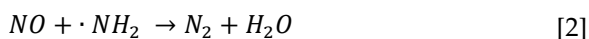
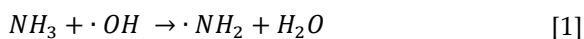
1 Inledning

1.1 REDUKTION AV NOX FRÅN FÖRBRÄNNINGSANLÄGGNINGAR

En rad olika metoder existerar för att reducera kväveoxider, NO och NO₂, som bildas vid förbränning. Primära åtgärder är förbränningsmodifieringar såsom trimning av brännare och luftöverskott, rökgasåterföring, överluft, insprutning av ånga/vatten och sekundära åtgärder är t.ex. SNCR, SCR och reburning (1).

SNCR (Selektiv icke katalytisk reduktion)

SNCR reducerar kväveoxider, genom att NO_x reagerar med insprutad ammoniak, eller ammoniak som bildats vid termisk sönderdelning av någon kemisk förening t.ex. urea, i de heta rökgaserna. Injektionen ska ske i ett temperaturfönster mellan 870-1100 °C för att vara verksam. Reaktionen fortgår via radikaler (2) i gasfasen. Initialt reagerar ammoniak med hydroxylradikaler och bildar aminradikaler. Dessa reagerar med kvävemonoxiden (NO), som har en oparad elektron i sitt naturliga tillstånd.

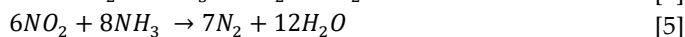
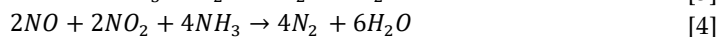
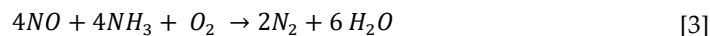


Tyvärr sker också ett stort antal andra reaktioner, parallellt och i serie, där vissa bildar och andra konsumerar NO_x. Resultaten varierar från anläggning till anläggning, som bäst erhålls en reduktionsgrad mellan 30-50 % vid en stökiometri på 1-2 mellan ammoniak och NO_x. Vid ökande tillsats av ammoniak ökar först reduktionen av NO_x för att sedan avstanna eller till och med avta. Stora tillsatser av ammoniak leder också till lustgasbildning och emissioner av icke omsatt ammoniak (ammoniakslip) (3). Fördelen med SNCR är att det är en enkel metod att applicera på en befintlig panna och investeringskostnaden är låg, medan nackdelen är att reduktionsgraden av NO_x är begränsad och att de höga stökiometrierna mellan NO_x och ammoniak lätt leder till slip.

SCR (Selektiv katalytisk reduktion)

Även vid SCR används ammoniak för att reducera NO_x-halten i rökgaser från förbränning, men i detta fall används en katalysator. Katalysatorn är vanligtvis vanadinbaserad, det vill säga vanadinpentaoxid med TiO₂ (anatas) som bärare och kan vara promoterad med molybden och/eller volfram. Vanadinkatalysatorn kan normalt användas i ett temperaturfönster mellan 300-425°C. Vid högre temperatur förloras selektiviteten i reaktionen och ammoniaken oxideras till NO_x, dessutom börjar den aktiva fasen att sintra och katalysatorns aktiva yta går förlorad. Zeoliter (mordenit, beta) är även användbara katalysatorer och tål högre temperatur, uppemot 700-800 °C utan att ta skada, men förlorar selektiviteten i SCR-reaktionen vid temperatur runt 525 °C (4). SCR är verkligen en selektiv reaktion, till skillnad från SNCR reagerar NO_x och ammoniak i stökiometri 1:1.

Eftersom NO_x i normala rökgaser består till ca 90 % av kvävemonoxid och ca 10 % av kvävedioxid, så syftas det vanligtvis på reaktion [3] när det talas om SCR-reaktionen. SCR utgörs dock av ytterligare ett par reaktioner [4,5] som inte märks så mycket då reaktion [3] dominerar.



SCR är en mycket effektiv åtgärd, som reducerar ca 90 % av NO_x-emissionerna vid de anläggningar där den är installerad. Katalysatorn är emellertid dyr och skrymmande, och har inte anläggningen uppförts med tanke på SCR-rening från början, så kan det vara omöjligt att få in katalysatorpaketet på en plats där det är lämpliga process-förhållanden.

Livslängden för katalysatorn beror mycket på bränslet. Gas och oljeeldning ger lång livslängd, koleldning 3-5 år, medan vid biobränsleeldning så kan deaktiverings-hastigheten vara 2-4 gånger så snabb (5; 6). Fördelen med SCR är den höga reduktionsgraden och selektiviteten, medan nackdelarna är investeringskostnaden för katalysatorbädden och katalysatorns känslighet mot deaktivering, speciellt vid biobränsleeldning.

Reburning

Reburning (7; 8) är en teknik för att reducera NO_x vid förbränning, där bränsle injiceras nedströms förbränningszonen, genom att skapa en bränslerik reducerande zon. Den injicerade mängden sekundärbränsle utgör ca 10-30 % av hela bränslemängden och omsätts genom att sekundärluft injiceras ovanför den bränslerika zonen, och därmed åstadkommer en utbränning. Reduktionsgraden uppges ligga på 30-65 % och anses lämplig att kombineras med andra NO_x-reduktionstekniker t.ex. SNCR (7). Det injicerade bränslet kan vara samma som primärbränslet eller ett annat gasformigt, vätskeformigt eller fast bränsle. Fördelen med reburning är att värmevärdet i sekundärbränslet tas tillvara och reduktionen därmed inte medför mer än marginellt ökade driftskostnader. Nackdelen är att reduktionsgraden inte verkar vara högre än vid SNCR och att stoftmängd, påslag, erosion och korrosion kan öka beroende på vilket sekundärbränsle som används.

1.2 AEROSOLKATALYSATORER OCH DERAS ANVÄNDNING

Vid kemiska reaktioner mellan gas och fast fas, t.ex. heterogent katalyserade reaktioner, är det fasta materialets åtkomliga yteryta proportionell mot reaktionshastigheten. Emellertid brukar det oftast i en process behövas stora granuler, pellets eller monoliter för att begränsa tryckfallet. Därför är heterogena katalysatorer oftast porösa, det vill säga att de består av små partiklar som är sammanpressade, bundna med bindemedel eller sammansintrade. Genom att finfördela det fasta materialet ökar den exponerade yterytan. I en porös katalysator sker transporten av reaktanterna, från gasfas till katalysatorytan där de reagerar, via diffusion i katalysatorns porsystem. Beroende på hur snabb reaktionen är, kan yttre och inre diffusionsbegränsningar inträffa. Är reaktionen

långsam i förhållande till diffusionshastigheten, är det reaktionens kinetik som styr. Hinner reaktanterna endast diffundera delvis in i den porösa katalysatorn, innan de är omsatta, föreligger inre diffusionsbegränsning eller pordiffusionsbegränsning. Hinner reaktanterna inte transporteras fram till katalysatorns ytteryta i den takt som de förbrukas, så föreligger yttre diffusionsbegränsning eller filmdiffusionsbegränsning. Vid snabba reaktioner används alltså endast en mindre del av katalysatorn på grund av diffusionsbegränsningarna. Detta är precis som det ska vara. När det absoluta ytterskiktet på katalysatorn deaktiverats, flyttar reaktionen inåt i katalysatorn och finner nytt aktivt material där den fortgår. Därmed får katalysatorn uthållighet mot deaktivering och lång livslängd. Skulle man däremot sönderdela den porösa katalysatorn i sina primära partiklar och göra dessa tillgängliga för reaktanterna samtidigt, skulle reaktionshastigheten öka kraftigt, under förutsättning att diffusionsbegränsningar föreligger i den odelade katalysatorn.

En aerosol består av partiklar (aerosolpartiklar) och en gas som partiklarna är suspenderade i. Aerosolpartiklarna kan vara av fast material eller droppar av vätska, i storlek från några nanometer till 100 μm i aerodynamisk diameter. På grund av sin ringa storlek följer aerosolpartiklarna med i gasens rörelser, t.ex. vid strömning, men de sedimenterar när gashastigheten blir låg eller strömningen upphör. Aerosolpartiklarna kan avskiljas ur gasen med partikelfilter.

Aerosoler med partiklar av katalytiskt aktivt material, aerosolkatalysatorer, finns sparsamt beskrivna i den vetenskapliga litteraturen inom olika områden, t.ex. oxidation (9), metanisering (10), produktion av aerosolkatalysatorer (11). Dessutom förekommer begreppet inom atmosfärskemin där antropogena eller naturliga processer producerar fina partiklar i atmosfären, där de orsakar katalytiska reaktioner, t.ex. fotokatalyserade reaktioner (12). I regel är publikationerna av fundamental karaktär och inga praktiska eller industriella tillämpningar verkar finnas ännu.

1.3 AEROSOLKATALYSATORER FÖR REDUKTION AV NOX FRÅN MINDRE PANNOR.

Som exempel på praktisk applikation har i detta arbete valts NO_x-reduktion via SCR med aerosolkatalysator vid biobränsleeldning. Framför allt är tekniken tänkt att appliceras på mindre pannor, där det inte finns någon möjlighet att installera en katalytisk bädd, som ett alternativ till SNCR. Aerosolerna injiceras i rökgasen, tillsammans med ammoniak, vid en lämplig temperatur. Det vill säga en temperatur som inte förstör katalysatorn och där den katalytiska reaktionen kan ske. Katalysatorn följer med rökgasen och avskiljs på ett partikelfilter, t.ex. ett slangfilter, där en katalytiskt aktiv filterkaka byggs upp. Det finns alltså möjlighet att katalysatorn kan vara aktiv under transporten genom pannan, som dock är en kort tid, och dessutom som en katalytisk filterkaka, där katalysatorn kan vara aktiv en längre tid. När filtret bakblåses, slås filterkakan bort och en ny filterkaka börjar byggas upp. Fördelen med detta är att katalysatorn på filtret är någorlunda färsk och inte så känsligt mot deaktivering. Nackdelen är att om inte katalysatorn kan återvinnas från flygaskan, kommer den att vara förbrukad. Katalysatorn kommer också att förorena askan och det är inte önskvärt att tillföra nya komponenter till

askan eller att höja halterna av giftiga eller miljöstörande komponenter. Detta fodrar att det är möjligt att använda katalysatorn som förbrukningsvara. Den måste alltså ha en tillräckligt hög aktivitet för att begränsa förbrukningen, vara tillräckligt billig för att tillåta ett sådant förfarande och inte ha någon påverkan på miljö eller människors hälsa trots användning i stor skala. Därmed är de material som används i dag som SCR-katalysatorer, vanadin-; molybden- och volframbaserade katalysatorer, uteslutna. Alla dessa material är mycket giftiga och skulle orsaka stor skada om de släpptes ut i miljön. Anledningen till att de används är naturligtvis att de har överlägsen aktivitet, selektivitet och livslängd.

1.4 GENOMFÖRANDE

Det experimentella arbetet i projektet är genomfört på laboratoriet i mikroreaktorförsök. Tekniken är ny och det finns inga tidigare arbeten att bygga vidare på. Från mikroreaktorförsöken beräknas sedan utfallet för en tänkt panna med en termisk effekt på 1MW_{th} med ett antaget rökgasflöde på $1\text{ Nm}^3/\text{s}$.

1.5 MÅL OCH MÅLGRUPP

Målet för projektet är att ta fram ett alternativ till SNCR-processen för NO_x-reduktion i mindre biobrännseeldade pannor med avsevärt förbättrad och förutsägbar reduktion.

Reduktionsgraden bör vara från 70 % och uppåt.

Målsättningen är att driftskostnaden bör vara jämförbar med SNCR, vilket kan vara möjligt om ammoniakförbrukningen sjunker.

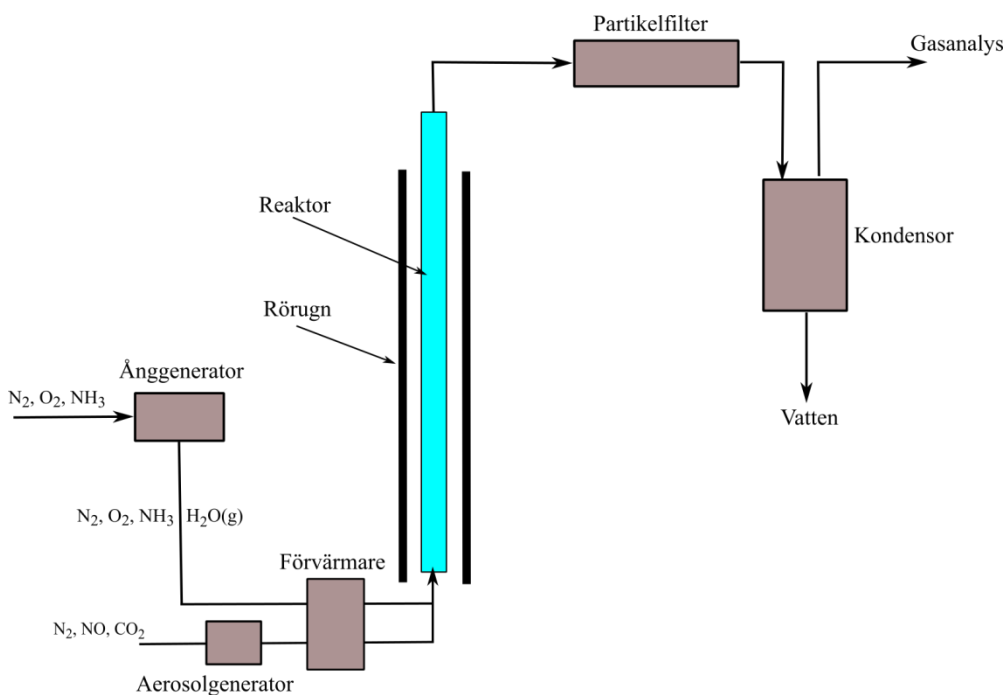
Målgruppen för arbetet är energibolagen, anläggningsägarna, forskare och tekniker inom branschen men bör också intressera myndigheter, miljöorganisationer och allmänheten.

2 Metodik

Försöken utfördes i en mikroreaktor p.g.a. att tekniken är ny och inget underlag fanns sedan tidigare.

2.1 FÖRSÖKSUPPSTÄLLNING

I försöken har en uppställning (figur 1) med ett gasdistributionssystem bestående av fem massflödesregulatorer använts, där en syntetisk rökgas bestående av N_2 , O_2 , CO_2 och vattenånga, från en ånggenerator, blandades med kvävemonoxid NO och ammoniak NH_3 . Alla gaserna kom från gasflaskor. Gaserna delades på två olika tillflöden där hälften passerade aerosolgeneratoren och hälften ånggeneratoren, då dessa båda behövde bärgas.



Figur 1. Schematisk försöksuppställning.

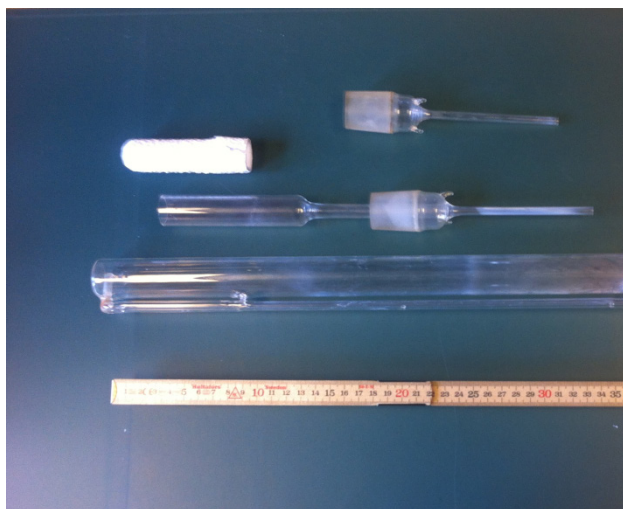
Figure 1. Schematics of experimental set-up.

Gasflödena förvärmades i sina separata ledningar då de passerade genom förvärmningsugnen till botten av kvartsreaktorn (figur 2). Gaserna blandades i botten av kvartsreaktorn (280 ml tomrumsvolym) som var placerad i en rörugn (figur 2b).

Gassammansättningen ges i standardfallet, med stökiometrisk tillsats av ammoniak, i tabell 1. Tillsatsen av ammoniak varierades mellan stökiometrierna 0-2 (d.v.s. mellan 0 och 2000 vppm i den torra gasen) medan NO -halten var konstant 1000 vppm (torr gas). Totala gasflödet av den torra gasen var $100 \text{ Ndm}^3/\text{h}$. Vatten tillsattes med 25 g/h eller $31 \text{ Ndm}^3/\text{h}$ så att totala, våta, flödet blev $131 \text{ Ndm}^3/\text{h}$.

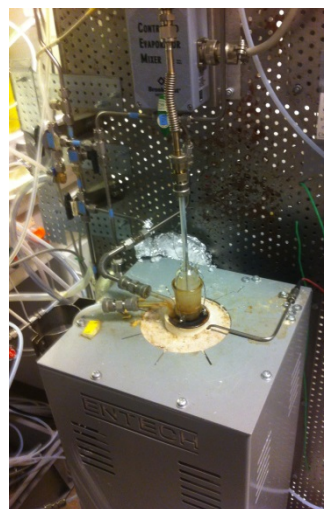
Det var nödvändigt att använda kvarts i reaktorn då försöken utfördes vid temperaturer upp till 1000 °C, och kvarts är tillskillnad från t.ex. stål inert (oxiderar inte ammoniak). Gasen passerar ut från toppen av reaktorn och passerar ett partikelfilter (vid ca 100 °C) för att förhindra att partiklarna sätter igen kondensorn och rörledningar. Vattnet avskiljs i kondensorn och den torra gasen går till gasanalys.

Vid filterförsöken samlades aerosolpartiklarna upp på ett filter (figur 2a) som placerats i kvartsreaktorn innan försöket påbörjades.



Figur 2a. Kvartsreaktorn med insatser och filterpatron.

Figure 2a. Quartz reactor with filter.



Figur 2b. Monterad reaktor.

Figure 2b. Mounted reactor.

Tabell 1. Standard gassammansättning

<i>Permanent gas</i>	Vol.% torr	Vol. % våt
N ₂	74,8	57,0
O ₂	5	3,8
CO ₂	20	15,2
NO	0,1 (1000 vppm)	0,08 (760 vppm)
H ₂ O	-	23,8
<i>Variabel gas</i>		
NH ₃	0,0-0,2 (0-2000 vppm)	0-0,15 (0.-1500 vppm)
Summa	100,0	100,0

2.2 GASANALYSER

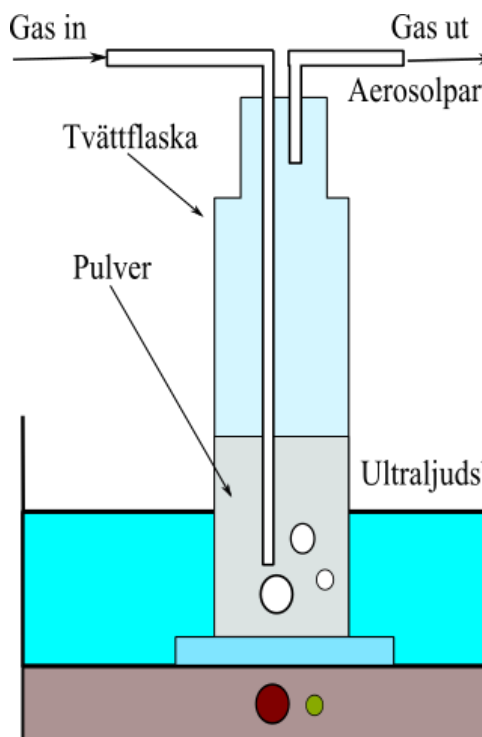
Analyserna utfördes dels med en elektrokemisk cell för NO (mätområde 0-2000 vppm) kopplad till ett loggningsprogram. Cellen användes för den normala kontinuerliga mätningen av katalytisk aktivitet hos de olika katalysatorpreparationerna. En ammoniakelektrod användes för att mäta ammoniakhalten i kondensvattnet. Dessutom användes ett FTIR-instrument för att

analysera samtliga gaskomponenter i den varma gasen efter behov. Resultaten från den elektrokemiska cellen presenteras därför som halter och omsättningar av NO medan resultaten från FTIR-instrumentet presenteras som halter och omsättningar av NO_x (NO + NO₂). Om det inte bildades NO₂ vid reaktionen, så som fallet var med järnsulfaten (figur 15-17), så utgjorde NO₂ i regel ca 5 % av totala NO_x-halten.

2.3 AEROSOLGENERERING

Aerosoler genererades med två olika tekniker: "damning" och atomisering av salter lösta i vatten. Damningen användes för att generera zeolit-och kolpartiklar och utfördes genom att syntetiskt zeolitpulver, eller mortlat kolpulver, placerades i en tvättflaska i ett ultraljudsbad. Gas leddes genom tvättflaskan och bar med sig de uppdamnade partiklarna till reaktorn (figur 3a).

Vid atomisering (figur 3b) löses de olika salterna, såsom Fe(III)sulfat, Fe(II)sulfat och Mn(II)sulfat i avjoniserat vatten. Därefter pressades lösningen genom ett fint munstycke med hjälp av tryckluft så att små droppar bildades. Dropparna transporterades med en bärgas in i reaktorn som höll en temperatur mellan 150-900 °C. Detta torkade ut dropparna snabbt och efterlämnade det torra saltet i små korn, suspenderade i gasen.



Figur 3a, Anordning för damning.

Figure 3a, Device for dusting.

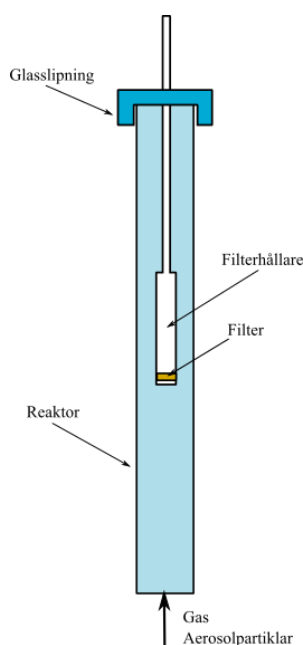


Figur 3b, Anordning för atomisering.

Figure 3b, Device for atomization.

2.3.1 Filterförsök

Vid filterförsöken samlades aerosolpartiklarna upp på ett filter, bestående av ett keramiskt fibermaterial (silika-alumina), där de bildade en katalytiskt aktiv filterkaka. Filteren, i form av patroner (se figur 2) skars ned så att den nedre rundade delen bildade en "mössa" som kunde fästas på filterhållaren. Därefter vägdes filtret in färskt (obelagt), fästes på filterhållaren, och placerades i reaktorn (figur 4). Ugnstemperaturen höjdes till deponeringstemperaturen, som var minst 150 °C men varierade beroende på vad som skulle uppnås. Gaserna, kväve och luft, sattes på och blandades vanligtvis till 5 vol% O₂, men i vissa fall kalcinerades katalysatorn i luft vid hög temperatur. Detta t.ex. för att sönderdela sulfater till oxider. Därefter leddes gasströmmen från aerosolgeneratoren in med ingående gas och deponeringen började. Deponeringen pågick i flera timmar, varefter filtret avlägsnades från reaktorn och vägdes ut. Reaktorn tvättades, torkades och placerades åter i ugnen. Filtret fästes i filterhållaren som placerades i reaktor, varpå reaktionsblandning (tabell 1) släpptes på vid första försökstemperaturen.



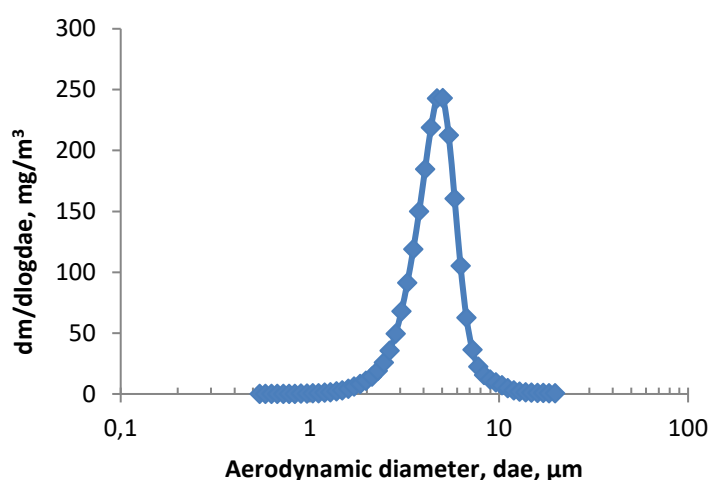
Figur 4, Reaktor med filter

Figure 4, Reactor with filter.

Filterförsöken genomfördes dels för att ge data i form av frekvensfaktorer och aktiveringsenergies i de fall då partiklarnas koncentration och/eller aktivitet var för låg för att ge något utfall för partiklar suspenderade i reaktorn, dels för att belysa tillämpningen med omvandling vid lägre temperaturer t.ex. i ett textilfilter i en förbränningsanläggning. Det är knappast realistiskt att tänka sig användning av textilfilter vid temperaturer över 250-300 °C. Tanken är dock att materialet ska injiceras i en varm del av pannan, följa med gasen genom pannan och avskiljas på filtret i den kallare delen av pannan. På filtret ackumuleras materialet och kan därför användas under en längre tid.

Aerosolmätningar

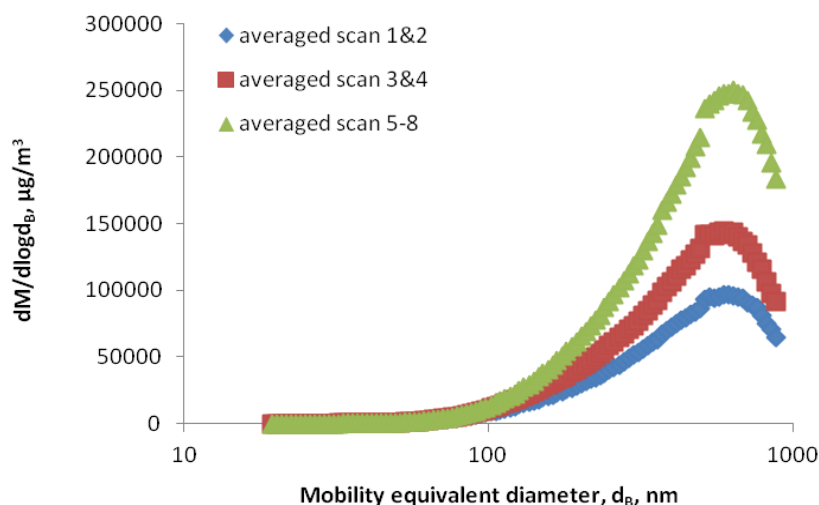
De genererade aerosolpartiklarnas antalsstorleksfördelning mättes med en Aerodynamic Particle Sizer (APS) och en Scanning Mobility Sizer (SMPS). För att uppskatta partiklarnas masstorleksfördelning antogs sfäriska partiklar med en densitet av 1000 kg/m^3 . Figur 5 visar zeolitpartiklar masstorleksfördelning uppmätta under reaktions-förhållanden vid utloppet av reaktorn. Som framgår av figuren är partiklarnas massmedeldiameter runt $5 \text{ }\mu\text{m}$. Den totala masskoncentrationen varierade kraftigt under damningsförsöken mellan $80\text{-}160 \text{ mg/Nm}^3$.



Figur 5. APS, masstorleksfördelning för zeolitpartiklar.

Figure 5. APS, mass distribution of zeolite aerosols.

I figur 6 visas resultaten av en mätning från atomiseraren med järn(II)sulfat (10 g/dm^3 i lösningen) baserat på antagandet om sfäriska partiklar och densiteten 1000 kg/m^3 . Mätningen är utförd efter atomisering men innan partiklarna blandades med resten av reaktionsgasen (1:3). Medeldiametern är omkring $0,5 \text{ }\mu\text{m}$. Masskoncentrationen varierade mellan $50\text{-}130 \text{ mg/Nm}^3$ utspädd ($12\text{-}33 \text{ mg/Nm}^3$ i den blandade gasen).



Figur 6. SMPS, masstorleksfördelning för FeSO_4 -partiklar.

Figure 6. SMPS, mass distribution of FeSO_4 aerosol.

2.4 ANVÄNDA MATERIAL

Material som används i undersökningen kännetecknas av att de ska vara allmänt förekommande, ofarliga för människor, djur och miljö samt billiga. Förutom detta ska katalysatorn kunna prepareras på enklast möjliga sätt, helst utan högttemperaturbehandling såsom kalcinering eller reduktion. Detta utesluter de vanliga materialen i kommersiella SCR-katalysatorer, t.ex. vanadin, molybden och volfram. Dessa material används dock på grund av sina goda egenskaper, det vill säga höga aktiviteter och selektiviteter men de är också mycket giftiga.

2.4.1 Katalytiskt aktiva material

Det aktiva materialet står för den katalytiska aktiviteten, det vill säga är själva katalysatorn.

Zeoliter

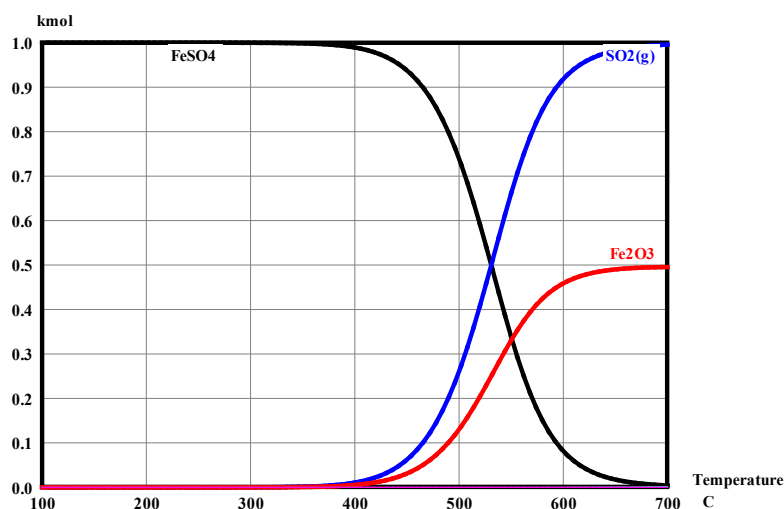
Det finns ett hundratal olika zeoliter, som är porösa kristallina aluminiumsilikater. En del förekommer naturligt och en del endast som syntetiskt framställda. Zeoliter har bland annat funnit användning som tork- och adsorptionsmedel, mjukgörare i tvättmedel (13), jordförbättrare (14) och som katalysatorer (15). Zeoliter används i dag som SCR-katalysator speciellt vid högttemperaturapplikationer då de tål högre temperatur än vad vanadinbaserade katalysatorer gör (16). Även i automotiva applikationer används zeoliter för NO_x -reduktion med ammoniak eller kolväten (17; 18).

Zeoliter, t.ex. H-mordenit, är industriellt använda SCR-katalysatorer, men används i dag i mindre skala då de är ersatta av vanadinbaserade katalysatorer. Vanadinen i dessa är dock giftig och kan orsaka skada på människor och miljö om materialet läcker till omgivningen medan zeoliterna, uppbyggda av kisel-aluminiumoxid anses som harmlösa och används i stor skala. Zeoliterna är kristallina material som tillverkas i hydrotermiska processer.

Vid försöken användes tre olika syntetiska kommersiella zeolitpulver: H-mordenit, ZSM-5 och Beta. En nackdel med de kommersiella zeoliterpulvren är att partikelstorleken inte kan väljas vilket skulle kunna vara möjligt om de tillverkades för användning som aerosolkatalysator

Järnsulfat

Järn förekommer som tvåvärt Fe(II)SO_4 och trevärt $\text{Fe(III)}_2(\text{SO}_4)_3$ sulfat. Järnsulfaterna är sura föreningar i kombination med vatten och fångar därför in ammoniak från gasfasen. Järnjonen har fria elektronorbitaler att binda in fria elektronpar i andra molekyler med och har dessutom möjlighet att växla oxidationstal. Dessa egenskaper tillsammans, gör att järnsulfat har förutsättning att kunna fungera som SCR-katalysator. Järnsulfat har tidigare föreslagits som aktivt material till SCR-katalysatorer (19; 20; 21; 22) och patent har sökts, då i kombination med andra komponenter. Det har dock inte blivit någon industriell användning av SCR-katalysatorer baserade på järnsulfat, vilket kan bero på att de har underlägsen termisk stabilitet jämfört med zeoliter och vanadinbaserade katalysatorer. Fe(II) sulfat börjar sönderdelas vid en temperatur något över $350\text{ }^\circ\text{C}$ under avgivande av SO_2 och bildning av Fe_2O_3 d.v.s. Fe(III) oxid. I figuren 7 nedan visas en termodynamisk jämviktsberäkning av 1 kmol FeSO_4 i en atmosfär med 10 % O_2 . Användandet av Fe(II) sulfat begränsas alltså till temperaturer under $350\text{ }^\circ\text{C}$.



Figur 7. Termodynamisk jämviktsberäkning för sönderdelning av Fe(II) sulfat i rökgas med 10 vol% O_2 . Beräknad med HSC Chemistry.

Figure 7. Thermodynamic equilibrium calculation of Fe(II) sulphate decomposition in flue gas with 10 vol% O_2 . Calculated with HSC Chemistry.

I figuren 8 nedan visas en termodynamisk beräkning av stabiliteten av 1 kmol $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ i en atmosfär (100 kmol) av 90% N_2 och 10% O_2

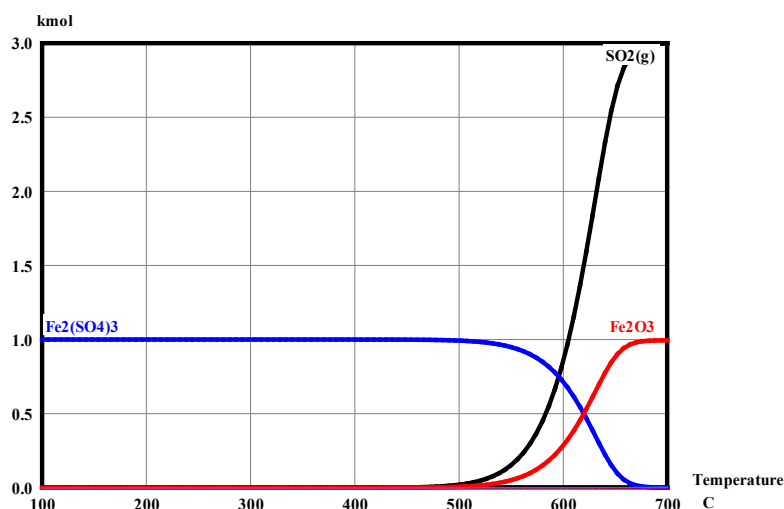


Figure 8. Thermodynamisk jämviktsberäkning av Fe(III)sulfatsönderdelning i rökgas med 10 vol% O₂. Beräknad med HSC Chemistry.

Figure 8. Thermodynamic equilibrium calculation of iron(III)sulphate decomposition in flue gas with 10 vol% O₂. Calculated with HSC Chemistry.

Järn(III)sulfaten är alltså stabil upp till ca 500 °C, men smälter vid 480 °C, och borde kunna användas upp till denna temperatur, under förutsättning att den inte reagerar med något annat i gasen.

De är också mycket billiga material som utan vidare skulle kunna användas i ganska stor skala om det skulle behövas.

MnSO₄

Lågtemperaturkatalysatorer för SCR finns rapporterade i litteraturen och är t.ex. baserade på system av Mn/Fe/Al₂O₃ (21). Sulfaten är dock det Mn-salt som uppges ha lägst aktivitet av Mn-salterna.

2.4.2 Bärarmaterial

Aluminiumoxid

Aluminiumoxid Al₂O₃ är ett av de vanligaste bärarmaterialen för heterogena katalysatorer. Aluminiumoxid förekommer i en rad olika kristallmodifikationer såsom γ, α, ε, θ. Böhmit är en aluminiumoxid-hydroxid som används för tillverkning av γ-alumina och som bindemedel i katalysatorer. Vid försöken användes en alumina-sol, [säll]. det vill säga en kolloidal suspension av fast aluminiumoxid-hydroxid i vatten. Injicerad vid hög temperatur bör denna kunna omvandlas från böhmit till någon annan form av aluminiumoxid.

Träkol

Ett av de billigaste och mest lättåtkomliga materialen som skulle kunna användas är träkol. Träkol är poröst med mycket stor specifik yta och används ofta som katalysatorbärare, främst i icke-oxiderande miljö, t.ex. vid hydrogenering av

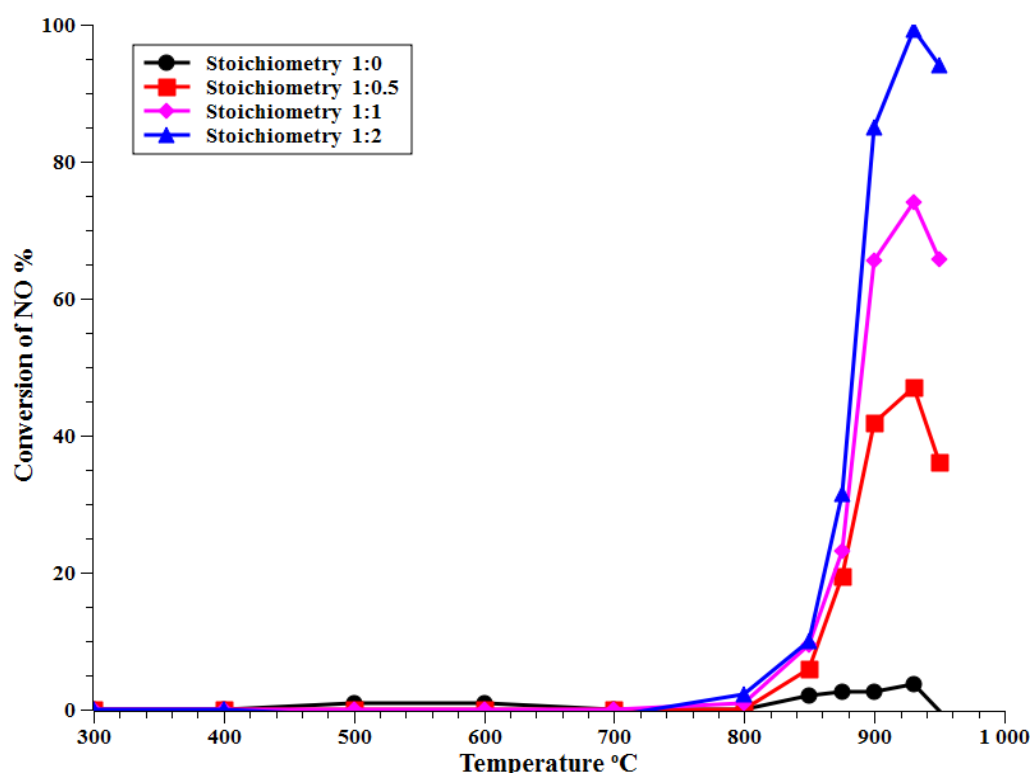
kolväten med vätgas. Vanligtvis finns då någon värdefull aktiv komponent deponerad på träkolet, t.ex. palladium (Pd). I oxiderande miljö har träkol den nackdelen att den kan oxideras av O_2 till CO_2 , vid hög temperatur även av H_2O och CO_2 , och förbrukas därmed, vilket normalt sett inte är acceptabelt för en katalysatorbärare. Finns en stor mängd träkol ackumulerad i systemet kan den dessutom antändas och orsaka bränder.

Vid försöken användes ångaktiverat aktivt kol (Activated Charcoal Norit). Kolet finmalades och rördes ut i avjoniserat vatten (10 g i 100 ml vatten), vilket gav ett pH på 9.

3 Resultat

3.1 SNCR-FÖRSÖK

Innan aerosolförsöken påbörjades gjordes ett SNCR-försök, det vill säga med den icke katalyserade homogena gasfasreaktionen, eftersom det måste vara möjligt att särskilja effekten av aerosolerna. Uppehållstiden i reaktorn var 0,8 sekunder vid 900 °C, vilket uppskattades som en rimlig uppehållstid i den heta zonen i en mindre panna, men eftersom gasflödet är konstant och temperaturen varierar, kommer uppehållstiden att variera något när temperaturen ändras.



Figur 9. Omsättning av NO som funktion av temperaturen vid olika stökiometrier i SNCR-reaktionen.

Figure 9. Conversion of NO as a function of temperature at different stoichiometries in the SNCR reaction.

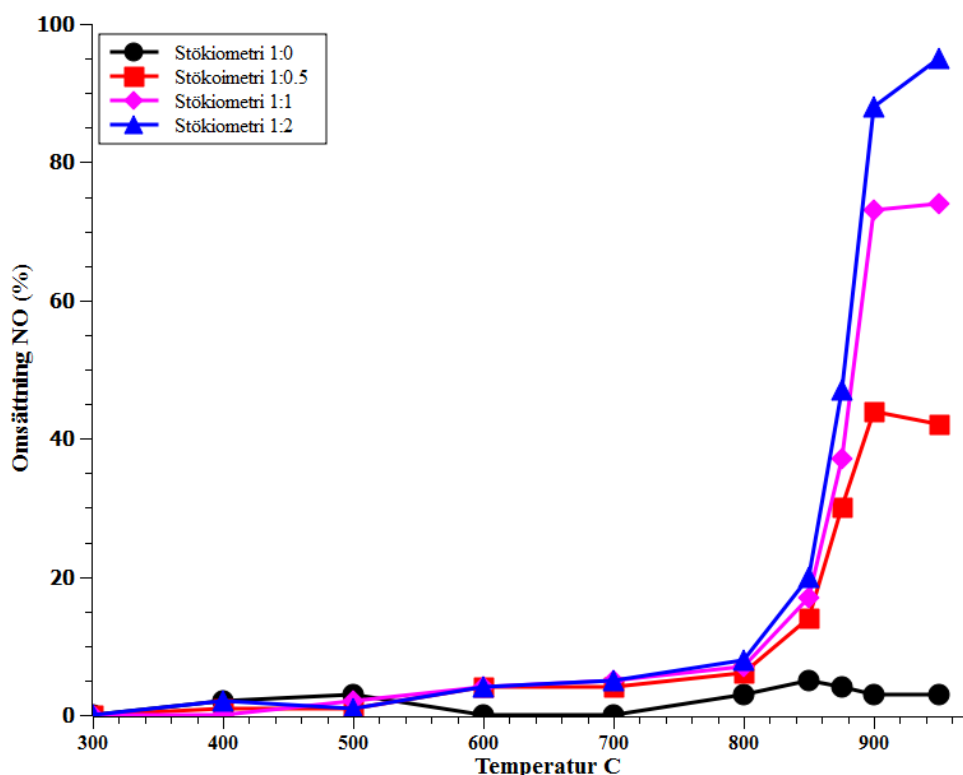
Reaktionen (figur 9) tar fart vid 800 °C och går mycket brant upp till 900 °C. Därefter faller omsättningen tillbaka igen. Det optimala fönstret verkar vara mycket snävt. Mellan 800-930 °C syns en liten omsättning av NO utan att ammoniak tillsätts. Den enklaste förklaringen till detta borde vara att all ammoniak inte helt spolats ut ur systemet när mätningen gjordes.

3.2 AEROSOLKATALYSATORFÖRSÖK

3.2.1 Pneumatisk transport

Vid försöken med pneumatisk transport, transporteras katalystorn genom den varma reaktorn och avskiljs i ett kallt filter (rumstemperatur) innan kondensorn i uppställningen. Endast zeoliterna presterade en mätbar omsättning vid pneumatisk transport av katalysatorerna genom reaktorn (figur 10).

Nedan visas resultatet från H-mordenit vid olika stökiometrier mellan $\text{NO}:\text{NH}_3$. Resultaten från H-beta och H-ZSM-5 zeoliterna var mycket likartade och det verkar som om aktiviteten inte påverkas av typen av zeolit utan snarare av partikelstorlek.



Figur 10. Aerosolförsök(H-mordenit) vid olika stökiometrier och temperaturer.

Figure 10. Aerosol experiment (H-mordenite) at different stoichiometries and temperatures.

Till skillnad från SNCR-försöket, så stiger omsättningen, efter 500 °C, upp till 5 % innan SNCR-reaktionen startar vid 800 °C. Det är ingen skillnad mellan stökiometrierna 0,5-2 vilket beror på att ammoniaken är i så stort överskott; den begränsar inte vid så låg omsättning. En omsättning på 5 % verkar kanske som ett blygsamt resultat, men syftet med försöket var att registrera någon effekt av aerosoltillsatsen. Omsättningen beror på katalysatorns aktivitet och mängden som doserades.

Vid mätning av partikelstorleksfördelning gav samtliga zeolitmaterial en storleksfördelning liknade den som visas i figur 5, dvs. med en snäv fördelning runt 5µm. Detta har förmodligen att göra med att inmatningssystemets gasström

inte kan bära större partiklar som används i försöken, samtidigt som pulvret inte består av väsentligen mindre partiklar. Masskoncentrationen av partiklar som matas in, var svår att få stabil och svängde mellan 80-160 mg/Nm³.

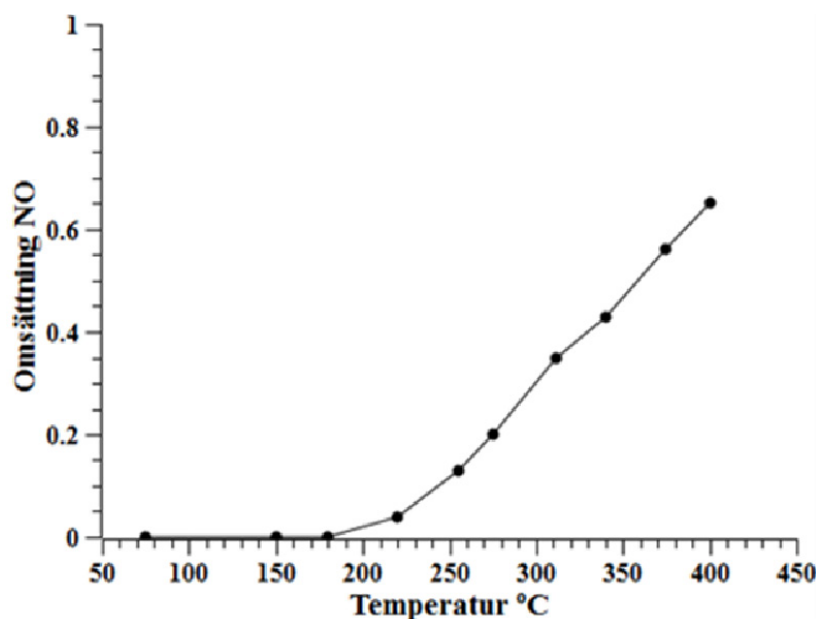
3.2.2 Resultat från filterförsök

Gasbelastningen anges i försöken nedan som GHSV (Gas Hourly Space Velocity) vilket är ett vanligt begrepp i samband med katalysatorer. GHSV beräknas genom att dividera gasflödet (Nm³/h) med katalysatorvolymen (m³) och är ett mått på hur många gasvolymeter (lika med katalysatorns volym) som kan behandlas per timme.

Mordenit

Mordenit deponerades på filtret genom damning under 1 timme. Utvägningen av filtret visade att 0,6 g hade deponerats. Försöket utfördes vid standardförhållandena (tabell 1) och 130 Ndm³/h totalflöde våt gas (100 Ndm³/h torr gas). Med antagen bulkdensitet om 1g/cm³ för det deponerade materialet är gasbelastningen GHSV 200 000 h⁻¹.

Aktiviteten (figur 11) är ganska god, 50 % omsättning nås vid en temperatur runt 350°C.

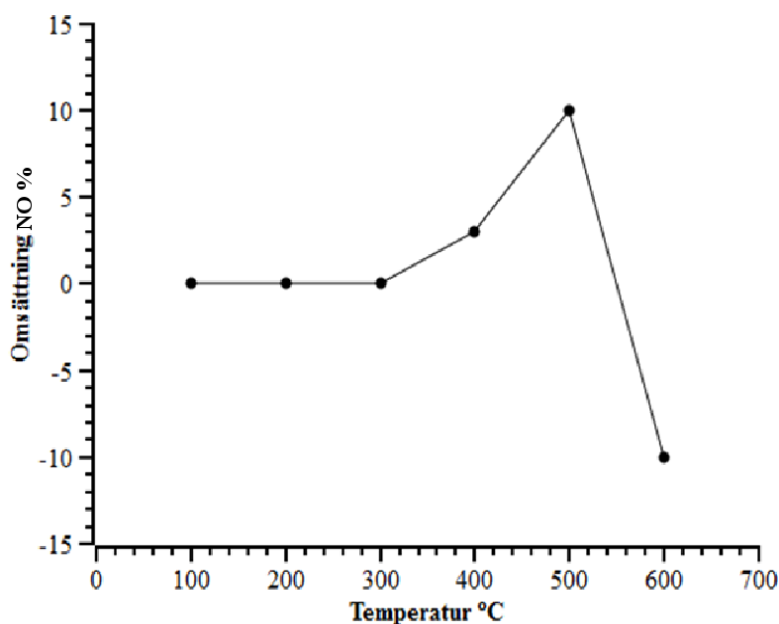


Figur 11. Filterförsök H-mordenit

Figure 11. Filter experiment with H-mordenite.

Fe₂(III)(SO₄)₃

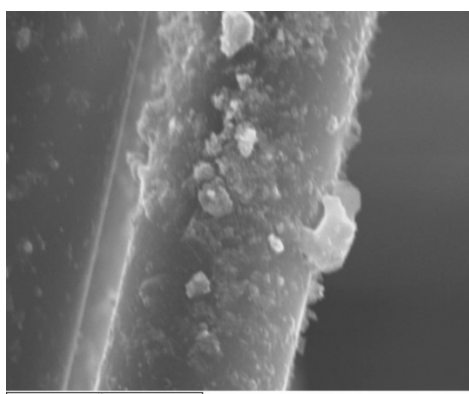
I figur 12a visas omsättningen som funktion av temperaturen för järn(III)sulfat. Avsatt mängd på filtret var 0,3 g under 3 timmar med aerosolgeneratoren. Standardgassammansättningen med stökiometrin 1 NO:NH₃ användes. Med antagen bulkdensitet om 1g/cm³ för det deponerade materialet är gasbelastningen GHSV 400 000 h⁻¹.



Figur 12a. Filterförsök Järn(III)sulfat, 0,3 g deponerat på filter.

Figure 12a. Filter experiment with iron(III)sulphate, 0.3 g deposited on the filter.

Järn(III)sulfaten (Figur 12a) blir aktiv i temperaturområdet 300-500 °C, därefter sönderdelas sulfaten till oxid och börjar oxidera ammoniaken till NO_x. Omsättningen drev också vid 500 °C vilket tyder på att sönderdelningen har börjat. Förmodligen måste järnsulfaten bäras upp av något, t.ex. alumina för att bli användbar genom att sänka temperaturen där katalystorn är aktiv. Nedan visas en SEM (Scanning Elektron Mikroskope) bild (figur 12b) på järnsulfatpartiklar avsatta på en filterfiber, observera att skalan i underkanten av bilden visar 10 µm.



Figur 12b. SEM bild på deponerat järn(III)sulfat, större urskiljningsbara partiklar ligger mellan 1-5 µm medan ett gytter av mindre partiklar också kan ses.

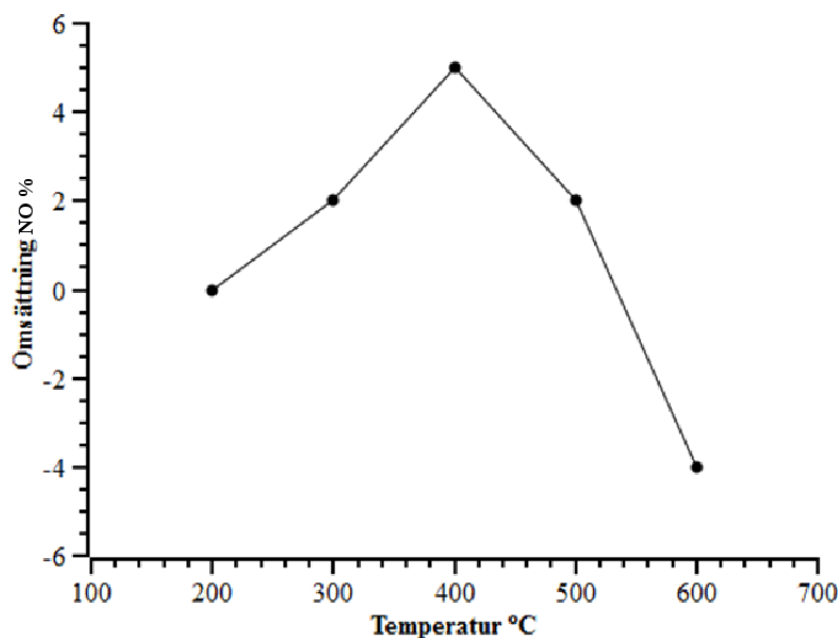
Figure 12b. SEM view of deposited iron(III)sulphate. Larger distinguishable particles between 1-5 µm and conglomeration of smaller particles also visible.



Den deponerade mängden MnSO₄ är högre (0,5 g) än i fallet med Fe₂(SO₄)₃ vilket beror på att filtret belades under längre tid (6 respektive 3 h).

Aktiviteten (figur 13) är dock betydligt lägre än för järnsulfat men tycks starta vid lägre temperatur. Utvärderad vid standardförhållanden (tabell1). Med antagen

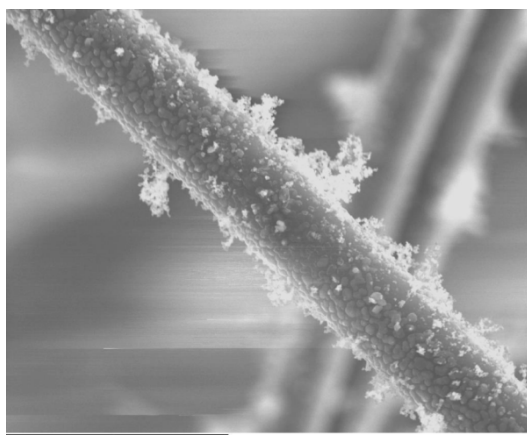
bulkdensitet om 1 g/cm^3 för det deponerade materialet är gasbelastningen GHSV $250\,000\text{ h}^{-1}$.



Figur 13. Filterförsök MnSO_4 0,5 g deponerat på filter.

Figure 13. Filter experiment with MnSO_4 0.5 g deposited on filter.

Nedan SEM-bild av filterfiber belag med MnSO_4 -aerosoler (figur 14).

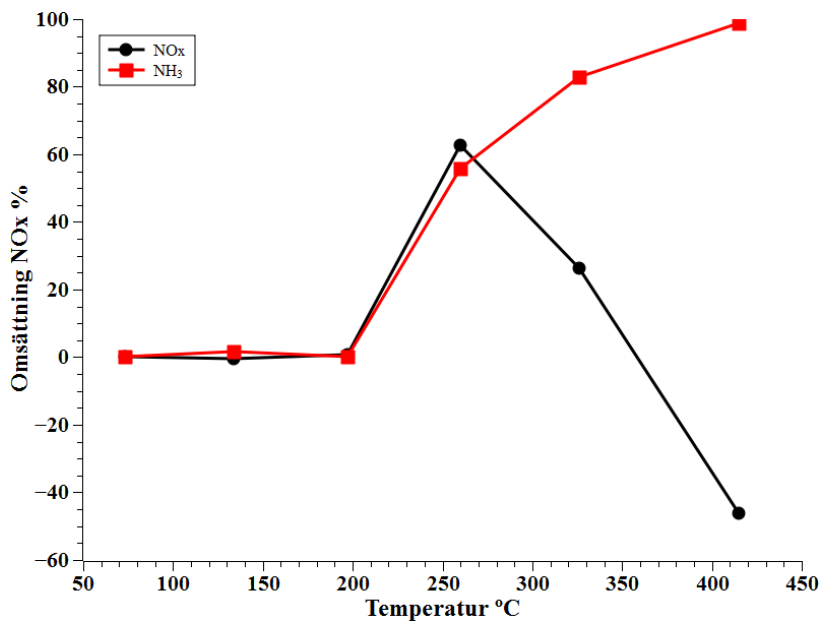


Figur 14. SEM bild av flockade MnSO_4 -aerosolpartiklar på filterfiber

Figure 14. SEM image of flocked MnSO_4 aerosol particles on filter fibre.

Järn(II)sulfat FeSO_4

En lösning av 0,26 M järn(II)sulfat satsades i atomiseraren och under 5 timmar deponerades 0,3 g på filtret i reaktorn vid 150 $^{\circ}\text{C}$. Gasbelastning, GHSV, $400\,000\text{ h}^{-1}$.

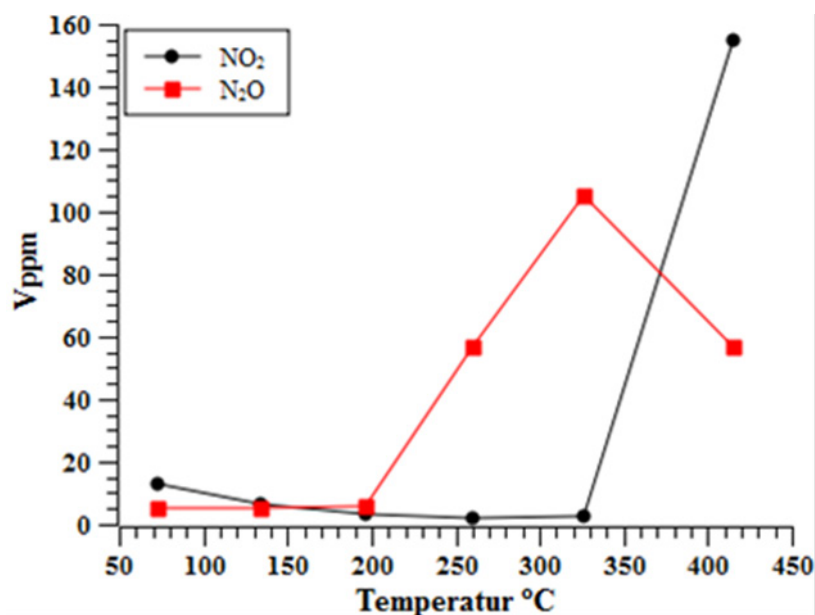


Figur 15. Omsättning av NO med deponerad Fe(II)SO₄ på filter (NO 800 ppm, NH₃ 800 ppm, O₂ 5 vol%). (FTIR)

Figure 15. Conversion of NO with deposited Fe(II)SO₄ on filter (NO 800 ppm, NH₃ 800 ppm, O₂ 5 vol%). (FTIR)

Järn(II)sulfaten (figur 15) blir aktiv för NO_x-reduktion i ett mycket snävt temperaturområde mellan 200-250 °C och når en reduktionsgrad på 60 %. Därefter minskar omsättningen snabbt och har vid 400 °C övergått till en substantiell bildning av NO. Vid 420 °C har den ökat till 40 % NO-bildning.

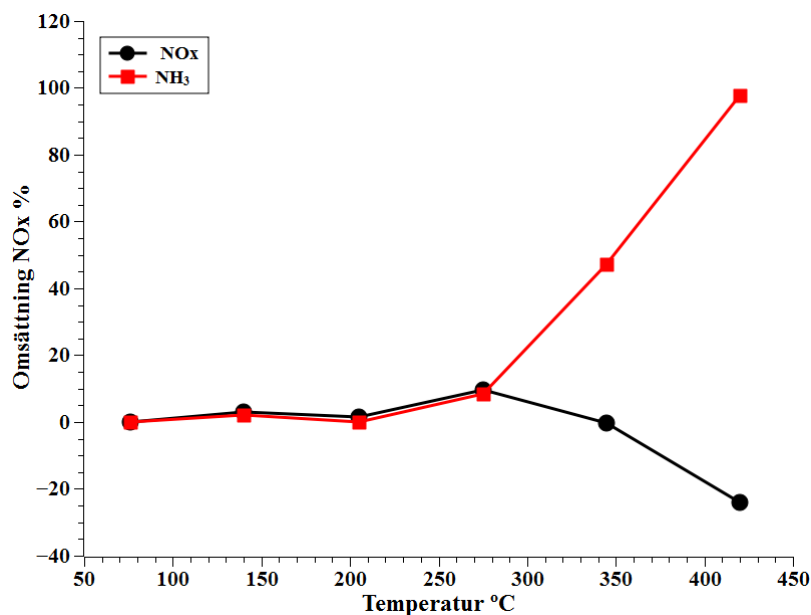
Orsaken är oxidation av ammoniak vars omsättning ökar med temperaturen och når 100 % vid 420 °C. Vid denna temperatur är järn(II)sulfaten förmodligen sönderdelad till Fe₂O₃ då ingen mätbar SO₂ finns i gasfasen. Omvandlingen av katalysatorn är förmodligen anledningen till att kvävedioxid börjar bildas (Figur 16). Från att ha legat på relativt låg nivå, stiger halten till 160 vppm när temperaturen ökas från 325 till 420 °C. Lustgasbildningen är också betydande och med början på 200 °C stiger halten upp till ca 100 vppm vid 300 °C för att därefter avta med högre temperatur.



Figur 16. Bildning av NO₂ och N₂O vid SCR med deponerad Fe(II)SO₄. (FTIR)

Figure 16. Formation of NO₂ and N₂O in the SCR experiment with deposited Fe(II)SO₄. (FTIR)

Försöket upprepades med samma preparation, det vill säga utan att byta katalysatorn. (figur 17). NO_x-reduktionsförmågan hade nu försvunnit. När järn(II)sulfaten oxiderats till Fe₂O₃ återstår endast förmågan att oxidera ammoniak.



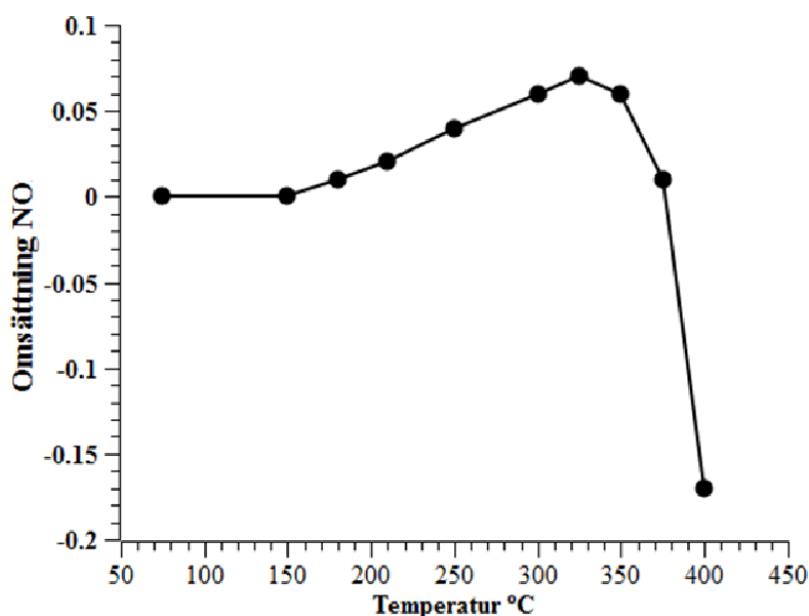
Figur 17. Andra körningen av deponerad järn(II)sulfat på filter. (FTIR)

Figure 17. Second run with deposited iron(II) sulphate on filter.(FTIR)

Böhmit-Aluminiumoxid-hydroxid

Böhmiten bildar en kolloidal suspension av små partiklar (sol) som stabiliseras av elektrostatisk repulsion. Tanken med Böhmiten var att denna skulle tjäna som bärarmaterial för en aktiv fas och att katalysatorn skulle bildas när aerosolerna injicerades i reaktorn. Metallsalterna som sattes till sol:en störde emellertid den elektrostatiska balansen så mycket att sol:en flockades och föll ut ur lösning. Därmed blev det endast resultat från försöket med böhmit-sol utan metallsalter.

Till försöket användes en sol (10 vikts%) av kolloidal Böhmit, d.v.s. aluminiumoxid-hydroxid. Aerosolerna deponerades på filtret under 2 timmar vid 150 °C och vägdes ut till 0,2 g. För att omvandla böhmiten till γ -alumina krävs en temperatur på ca 500 °C.



Figur 18. Filterförsök böhmit 0,2 g deponerat på filter.

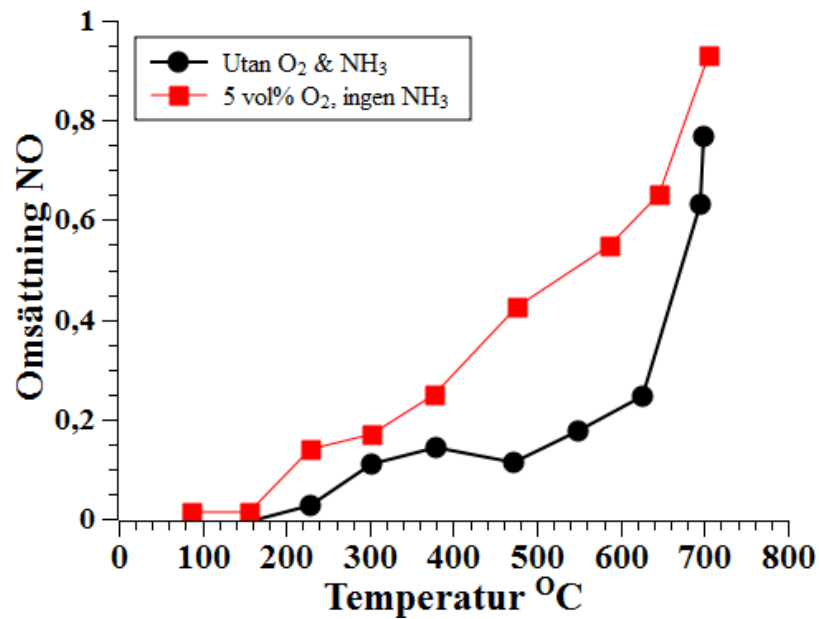
Figure 18. Filter experiment with 0.2 g boehmite deposited on filter.

Den okalcinerade böhmiten (figur 18) uppvisar en viss aktivitet, innan den börjar oxidera ammoniak, men gasbelastning är också mycket hög GHSV 600 000 h⁻¹.

Aktivt kol

Tanken med användandet av det aktiva kolet var att detta skulle tjäna som bärarmaterial till en aktiv fas, t.ex. järnsulfat. Först måste dock egenskaperna för NO_x-reduktion hos det aktiva kolet undersökas, så resultaten från de preparerade katalysatorerna inte misstolkas. Kolet är ingen katalysator utan ett reduktionsmedel

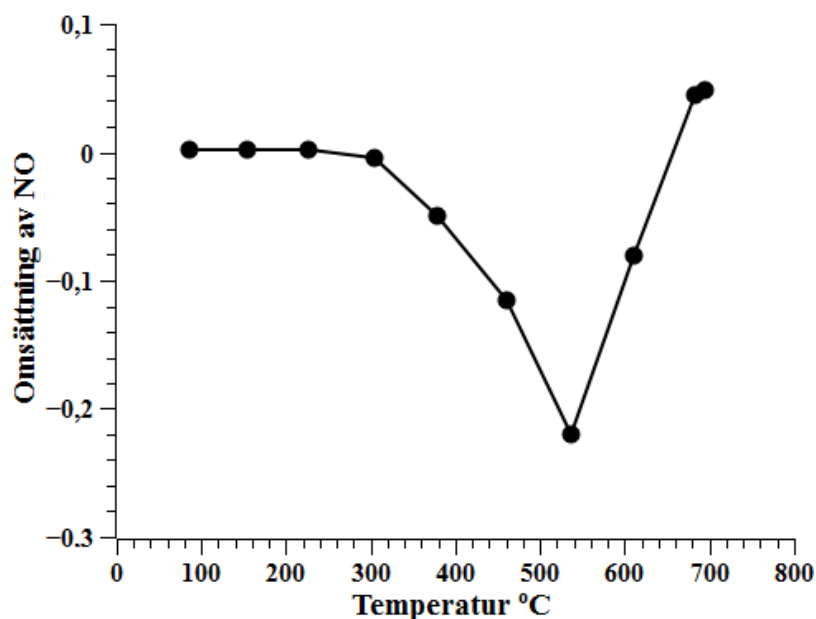
I en första testomgång dammdes 0,3 g av det aktiva kolet på filtret, och dess förmåga att reducera NO undersöktes. Detta gjordes utan ammoniak, både i syrefri simulerad rökgas och med 5 vol% syre närvarande. Gasbelastning GHSV 170 000 h⁻¹



Figur 19.
Figure 19.

Reduktion av NO (figur 19.) sker både med och utan syre närvarande. Och är effektivare med syre än utan. Mycket höga reduktionsgrader med O₂ (> 90 %) uppnås vid 700 °C. Detta innebär att vid högre temperatur än 700 °C kommer betydligt mindre massa kol att behövas för att nå fullständig omsättning.

I nästa försöksomgång (figur 20) undersöktes om det aktiva kolet fungerade som SCR-katalysator genom att tillsätta 800 vppm av NH₃ till gasen innehållande 5 vol% O₂.



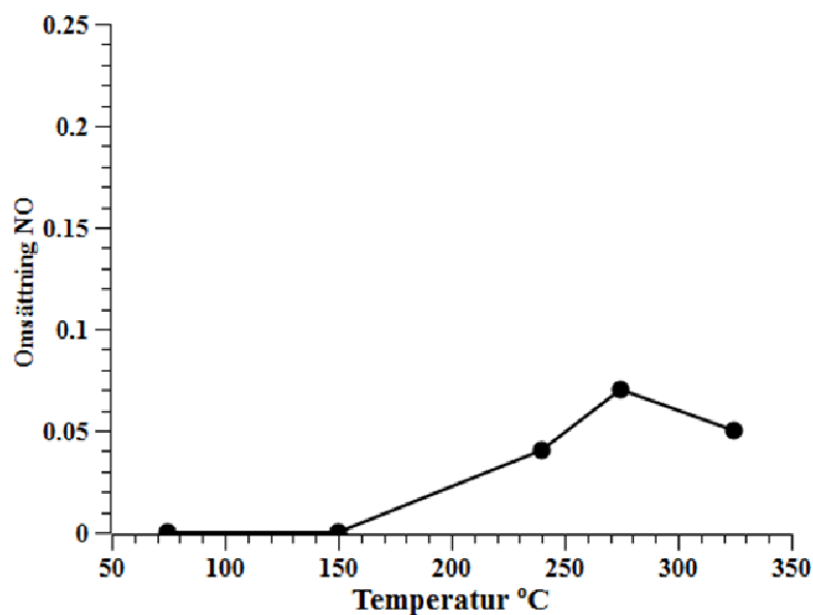
Figur 20. NO-reduktion över aktivt kol på filter med ammoniak och 5 vol% O₂ i simulerad rökgas. (NO 800 vppm, NH₃: 800 vppm) Massa aktivt kol 0,3 g, totalflöde 50 Ndm³/h.

Figure 20. NO reduction over active carbon on filter with ammonia and 5 vol% O₂ (NO 800 vppm, NH₃: 800 vppm). Active carbon 0.3 g, with total flow 50 Ndm³/h.

Ammoniaken oxideras (figur 20) av det aktiva kolet med bildning av NO_x som följd. Vid 500 °C vänder trenden och når några procents reduktion vid 700 °C. Detta beror förmodligen på att kolets NO_x-reduktion balanserar NO_x-bildningen från ammoniakoxidationen.



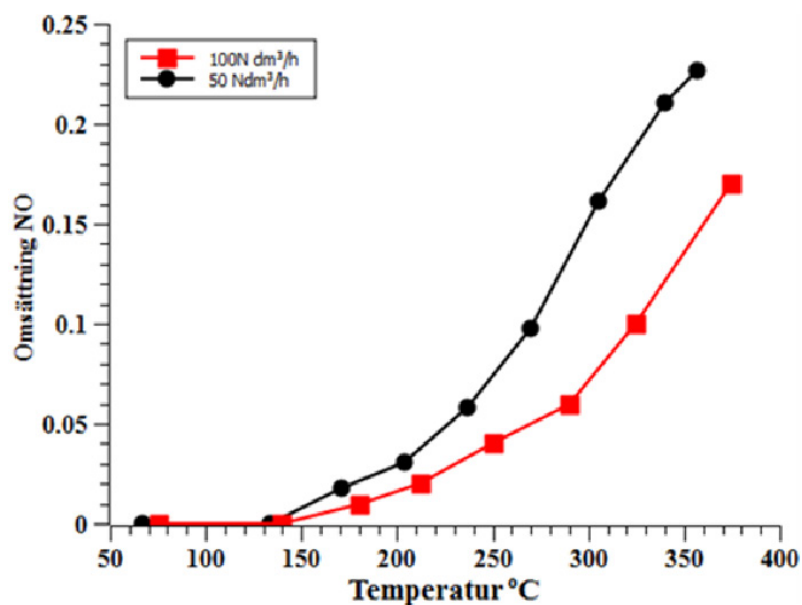
En lösning preparerades, 2 vikts% totalt (12 g Al₂(SO₄)₃, 4g Fe₂(SO₄)₃, 4g MnSO₄) i 980 g vatten och användes i atomiseraren. Partiklar deponerades under 5 timmar på filtret och vägdes ut till 0,3 g. Försöket är utfört (figur 21) under standardförhållanden (tabell 1).



Figur 21. Filterförsök $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3/\text{MnSO}_4/\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ aerosolkatalysator preparerad direkt från lösning.

Figure 21. Filter experiment with $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3/\text{MnSO}_4/\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ aerosol catalyst prepared directly from solution.

Efter den första körningen höjdes temperaturen upp till 500 °C och katalysatorn kalcinerades i luft på filtret under 5 timmar för att sönderdela sulfaterna till oxider. Därefter upprepades försöket vid 100 respektive 50 Ndm^3 totalflöde.



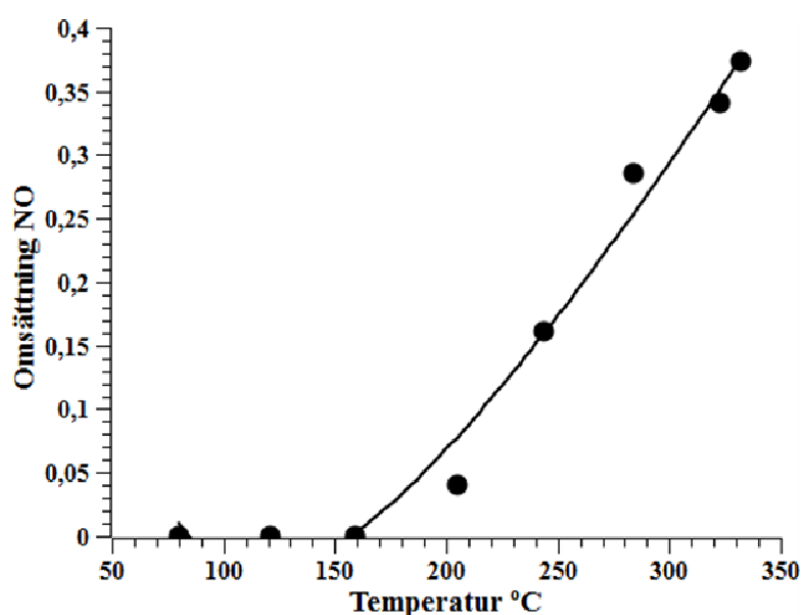
Figur 22. Kalcinerad $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3/\text{MnSO}_4/\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ katalysator.

Figure 22. Calcined $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3/\text{MnSO}_4/\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ catalyst.

Behandlingen förbättrade katalysatorns prestanda avsevärt (figur 22). Med antagen bulkdensitet på 1 g/cm^3 på pulvret är gasbelastningen i försöken GHSV $330\,000 \text{ h}^{-1}$ respektive $170\,000 \text{ h}^{-1}$.

Järn(II)sulfat-aktivt kol

Järn(II)sulfat deponerades på det aktiva kolet genom att mortlat kol suspenderades i en mättad järn(II)sulfatlösning i 1 timme under omrörning. Kolet filtrerades av och torkades vid 200°C , 0,4 g deponerades på filtret genom damning. Katalysatorn utvärderades (figur 23) vid standardförhållandena (tabell 1). Totalflöde $130 \text{ Nm}^3/\text{h}$.



Figur 23. Järn(II)sulfat/aktivt kol (0,4g) som SCR katalysator (NO_x :800 vppm, NH_3 :800 vppm, O_2 : 5 vol%) totalflöde $130 \text{ Nm}^3/\text{h}$ simulerad rökgas.

Figure 23. Iron(II)sulphate/ active carbon as SCR catalyst (NO_x :800 vppm, NH_3 :800 vppm, O_2 : 5% vol), with total flow $130 \text{ Nm}^3/\text{h}$.

Katalysatorn visar god aktivitet (figur 23), gasbelastning GHSV $300\,000 \text{ h}^{-1}$.

4 Resultatanalys

4.1 AKTIVITET VID PNEUMATISK TRANSPORT

Endast zeoliterna uppnådde så hög masskoncentration i gasströmmen, vid den pneumatiska transporten genom reaktorn, att omsättning av NO registrerades. Utvärderingen finns i bilaga C.

För att nå en omsättning på 70 %, av NO, med förhållandena som var givna i försöket, krävs det en uppskattad masskoncentration av 2,3g/Nm³ av katalysator, enligt utvärderingen (tabell 2). (Bilaga C)

Tabell 2. Förbrukning Zeolit vid 70 % omsättning av NO_x vid ett rökgasflöde på 1 Nm³/s

Per sekund	2,3 g
Per timma	8,3 kg

4.2 FILTERFÖRSÖK

Filterförsöken är utförda vid varierande gasbelastningar då det inte på förhand gick att förutse hur mycket material som avsattes på filtret. För varje försök, där det var möjligt, har därför hastighetskonstanterna bestämts för en reaktion med pseudo-första ordningens beroende av NO. Från hastighetskonstanterna bestämdes därefter frekvensfaktorerna och aktiveringsenergierna (tabell 3). Beräkningarna redovisas i bilaga A och B.

Tabell 3. Frekvensfaktorer och aktiveringsenergier

Prov	a0 (1/s)	Ea (J/(mol K))
Mordenit Integral utvärdering	404335	45137
Fe ₂ (SO ₄) ₃	822415	66920
Fe/Mn/Al-sulfat Färsk	40175	36340
Fe/Mn/Al-sulfat Kalcinerad 50 Ndm ³ /h	136353	40207
Fe/Mn/Al-sulfat Kalcinerad 100 Ndm ³ /h	71040	40323
FeSO ₄ /Aktivt kol Differentiell utvärdering	108254988	72157
FeSO ₄ /Aktivt kol Integral utvärdering	119640264	72548
Böhmite	26635	34753
Aktivt kol m 5 % O ₂	14101	30429

4.3 BERÄKNADE UTFALL.

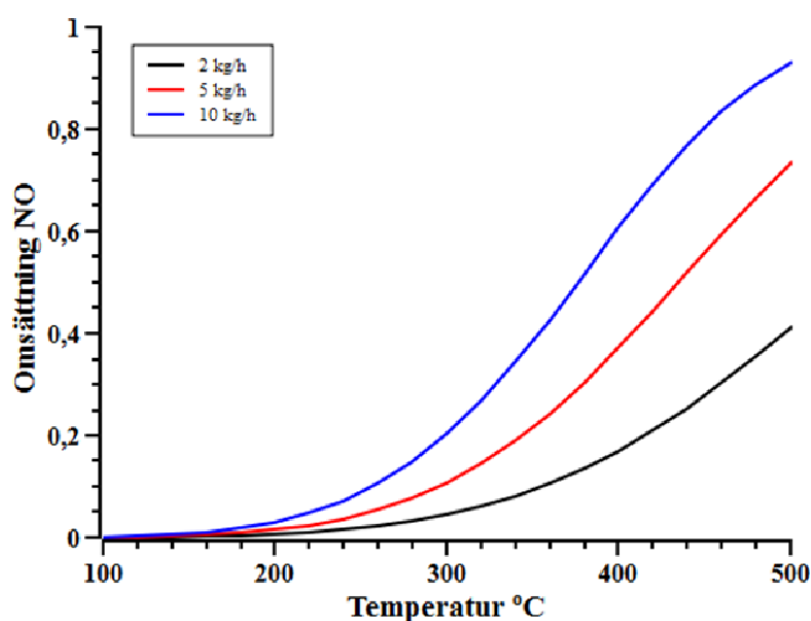
Med de framtagna frekvensfaktorerna och aktiveringsenergierna från filterförsöken beräknades utfallen för de olika katalysatorerna vid injektion i

rökgaserna. Som räknebas användes ett rökgasflöde på 1 Nm³/s och ett pseudo-första ordningens hastighetsuttryck. Beräkningarna utfördes för temperatur mellan 100 - 500 °C och varierande katalysatormängder. I tabell 4 finns en omräkning för förbrukningen av katalysator mellan g/s och kg/h.

Tabell 4. Massförbrukning katalysator baserat på rökgasflödet 1 Nm³/s (1 MW_{th})

0,56 g/s	2 kg/h
1,39 g/s	5 kg/h
2,78 g/s	10 kg/h

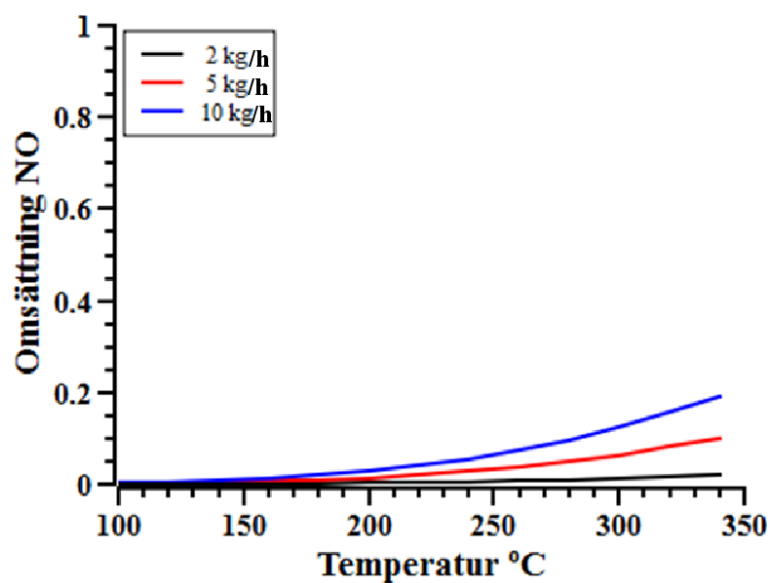
Beräkningen med mordenitkatalysator ger ett bra utfall (figur 24).



Figur 24. Beräknat utfall för H-mordenit med 1 Nm³/s rökgasflöde.

Figure 24. Calculated outcome for H-mordenite with 1 Nm³/s flue gas.

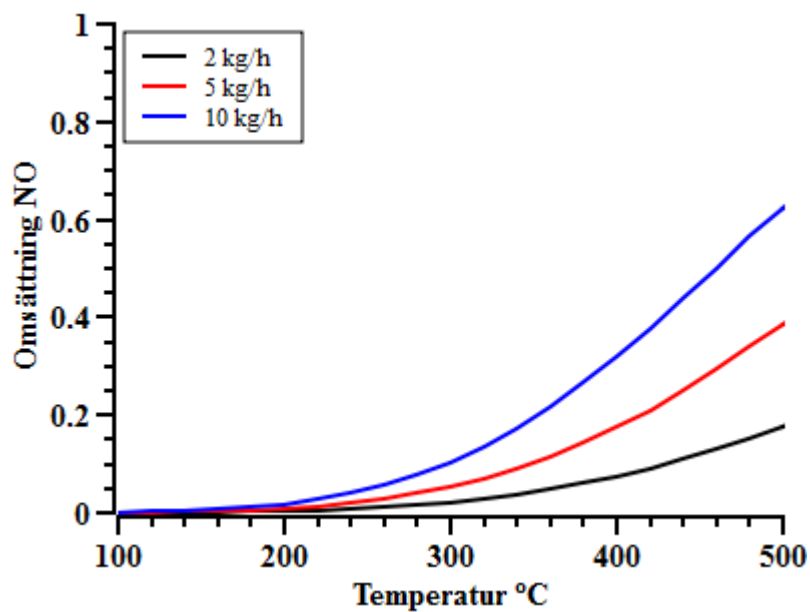
I fallet med böhmit (figur 25), genomfördes beräkningen till 340 °C då katalysatorn oxiderar ammoniak till NO_x vid temperaturer över 350 °C.



Figur 25. Beräknat utfall för böhmit med 1 Nm³/s rökgasflöde.

Figure 25. Calculated outcome for boehmite with 1 Nm³/s flue gas.

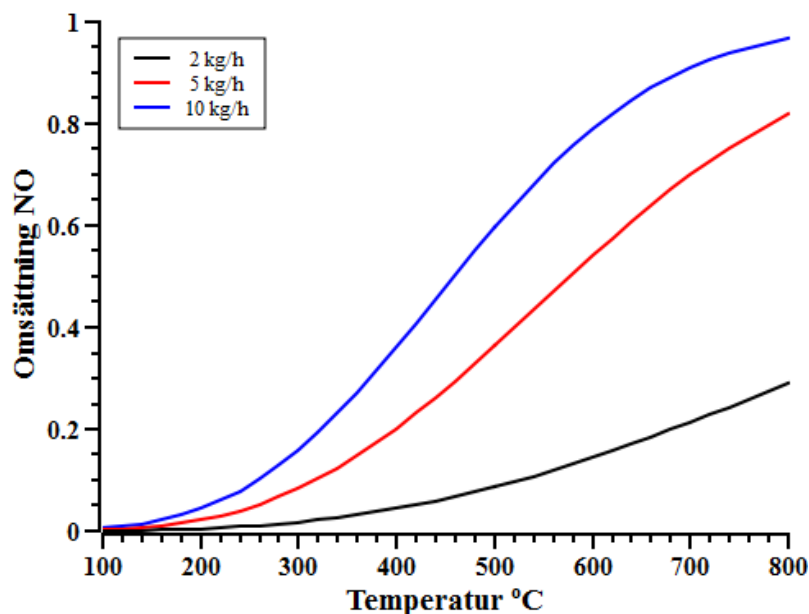
Kalcinerad Fe/Mn/Al-sulfat, figur 26, kan inte heller konkurrera med zeoliten (fig. 24).



Figur 26. Beräknat utfall kalcinerad Fe/Mn/Al-sulfat med 1 Nm³/s rökgasflöde.

Figure 26. Calculated outcome for calcined Fe/Mn/Al sulphate with 1 Nm³/s flue gas.

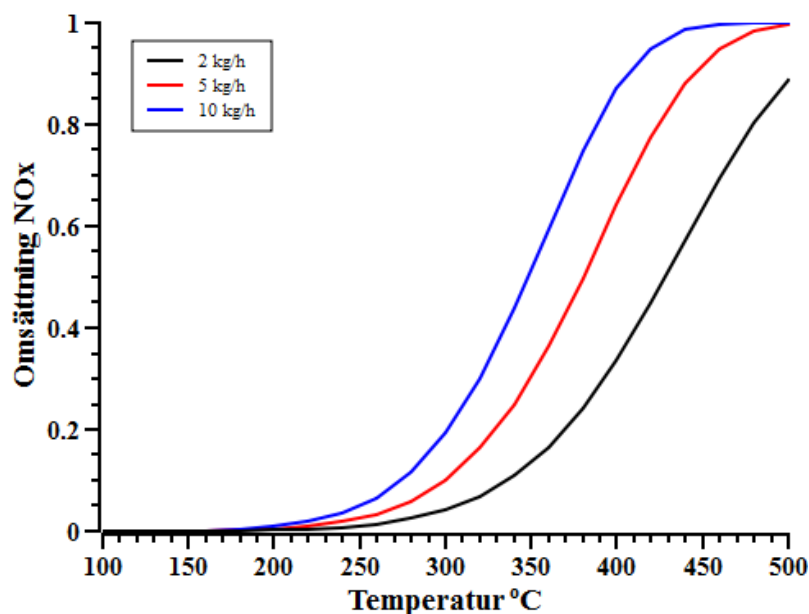
Kol fungerar effektivt som reduktionsmedel (figur 27), men är inte en katalysator.



Figur 27. Beräknat utfall för aktivt kol som reduktionsmedel med 1 Nm³/s rökgasflöde.

Figure 27. Calculated outcome for active carbon as reductant with 1 Nm³/s flue gas.

FeSO₄/aktivt kol visar ett bra utfall (figur 28), men värdena är extrapolerade över 350 °C.



Figur 28. Beräknat utfall med FeSO₄/aktivt kol.

Figure 28. Calculated outcome for FeSO₄/active carbon with 1 Nm³/s flue gas.

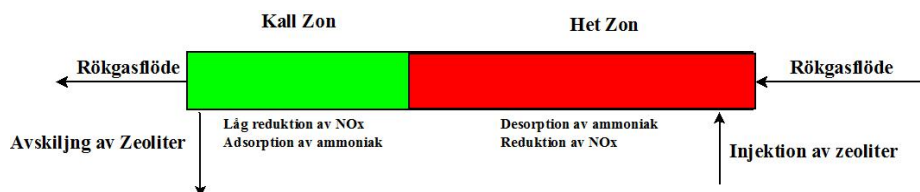
Alla dess beräkningar är utförda med ett pseudo-förstaordningens hastighetsuttryck. När omsättningarna blir höga, kommer även ammoniakkoncentrationen att påverka reaktionshastigheten. Detta ger förmodligen ett sämre utfall.

5 Diskussion

Zeoliter

Endast zeoliterna producerade mätbar omsättning vid direkt aerosolkatalys. Den huvudsakliga orsaken var att massflödet blev i storleksordning 10 gånger större vid damning av zeolitpulvret än det producerade massflödet från atomiseraren samt att inget av de material som testades kunde kompensera skillnaden i masskoncentration med högre aktivitet. Utbudet på tillgängliga aktiva material var också begränsat på grund av de krav, såsom kostnad och låg miljöpåverkan, som ställdes på dem. Inte förrän i slutet av projektet kom katalysatorer fram, såsom FeSO_4 /aktivt kol och kalcinerad Fe/Mn/Al-sulfat, som kunde mäta sig med zeoliten i fråga om aktivitet.

Nedan, i figur 29, visas en förenklad modell över hur systemet är tänkt att fungera. Zeolit och ammoniak/urea injiceras i en varm zon i pannan. Här förångas eventuellt vatten och ammoniak, som kan vara bunden till zeoliten, desorberas. Under transporten genom pannan sker reduktion av NO_x . Zeoliten passerar ut till en kall zon där den avskiljs tillsammans med flygaska på t.ex. ett slangfilter. Om temperaturen är tillräcklig hög för att reaktionen ska ske, byggs en katalytiskt aktiv filterkaka upp som fortsätter att reducera NO_x från rökgaserna. Är temperaturen för låg kommer ammoniak att adsorberas av zeoliten, vilket begränsar slipet.



Figur 29. Förenklad modell av injektion av zeolit i förbränningspanna.

Figure 29. Simplified model of injecting zeolite into a boiler.

Konsekvensen för flygaskan blir att den kommer att innehålla en komponent som används som jordförbättringsmedel vid odling och som innehåller en del kväve. Om askan får spridas, så kan detta knappast vara ett problem.

Kostnaden för att använda syntetiska zeoliter är avsevärt högre än kostnaden för SNCR. Det finns dock möjlighet att titta på naturliga förekommande zeoliter som är billiga. Dessa zeoliter behöver förmodligen upparbetas för användning och det är oklart vilken behandling som behövs och vad den i så fall kostar.

Järnsulfat

I filterförsöken framkom FeSO_4 /aktivt kol som en intressant kandidat. Det är troligt att sulfaten omvandlats till oxid, eftersom det använda kolet är ordentligt basiskt vilket gör att järnhydroxider fälls ut på kolytan. Filterförsöken är bara körda upp till $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ då bildning av SO_2 måste undvikas för att inte skada analysinstrumentet. Beräkningen av utfallet är en extrapolering över $350\text{ }^{\circ}\text{C}$. Katalysatorn behöver alltså undersökas närmre, med avseende på selektivitet,

stabilitet, sammansättning och promotering. Katalysatorn är intressant då den är framställd med mycket billiga och lättåtkomliga komponenter som inte har någon större miljöpåverkan. Kostnadsuppskattningarna i bilaga D visar att med nuvarande resultat blir driftskostnaderna vid användandet av FeSO_4 /kol-katalysatorn med urea och ammoniak högre än vid SNCR, då en uppskattad katalysatorkostnad är i storleksordningen 10 SEK/kg. Om lågkostnadskol, spill, rest eller återvunnet kol, finns tillgängligt och kan användas blir järn/kol-katalysatorn mera konkurrenskraftig.

Fe/Mn/Al-sulfat

Vid tillverkning av Fe/Mn/Al-sulfat-katalysatorn används atomisering av en lösning för att producera en katalysator. Från de lösta salterna genereras droppar som torkar in till katalytiskt aktiva partiklar. I experimentet kalcinerades materialet efter genereringen vid 150 °C, men det är sannolikt att samma effekt skulle ha uppnåtts om dropparna injicerats vid högre temperatur. Aktiviteten på katalysatorn bedöms vara för låg för att vara intressant. Det ska dock påpekas att inga försök har gjorts för att optimera katalysatorn.

Böhmit

Böhmit är ett förstadium eller utgångsmaterial vid tillverkning av γ -alumina och används till bärmaterial eller bindemedel till katalysatorer. Böhmiten kan vara suspenderad som kolloidala partiklar i vätska, en sol [säll]. Sol:en kan vara stabiliserad med ammoniak. Dock är aktiviteten för låg för att vara intressant.

Träkol

Träkol kan reducera NO_x utan ammoniak, men är ingen katalysator utan ett reduktionsmedel. Tekniken, reburning, har använts i kommersiella installationer, kanske främst vid kolpulvereldning (23; 24; 25). Även fasta bränslen såsom träpulver och träkol kan användas till reburning (7). Fördelarna med reburning är att hela värmeinnehållet nyttiggörs vid god utbränning av sekundärbränslet samt att driftskostnaderna är marginella. Det finns också en möjlighet att producera sekundärbränslet på plats antingen genom att tillverka träpulver eller träkol via en separat pyrolysanläggning. I försöken uppmättes god aktivitet med aktivt kol. Precis som rapporterat i litteraturen var reduktionshastigheten av NO_x högre i närvaro av syre än utan. Ett oväntat resultat var att kolet oxiderade ammoniak i stor utsträckning till NO_x , vilket kan vara intressant för den som tänkt injicera ammoniak i en biobränsleeldad panna.

Förbrukning

I en industriell SCR-anläggning ligger gasbelastningen, GHSV, mellan 2000-10 000 h^{-1} beroende på typ av förbränning. Monoliterna som används innehåller dock mycket tomrumsvolym (kanaler). Detta kan jämföras med t.ex. filterförsöket med mordenit där gasbelastningen är 200 000 h^{-1} . I laborieförsöket används alltså maximalt 1/20 volym av katalysatorn. Anledningen till detta är naturligtvis att primärpartiklarna som bygger upp materialet är exponerade för gasfasen och reaktanterna samtidigt, så att NO_x och NH_3 inte behöver diffundera i porsystemet mellan partiklarna. Emellertid är den här 1/20 förbrukad på en timme. På 20

timmar har alltså material motsvarande 1 industriell katalytisk bädd förbrukats. Det är dock inte samma sorts material som föreslås i detta arbete och som används i den katalytiska bädden. Naturliga zeoliter till exempel kostar i storleksordning 1/50 av vad syntetiska zeoliter gör. Det vore dock väldigt fördelaktigt om någon form av recirkulation av katalysatorn kunde åstadkommas.

6 Slutsatser

Kostnadsberäkningarna visar att med dagens regler, och uppnådda NO_x-reduktionsgrader mellan 30-50 %, kan SNCR på små pannor motiveras om reduktionsgraden hamnar nära 50 %. Det ekonomiska utfallet är blygsamt till måttligt bra, som bäst 15-20 % kostnadsreduktion jämfört med utan åtgärd. Ökas NO_x-avgiften från 50 SEK/kg till 60 SEK/kg, som föreslagits, förbättras utfallet men resultatet är fortfarande måttligt bra (20-25 % kostnadsreduktion).

Aerosolkatalysatorer har visat sig möjliga att använda för reduktion av kväveoxider med ammoniak/urea i gasfas, under förutsättning att masskoncentrationen av katalysatorn i gasfasen är tillräckligt hög.

FeSO₄/kol och naturliga zeoliter är de främsta kandidaterna till en konkurrenskraftig aerosolkatalysator för NO_x-reduktion jämfört med SNCR-processen.

Beräkningarna för aerosolkatalysatorerna visar, om de beräknade reduktionsgraderna uppnås, att vid låga katalysatorkostnader (0,5-2 SEK/kg) så är resultat gott. Vid förhöjd NO_x-avgift förbättras resultatet men processen klarar som mest en katalysatorkostnad på 4 SEK/kg.

För att förbättra resultatet behövs någon form av recirkulation eller möjligen någon typ av slangfilterreaktor nedströms det ordinarie partikelfiltret så katalysator och aska kan hållas åtskilda.

En slutsats som dragits i projektet är att det inte är meningsfullt att använda heterogena katalysatorer i SNCR-temperaturområdet. SNCR-reaktionerna är homogena reaktioner i gasfasen och fortgår med mycket hög reaktionshastighet då de inte påverkas av masstransport, om gasen är välblandad. Reaktionshastigheten för en heterogen katalysator, även om partiklarna är små för att minska diffusionsbegränsningarna, kommer när reaktionshastigheten blivit tillräckligt hög, begränsas av diffusionen. Heterogena katalysatorer ska alltså användas vid en temperatur som är lägre än vad som gäller för SNCR. Undantaget i denna undersökning är träkol som inte är en katalysator utan ett reduktionsmedel som inte använder ammoniak.

7 Rekommendationer och användning

Under förutsättning att det är aktuellt med att införa NO_x-avgifter för mindre pannor (<25 GWh) och dessutom det är aktuellt med höjning av dessa avgifter, rekommenderar vi fortsatt arbete med att undersöka förutsättningarna för att använda aerosolkatalysatorer för NO_x-reduktion.

8 Förslag till fortsatt forskningsarbete

Katalysatorerna som har skannats fram i detta arbete är lågpriskatalysatorer som är tänkta att användas som förbrukningsvara. Det visar sig dock att det blir nödvändigt med recirkulation av dessa för att ytterligare sänka kostnaderna. Det behöver undersökas hur detta ska lösas. Även en eventuell lågtemperaturanvändning bör undersökas. Möjligen kan katalysatorerna användas efter partikelfiltret och på så sätt separera katalysatorn och askan.

Järn(II)sulfat/kol-katalysators aktivitet, stabilitet, selektivitet och preparation behöver undersökas närmre och om möjligt förbättras.

De naturliga zeoliterna skiljer sig ifrån de syntetiska på så sätt att de syntetiska är nästan 100 % rena medan de naturliga innehåller föroreningar i form av andra mineral i ganska betydande grad. Det är inte känt hur dessa föroreningar påverkar aktivitet och selektivitet eller andra egenskaper, som t.ex. smältpunkt på blandningen. Det behöver undersökas vilka egenskaper de naturliga zeoliterna har i jämförelse med de syntetiska och vilka förbehandlingar som behövs för att göra de naturliga zeoliterna användbara. Det kan röra sig om malningar, siktningar, separation av oönskade faser och föreningar.

Resultaten från föreliggande undersökning bör verifieras, först i kontrollerad miljö på labb. Därefter i en mindre förbränningsanläggning, kanske i en testpanna om sådan finns. Det behöver undersökas hur pulverinmatning ska gå till, hur pulvret distribueras i pannan, hur pannan påverkas av pulverinmatningen. En förutsättning för att processen ska fungera är att det finns partikelfilter att avskilja flygaska och katalysator. Vilka konsekvenser får katalysatorinmatningen för partikelfiltren i frågan om regenerering och tryckupbyggnad?

Zeoliten har också möjlighet att reducera ammoniakslip genom adsorption vid låg temperatur.

9 Litteraturförteckning

1. **Naturvårdsverket.** Utvärdering av 2008 års höjning av kväveoxidavgifter. 2012. ISBN 987-91620-6528-7.
2. **Javed, Tayyeb,** A comparative kinetic study of SNCR process using ammonia. *Brazilian Journal of Chemical Engineering.* 2008, Vol. 25, No 01.
3. **Naturvårdsverket.** Utsläpp av Ammoniak och lustgas. 2002. ISBN 91-620-8089-X.
4. **Brandin, Jan, Hulteberg, Christian and Odenbrand, Ingemar.** High-temperature and high-concentration SCR of NO with NH₃: Application in a CCS process for removal of carbon dioxide. *Chem.Eng.J.* 2012, Vol. 191.
5. **Andersson, Christer,** SCR vid biobränsleeldning - etapp 2; Åtgärder för att förlänga katalysatorns livslängd. *Värmeforsk*, 200. 705.
6. **Kling, Åsa,** Alkali deactivation of high-dust SCR catalysts used for NO_x reduction exposed to flue gas from 100 MW-scale biofuel and peat fired boilers: Influence of flue gas composition. *Applied Catalysis.* 2007, Vol. 69, 3-4.
7. **Smoot, L.D., Hill, S.C. and Xu, H.** NO_x Control Through Reburning. *Prog. Energy Combust. Sci.* 1998, Vol. 24.
8. **Dagaut, Philippe and Lecomte, Franck.** Experiments and Kinetic Modeling Study of NO-Reburning by Gases from Biomass Pyrolysis in a JSR. *Energy fuels.* 2003, Vol. 17, 3.
9. **Gilkin, M., Kutakova, D. and Prin, E.** Unsteady processes and aerosol catalysis. *Chem. Eng. Sci.* 1999, Vol. 54.
10. **Weber, Alfred, Seipenbusch, Martin and Kasper, Gerhard.** Application of Aerosol Techniques to Study the Catalytic Formation of Methane on Gasborne Nickel Nanoparticles. *J. Phys. Chem. A.* 2001, Vol. 105.
11. **Glikina, I.M., Glikin, M.A. and Kudryavtsev, S.A.** Specific control parameters in the technology of aerosol nanocatalysts. *Annales Universitatis Mariae Curie-*. 2009, Vol. LXIV,15.
12. **Isidorov, V., Klokova, E. and Kolkova, S.** Photocatalysis on atmospheric aerosols: Experimental studies and modeling. *Catalysis Today.* 1997, Vol. 39, 3.
13. **Adams, Christoffer J and et al.** Zeolite map: The new detergent zeolite. *Studies in surface science and catalysis.* : Elsevier, 1997, Vol. 105.
14. **Reháková, M,** Agricultural and agrochemical uses of natural zeolite of the clinoptilolite type. *Current Opinion in Solid State and Materials Science.* 2004, Vol. 8, 6.
15. **Baluwoff, P.M.M.,** Zeolites as Catalysts in Industrial Processes. [bokförf.] Lothar Puppe. [red.] Jens Weitkamp och Lothar Puppe. *Catalysis and Zeolites.* u.o. : Springer-verlag, 1999.
16. **Brandin, Jan G.M., Hulteberg, Christian P. and Odenbrand, Ingemar C.U.** High-temperature and high-concentration SCR of NO with NH₃: Application in a CCS process for removal of carbon dioxide. *Chem.Eng.J.* 2012, Vol. 15.
17. **Guan, Bin,** Review of state of the art technologies of selective catalytic reduction of NO_x from diesel engine exhaust. *Applied Thermal Engineering.* 2014, Vol. 66, 1-2.
18. **Johnson, Timothy V.** Review of Selective Catalytic Reduction (SCR) and Related Technologies for Mobile Applications. [red.] Isabella Nova och Enrico

- Tronconi. *Urea-SCR Technology for deNOx After Treatment of Diesel Exhausts*. New York : Springer, 2014.
19. **Ma, Lei, Li, Junhua and Rui, Ke.** Catalytic Performance, Characterization, and Mechanism Study of $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3/\text{TiO}_2$ Catalyst for Selective Catalytic Reduction of NO_x by Ammonia. *J.Phys.Chem.* 2011, Vol. 115, 15.
 20. **Mori, Toshikatsu et al.** Process for removing nitrogen oxides using ammonia as a reductant and sulfated metallic catalysts. US4107272 A1 US, den 15 Aug 1978.
 21. **Qi, Gongshin and Yang, Ralph.** Low-temperature selective catalytic reduction of NO with NH_3 over iron and manganese oxides supported on titania. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2003, Vol. 44, 3.
 22. **Becker, Robert and Hyun, Jung J.** Selective catalytic reduction catalyst consisting of iron sulfate, ceria and alumina. US4798817A USA, den 17 Jan 1989.
 23. **Rudling, Lars.** Sekundär tillförsel av trä och torvpulver vid kolpulvereldning. En undersökning av inflytandet på NO_x -emmissionerna. : Värmeforsk, 1987. 279.
 24. **Berge, Niklas,** *Reburning av en pulverflamma med lågvärdesgas.* u.o. : Värmeforsk, 1995. 555.
 25. **Silversand , Fredrik.** Minskning av NO_x -emmissioner från bibränsleeldade anläggningar genom katalytisk reburning. : Värmeforsk, 2000. 688.
 26. **Brandin, Jan.** Mordeniten som hetrogen katalysator för reduktion och oxidation av kväveoxider i gasfas. Lund : Lunds Universitet, 1990. Licensiatavhandling.
 27. **Zeolyst.** Welcome to Zeolysts International Webpage. *Zeolyst*. [Online] [Citat: den 28 April 2014.] <http://www.zeolyst.com/home.aspx>.
 28. **Raatec AB.** *issuu.com. ISSUU-Digital Publishing Platform for Magazines, Catalogs and more.* [Online] 2013. [Citat: den 28 April 2014.] http://issuu.com/lmiab/docs/mcp_unik_mineral2012-01-20web.
 29. **Raatex AB.** Raatec. *RaaTec*. [Online] [Citat: den 28 April 2014.] <http://raatec.com/>.
 30. **Träbränsleföreningen.** Priser på träbränslen. *Träbränsleföreningen*. [Online] [Citat: den 28 April 2014.] <http://www.tradbransle.se/priser.asp>.
 31. **Bergkvist, Kristina,** *Omförbränning av askor i rosterpannor.* Stockholm : Värmeforsk, 2005. ISSN 0282-3772, rapport 914.

10 Bilagor

10.1 A: UTFALLSBERÄKNINGAR – HASTIGHETSKONSTANTER

Beräkning av hastighetskonstanter

Från resultaten av reaktorförsöken beräknades hastighetskonstanterna för en pseudo-första ordningens reaktion för SCR-reaktionen. Det vill säga en reaktion som enbart är beroende av gaskoncentrationen av kvävemonoxid och där beroendet av ammoniak och syrgas är inbakat i hastighetskonstanten. Så länge som omsättningen är låg, är detta giltigt.

$$r_{NO} = -kC_{NO}$$

För filterförsöken har massbalansen för den ideala tubreaktorn använts:

$$F_{NO0}dx = -r_{NO}dV$$

Där F_{NO0} är ingående molflöde av NO, x omsättningen och V katalysatorvolymen. I många av försöken är de uppmätta omsättningarna låga, runt 10 % därför har differentiell utvärdering använts, det vill säga att hastighetskonstanterna beräknas direkt från de uppmätta omsättningarna.

$$k = \frac{F_{NO0} * \Delta x}{C_{NOm} \Delta V}$$

Där C_{NOm} är medelkoncentrationen av NO.

När högre omsättningar har uppnåtts, har integral utvärdering används med den integrerade materialbalansen för tubreaktorn.

$$x = 1 - e^{-k \frac{V}{G}}$$

Vilken ger:

$$k = -G/V \ln(1 - x)$$

Där G är volymsflödet vid den aktuella temperaturen.

Hastighetskonstanterna beräknas vid varje temperatur i försöket där omsättning har förekommit.

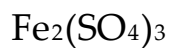
Beräkning av aktiveringsenergi och frekvensfaktor.

Hastighetskonstanten har ett temperaturberoende enligt det så kallade Arrheninussambandet:

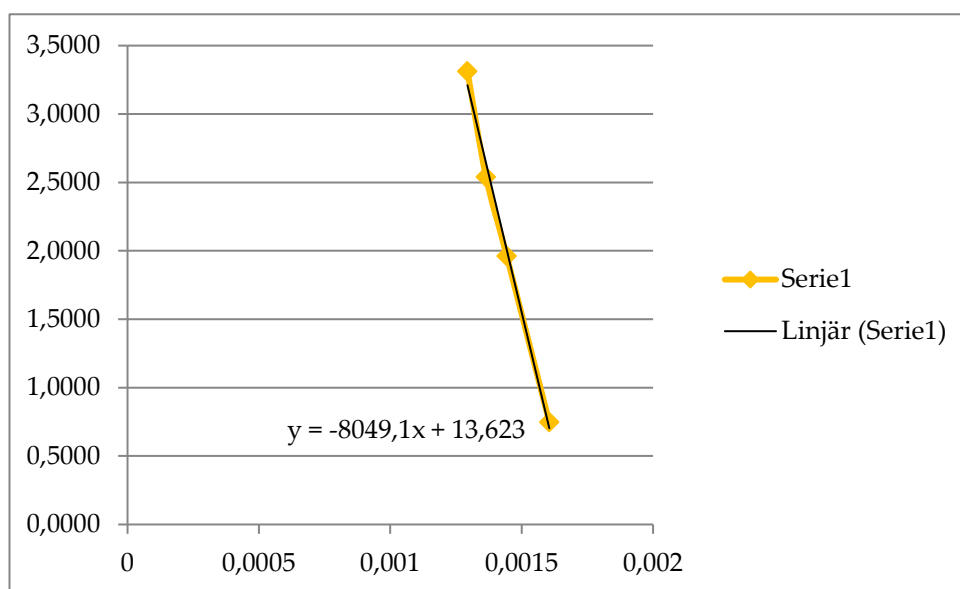
$$k = a_0 e^{\left(\frac{-E_a}{RT}\right)}$$

Plottas naturliga logaritmen av hastighetskonstanten vid de olika temperaturerna i försöket mot $1/T$ så fås en rät linje med lutningen $-E_a/R$ och avskärningen på y-axeln lika med $\ln(a_0)$.

På följande sidor visas beräkningarna av hastighetskonstanterna, aktiveringsenergin och frekvensfaktorn för de olika försöken.

Fe(III)SO₄ 3.00E-04kg3.00E-07m³120Nd³/h

T	T(K)	1/T	x	dF/dv	C _m	k	lnk
300	573	0.001745	0	0.00E+00	0.021201	0.00E+00	
350	623	0.001605	0.01	4.10E-02	0.019402	2.11E+00	0.7482
420	693	0.001443	0.03	1.23E-01	0.017267	7.12E+00	1.9634
460	733	0.001364	0.05	2.05E-01	0.016159	1.27E+01	2.5405
500	773	0.001294	0.1	4.10E-01	0.01493	2.75E+01	3.3128



E_a 66920 J/(mol K)
a₀ 822414.7 1/s

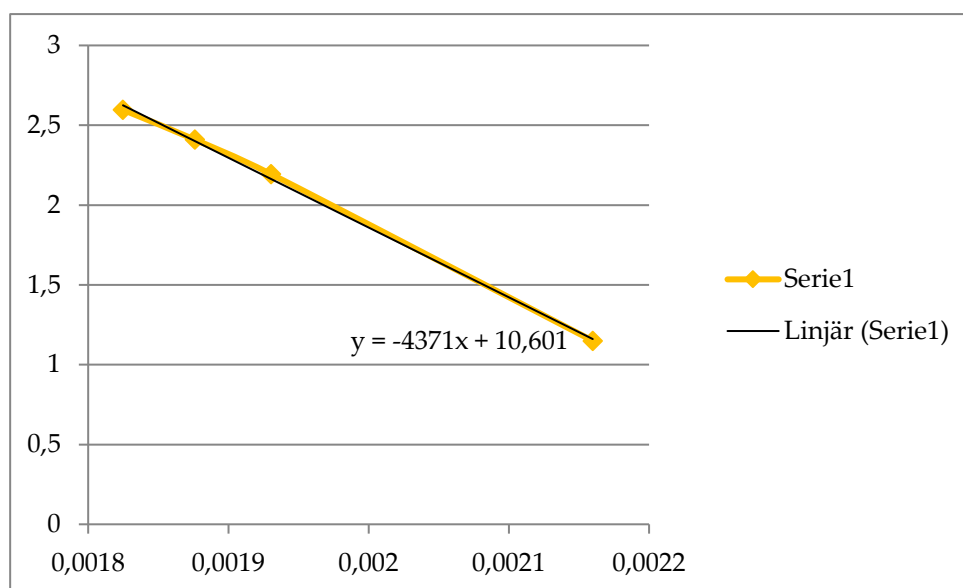
$\text{FeSO}_4/\text{MnSO}_4/\text{AlSO}_4$

Färsk

FeMnAl 3.00E-04 kg 3.00E-07 m3

120 Ndm3/h

T	T(K)	1/T	x	dF/dv	Cm	k	lnk
190	463	0.00216	0.02	8.20E-02	0.025976	3.16E+00	1.1495
245	518	0.00193	0.05	2.05E-01	0.022866	8.97E+00	2.1933
260	533	0.00187	0.06	2.46E-01	0.022108	1.11E+01	2.4093
275	548	0.00182	0.07	2.87E-01	0.021392	1.34E+01	2.5967



Ea 36340.49 J/(mol k)

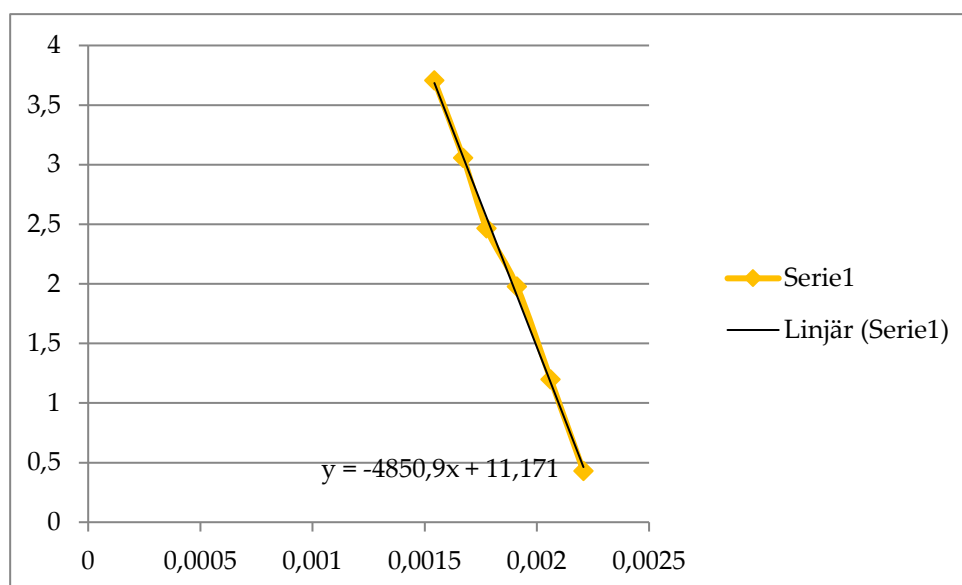
a0 40174.99 1/s

$\text{FeSO}_4/\text{MnSO}_4/\text{AlSO}_4$ Kalcinerad Flöde 100 Ndm³/h

Kalcinerad

FeMnAl 3.00E-04 kg 3.00E-07 m³100 Ndm³/h

T	T(K)	1/T	x	dF/dv	Cm	k	lnk
180	453	0.002208	0.01	4.10E-02	0.026683	1.54E+00	0.4295
212	485	0.002062	0.02	8.20E-02	0.024797	3.31E+00	1.1959
250	523	0.001912	0.04	1.64E-01	0.022763	7.20E+00	1.9747
290	563	0.001776	0.06	2.46E-01	0.02093	1.18E+01	2.4641
325	598	0.001672	0.1	4.10E-01	0.019299	2.12E+01	3.0561
375	648	0.001543	0.17	6.97E-01	0.017154	4.06E+01	3.7045

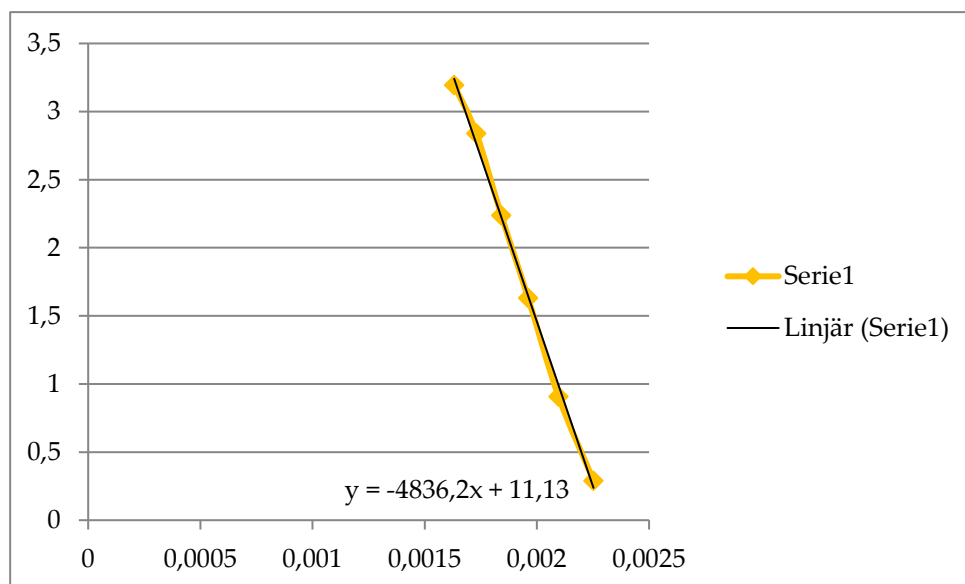


Ea 40322.9 J/(mol K)

a0 71040.12 1/s

$\text{FeSO}_4/\text{MnSO}_4/\text{AlSO}_4$ Kacinerad Flöde 50 Ndm³/hFe(III)SO₄ 3.00E-04 kg3.00E-07 m³50 Ndm³/h

T	T(K)	1/T	x	dF/dv	Cm	k	lnk
171	444	0.002252	0.017693	3.63E-02	0.027119	1.34E+00	0.2907
204	477	0.002096	0.030321	6.22E-02	0.025082	2.48E+00	0.9075
237	510	0.001961	0.05774	1.18E-01	0.023132	5.12E+00	1.6325
270	543	0.001842	0.097303	1.99E-01	0.021284	9.37E+00	2.2377
305	578	0.00173	0.161337	3.31E-01	0.019322	1.71E+01	2.8400
340	613	0.001631	0.210864	4.32E-01	0.017728	2.44E+01	3.1938

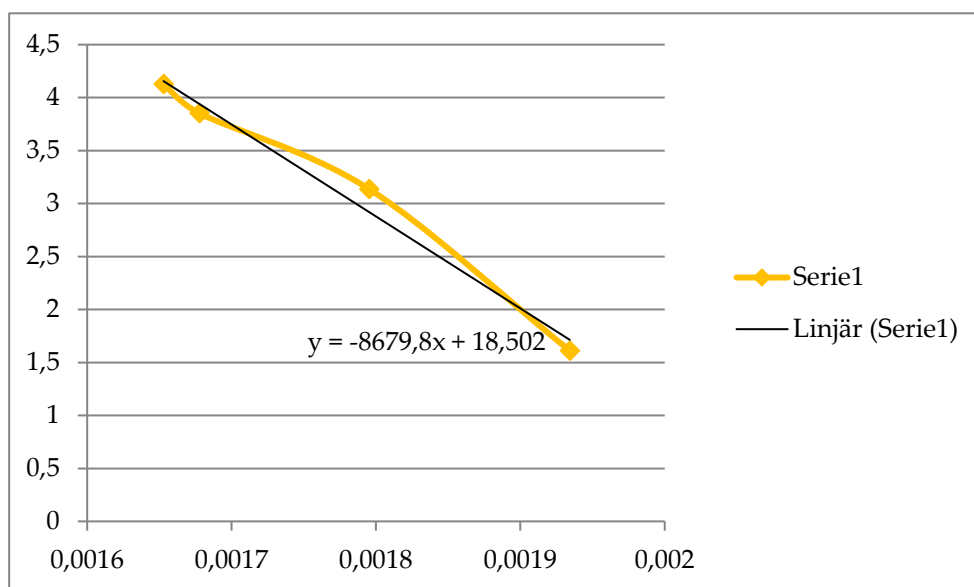


Ea 40206.5 J/(mol K)

a0 136352.7 1/S

FeSO₄/Aktivt kol Differentiell utvärdering

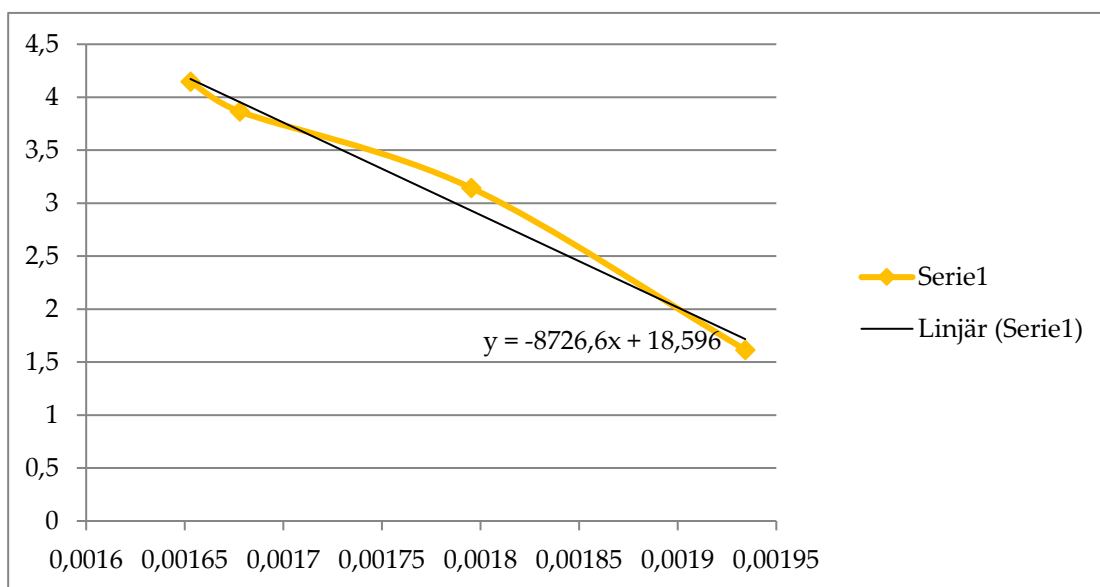
FeSO ₄ /kol	4.00E-04 kg	4.00E-07 m ³						
120	dm ³ /h							
T	T(K)	1/T	x	dF/dv	C _m	k	lnk	
205	478	0.002092	0.040562	1.25E-01	0.024899	5.01E+00	1.6113	
244	517	0.001934	0.161618	4.97E-01	0.021599	2.30E+01	3.1359	
284	557	0.001795	0.286031	8.80E-01	0.018691	4.71E+01	3.8518	
323	596	0.001678	0.341129	1.05E+00	0.016906	6.20E+01	4.1278	
332	605	0.001653	0.373051	1.15E+00	0.016334	7.02E+01	4.2517	



Ea 72157.206
a0 108254988

FeSO₄/Aktivt kol integral utvärdering

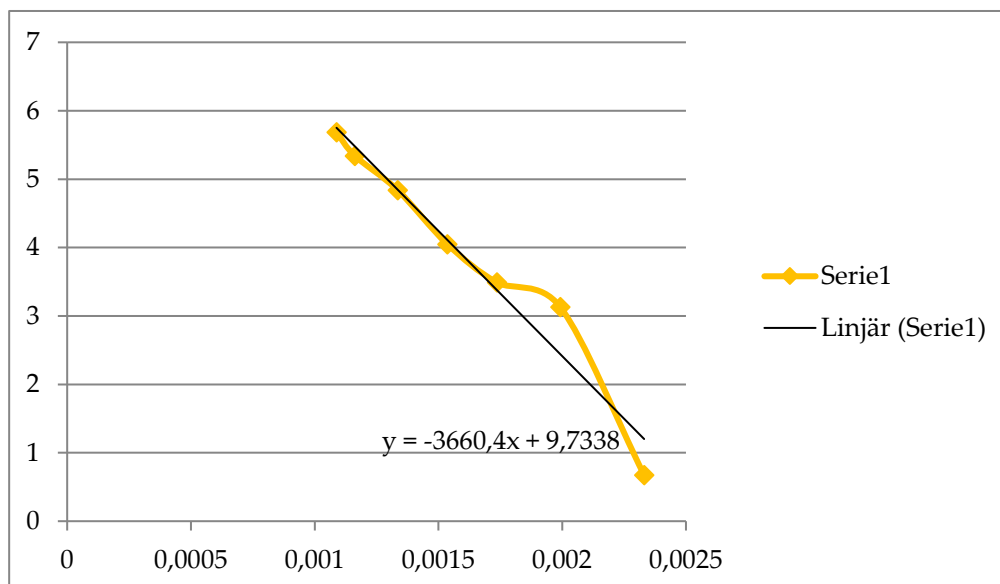
		Fe/aktivt kol		4.00E-04	kg	4.00E-07	m ³
		120		dm ³ /h			
T	T(K)	1/T	G m ³ /s	x	Ln(1-x)	k	lnk
205	478	0.00209205	4.86E-05	0.040562	-4.14E-02	5.03E+00	1.616
244	517	0.001934236	5.26E-05	0.161618	-1.76E-01	2.32E+01	3.143
284	557	0.001795332	5.67E-05	0.286031	-3.37E-01	4.77E+01	3.866
323	596	0.001677852	6.06E-05	0.341129	-4.17E-01	6.33E+01	4.147
332	605	0.001652893	6.16E-05	0.373051	-4.67E-01	7.19E+01	4.275



Ea 72547.964
a0 119640264

Aktivt Kol med 5 % O₂

Kol m O ₂	4.00E-04	kg	4.00E-07				
120	Ndm ³ /h						
T	T(K)	1/T	G m ³ /s	x	Ln(1-x)	k	lnk
86	359	0.002785515	4.38E-05	0.014876	-1.50E-02	1.64E+00	0.496164
156	429	0.002331002	5.24E-05	0.014876	-1.50E-02	1.96E+00	0.674298
229	502	0.001992032	6.13E-05	0.138804	-1.49E-01	2.29E+01	3.131069
303	576	0.001736111	7.03E-05	0.170163	-1.87E-01	3.28E+01	3.490303
378	651	0.001536098	7.95E-05	0.250623	-2.89E-01	5.73E+01	4.048873
476	749	0.001335113	9.15E-05	0.424595	-5.53E-01	1.26E+02	4.839143
587	860	0.001162791	0.000105	0.54776	-7.94E-01	2.08E+02	5.33906
646	919	0.001088139	0.000112	0.65	-1.05E+00	2.95E+02	5.685284
705	978	0.001022495	0.000119	0.931745	-2.68E+00	8.01E+02	6.686383

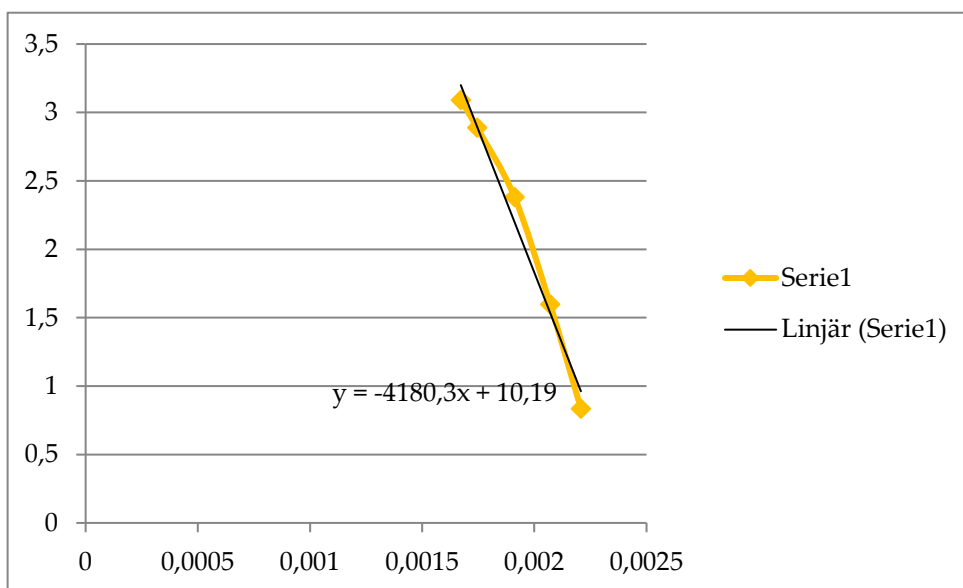


Ea 30429.24

a0 14100.99

Böhmit – Aluminiumoxid-hydroxid

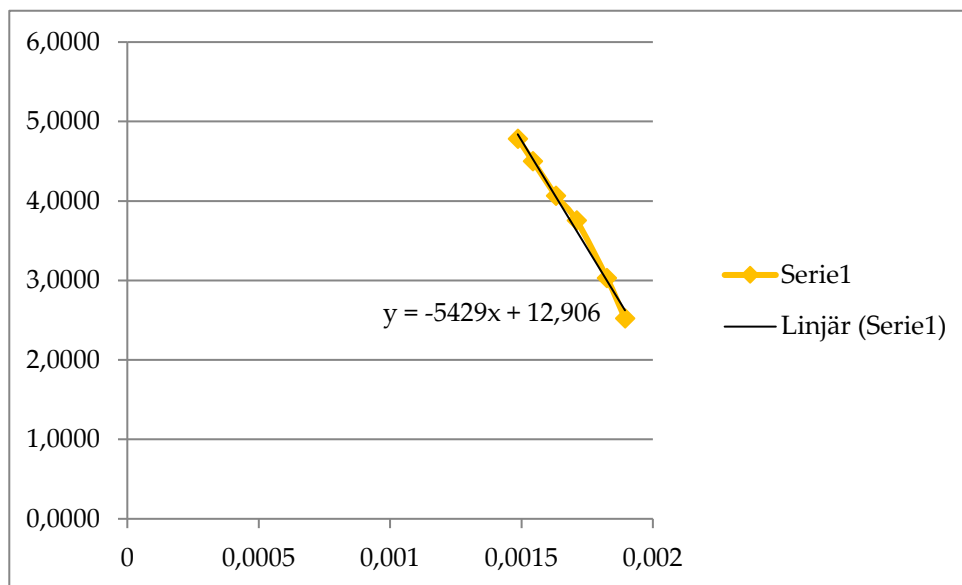
2.00E-04kg			2.00E-07				
120Ndm3/h							
T	T(K)	1/T	x	dF/dv	Cm	k	lnk
180	453	0.002208	0.01	6.15E-02	0.026683	2.30E+00	0.835007
210	483	0.00207	0.02	1.23E-01	0.0249	4.94E+00	1.597316
250	523	0.001912	0.04	2.46E-01	0.022763	1.08E+01	2.380181
300	573	0.001745	0.06	3.69E-01	0.020565	1.79E+01	2.887207
325	598	0.001672	0.07	4.31E-01	0.019604	2.20E+01	3.08923



Ea 34752.52

a0 26635.49

Mordenit	6.00E-04 kg	6.00E-07					
120 dm ³ /h							
T	T(K)	1/T	G m ³ /s	x	Ln(1-x)	k	lnk
220	493	0.002028	5.02E-05	0.04	-4.08E-02	3.41E+00	1.2276
255	528	0.001894	5.37E-05	0.13	-1.39E-01	1.25E+01	2.5233
275	548	0.001825	5.58E-05	0.2	-2.23E-01	2.07E+01	3.0319
312	585	0.001709	5.95E-05	0.35	-4.31E-01	4.27E+01	3.7551
340	613	0.001631	6.24E-05	0.43	-5.62E-01	5.84E+01	4.0679
375	648	0.001543	6.59E-05	0.56	-8.21E-01	9.02E+01	4.5022
400	673	0.001486	6.85E-05	0.65	-1.05E+00	1.20E+02	4.7860



Ea 45136.71
a0 404335.4

10.2 B: UTFALLSBERÄKNINGAR - OMSÄTTNING

Försöken utfördes med varierande massa på katalysatorn då det inte gick att förutsäga hur mycket katalysator som avsattes på filtret på förhand. Det strävades dock mot att 0,3 g katalysator skulle avsättas.

För att kunna jämföra och utvärdera de olika katalysatorpreparationerna, har omsättningarna beräknas vid olika temperaturer, med hjälp av de bestämda frekvensfaktorerna och aktiveringsenergierna i föregående avsnitt.

Omsättningen beräknas med integrala massbalansen för tubreaktorn vid ett standard gasflöde på 1 Nm³/s och är utförd vid olika mängder katalysator.

Som ett exempel visas nedan beräkningen för FeSO₄/Aktivt kol

Katalysator

FeSO₄/kol

Ea 47539.452 J/(mol K)

a0 1049684.289 1/s

G0 1 Nm³/s 3600 Nm³/h

katalysatorvolym 2.00E-03 m³

katalysatorvikt 2.00E+00 kg

Temp	T(K)	k	oms
100	373	0.230903	3.38E-04
120	393	0.503779	7.37E-04
140	413	1.019145	1.49E-03
160	433	1.93181	2.82E-03
180	453	3.460743	5.05E-03
200	473	5.901491	8.60E-03
220	493	9.637124	1.40E-02
240	513	15.14698	2.19E-02
260	533	23.01267	3.31E-02
280	553	33.92106	4.84E-02
300	573	48.66414	6.88E-02
320	593	68.1359	9.49E-02
340	613	93.32653	1.28E-01
360	633	125.3143	1.68E-01
380	653	165.2553	2.15E-01
400	673	214.3724	2.69E-01
420	693	273.9424	3.30E-01
440	713	345.2831	3.97E-01
460	733	429.7405	4.67E-01
480	753	528.6753	5.39E-01

10.3 C: UTVÄRDERING AV ZEOLITERNAS AKTIVITET VID PNEUMATISK TRANSPORT

För att utvärdera zeoliterna har satsreaktormodellen används för att göra en uppskattning. Aerosolerna matas in i ett volymselement av gasen och följer med denna från inlopp till utlopp utan att omblandas med de andra volymselementen. Hastighetsuttrycket som använts är pseudo-första ordningen med avseende på NO.

Materialbalans satsreaktor: $-dx/dt = -k(1-x)$

Där x är omsättning, k hastighetskonstant och t är tiden. Det integrerade hastighetsuttrycket blir då: $\ln(1-x) = -kt$

I tabell 1 är $\ln(1-x)$ beräknad för omsättningar mellan 0,05 och 0,9. Uppehållstiden i försöken är 1 sek. I tabellen är kvoten mellan hastighetskonstanterna och hastighetskonstanten vid omsättningen 0,05. Denna kvot kan antas var proportionell mot masskoncentrationen katalysator. Masskoncentrationen av katalysator i försöket var 100 mg/Nm³ eller 0.1 g/Nm³.

Tabell1 Katalysatorförbrukning för rökgasflödet 1Nm³/s

Oms	$\ln(1-\text{oms})$	Kvot	Förbrukning g/ s	Förbrukning kg/ h
0.9	-2.30259	44.89057	4.5	16.2
0.7	-1.20397	23.47232	2.3	8.3
0.5	-0.69315	13.51341	1.4	5.0
0.3	-0.35667	6.953637	0.7	2.5
0.1	-0.10536	2.05408	0.2	0.7
0.05	-0.05129	1	0.1	0.4

För att nå en omsättning på 70 % med förhållandena i försöken ovan och rökgasflödet 1 Nm³/s, krävs det 2,3 g/s av katalysator, enligt resultaten ovan. Detta är en grov uppskattning, det är inte självklart vilken reaktormodell som ska användas och mätningen kan innehålla fel.

10.4 D: KOSTNADSUPPSKATTNINGAR.

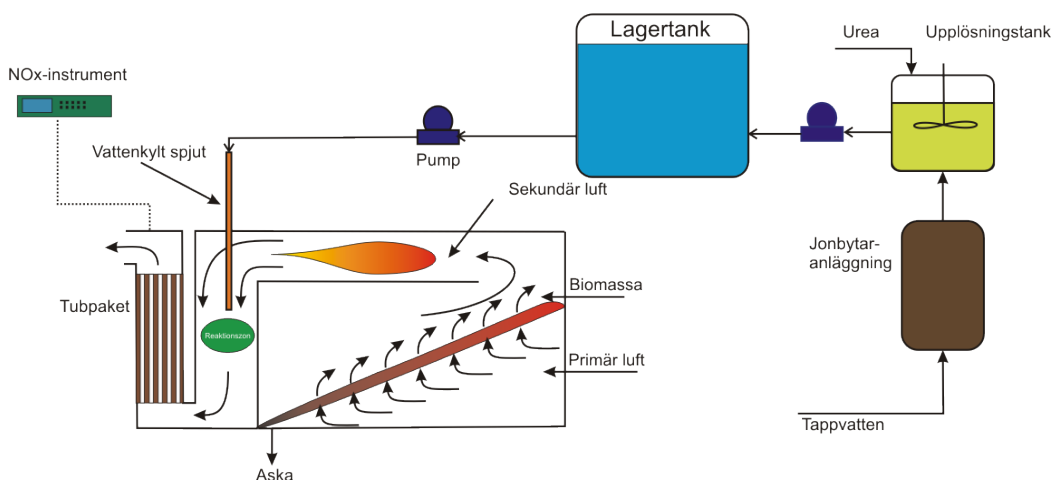
SNCR för mindre biobränsleeldade pannor

I figur 1 visas en schematisk rosterpanna med SNCR och en tänkt termisk effekt på 1 MW. Anläggningens antagna data visas i tabell 1.

Urea är lättast att hantera och kräver inga speciella säkerhetsåtgärder. Utrustningsbehovet är mycket begränsat, en lagertank, en upplösningstank, två pumpar, ett vattenkyllt spjut och rördragning. Inmatningen av lösning styrs av lastsignalen på pannan. Avjonat vatten behövs för ureaberedningen. I annat fall kommer hårda katjoner, t.ex. Ca^{2+} , att falla ut som karbonater. Det kommer också att behövas ett NO_x -instrument för att mäta och dokumentera emissionerna.

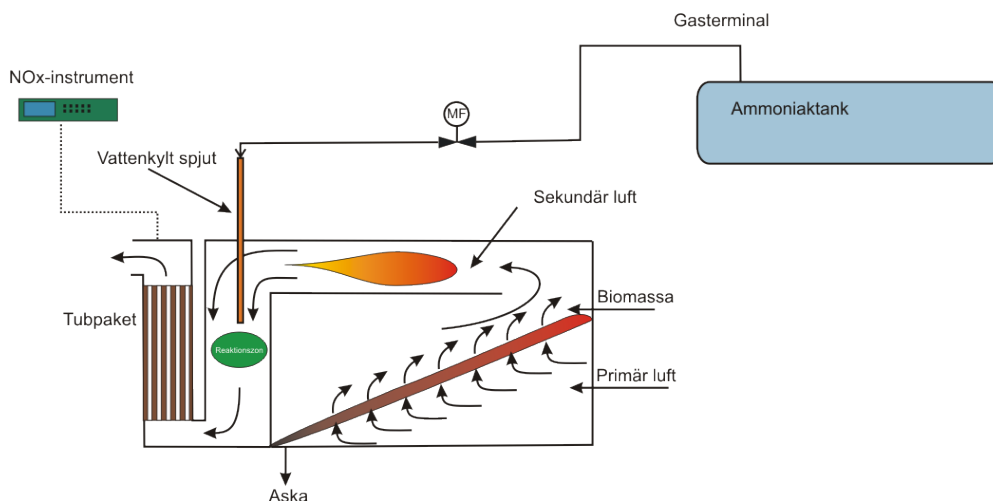
Tabell 1. Data Rosterpanna

Termisk effekt 1MW	Per år (8000 timmar)
Rökgasflöde	$28,8 \cdot 10^6 \text{ Nm}^3$
NO_x -halt	200 vppm
NO_x	410 mg/ Nm^3
NO_x -emission	11764 kg
	1,5 kg/MWh



Figur 1. Schematisk rosterpanna med urea SNCR

Om vattenfri flytande ammoniak används, måste ett tryckkärl användas (800 kPa, 20 °C).



Figur 2. Schematisk rosterpanna med ammoniak SNCR

Anläggningskostnader

Kostnadsuppskattning

Priserna är, i möjligaste mån listpriser från leverantörer, och i brist på sådana, antaganden. Noggrannheten i uppskattningen förväntas ligga inom $\pm 50\%$.

Tabell 2. Ureaberedning (kSEK)

Upplösningstank 1 m ³ , glasfiber	1	20
Lagertank 5 m ³ , glasfiber	1	40
Pumpar	2	20
vattenkyllt spjut	1	30
Anl. avjoniserat vatten	1	50
NOx-instrument	1	200
Reglering	1	30
Rör, ventiler		30
El		20
Summa Material		440
Installation (50 % av material)		220
Totalt		660

Tabell 3. Vattenfri flytande Ammoniak

Gasterminal	1	200
Vattenkyllt spjut	1	30
Reglering	1	30
NOx-instrument	1	200
Rör, ventiler		30
El		20
Summa material		510
Installation (50 % av material)		255
Totalt		765

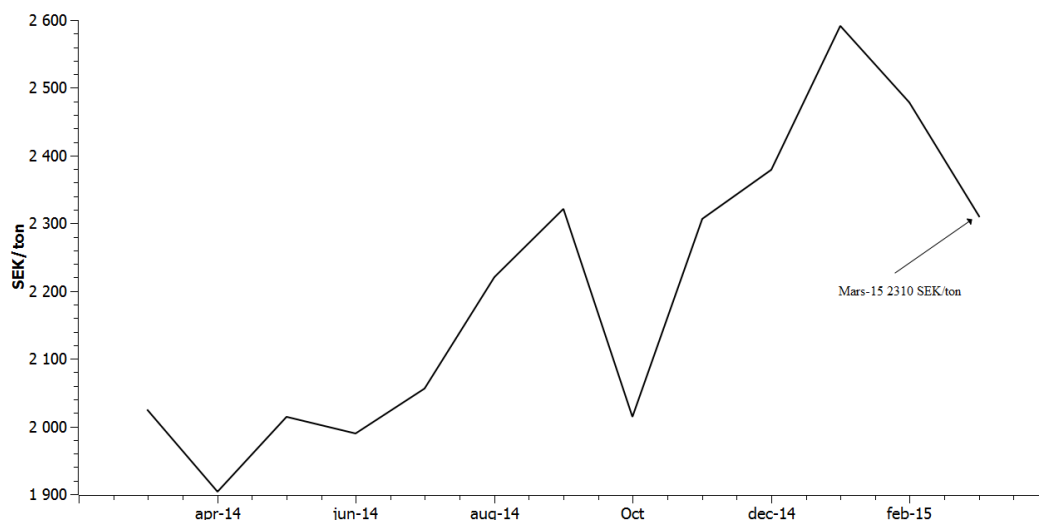
NOx-instrumentet utgör en tung del av anläggningskostnaden, 200 + 100 (installation 50% av materialet) kSEK. Det utgör 45 % i fallet med ureaberedning och 40 % för fallet med flytande vattenfri ammoniak.

Om investeringen avskrivs på 10 år, blir kostnaden per år 66 respektive 77 kSEK per år. Efter 10 år är utrustningen förbrukad och behöver ersättas.

Driftskostnader

Urea

I mars 2015 var bulkpriset för urea på spotmarknaden 2310 SEK/ton. Den huvudsakliga användningen av urea är som gödselmedel. I dec 2013 kostade 600 kg storsäck (N46.5) på Biototal, exklusive transport, 7.36 kr/kg N eller 3.38 kr/kg urea. För att kunna användas till SNCR måste urean vara ren utan tillsatser, såsom andra näringsämnen (PK) eller antiklumpningsmedel. Urean saluförs under olika handelsnamn t.ex. Urea N46.5 (ACHEMA) där 46.5 står för viktsandel kväve i produkten.



Figur 3. Ureapris Black Sea spot market.

Med utgångspunkt för värdena från den tänkta 1 MW-pannan ovan beräknas förbrukningen av urea för stökiometrin 1-3 mellan NO_x och ammoniak (1 urea = 2 ammoniak). Stökiometrin 2 antas vara normalvärdet.

Tabell 4. Förbrukning fast urea för 1MW-anläggningen

Stökiometri	kg/timma	kg/dygn	ton/år
1.0	1.0	24	8
1.5	1.4	34	11
2.0	1.9	46	15
2.5	2.4	58	19
3.0	2.9	70	23

Urean används emellertid upplöst i vatten, här antagen brukslösning 33 vikts%. Densitet 1.1 kg/dm³

Tabell 5. Förbrukning 33 vikts% brukslösning.

Stökiometri	kg/timma	kg/dygn	Ton/år
1.0	3.0	73	24
1.5	4.2	102	34
2.0	5.8	138	46
2.5	7.3	175	58
3.0	8.8	211	70

Om det antas att stökiometrin 2 är normalvärde, så förbrukas 209 kg lösning eller 190 dm³ per dygn.

Tabell 6. Lagertank

Storlek tank m ³	Varaktighet dagar
1	7
3	21
5	36

Lagertankens storlek begränsas av vilket utrymme som finns tillgängligt på plats. Urean sänker fryspunkten på lösning, 33 vikts% fryser vid -11 °C, men urean riskerar att falla ut ur lösningen vid högre temperatur än så, beroende på koncentration. Eftersom urean inte är särskilt giftig eller flyktig kan tanken placeras inomhus.

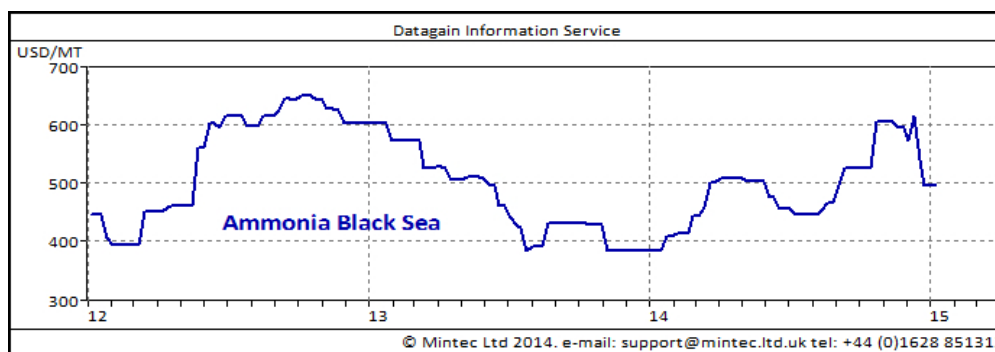
Tabell 7. Driftskostnad för ureaberedning 46 tons förbrukning per år.

		kSEK/år
Urea	3.5 SEK/kg	53
Avjoniserat vatten	0.7 SEK/kg	22
El 1 KW	0.5 SEK/KWh	4
Tillsyn 4 timmar per månad	600 SEK/h	26
Service NOx instrument	50 000 SEK	50
Summa		155

Driftskostnaden för anläggningen med ureaberedning beräknas med utgångspunkt från en förbrukning på 46 ton urea om året (stökiometri 2) och ett pris på 3500 SEK per ton (1.5 x spotpriset). En egen anläggning producerar avjonat vatten för 700 SEK per m³. I tillsynen antas ingå upplösning av urea 1-2 gånger per månad. Licensierad service av NOx-instrument antas vara nödvändig.

Ammoniak.

Flytande ammoniak har en densitet på 608 kg/m³ och ett ångtryck på 800 kPa vid 21 °C. Priset på Black Sea spot market låg i januari 2015 på 500 USD/MT eller 3750 SEK/ton (7.5 SEK/dollar).



Figur 4. Flytande vattenfri ammoniak Black Sea spot market.

Till skillnad från urean, motsvarar stökiometrin 1, en ammoniakmolekyl per NOx-molekyl. Ammoniaken injiceras i gasform och behöver inte pump under förutsättning att förvaringstemperaturen inte sjunker för lågt (kokpunkt -33 °C vid 101 kPa).

Med utgångspunkt i den tänkta 1 MW-anläggningen ovan, beräknas följande förbrukning av vattenfri flytande ammoniak.

Tabell 8. Förbrukning flytande ammoniak, 1 MW-anläggning

Stökiometri	kg/timma	kg/dygn	ton/år
1	0.6	14	4.8
1.5	0.8	19	6.4
2	1.1	26	8.8
2.5	1.4	34	11.2
3	1.7	41	13.6

Förbrukning per vecka blir, med stökiometrin 2, 182 kg eller 303 dm³. En 2 m³ lagertank räcker i 7 veckor.

Driftskostnaden beräknas med en förbrukning på 8,8 ton per år vattenfri flytande ammoniak till ett pris på 5,6 SEK (1,5 x spotpriset). Eftersom ingen beredning av lösning sker har tillsynen minskat till 2 timmar i månaden. Även här kräver NOx-instrumentet licensierad service.

Tabell 9. Tabell Driftskostnad vattenfri flytande ammoniak, 8.8 tons förbrukning per år.

		kSEK/år
Ammoniak	5.6 SEK/kg	49
El 1 KW	0.5 SEK/kWh	4
Tillsyn 2 h/månad	600 SEK/h	13
NOx instrument Service	50 000	50
Summa		116

Urea och ammoniaklösningar.

Eftersom urea och ammoniaklösningar bereds av en producent, som sedan transporterar urean med vatten till anläggningarna, så måste priset för den beredda urean respektive ammoniaken bli högre än för lösningar som bereds på plats och flytande vattenfri ammoniak som levereras till anläggningen.

NOx-avgift

NOx-avgiften omfattar anläggningar ned till 25 GWh nyttigjord produktion. Det är förslag att sänka produktionsgränsen ytterligare. En anläggning på 1 MW termisk effekt producerar 8 GWh på ett år (8000 driftstimmar) och kan komma att omfattas av NOx avgiften. NOx avgiften är för närvarande 50 kr/kg NOx (räknad som NO₂) till detta kommer ett återförningsbelopp som beräknas årligen, 2013 var beloppet 8,93 MWh. Förslag finns även på att halvera återföringsbeloppet.

NOx-avgift = NOx-kostnad(SEK/kg)*emitterad NOx (kg) - prod.energi (MWh)*
återföring (kr/MWh)

Om 1 MW-anläggningen ovan hade omfattats av NOx-avgiften skulle konsekvensen med gällande regler blivit följande.

Tabell 10. NOx-avgift utan åtgärd

Produktion	8000 MWh
NOx-emission	12 000 kg
NOx-avgift (50 kr/kg)	600 kSEK
Återföring 8,93 kr/MWh	71 kSEK
NOx-avgift	529 kSEK

Effekten av NOx-reduktion

Ett införande av SNCR i anläggningen skulle ge en reduktionsgrad mellan 30-50 % av NOx-emissionen.

Tabell 11. NOx-avgift med reduktion

Reduktionsgrad	Avgift kSEK
0	529
30	349
40	289
50	229

Tabell 12. Årskostnad för anläggning med urea-upplösning år 1-10

Reduktionsgrad %	0	30	40	50
Anläggningskostnad	0	66	66	66
Drift	0	155	155	155
NOx-avgift	529	349	289	169
Summa	529	570	510	450
Kostnadsreduktion %	-	-8	4	15

Tabell 13. Årskostnad för anläggning med vattenfri ammoniak år 1-10

Reduktionsgrad	0	30	40	50
Anläggningskostnad	0	77	77	77
Drift	0	116	116	116
NOx-avgift	529	349	289	229
Summa	529	542	482	422
Kostnadsreduktion %	-	-2	9	20

Resultatet är ganska måttligt, som bäst uppnås en kostnadsreduktion på 20 %, jämfört med utan åtgärd, med vattenfri ammoniak.

Alternativa NOx-avgifter.

För att prova utfallet, testas en sänkning av NOx-avgiften till 40 respektive en höjning till 60 SEK per kg NOx och halvering av återföringsbeloppet.

Tabell 14. NOx-avgift för 1 MW-anläggning
beräknad med NOx kostnad på 40 SEK/kg

Produktion	8000 MWh
NOx emission	12 000 kg
NOx avgift (40 kr/kg)	480 kSEK
Återföring 4,47 kr/MWh	36 kSEK
NOx avgift	444 kSEK

Tabell 15. NOx-avgift för 1 MW-anläggning
beräknad med NOx-kostnad på 60 SEK/kg

Produktion	8000 MWh
NOx-emission	12 000 kg
NOx-avgift (60 kr/kg)	720 kSEK
Återföring 4,50 kr/MWh	36 kSEK
NOx-avgift	684 kSEK

Tabell 16. Årskostnad för anläggning med ureaberedning och NOx-kostnad 40 SEK/kg

	0	30	40	50
Anläggningskostnad	0	66	66	66
Drift	0	155	155	155
NOx-avgift	444	300	252	204
Summa	444	521	475	425
Kostnadsreduktion %	-	-17	-7	4

Tabell 17. Årskostnad för anläggning med vattenfri ammoniak och NOx-kostnad 40 SEK/kg

Reduktionsgrad	0	30	40	50
Anläggningskostnad	0	77	77	77
Drift	0	116	116	116
NOx-avgift	444	300	252	204
Summa	444	573	445	397
Kostnadsreduktion %	-	-11	0	11

Tabell 18. Årskostnad för anläggning med urea-upplösning och NOx-kostnad 60 SEK/kg

	0	30	40	50
Anläggningskostnad	0	66	66	66
Drift	0	155	155	155
NOx-avgift	684	486	396	324
Summa	684	707	617	545
Kostnadsreduktion %	-	-3	10	20

Tabell 19. Årskostnad för anläggning med vattenfri ammoniak och NOx-kostnad 60 SEK/kg

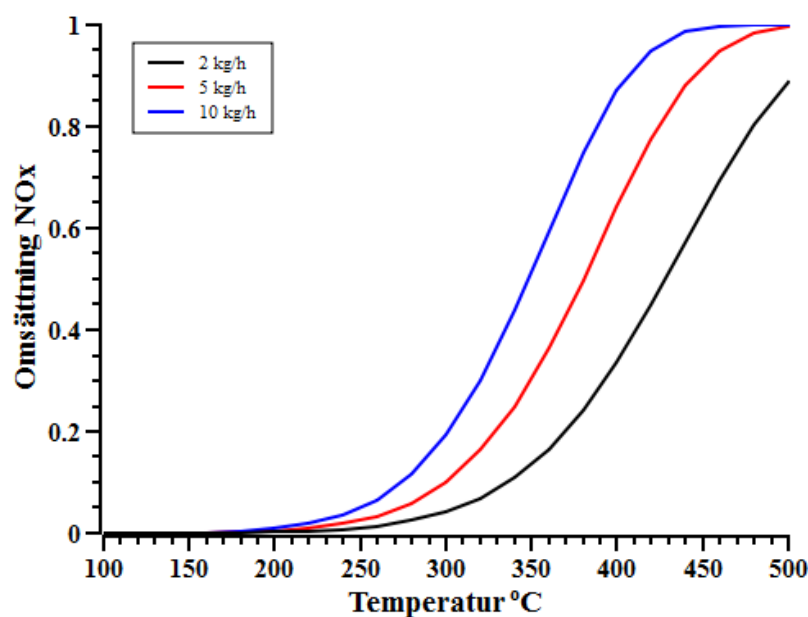
Reduktionsgrad	0	30	40	50
Anläggningskostnad	0	77	77	77
Drift	0	116	116	116
NOx-avgift	684	486	593	324
Summa	684	679	589	517
Kostnadsreduktion %	-	1	14	24

En höjning av NOx-kostnaden till 60 SEK/kg ökar lönsamheten av åtgärden, men besparingarna är trots allt måttliga.

Aerosolkatalysatorer

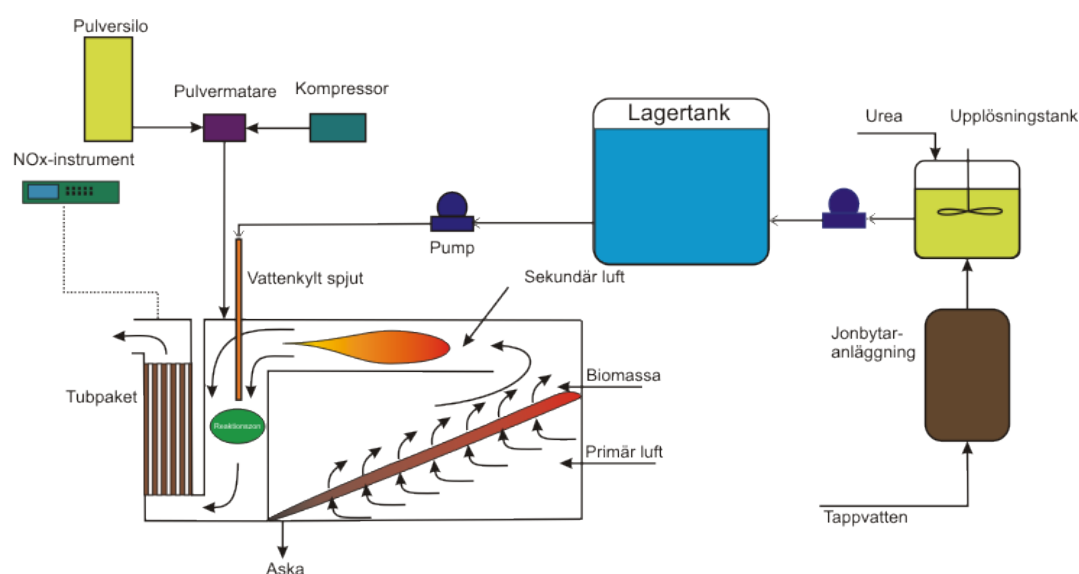
Ureaberedning

Enlig utvärderingen i rapportdelen skulle järn(II)sulfat/kol katalysatorn kunna nå ca 85 % NO_x-reduktion vid ca 400 °C och injektion av 10 kg katalysator per timme.



Figur 5. Beräknat utfall med FeSO₄/aktivt kol

Pulvermängden är större än mängden urealösning (tabell 4) som behövs, så en separat pulvermatare måste användas. Pulvermataren drivs med tryckluft och dessutom behövs en silo för lagring av pulvret.



Figur 6. Schematisk rosterpanna med urea SNCR och pulverinmatning

Extrakostnaden för pulverinmatningen uppskattas till 75 kSEK.

Tabell 20. Ureaberedning (kSEK) med aerosolkatalysatorinmatning.

Upplösningstank 1 m ³ , glasfiber	1	20
Lagertank 5 m ³ , glasfiber	1	40
Pumpar	2	20
Vattenkyllt spjut	1	30
Anl. avjoniserat vatten	1	50
NOx instrument	1	200
Reglering	1	30
Pulverinmatning		75
Rör, ventiler		30
El		20
Summa Material		515
Installation (50% av material)		256
Totalt		771

77 kSEK per år med 10 års avskrivning.

Förbrukningen av urea och vatten sjunker emellertid till 8 respektive 18 ton/år (tabell 3 och 4) då stökiometrin 1 används med katalysator. Kompressorn kommer att medföra större elförbrukning.

Tabell 21. Driftskostnad för ureaberedning, 23 tons förbrukning per år, förutom aerosolkatalysatorn.

		kSEK/år
Urea	3.5 SEK/kg	27
Avjoniserat vatten	0.7 SEK/kg	11
El 4 kW	0.5 SEK/kWh	16
Tillsyn 4 timmar per månad	600 SEK/h	26
Service NOx- instrument	50 000 SEK	50
Summa		130

Till detta kommer kostnaden för aerosolkatalysatorn vilket beror på priset. Förbrukningen av pulver är $8000 \times 0,010 = 80$ ton/år

Tabell 22. Total driftskostnad inklusive aerosolkatalysator

Pris pulver SEK/kg	0.5	1	2	4	6
Total driftskostnad	170	210	290	450	610

NO_x-avgiften utan åtgärd är fortfarande, enligt tabell 9, 401 kSEK. I detta fall är NO_x-reduktionen satt till 85 %. Avgiften blir därför:

$$\text{Avgift} = 12 \text{ ton/år} \cdot 0.15 \cdot 50 \text{ kSEK/ton} - 8 \text{ GWh} \cdot 8.93 \text{ kSEK/GWh} = 18.6 \text{ kSEK}$$

Tabell 23. Kostnad med NO_x-avgift

Pulverpris SEK	Ingen åtgärd	0.5	1	2	4
Anläggningskostnad	0	77	77	77	77
Drift	0	170	210	290	450
NO _x -avgift	529	19	19	19	19
Summa	529	248	306	386	546
Kostnadsreduktion %	-	50	42	27	-3

Vattenfri flytande ammoniak

Anläggning för SNCR med flytande vattenfri ammoniak kompletteras med pulverinmatning på samma sätt som anläggningen med ureaberedning (figur 1).

Tabell 24. Anläggningskostnad vattenfri flytande Ammoniak

Gasterminal	1	200
Vattenkylt spjut	1	30
Reglering	1	30
NO _x instrument	1	200
Pulverinmatning		75
Rör, ventiler		30
El		20
Summa material		585
Installation (50% av material)		293
Totalt		878

Liksom i fallet med urea, är stökiometrin 1:1 (NO_x:NH₃) när katalysator används. Det förbrukas alltså 4.8 ton ammoniak per år (tabell 7).

Tabell 25. Tabell Driftskostnad vattenfri flytande ammoniak, 8.8 tons förbrukning per år.

		kSEK/år
Ammoniak	5.6 SEK/kg	25
El 4 KW	0.5 SEK/kWh	16
Tillsyn 2 h/månad	600 SEK/h	13
NO _x -instrument Service	50 000	50
Summa		104

Till detta kommer pulverkostnaden för 80 tons förbrukning per år

Tabell 26. Totala driftskostnadens beroende av aerosolkatalysatorpriset.

Pris pulver SEK/kg	0.5	1	2	4	6
Total driftskostnad	144	184	264	424	584

NOx-avgiften blir som ovan 19 kSEK/år.

Tabell 27. Kostnad med NOx-avgift

Pulverpris SEK	0	0.5	1	2	4
Anläggningskostnad	0	88	88	88	88
Drift	0	144	184	264	424
NOx-avgift	529	19	19	19	19
Summa	529	251	273	353	531
Kostnadsreduktion %	-	52	48	33	-0.3

Alternativa NOx-avgifter

För att prova utfallet, testas en sänkning av NOx-avgiften till 40 respektive höjning till 60 SEK per kg NOx och halvering av återföringsbeloppet.

Tabell 28. Anläggning utan åtgärd NOx-avgift för 1 MW anläggning beräknad med NOx-kostnad på 40 SEK/kg

Produktion	8000 MWh
NOx-emission	12 000 kg
NOx-avgift (40 kr/kg)	480kSEK
Återföring 4,50 kr/MWh	36 kSEK
NOx-avgift	444 kSEK

Tabell 29. Anläggning utan åtgärd, NOx-avgift för 1 MW anläggning beräknad med NOx-kostnad på 60 SEK/kg

Produktion	8000 MWh
NOx-emission	12 000 kg
NOx-avgift (60 kr/kg)	720 kSEK
Återföring 4,50 kr/MWh	36 kSEK
NOx-avgift	684 kSEK

I exemplet räknar vi med 85 % reduktion. Emissionen av NOx är alltså 12 000 kg * 0.15= 1800 kg.

Tabell 30. Anläggning beräknad med NOx-kostnad på 40 SEK/kg 85 % NOx-reduktion

Produktion	8000 MWh
NOx-emission	1800 kg
NOx-avgift (40 kr/kg)	72 kSEK
Återföring 4.50 kr/MWh	36 kSEK
NOx-avgift	36 kSEK

Tabell 31. Anläggning utan åtgärd, NOx-avgift för 1 MW anläggning beräknad med NOx-kostnad på 60 SEK/kg

Produktion	8000 MWh
NOx-emission	1500 kg
NOx-avgift (60 kr/kg)	108 kSEK
Återföring 4.50 kr/MWh	36 kSEK
NOx-avgift	72 kSEK

Tabell 32. Årskostnad med aerosolkatalysator Anläggning med ureaberedning och NOx-kostnad 40 SEK/kg

Pulverpris SEK/kg	0	0.5	1.0	2.0	4.0
Anläggningskostnad	0	77	77	77	77
Drift	0	170	210	290	450
NOx-avgift	444	36	36	36	36
Summa	444	283	341	421	563
Kostnadsreduktion %	-	36	23	5	-27

Tabell 33. Årskostnad med aerosolkatalysator anläggning med vattenfri ammoniak och NOx-kostnad 40 SEK/kg

Pulverpris SEK/kg	0	0.5	1.0	2.0	4.0
Anläggningskostnad	0	88	88	88	88
Drift	0	144	184	264	424
NOx-avgift	444	36	36	36	36
Summa	444	268	308	388	548
Kostnadsreduktion %	-	40	31	13	-23

Tabell 34. Årskostnad med aerosolkatalysator, anläggning med ureaberedning och NOx-kostnad 60 SEK/kg

Pulverpris SEK/kg	0	0.5	1.0	2	4
Anläggningskostnad	0	77	77	77	77
Drift	0	170	210	290	450
NOx-avgift	684	72	72	72	72
Summa	684	319	359	439	599
Kostnadsreduktion %	-	53	48	36	12

Tabell 35. Årskostnad med aerosolkatalysator anläggning med vattenfri ammoniak och NOx-kostnad 60 SEK/kg

Pulverpris SEK/kg	0	0.5	1.0	2	4
Anläggningskostnad	0	88	88	88	88
Drift	0	144	184	264	424
NOx-avgift	684	72	72	72	72
Summa	684	304	344	424	584
Kostnadsreduktion %	-	56	50	38	15

Kostnader aerosolkatalysatorer

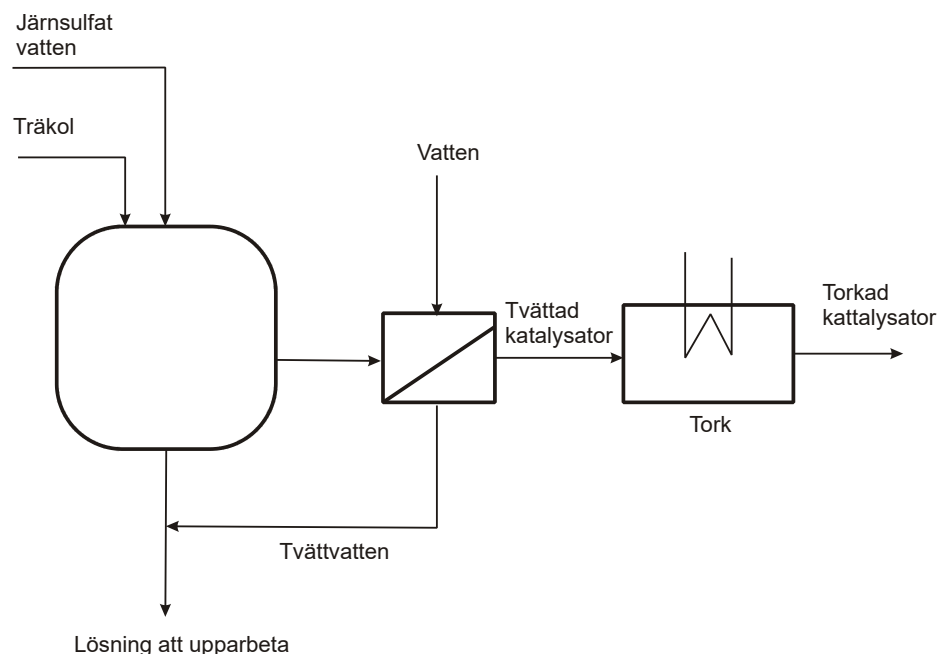
Zeoliter

Baserat på tidigare inköp av syntetiska zeoliter, såsom mordenit, beta och ZSM-5 från Zeolyst (27) i Nederländerna är priset någonstans mellan 300–600 SEK/kg för tunnor på 25 kg. Det finns dock även naturliga zeoliter som bryts ur marken t.ex. MCP Zeolite (28) från Ungern som saluförs t.ex. av Raatec AB (29) i Råå. De naturliga zeoliterna används bland annat som gödselmedel laddade med ammoniak (ammoniumjoner). Dessa zeoliter betingar ett mycket blygsammare pris än de syntetiska, Raatec uppger själv att ett försäljningspris ligger mellan 5-10 SEK/kg för MCP Mordenite, beroende på kvantitet, kvalitet och förbehandling. De naturliga zeoliterna innehåller inte ammoniak när de bryts, utan måste jonbytas med ammoniumjoner. Zeoliterna är inte heller rena, de är uppblandade (25-50%) med olika mineraler såsom montmorillonit, kvarts, illit och fältspat.

De naturliga zeoliterna måste förmodligen upparbetas före användning. Frånsatt att det verkar vara krossning/siktning som gäller för att anrika zeoliten, är det oklart vilka andra reningssteg som behövs och hur kostsamma dessa är.

Järnsulfat/kol-katalysator.

Sannolikt rör det sig inte om en järnsulfat/kol-katalysator utan om en järnoxid/kol-katalysator då järnhydroxid bör falla ut på den basiska kolbäraren. För att förhindra/sänka emissioner av svavel bör sulfaten tvättas ur katalysatorn.



Figur 7. Järnsulfat/kol-katalysatorproduktion.

Bulkpriset för järn(II)sulfat från kinesiska producenter verkar ligga på \$60-\$100 FOB (Free On Board) för teknisk kvalitet >98%.

Enligt Träbränsleförbundet (30) är priset för flis ca 200 SEK/MWh och att 300 kg (35 % fukthalt) motsvarar 1 MWh. Därmed kostar 1 kg torr flis ca 1 SEK. Antas det att kolutbytet vid pyrolysen är 30 vikts% och att pyrolysgaserna är värdelösa, eller bränns som bränsle för själva pyrolysen, så blir ett rent materialpris ca 3 SEK/kg förutom kostnader för pyrolys och hanteringen. En pyrolysanläggning skulle gå att kombinera med pannan så att pyrolysgaserna används i pannan.

Det är ca 10 vikts% järnsulfat på kolbäraren så den bidrar inte med mer än på sin höjd 0,5 SEK/kg i materialpris till katalysatorn. Träkolet är den dominerande delen av råmaterial till katalysatorn. Med ett antaget pris i intervallet 3-6 SEK/kg skulle man kanske hamna på ett självkostnadspris på 10 SEK/kg för färdig katalysator.

Sammanfattning

Det ekonomiska utfallet för införandet av SNCR på en mindre panna har beräknats genom uppskattning av anläggnings- och driftskostnaderna. Pannan, 1 MW, omfattas inte idag av NO_x-avgift, men kan komma att göra det i framtiden. Beräkningarna är gjorda för en anläggning där urean bereds på plats och en anläggning för flytande vattenfri ammoniak. Anläggningskostnaden blir något lägre (ca 15 %) för pannan med ureaberedning än för pannan med ammoniak. I gengäld blir driftskostnaderna lägre för ammoniak än för urea eftersom ammoniaken är billigare.

För att utvärdera utfallet efter NO_x-avgiften, har 3 olika reduktionsgrader 30, 40 och 50 % använts vid en stökiometri av 2 (NH₃:NO_x). Resultatet är måttligt, som bäst uppnås 20 % kostnadsreduktion med ammoniak vid 50 % NO_x-reduktion. Det har framförts förslag om att höja NO_x-avgiften upp till 60 SEK/kg och eventuellt sänka återföringsbeloppet till hälften. Beräkningarna på de två anläggningarna med dessa ändringar, visar att som bäst uppnås 20-25 % kostnadsreduktion vid 50 % reduktionsgrad av NO_x. Vid en eventuell sänkning av NO_x-avgiften till 40 SEK/kg blir utfallet blygsamt.

När det gäller aerosolkatalysatorerna, pekar utvärderingen av järn(II)sulfat/kol och H-mordenit, att det skulle behövas i storleksordning 10 kg/timme för 1 MW pannan för att uppnå ca 85 % NO_x-reduktion. Utfallet beräknades som funktion av katalysatorpriset, 0,5-4 SEK/kg, dels med dagens NO_x-avgift och dels med de föreslagna ändringarna. Om inte katalysatorpriset är lågt (0,5-2,0 SEK) blir resultatet blygsamt med dagens avgift. Om avgiften höjs till 60 SEK/kg så blir resultatet gott vid ett katalysatorpris på 0,5-2 SEK och måttligt vid 4 SEK/kg.

Järnsulfat/kolkatalysator uppskattas att kosta åtminstone 10 SEK/kg och kan inte bli lönsam vid dagens förhållanden eller ens vid förhöjda avgifter.

När det gäller naturlig zeolit är det inte klart vilken denna behöver vara för att bli användbar, men ett antaget självkostnadspris är 10 SEK/kg.

AEROSOLKATALYSATORER FÖR INDUSTRIELL GASRENING

Här har aerosolkatalysatorer, små partiklar med katalytiskt aktiva material suspenderade i gas, undersökts. Målet har varit att ta fram ett alternativ till SNCR-processen, selective non-catalytic reduction för NO_x-reduktion i mindre biobränsleeldade pannor med avsevärt förbättrad och förutsägbar reduktion.

Katalysatorerna måste ha tillräckligt hög aktivitet vid den pneumatiska transporten för att begränsa förbrukningen, vara tillräckligt billiga för att kunna användas som förbrukningsvara och dessutom vara ofarliga för människor och miljö.

Två tänkbara material är naturliga zeoliter och en träkolkatalysator. En uppskattning av kostnaden för en tänkt 1 MW_{th}-anläggning, visar att det behövs närmre 50 procents reduktionsgrad för att ekonomiskt motivera en aerosolkatalysator vars kostnad är i storleksordningen 10 kronor per kilo för små anläggningar. För att processen ska bli ekonomiskt intressant måste katalysatorn kunna återvinnas för att sänka kostnaden.

De som berörs av resultaten är energibolag, anläggningsägare, forskare och tekniker inom branschen. Men slutsatserna är också intressanta för myndigheter, miljöorganisationer och samhället i stort.

Ett nytt steg i energiforskningen

Energiforsk är en forsknings- och kunskapsorganisation som samlar stora delar av svensk forskning och utveckling om energi. Målet är att öka effektivitet och nyttiggörande av resultat inför framtida utmaningar inom energiområdet. Vi verkar inom ett antal forskningsområden, och tar fram kunskap om resurseffektiv energi i ett helhetsperspektiv – från källan, via omvandling och överföring till användning av energin. www.energiforsk.se



Energiforsk