

Bacheloroppgave Vår 2019

Fullskala metanrensesystem for magerbrennende gassdrevne
ottomotor

Tore Jordal Petersen
Eirik Kvalheim Skiftesvik

Bacheloroppgave i Allmenn Maskin
Bergen, Norge 2019



Fullskala metanrensesystem for magerbrennende gassdreven ottomotor

Tore Jordal Petersen
Eirik Kvalheim Skiftesvik

Institutt for Maskin- og Marinfag
Høgskulen på Vestlandet
NO-5063 Bergen, Norge

Høgskulen på Vestlandet
Fakultet for Ingeniør- og Naturvitskap
Institutt for maskin- og marinfag
Inndalsveien 28
NO-5063 Bergen, Norge

Omslag fotografi © Norbert Lümmer

English title: *Full flow methane scrubbing for lean burning otto gas engines*

Forfatter(e), studentnummer: Tore Jordal Petersen, 181336
Eirik Kvalheim Skiftesvik, 140421

Studieprogram: Allmenn Maskinteknikk
Dato: 31-05-2019
Rapportnummer: IMM ÅR-M24
Veileder ved HVL: Lars Magne Nerheim
Oppdragsgiver: HVL ved Institutt for Maskin og Marin
Oppdragsgivers referanse: Lars Magne Nerheim

Antall filer levert digitalt: 2

Forord

Denne rapporten er skrevet som bacheloroppgave for bachelorprogrammet i allmenn maskinteknikk i faget termiske maskiner ved Institutt for Maskin- og Marinfag (IMM) ved Høgskulen på Vestlandet (HVL).

Arbeidet i rapporten er en videreføring og oppskalering av en tidligere masteroppgave skrevet ved HVL. Som følge av dette vil en del av teorien og metoden være lik denne masteroppgaven, men justert for testing med full gjennomstrømning av avgassen. Oppgaven evaluerer hvilken effekt lokal elektrisk oppvarming har på katalytisk reduksjon av metan i et avgrenset avgassvolum, samt effekten av luftoverskudd og ulike temperaturer.

Vi vil takke vår veileder ved HVL, førsteamanuensis Lars Magne Nerheim, for god veiledning og oppfølging gjennom arbeidet. Vi vil også takke Frode Wessel Jansen, Harald Moen, Kjetil Gravelseter og Sergio Castro for gode innspill og hjelp knyttet til den praktiske delen av oppgaven som klargjøring og kjøring av testmotor, tilrettelegging for forsøk, dreining av måleblende, sveising av reaktor, god humor og godt arbeidsmiljø.

Bergen, 31.05.2019

Eirik Kvalheim Skiftesvik

Tore Jordal Petersen

Sammendrag

På grunn av klimaforandringene stilles det strengere krav til utslipp av klimagasser. I skipsindustrien har det derfor vært en fremvekst av skip som drives av magerbrennende gassmotorer som har en eksosgastemperatur rundt 300 °C. Selv om dette gir bedre termisk virkningsgrad og lavere utslipp av NO_x går det på bekostning av metanutslippet. På grunn av den lave eksogastemperaturen forekommer en økning i uforbrente hydrokarboner hvor den største andelen er metan som krever temperaturer på over 600 °C for å oksidere. Etterbehandlingssystemer som vanlige oksidasjonskatalysatorer har dermed liten eller ingen effekt grunnet den lave forbrenningstemperaturen. Hvis avgassen derimot varmes opp lokalt før den treffer katalytisk materiale kan det få innvirkning på konverteringen av metan.

Denne oppgaven har analysert hvordan oksidering av metan blir påvirket av lokal elektrisk oppvarming av eksogass over en palladiumkatalysator i et temperaturområde mellom 438-534°C og en tilført elektrisk effekt mellom 0-3160 W. Tidligere studier viser at lokal elektrisk oppvarming er en effektiv måte å øke reaksjonstemperaturen på. Det ble oppnådd en reduksjonsgrad på 5,95% metan og 7,54% totale hydrokarboner ved en reaksjonstemperatur på 534°C, elektrisk effekt på 3160W, oppholdstid på 0,27s og en kontaktid på 0,273ms. Det ble brukt ett varmeelement og ett katalysatorelement. Basert på resultater fra tidligere studier ble det observert at light-off-temperatur så vidt ble oppnådd, men på grunn av begrensninger i testutstyret ble reduksjonsgraden veldig lav. Kontaktid og oppholdstid spiller en stor rolle for konverteringen av metan, og på grunn av små mengder tilgjengelig katalysatormateriale ble det laget ett enkelt katalysatorelement med total tykkelse på 304 μm, noe som førte til lav kontaktid. Det ble i tillegg kjørt med 100% flow, noe som igjen førte til lav oppholdstid av eksogass i reaktoren. Dette fikk dermed store følger for oksidasjon av metan. Selv om det bare ble oppnådd en liten prosent konvertert metan ble prinsippet om lokal oppvarming av eksogassen bekreftet. Reaktoren som ble laget er dimensjonert for å inneholde fem varmeelementer og fem katalysatorelementer med 3mm mellomrom mellom hvert element. Det er derfor tilrettelagt for videre analyser med flere av hvert element.

Abstract

Due to climate change, stricter requirements are imposed on greenhouse gas emissions. In the shipping industry, therefore, there has been an emergence of ships operated by lean-burning gas engines that have an exhaust gas temperature around 300°C. Although this gives better thermal efficiency and lower NO_x-emissions, it is at the expense of methane emissions. Due to the low exhaust gas temperature, an increase in unburned hydrocarbons occurs, with the largest proportion being methane, requiring temperatures above 600°C to oxidize. Finishing systems such as conventional oxidation catalysts have little or no effect due to the low combustion temperature. However, if the exhaust gas is heated locally before it hits catalytic material, it may affect the conversion of methane.

This thesis has analyzed how oxidation of methane is affected by local electric heating of exhaust gas over a palladium catalyst in a temperature range between 438-534°C and an applied electric power between 0-3160W. Previous studies show that local electric heating is an effective way to increase the reaction temperature. A reduction rate of 5.95% of methane and 7.54% of total hydrocarbons was obtained at a reaction temperature of 534°C, an applied electric power of 3160W and a contact time of 0.273ms. One heating element and one catalyst element were used. Based on results from previous studies, it was observed that light-off temperature was achieved, but due to limitations in the test equipment, the degree of reduction was very low. Contact time and space velocity play a major role in the conversion of methane, and due to small amounts of available catalyst material, a single catalyst element with a total thickness of 304 µm was created, which led to low contact time. It was also run with 100% flow, which in turn led to a high space velocity of the exhaust gas in the reactor. This had a great impact on the oxidation of methane. Although only a small percentage of converted methane was achieved, the principle of local heating of the exhaust gas was confirmed. The reactor that was made is sized to contain five heating elements and five catalyst elements with 3mm spacings between each element. It is therefore arranged for further analysis with several of each element.

Innholdsfortegnelse

Forord	3
Sammendrag	5
Abstract	7
Forkortelser	11
Nomenklatur	12
1. Innledning	14
1.1 <i>Problemstilling og målsetting med oppgaven</i>	16
2. Teori	17
2.1 <i>Metan</i>	17
2.2 <i>Metanutslipp i Norge</i>	17
2.2.1 <i>Jordbruk</i>	17
2.2.2 <i>Avfallsdeponier</i>	18
2.3 <i>Naturgass som drivstoff</i>	18
2.4 <i>Utslipp fra marin sektor</i>	20
2.5 <i>Katalysatorer</i>	23
2.6 <i>ZoneCat-prinsippet</i>	25
2.7 <i>Oksidasjon av CH₄</i>	26
2.7.1 <i>Palladium katalysatorer</i>	29
2.7.2 <i>Platinakatalysatorer</i>	31
2.8 <i>Deaktivering</i>	31
2.8.1 <i>Forgiftning</i>	32
2.8.2 <i>Sintring</i>	33
2.9 <i>Katalysatorens temperaturavhengighet</i>	33
2.10 <i>Testmotoren</i>	35
2.11 <i>Avgassmålinger</i>	36
2.11.1 <i>Flammeioniseringsdetektor (FID)</i>	36
2.11.2 <i>Flegassanalysator</i>	36
2.12 <i>Mengdemåling av eksosgass</i>	37
2.12.1 <i>Måleblende og Bernoullis ligning</i>	37
3. Eksperimentelt	40
3.1 <i>Testcelle og utstyr for måling</i>	40
3.1.1 <i>Avgassmåling</i>	41
3.2 <i>Eksperimentelt oppsett</i>	44
3.2.1 <i>Måling av volumstrøm</i>	44
3.2.2 <i>Temperaturmåling</i>	45
3.3 <i>Katalysatornett</i>	45
3.4 <i>Reaktordesign</i>	46
3.4.1 <i>Dimensjonering av reaktor</i>	47
3.5 <i>Dimensjonering og kalibrering av måleblende</i>	48

3.5.1 Dimensjonering av måleblende	48
3.5.2 Kalibrering av måleblende.....	52
3.6 Kontakttid og oppholdstid	54
3.7 Varmeelementer	55
3.8 Avstandsregulering - sakseramme og dummyramme	58
4 Test og resultater	59
4.1 Testkonfigurasjoner.....	60
4.2 Referansepunkt.....	61
4.3 Test 1	62
4.4 Test 2	65
5. Konklusjon	68
6. Forslag til videre arbeid.....	70
Tillegg A – Toyota 3Y spesifikasjoner	71
Tillegg B – Flytdiagram for J.U.M. 109A FID	72
Tillegg C – Spesifikasjoner Horiba PG-350.....	73
Tillegg D – Sertifikat til kalibreringsgasser for FID	74
Tillegg E – Sertifikat for kalibreringsgasser for Horiba	75
Referanseliste	76
Figurliste	78
Tabell liste.....	80
Vedlegg – Tegninger	81

Forkortelser

<i>Forkortelse</i>	<i>Forklaring</i>
<i>PRB</i>	<i>Population Reference Bureau</i>
<i>CO₂</i>	<i>Karbondioksid</i>
<i>CO</i>	<i>Karbonmonoksid</i>
<i>SO₂</i>	<i>Svoveldioksid</i>
<i>NO_x</i>	<i>Nitrogenoksid</i>
<i>CH₄</i>	<i>Metan</i>
<i>H₂O</i>	<i>Vann</i>
<i>N₂</i>	<i>Nitrogen gass</i>
<i>HC</i>	<i>Hydrokarboner</i>
<i>UHC</i>	<i>Uforbrente hydrokarboner</i>
<i>PM</i>	<i>Partikler</i>
<i>CH₂O</i>	<i>Formaldehyd</i>
<i>Pd</i>	<i>Palladium</i>
<i>Ni</i>	<i>Nikkel</i>
<i>LBSI</i>	<i>Lean-Burn Spark Ignited</i>
<i>LPDF</i>	<i>Low Pressure Dual Fuel</i>
<i>Rh</i>	<i>Rhodium</i>
<i>Pt</i>	<i>Platina</i>
<i>GHSV</i>	<i>Gas hourly space velocity</i>
<i>PdO</i>	<i>Palladiumoksid</i>
<i>Pd(OH)₂</i>	<i>Palladiumhydroksider</i>
<i>Rpm</i>	<i>Omdreining per minutt</i>
<i>FID</i>	<i>Flammeioniseringsdetektor</i>
<i>NDIR</i>	<i>Non-dispersive infrared analyser</i>
<i>THC</i>	<i>Total mengde hydrokarboner</i>
<i>BTDC</i>	<i>Tenningstidspunkt før øvre død punk</i>

Nomenklatur

<i>Variabel</i>	<i>Beskrivelse</i>	<i>Enhet</i>
k	Reaksjonshastighetskonstat	
A	Arrheniusfaktor	
E_a	Aktiveringsenergi	kJ/mol
R_u	Universell gasskonstant	J/(K * mol)
T	Temperatur	K
GHSV	Gas Hourly Space Velocity	h ⁻¹
t	Kontaktid	s
X_{CH₄}	Konverteringsgrad	%
F_{CH₄,inn}	Konsentrasjon av CH ₄ inn i reaktor	ppm
F_{CH₄,ut}	Konsentrasjon av CH ₄ ut av reaktor	ppm
η	Virkningsgraden til en katalysator for fjerning av CH ₄	
$\dot{m}_{CH_4,inn}$	Massestrøm av CH ₄ inn i reaktor	kg/s
$\dot{m}_{CH_4,ut}$	Massestrøm av CH ₄ ut av reaktor	kg/s
P	Trykk	Pa
ρ	Tetthet	kg/m ³
v	Strømningshastighet	m ³ /s
z	Høyde	m
g	Tyngdekraftakselerasjon	m/s ²
A	Tverrsnittareal	m ²
d	Blende diameter	m
D	Rør diameter	m
β	Diameterforhold mellom blende åpning og rør	
\dot{V}	Volumstrøm	m ³ /s
ΔP	Trykkforskjell	Pa
C_d	Korreksjonsfaktor for blende	
A_o	Areal av blende åpning	m ²
e	Bredde på indre kant på blende	m
E	Bredde på blende	m

Fullskala metanrensesystem for magerbrennende gassdrevne ottomotor

<i>Variabel</i>	<i>Beskrivelse</i>	<i>Enhet</i>
$t_{kontakt}$	Kontaktid	S
$v_{reaktor}$	Strømningshastighet gjennom reaktor	m/s
d_{nett}	Bredde av katalysatornett	μm
$t_{opphold}$	Oppholdstid i reaktor	S
$l_{reaktor}$	Lengde internt i reaktor	m
b	Bredde av varmeelement ramme	m
h	Høyde/senteravstand mellom stengene i varmeelement ramme	m
$stigning$	Stigning mellom kanthaltrådene	m
l	Lengde av kanthaltråd	
V	Spenning	V
R	Elektrisk Motstand	Ω
I	Strøm	A
P	Elektrisk effekt	W
λ	Luftoverskudd tall	

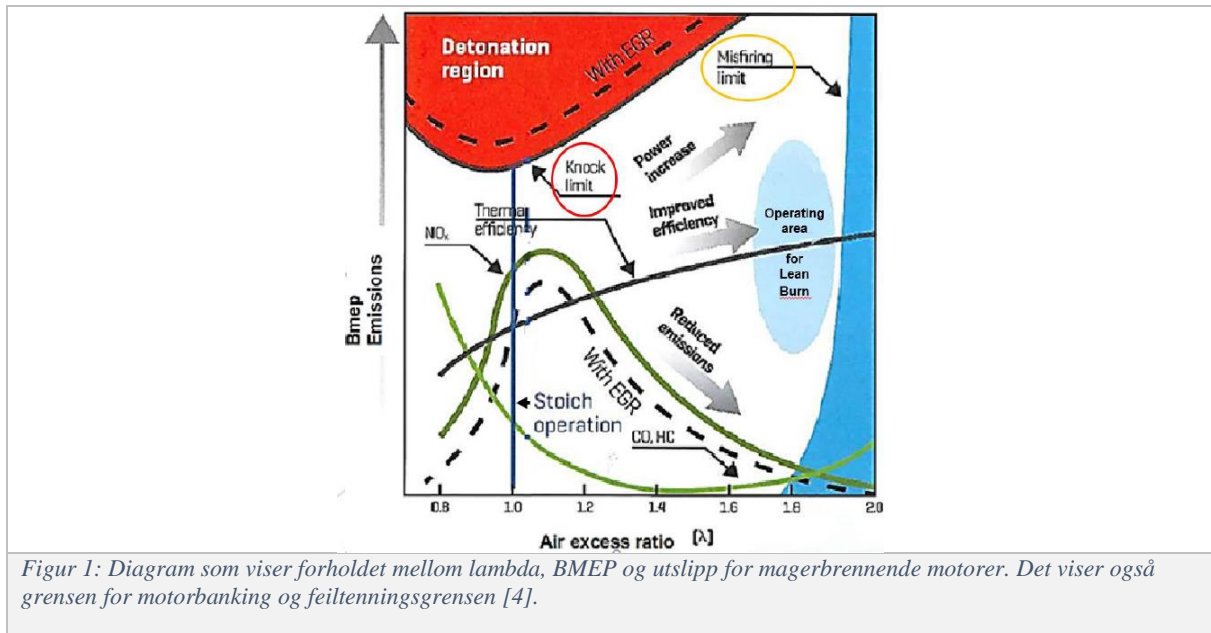
1. Innledning

Verden i dag står overfor store utfordringer i årene som kommer. Klimaforandringer og global oppvarming skaper store problemer som må løses. Det er allerede sterke indikasjoner på at klimaet er i endring med mer ekstremvær, smelting av is og permafrost i arktiske områder, tørke og påfølgende skogbrann som følge av tørken.

Samtidig som disse klimautfordringene utspiller seg opplever verden en stor befolkningsvekst. I følge Population Reference Bureau (PRB) var det 7,6 milliarder mennesker på jorden i 2018 og dette vil øke til 9,9 milliarder i 2050 [1]. Med en stadig større befolkning følger også et større energibehov. Dagens energiproduksjon er i hovedsak basert på fossilt brennstoff som kull, naturgass og diverse flytende petroleumsprodukter [2]. Kull brukes hovedsakelig i landbaserte kraftstasjoner i stor skala mens flytende petroleumsprodukter er mest brukt i motorer til biler busser, lastebiler, fly, maritime motorer etc. Naturgass er et produkt som brukes blant annet i maritime motorer, landbaserte kraftstasjoner så vel som i en rekke industrielle prosesser.

Som drivstoff til motorer har naturgass mange gode egenskaper som gjør at det burde brukes oftere som erstatning til andre drivstoffer som brukes i dag. På grunn av et lavt karbon-hydrogenforhold fører det til stor reduksjon av CO₂ og i tillegg gir naturgass lavere utslipp av partikler (PM), svoveloksider (SO_x) og nitrogenoksider (NO_x) [3]. Dessverre er ikke infrastrukturen til naturgass spesielt godt utbygd på verdensbasis. I tillegg er metan (CH₄), som er hovedkomponenten i naturgass (90%), en meget potent klimagass. Dette har bidratt til å begrense bruken av naturgass som drivstoff.

I stempelmotorer vil man alltid ha en andel av uforbrente hydrokarboner (UHC) i eksosen, enten det er en motor som opererer med mager forbrenning (omtales som lean-burn) altså med luftoverskudd ($\lambda > 1$), eller en motor som opererer med rik forbrenning (omtales som støkiometrisk) med ideelt forhold mellom oksygen og drivstoff ($\lambda = 1$). λ er luftoverskuddstallet og beskriver forholdet mellom faktisk luftmengde og støkiometrisk luftmengde.



Det har vært en endring innen motorindustrien hvor det har blitt fokusert mer på magerbrennende motorer enn støkiometriske. Dette er på grunn av et ønske om høyere virkningsgrader og lavere utslipp av NO_x hvor magerbrennende motorer har en klar fordel. Dette er illustrert i figur 1. Dessverre går det på bekostning av metanutslippet. Metan er et veldig stabilt molekyl som krever høye temperaturer for å oksidere. I magerbrennende motorer er ikke forbrenningstemperaturen høy nok til å starte den kjemiske reaksjonen som skal til for å oksidere metan og dermed vil uforbrent metan slippes ut i eksosgassen. Metan har omtrent 21 ganger høyere klimaeffekt enn karbondioksid og derfor er det viktig å begrense utslippet så mye som mulig. Etterbehandlingsutstyr har blitt installert på kjøretøy som bruker naturgass, men dette øker kostnadene betydelig, noe som er ugunstig i en tid hvor mer miljøvennlige kjøretøy bør være mer økonomisk attraktive for forbrukere. I en vanlig bensinmotor er det små mengder metangass noe som krever små mengder edelmetaller i katalysatoren. For motorer som går på naturgass vil det kreve større mengder edelmetaller ettersom naturgass består av 90% metan og kostnadene vil dermed øke betraktelig. I vanlige bensindrevne biler med støkiometrisk luft-brennstoff-forhold brukes det treveis-katalysatorer som tar seg av reduksjon av CO , HC og NO_x . For å redusere metanutslipp brukes det toveis-katalysatorer, også kjent som oksidasjonskatalysatorer som primært reduserer CO og formaldehyd (CH_2O). Oksidasjonskatalysatorer er nyttige til å oksidere hydrokarboner med lengre kjeder, men ikke like effektive på metan da metan er et veldig kort og stabilt molekyl som krever høye temperaturer (over 500°C) for å oksidere. Dette skaper problemer for magerbrennende motorer som har en eksosgastemperatur rundt $300\text{-}500^\circ\text{C}$ [3].

1.1 Problemstilling og målsetting med oppgaven

Som nevnt er det særdeles viktig for klimaet å få redusert utslippet av metan. Siden tidlig på 90-tallet har det vært lover og reguleringer som setter grenser for hvor mye skadelige utslipp kjøretøyer kan gi fra seg. Reguleringene gjelder CO, PM, HC og NO_x. Tidligere gjaldt disse lovene kun for kjøretøy som gikk på diesel og bensin, men etter at naturgass ble introdusert som drivstoff ble det nødvendig å skille mellom utslipp av totale hydrokarboner og utslipp av metan. På grunn av metanmolekylets rolle som drivhusgass må kjøretøyer som går på naturgass utstyres med etterbehandlingssystemer [3].

Katalytisk oksidasjon av metan er hovedsakelig et temperaturproblem. Eksosgassen i magerbrennende motorer er ikke varm nok til at en kjemisk reaksjon mellom metanmolekylene og katalysatormaterialet kan starte. Oppvarming av eksosgassen kan være løsningen da selv små økninger i temperaturen betydelig kan øke konverteringen av metan og føre til lavere utslipp og mindre bruk av dyre edelmetaller.

Oppgaven er en videreføring av en masteroppgave som ble skrevet i 2018 om som tar utgangspunkt i et prinsipp utviklet av førsteamanuensis Lars Magne Nerheim ved Høgskulen på Vestlandet (HVL). Han er verdensledende innen fagfeltet om gassmotorer og har utviklet en idé til en ny type katalysator som bruker elektrisk oppvarming av eksosgassen til magerbrennende gassmotorer for å redusere utslippet av metan.

Denne oppgaven skal studere reduksjonseffekten av metan som katalysatoren vil ha på eksosgassen fra en magerbrennende gassmotor. Dette gjøres ved at det bygges en reaktor som inneholder elektrisk oppvarmede varmeelementer og katalysatornett som består av 95% Pd og 5% Ni. Hovedprinsippet som testes ut og videreføres er at det bare er et begrenset volum med avgass mellom varmeelementet og katalysatornettet som varmes opp. Denne oppgaven skal skalere opp eksperimentet fra 2018 til full flow og undersøke om det vil ha en innvirkning på reduksjon av metan. I den anledning har vi videreutviklet raktordesignet slik at den er tilpasset en høyere strømming. Tidligere ble det gjort variasjoner i eksosgassens volumstrøm og oppholdstid mens vi i denne oppgaven kjører full gjennomstrømning av eksosgass gjennom katalysatoren. Luftoverskuddet vil også endres for å finne den best mulige luft-drivstoff-blandingen.

2. Teori

2.1 Metan

Metan er det enkleste hydrokarbonet vi kjenner til. Det har den kjemiske formelen CH_4 og ved romtemperatur og atmosfærisk trykk er stoffet en gass. Metan dannes som et sluttprodukt fra anaerob nedbrytning av organisk materiale og kalles ofte for gruvegass eller sumpgass. 80% av metanen som finnes i miljøet kommer fra menneskelige aktiviteter. I løpet av de siste tohundre årene er metaninnholdet i atmosfæren mer enn fordoblet fra 0,8 til 1,7 ppm.

Metan er en veldig potent drivhusgass, 21 ganger så kraftig som CO_2 , og bidrar til å fange mer strålingsenergi fra solen i atmosfæren. Den har en halveringstid på 12 år og brytes mye raskere ned i atmosfæren sammenlignet med CO_2 , som trenger flere hundre år. Konsentrasjonen av metan i atmosfæren bidrar veldig mye til global oppvarming.

Metan er godt egnet som energikilde fordi den har høyt energiinnhold og den er lett tilgjengelig siden det er den primære bestanddelen i naturgass. I seg selv er gassen luktfri, men det blir ofte tilsatt en sterkt luktende svovelforbindelse slik at lukten kan oppfattes av mennesker.

Viktige utslippskilder til metan er blant annet fra fossilt brensel, først og fremst fra kullgruver, utslipp fra industrien, utslipp av lagret metan fra smelting av permafrost i arktiske områder og utslipp i landbruk fra dyrs prosessering av mat, for å nevne noen [5].

2.2 Metanutslipp i Norge

2.2.1 Jordbruk

Den største utslippskilden til metan i Norge kommer fra jordbruket. Jordbruket sto i 2017 for rundt 8% av de totale klimagassutslippene. Den største delen av metanutslippene kommer fra dyrenes fordøyelse og da spesielt fra drøvtyggere. Resten av metanutslippene kommer fra lagring av husdyrgjødsel.

Utslippene av klimagasser fra jordbruket har gått ned med fire prosent siden 1990. Årsaken til dette er mindre bruk av nitrogenholdig mineralgjødsel, større bruk av kraftfôr i stedet for gress og bedre utnyttelse av melkeproduksjonen.

Tiltakene for å redusere utslippene fra jordbruket har vært rettet mot å redusere forurensing og avrenning av næringsstoffer til vassdrag. Det har derfor vært få bidrag til reduksjon av klimagasser [6].

2.2.2 Avfallsdeponier

Avfallsdeponier står også for utslipp av metan. Her skyldes det nedbryting av organisk avfall. Størrelsen på utslippene avhenger av når avfallet ble deponert, hvor mye avfall det er snakk om, avfallets sammensetning og hvor mye av metangassen som dannes som faktisk samles opp.

20 prosent av Norges metanutslipp kom i 2017 fra avfallsdeponier, men strengere regelverk har gjort at mengden avfall som deponeres har gått betydelig ned. I tillegg samles det opp en del gass fra gjenværende deponier. Metanutslippene fra denne sektoren er derfor redusert med 53% fra 1990 til 2017 [7].

2.3 Naturgass som drivstoff

Naturgass består for det meste av metan og har blitt dannet over flere millioner år ved nedbryting og konvertering av dødt organisk materiale under høy temperatur og høyt trykk og på denne måten blitt omdannet til gass. Naturgass består generelt av 85-90% metan, 2-5% etan, 1-3% propan, 0-2% butan, 0-1% nitrogen og 0-0,5% karbondioksid. Sammensetning, tetthet og brennverdi varierer ut fra gassens kilde. Siden naturgass er tilnærmet ren metan vil den ha et lavt karbon-hydrogen-forhold, noe som fører til lave CO₂-utslipp.

CO₂-reduksjonen er også et resultat av høyere termisk virkningsgrad ved høy belastning ved bruk av gassmotorer sammenlignet med dieselmotorer. Ved gassdrift i ottomotorer er man ikke like avhengig av etterbehandlingsutstyr for å redusere utslippene på grunn av den ideelle homogene forbrenningen man da har.

I tabell 1 ser vi noen fordeler ved å bruke naturgass som drivstoff sammenlignet med tung fyringsolje, bensin og dieselolje [3].

	Tung fyringsolje	Bensin	Dieselolje	Naturgass
Brennverdi [MJ/kg]	41	41.7	42.7	49
Svovelinnhold [%]	2-3	0	0.1	0
Karboninnhold [w%]	85-87	85	84-86	77
CO₂ [g/MJ]	83	76	73	57
Oktantall [-]	-	95	-	140

Tabell 1: Sammenligning av ulike drivstofftyper [8]

Brennverdien sier noe om energiinnholdet til brennstoffet. Den forteller hvor mye energi som teoretisk frigjøres når en enhet (kg eller dm³) fullstendig forbrennes av stoffet [8].

Oktantallet angir brennstoffets motstand mot selvantennning. I ottomotorer er det viktig med høyt oktantal fordi det er ønskelig med høy kompresjon uten at brennstoffet selvantenner. Tenningen skal skje kontrollert fra tennpluggen. Hydrokarbonet oktan har dannet grunnlaget for oktanskalaen som brukes for ottomotorer og har derfor blitt tildelt oktantal 100 [9].

En ottomotors ytelse er typisk optimal ved høye verdier av temperatur og trykk, men dersom brennstoffet selvantenner under kompresjon vil det føre til trykksvingninger i sylindren. Dette fenomenet kalles for motorbanking og fører til økte utslipp og skader på kritiske komponenter i motoren. Tabell 1 viser at naturgass har et oktantal på rundt 140. Naturgass er dermed et av de mest stabile drivstoffene for ottomotorer.

CH₄ er det enkleste av alkanene og benyttes stort sett til energiformål. Det brukes blant annet til produksjon av elektrisitet ved å brenne det som drivstoff i gassturbiner. CH₄ er den mest stabile gassen mot selvantennelse som vi kjenner til og den er dermed basis for metantallet. Metantallet, på lik linje med oktantallet, er et mål på selvantenningsstabilitet for drivstoffer av gass. Metantallet til CH₄ er 100 mens det for vanlig tørr naturgass ligger rundt 70-85 og verdier rundt dette oppgis ofte som et krav til gassen. Siden naturgass har så høy selvantenningsstabilitet gir dette mulighet for høyere kompresjonsforhold noe som igjen øker motorens termiske virkningsgrad.

Naturgass brukt som drivstoff i skipsmotorer har ført til store reduksjoner av skadelige utslipp til atmosfæren. Sammenlignet med marin gassolje kan naturgass bidra til å redusere utslipp av blant annet CO₂, NO_x, SO_x og partikler uten etterbehandlingssystemer. I hvor stor grad utslippene reduseres avhenger av hvilket motorkonsept som benyttes. I tabell 2 illustreres potensiell reduksjon av utslipp ved

bruk av naturgass i forhold til marin dieselolje uten etterbehandling. Motoren opererer med luftoverskudd etter ottoprinsippet og omtales derfor som magerbrennende.

Utslippstype	Reduksjon sammenlignet med marin gassolje
CO ₂	25-28%
NO _x	85-90%
SO _x	>99%
Partikler	>99%

Tabell 2: Reduksjon av utslipp sammenlignet med marin gassolje [3]

Reduksjon av CO₂ er på grunn av det lave karboninnholdet i naturgassen. NO_x og SO_x reduseres med over 90% på grunn av det lave svovelinnholdet i naturgassen og fordi det produseres lavere mengder sot og partikler når den brennes.

Magerbrennende motorer har mindre fullstendig forbrenning på grunn av lavere forbrenningstemperaturer og utslipp av CH₄ er dermed høyere enn ved bruk av konvensjonell dieseloperasjon. Dette gir stor grunn til bekymring da CH₄ har omtrent 21 ganger større drivhuseffekt enn CO₂.

Kjøretøy som drives på naturgass har økt kraftig de siste årene. I slutten av 2012 var det mer enn 16,7 millioner kjøretøy i verden som gikk på naturgass og det antas at det vil øke til mer enn 65 millioner innen 2020. Sett fra et miljøperspektiv er naturgass et bedre alternativ til drivstoff enn diesel og bensin, men disse fordelene kan delvis utlignes på grunn av utslipp av uforbrent CH₄. Til tross for at en rikere drivstoffblanding og økt tenningsforsinkelse kan redusere utslipp av hydrokarboner og CO₂, vil nivået av CH₄ fremdeles være for høyt [3].

2.4 Utslipp fra marin sektor

Som sagt har bruken av naturgass som drivstoff på skip gitt betydelig reduksjon av skadelige utslipp til luften. CO₂-utslipp er den største bidragsyteren til drivhusgasser fra forbrenningsmotorer. Reduksjon av CO₂ fra gassmotorer er hovedsakelig på grunn av det lave karboninnholdet i drivstoffet, men også på grunn av høyere termisk virkningsgrad ved høy belastning for gassmotorer sammenlignet med dieselmotorer.

Det finnes ulike typer motorkonsepter for gassmotorer og det norske markedet er delt mellom to av dem:

- Lean-Burn Spark Ignited (LBSI), medium-high speed, (0,5-8 MW)
- Low Pressure Dual Fuel (LPDF), medium speed, fire takter (1-18 MW)

LBSI-motorene er den foretrukne løsningen for ferger mens LPDF-motorer brukes på fartøy som opererer offshore [10].

LBSI

LBSI-motoren er en gassdrevne ottomotor som bruker høyt luftoverskudd, opp mot $\lambda = 2$. Dette er for å redusere den termiske belastningen på komponenter i brennkammeret og for å redusere NO_x-utslipp. En tennplugg kan ikke operere under forhold med så høyt luftoverskudd og står derfor i et prekammer hvor det sendes inn drivstoffgass for å legge til rette for at den kan antenne drivstoffet skikkelig. For LBSI-motorer er reduksjonen av NO_x mellom 75-90% sammenlignet med dieselmotorer.

LPDF – firetakter

LPDF-motoren er lik LBSI-motoren når det gjelder forbrenning av en mager blanding av luft og gass. Forskjellen ligger i hvordan drivstoffet blir antent. LPDF-motorer er et kompromiss mellom en dieselsyklus med kompresjonsantennning av drivstoff og en ottosyklus med luft-drivstoffblanding som kommer før kompresjonsslaget. Konflikten oppstår ved at det må komme nok varme og luft til å sikre tidlig antenning av drivstoff, samtidig som det må være lavt kompresjonsforhold for å unngå motorbanking og lavt forhold mellom luft og brennstoff ved lav last for å redusere uforbrent metan på grunn av bråkjøling. Hovedgrunnen for å velge LPDF er at den kan kjøre kun på diesel hvis naturgass ikke er tilgjengelig.

Utslipp av SO_x og partikler er redusert med over 90% for alle gassmotorer. Dette er på grunn av det lave svovelinnholdet i naturgassen og det enkle CH₄-molekylet som brenner med lite sot og lav partikkelformasjon. Metanslippet fra gassmotorer er en utfordring og det er høyt i forhold til dieselmotorer. Dette er bekymringsverdig fordi CH₄ er en drivhusgass som er 21 ganger sterkere enn CO₂.

Det er et kompromiss mellom metanutslipp og NO_x-utslipp i magerbrennende motorer. En motor som opererer med mager blanding reduserer NO_x-utslippet, men hvis lavt NO_x-utslipp er målet vil metanutslippet øke på grunn av ufullstendig forbrenning. På samme tid vil også CO-utslippet øke. Et mottiltak er å operere motoren med en lavere luft-drivstoff-blanding (rikere blanding). På denne måten forbedres forbrenningsprosessen med lavere utslipp av CH₄ og CO, men NO_x-utslippet vil øke.

Ettersom man må betale skatt for utslipp av nitrogenoksider er det økonomiske fordeler for skipsredere å ha et så lavt utslipp av NO_x som mulig, men dette fører altså til økt utslipp av CH_4 [10]. Magerbrennende motorer har flere fordeler over støkiometriske motorer, men på grunn av de lave forbrenningstemperaturene vil utslippet av uforbrente hydrokarboner og CO øke. Ettersom forbrenningstemperaturen reduseres vil det bli et høyere middeltrykk og en høyere virkningsgrad, men en lavere eksosgasstemperatur. Derfor blir katalytisk forbrenning av CH_4 mer og mer ineffektiv ettersom blandingen blir magrere og middeltrykket økes [3].

I tabell 3 vises en oversikt over typiske utslipp fra de den gang nyeste og moderne LBSI-motorene fra årene listet i tabellen. Som tabellen viser har det vært en markant reduksjon av NO_x -utslipp [11]. CH_4 inngår i UHC og det er viktig å skille mellom CH_4 og hydrokarboner med lenger kjeder som oksiderer mye raskere [3].

År	O ₂ [%]	CO [ppm]	NO _x [ppm]	UHC [ppm]	η [%]
1989	6,7	450	3500	-	34
1997	11,8	350	150	1250	40
2003	11,5	450	50	1400	43

Tabell 3 [11]

Tabellen viser at luftoverskuddet ($\text{O}_2\%$) øker fra år til år, fra 6,7% til 11,5%, samtidig som utslippene av NO_x reduseres fra 3500 ppm til 50 ppm og virkningsgraden øker. Konsekvensen av dette er at mengden av uforbrente hydrokarboner og CO øker.

Tabell 4 nedenfor viser gjennomsnittlige utslippstall for LBSI-motorer bygget etter 2010. Dataene kommer fra en rapport som SINTEF publiserte i 2017. Ni motorer ble testet og utslippstallene kommer fra målinger ombord på skip og fra målinger utført i testbenk av motorprodusenter. Målingene er basert på standarder fra ISO 8178. Av de totale hydrokarbonene som slipper ut i avgassen er rundt 95% av dem CH_4 . De resterende 5% er hydrokarboner med lengre kjeder [10].

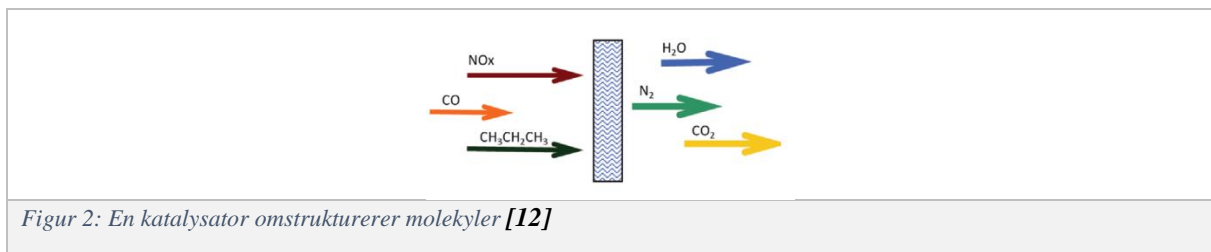
Source	NO _x		CO		THC		CH ₄		CO ₂		No. of engines
	g/kg fuel	g/kWh	g/kg fuel	g/kWh	g/kg fuel	g/kWh	g/kg fuel	g/kWh	g/kg fuel	g/kWh	
Sintef measurement	7,1	1,3	10,3	1,9	27,3	4,8	25	4,4	2677,4	480,5	7
Manufacturer testbed data	8,3	1,3	8	1,3	18,8	3,1	17	2,8	2721,9	444	2
All sources, LBSI	7,3	1,3	9,8	1,7	25,4	4,4	23,2	4,1	2687,3	472,4	9

Tabell 4: Gjennomsnittlige utslipp for LBSI-motorer bygget etter 2010 [10]

2.5 Katalysatorer

Den største myten om katalysatorer er at de ødelegger forurensing, men det gjør de altså ikke. Det vi kaller forurensing er en samling av molekyler som har negativ innvirkning på klimaet på jorden. Molekyler består av atomer som er satt sammen i grupper, for eksempel karbon (C), nitrogen (N), hydrogen (H) og oksygen (O). Forurensing fra avgasser fra motorer, som for eksempel NO_x (NO og NO_2), karbonmonoksid (CO) og hydrokarboner slik som for eksempel propan (C_3H_8) er bare ulike kombinasjoner av disse atomene.

En katalysator tar molekyler fra hverandre og omstrukturerer atomene på en ny måte som gir molekyler som er bedre for klimaet, slik som H_2O , NO og CO_2 .



Mer enn 90% av produktene og materialene som vi bruker på daglig basis er laget ved hjelp av katalysatorer ved et eller annet tidspunkt i fremstillingsprosessen. Plast, bensin, smøremidler, legemidler, gjødsel, margarin, for å nevne noen, hadde ikke eksistert eller de ville vært mye dyrere hadde det ikke vært for katalysatorer.

Bruken av katalysatorer i biler dateres ikke lenger tilbake enn til 1970-tallet. Den første katalysatoren ble tatt i bruk i 1975. Dette var imidlertid oksidasjonskatalysatorer som bare kunne kontrollere CO og hydrokarboner. Gjennombruddet kom i 1978 med treveis-katalysatoren og elektronisk kontroll av luft-brennstoff-forholdet. Dette tillot konvertering av NO_x , CO og hydrokarboner samtidig.

For treveis-katalysatorer som brukes i motorer som opererer støkiometrisk brukes en kombinasjon av edelmetallene rhodium (Rh), palladium (Pd) og platina (Pt). Rh brukes til å redusere NO_x mens Pd og Pt brukes til å redusere CO og hydrokarboner.

Oksidasjonskatalysatorer for motorer med mager forbrenning benytter vanligvis en kombinasjon av Pt og Pd for å fjerne CO og hydrokarboner ettersom NO_x -utslippet allerede er lavt. Mange faktorer må tas i betraktning når en katalysator skal designes, noen av dem er sammensetningen-, mengden- og temperaturen til eksosgassen.

I tillegg til edelmetaller må en katalysator også inneholde en katalysatorbærer. En katalysatorbærers rolle er å tilføre et større overflateareal som edelmetallet kan fordeles ut over. En katalysatorbærer består vanligvis av veldig porøse krystallinske former av aluminiumoksid, også kjent som alumina. Gamma-aluminiumoksid har stort overflateareal i selv bare en liten mengde av stoffet [12], rundt 230 m² per gram [13], og når edelmetallet blir fordelt over et slikt område oppstår det mange flere steder hvor katalytiske reaksjoner kan finne sted [12].

For oksidasjon av CH₄ brukes det oksidasjonskatalysatorer da vanlige treveis-katalysatorer ikke kan benyttes på magerbrennende motorer. Dette er fordi selv små mengder luftoverskudd reduserer treveis-katalysatorens evne til å redusere NO_x til N₂. Magerbrennende motorer opererer stor sett med et luftoverskudd med en λ-verdi mellom 1,2 og 1,6 og derfor benyttes det katalysatorer som kan oksidere CH₄ og CO og redusere NO_x til N₂ under oksiderende forhold. Avgasstemperaturen til magerbrennende motorer er lav og konsentrasjonen av CH₄ likeså. De beste edelmetallene som kan brukes i en katalysator under slike forhold har vist seg å være palladium (Pd) og platina (Pt). De viser begge en god katalytisk aktivitet for hydrokarboner ved lave temperaturer, men det beste katalysatorelementet har vist seg å være Pd ettersom det har bedre spesifikk aktivitet for CH₄ og CO [3].

Katalysatorer senker aktiveringsenergien til kjemiske reaksjoner og sørger for at reaksjonene skjer raskere. Dette er illustrert i figur 3. Aktiveringsenergien er den energiene reaktantene må ha for at en kjemisk reaksjon skal kunne skje [14].

Arrhenius' ligning beskriver sammenhengen mellom reaksjonshastighet og aktiveringsenergi:

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{R_u T}} \quad (1)$$

der:

k = reaksjonshastighetskonstant

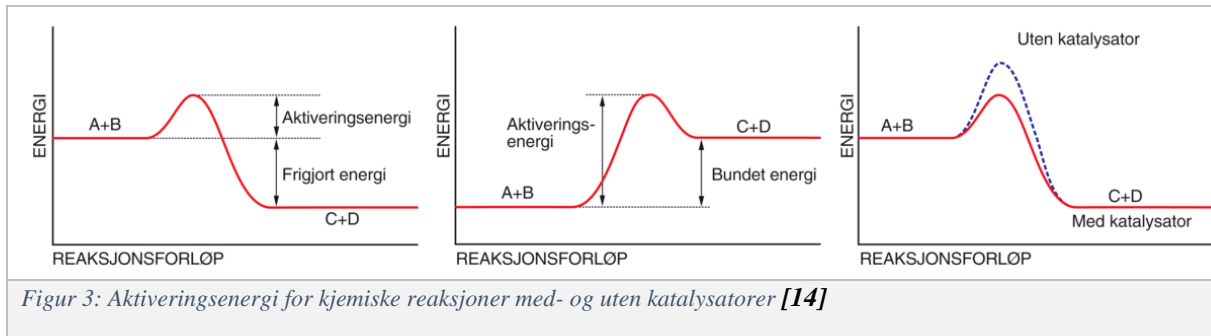
A = Arrheniusfaktor, en konstant som beskriver forholdet mellom reaksjonshastighet og temperatur

E_a = aktiveringsenergi [kJ/mol]

R_u = universell gasskonstant [J/K * mol]

T = temperatur [K]

Ligning 1 viser at når aktiveringsenergien reduseres og temperaturen øker vil reaksjonshastigheten øke [15].



Romhastighet og kontaktid er to begreper som er mye brukt innen katalysatorindustrien. Romhastighet, også kjent som GHSV (Gas Hourly Space Velocity), beskriver den brøkdelen av et sekund det tar for en del av eksosgassen å passere fra katalysatorens innløp til katalysatorens utløp. Romhastigheten defineres ut fra volumet til selve katalysatoren og volumstrømmen som går inn gjennom den. Kontaktid er den tiden avgassen er i kontakt med katalytisk materiale [12].

Romhastighet er definert som:

$$GHSV[h^{-1}] = \frac{V_{eksos}[m^3/h]}{V_{katalysator}[m^3]} \quad (2)$$

Kontaktid er definert som:

$$t[s] = \frac{3600[s/h]}{GHSV[h^{-1}]} \quad (3)$$

Ligningene viser at romhastigheten og ytelsen har et inverst forhold. Ligning (3) viser at en økende volumstrøm vil føre til en økende romhastighet for et gitt katalysatorvolum. Kontakttiden vil dermed reduseres og jo lavere oppholdstiden er desto lavere ytelse vil katalysatoren ha siden gassen tilbringer kortere tid i kontakt med katalytisk materiale.

2.6 ZoneCat-prinsippet

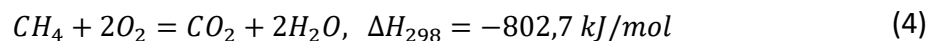
ZoneCat-prinsippet er en teknologisk løsning utviklet og patentert av førsteamanuensis Lars Magne Nerheim ved Høgskulen på Vestlandet i Bergen. Prinsippet er utviklet for magerbrennende gassmotorer i skipsindustrien og tar sikte på å redusere utslippet av uforbrent metan i avgassen. Motorer i skipsindustrien kjører med mager forbrenning for å få økt termisk virkningsgrad og for å redusere utslippet av NO_x -gasser. Ved mager forbrenning er avgasstemperaturen lav, stort sett under $500\text{ }^\circ\text{C}$ [15]. Dette fører til økt utslipp av uforbrent metan fordi metan trenger høy temperatur, altså høy aktiveringsenergi, for at molekylbindingene skal brytes [16]. I en vanlig oksidasjonskatalysator ville det vært behov for store mengder edelmetall for å konvertere metan ved slike lave temperaturer.

Sonekatalysatoren bruker en kombinasjon av varmeelementer og katalysatorelementer for å konvertere metan. Varmeelementene varmer opp avgassen lokalt inni katalysatoren ved hjelp av elektrisk strøm til

en temperatur som bryter metanmolekylets bindinger. Katalysatorelementene bidrar til å senke reaksjonstemperaturen slik at konverteringen går hurtigere. En kombinasjon av varmeelementer og katalysatorelementer reduserer mengden edelmetaller som trengs i en vanlig oksidasjonskatalysator. Det er fra sonen mellom varme- og katalysatorelementene at sonekatalysatoren har sitt navn. Det er denne sonen, og ulike faktorerens påvirkning av sonen, at videre forskning vil komme til å analysere. Viktige faktorer som må forskes på for å redusere mengden av uforbrent metan, er blant annet størrelsen på sonen, altså avstanden mellom varmeelementer og katalysatorelementer, hvor mye effekt som settes på varmeelementene, mengden av katalytisk materiale i katalysatorelementene og antall varme- og katalysatorelementer.

2.7 Oksidasjon av CH₄

Oksidasjon av CH₄ kan generelt skrives slik:



Dette er forøvrig en kraftig forenkling ettersom den egentlige reaksjonen har mange frie radikaler og kjedereaksjoner. Katalytisk forbrenning av metan er forholdsvis komplisert fordi det er nødvendig at oksidasjonen initieres ved en ganske høy temperatur. Når reaksjonen først er påbegynt går den videre oksideringen hurtig og temperaturen stiger kraftig. Med naturgass er det litt enklere å kontrollere temperaturen. Selv om naturgass hovedsakelig består av metan er det også flere andre typer hydrokarboner tilstede som tillater at oksidasjonsreaksjonen begynner ved en lavere temperatur [16].

Som ligning (4) ovenfor viser det nødvendig at oksygen er tilstede for å oksidere CH₄ over en katalysator. Derfor benyttes det i magerbrennende gassmotorer en oksidasjonskatalysator om opererer med et overskudd av luft [3]. Typiske data for eksosgassen fra en magerbrennende gassmotor er temperaturer mindre enn 500-550°C, lave konsentrasjoner av CH₄ (500-1000 ppm), store mengder vanndamp (10-15%) og CO₂ (15%), stort oksygenoverskudd og spor av svovel (rundt 1 ppm) og NO_x [17]. Disse dataene viser at det er store utfordringer som må overkommes for å få til ordentlig oksidasjon av CH₄.

CH₄ er et veldig stabilt molekyl og det kreves høy aktiveringsenergi, altså høy temperatur, for å bryte bindingene sammenlignet med hydrokarboner med lengre kjeder. Mellom karbonatomet og hydrogenatomene er det ulike bindinger som krever ulik mengde energi for å brytes. Denne energien kalles for dissosieringsenergi. For eksempel krever bindingene i molekylet CH₃-H hele 435 kJ/mol for å brytes [18].

Som sagt er ligning (4) en kraftig forenkling av den egentlige reaksjonen. Det foreligger flere foreslåtte mekanismer for oksidering av CH₄, hvor en mekanisme er ulike sekvenser av elementære steg som sammenfatter den kjemiske reaksjonen fra reaktanter til produkter. Reaktantene vil ikke gå direkte over til produkter i bare ett steg. Det forekommer flere ulike mellomsteg som danner ulike mellomprodukter slik som CO og H₂. Mellomstegene forløper også ved forskjellige hastigheter.

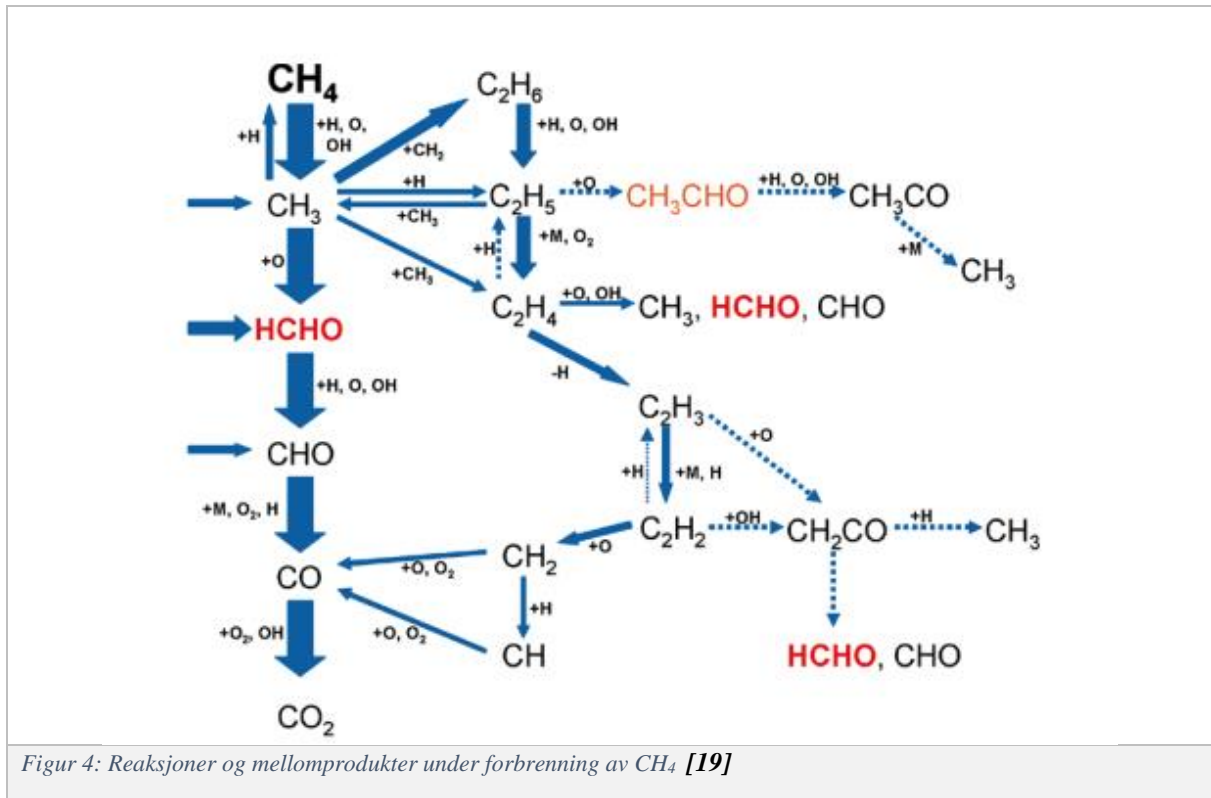
Når det gjelder CH₄ forekommer det over trehundre elementære steg med over femti ulike forbindelser. Oksidasjon av CH₄ er en rask reaksjon og det er vanskelig å bestemme det hastighetsbestemmende steget og hvilke veier reaksjonen går. Det hastighetsbestemmende steget er det steget som tar lengst tid. Hvilke veier reaksjonene går er avhengig av hvilken katalysator som brukes [3].

Forbrenningen av CH₄ kan produsere CO₂, etter ligning (5) eller CO, etter ligning (6) avhengig av luft-metan-forholdet, også kjent som «feed ratio».



Luft-metan – forholdet har stor innvirkning på den totale oksideringen av CH₄ til CO₂. Under oksygenrike forhold blir CH₄ oksidert til CO₂, men under oksygenfattige forhold blir CH₄ oksidert til CO. Under oksygenfattige forhold øker konverteringen av CH₄ til CO₂ og H₂O med økende temperatur helt til oksygenet er brukt opp. Når oksygenet er borte starter formasjonen av CO som etter hvert blir hovedproduktet ved lavt luft-oksygen-forhold. Katalysatorens evne til å spesifikt danne CO som produkt øker dermed med økende reaksjonstemperatur og et lavt luft-metan-forhold [16].

Figur 4 viser at forbrenningsreaksjonen til CH₄ inneholder mange stabile og ustabile mellomprodukter og reaksjoner.



Forbrenning av CH₄ kan deles inn i to deler: dissosiasjon og oksidasjon [20]. Dissosiasjon innenfor kjemien viser til en generell prosess hvor molekyler, ioner eller radikaler splittes opp eller separeres til mindre molekyler, ioner eller radikaler [21]. Dissosiasjon i forbrenning av CH₄ skjer ved at et hydrogenatom fjernes. Deretter oksideres mellomproduktene, adsorbent karbon og hydrogen, til produkter. Oksygen blir adsorbent på overflaten og reagerer så med karbon og danner først CO og deretter CO₂. Hydrogen vil reagere med oksygen og danne OH-grupper. H₂O vil enten dannes ved en reaksjon mellom en OH-gruppe og et hydrogenatom, eller ved en reaksjon mellom to OH-grupper hvor det da vil dannes et H₂O-molekyl og et oksygenatom [20].

Når CH₄ skal oksideres ved lave temperaturer er det kun katalysatorer som består av Pd, Pt og Rh som viser høy nok aktivitet, hvor Pd av disse er den foretrukne da den viser best aktivitet for oksidasjon av CH₄.

Reduksjonsgraden av CH₄ i avgasser avhenger av ulike forhold som blant annet temperatur, oppholdstid, luftoverskudd og konsentrasjon av de ulike bestanddelene av avgassen. I hvor stor grad en oksidasjonskatalysator reduserer utslipp er uttrykt gjennom konverteringseffekten. Konverteringseffekten av CH₄ kan beregnes ved å bruke følgende ligning:

$$X_{CH_4} [\%] = \frac{\text{mengde } CH_4 \text{ konvertert}}{\text{mengde } CH_4 \text{ inn}} = \frac{F_{CH_4,inn} - F_{CH_4,ut}}{(F_{CH_4,inn})}$$

F representerer her strømningsmengdene inn og ut av systemet på mol basis og X representerer mengden av CH₄ som har reagert under reaksjonen.

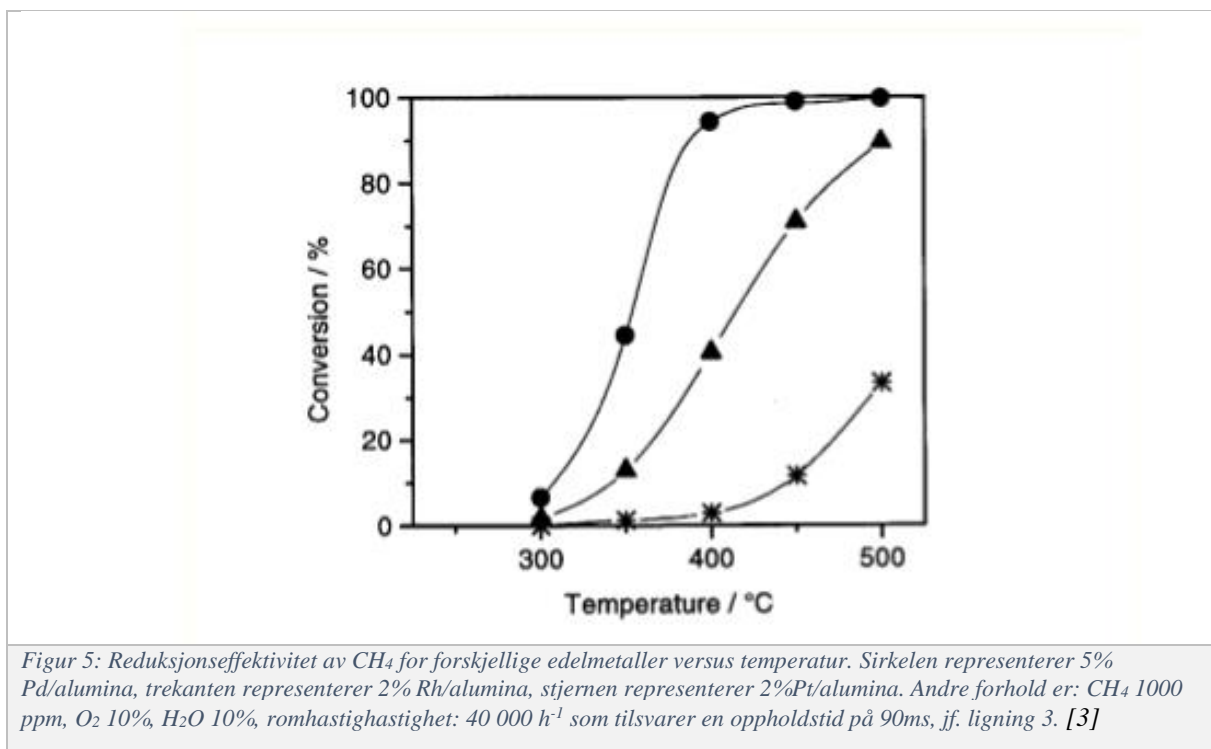
Virkningsgraden til en katalysator for fjerning av et bestemt utslipp kan beregnes på massebasis via ligning (8):

$$\eta = \frac{\dot{m}_{CH_4,inn} - \dot{m}_{CH_4,ut}}{\dot{m}_{CH_4,inn}} = 1 - \frac{\dot{m}_{CH_4,ut}}{\dot{m}_{CH_4,inn}} \quad (8)$$

Her representerer \dot{m} massestrømmen av CH₄ inn og ut av systemet [3].

2.7.1 Palladium katalysatorer

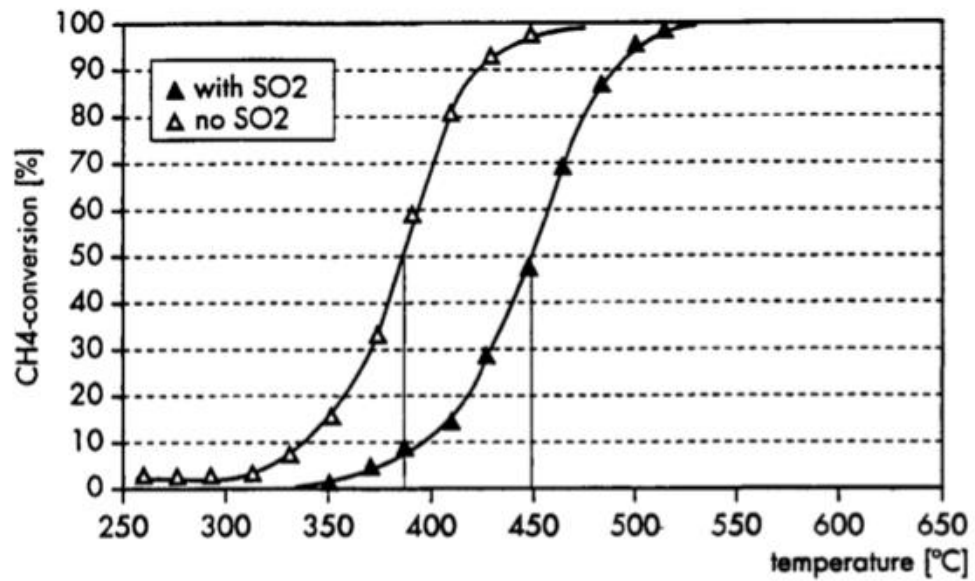
Palladium er et mykt sølvhvitt metall som minner om platina. Det vil ikke oksidere i luft ved normal romtemperatur, men det blir angrepet av saltsyre, salpetersyre og svovelsyre. Ved romtemperatur er palladium i stand til å absorbere hydrogen opp til 900 ganger sitt eget volum [22]. Palladium blir utvunnet fra kobber-nikkelmalm og har et høyt smeltepunkt, rundt 1550°C. Av det totale forbruket av palladium brukes mer enn halvparten til katalysatorer i bilmotorer for konvertering av HC, CO og NO_x til N₂, CO₂ og H₂O. For oksidasjon av CH₄ er det foretrukket med Pd-baserte katalysatorer under forhold hvor man har luftoverskudd siden Pd viser høyest aktivitet ved lave temperaturer. Figur 5 viser light-off-kurver for Pt-, Rh-, og Pd-katalysatorer ved gitte betingelser.



Det er uenigheter blant forskere om hvilken fase av palladium som er mest aktiv for forbrenning av metan. Alternativene er palladium i metallisk form eller i oksidert tilstand, men sistnevnte, palladiumoksid (PdO) er mest anerkjent som en mer aktiv fase enn metallisk palladium for oksidasjon av CH₄. Palladium oksideres til palladiumoksid ved temperaturer rundt 300-400°C og det er stabilt i luft opp til 800°C. Før konverteringen av CH₄ når 100% skjer det et fall ved 800°C. Dette skjer på grunn av en modifisering av oksidasjonstilstanden av PdO. PdO dekomponeres til en mindre aktiv metallisk tilstand ved temperaturer over 800°C. Den kjemiske reaksjonen er som følger:



Den metalliske tilstanden av palladium vil igjen bli oksidert til PdO når temperaturen reduseres igjen. Hvis H₂O er tilstede kan dette redusere aktiviteten til Pd-katalysatorer kraftig. Pd-katalysatorer er også svært sensitive for selv små mengder av SO_x. Svoveloksider i avgassen til naturgassmotorer kommer av at det er svovel i smøreoljen og at naturgass er tilsatt svovelbaserte luktstoffet tetrahydrothiophen. Vanddamp i eksosgassen kan blokkere aktive overflatearealer i katalysatoren siden H₂O reagerer med PdO og danner stabile palladiumhydroksider (Pd(OH)₂). katalysatorens sensitivitet overfor svovelforgiftning avhenger av katalysatorbæreren og om den er sulfaterende eller ikke. Deaktivering på grunn av svovelforgiftning skjer ved at SO₂ bindes til det aktive overflatearealet gjennom kjemiske reaksjoner og gjøres om til SO₃ hvis det er overflødig oksygen tilstede. PdO reagerer da med SO₃ og danner et mindre aktivt molekyl, PdO-SO₃. Deaktivering på grunn av svovelforgiftning kan reduseres ved å bruke et sulfaterende materiale som katalysatorbærer, for eksempel Al₂O₃. Da vil SO_x-partiklene adsorberes på bæreren og ikke på PdO-partiklene. Figur 6 viser aktiviteten til en Pd-katalysator kan påvirkes av svovelforgiftning [3].



Figur 6: Reduksjonseffektivitet av CH₄ med og uten tilstedeværelsen av 4 ppm SO₂

2.7.2 Platinakatalysatorer

Platina er et sølv-hvitt metall som er duktilt, formbart og har et høyt smeltepunkt, rundt 1770 °C. Under reduserende forhold, hvor oksidasjon er forhindret på grunn av mangel på oksygen, vil Pt ha høyere aktivitet enn Pd for oksidasjon av CH₄ fordi Pt i metallisk form er mer aktivt enn PtO. Men under oksiderende forhold, som i avgassene fra en magerbrennende motor hvor det vil være et overskudd av oksygen, vil Pt kunne bli forgiftet av oksygenet. Platinaoksider vil føre til redusert katalytisk aktivitet og metallisk Pt er da regnet som den aktive fasen for oksidasjon av CH₄. Katalysatorer av platina har bedre motstand mot H₂O og svovelforgiftning enn katalysatorer av palladium fordi Pt ikke danner stabile hydroksider og motstår sulfatering. Katalysatorer av ren platina er derimot svært utsatt for sintring noe som vil forhindre reduksjon av hydrokarboner [3].

2.8 Deaktivering

Deaktivering av katalysatorer, altså tap av katalytisk aktivitet over tid, er et stort problem, spesielt i industrielle katalytiske prosesser og milliarder av kroner brukes hvert år på å bytte ut ødelagte katalysatorer.

Det finnes mange typer mekanismer for deaktivering, men de kan deles inn i seks hovedgrupper: (i) forgiftning, (ii) begroing, (iii) termisk nedbrytning (også kalt sintring), (iv) formasjon av dampforbindelser, (v) damp-fast- og/eller fast-fast-reaksjoner og (vi) utmattelse/slitasje. Ettersom (i), (iv) og (v) er kjemiske i sin natur og (ii) og (vi) er mekaniske er årsakene til deaktivering hovedsakelig tredelt: kjemisk, mekanisk og termisk. En oversikt over deaktiveringsmekanismer og en kort beskrivelse av dem er vist i tabell 5 [23].

Mekanisme	Type	Kort beskrivelse
Forgiftning	Kjemisk	Sterk kjemisorpsjon av partikler ved katalytiske steder som dermed blokkerer områder for katalytiske reaksjoner.
Begroing	Mekanisk	Fysisk avsetning av partikler fra flytende fase på katalytisk overflate i katalysatorens porer.
Termisk nedbrytning	Termisk	Termisk induisert tap av katalysatorens overflate og aktive fase.
Dampformasjoner	Kjemisk	Reaksjon mellom gass og katalytisk fase som skaper flyktige forbindelser.
Damp-fast- og fast-fast-reaksjoner	Kjemisk	Reaksjon mellom et fluid eller en promotor og katalytisk fase som produserer inaktiv fase.
Utmattelse/slitasje	Mekanisk	Tap av katalytisk materiale på grunn av slitasje. Tap av internt overflateareal på grunn av mekanisk induisert knusing av katalysatorpartikler.

Tabell 5: oversikt over deaktiveringsmekanismer [23]

Det er mulig å forhindre, forsinke eller til og med reversere deaktivering i noen tilfeller. Det kan være lurt å utføre en visuell inspeksjon av katalysatorelementene før og etter bruk for å se om det har oppstått beleggdannelse og forurensninger ettersom disse vil redusere katalysatorens ytelse over tid. Dersom det oppleves at konverteringsgraden til en katalysator reduseres kan dette også tyde på deaktivering, spesielt ved høye temperaturer over tid [3]. Deaktiveringsmekanismene som Pd-katalysatorer i magerbrennende gassmotorer er mest utsatt for er sintring og forgiftning og derfor er det bare de som vil bli beskrevet mer utfyllende.

2.8.1 Forgiftning

Forgiftning er sterk kjemisorpsjon av reaktanter, produkter og urenheter på steder som ellers er tilgjengelige for katalysering [23]. Kjemisorpsjon er adsorpsjon der det absorberte stoffet bindes til overflaten av absorbenten med en reversibel kjemisk binding. Ved kjemisorpsjon vil stoffet bli bundet fem til ti ganger sterkere enn ved fysikalsk adsorpsjon, hvor kjemiske bindingskrefter ikke deltar [24]. Forgiftning har en operasjonell betydning. Om et stoff virker som en katalysatorgift eller ikke kommer an på stoffets adsorpsjonsstyrke relativt til andre stoffer som konkurrerer om katalytiske områder [23]. Molekyler kan bli adsorbent til overflaten av katalysatoren på grunn av sterke vekselvirkninger og på denne måten dekke det aktive katalytiske arealet gjennom kjemiske reaksjoner som bryter bindinger og danner nye bindinger mellom overflaten av det katalytiske materialet og forurensningene. På denne måten kan ikke stoffene i for eksempel avgassen fra en motor reagere med de aktive katalytiske overflatearealene. Typiske katalysatorgifter er stoffer som hydrogensulfid, svovel, ulike fosfor- og arsenforbindelser og tungmetaller som bly, tinn, sink, jern og kvikksølv. Disse giftene kan påvirke aktivt

overflateareal på ulike måter. Enten ved å blokkere edelmetallpartiklene slik at de ikke kommer i direkte kontakt med stoffene i avgassen eller ved å forårsake endringer i elektronstrukturen og geometrien til katalysatoroverflaten [3].

2.8.2 Sintring

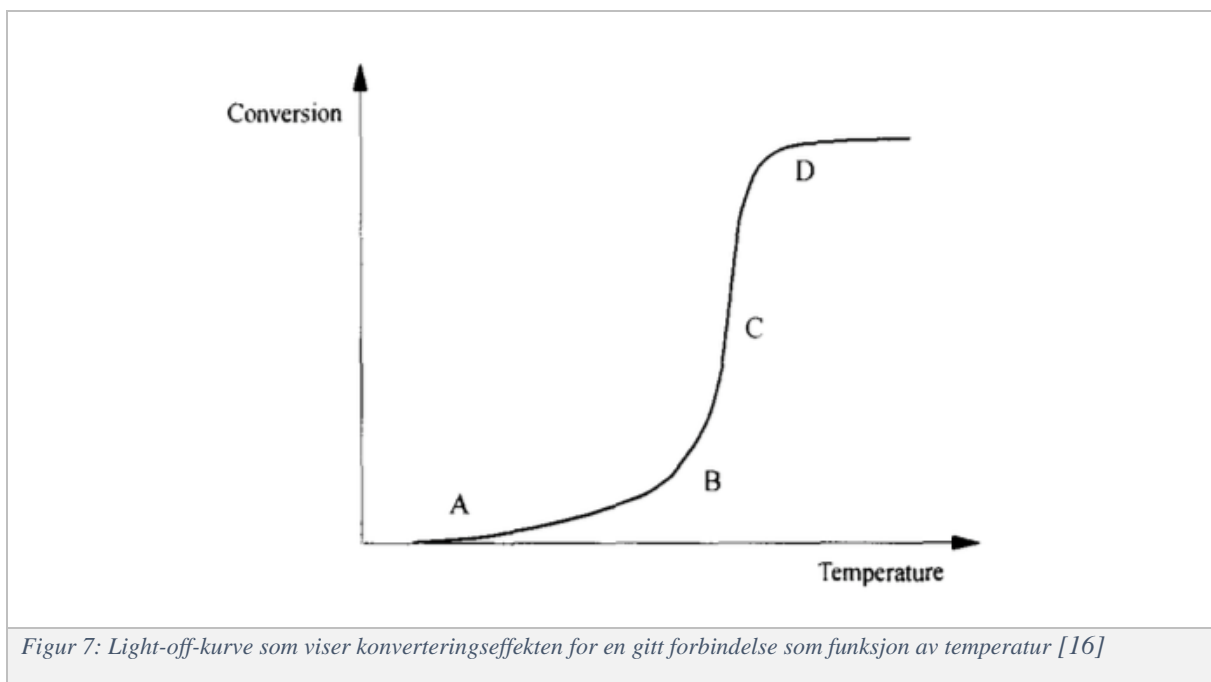
Sintring, også kjent under uttrykket termisk nedbrytning, kan forekomme på ulike måter. Det er en fysisk og kjemisk prosess som viser til redusert katalytisk aktivitet på grunn av termisk belastning. Selv om dette er en kjent utfordring generelt for katalysatorer så er det etter oppfinners vurdering et problem som ikke er særlig aktuelt for patenten som er undersøkt i denne rapporten. For katalysatorer er det viktig med et stort tilgjengelig overflateareal hvor kjemiske reaksjoner kan forekomme slik at skadelige molekyler blir konvertert til mindre skadelige molekyler. Sintring forekommer ved høye temperaturer fordi det gjør slik at krystallisering av materialer oppstår. En katalysator kan overopphetes og krystallstrukturen kan endres slik at overflatearealet reduseres. Dette kan forekomme på to måter: enten ved vekst av metaller på katalysatorbæreren eller ved at porene i katalysatormaterialet kollapser, noe som fører til en redusert overflate hvor kjemiske reaksjoner kan forekomme. Ved temperaturer fra og med 600°C vil Pd-katalysatorer få redusert aktivitet på grunn av sintring og ved 800°C vil palladium, som nevnt tidligere, gå over til en mindre aktiv metallisk tilstand. Sintring og kollaps av porer kan forebygges ved for eksempel å benytte bedre egnede materialer som katalysatorbærere for gjeldende betingelser, men beste metoden for å forebygge sintring er å senke temperaturen. Temperatursenkning har i de senere årene blitt realisert gjennom introduksjonen av magerbrennende motorer. Problemet som da oppstår er at metan krever temperaturer over 600°C for å konverteres fullstendig, samt en viss oppholdstid i katalysatoren. Dette er da noe som må tas i betraktning. Tilsetningsstoffer og stabilisatorer som kan tilsettes for å forebygge sintring er blant annet BaO, SiO₂ og ZrO₂ [3].

2.9 Katalysatorens temperaturavhengighet

For katalysatorer er det stort sett parameterne temperatur og oppholdstid som manipuleres for å oppnå ønsket effekt. Energien som setter i gang de kjemiske reaksjonene kommer av varmen fra eksosgassen og oppholdstiden er den tiden et molekyl er i kontakt med det aktive overflatearealet av katalysatoren. CH₄ er det korteste alkanet og dermed et veldig stabilt molekyl. Det kreves derfor høy aktiveringsenergi for å bryte bindingene og igangsette kjemiske reaksjoner. Materialer som palladium og platina gjør det mulig å senke aktiveringsenergien, men temperaturen er fremdeles problematisk i magerbrennende motorer hvor temperaturen på avgassen er relativt lave, rundt 300-500°C [3].

Det er motoren selv som bestemmer, eller begrenser avgasstemperaturen. Temperaturen bestemmes av parametere som rik- eller mager blanding, varmekapasiteten til drivstoffet og om motoren er turboladet

eller ikke [12]. Hvis det ikke er et system tilstede som kan varme opp eksosgassen eksternt vil eksosgasstemperaturen ut av motoren være den høyeste som vil nå katalysatoren. Denne temperaturen vil synke raskt utover i eksossystemet og det er derfor viktig å plassere katalysatoren så nær motoren som mulig. Når en motor går med mager forbrenning vil temperaturen på avgassen være ca. 450°C og lavere som er alt for lavt til å få til en fullstendig konvertering av CH₄, men ved å øke reaksjonstemperaturen vil den ønskede aktiveringsenergien være enklere å oppnå og dermed vil konverteringseffekten øke. I figur 2.5 nedenfor er det vist en light-off-kurve. Kurven viser et typisk forhold mellom konverteringseffekten av en vilkårlig kjemisk forbindelse og reaksjonstemperatur og den er unik for hver kjemisk forbindelse. Den vil kun variere ut fra katalysatoren og forbindelsen, men formen på kurven er universell. Ettersom temperaturen stiger vil oksidasjonen starte ved en temperatur som er avhengig av katalysatoren og forbindelsen [3]. Temperaturen hvor den kjemiske reaksjonen når 50% konvertering, som vist i figur 7, kalles for light-off-temperaturen og er en parameter som er viktig når katalysatorens ytelse skal evalueres. Light-off kan defineres på flere måter, men det viser generelt til temperaturen hvor reaksjonen kontrolleres av masseoverføring [16].



Figuren viser at når temperaturen stiger vil oksidasjonen begynne ved en temperatur som er avhengig av forbindelsen og katalysatoren [16]. Ved område A er det minimalt med ytelse siden temperaturen er for lav til at kjemiske reaksjoner kan igangsettes [3]. Etter hvert, når temperaturen stiger ytterligere, vil det skje en eksponentiell økning i konverteringen (område B) til punktet hvor konverteringstemperaturen er mye høyere enn temperaturen som er tilført. Reaksjonen vil kontrolleres av masseoverføring (område C) til reaktantene er brukt opp [16]. At reaksjonen kontrolleres av masseoverføring vil si at konverteringseffekten er begrenset av reaksjonshastigheten og tiden

molekylene i eksosgassen bruker på å bevege seg inn til det katalytiske materialet. Ved område D blir grafen flatere og konverteringen når maksimal ytelse. I dette området er reaktantene brukt opp og de kjemiske reaksjonene skjer omtrent øyeblikkelig. Det er dette som er ønsket operasjonsområde for en katalysator [3].

2.10 Testmotoren

Motoren (figur 8) som brukes i forbindelse med bacheloroppgaven er en Toyota 3Y rekkemotor som opererer etter ottoprinsippet med fire sylindere og et slagvolum på to liter. Motoren bruker naturgass som drivstoff og opererer med mager blanding av luft og drivstoff med lambda mellom 1,2 og 1,5 avhengig av lastpunkt da andelen O_2 i avgassen øker med økt effekt. Den maksimale mekaniske effekten er på 14,4 kW ved 1535 rpm. Turtallet til motoren er konstant og skal effekten reguleres skjer dette ved struping av blandingen av luft og drivstoff [3].

Motorspesifikasjoner	
Motor	Toyota 3Y
Slagvolum	1.998 liter
Slaglengde	86 mm
Sylinderdiameter	86 mm
Mekanisk effekt	14,4 kW ved 1535 rpm

Tabell 6: Motorspesifikasjoner [3]

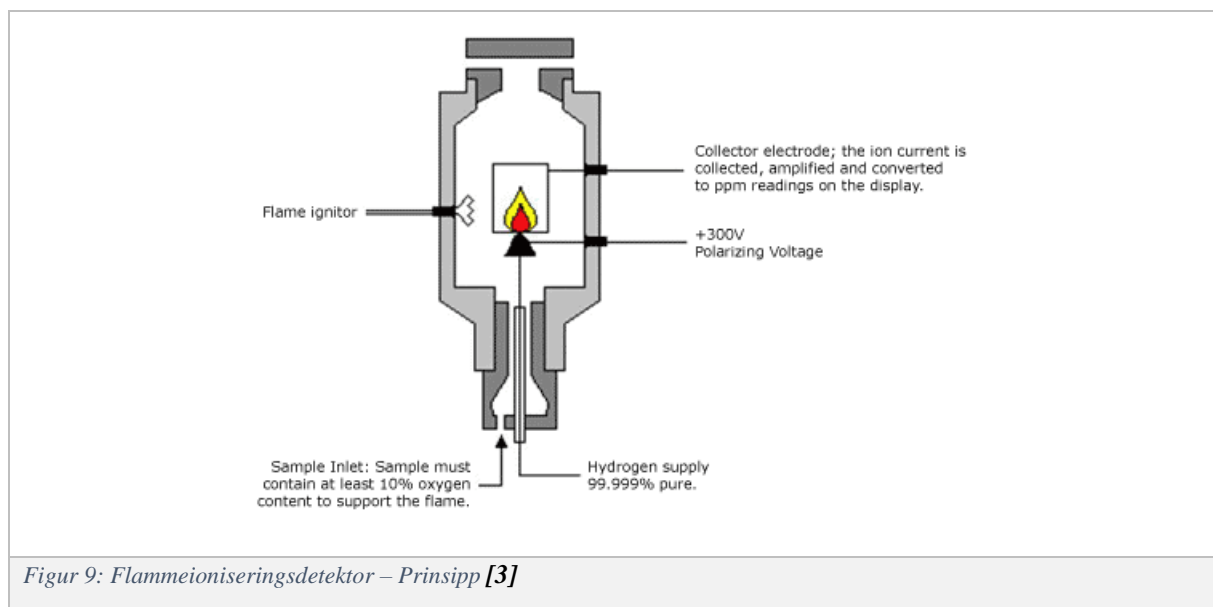


Figur 8: Testmotoren

2.11 Avgassmålinger

2.11.1 Flammeioniseringsdetektor (FID)

En flammeioniseringsdetektor er et av de mest brukte instrumentene som brukes til måling av uforbrente hydrokarboner i avgasser. Den har et bredt dynamisk område og er veldig sensitiv til alle substanser som inneholder karbon. Virkning av instrumentet avhenger av produksjonen av frie elektroner og positive ioner som oppstår under forbrenning av hydrokarboner. Forbrenningen finner sted i et elektrisk felt og strømmen som flyter mellom anode og katode er tilnærmet proporsjonal med antall karbonatomer som er tilstede i reaksjonen. I detektoren blir prøven blandet med hydrogen og helium og brent i et kammer som blir oppvarmet for å forhindre kondensering av vanddampen som blir produsert i tillegg. Typisk responstid fra prøven er tatt til målingen kommer fram på displayet er 1-2 sekunder [25].



2.11.2 Flegassanalysator

Under forsøkene vil det også bli brukt en flergassanalysator av typen Horiba PG-s350. Dette instrumentet vil kontinuerlig ta målinger av NO_x , CO , CO_2 , og O_2 i avgassene før og etter katalysatoren og den kan i tillegg måle SO_2 .

Prinsippene som benyttes for avgassmåling er NDIR for CO og SO_2 (pneumatisk), standard NDIR for CO_2 (pyrosensor), kjemiluminescens for NO_x og paramagnetisk målcelle for O_2 .

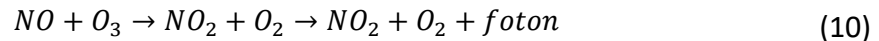
NDIR

NDIR (Non-dispersive infrared analyser), på norsk kalt ikke-dispersiv infrarød absorpsjon, er industristandarden for måling av CO og CO_2 . Et infrarødt lys lyser gjennom gassprøven og en infrarød

detektor måler dempingen av spesifikke bølgelengder. Hver komponent i avgasstrømmen vil absorbere infrarødt lys ved en spesifikk bølgelengde og ved å måle mengden infrarødt lys som absorberes av en gassprøve som inneholder CO og CO₂ kan konsentrasjonen av disse komponentene måles [3].

Kjemiluminescens

Kjemiluminescens er et fenomen hvor noen kjemiske reaksjoner produserer lys. Reaksjonen som er interessant for avgassmåling er følgende:



Nitrogenkomponentene i eksosgass er en blanding av NO og NO₂. I detektoren blir NO₂ først konvertert til NO før det reagerer med ozon (O₃) som blir generert ved en elektrisk utladning gjennom oksygen ved lav temperatur i en oppvarmet vakuumkanne. Lyset som måles indikerer konsentrasjonen av NO_x i prøven [25].

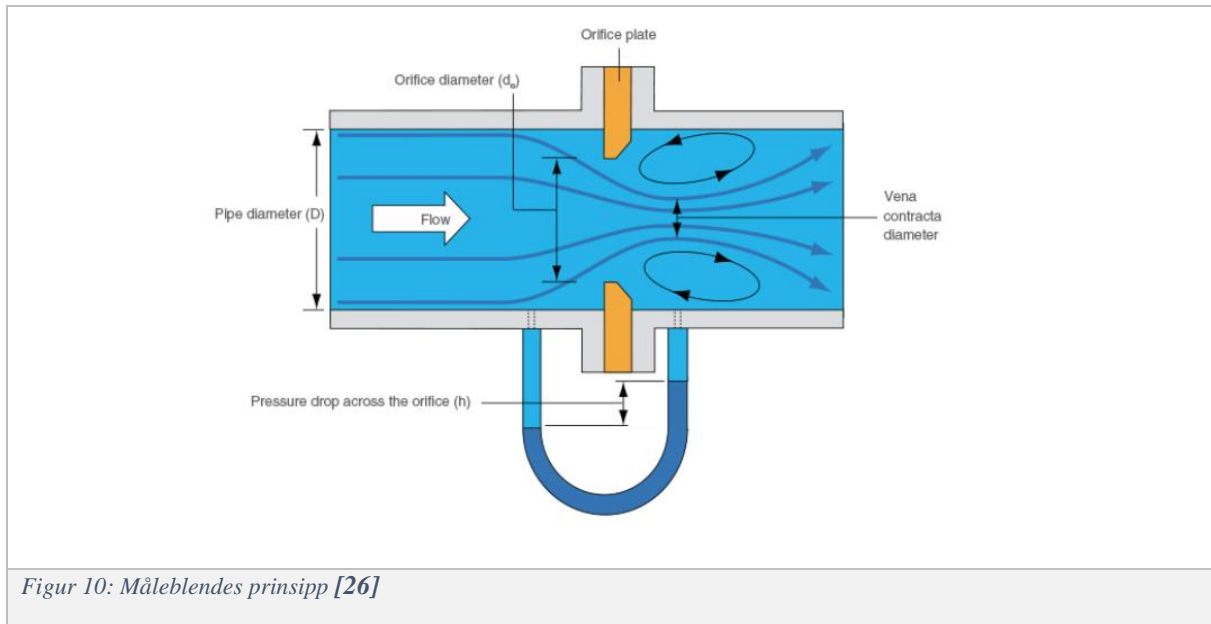
Paramagnetisk målcelle

O₂ skiller seg fra andre gasser ved at den blir sterkt tiltrukket av magnetfelt. En paramagnetisk målcelle benytter et sterkt magnetfelt og to glasskuler fylt med nitrogen montert på en bevegelig aksling som balanserer om et gitt nullpunkt. Når den omliggende oksyngassen blir tiltrukket av magnetfeltet utøver den en kraft på glasskulene som forårsaker en bøyning av akslingen. Bøyningen blir målt optisk og den energien som må til for å justere akslingen tilbake til nullpunktet vil være tilnærmet proporsjonal til konsentrasjon av O₂ i gassen [3].

2.12 Mengdemåling av eksosgass

2.12.1 Måleblende og Bernoullis ligning

En motors avgass er veldig varm og inneholder blant annet vanndamp og sot og egner seg derfor dårlig til å måles med vanlige mekaniske flowmetre. Det beste er da å bruke måleblende. En måleblende er en plate med et sirkulært hull som plasseres mellom to flenser i et rør og som brukes til mengdemåling av fluider ved hjelp av differensialtrykk. Når fluidet i røret passerer gjennom blenden vil hastigheten øke og trykket vil bli lavere bak blenden enn det er foran, som vist i figur 10. Hvis det ikke er noe fluid tilstede i røret vil trykket være det samme foran som bak blenden. Trykkfallet over blenden avhenger av dens diameter, rørets diameter og strømningshastigheten. Trykkforskjellen er et direkte mål på fluidets hastighet i røret og dermed fluidets masse- og volumstrøm. Jo høyere strømningshastighet desto høyere differensialtrykk. Strømningshastigheten kan beregnes ved hjelp av Bernoullis ligning [3].



Figur 10: Måleblendes prinsipp [26]

For en ideell strømning uten viskøse effekter kan strømningshastighet beregnes ved hjelp av Bernoullis ligning:

$$\frac{p_1}{\rho} + \frac{v_1^2}{2} + gz_1 = \frac{p_2}{\rho} + \frac{v_2^2}{2} + gz_2 \quad (11)$$

p = trykk

ρ = tetthet

v = hastighet

z = høyde

g = tyngdekrafts akselerasjon

Indeksene 1 og 2 betyr henholdsvis før og etter blenden. Siden strømmingen foregår i et horisontalt rør vil $z_1 = z_2$ og ligningen kan forenkles slik:

$$\frac{v_2^2 - v_1^2}{2} = \frac{p_1 - p_2}{\rho} \quad (12)$$

Hvis det antas at fluidet i en stasjonær strømning er inkompressibelt vil strømmingen være den samme for ethvert tverrsnitt.

$$A_2 v_2 = A_1 v_1 \quad (13)$$

Det går videre an å utlede slik:

$$v_1 = \frac{A_2}{A_1} v_2 = \frac{d_2^2}{d_1^2} v_2 = \beta^2 v_2 \quad (14)$$

β er diameterforholdet mellom diameteren til røret (d_1) og diameteren til blenden (d_2). Dette kan settes inn i ligning (11):

$$\frac{v_2^2 - (\beta^2 v_2)^2}{2} = \frac{p_1 - p_2}{\rho} \quad (15)$$

Dette kan videre utledes slik:

$$(1 - \beta^4)v_2^2 = \frac{2(p_1 - p_2)}{\rho} \quad (16)$$

$$v_2 = \frac{1}{\sqrt{1 - \beta^4}} \sqrt{\frac{2(p_1 - p_2)}{\rho}} \quad (17)$$

Volumstrøm V er gitt ved $V = A \cdot v$, hvor A er tverrsnitts areal og v er hastighet. Volumstrømmen gjennom blenden kan da skrives slik:

$$\dot{V} = A_2 v_2 = \frac{A_2}{\sqrt{1 - \beta^4}} \sqrt{\frac{2(p_1 - p_2)}{\rho}} \quad (18)$$

Denne ligningen viser maksimal teoretisk volumstrøm hvis det antas at det er ideell strømming. Virkelige strømminger derimot vil være litt mindre på grunn av viskøse tap. På grunn av disse tapene innføres korreksjonsfaktoren C_d . Korreksjonsfaktoren gir forholdet mellom volumstrøm og trykktap basert på geometrien til blenden. I virkelige strømminger vil det også være turbulens tilstede og strømmingen vil heller ikke være helt laminær. Korreksjonsfaktoren multipliseres derfor med ligning (17) og kalles for friksjonstapkoeffisienten. En typisk verdi for denne koeffisienten er 0,6 som betyr at energitapet i måleblenden er på 40%. Korreksjonsfaktoren kan regnes ut eksperimentelt og er avhengig av Reynoldstallet (Re) basert på rørets diameter og diameterforholdet. C_d varierer mest ved lave verdier av Re , men vil for det meste ligge rundt 0,6-0,7.

3. Eksperimentelt

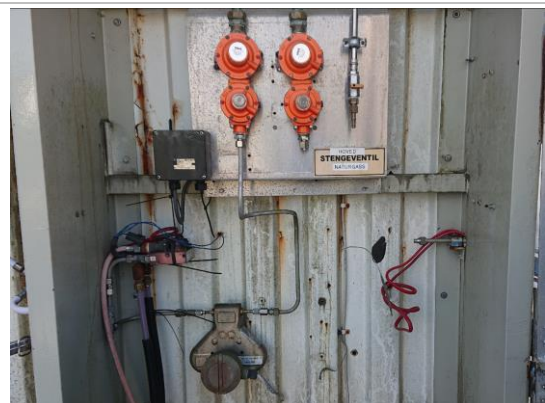
I dette kapitlet beskrives det eksperimentelle arbeidet som er blitt gjort. Det er blitt utført tester på oksidasjon av metan i eksosgassen til en Toyota 3Y gassmotor ved bruk av en Pd-basert katalysator som har elektrisk oppvarmede varmeelementer.

Dette ble gjort ved å lage en reaktor med tilhørende varmeelementer og katalysatornett, ombygging av eksosanlegget til motoren og plassering av relevante måleinstrumenter. Katalysatornettene består av 95% Pd og 5% Ni og er plassert i 3 mm tykke rammer av rustfritt stål. Varmeelementene består av varmetråder i 3 mm rammer av rustfritt stål som påføres strøm med maksimal effekt på 3 kW og slik varmer opp avgassen for å øke reaksjonstemperaturen.

Ulike konfigurasjoner av varmeelementer og katalysatorelementer vil bli testet. Planen var opprinnelig å teste en maksimal konfigurasjon med fem varmeelementer og fem katalysatorelementer, men på grunn av mangel på katalysatormateriale ble forsøket begrenset til ett varmeelement og ett katalysatorelement. Avstanden mellom varme- og katalysatorelementer ble også endret på for å se om størrelsen på sonen mellom elementene hadde noe å si for konverteringen av metan.

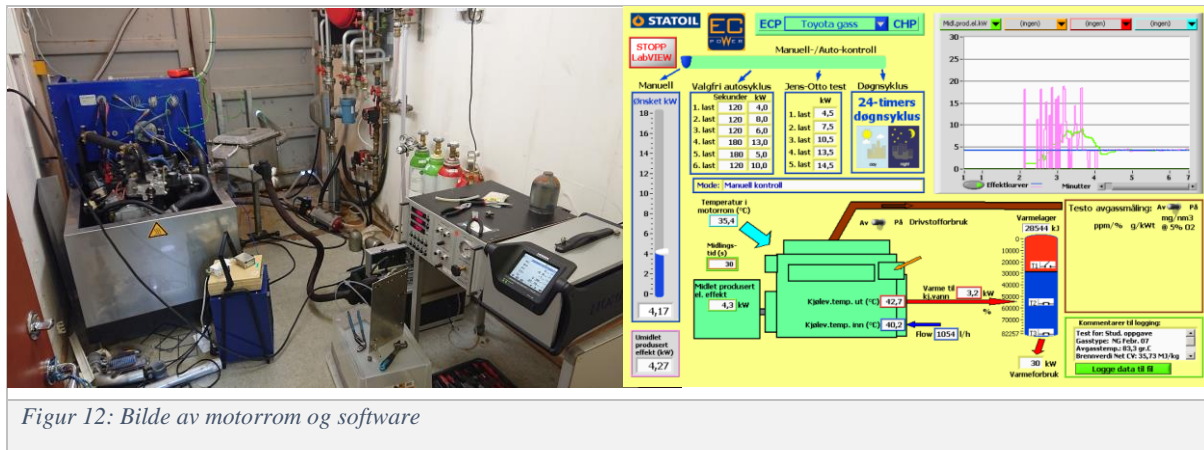
3.1 Testcelle og utstyr for måling

Testcellen består av en container med kontrollrom og motorrom. Gass tilføres motoren via gassledninger fra utsiden av containeren hvor det står flere beholdere med naturgass. På utsiden av containeren er det plassert et koblingsskap som inneholder et flowmeter for mengdemåling av gass og en reduksjonsventil. Reduksjonsventilens oppgave er å redusere trykket fra gassflaskene (200 bar) til et trykk som kan leveres til motoren (30 mbar). Disse er vist i figur 11.



Figur 11: Bilde gassflasker og koblingsskap for gass

I containerens kontrollrom står det en PC som brukes til å loggføre data i et program kalt LabView. Se figur 12. I dette programmet kan ønsket effekt på motoren stilles inn og det overvåker også kritiske verdier som temperaturen på kjølevannet som går inn og ut av motoren, gassforbruk og produsert effekt.



Figur 12: Bilde av motorrom og software

Opprinnelig var det et kjølesystem som gikk opp i en varmeveksler på taket av containeren, men på grunn av gjentatte lekkasjer på dette systemet ble det bygget om til at kjølingen sirkulerte i en tusenliter tank med vann som sto på utsiden av containeren.

3.1.1 Avgassmåling

Konsentrasjonen av THC og CH₄ ble målt før og etter reaktoren (punkt 3 og 4 i oversikten over testoppsettet nedenfor) ved hjelp av en flammeioniseringsdetektor (FID) som ble beskrevet i et tidligere kapittel.

I denne oppgaven benyttes modellen J.U.M Engineering HFID Model 109A (figur 13) som anvender ti flammeioniseringsdetektorer i en oppvarmet ovn og gir mulighet for kontinuerlig måling av både totalt antall hydrokarboner og kun metan.



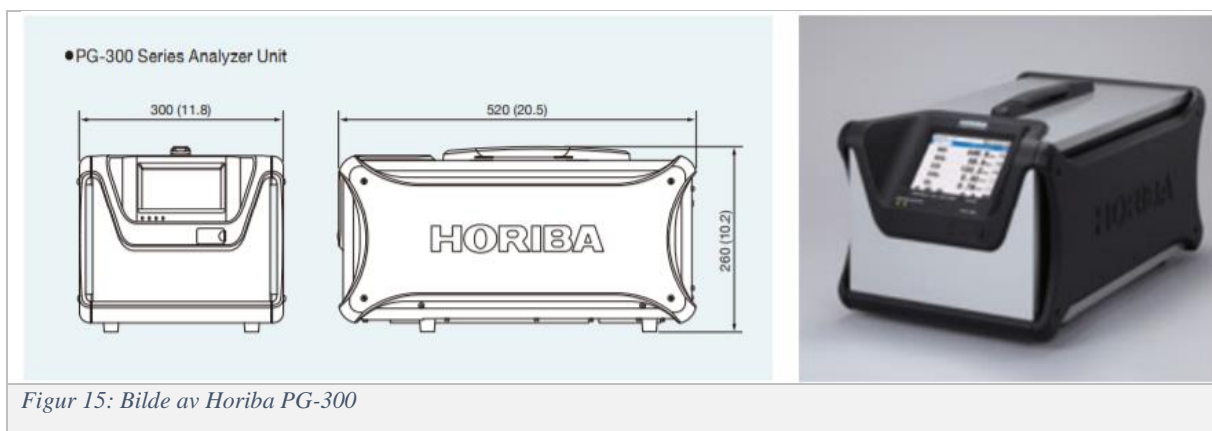
Figur 13: Bilde av FID i container

På avgassmålingslinjen, før FID måleren, er det plassert en Madur PGD-100 (figur 14) for å tørke avgassen for å unngå at vann kommer inn i flammekammeret som måler hydrokarboner.



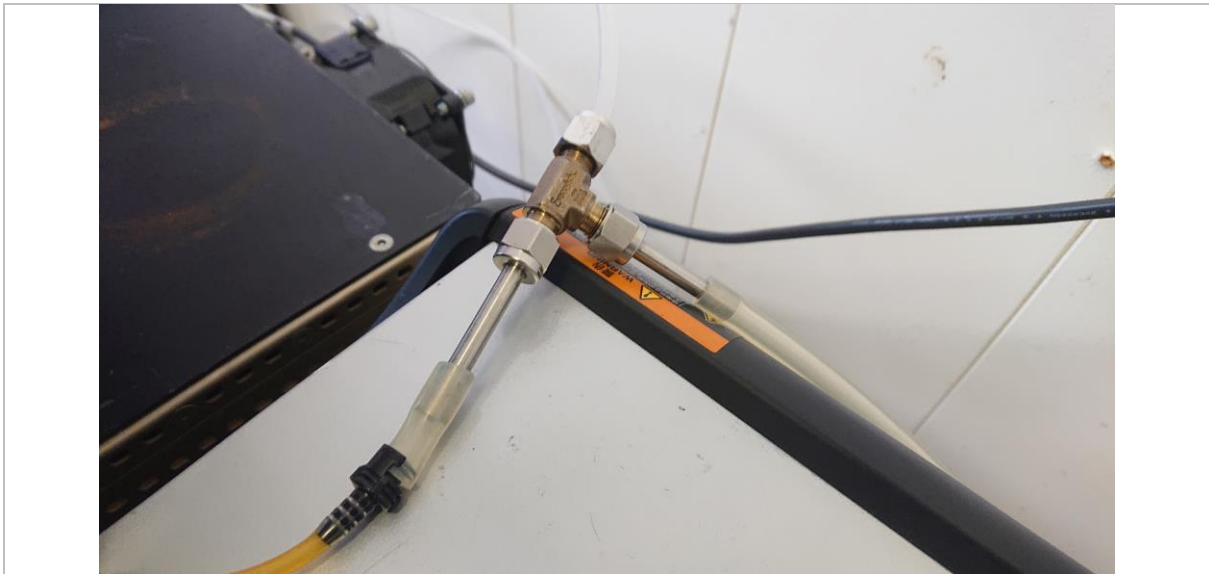
Ved samme punkt som konsentrasjonen av THC og CH₄ måles blir det også tatt målinger av NO_x, CO₂, CO og O₂. Til dette brukes en Horiba PG 350 flergassanalysator (figur 15). Data kan leses av manuelt eller overføres som bildefiler til et minnekort som deretter kan overføres til en datamaskin.

Flegassanalysatoren vil kontinuerlig ta målinger av NO_x, CO, CO₂, og O₂ i avgassene før og etter katalysatoren og den kan i tillegg måle SO₂. Horiba PG-350 er en bærbar gassanalysator for bruk i felt som tar like gode målinger som stasjonære gassanalysatorer som brukes i laboratorier.



Både flammeioniseringsdetektoren og gassanalysatoren ble koblet til en Madur PGD-100 gasstørker (punkt 10) gjennom et t-rør (figur 16). Dette apparatet forbereder gassprøvene til analyse ved at støv-

og saltpartikler og kondens fjernes slik at prøven er tørr og ren [3]. Gass-sonden kobles til gasstørkeren via en oppvarmet slange og sonden plasseres i tilhørende målepunkter før og etter reaktoren.



Figur 16: Bilde av t-rør mellom avgassmålerne

Både flammeioniseringsdetektoren og gassanalysatoren måtte kalibreres med kalibreringsgasser. Kalibreringsgassene til gassanalysatoren består av en zero-gass (N_2) og to span-gasser (NO og CO , SO_2 , CO_2). Disse gassene brukes til å sette nullpunkt og målområde og må gjøres hver andre time under forsøk. Flammeioniseringsdetektoren ble kun kalibrert ved oppstart med zero-gassen N_2 og span-gassene C_3H_8 og CH_4 .

Se tillegg for kalibreringssertifikat.

3.2.2 Temperaturmåling

Temperaturen ble målt rett før reaktoren, inni reaktoren (reaksjonstemperatur) og rett etter reaktoren (punkt 1, 5 og 6). Reaksjonstemperaturen ble målt mellom varmeelementene og katalysatorelementene. Det er ved denne temperaturen at metan konverteres og det var derfor den viktigste temperaturen å avlese blant annet for å se hvordan den ble påvirket av de ulike konfigurasjonene. Temperaturen ble avlest ved hjelp av håndholdte termometerer som vist i figur 18.



Figur 18: Bilde av temperaturmåling og temperaturfølere (1, 5, 6)

3.3 Katalysatornett

Katalysatormaterialet er en legering av 95% palladium og 5% nikkel og er utformet som vevde nett med $76\ \mu\text{m}$ tykket tråder, levert av K A Rasmussen. Palladium fremstilles av platinaråmetall eller av anodeslam fra elektrolytisk fremstilling av kobber og nikkel. Konsentratene blir så behandlet med kongevann som løser opp palladium, platina og gull [27]. Kongevann er en blanding av to volumdeler salpetersyre og én volumdel konsentrert saltsyre [3]. Etter at metallene er skilt fra hverandre er palladium tilbake i filtratet som heksaklorpalladation. Etter at filtratet er behandlet med ammoniakk og saltsyre felles palladium ut som diamminpalladiumdiklorid. Dette spaltes så til rent palladiummetall i pulver- eller svampform [27]. «Svampen» blir så smeltet om til en bolt i en inert atmosfære. Bolten gjennomgår så ulike trinn til den ender opp som en tynn tråd, stort sett rundt $76\ \mu\text{m}$ i diameter. Tråden veves deretter til et passende nett som kan brukes i katalysatorer [3]. Se figur 19.



Figur 19: Til venstre vises en palladium bolt og til høyre vises et nett lagd av tynne palladium tråder [3].

Basert på ønsket om at eksosgassen skulle ha en hastighet på 1m/s inn i reaktoren og etter råd fra veileder om hvordan reaktoren skulle utformes ble katalysatornettene laget rektangulære med sider på 18 cm x 18 cm. Hvert nett ble klippet til 19 cm x 19 cm slik at en kant på 0,5 cm ble brukt til festing av nettene på tilhørende rammer. Hvert katalysatorelement består av ett nett som er festet i to rammer av stål. Hver ramme har et kryss i midten for å forhindre fluktuering av katalysatornettet under bruk. Det ble laget ett slikt element (figur 20) som ble brukt i ulike konfigurasjoner.



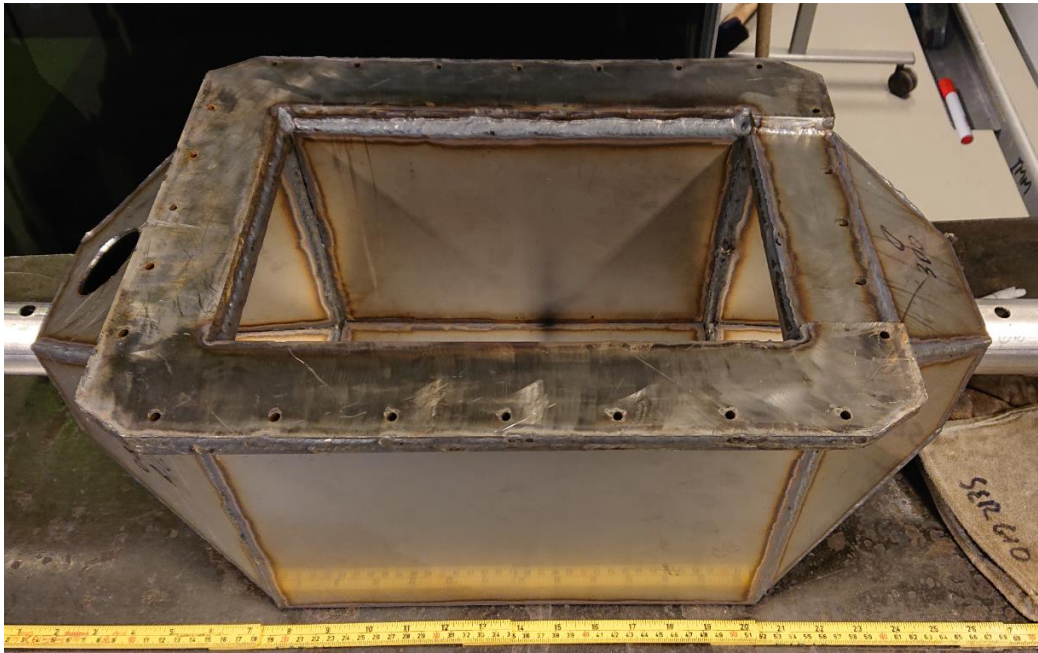
Figur 20: Bilde av katalysatornett før og etter forsøk. (Før bruk til venstre, etter bruk til høyre)

3.4 Reaktordesign

Reaktoren inneholder varmeelementene og katalysatornettene og er designet for å konvertere metangass til mindre skadelige komponenter. Den er designet og konstruert ut fra parametere som volumstrøm, temperatur og areal. Både reaktoren, varmeelementene og katalysatornettene er laget større og volumstrømmen er konstant på 100%. På grunn av dannelsen av vann fra konverteringen av metan er

reaktoren laget av helsveisede 3 mm plater av rustfritt stål og består av en indre og en ytre boks slik at det er mulighet for å legge et isolerende lag med ildfast mørtel mellom boksene. Lokket er også laget dobbelt slik at det er mulighet for å fylle det med ildfast mørtel i tillegg. Inngangen og utgangen består av skråplater på alle fire sider for å fordele gassen på en ordentlig måte. Det er tilrettelagt for temperaturmåling mellom varmeelementene og katalysatornettene inni reaktoren for å kunne måle reaksjonstemperaturen. Det er i tillegg sveist på to rørstykker på begge endene av reaktoren hvor det ble tilrettelagt for måling av temperatur og konsentrasjon av THC og CH₄ før og etter den katalytiske reaksjonen.

Etter at reaktoren ble laget ble det etter ønske fra veileder besluttet at tomrommet mellom indre og ytre boks ikke skulle fylles med ildfast mørtel fordi det kom til å ta for lang tid å komme opp til light-off-temperatur. Reaktoren vil i stedet bli forvarmet ved hjelp av en propanbrenner eller en varmepistol.



Figur 21: Reaktor etter sveising

3.4.1 Dimensjonering av reaktor

Reaktoren er dimensjonert ut fra parametere hentet fra en tidligere masteroppgave skrevet av Jørgen Knutsen i 2015 som ble utført på samme motor. Dataene fra masteroppgaven ble revidert av veileder og parametere som volumstrøm, temperatur og areal ble tilpasset den nye reaktoren. Lysåpningen av den indre delen av reaktoren, der hvor selve konverteringen av metan foregår, var først tiltenkt å være 130x260 mm, altså en rektangulær form. Men etter hvert ble det bestemt at det var ønskelig med en kvadratisk utforming og målene ble satt til 180x180 mm.

I utgangspunktet var den første størrelsen på lysåpningen bestemt ut ifra at strømningshastighet gjennom reaktoren skulle være på ca. 1 m/s, men ved den nye lysåpningen blir strømningshastigheten litt høyere pga. at lysåpningsarealet er litt lavere ved 180x180 mm enn ved 130x260 mm. Gjennom formel 19 og volumstrøm satt til 0,033651 m³/s (@300°C) blir det en teoretisk strømningshastighet på 1.0386 m/s.

$$V = A * v \quad (19)$$

$V = \text{Volumstrøm} \quad [m^3/s]$

$A = \text{Areal av lysåpning} \quad [m]$

$v = \text{Hastighet} \quad [m/s]$

Under sveiseoperasjonen har reaktoren trukket seg sammen på ulike steder. Resultatet av dette avviket gjør at bredden av boksen blir litt mindre enn ønsket. Dette vil påvirke hastigheten gjennom reaktoren på grunn av at arealet av lysåpningen blir mindre.

I tillegg er det besluttet å legge inn et kryss i katalysatorrammen for å forhindre katalysatornettet i å bevege seg utenfor rammens ytre mål og på denne måten unngå at det kommer i kontakt med varmetrådene og kortslutter de elektriske komponentene.

Med det faktiske arealet av lysåpningen blir den teoretiske hastigheten justert til 1.1120 m/s.

3.5 Dimensjonering og kalibrering av måleblende

3.5.1 Dimensjonering av måleblende

Hastighet og volumstrøm er viktige parametere i dette katalysatorkonseptet og det er derfor viktig at de måles nøyaktig. Dette eksperimentet bruker et åpent system med én inngang og én utgang. Dermed, ved formel 19, vil hastigheten hvor som helst i systemet kunne beregnes der tverrsnittet er kjent dersom volumstrømmen gjennom systemet er kjent. Hastigheten gjennom reaktoren er avgjørende for å kunne finne avgassens kontakttid med katalysatorelementene. For å finne denne volumstrømmen benyttes en måleblende. Hvordan en måleblende fungerer er forklart i kapittel 2.12.1.

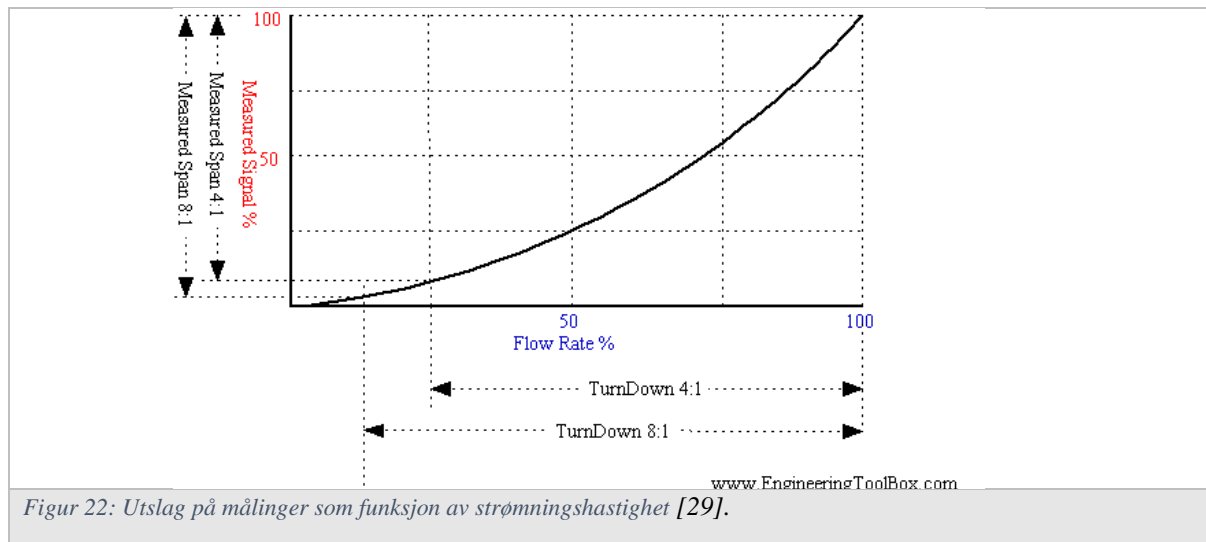
ISO standarden ISO 5167 beskriver måling av strømning ved hjelp av differansetrykk over innretninger plassert i rør med sirkulært tverrsnitt. Denne standarden ble brukt som grunnlag for beregningene av måleblenden.

Ved dimensjonering er det viktig å ha klart for seg hva måleintervallet til blenden skal være. For tester i denne oppgaven skal det helst testes ved full strømning fra motoren, men ved testing må motoren kjøres på et stabilt driftspunkt. Derfor må måleblenden kunne måle i områder under det som vil være maks strømning ut av motoren. Det har derfor blitt valgt et måleintervall på 100%-80% av strømningen ved full drift. Ut ifra beregninger gjort på motoren vil strømningene bli som følger:

Største strømning	100% @ 13,5kw	$\dot{V}_{100\%} = 0,0335610 \text{ m}^3/\text{s}$
Minste strømning	80%	$\dot{V}_{80\%} = 0,0269208 \text{ m}^3/\text{s}$
Turndown forhold	5:4 → øvre grense lik 3:1 → ok! [28]	

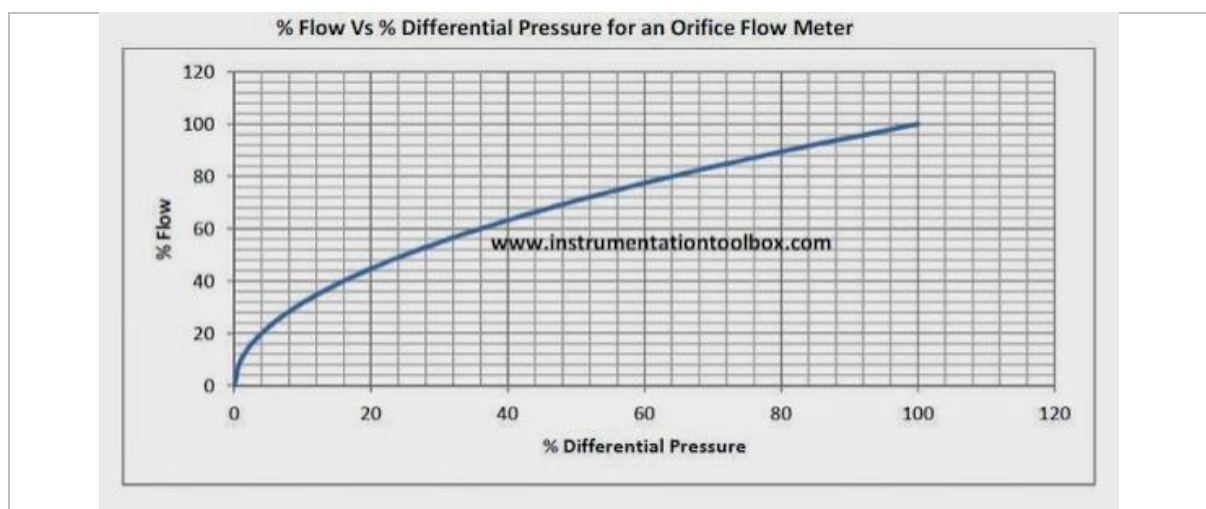
Tabell 8: Måleintervall for blende

Ved lave volumstrømmer vil utslaget for eksempel for et instrument som måler differensialtrykk være lavt, noe som går ut over nøyaktighetene i målingene. Måleblender har typisk et turndown-forhold på 3:1 eller lavere. Et for stort turndown-forhold vil være dårlig og introdusere feil i målingene ved lave strømningshastigheter [29].



Figur 22: Utslag på målinger som funksjon av strømningshastighet [29].

Fordi mengdemåling og hastighet er viktige parametere er det ønskelig med en viss nøyaktighet i målingene. Som vist i figur 23 er det da å foretrekke å ha et målbart differensialtrykk på 100% strømning tilstrekkelig høyt nok til at det ikke blir for lavt trykk ved de nedre grensene i måleintervallet.



Figur 23: Forholdet mellom flow og differansetrykk [30]

Ved dimensjonering av åpningen til måleblenden må det velges et differansetrykk som er ønskelig for de forholdene som blenden skal operere i. Det er viktig at ΔP ikke settes for lavt da det vil påvirke nøyaktigheten på målingene. Det er et proporsjonalt og ikke-lineært forhold mellom ΔP og \dot{V} .

Fra kapittel 2.11.1 kan formel 18 skrives om til:

$$\dot{V} = C_d * A_o * \sqrt{\frac{2 * \Delta P}{\rho}} \quad (20)$$

Formel 19 fra kapittel 3.4.1:

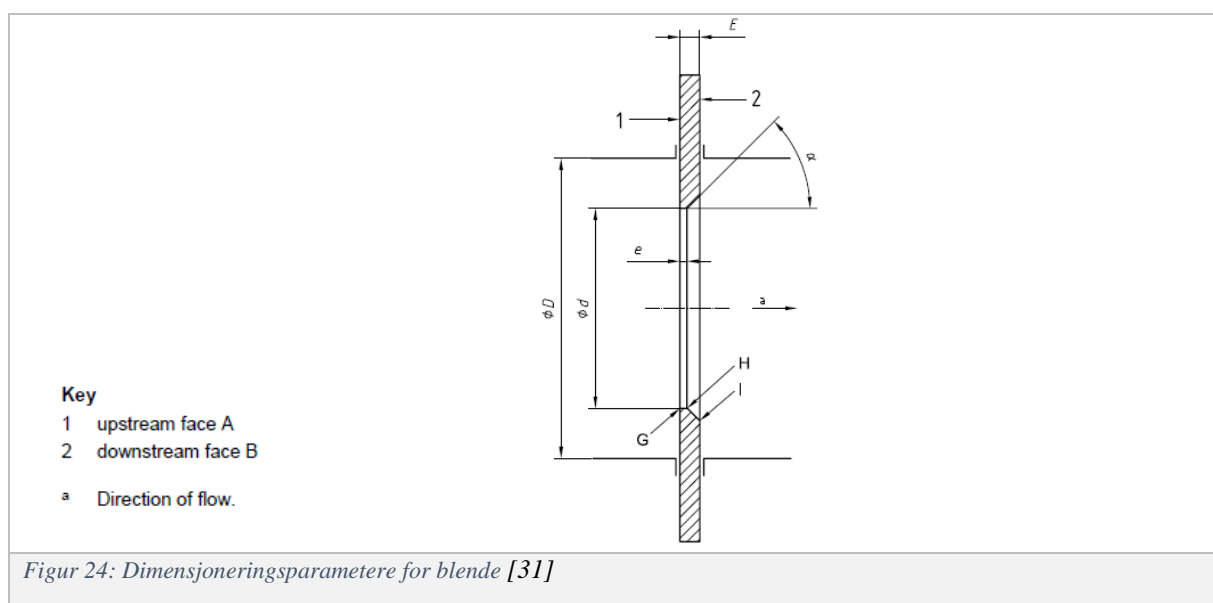
$$\dot{V} = A_o * v \quad (19)$$

Dersom disse formlene settes lik hverandre kan arealet strykes på begge sider:

$$v = C_d * \sqrt{\frac{2 * \Delta P}{\rho}} \quad (21)$$

Ved hjelp av formel 21 kan hastigheten gjennom blenden finnes med hensyn på ønsket differansetrykk over blenden. Denne hastigheten kan så settes inn i formel 19 og dermed finnes det ønskede åpningsarealet. Ved hjelp av formel 22 kan nå blendediameteren kalkuleres.

$$A_o = \frac{\pi}{4} * d^2 \quad (22)$$



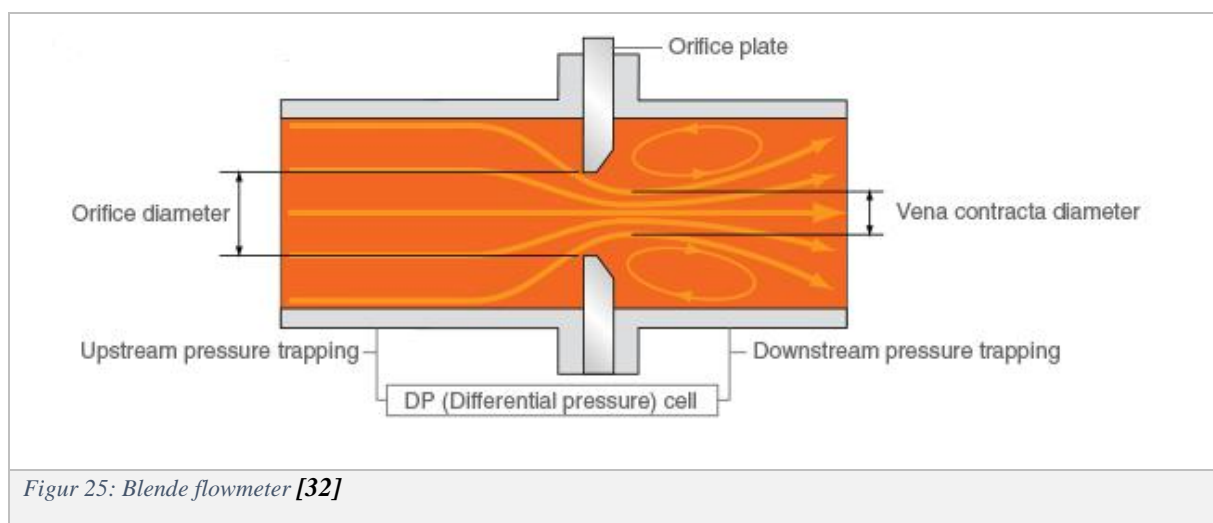
Figur 24 viser en oversikt over de ulike parameterne ved blenden som må beregnes ut ifra de gjeldende forholdene. Her er særlig dimensjonene d , e og E svært avgjørende for blenden. Platetykkelsen, E , må være av en passende størrelse for å unngå at deformasjon forekommer og at bøyning som følge av strømmingen ikke oppstår. Krav til design for platetykkelsen og åpningstykkelser, e , er beskrevet i ISO-5167 der:

$$0,005D \leq e \leq 0,02D$$

$$e \leq E \leq 0,05D$$

Siden røret som blenden skal monteres i har en diameter $D = 48\text{mm}$ ble verdiene $e = 0,9\text{mm}$ og $E = 2,4\text{mm}$ ut fra øvre grenser. Uttak for trykkmålinger for mindre rør ($D < 50\text{ mm}$) gjøres typisk $1D$ oppstrøms og $D/2$ nedstrøms blenden, hvor D er rørets diameter. Dette betyr at trykkmålinger ble gjort 48 mm oppstrøms og 24 mm nedstrøms.

Grunnen til dette er at målingen oppstrøms skal foretas i et rolig område mens målingen nedstrøms skal forekomme i et område kalt «vena contracta», et område der strømmingen har trukket seg mest sammen som følge av blenden og dermed der trykket er på sitt laveste og trykkforskjellen før og etter er størst [32].



På grunn av vanskeligheter med å få målt differansetrykket med digitale måleapparater ble det besluttet å bruke et vannfylt U-rørs manometer som DP-celle fordi det var enklere å lese av trykket fra en slik celle enn på et digitalt måleapparat. Grunnen til dette var pulserende trykk i avgassen pga. slagene fra motoren. Tregheten i vannet bidrar til å jevne ut disse pulsene.

3.5.2 Kalibrering av måleblende

En måte å øke nøyaktigheten til en måleblende er å kalibrere blenden med hensyn på blendefaktoren. Dette gjøres ved å foreta målinger med blenden og sammenligne dem med målinger fra et kalibrert master-flowmeter.

Formel 20 kan skrives om og løses ut med hensyn på C_d :

$$C_d = \frac{\dot{V}}{A_o * \sqrt{\frac{2 * \Delta P}{\rho}}} \quad (23)$$

Der:

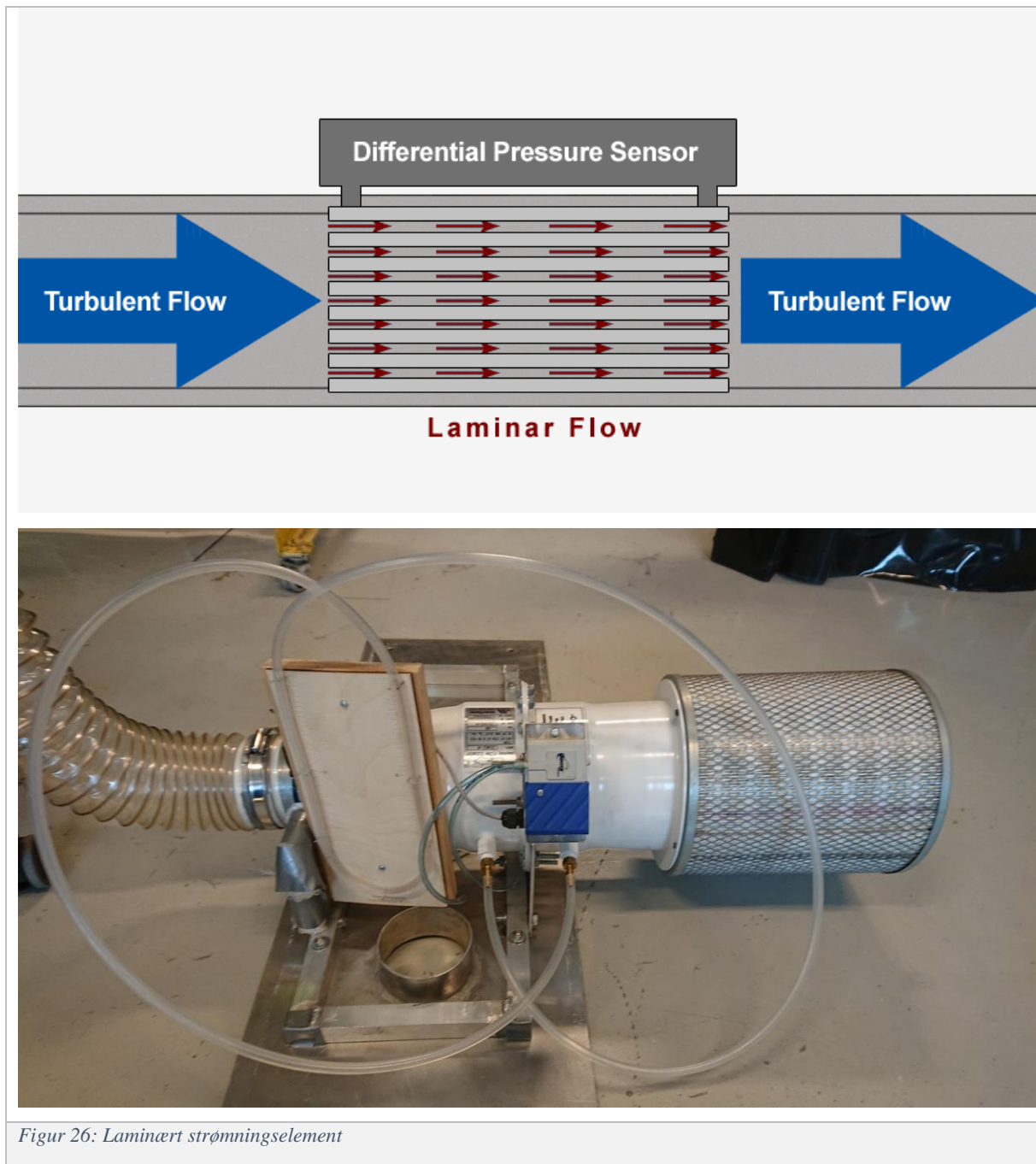
\dot{V} = Volumstrøm gjennom blenden [m³/s]

A_o = Areal av blendeåpningen [m²]

ΔP = Trykk differansen over blenden [Pa]

ρ = tetthet av fluidet [kg/m³]

Kalibreringen av blenden ble utført med et eget testoppsett bestående av en regulerbar vifte og et flowmeter som målte strømmingen gjennom røret. Dette flowmeteret er viktig å ha med for å ha et kjent flowmeter som kontrollerer blenden som kalibreres. Flowmeteret består av et laminært strømningselement (figur som igjen består av et sett med små kapillære kanaler som fordeler strømmingen slik at det oppstår laminær strømming gjennom de små rørene. Da kan differansetrykket måles over dette elementet som igjen gir en strømming.



Figur 26: Laminært strømningsselement

Det laminære strømningsselementet ble brukt for å sikre at de riktige strømningsene ble målt og deretter ble det foretatt målinger over blenden med et U-rørs-manometer fylt med vann som viser millimeter vannsøyle. Det ble utført målinger ved flere strømningsforhold for å kvalifisere resultatene og dermed kunne vi finne en gjennomsnittlig C_d . Verdien for denne faktoren er vist i tabell 3.5.2:

Blendediameter	Gjennomsnittlig C_d
33mm	0,642

Tabell 9: Gjennomsnittlig strømningskoeffisient for blenden

Tettheten ble regnet ut for forholdene og tok høyde for temperatur i rommet og trykket i røret før blenden. Ut fra disse verdiene ble det regnet ut en tetthet på $1,238 \text{ kg/m}^3$.



Figur 27: Måleblende

3.6 Kontakttid og oppholdstid

Disse parameterne er noen av de viktigste for katalysatorer når det gjelder konvertering av skadelige molekyler. Kontakttid er den tiden en gitt gasmengde er i direkte kontakt med katalytisk materiale mens oppholdstid er den tiden den gitte gasmengden oppholder seg inni reaktoren. Begge parameterne er avhengige av volumstrømmen. Hvis oppholdstiden og kontakttiden er for lav vil konverteringseffekten av skadelige molekyler bli mindre.

Tykkelsen av et katalysatornett er $76 \mu\text{m}$. På det meste ble det brukt ett katalysatorelement bestående av fire nett. Den største tykkelsen som da oppnås er $304 \mu\text{m}$.

Kontakttiden kan estimeres ved hjelp av ligning 23:

$$t_{\text{kontakt}} = \frac{d_{\text{nett}}}{v_{\text{reaktor}}} \quad (24)$$

Hvor:

$t_{\text{kontakt}} = \text{kontakttid}$

$d_{\text{nett}} = \text{tykkelsen av ett katalysatornett (76 } \mu\text{m)}$

$v_{\text{reaktor}} = \text{hastigheten til eksosgassen gjennom reaktoren (1,1120 m/s)}$.

Oppholdstiden kan estimeres ved hjelp av ligning 24:

$$t_{\text{opphold}} = \frac{l_{\text{reaktor}}}{v_{\text{reaktor}}} \quad (25)$$

Hvor:

$l_{\text{reaktor}} = \text{reaktorens lengde (300 mm)}$.

Tabellen under viser kontakttid og oppholdstid for et katalysatorelement bestående av fire nett.

Elementer (4 nett i hver)	t_{kontakt} (ms)	t_{opphold} (s)
1	0,273	0,27

Tabell 10: Kontakttid og oppholdstid

3.7 Varmeelementer

Hovedgrunnen til metanutslipp er metanmolekylets stabilitet og de lave eksogasstemperaturene hos magerbrennende motorer. Ved å øke eksogasstemperaturen inni reaktoren vil oksidasjonen skje mer effektivt over det katalytiske materialet. Temperaturen økes ved hjelp av et egenkonstruert varmeelement som er designet for denne oppgaven. Varmeelementet ble laget av 3 mm stålplater i svartstål og trukket med varmetråder. Varmetrådene er laget av en legering bestående av 80% Ni og 20% Cr.

Følgende formel ble brukt for å finne ut hvor mye varmetråd det var behov for:

$$\frac{2b * h}{\text{stigning}} = l \quad (26)$$

Hvor:

b = bredde av stålramme

h = høyde av stålramme

stigning = avstanden mellom trådene (6 mm)

l = lengde

Det ble funnet at nødvendig lengde på tråden var 8,4 m.

Det er den påførte strømmen som går gjennom varmetrådene som genererer varme. Det må være et korrekt forhold mellom strøm og motstand: nok motstand til å produsere varme, men ikke så mye motstand at strømmen blir redusert for mye. Ved å se på matematikken kan man se at om motstanden doubles vil effekten doubles, men hvis strømmen doubles vil effekten firedobles.

$$V = R * I \quad (27)$$

$$R = \frac{V}{I} \quad (28)$$

$$P = I^2 * R \quad (29)$$

$$P = \frac{V^2}{R} \quad (30)$$

Hvor:

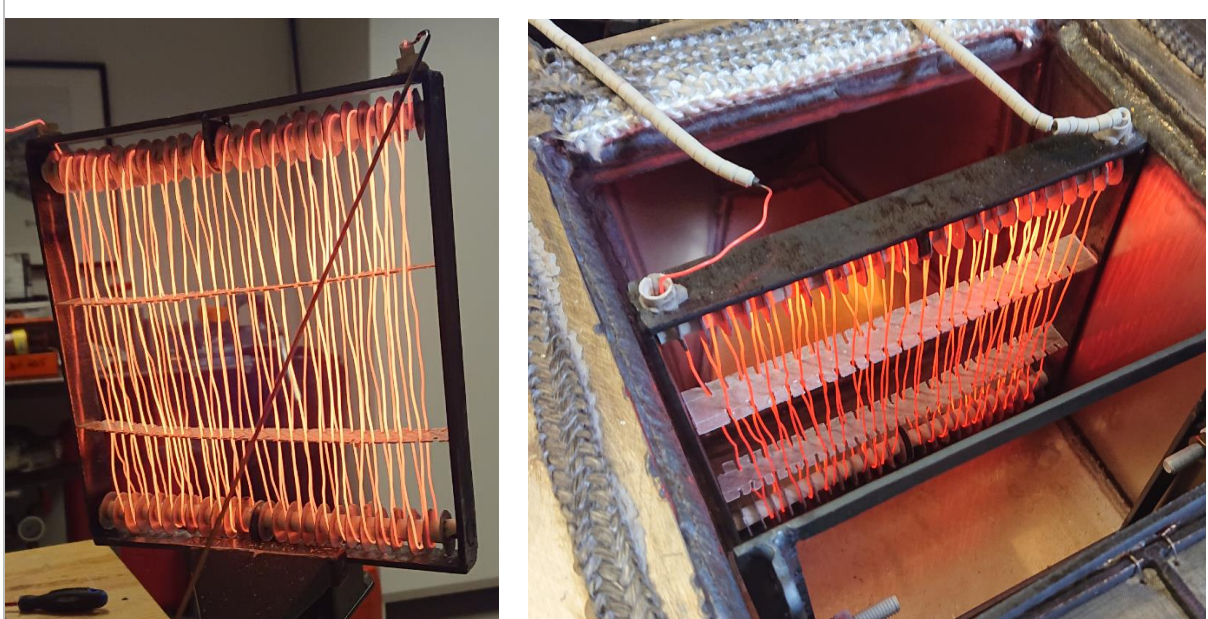
P = effekt [W]

V = spenning [V]

R = motstand [Ω]

$$\frac{230^2 V}{1,64240 \frac{ohm}{m} * 8,4 m} = 3834,4 W \quad (31)$$

Inni stålrammen er det festet en gjengestang i topp og en i bunn. Gjengestengene er kledd med keramiske elementer som fungerer som isolator mellom stang og varmetråd. Mellom de keramiske elementene er det plassert glimmerplater som skiller trådene fra hverandre for å forhindre kortslutning. I midten av varmeelementet er det også plassert to glimmerplater som har samme funksjon. Denne er vist i figur 28.



Figur 28: Bilder av varmelementer t.v, og varmelement i reaktor t.h.

Varmetrådene som løper utenfor selve rammen ble dekket med keramiske hylser for å isolere dem fra omgivelsene, både av hensyn på det elektriske og det termiske. Videre ble de lagt gjennom en åpning mellom toppflensen på reaktoren og lokket og koblet til en effektregulator som videre ble koblet til en effektmåler. Det ble plassert en temperatursensor mellom varme- og katalysatorelementene i reaktoren for å kunne måle reaksjonstemperaturen.

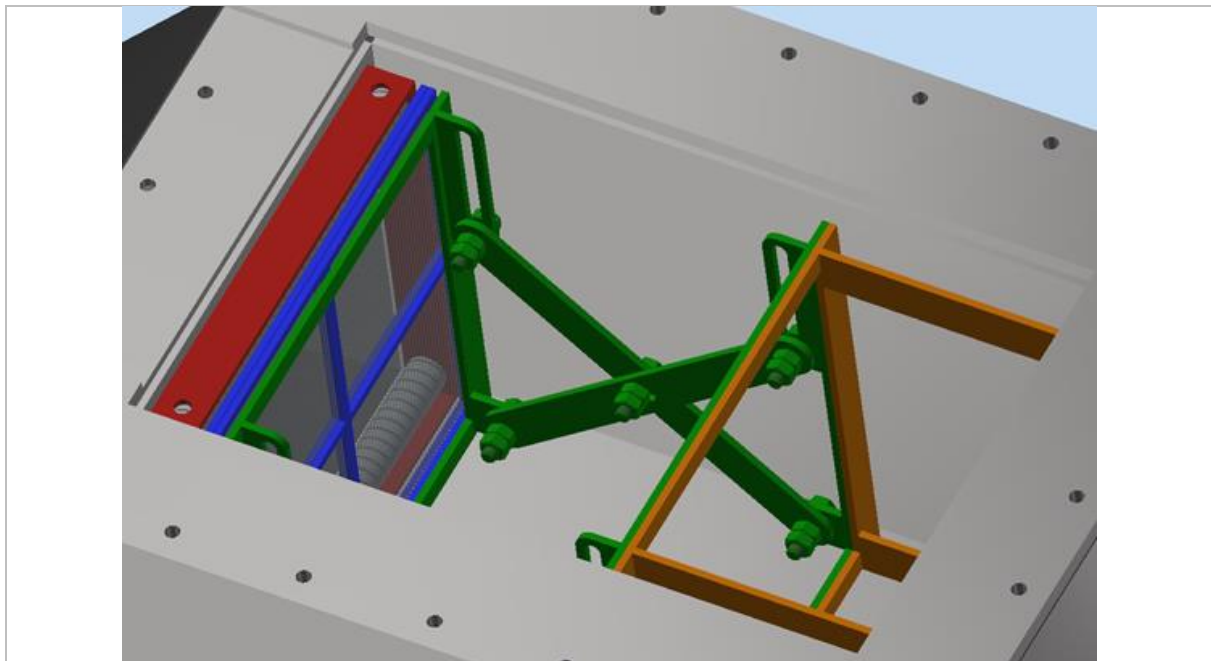
Effekten ble regulert å med en egen regulator som var koblet i serie med en effekt måler. Som er vist i figur 29.



Figur 29: Bilder av effektregulator og effektmåler.

3.8 Avstandsregulering - sakseramme og dummyramme

Siden reaktoren skal kunne gjennomføre en rekke forskjellige konfigurasjoner måtte det kommes frem til en løsning som kunne holde de ulike elementene fra å bevege seg i reaktoren på grunn av vibrasjoner fra motoren. Løsningen ble å lage en saksemekanisme som kan låses i posisjon (figur 30) og dermed holde elementene i ro ved testing. Mekanismen kan komprimeres helt ned til en bredde på ca. 60mm og kan strekkes helt ut til ca. 165mm



Figur 30: Illustrasjon av konfigurasjon 1 (se kap. 4.1) med sakseramme og dummyramme

For tester som involverer få rammer er det også nødvendig med en dummyramme som kan settes ned i reaktoren for at saksen skal kunne legge press på de ulike elementene. Her ble det besluttet å lage en dummyramme med fast lengde på 106 mm som kunne installeres ved behov.

4 Test og resultater

Alle testene i denne oppgaven skulle i utgangspunktet utføres på samme driftspunkt ved en gitt og stabil motoreffekt, lambda og tenningsforsinkelse på motoren. Dette er for å sikre oss at det er de samme testforholdene på alle testene i reaktoren. Dessverre ble det erfart en del feiltenningsproblemer i test 1 som gjorde at motoren måtte justeres litt for test 2.

På grunn av at vi kun har nok katalysatormateriell tilgjengelig for 4 lag med katalysatorrett og alle disse ble plassert i samme nett; blir det kun testet med én katalysatorramme og ett varmeelement. Konfigurasjonene av disse rammene er beskrevet i kap. 4.1.

Det vil bli foretatt målinger der den elektriske effekten fra varmeelementet blir regulert i intervaller på 200 W, fra 0 W opp til 3000 W. For hver justering av den elektriske effekten har vi en periode på 3-5 min der forholdene vil få tid til å stabilisere seg før vi noterer avgass målingene.

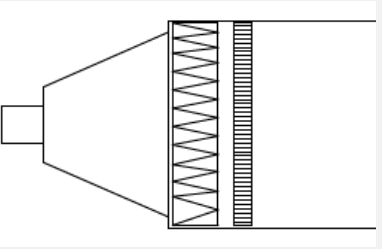
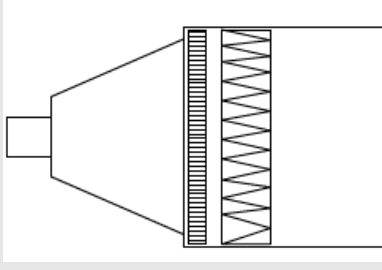
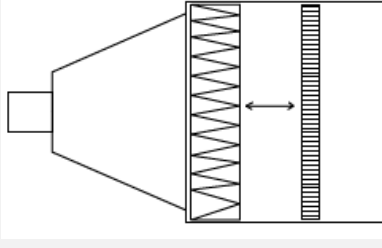
For avgassmålingen av hydrokarboner og øvrige avgasser målte vi konsentrasjonen både før og etter reaktoren. Dette tillater oss å finne reduksjonsgraden av hydrokarboner og se hvilken effekt dette har på konsentrasjonen av de øvrige avgassene. Temperaturen som ble målt ved innløp, utløp i sonen ble notert for hvert steg i alle tre punktene. Ved hjelp av reduksjonsgradene og temperaturmålingene kan det utarbeides light-off kurver

Reduksjon av CH₄ ble beregnet ved ligning 32:

$$X_{CH_4}[\%] = \frac{F_{CH_4,inn} - F_{CH_4,ut}}{F_{CH_4,inn}} \quad (32)$$

4.1 Testkonfigurasjoner

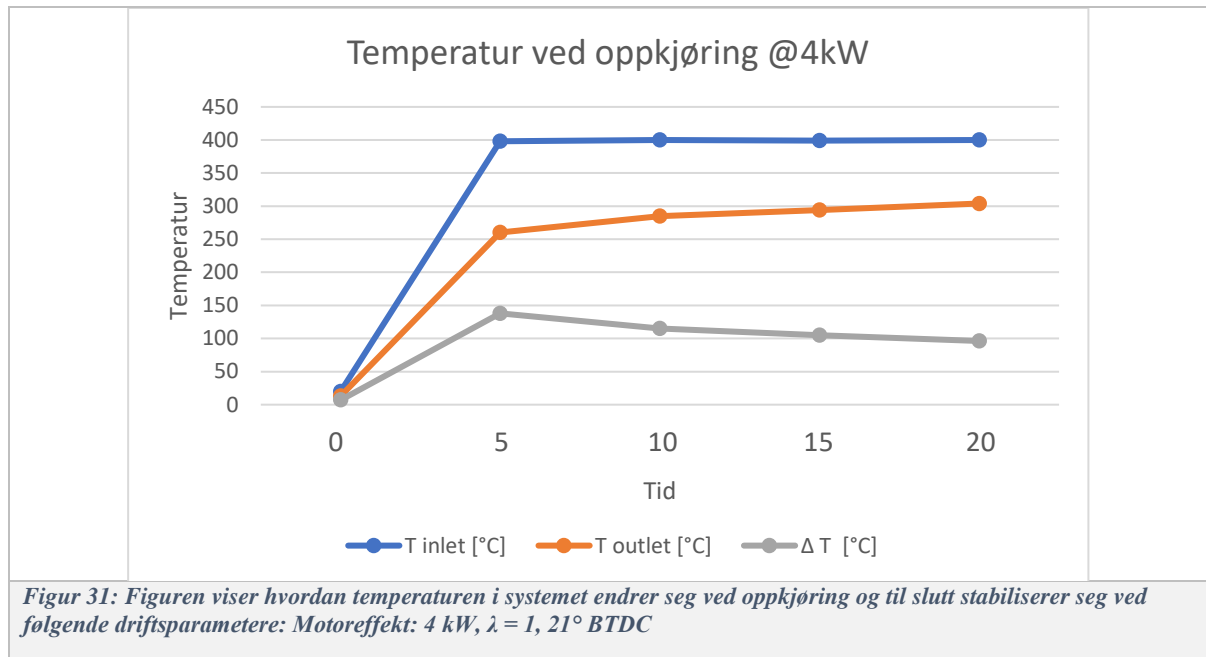
Denne oppgaven tar for seg tre ulike konfigurasjoner som er beskrevet i tabell 11.

	Elementer	Beskrivelse	Oppsett
<i>Konfigurasjon 1</i>	1 varmeelement (3kW) 1 katalysator ramme	Reduksjonseffekten til katalysatoren testes med et varmeelement på 3kW og variasjon av effekten fra 0-3000 W. Avstand mellom rammer: 3 mm	
<i>Konfigurasjon 2</i>	1 katalysator ramme 1 Varmeelement (3kW)	Reduksjonseffekten til katalysatoren testes ved å plassere katalysatorelementet foran varmeelementet for å undersøke om det er oppvarming av avgassen eller strålevarmen fra varmeelementene på katalysatorelementet som fører til reduksjon av CH ₄ . Avstand mellom rammer: 3 mm	
<i>Konfigurasjon 3</i>	1 varmeelement (3kW) 1 katalysator ramme	Reduksjonseffekten til katalysatoren testes ved å variere avstanden mellom varmeelementet og katalysatorelementet. Avstander begynner på 3 mm og økes med 2 mm per test.	

Tabell 11: Konfigurasjoner

4.2 Referansepunkt

Før testene kunne begynne var det viktig å finne et referansepunkt der motoren kjører stabilt. Dette er viktig for repeterbarheten av forsøkene. Forhold som temperatur, utslipp og oppholdstid i reaktoren er viktige parametere for å kunne beskrive reduksjonen av UHC som forekommer i reaktoren. I tillegg lar denne delen oss finne ut hvor lang tid det tar for systemet til å stabilisere seg. Spesielt da med tanke på at temperaturen på reaktoren holdes stabilt med hensyn på testene.



Som vist i figur 31 så stiger systemets temperatur etter hvert som reaktoren og de omkringliggende rørene varmes opp av varmen fra avgassen. Etter en viss tid vil temperaturen stabilisere seg og grafen på outlet siden vil jevne seg ut. Så lenge temperaturen holder seg på dette stabile nivået så vil så mye av energien i avgassen som mulig gå inn i reaktoren og bidra til reaksjonen. Dermed minsker behovet for tilført effekt i reaktoren. Dersom røret og reaktoren i tillegg får termisk isolasjon vil det bidra til å redusere oppkjøringstiden siden en da redusere varmetap til omgivelsene. Ved oppkjøringen var både varmeelementet og katalysatorrammen plassert inni reaktoren av praktiske hensyn, men ingen effekt ble levert av varmeelementet under oppkjøring.

4.3 Test 1

Ved den første testen ble det valgt å teste med konfigurasjon 1, som vist i kap. 4.1, i reaktoren og undersøke om det var mulig å oppnå en reduksjon av hydrokarboner ved å justere på den tilførte effekten på varmeelementet. Det ble bestemt å ta målinger med et intervall på 200W effekt på varmeelementet.

Testmotoren ble satt til å kjøre stabilt på 13,5kW, tenningsstidspunkt på 20°BTDC og $\lambda = 1,375$.

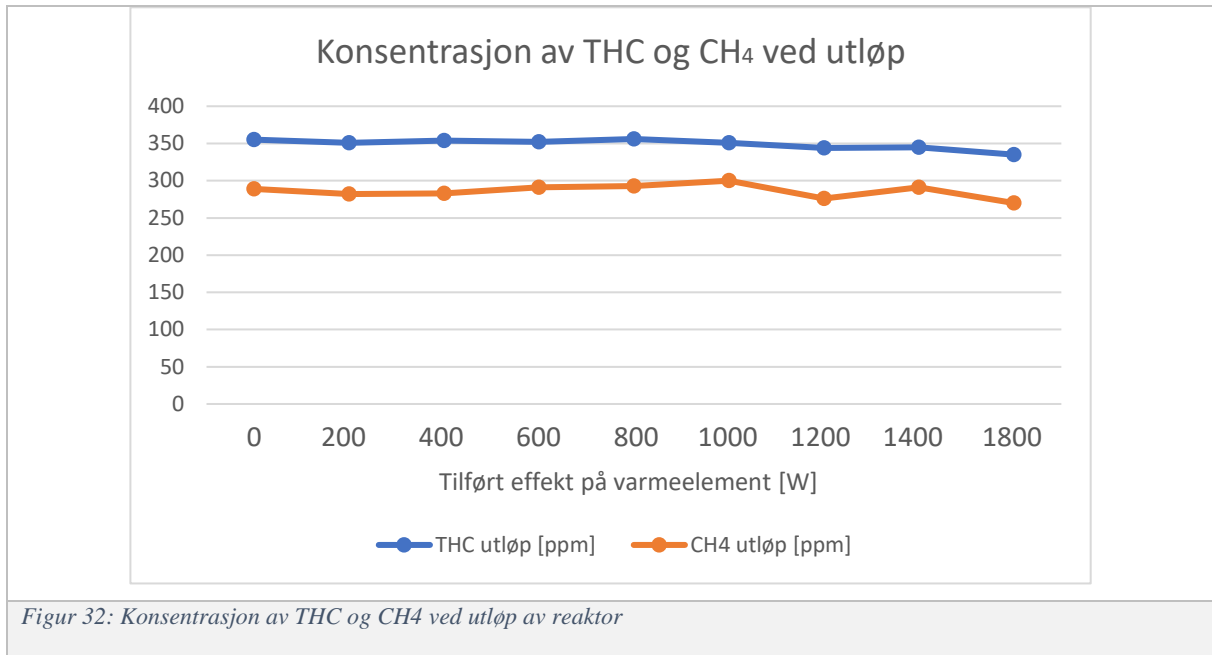
Før oppstart, og etter at alle indre komponenter var installert og sikret, ble det sjekket og bekreftet at det ikke var kontakt mellom kanthaltrådene i varmenettet og andre komponenter eller selve reaktoren. Men, etter at motoren var kjørt varm og systemet hadde stabilisert seg ble det oppdaget at noe hadde skjedd under oppkjøringen som forårsaket at det var antydning til kontakt ett eller annet sted. Dette kom fram da det ble dobbeltsjekket at alt var i orden før det ble satt strøm på rammen og oppdaget at det var antydning til kontakt et sted da det ble målt en motstand på 2,5 M ohm mellom trådene og reaktoren.

Det ble tatt en vurdering sammen med lab personalet at det var verdt å prøve å kjøre strøm på rammen siden det var såpass høy motstand. Testen startet og det ble tatt målinger med det bestemte intervallet helt til jordingsfeilen utløste sikringen som var koblet inn på linjen som et sikkerhetstiltak. Ved dette punktet var det tatt avgassmålinger helt opp til 1800W før jordingsfeilen slo ut sikringen.

Ved dette punktet hadde også motoren begynt å oppleve en del feiltenningsproblemer. Motoren hadde kjørt en stund før testen startet og kjølevannet hadde blitt for varmt for at det klarte å levere tilstrekkelig kjøling til motoren. Tusen-literen som var reservoaret for kjølesystemet hadde da oppnådd en temperatur på 60 °C. På grunn av jordingsfeilen og kjøleutfordringen til motoren ble det besluttet å avslutte testen ved dette punktet.

Som vist i tabell 12 og figur 32 så har det dessverre ikke forekommet en tydelig reduksjon av hydrokarboner eller metan i denne testen. Men, det er indikasjoner på at forholdene i reaktoren kom akkurat opp i det temperaturområdet der betydelig reduksjon er forventet å forekomme. Den såkalte light-off sonen. Det kan en se på grunn av at det ble oppnådd en reduksjonsgrad ved siste måling som er tydelig høyere enn de øvrige målingene. Basert på resultatene fra masteroppgaven til Skaar og da særlig med tanke på light-off kurvene derfra; vurderer vi dette som et tydelig på at testen kom helt opp til sonen, men at resultatene ble begrenset av utstyret som var tilgjengelig ved testen.

Volumstrømmen ved test 1 ble målt til $0,032018 \text{ m}^3/\text{s}$.



Test 1: konfig. 1 Motoreffekt: 13,5 kW, $\lambda = 1,375$, 20° BTDC, Kjøretid: 3t 10 min, Stabiliseringstid for måling: 5 min

Test start: 10.50

Effekt varmetråd [W]	T _{innløp} [°C]	T _{soner} [°C]	T _{utløp} [°C]	THC _{innløp} [ppm]	THC _{utløp} [ppm]	THC reduksjon [%]	CH ₄ _{innløp} [ppm]	CH ₄ _{utløp} [ppm]	CH ₄ reduksjon [%]
0	504	461	406	347	355	-2,305475504	279	289	-3,584229391
200	502	469	418	351	351	0	283	282	0,35335689
400	502	476	426	354	354	0	280	283	-1,071428571
600	504	483	436		352	-0,380228137		291	-3,681710214
800	504	491	440		356	-1,520912548		293	-4,394299287 *
1000	502	494	445		351	-0,095057034		300	-6,888361045
1200	508	507	448		344	1,901140684		276	1,662707838
1400	506	509	452		345	1,615969582		291	-3,681710214
1800	505	520	460		335	4,467680608		270	3,800475059
2000						100			100
2000						100			100

Effekt varmetråd [W]	NO _{innløp} [ppm]	NO _{utløp} [ppm]	SO ₂ _{innløp} [ppm]	SO ₂ _{utløp} [ppm]	CO _{innløp} [ppm]	CO _{utløp} [ppm]	CO ₂ _{innløp} [vol%]	CO ₂ _{utløp} [vol%]	O ₂ _{innløp} [vol%]	O ₂ _{utløp} [vol%]
0	330	351	7,1	7,4	401	395	10,37	10,41	5,75	5,67
200	397	391	7,5	7,2	420	381	10,48	10,47	5,56	5,63
400	385	371	7,7	7,9	416	396	10,48	10,42	5,59	5,64
600		347		8,1		397		10,42		5,65
800		370		8,7		405		10,47		5,63
1000		393		7,6		405		10,46		5,6
1200		422		7,3		403		10,51		5,54
1400		396		7,6		401		10,5		5,59
1800		434		7,2		400		10,51		5,58
1800										
2000										

Tabell 12: Måleresultat for test 1. Med reduksjonsgrad for ulike elektriske effekter.

4.4 Test 2

For test 2 var det egentlig tiltenkt at den skulle omfatte konfigurasjon 2 for å undersøke om det er oppvarming av avgassen eller strålevarme fra varmeelementet til katalysatormaterialet som er det som iverksetter reduksjon av hydrokarboner. Siden det i test 1 ble oppdaget en begynnelse på reduksjon med konfigurasjon 1 ble det vurdert, sammen med veileder, at det var mest interessant å undersøke videre med konfigurasjon 1 og prøve å komme inn i reduksjonssonen ved å tilføre mer effekt på varmeelementet.

Før test 2 ble varmeelementet sjekket for feil på grunn av den erfarte jordingsfeilen fra test 1. Det ble ikke observert noen tydelige tegn på trådene som skulle tilsi at de hadde hatt kontakt med andre komponenter. Men, det ble oppdaget at det var mulig å tre innpå en ekstra keramisk hylse på en av ledningene inn til rammen og det gjorde at de sto mer kompakt enn de hadde gjort på den første testen. Varmeelementet ble testet for seg selv før testen startet og det ble bekreftet at alt virket som det skulle og det ble målt en maksimal effekt på 3160W.

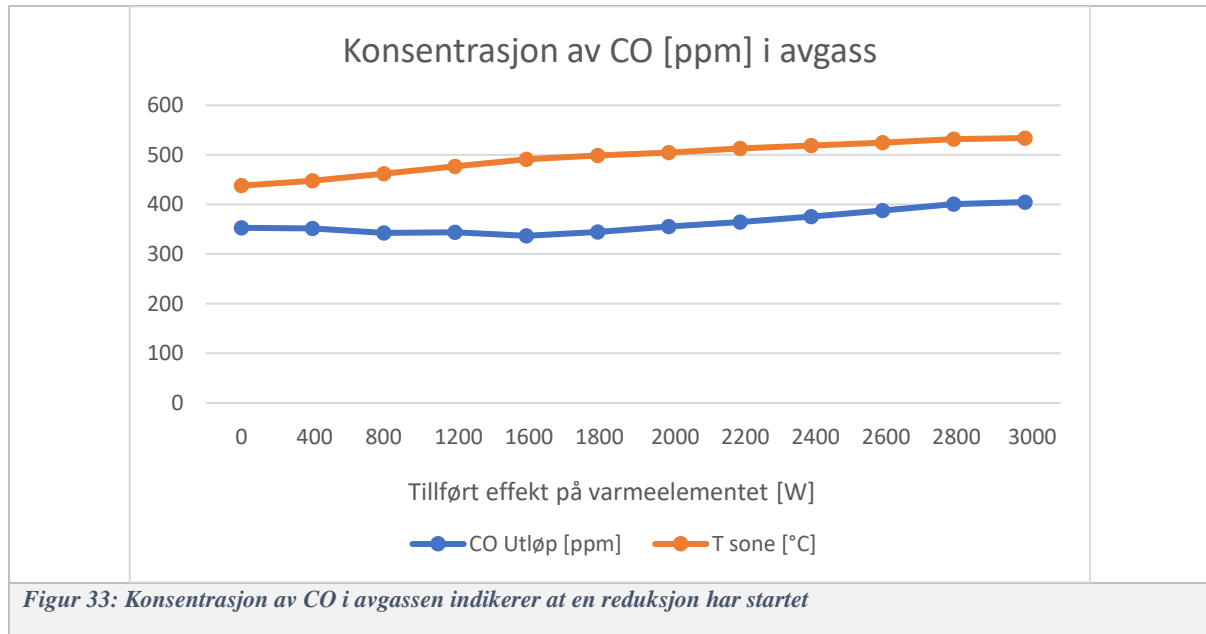
I likhet med test 1 så ble det sjekket før oppstart at kanthaltrådene på varmeelementet ikke hadde elektrisk kontakt med de andre komponentene eller reaktoren. Dessverre så skjedde det samme på denne testen at når motoren var i drift og systemet var varmt ble det målt en motstand mellom kanthaltrådene og reaktoren. Motstanden denne gangen ble målt til ca. 8.5 M ohm. På grunn av den betydelig høyere motstanden på jordingsfeilen denne gang startet testen med håp om å oppnå full effekt på rammen på tross av jordingsfeilen.

Feiltenningsproblemene som ble erfart på slutten av test 1 gjorde at driftsparameterne måtte justeres litt i forhold til forrige test. Parameterne for test to ble som følger: motoreffekt på 13.5kW, tennings tidspunkt på 21° BTDC og $\lambda = 1,275$. Dette var nødvendig for å få motoren til å kjøre stabilt. De nye driftsparameterne for motoren hadde de uheldige følgene om at eksostemperaturen inn på reaktoren hadde sunket med ca. 35°C fra 504°C til 469°C. Konsekvensene fra dette temperaturtapet er at mer av effekten fra varmeelementet må brukes for å kompensere for denne varmereduksjonen.

Ettersom test 2 også ble kjørt med konfigurasjon 1 ble det testet med større intervall på den tilførte effekten på varmeelementet i begynnelsen. Fra 0-1600W ble det målt med intervall på 400 W siden vi allerede hadde resultatene fra test 1 som dekker dette området og det var ønskelig å komme opp i det temperaturområdet som test 1 endte på. Videre opp fra 1600W ble det målt ved intervaller på 200W.

Også her ble det ikke oppdaget en betydelig reduksjon av hydrokarboner, men igjen kan en se antydninger om at en er helt opp mot light-off sonen. Som en kan se fra tabell 13 og figur 33 så kom det

en jevn økning av CO i avgassen når reaksjonstemperaturen kom over 500°C, noe som kan indikere at reduksjonsprosessen er i gang. En kan også se fra tabell 13 at det faktisk har forekommet en liten reduksjon av THC og CH₄, men at disse ikke er i tilstrekkelig grad for at light-off temperaturer er oppnådd.



Etter målingene ved 3000W ble den elektriske sikringen utløst da det ble forsøkt å oppnå maksimal effekt på varmelementet og da ble testen avsluttet.

Volumstrømmen ved test 2 ble målt til 0,0294149 m³/s.

Metanrenseanlegg for magerbrennende ottomotorer

Test 2: konfig. 1 Motoreffekt: 13,5 kW, $\lambda = 1,275$, 21° BTDC, Kjøretid: 0t 55 min, Stabiliseringstid for måling: 3 min

Test start: 13.50

Effekt varmetråd [W]	T _{innløp} [°C]	T _{sone} [°C]	T _{utløp} [°C]	THC _{innløp} [ppm]	THC _{utløp} [ppm]	THC reduksjon [%]	CH ₄ _{innløp} [ppm]	CH ₄ _{utløp} [ppm]	CH ₄ reduksjon [%]
0	469	438	384	350	335	4,285714286	273	267	2,197802198
400	472	448	391	348	337	3,16091954	275	265	3,636363636
800	472	462	408	350	336	4	275	267	2,909090909
1200	471	477	423		336	3,816793893		264	3,766707169
1600	473	491	434		331	5,248091603		263	4,131227217
1800	473	499	441		335	4,103053435		266	3,037667072
2000	473	505	448		334	4,389312977		265	3,40218712
2200	473	513	456		330	5,534351145		261	4,860267315
2400	473	519	459		326	6,679389313		260	5,224787363
2600	473	525	467		331	5,248091603		259	5,589307412
2800	473	532	476		327	6,393129771		258	5,953827461
3000	474	534	480		323	7,538167939		258	5,953827461
3160						100			100

Effekt varmetråd [W]	NO _{innløp} [ppm]	NO _{utløp} [ppm]	SO ₂ _{innløp} [ppm]	SO ₂ _{utløp} [ppm]	CO _{innløp} [ppm]	CO _{utløp} [ppm]	CO ₂ _{innløp} [ppm]	CO ₂ _{utløp} [ppm]	O ₂ _{innløp} [ppm]	O ₂ _{utløp} [ppm]
0	1383	1356	7,8	7,6	401	353	9,26	9,29	4,54	4,46
400	1365	1350	7,8	7,8	400	352	9,3	9,28	4,48	4,49
800	1427	1459	7,9	7,6	405	343	9,3	9,31	4,47	4,46
1200		1415		7,7		344		9,3		4,46
1600		1422		7,6		337		9,31		4,47
1800		1416		7,8		345		9,27		4,53
2000		1400		7,6		356		9,27		4,57
2200		1398		7,6		365		9,31		4,5
2400		1375		7,6		376		9,29		4,54
2600		1467		7,7		388		9,29		4,43
2800		1430		7,7		401		9,34		4,49
3000		1403		7,9		405		9,31		4,51
3160										

Tabell 13: Måleresultat for test 2. Med reduksjonsgrad for ulike elektriske effekter.

5. Konklusjon

I denne oppgaven ble det bygget videre på konseptet om lokal elektrisk oppvarming av eksos for å iverksette katalytisk reduksjon av metan. Basert på tidligere forsøk ble det bygget en ny test reaktor som skal teste konseptet med full flow av avgassen produsert fra motoren. Det ble laget et modulbasert design som skal teste mange ulike konfigurasjoner av de interne komponentene. Disse er varmeelement for oppvarming av eksosen og rammer med katalysatormaterie bestående av en Pd-Ni-legering.

For dette konseptet er parametere som temperatur og oppholdstid avgjørende for metanreduksjon. Det burde ha vært testet flere forskjellige konfigurasjoner, men grunnet mangel på katalysatornett ble det kun laget én katalysatorramme og ett varmeelement på 3kW. Dette begrenset testomfanget i forhold til det som var tiltenkt i begynnelsen av oppgaven.

Grunnet utfordringer underveis i oppgaven ble det kun satt søkelys på hvilken påvirkning den tilførte elektriske effekten hadde på reduksjon av uforbrent metan i eksosen. Justering av driftsparametere på motoren for å se hvilken påvirkning disse har ble valgt bort på grunn av for lite tid til å kunne teste dette.

I test 1 ble det testet med en tilført elektrisk effekt opp til 1800W med intervaller på 200W. Ved 1800W ble det observert en reduksjon på 3,8% av metan og 4,5% THC ved en reaksjonstemperatur på 520°C. Ved dette punktet måtte testen avbrytes på grunn av jordingsfeil på varmeelementet og feiltenningsproblemene til testmotoren.

På test 2 ble problemene fra test 1 utbedret og det ble testet på nytt med samme konfigurasjon. Dette ble gjort fordi det ble observert fra test 1 at metanreduksjonen nærmet seg det som kalles light-off sonen.

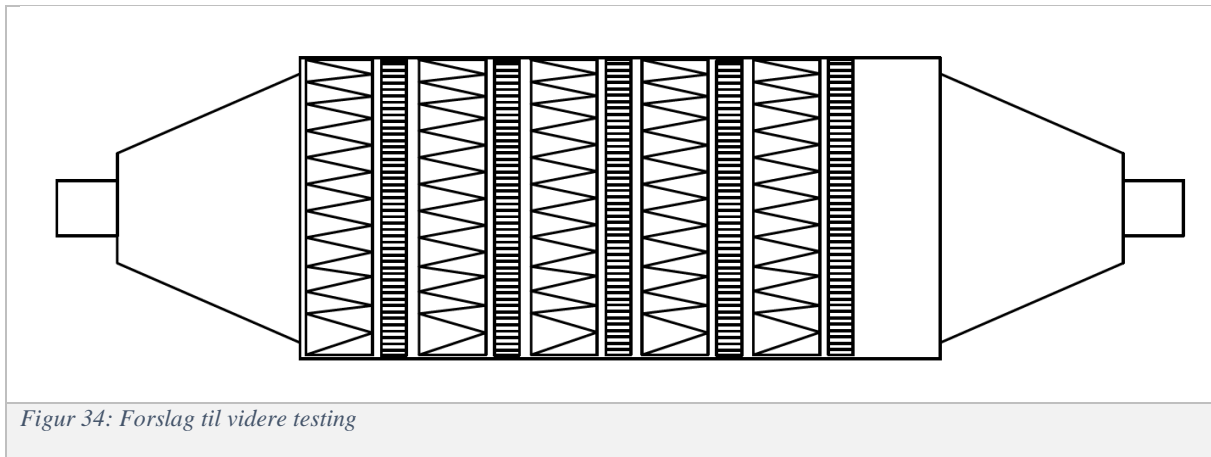
Ved 3000W og en reaksjonstemperatur på 534°C ble det observert en reduksjon på 5,95% metan og 7,53% THC. Fra litteraturen på området er det kjent at det vil oppstå en økning av CO som følge av metanreduksjon og det ble observert en økning fra 353 ppm CO ved ingen tilført effekt til 405 ppm ved 3000W. Dette indikerer at det er iverksatt en liten reduksjon, men ikke på det nivået som er ønskelig.

Dessverre så var eksostemperaturen inn på reaktoren redusert med 34°C til 464°C ved denne testen som følge av de nødvendige justeringene som ble gjort på testmotoren for at den skulle kjøre stabilt under testen. Konsekvensen av dette er at mer av effekten fra varmeelementet måtte til for å få reaksjonstemperaturen opp til der den var ved test 1. Jordingsfeilen ved varmeelementet var utbedret til denne testen og rammen leverte nå maksimal effekt på det som var tiltenkt. Dessverre så var ikke dette tilstrekkelig til å øke reaksjonstemperaturen opp til et ønskelig nivå for å oppnå den reduksjonseffekten som er blitt observert i tidligere forsøk.

Selv om testene ikke viser en betydelig reduksjon av uforbrent metan så har IMM nå en fullskala testreaktor som kan brukes til videre testing med en rekk

6. Forslag til videre arbeid

Hensikten med reaktoren var hele tiden at den skal kunne inneholde en rekke ulike konfigurasjoner. Med en indre lengde i reaktoren på 300 mm er det lagt til rette for testing med en rekke ulike konfigurasjoner og avstander mellom de forskjellige elementene. Med det i tankene så anbefales det at det utføres mer utdypende eksperimenter som undersøker reduksjonseffekten med ulike avstander mellom varmeelementer og katalysatorelementer. I tillegg bør det testes med flere av hver ramme for å undersøke hvor mange av de ulike rammene som oppnår høyest reduksjonsgrad av UHC. Siden det ble besluttet å teste med konfigurasjon 1 på test 2 er det også verdt å utføre en test som tar for seg konfigurasjon 2. Det er lagt til rette for å kunne ha gjennomføring av en rekke ulike ledninger og temperaturprober mellom lokket og reaktoren.



Figur 34: Forslag til videre testing

Ved dette prosjektet var det ønskelig å plassere reaktoren så nært motoren som mulig og som en konsekvens av dette ble all eksos ført gjennom reaktoren. Et fremtidig eksperiment kan igjen få montert en bypasslinje med struping og stenging av bypasslinjen. Da vil det være mulighet for å teste reduksjon av UHC i et større strømningsområde.

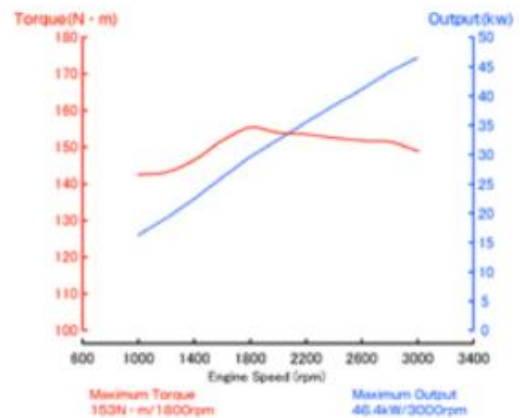
Tillegg A – Toyota 3Y spesifikasjoner

Y series

Gasoline/LPG



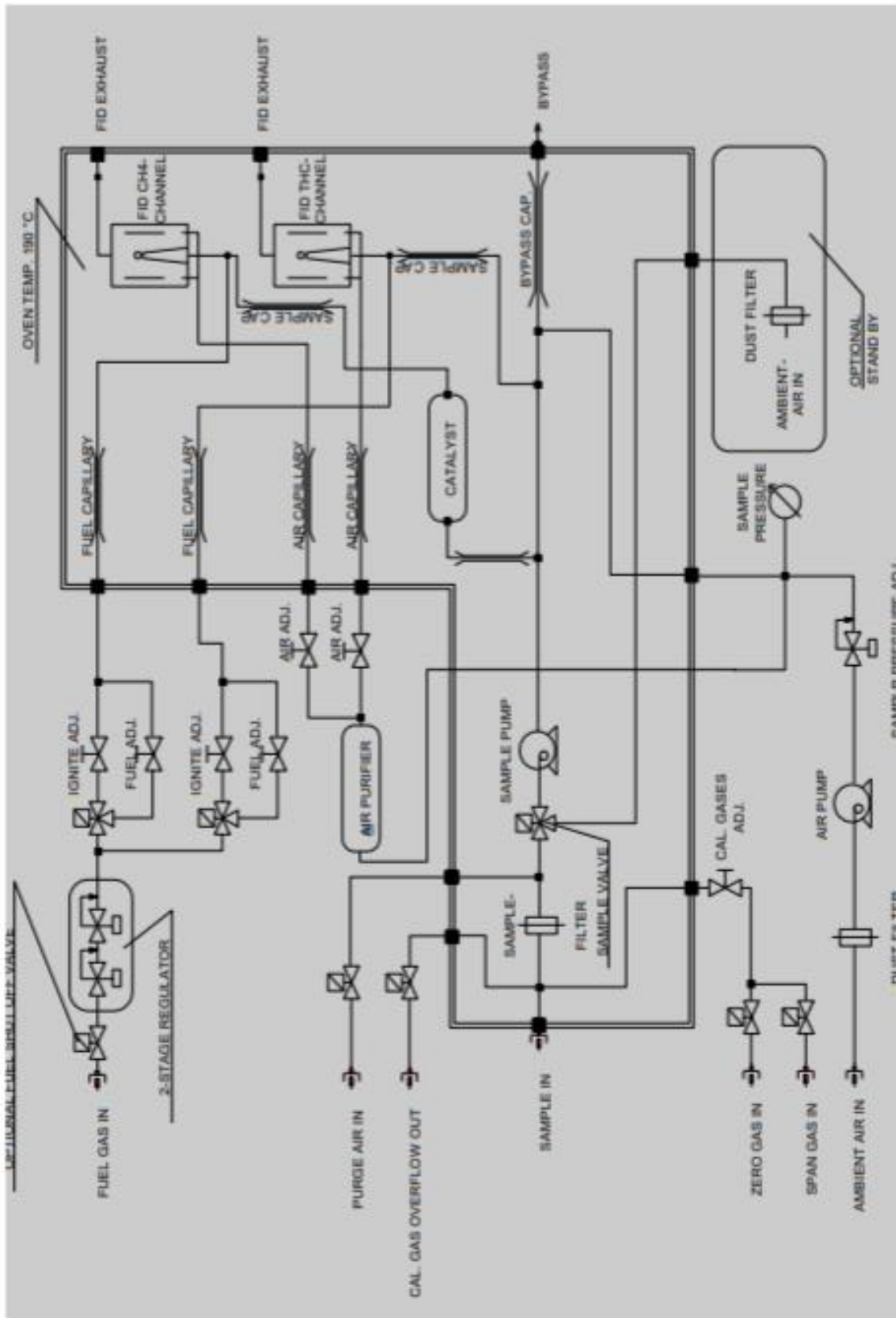
Engine type	3Y
Number of cylinders, mounting	Inline 4, vertically mounted
Bore x stroke	86 x 86mm
Total piston displacement	1998cc
Valve mechanism	OHV chain-driven
Combustion chamber type	Wedge shape
Cycle, Cooling system	4 cycle water cooled
Performance	
Maximum Output (LPG)	46.4kW (@3000rpm)*
Maximum Torque (LPG)	153Nm (@1800rpm)
Dimensions (length x width x height)	592 x 563 x 740mm (without fan)
Dry weight	117kg
Fuel	Gasoline/LPG
Application	Lift truck, Gas heat pump(GHP), Combined Heat and Power(CHP)



*Within the range of current GHP.
*Specification is subject to change without notice.

[3]

Tillegg B – Flytdiagram for J.U.M. 109A FID



[33]

Tillegg C – Spesifikasjoner Horiba PG-350

Analyzer Specifications

Type of Analyzers	2 component Analyzer		3 component Analyzer			4 component Analyzer	5 component Analyzer	2 component Analyzer	4 component Analyzer	
Model	PG-320	PG-325	PG-330	PG-335	PG-337	PG-340	PG-350	PG-324	PG-344	
Components Measured	CO/CO ₂	NOx/O ₂	CO/CO ₂ /O ₂	NOx/CO/O ₂	NOx/SO ₂ /O ₂	NOx/CO/CO ₂ /O ₂	NOx/SO ₂ /CO/CO ₂ /O ₂	CH ₄ /CO ₂	CH ₄ /CO/CO ₂ /O ₂	
Analysis Principle	NOx: Cross-Flow Modulation Chemiluminescence Detection method SO ₂ ,CO: Cross-Flow Modulation Non-Dispersive Infrared Absorption method CO: Non-Dispersive Infrared Absorption method O ₂ : Galvanic, Zirconia, or Paramagnetic method							CH ₄ , CO (A-range) : Cross-Flow Modulation Non-Dispersive Infrared Absorption method CH ₄ , CO (B-range) : Non-Dispersive Infrared Absorption method CO ₂ : Non-Dispersive Infrared Absorption method O ₂ : Galvanic, Zirconia or Paramagnetic method		
Ranges	NOx : A-range 0-25/50/100/250/500/1000/2500 ppm (standard spec.) : B-range 0-50/100/250/500/1000/2500/5000 ppm SO ₂ : 0-200/500/1000 ppm CO : A-range 0-200/500/1000/2000/5000 ppm (standard spec.) : B-range 0-0.5/1/5/10/15 vol% (B-range is not available for PG-350) CO ₂ : 0-5/10/20 vol% O ₂ : 0-5/10/25 vol% (Galvanic or Zirconia method) : 0-10/25 vol% (Paramagnetic method)							A-range CH ₄ : 0-2000/5000 ppm CO : 0-2000/5000 ppm CO ₂ : 0-5/10/20 vol% O ₂ : 0-5/10/25 vol% (Galvanic or Zirconia method) 0-10/25 vol% (Paramagnetic method) B-range CH ₄ : 0-50/100 vol% CO : 0-10/50 vol% CO ₂ : 0-25/50/75 vol% O ₂ : 0-10/25 vol% (Paramagnetic method)		
Repeatability	±0.5% of Full scale (NOx : ≥ 100 ppm range / CO : ≥ 1000 ppm range) ±1.0% of Full scale (Except above)							±1.0% of Full scale		
Linearity	±2.0% of Full scale									
Drift	±1.0% of Full scale / day (For SO ₂ analyzer only : ±2.0% of Full scale / day)							±1.0% of Full scale / day		
Response Time (T ₉₀)	Analyzers except SO ₂ analyzer : 45 sec. or less (From sample inlet) SO ₂ analyzer : 180 sec. or less (From sample inlet)							45 sec. or less (From sample inlet)		
Sample Gas Flow Rate	Approx. 0.5 L/min. (Approx. 1.0 L/min. for CH ₄ 100 vol% range)									
Display	Measurement (3 or 4 digit display), range, flow rate, etc.									
Output	DC 4-20 mA (non-insulated) / Ethernet									
Warm-up Time	With 30 min. warm-up, ±2.0% of Full scale / 2 hours									
Data Saving	SD™/SDHC™ memory card									
Ambient Temperature	0°C to 40°C / 32°F to 104°F									
Ambient Humidity	85% R.H. or less									
Power	AC 100 V - 120 V, 220 V - 240 V, 50/60 Hz									
Power Consumption	Approx. 160 VA in a steady state, maximum 220 VA									
Outline	260 (W) x 520 (D) x 260 (H) mm		10.2" (W) x 20" (D) x 10.2" (H) (without side guards)			300 (W) x 520 (D) x 260 (H) mm			11.8" (W) x 20.5" (D) x 10.2" (H) (with side guards) (projections excluded)	
Mass	Approx. 13 kg to 15 kg / Approx. 29 lb to 33 lb									
Sample Gas Conditions	Temperature : Less than 40°C / 104°F, H ₂ O Content : Standard or less at ambient temperature, Dust : 0.1 g/m ³ or less, Pressure : ±0.88 kPa									

- SD is a trade mark for SD-3C, LLC.
- Take great care when handling sample gases containing toxic or flammable gases. Take measures such as providing adequate ventilation, installing gas detectors, and removing ignition sources in the working area.
- The PG-300 series is not explosion-proof. Do not use this product in a hazardous location or for measurement of sample gases in explosive atmospheres (mixture of a combustible gas and air within the flammability limits). HORIBA, Ltd. and its affiliates are not liable for emergencies caused by leakage or mishandling of such gases.

Standard Accessories

Part Name	Specifications	Quantity
Filter element	For reference line	24
Signal cable	For analog output (2 m) with connector	1
Power cord	2.5 m	1
Tube	φ6/φ4PTFE tube 0.12 m (for mist catcher short)	1
Tube	φ6/φ4PTFE tube 5 m (for sample)	1
Tube	φ9/φ5 iron tube 5 m (for exhaust)	1
Tube	φ9/φ5 iron tube 1 m (for drain discharge)	1
Joint	φ6 straight (for sample tube)	1
Cover	Dust cover (for storage)	1
SD™ memory card	512 MB	1
Galvanic O ₂ cell	R22-A	1*

- Separate tubing and joint are required if a pretreatment unit is added.
- Differs depending on model.

Replacement parts

Replacement part intervals assume 8 hours of operation per day. Replacement interval may be more frequent depending on measurement gas conditions and use conditions.

[Consumable Items]

Names	Replace Every (general guideline)	Notes
Mist catcher	3 months	MC-025
Scrubber	3 months	For reference line
Air filter element	2 weeks	For reference line

[Replacement Parts]

Name	Replace Every (general guideline)	Notes
Pump	1 year	Replace when broken
NOx converter catalyst	1 year	For NOx analyzer*
Zero gas purifier unit catalyst	1 year	*
Ozone generator	1 year	For NOx analyzer*
Deoxygenizer	1 year	For NOx analyzer*
CR2032 battery	5 years	For clock backup
Galvanic O ₂ cell	1 year	Replace when broken*

- * Differs depending on model

Tillegg D – Sertifikat til kalibreringsgasser for FID

Referanse Nr.: 77459760-02-K-186584HG		
Flaskenr.: K-186584HG	Komponenter Metan Nitrogen	Bestilt kons. ppm-mol
Fylletrykk v/20 °C (barg): 150		900
Laveste brukstrykk v/20 °C (barg): 5		Rest
Kondensasjonstemp. v/ fylletrykk (°C): < -20		
Anbefalt lager- og brukstemp. (°C): 20		
Flaskeventilgjenger: DIN 477 No. 10		

Referanse Nr.: 77459760-01-K-373272HG		
Flaskenr.: K-373272HG	Komponenter Propan Nitrogen Oksygen	Bestilt kons. ppm-mol
Fylletrykk v/20 °C (barg): 150		300
Laveste brukstrykk v/20 °C (barg): 5		Rest
Kondensasjonstemp. v/ fylletrykk (°C): < -20		8 mol %
Anbefalt lager- og brukstemp. (°C): 20		
Flaskeventilgjenger: DIN 477 No. 10		

Tillegg E – Sertifikat for kalibreringsgasser for Horiba



Referanseliste

- [1] T. Kaneda, C. Greenbaum og K. Patierno, «PRB projects 2,3 billion more people living on Earth by 2050,» 2018. [Online]. Tilgjengelig: <https://www.prb.org/2018-world-population-data-sheet-with-focus-on-changing-age-structures/>
- [2] U. S. E. I. Administration, «International Energy Outlook 2017,» 2017. [Online]. Tilgjengelig: https://www.eia.gov/outlooks/archive/ieo17/exec_summ.php?fbclid=IwAR2IwimncE f7p06kEYQzps hDeZTTcDo5Ooj5mzTq50jEXZidvGJbmxQP8
- [3] A. Skaar, «Effekt av lokal elektrisk oppvarming av eksosgassene fra en lean-burn naturgassmotor for katalytisk reduksjon av metan ,» Master thesis, 1.07.2018, 2018.
- [4] L. M. Nerheim, «Litt om avgassforurensing fra forbrenningsmotorer, reduserende tiltak og målemetoder,» 2018.
- [5] Wikipedia, «Metan,» 2019. [Online]. Tilgjengelig: <https://no.wikipedia.org/wiki/Metan>
- [6] Miljødirektoratet, «Klimagassutslipp fra jordbruk,» 2018. [Online]. Tilgjengelig: <https://www.miljostatus.no/tema/klima/norske-klimagassutslipp/klimagassutslipp-jordbruk/>
- [7] Miljødirektoratet, «Metan (CH₄),» 2018.
- [8] L. M. Nerheim, «Generelt om forbrenning og drivstoff,» Forelesningsnotater.
- [9] L. M. Nerheim, «Om drivstoff og motor,».
- [10] D. Stenersen og O. Thonstad, «GHG and NO_x emissions from gas fuelled engines,» 2017. Tilgjengelig: <https://www.nho.no/siteassets/nox-fondet/rapporter/2018/methane-slip-from-gas-engines-mainreport-1492296.pdf>, Hentet:
- [11] J. d. Wit, «Methane Oxidation Catalyst for Gas Engines,» Danish Gas Technology Center, 2005. Tilgjengelig: http://www.dgc.eu/sites/default/files/filarkiv/documents/R0502_methane_catalyst.pdf, Hentet:
- [12] J. John W. Robinson, «Understanding Catalysts: A handbook for the user,».
- [13] L. Luoyang Yannuo Import og eksport Trading Co, «Aluminiumoksid,» 2018. [Online]. Tilgjengelig: <http://no.vn-emery.com/info/aluminum-oxide-26145864.html>
- [14] B. Pedersen, «Aktiveringsenergi,» 2018. [Online]. Tilgjengelig: <https://snl.no/aktiveringsenergi>
- [15] Wikipedia, «Arrhenius Equation,» 2019. [Online]. Tilgjengelig: https://en.wikipedia.org/wiki/Arrhenius_equation
- [16] J. H. Lee og D. L. Trimm, «Catalytic combustion of methane,» *Fuel Processing Technology*, Scientific nr. 42 (1995), s. 20, 1994.
- [17] H. M. Storrvik, «Catalysis for control of methane slip in marine machinery using platinum-based catalysts,» Master, Department of Chemical Engineering, Norwegian University of Science and Thechnology - NTNU, 2016.
- [18] Wikipedia, «Bond-dissociation energy,» 2019. [Online]. Tilgjengelig: https://en.wikipedia.org/wiki/Bond-dissociation_energy
- [19] M. Bauer og G. Wachtmeister, «Formation of Formaldehyde in Lean-burn Gas Engines,» *MTZ*, vol. 70, 2009.

- [20] A. Trinchero, A. Hellman og H. Grönbeck, «Methane oxidation over Pd and Pt studied by DFT and kinetic modeling,» *Surface Science*, vol. 616, s. 7, 2013.
- [21] «Dissosiasjon (kjemi),» 2019. [Online]. Tilgjengelig: [https://no.wikipedia.org/wiki/Dissosiasjon_\(kjemi\)](https://no.wikipedia.org/wiki/Dissosiasjon_(kjemi))
- [22] Wikipedia, «Palladium,» 2019. [Online]. Tilgjengelig: <https://no.wikipedia.org/wiki/Palladium>
- [23] C. H. Bartholomew, «Mechanisms of catalyst deactivation,» *Applied Catalysis A: General*, vol. 2012, nr. 212, s. 43, 2001.
- [24] N. Nesse, «Kjemisorpsjon,» 2009. [Online]. Tilgjengelig: <https://snl.no/kjemisorpsjon>
- [25] A. J. Martyr og M. A. Plint, *Engine Testing Theory and Practice Third Edition*. Elsevier, 2007.
- [26] S. S. Limited, «Flowmetering,» 2019. [Online]. Tilgjengelig: <https://beta.spiraxsarco.com/learn-about-steam/flowmetering/principles-of-flowmetering>
- [27] P. K. Kofstad og B. Pedersen, «Palladium,» 2017. [Online]. Tilgjengelig: <https://snl.no/palladium>
- [28] I. Toolbox, «Flow Meters Accuracy and Terminology,» [Online]. Tilgjengelig: <https://www.instrumentationtoolbox.com/2012/12/principles-of-flow-metering-terminology.html>
- [29] E. Toolbox, «Flowmeters and Turndown Ratio - Rangeability,» 2003. [Online]. Tilgjengelig: https://www.engineeringtoolbox.com/flow-meters-turndown-ratio-d_494.html
- [30] I. Toolbox, «A Guide to Sizing Orifice Plate Flow Meters,» [Online]. Tilgjengelig: <https://www.instrumentationtoolbox.com/2013/10/a-guide-to-sizing-orifice-plate-flow.html#axzz5GomlfN2e>
- [31] *Measurement of fluid flow by means of pressure differential devices inserted in circular cross-section conduits running full*, 2003. Tilgjengelig: <https://www.sis.se/api/document/preview/903586/>, Hentet:
- [32] S. S. Ltd, «Types of steam flowmeter,» [Online]. Tilgjengelig: <https://beta.spiraxsarco.com/learn-about-steam/flowmetering/types-of-steam-flowmeter>
- [33] J. U. M. Engineering, «Rack mount/table top NMGOC analyzer Heated FID 109A,» 2016. [Online]. Tilgjengelig: <https://www.jumfab.com/wp-content/uploads/2016/07/109A-INT-04.pdf>
- [34] Horiba, «PG-300 series Portable gas analyzer,» 2019. [Online]. Tilgjengelig: https://www.horiba.com/en_en/products/detail/action/show/Product/portable-gas-analyzer-pg-300-257/

Figurliste

Figur 1: Diagram som viser forholdet mellom lambda, BMEP og utslipp for magerbrennende motorer. Det viser også grensen for motorbanking og feiltenningsgrensen.	15
Figur 2: En katalysator omstrukturerer molekyler [11].....	23
Figur 3: Aktiveringsenergi for kjemiske reaksjoner med- og uten katalysatorer [13]	25
Figur 4: Reaksjoner og mellomprodukter under forbrenning av CH ₄ [18].....	28
Figur 5: Reduksjonseffektivitet av CH ₄ for forskjellige edelmetaller versus temperatur. Sirkelen representerer 5% Pd/alumina, trekanten representerer 2% Rh/alumina, stjernen representerer 2%Pt/alumina. Andre forhold er: CH ₄ 1000 ppm, O ₂ 10%, H ₂ O 10%, romhastighet: 40 000 h ⁻¹ som tilsvarer en oppholdstid på 90ms, jf. ligning 3. [3].....	29
Figur 6: Reduksjonseffektivitet av CH ₄ med og uten tilstedeværelsen av 4 ppm SO ₂	31
Figur 7: Light-off-kurve som viser konverteringseffekten for en gitt forbindelse som funksjon av temperatur [15].....	34
Figur 8: Testmotoren	35
Figur 9: Flammeioniseringsdetektor – Prinsipp [3].....	36
Figur 10: Måleblendes prinsipp [25]	38
Figur 11: Bilde gassflasker og koblingskap for gass	40
Figur 12: Bilde av motorrom og software	41
Figur 13: Bilde av FID i container	41
Figur 14: Bilde av Madur PGD-100 i container	42
Figur 15: Bilde av Horiba PG-300	42
Figur 16: Bilde av t-rør mellom avgassmålerne	43
Figur 17: Systemtegning	44
Figur 18: Bilde av temperaturmåling og temperaturfølere (1, 5, 6)	45
Figur 19: Til venstre vises en palladium bolt og til høyre vises et nett lagd av tynne palladium tråder [3].	46
Figur 20: Bilde av katalysatornett før og etter forsøk. (Før bruk til venstre, etter bruk til høyre)	46
Figur 21: Reaktor etter sveising	47
Figur 22: Utslag på målinger som funksjon av strømningshastighet [28].....	49
Figur 23: Forholdet mellom flow og differansetrykk [29]	49
Figur 24: Dimensjoneringsparametere for blende [30]	50
Figur 25: Blende flowmeter [31].....	51
Figur 26: Laminært strømningsselement	53
Figur 27: Måleblende	54
Figur 28: Bilder av varmeelementer t.v. og varmeelement i reaktor t.h.....	57
Figur 29: Bilder av effekttregulator og effektmåler.	57

Figur 30: Illustrasjon av konfigurasjon 1 (se kap. 4.1) med sakseramme og dummyramme	58
Figur 31: Figuren viser hvordan temperaturen i systemet endrer seg ved oppkjøring og til slutt stabiliserer seg ved følgende driftsparametere: Motoreffekt: 4 kW, $\lambda = 1$, 21° BTDC.....	61
Figur 32: Konsentrasjon av THC og CH ₄ ved utløp av reaktor.....	63
Figur 33: Konsentrasjon av CO i avgassen indikerer at en reduksjon har startet.....	66
Figur 34: Forslag til videre testing	70

Tabell liste

Tabell 1: Sammenligning av ulike drivstofftyper [7]	19
Tabell 2: Reduksjon av utslipp sammenlignet med marin gassolje [3]	20
Tabell 3 [10]	22
Tabell 4: Gjennomsnittlige utslipp for LBSI-motorer bygget etter 2010 [9]	22
Tabell 5: oversikt over deaktiveringsmekanismer [22]	32
Tabell 6: Motorspesifikasjoner [3]	35
Tabell 7: Beskrivelse av punktene i figur 17	44
Tabell 8: Måleintervall for blende	49
Tabell 9: Gjennomsnittlig strømningskoeffisient for blenden.....	53
Tabell 10: Kontaktid og oppholdstid.....	55
Tabell 11: Konfigurasjoner	60
Tabell 12: Måleresultat for test 1. Med reduksjonsgrad for ulike elektriske effekter.	64
Tabell 13: Måleresultat for test 2. Med reduksjonsgrad for ulike elektriske effekter.	67

Vedlegg – Tegninger

1)	<i>Kat-Box top assembly</i>
2)	<i>Ka-Box inner box</i>
3)	<i>Inlet/Outlet diffuser assembly</i>
4)	<i>Inlet/Outlet diffuser parts</i>
5)	<i>Inner box parts</i>
6)	<i>Kat-Box outer box</i>
7)	<i>Outer box end</i>
8)	<i>Outer box end - plates</i>
9)	<i>Outer box parts</i>
10)	<i>Lid top Assembly</i>
11)	<i>Lid baseplate</i>
12)	<i>Lid top plate</i>
13)	<i>Lid side plates</i>
14)	<i>Kat-Mesh frame assembly</i>
15)	<i>Kat-Mesh dummy frame</i>
16)	<i>Heating element top assembly</i>
17)	<i>Locking frame top assembly</i>
18)	<i>End frame weldment</i>
19)	<i>Large dummy frame</i>
20)	<i>M8x1 welding nipple</i>
21)	<i>Systemtegning</i>
22)	<i>Orifice flowmeter assembly</i>
23)	<i>Orifice flowmeter plate</i>

