


## Gecombineerde methaan- en NO<sub>x</sub>-verwijdering bij gasmotoren

### Oorzaken van katalysatordeactivering onder praktijkcondities

J.A.Z. Pieterse, S. Booneveld, R.W van den Brink  
(ECN)

H. Top, J.E. Westing, F.Völlink, K. Hoving  
(Gasunie Research)

Revisions		
A	Draft version 03-08-2004	
B	Final version 15-09-2004	
Made by:  J.A.Z. Pieterse	Approved:  D. Jansen	ECN Clean Fossil Fuels Catalytic Emission Reduction 
Checked by:  R.W. van den Brink	Issued:  J.W. Erisman	

## Verantwoording

Aan dit project is in het kader van het Besluit Milieusubsidies, Regeling Milieugerichte Technologie een subsidie verleend uit het programma Reductie Overige Broeikasgassen 2003 dat gefinancierd wordt door het ministerie van Volkshuisvesting, Ruimtelijke Ordening en Milieubeheer. SenterNovem beheert dit programma.

Novem-projectnummer: project 0377-03-01-01-014

ECN projectnummer: 7.0014

## Abstract

De katalytische omzetting van methaan en NO<sub>x</sub> in het rookgas van een gasmotor en oorzaken voor katalysatordeactivering zijn onderzocht. De ECN-katalysator verwijdert de hoofdbestanddelen NO<sub>x</sub> en methaan (gedeeltelijk) uit het rookgas van een gasmotor en tevens hogere koolwaterstoffen, CO, aldehyden (volledig) gedurende de duur van de testen (100 tot 400 uur). Katalysatordeactivering wordt waargenomen. De belangrijkste oorzaak voor katalysatordeactivering is de temperatuur waaraan de katalysator wordt blootgesteld in het hete rookgas. Aanwezigheid van 10-15 vol% water in combinatie met langdurige verhitting bij temperaturen van 450-500°C veroorzaakt deactivering. Deze bijdrage aan katalysatordeactivering wordt onbelangrijk bij temperaturen lager dan 400 °C. Bij temperaturen lager dan 400 °C resulteren zwavelcomponenten, afkomstig uit aardgas en smeermiddel, in een initiële daling van de activiteit. Na deze periode wordt een stabiele omzetting van componenten uit het rookgas verkregen. De verwijderingsefficiëntie voor methaan is bij temperaturen lager dan 400 °C zeer laag: NO<sub>x</sub> wordt gedeeltelijk omgezet met behulp van hogere koolwaterstoffen (C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>) die ook in het rookgas aanwezig zijn. Het zwavel blijkt op minimaal twee verschillende manieren op het katalysator oppervlak aanwezig te zijn. Het verwijderen van de zwavel vereist temperaturen hoger dan 500 °C. Er zijn geen indicaties gevonden voor een significante bijdrage van calcium, natrium, kalium, fosfor uit smeermiddel aan deactivering. Beperkte 'misfiring' lijkt geen probleem te zijn voor de katalysator: een overmaat methaan verhoogt de SCR activiteit en de verwijderingsefficiëntie.

## Abstract

Catalytic conversion of methane and NO<sub>x</sub> in the exhaust gas of a gas engine was investigated. Special attention was given to the elucidation of the causes of catalyst deactivation. The catalyst of ECN removes NO<sub>x</sub>, methane (partly) and higher hydrocarbons, CO and aldehydes completely. Catalyst deactivation is, however, observed. The most important reason for the deactivation is the high exhaust gas temperature of 450 - 500 °C in the presence of high concentrations of water (11 - 15 vol % H<sub>2</sub>O).

At temperatures below 400 °C this contribution, that causes sintering of active metal, is insignificant. Below 400 °C sulphur compounds, stemming from odorant and lubricant, bring about some initial deactivation. After this period conversion levels of NO<sub>x</sub> and methane are stable. The conversion of methane at temperatures below 400 °C is very low: NO<sub>x</sub> is partly converted by reaction with higher hydrocarbons. Sulphur is chemically bounded to the catalyst surface in at least two different ways. Temperatures over 500 °C are necessary to remove these sulphur species. No indications have been found for the contribution of calcium, sodium, potassium and phosphor to catalyst deactivation to any significant extent. Limited misfiring does not effect catalyst performance negatively: the excess of methane increases the SCR activity and removal efficiency.

**Keywords** NO<sub>x</sub>, methane, SCR, gas engine, catalyst, deactivation

# INHOUD

LIJST VAN TABELLEN	4
LIJST VAN FIGUREN	4
SAMENVATTING	5
1. INLEIDING	7
2. ONDERZOEKSMETHODEN	10
2.1 Meetmethoden	10
2.1.1 Testen bij Gasunie Research (GuR)	10
2.1.2 Testen ECN	13
3. RESULTATEN	14
3.1 GuR	14
3.2 ECN : metingen in synthetisch rookgas	19
3.2.1 De invloed van SO <sub>2</sub>	19
3.2.2 De invloed van katalysatortemperatuur	20
3.2.3 De invloed van calcium, natrium, kalium en fosfor	21
3.3 Katalysatormateriaalonderzoek	21
3.3.1 Elementanalyse	21
3.3.2 Temperatuur geprogrammeerde reductie en desorptie technieken	22
3.3.3 Infraroodanalyse (DRIFT)	23
4. CONCLUSIE	24
5. AANBEVELINGEN	25
6. DANKWOORD	27
7. REFERENTIES	28

## LIJST VAN TABELLEN

Tabel 1.1	<i>Hoofdbestanddelen rookgas van verschillende gasmotoren in Nederland*</i>	8
Tabel 2.1	<i>Praktijktesten fase 1-6 GuR</i>	12
Tabel 2.2	<i>Natte verbrandingsgassamenstelling</i>	12
Tabel 3.1	<i>Omzetting van formaldehyde en methanol tijdens fase 1</i>	15
Tabel 3.2	<i>Invloed methaanconcentratie (misfiring)</i>	17
Tabel 3.3	<i>GC-analyse koolwaterstoffen voor en na de katalysator</i>	19
Tabel 3.4	<i>ICP/AES analyse van katalysator, vers en gebruikt tijdens fase 1-3 bij GuR</i>	22

## LIJST VAN FIGUREN

Figuur 1.1	<i>Verwijderingsefficiency van NO<sub>x</sub> met een promoter-metaal-zeoliet bij <math>T_{kat}=385\text{ }^{\circ}\text{C}</math>, <math>\pm 17000\text{ h}^{-1}</math></i>	8
Figuur 2.1	<i>Schema 30 KWe testfaciliteit.</i>	11
Figuur 3.1	<i>Fase 1 en fase 2, <math>T_{kat}</math> ca. 450-500 °C, 0.5 ppm SO<sub>2</sub> (fase 1) en 0.3 ppm SO<sub>2</sub> (fase 2), GHSV ca. 3600 h<sup>-1</sup></i>	14
Figuur 3.2	<i>Fase 3.1: <math>T_{kat}</math>. 395-415 °C, ongeodoriseerd gas, Fase 3.2: <math>T_{kat}</math>. ca. 395-415 °C, aardgas, Fase 3.3: <math>T_{kat}</math>. ca. 470 °C, aardgas, GHSV ca. 3600 h<sup>-1</sup></i>	16
Figuur 3.3	<i>Fase 4 <math>T_{kat}</math>. 380-395 °C, ongeodoriseerd gas, GHSV ca. 3600 h<sup>-1</sup></i>	16
Figuur 3.4	<i>Fase 5, <math>T_{kat}</math>. 380-395 °C, geodoriseerd aardgas, GHSV ca. 3600 h<sup>-1</sup></i>	17
Figuur 3.5	<i>Fase 6 <math>T_{kat}</math>. <math>T_{kat}</math>. 380-395 °C, aardgas, GHSV ca. 3600 h<sup>-1</sup></i>	18
Figuur 3.6	<i><math>T_{katalysator}</math> 395 °C, 2500ppm CH<sub>4</sub>, 500 ppm NO, 10 % H<sub>2</sub>O, 5 % O<sub>2</sub> GHSV ca. 3,600 hr<sup>-1</sup></i>	20
Figuur 3.7	<i><math>T_{katalysator}</math> 435 °C, 2500ppm CH<sub>4</sub>, 500 ppm NO, 10 % H<sub>2</sub>O, 5 % O<sub>2</sub> GHSV ca. 3600 hr<sup>-1</sup></i>	20
Figuur 3.8	<i>2500ppm CH<sub>4</sub>, 500 ppm NO, 10 % H<sub>2</sub>O, 5 % O<sub>2</sub> GHSV ca. 3600 hr<sup>-1</sup></i>	21
Figuur 3.9	<i>waterstofconsumptie (SO<sub>x</sub> + H<sub>2</sub> =&gt; H<sub>2</sub>S) en de vorming van H<sub>2</sub>S (m/e 34) als een functie van de temperatuur; de katalysator is blootgesteld aan 2 ppm SO<sub>2</sub> tijdens de duurtest bij ECN</i>	22
Figuur 5.1	<i>Concept van serieschakeling SCR en oxidatiekatalysator</i>	25
Figuur 5.2	<i>2500ppm CH<sub>4</sub>, 500 ppm NO, 5 % H<sub>2</sub>O, 5 % O<sub>2</sub> GHSV ca. 15000 hr<sup>-1</sup></i>	26

## SAMENVATTING

De katalytische omzetting van methaan en NO<sub>x</sub> in het rookgas van een gasmotor is onderzocht. Het doel van het onderzoek is om de oorzaken voor katalysatordeactivering te identificeren. Voorafgaande aan het onderzoek is vastgesteld dat zwavel, (aardalkali)metalen, koolwaterstoffen aanwezig zijn op een katalysator die is blootgesteld aan rookgassen van een gasmotor. Het zwavel is afkomstig uit aardgas en smeermiddel gebruikt voor de bewegende motoronderdelen, de metalen zijn waarschijnlijk afkomstig uit smeerolie. In de huidige studie wordt de bijdrage van die componenten aan de deactivering van de katalysator vastgesteld. De ECN-katalysator blijkt de hoofdbestanddelen NO<sub>x</sub> en methaan (gedeeltelijk) te verwijderen uit het rookgas van een gasmotor alsmede hogere koolwaterstoffen, CO (volledig), aldehyden (volledig) gedurende de duur van de testen (100 tot 400 uur). Katalysatordeactivering wordt echter waargenomen. De belangrijkste oorzaak voor katalysatordeactivering is de temperatuur waaraan de katalysator wordt blootgesteld in het hete rookgas. In het bijzonder is de aanwezigheid van 11-15 vol% water in combinatie met langdurige verhitting bij temperaturen van 450-500°C de oorzaak van deactivering. Deze bijdrage aan katalysatordeactivering wordt onbelangrijk bij temperaturen lager dan 400 °C. Bij temperaturen lager dan 400 °C resulteren zwavelcomponenten, afkomstig uit aardgas en smeermiddel, in een beperkte 'initiële' deactivering. Na deze periode van deactivering wordt een stabiele omzetting van componenten uit het rookgas geconstateerd. De verwijderingsefficiëncy voor methaan is bij temperaturen lager dan 400 °C echter zeer laag: NO<sub>x</sub> wordt gedeeltelijk omgezet met behulp van hogere koolwaterstoffen (C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>) die ook in het rookgas aanwezig zijn. In de aanwezigheid van zwavel (en na de periode van deactivering) is de verwijderingsefficiëncy van NO<sub>x</sub> en methaan wat lager in vergelijking tot de (fictieve) situatie waarin al het zwavel is verwijderd. Het zwavel blijkt op minimaal twee verschillende manieren op het katalysator oppervlak aanwezig te zijn. Het verwijderen van het zwavel vereist temperaturen hoger dan 500 °C. Er zijn geen indicaties gevonden voor een significante bijdrage van calcium, natrium, kalium, fosfor uit smeermiddel aan deactivering. Beperkte 'misfiring' lijkt geen probleem te zijn voor de katalysator: een overmaat methaan verhoogt de SCR activiteit en de verwijderingsefficiëncy.

### Trefwoorden

Methaan, NO<sub>x</sub>, stikstofoxiden, gasmotoren, katalysator, zeoliet, deactivering



## 1. INLEIDING

De emissie van het broeikasgas methaan door het Nederlandse gasmotorpark is bepaald op 10.1 kton (minimumschatting) tot 16.5 kton (maximumschatting) in 2002 [van Dijk, 2004]. Dit komt overeen met 212 tot 347 kton CO<sub>2</sub>-equivalenten. De methaanemissie wordt veroorzaakt doordat niet al het aardgas verbrandt in de cilinders. Dit effect lijkt sterker bij nieuwere motoren, wat te verklaren is uit het feit dat veel van die motoren met een hoge luchtfactor bedreven worden. Deze arme afstelling is nodig om te kunnen voldoen aan de strenge NO<sub>x</sub>-emissienormen voor nieuwe motoren.

De NO<sub>x</sub>-emissie van het Nederlandse gasmotorenpark in 2002 is bepaald op 12.2 kton. Hiervan is 7.8 kton (64 %) afkomstig van vóór 1 januari 1994 geplaatste gasmotoren [Kroon, 2000]. De hoge emissies van NO<sub>x</sub> en CH<sub>4</sub> staan de inzet van gasmotoren voor warmtekrachtkoppeling in de weg. Op langere termijn is de verwachting dat deze installaties vervangen worden door brandstofcellen of PV-systemen. Voor de middellange termijn (5 -10 jaar) is het schoner maken van de op fossiele brandstoffen gestookte kleinschalige installaties een belangrijke milieudoelstelling.

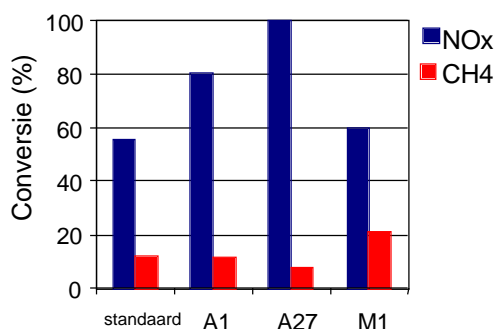
Momenteel is een techniek beschikbaar waarbij ammoniak of ureum in combinatie met een vanadium-wolframaam-titania katalysator toegepast wordt voor de reductie van NO<sub>x</sub> tot N<sub>2</sub>. Deze techniek wordt gebruikt voor CO<sub>2</sub>-bemestingsdoeleinden in de glastuinbouw. In de situatie dat het gehele Nederlandse gasmotorpark door retro-fit met een NH<sub>3</sub>-SCR katalysator op een NO<sub>x</sub>-emissieniveau van 80 g/GJ kan worden gebracht, bedraagt het reductiepotentieel ongeveer 8.0 kton NO<sub>x</sub> (op een totale uitstoot in 2002 van 12.2 kton). Methaan wordt verwijderd met naverbranding in een na-oxidatiesysteem. De bijbehorende specifieke reductiekosten zijn hoog [van Dijk, 2004] en drukken zwaar op de rentabiliteit van gasmotorwarmtekracht. Hierdoor is het niet uitgesloten dat een belangrijk deel van het Nederlandse gasmotorpark vroegtijdig gesaneerd zal worden. Dit leidt tot een significante toename van de CO<sub>2</sub>-uitstoot vanuit gescheiden opwekking [van Dijk, 2004].

Er is de afgelopen jaren in diverse landen onderzoek gedaan naar de ontwikkeling van een katalysator voor NO<sub>x</sub>-reductie met CH<sub>4</sub> [Traa, 1999, Pieterse 2002, 2003]. Gasmotoren beschikken "van nature" reeds over een zekere methaanuitstoot. Reactie van methaan en NO<sub>x</sub> in het rookgas verwijderd beide schadelijke componenten simultaan. Het blijkt echter niet eenvoudig een katalysator te ontwikkelen die actief is bij de rookgastemperatuur van een gasmotor (350 tot 500°C). Daarnaast blijkt de levensduur van veel onderzochte katalysatoren beperkt in het (synthetisch) rookgas. ECN is erin geslaagd een katalysator te ontwikkelen die bij relatief lage temperatuur NO<sub>x</sub> kan verwijderen met methaan als reductant. Figuur 1.1 toont de NO<sub>x</sub> en CH<sub>4</sub>-omzetting bij 385 °C met de ECN katalysator in synthetisch rookgas afgestemd op veelvoorkomende rookgassamenstellingen van verschillende gasmotoren in Nederland [de Laat, 2001]. Deze condities zijn vergeleken met een model rookgassamenstelling (standaard) [Pieterse, 2002, 2003]. NO<sub>x</sub> en CH<sub>4</sub> emissie zijn tegengesteld afhankelijk van de luchtvermaat en de specifieke motorafstelling bij verschillende typen motoren leidt tot verschillen in de rookgassamenstelling. Voor katalyse zijn de belangrijke verschillen in de rookgassamenstelling de methaan / NO<sub>x</sub> verhouding en de concentratie water (zie Tabel 1.1).

Tabel 1.1 Hoofdbestanddelen rookgas van verschillende gasmotoren in Nederland\*

Gasmotoren	standaard	A1	A27	M1
NO <sub>x</sub> (ppm)	500	239	117	234
CH <sub>4</sub> (ppm)	2500	1713	2259	881
H <sub>2</sub> O (vol.%)	5	10.9	10.6	12.8
O <sub>2</sub> (vol.%)	5	8.5	8.8	6.4
CO <sub>2</sub> (vol%)	0	5.7	5.6	6.7

\* op basis van gegevens de Laat, 2001, NO<sub>x</sub> op basis van gNO<sub>2</sub>/GJ



Figuur 1.1 Verwijderingsefficiency van NO<sub>x</sub> met een promoter-metaal-zeoliet bij  $T_{kat}=385\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\pm 17000\text{ h}^{-1}$

Hoge NO<sub>x</sub>-conversies worden in alle gevallen behaald maar de verwijderingsefficiency van methaan is nog vrij beperkt. De omzetting van methaan kan worden verhoogd door een hogere bedrijfstemperatuur en eventueel door het naschakelen van een (dure) tweede verbrandingskatalysator (na-oxidatie systeem).

De levensduur van de ECN-katalysator is in 2003 onderzocht in een laboratoriumopstelling van ECN in een synthetisch rookgas (met CH<sub>4</sub>, NO<sub>x</sub>, H<sub>2</sub>O en O<sub>2</sub>) en achter een gasmotor bij Gasunie Research. In een synthetische rookgas is de katalysator stabiel, in de praktijk situatie achter de gasmotor wordt echter reeds binnen enkele uren een verlaagde NO<sub>x</sub>- en CH<sub>4</sub>-omzetting geconstateerd. De volgende mogelijke oorzaken voor deactivering zijn geïdentificeerd na analyse van de gedeactiveerde katalysator: 1) zwavel, 2) metalen en 3) temperatuur in combinatie met water. Zwavel, (aardalkali)metalen en koolwaterstof zijn aanwezig op het katalysator oppervlak. Het zwavel is afkomstig uit de brandstof en het smeermiddel gebruikt voor de bewegende motoronderdelen. De metalen zijn afkomstig uit smeerolie en mogelijk ook door motorslijtage. Het is bekend dat deze componenten een bijdrage aan katalysatordeactivering kunnen leveren [van Kooten, 2000]. Hoge concentraties water in het uitlaatgas kan resulteren in verslechtering van het zeoliet katalysatormateriaal met deactivering als gevolg [Traa, 1999].

De doelstelling van het huidige project is om na te gaan welke van deze potentiële oorzaken van deactivering daadwerkelijk bijdragen aan de deactivering onder praktijkcondities. De katalysatorsamenstelling die is gebruikt in het project is in het laboratorium van ECN geoptimaliseerd voor stabiliteit in synthetisch rookgas: een metaal is de actieve component in de katalysator, promoter is de structuur-stabilisator. De optimale ECN-katalysatorsamenstelling bestaat echter tevens uit een activiteitsverhogend additief. Dit additief is hier achterwege gelaten om de complexiteit van de studie



enigszins te beperken. De katalysator is onderworpen aan verschillende rookgassenstellingen (bij GuR en ECN) en de gebruikte katalysatoren zijn zorgvuldig geanalyseerd met structuur en- elementanalyse technieken. Op basis van deze analyse kan worden bekeken of katalysatordeactivering kan worden voorkomen door bijvoorbeeld metaalarme en zwavelarme smeeroil te gebruiken. Het identificeren van de oorzaken van deactivering is een belangrijke eerste stap naar een stabiele katalysator

## 2. ONDERZOEKSMETHODEN

### 2.1 Meetmethoden

#### 2.1.1 Testen bij Gasunie Research (GuR)

De katalysator van ECN is gedurende vele uren getest in de selectieve reductie van stikstofoxiden met verbrandingsgassen van een W/K-gasmotor (5KWe) en een testfaciliteit/gasbrander (30 KWe). De testen zijn onderverdeeld in **zes fasen**. Deze fasering biedt de mogelijkheid om de afzonderlijke invloed van zwavel, metalen en temperatuur en watergehalte in detail te bestuderen. Smeermiddel wordt alleen gebruikt voor het bedienen van de W/K-gasmotor. Het gebruik van zowel de gasmotor en testfaciliteit/gasbrander geeft de mogelijkheid om de bijdrage van smeermiddelcomponenten aan katalysatordeactivering te bestuderen. Een samenvatting van de specifieke meetdetails per fase is weergegeven in Tabel 2.1.

#### **Testen met de W/K-gasmotor:**

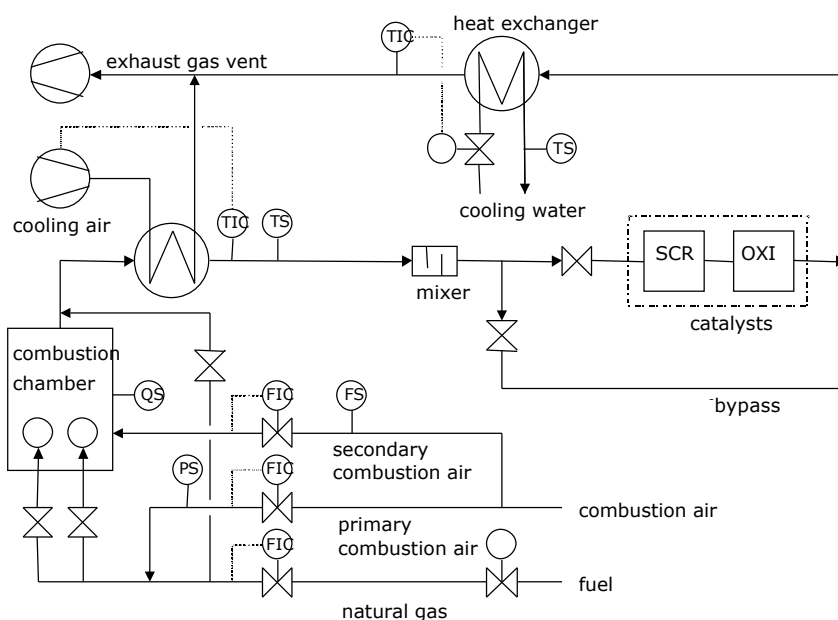
Er is gebruik gemaakt van een Senertec mini-WKK met een elektrisch vermogen van 5 kWe. De Senertec is voorzien van smeerolie met een sulfaatgehalte van 1% (maat voor de hoeveelheid vaste stof (metaalverbindingen) die achter blijft na verbranding van de olie) en een zwavelgehalte van 4000 ppm. Het verbrandingsgas van de Senertec bevat ca. 15 vol% H<sub>2</sub>O. De cilindervormige minireactor (RVS 316) heeft een diameter van 20 mm en een lengte van 100 mm (volume 31.4 ml). De minireactor wordt aangesloten met een rookgas-zijstroom van 100 l(n)/h (ca. 28 ml katalysator, 3600 hr<sup>-1</sup>). De onverdunde of verdunde verbrandingsgassen worden vervolgens via een verwarmde (170 °C) monsterleiding getransporteerd naar:

1) (voor **Fase 1, Fase 2**) een extern verwarmde reactor geplaatst in een stalen behuizing. De minireactor is gevuld met ca. 15 gram katalysator en aan beide zijden ingesloten met glaswol. Een externe verwarmingsbron in de vorm van een spiraal is rondom de reactor gewikkeld. Een aparte temperatuurcontroller regelt de temperatuur. De ingang van de minireactor is voorzien van een T-stuk om de samenstelling van de intredende verbrandingsgassen on-line te analyseren. Fase 1 en fase 2 zijn met deze configuratie gemeten. Bij instellen op 400 °C blijkt de gemiddelde temperatuur van de katalysator op te lopen tot ca. 450-500 °C.

2) (voor **Fase 6**) een oven (HP 5890 series II gaschromatograaf) waarin zich de minireactor met katalysator bevindt. Daarin worden de verbrandingsgassen voorverwarmd m.b.v. een spiraalvormige RVS 316 leiding (6 mm o.d.) naar de ingestelde oventemperatuur (max. 450 °C). De ingang van de minireactor is voorzien van een T-stuk om de samenstelling van de intredende verbrandingsgassen on-line te analyseren. Via de uitgang van de minireactor is een thermokoppel in het reactorbed geplaatst voor de temperatuurmeting. Een tweede thermokoppel meet de temperatuur van de oven. De uitgang van de minireactor is via een korte RVS 316 leiding (6 mm o.d.) verbonden met de ovenwand, waarna de leiding overgaat in een verwarmde teflonleiding (170 °C) voor transport naar de analyseapparatuur. Deze configuratie maakt het mogelijk de temperatuur van het katalysatorbed beter te regelen, met een minimale temperatuurgradiënt over de diameter.

### Testen met de testfaciliteit / gasbrander:

**Fase 3, Fase 4 en Fase 5** zijn uitgevoerd met verbrandingsgassen die afkomstig zijn van een 30 kW testfaciliteit van Gasunie Research (zie Figuur 2.1). Deze testfaciliteit produceert verbrandingsgassen m.b.v. twee staafbranders zoals toegepast in cv-ketels. De toevoer van aardgas, primaire- en secundaire verbrandingslucht wordt geregeld met mass flow controllers (Bronkhorst Hi-Tec). Via een aftakking na de aardgas-controller, wordt handmatig een regelbare hoeveelheid aardgas toegevoegd aan de bovenzijde van de verbrandingskamer. Hierdoor worden de verbrandingsgassen voorzien van een gewenste hoeveelheid methaan (en de overige bestanddelen van aardgas).



Figuur 2.1 *Schema 30 KWe testfaciliteit.*

De temperatuur van de verbrandingsgassen uit de verbrandingskamer wordt continu geregeld met een luchtgekoelde warmtewisselaar (400 °C). Stroomafwaarts van de statische menger, ter hoogte van de by-pass, wordt een deel van de verbrandingsgassen afgetakt voor de test met de ECN katalysator. De testfaciliteit is ingesteld op een vergelijkbare verbrandingsgassenstelling als de Senertec mini-WKK bij fase 1, 2 en 6. Deze instellingen zijn: 1 m<sup>3</sup>(n)/h aardgas, 4.5 m<sup>3</sup>(n)/h primaire- en 7.0 m<sup>3</sup>(n)/h secundaire verbrandingslucht. De hoeveelheid methaan in de verbrandingsgassen is handmatig ingesteld op een concentratie van ca. 800 ppm (nat).

De minireactor is, zoals voor **Fase 6 met de W/K-gasmotor**, in een oven van een gaschromatograaf geplaatst. De verbrandingsgassen voor- en na de minireactor zijn on-line geanalyseerd voor O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub>, NO, NO<sub>2</sub> en NO<sub>x</sub> (NO+NO<sub>2</sub>). Met behulp van de GC analyse wordt tevens de aanwezigheid van aldehyden, alcoholen, CO en hogere koolwaterstoffen nagegaan. De initiële rookgassenstelling tijdens de diverse fasen zijn samengevat in Tabel 2.2.

Tabel 2.1 *Praktijktesten fase 1-6 GuR*

Initiële situatie *	Type	zwavel	smeerolie (alkali) metalen	TKat <sup>a</sup> (°C)
Fase 1	gasmotor (5 kWe)	zwavelhoudend aardgas+ zwavelhoudend smeerolie	calcium, natrium, kalium, fosfor.	450-500 <sup>a</sup>
Fase 2	gasmotor (5 kWe)	ongedoriseerd gas +zwavelhoudend smeerolie	calcium, natrium, kalium, fosfor.	450-500 <sup>a</sup>
Fase 3**	gasbrander (30 kW)	n.v.t (ongedoriseerd gas)	n.v.t.	395-415
Fase 4	gasbrander (30 kW)	n.v.t. (ongedoriseerd gas)	n.v.t.	380-395
Fase 5	gasbrander (30 kW)	aardgas (geodoriseerd)	n.v.t.	380-395
Fase 6	gasmotor (5 KWe)	aardgas (geodoriseerd) +zwavelhoudend smeerolie	calcium, natrium, kalium, fosfor.	380-395

\*op basis van de initiële situatie: afhankelijk van de situatie mbt de verwijderingsefficiëntie is na verloop van de tijd gekozen over te schakelen naar bijv. aardgas en/of een hogere katalysator temperatuur. Details staan in hoofdstuk 3.

\*\*De situatie bekend als 'misfiring' wordt opgewekt: de katalysator wordt door misfiring gedurende een bepaalde periode blootgesteld aan een rookgas met een veel hogere concentratie methaan (en de daarmee samenhangende extra geproduceerde CO, aldehyden, etc.)

<sup>a</sup>Tijdens fase 1 en 2 is de gemeten rookgas temperatuur voor de katalysator 400 °C maar de katalysatortemperatuur is ca. 450-500 °C.

Tabel 2.2 *Natte verbrandingsgassamenstelling*

Component	Eenheid	Fase 1	Fase 2	Fase 3	Fase 4	Fase 5	Fase 6
Zuurstof	vol.%	4.52	4.42	8.42	8.07	8.02	8.15
Koolstofdioxide	vol.%	7.40	7.44	5.64	5.80	5.82	5.74
Stikstof	vol.%	72	72	74	74	73	73
Water	vol.%	14.91	14.99	11.59	11.88	11.93	11.83
Koolmonoxide	ppm	343	408	9	8	8	334
Stikstofmonoxide	ppm	131	127	104	108	109	86
Stikstofdioxide	ppm	22	28	16	16	14	34
Methaan	ppm	797	954	667	785	802	629

## 2.1.2 Testen ECN

### Activiteit en stabiliteit testen

De katalysator is gedurende tenminste 100 uur getest in de selectieve reductie van stikstofoxiden met methaan met gesimuleerd W/K-gasmotor verbrandingsgassen. De testen zijn uitgevoerd in een micro-flow opstelling. Gassen worden aangevoerd met Mass Flow Controllers (MFC) en water wordt toegevoegd door middel van een liquid mass flow meter (bronkhorst) en een CEM (controlled evaporator mixer) systeem. Leidingen zijn verhit tot 130°C om condensatie tegen te gaan. Voor de experimenten is een kwarts reactor met een interne diameter van 0.6 tot 1 cm in een oven geplaatst. De katalysator zeeffractie (0.25–0.5 mm) is geplaatst op een kwartsgaas. Gassnelheden (zgn. Gas-hourly-Space-Velocity, GHSV) zijn bepaald bij kamertemperatuur en atmosferische druk en zijn tussen de 3.250 en 20.000 per uur.

De samenstelling van het synthetische rookgas (NO<sub>x</sub>, CH<sub>4</sub>, water, zuurstof, zwavel etc.) is zorgvuldig afgestemd op de hoofdbestanddelen van het rookgas van de gasmotor bij Gasunie Research. Kwantitatieve analyse van de gasfase is mogelijk door gebruik van een gekalibreerde Bomen MB100 Fourier transform infrarod (FTIR) spectrometer uitgerust met een model 9100 gasanalyser.

De volgende testcondities zijn geëvalueerd:

- 1) Met behulp van menggassen is het effect van 0.5, 1, 2 ppm SO<sub>2</sub> op het katalysatorgedrag bestudeerd.
- 2) De metalen uit het rookgas van een gasmotor zijn afzonderlijk toegevoegd aan de katalysator en de invloed op de katalysator is bepaald.
- 3) De invloed van katalysatortemperatuur op de stabiliteit van de katalysator

### Katalysatormateriaal-onderzoek

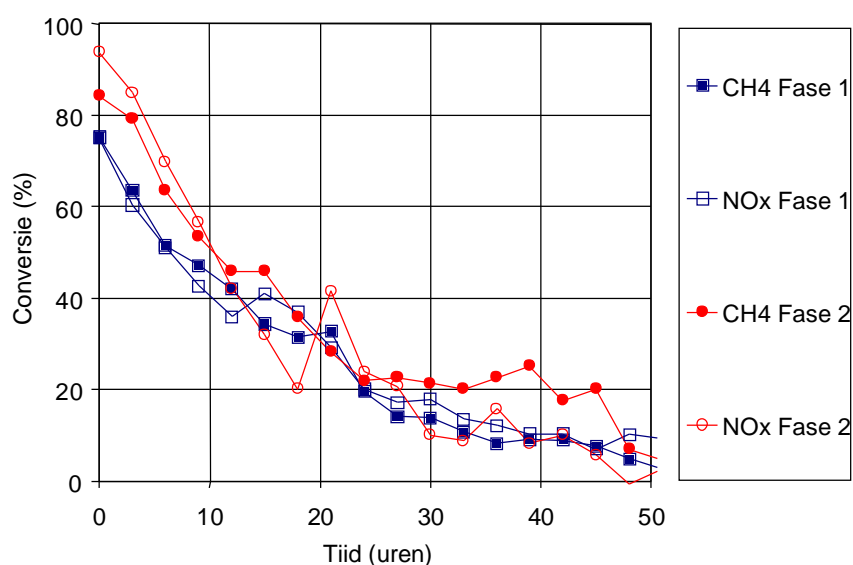
Katalysatoren die bij GuR en ECN zijn gebruikt in de reactie met (synthetisch) rookgas zijn bij ECN gekarakteriseerd met

- 1) elementanalyse (Induced Coupled Plasma, ICP en atomaire emissie spectroscopie, AES): de katalysator wordt in zijn geheel opgelost in sterk zuur en vervolgens worden de componenten kwantitatief bepaald met ICP/AES.
- 2) temperatuur geprogrammeerde reductie en desorptie technieken: waterstofconsumptie wordt gemeten met een TCD detector als een functie van de temperatuur, desorberende componenten die zich tijdens de reactie op het katalysator
- 3) oppervlak hebben gehecht desorberen en worden gemeten met massaspectrometrie infrarood analyse (DRIFT): structuuranalyse van de katalysator

### 3. RESULTATEN

#### 3.1 GuR

Fase 1 en fase 2 zijn gemeten in het rookgas van een Senertec mini-WKK met een elektrisch vermogen van 5 kWe. Tijdens fase 1 en 2 is de gemeten rookgastemperatuur vóór de katalysator ca. 415 °C en na de katalysator ca. 400 °C: door wandeffecten van het verwarmingsspiraal ligt de actuele katalysatortemperatuur echter ergens tussen 450-500 °C. Figuur 1 geeft het verloop van de verwijderingsefficiëncy van NOx en methaan als een functie van de tijd. Hoewel initieel een zeer hoge verwijderingsefficiëncy wordt behaald is deze na zo'n 50 uur vrijwel nihil.



Figuur 3.1 *Fase 1 en fase 2, T<sub>kat</sub> ca. 450-500 °C, 0.5 ppm SO<sub>2</sub> (fase 1) en 0.3 ppm SO<sub>2</sub> (fase 2), GHSV ca. 3600 h<sup>-1</sup>*

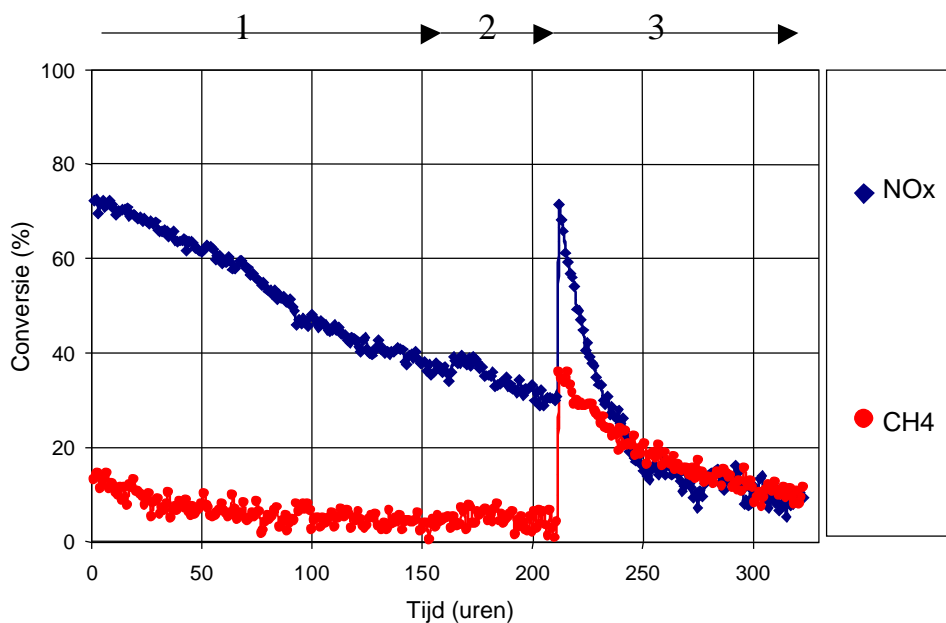
Tijdens fase 1 is ook de omzetting van formaldehyde en methanol in het rookgas bestudeerd. Tabel 3.1 geeft een overzicht van de resultaten. Ondanks dat NOx en methaan omzetting nagenoeg nihil is na 50 bedrijfsuren blijft de omzetting van formaldehyde en methanol volledig.

Tabel 3.1 *Omzetting van formaldehyde en methanol tijdens fase 1*

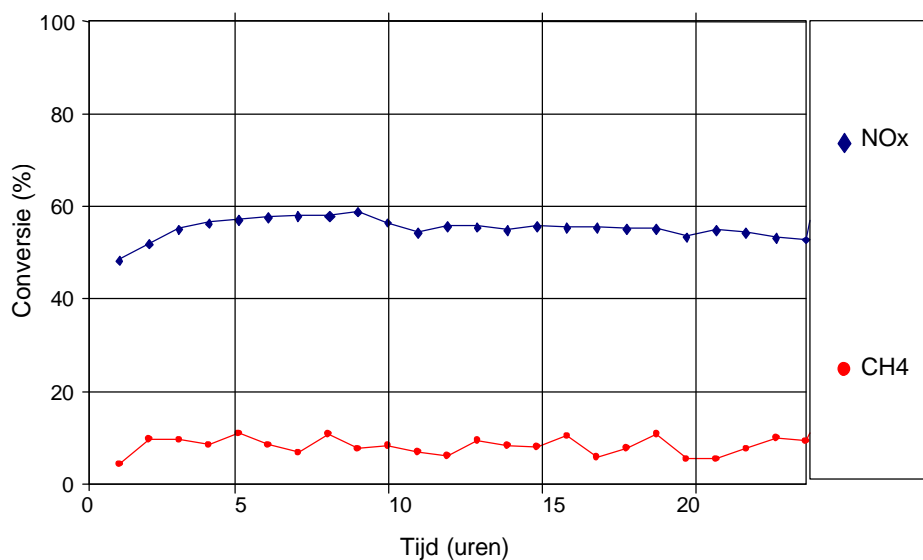
Reactietijd (uur)		Formaldehyde (ppm)	Methanol (ppm)
0	voor katalysator	44.9	31.4
24	voor katalysator	30.3	30.7
48	voor katalysator	32.5	22.0
72	voor katalysator	36	26.3
0	na katalysator	0.5	0.4
24	na katalysator	0.6	0.4
48	na katalysator	0.3	0.3
72	na katalysator	1.4	0.6

Temperaturen van ca. 500 °C in aanwezigheid van ca. 15 % water zijn voor de katalysator, die voor een belangrijk deel uit zeolietmateriaal bestaat, te hoog (zie ook paragrafen 3.2 en 3.3): het zeoliet materiaal verliest structuur waardoor tevens de actieve metalen in het zeoliet hun werking deels verliezen (agglomeratie van metaal waardoor een kleiner metaaloppervlak beschikbaar is voor reactie). Dit fenomeen draagt bij aan katalysatordeactivering zoals we die zien in Figuur 3.1. De deactivering die wordt waargenomen in Figuur 3.1 is dus de mogelijke som van invloeden van zwavel, (aard-alkali)metalen en een te hoge temperatuur/water. Fase 1 en 2 geeft dus geen uitsluitsel over de invloed van zwavel en andere componenten uit het smeermiddel en/of gasmotor. Om de temperatuur van het katalysatorbed beter te regelen is vanaf fase 3 gebruik gemaakt van een andere verwarmingsbron. In plaats van de externe verwarmingsbron in de vorm van een spiraal die rondom de reactor was gewikkeld tijdens fase 1 en 2 wordt nu gebruik gemaakt van een GC oven (Zie hoofdstuk 2 voor details). Tevens is tijdens fase 3 gebruik gemaakt van de gasbrander-testfaciliteit i.p.v. de gasmotor: hierdoor wordt de mogelijke bijdrage van smeermiddel componenten aan katalysator deactivering uitgesloten.

Fase 3 (zie Figuur 3.2) is verder opgedeeld in drie sub-fasen: de eerste 160 uur (Fase 3.1) vindt plaats bij een katalysator temperatuur van ca. 395-415 °C met ongeodoriseerd aardgas dat geen zwavel bevat. De katalysator deactiveert maar in vergelijking met fase 1 en fase 2 veel langzamer. Na 160 uur is overgeschakeld op geodoriseerd aardgas (Fase 3.2). De katalysator deactiveert op vrijwel identiek wijze als tijdens Fase 3.1. Vervolgens is na 210 uur de temperatuur van de katalysator verhoogd naar 470 °C. Zoals verwacht stijgen de NO<sub>x</sub>-en methaan conversies eerst maar vervolgens is de snelheid van deactivering veel hoger dan tijdens de eerste twee sub-fasen. Samengevat betekent het dat de lage concentratie zwavel (0.3 ppm SO<sub>2</sub>) slechts weinig invloed heeft op de deactivering. De deactivering wordt in belangrijke mate veroorzaakt door de temperatuur van de katalysator in aanwezigheid van ca. 12 vol % water.



Figuur 3.2 *Fase 3.1: Tkat. 395-415 °C, ongeodoriseerd gas, Fase 3.2: Tkat. ca. 395-415 °C, aardgas, Fase 3.3: Tkat. ca. 470 °C, aardgas, GHSV ca. 3600 h<sup>-1</sup>*



Figuur 3.3 *Fase 4 Tkat. 380-395 °C, ongeodoriseerd gas, GHSV ca. 3600 h<sup>-1</sup>*

Tijdens fase 4 is de temperatuur van de katalysator verder verlaagd naar 400 °C (Figuur 3.3). Deze test is wederom uitgevoerd met ongeodoriseerd aardgas en de gasbrander-testfaciliteit: er zijn geen componenten van smeerolie aanwezig in het rookgas. Gedurende de meettijd van 24 uur wordt bij 380-395 °C geen significante deactivering waargenomen. Dit experiment bevestigt de conclusie uit de voorafgaande fasen dat de katalysator temperatuur een doorslaggevende rol speelt in de deactivering van de katalysator.



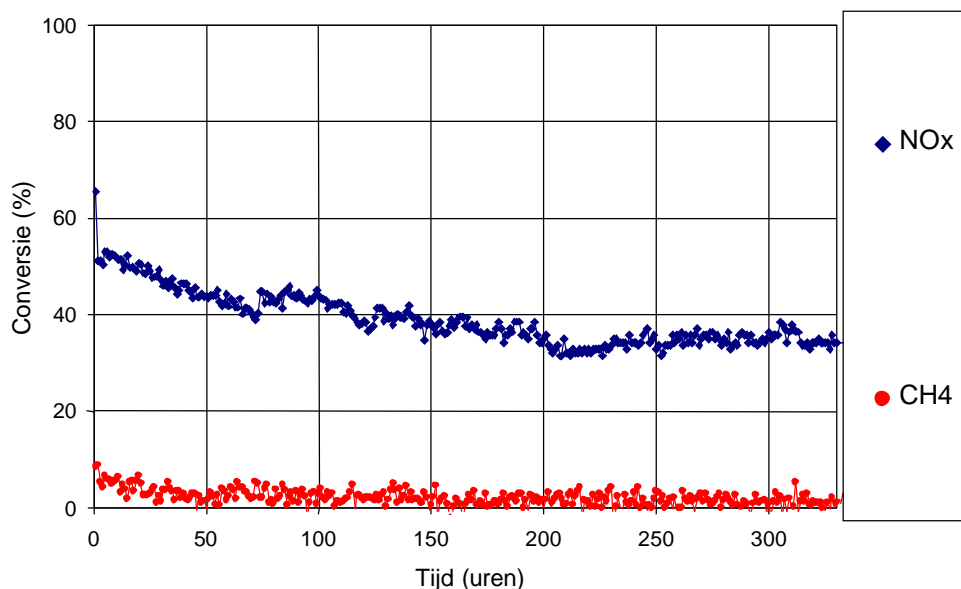
De invloed van verschillende methaanconcentraties (geodoriseerd aardgas) is onderzocht om zodoende ‘misfiring’ te simuleren. Misfiring treedt op indien in een of meer van de cilinders een defect optreedt. Hierdoor komt brandstof (aardgas) direct in de uitlaat. Tijdens dit experiment is handmatig de concentratie methaan in stappen verhoogd van 0 naar ca. 3500 ppm. Doordat een deel van de aardgastoevoer rechtstreeks wordt gedoseerd aan de verbrandingsgassen neemt de belasting van de staaftbranders af. Dit heeft tot gevolg dat de NO<sub>x</sub>-emissie afneemt. Tabel 3.2 geeft een overzicht van de meetresultaten.

Tabel 3.2 *Invloed methaanconcentratie (misfiring)*

ppm CH <sub>4</sub>	Voor katalysator				Na katalysator			Conversie	
	T kat	CH <sub>4</sub>	NO <sub>x</sub>	O <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	NO <sub>x</sub>	O <sub>2</sub>	NO <sub>x</sub>	CH <sub>4</sub>
	°C	ppm	ppm	vol.%	ppm	ppm	vol.%	%	%
0	400.8	3	139	9.46	5	138	9.33	0.6	-
500	401.0	481	135	9.53	455	102	9.39	24.2	5.3
850	401.1	856	132	9.63	822	93	9.48	29.6	4.0
1000	401.1	1002	132	9.64	970	93	9.48	29.1	3.1
1500	401.1	1576	127	9.74	1536	88	9.57	30.9	2.6
2500	401.3	2498	117	9.95	2420	80	9.76	31.9	3.1
3500	401.4	3605	108	10.15	3494	72	9.95	33.5	3.1

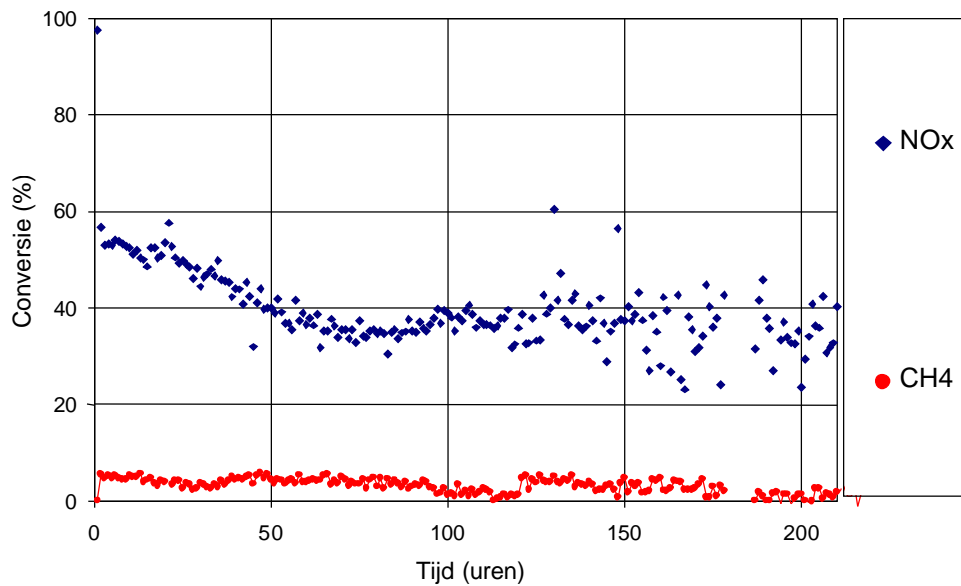
De NO<sub>x</sub>-conversie neemt langzaam toe bij toename van de CH<sub>4</sub>-concentratie. Dit is mogelijk een indirect gevolg van de daling van de concentratie water door een toename in het zuurstofgehalte. De CH<sub>4</sub>-omzetting is constant bij concentraties boven 1000 ppm.

Fase 5 is vervolgens in de testfaciliteit met geodoriseerd aardgas bij 380-395 °C uitgevoerd ter bestudering van de invloed van zwavel (0.3 ppm SO<sub>2</sub>) bij deze temperatuur. Hoewel een traag proces van deactivering wordt waargenomen gedurende de eerste 150 bedrijfsuren is vervolgens een constante omzetting waarneembaar.



Figuur 3.4 *Fase 5, T<sub>kat</sub>. 380-395 °C, geodoriseerd aardgas, GHSV ca. 3600 h<sup>-1</sup>*

Fase 6 is vervolgens met de gasmotor bij deze temperatuur uitgevoerd ter bestudering van de extra invloed van componenten uit smeerolie bij deze temperatuur (Figuur 3.5). De iets hogere concentratie zwavel in het rookgas (0.5 ppm i.p.v. 0.3 ppm SO<sub>2</sub>) resulteert in een hogere initiële conversie dan tijdens fase 5. Kortstondige verhoging van conversie door zwavel was reeds eerder opgemerkt tijdens Fase 3. Het verloop van de conversie als een functie van de tijd is vervolgens nagenoeg identiek aan het verloop onder fase 5. Na ca. 125 bedrijfsuren fluctueert de conversie. Dit wordt veroorzaakt door een technisch mankement, een instabiele flow-regeling door monsterpomp en/of mass flow controller. NO<sub>x</sub> wordt gedeeltelijk omgezet met behulp van hogere koolwaterstoffen (C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>) die ook in het rookgas aanwezig zijn (Tabel 3.3).



Figuur 3.5 Fase 6 Tkat. Tkat. 380-395 °C, aardgas, GHSV ca. 3600 h<sup>-1</sup>

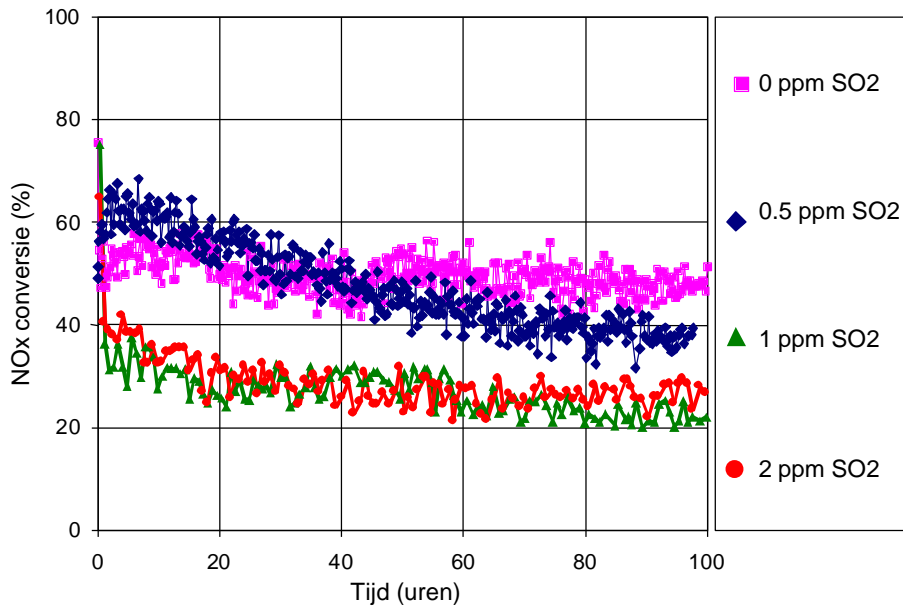
Tabel 3.3 GC-analyse koolwaterstoffen voor en na de katalysator

	Voor ECN katalysator			Na ECN katalysator	
	initieel	na 6 dagen	na 10 dagen	initieel	na 10 dagen
	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
Methaan	762.1	678.9	711.5	703.8	700.9
Ethaan	26.5	21.8	20.5	0.6	3.1
Etheen	38.9	35.4	32.3	0.1	0.2
Propaan	3.2	3.0	2.3	0.1	0.1
Propeen	3.6	3.3	2.9	-	-
iso-Butaan	0.5	0.4	0.3	-	-
n-Butaan	0.5	0.4	0.4	-	-
iso-Pentaaan	0.1	0.1	0.1	-	-
n-Pentaaan	0.1	0.1	0.1	-	-

## 3.2 ECN : metingen in synthetisch rookgas

### 3.2.1 De invloed van SO<sub>2</sub>

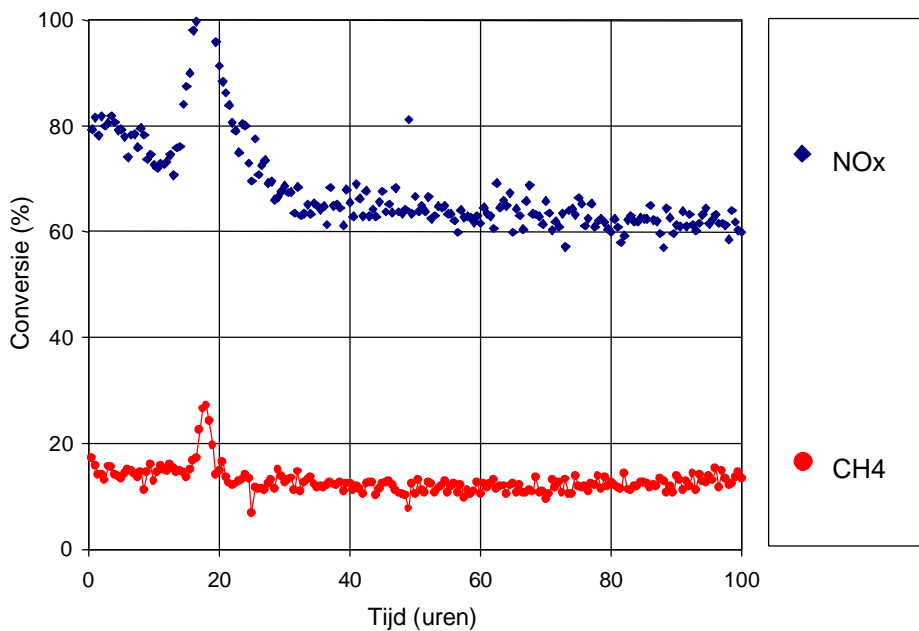
De invloed van SO<sub>2</sub> op het verloop van de NO<sub>x</sub> conversie is bestudeerd in een verder 'schoon' synthetisch rookgas in het laboratorium van ECN (zie Figuur 3.6). Zonder zwavel wordt er een stabiele conversie waargenomen bij de katalysator temperatuur van 395 °C. De invloed van 0.5 ppm SO<sub>2</sub> laat zich vrij goed vergelijken met de situatie zoals die is aangetroffen tijdens fasen 5 en 6. Initieel is er een wat hogere conversie die vervolgens langzaam afneemt. De invloed van een hogere concentratie zwavel geeft een duidelijke hogere initiële conversie en vervolgens een snelle deactivering die daarna echter ook snel stabiliseert.



Figuur 3.6  $T$  katalysator  $395\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $2500\text{ppm CH}_4$ ,  $500\text{ ppm NO}$ ,  $10\% \text{H}_2\text{O}$ ,  $5\% \text{O}_2$  GHSV ca.  $3,600\text{ hr}^{-1}$

### 3.2.2 De invloed van katalysatortemperatuur

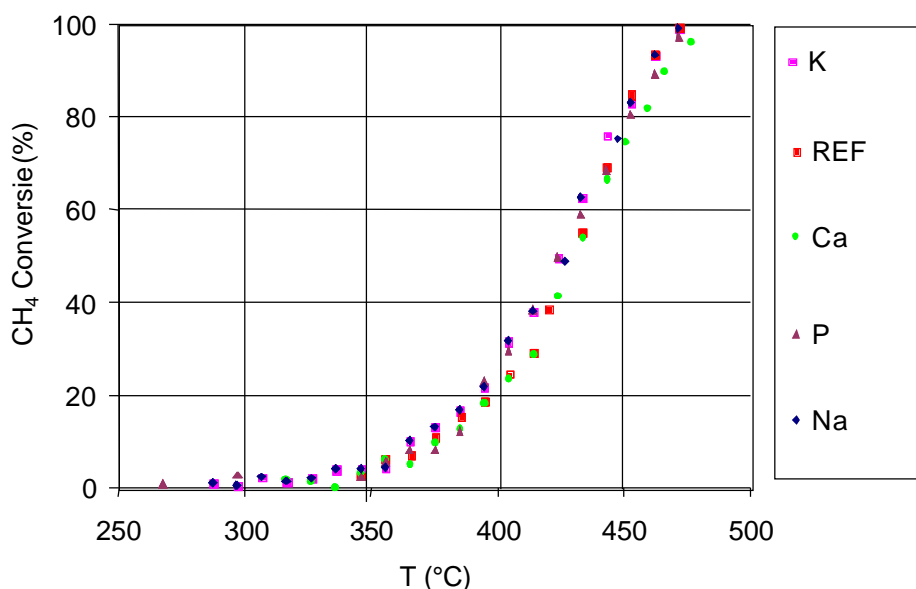
Figuur 3.7 geeft het verloop van de conversie bij iets hogere temperatuur weer. Zoals reeds uit de fasen 1 t/m 6 was geconcludeerd blijkt dat de katalysator deactiveert bij een hogere katalysatortemperatuur. De plotseling conversieverhoging na 15 uur is een gevolg van een kortstondige storing.



Figuur 3.7  $T$  katalysator  $435\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $2500\text{ppm CH}_4$ ,  $500\text{ ppm NO}$ ,  $10\% \text{H}_2\text{O}$ ,  $5\% \text{O}_2$  GHSV ca.  $3600\text{ hr}^{-1}$

### 3.2.3 De invloed van calcium, natrium, kalium en fosfor

Calcium, natrium, kalium en fosfor zijn componenten die vrij kunnen komen uit het smeermiddel [van Kooten, 2001]. De verse katalysator is afzonderlijk geïmpregneerd met calcium, natrium, kalium (300 ppm) en fosfor (30 ppm) om de werking hiervan te kunnen herleiden (concentraties zijn afgestemd op de concentraties gevonden tijdens fase 1 en fase 2 bij GuR, zie Tabel 3.3). In Figuur 3.8 is het resultaat voor de geïmpregneerde katalysatoren vergeleken met de verse standaard katalysator ('REF'). Geen van de componenten blijkt een significante invloed op de katalysator te hebben.



Figuur 3.8 2500ppm CH<sub>4</sub>, 500 ppm NO, 10 % H<sub>2</sub>O, 5 % O<sub>2</sub> GHSV ca. 3600 hr<sup>-1</sup>

## 3.3 Katalysatormateriaalonderzoek

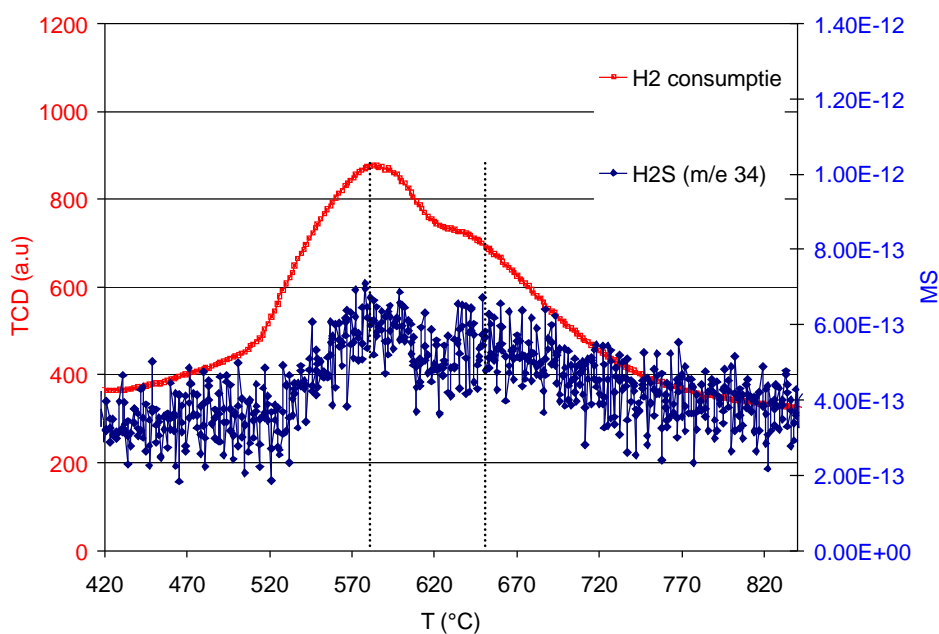
### 3.3.1 Elementanalyse

ICP/AES analyse is gebruikt om te achterhalen welke componenten zijn afgezet op het katalysatoroppervlak tijdens de experimenten. Tabel 3.3 geeft een overzicht van deze analyse.

Tabel 3.4 ICP/AES analyse van katalysator, vers en gebruikt tijdens fase 1-3 bij GuR

(ppm)	P	S	Fe	Ca	K	Na
Fase 1	24	450	nd	76	95	55
Fase 2	10	52	741	90	113	54
Fase 3	14	200	720	640	110	76
verse katalysator	11	0	970	55	60	5

### 3.3.2 Temperatuur geprogrammeerde reductie en desorptie technieken



Figuur 3.9 waterstofconsumptie ( $SO_x + H_2 \Rightarrow H_2S$ ) en de vorming van  $H_2S$  (m/e 34) als een functie van de temperatuur; de katalysator is blootgesteld aan 2 ppm  $SO_2$  tijdens de duurtest bij ECN

De aanwezigheid van  $SO_x$  op het katalysatoroppervlak wordt aangetoond door de vorming van  $H_2S$  en de consumptie van waterstof tijdens temperatuurgeprogrammeerde reductie. Alle katalysatoren gebruikt in de experimenten met zwavel geven het karakteristieke profiel afgebeeld in Figuur 3.9. De intensiteit van de  $H_2$  consumptie is overeenkomstig met de concentratie zwavel gevonden op de katalysatoren met ICP analyse. Er worden tenminste 2 soorten zwavel op het katalysator oppervlak gevormd: deze zijn gemarkeerd in Figuur 3.9 bij een temperatuur van respectievelijk 580 °C en 650

°C. Hieruit blijkt dat er temperaturen nodig zijn van boven de 500 graden Celsius om alle zwavel te desorberen.

### 3.3.3 Infraroodanalyse (DRIFT)

Infraroodanalyse heeft uitgewezen dat tengevolge van de meetcondities tijdens fasen 1 en 2 de zeolietdrager minder kristallijn is geworden. Dit is niet het geval tijdens fasen 4, 5 en 6. Wel is er aanwijzing dat de vorm waarmee het actieve metaal in het zeolietrooster zit enige verandering heeft ondergaan.

#### 4. CONCLUSIE

De ECN-katalysator verwijdert NO<sub>x</sub> en methaan gedeeltelijk uit het rookgas van een gasmotor. Daarnaast worden hogere koolwaterstoffen, CO, en aldehyden volledig verwijderd gedurende de duur van de testen (100 tot 400 uur). Katalysatordeactivering wordt echter waargenomen. De belangrijkste oorzaak voor katalysatordeactivering is de temperatuur waaraan de katalysator wordt blootgesteld in het hete rookgas. Aanwezigheid van 11-15 vol% water in combinatie met langdurige verhitting bij temperaturen van 450-500°C veroorzaakt deactivering. De exacte katalysator temperatuur waarbij deze deactivering optreedt is o.a. afhankelijk van de concentratie water. Onder de bestudeerde reactiecondities ligt deze temperatuur beneden de 400 °C. Bij deze temperatuur resulteren zwavelcomponenten uit het aardgas en uit het smeermiddel in een beperkte ‘initiële’ daling van de NO<sub>x</sub>-omzetting. Na deze periode wordt een stabiele omzetting van componenten uit het rookgas waargenomen. De verwijderingsefficiëncy is bij deze temperatuur voor methaan laag: NO<sub>x</sub> wordt gedeeltelijk omgezet met behulp van hogere koolwaterstoffen (C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>) die ook in het rookgas aanwezig zijn. Het zwavel blijkt op minimaal twee verschillende manieren op het katalysator oppervlak aanwezig te zijn. Het verwijderen van de zwavel vereist reductie bij temperaturen hoger dan 500 °C. Er zijn geen indicaties gevonden voor een significante bijdrage van calcium, natrium, kalium, fosfor uit smeermiddel aan deactivering. Beperkte ‘misfiring’ lijkt geen probleem te zijn voor de katalysator: een overmaat methaan verhoogt de SCR activiteit, d.w.z. de verwijderingsefficiëncy voor NO<sub>x</sub>.



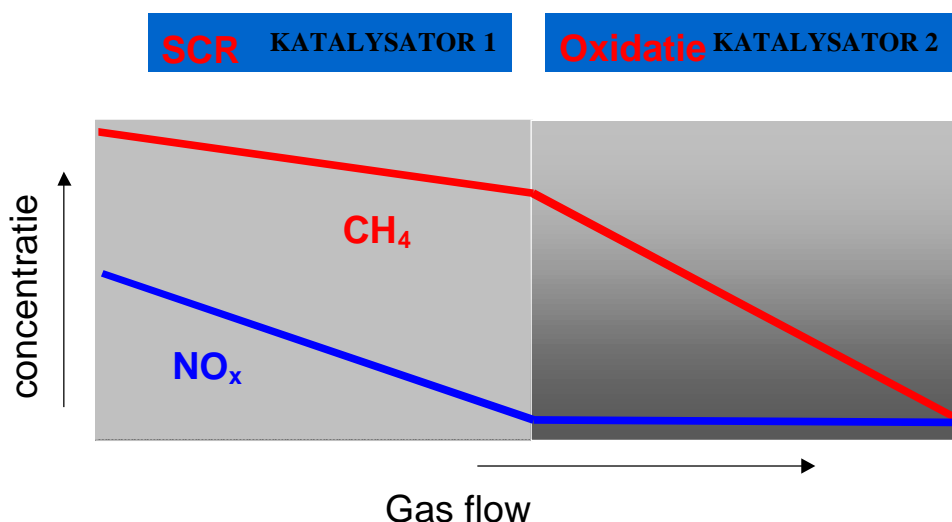
## 5. AANBEVELINGEN

De samenstelling van de katalysator zoals die is getest geeft bij 400 °C een beperkte verwijderingsefficiëntie van NO<sub>x</sub> en vooral methaan. Verbeteren van de hydrothermische stabiliteit van de katalysator is noodzakelijk voor toepasbaarheid bij hogere temperaturen in aanwezigheid van water. Hiervoor zijn diverse strategieën bedenkbare.

De verwijderingsefficiëntie van NO<sub>x</sub> en methaan bij temperaturen <400 °C kan worden verhoogd door een bestanddeel met oxidatiefunctie aan de katalysator toe te voegen. ECN heeft dit in het verleden onderzocht.

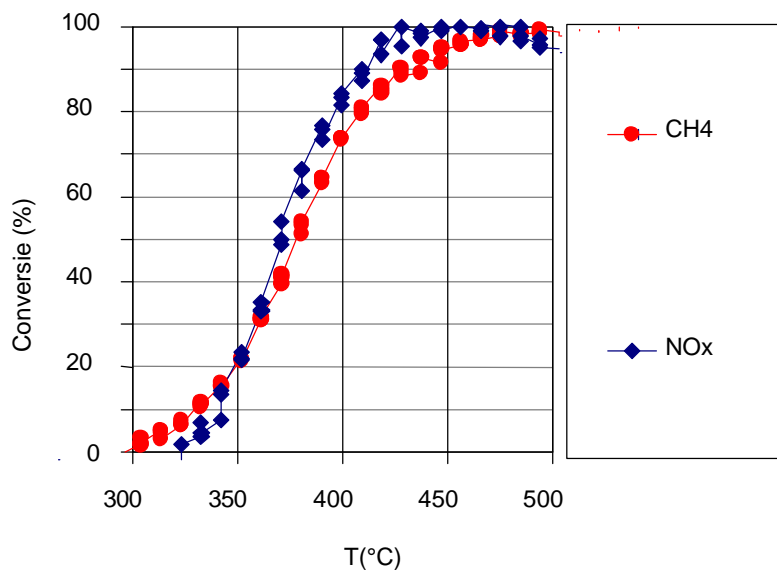
Verwijdering van zwavel is raadzaam voor een verhoging van de verwijderingsefficiëntie en om beperkte initiële deactivering te voorkomen. Odorant in aardgas kan worden verwijderd m.b.v. een absorberend middel. Een voorbeeld hiervan is het door ECN ontwikkelde SulphCatch. Door toepassing van zwavelarme smeeroil kan ook de bijdrage van zwavel uit smeeroil verminderd worden. Initiële deactivering door zwavel kan mogelijk ook worden tegengegaan door de katalysator dusdanig aan te passen zodat ze beter bestand is tegen zwavel.

Verhoging van de methaanverbrandings activiteit kan worden bereikt door serieschakeling van de SCR katalysator met een oxidatiekatalysator, maar is een dure optie. In Figuur 5.2 wordt het principe aangegeven. Het rookgas wordt eerst door een katalysatorbed bestaande uit SCR katalysator geleid. Vervolgens wordt het resterende methaan uit het rookgas geoxideerd tot CO<sub>2</sub> en water over een tweede katalysatorbed met een oxidatie-katalysator.



Figuur 5.1 Concept van serieschakeling SCR en oxidatiekatalysator

In Figuur 5.3 wordt een resultaat van deze serieschakeling van katalysatoren weergegeven. Zeer hoge omzettingen van NO<sub>x</sub> en methaan zijn met deze configuratie mogelijk.



Figuur 5.2 2500ppm CH<sub>4</sub>, 500 ppm NO, 5 % H<sub>2</sub>O, 5 % O<sub>2</sub> GHSV ca. 15000 hr<sup>-1</sup>

## 6. DANKWOORD

Ir. G.H.J. van Dijk (GuR) wordt bedankt voor advies m.b.t. het project en het rapport.  
Dr. J. Pels (ECN) wordt bedankt voor de analyse van uitlaatgassamenstellingen voor verschillende typen gasmotoren.

## 7. REFERENTIES

Dijk G.H.J. van, *Inventarisatie CH<sub>4</sub>- en NO<sub>x</sub>-emissiereductie voor aardgasmotoren*, Gasunie Research Energy Innovation & Consultancy, 2004.

Kroon P., F.A.M. Rijkers, M. beeldman, *Mogelijke effecten van NO<sub>x</sub>-beleid op het warmtekrachtpotentieel*, ECN-C--00-111, December 2000.

Pieterse, J.A.Z., R.W. van den Brink, S. Booneveld, F.A. de Bruijn, *Durability of ZSM5-supported Co-Pd-catalysts in the reduction of NO<sub>x</sub> with methane*, Applied Catalysis B: Environmental 39, 167-179, 2002.

Pieterse, J.A.Z., R.W. van den Brink, S. Booneveld, F.A. de Bruijn, *Influence of zeolite structure on the activity and durability of Co-Pd-zeolite catalysts in the reduction of NO<sub>x</sub> with methane*, Applied Catalysis B: Environmental 46, 239-250, 2003.

Kooten W.E.J. van, H.C. Krijnsen, C.M. van den Bleek, H.P.A. Calis, *Deactivation of zeolite catalysts used for NO<sub>x</sub> removal*, Applied Catalysis B:Environmental 25 (2000) 125.

Traa Y., B. Burger, J. Weitkamp, *Microporous and Mesoporous Materials* 30 (1999) 3.

Laat J.C. de, H. Hondeman, *Kwaliteit van gasmotoren in Nederland*, Gastec N.V., ROB-project 3730060020, November 2001.