



mmeaMeasurement, Monitoring and Environmental Assessment

SO₃ KATALYYTTIKOKEET

Kirjoittajat: Antti Wemberg

Luottamuksellisuus: Luottamuksellinen

Raportin nimi SO ₃ katalyyttikokeet	
Asiakkaan nimi, yhteyshenkilö ja yhteystiedot	Asiakkaan viite
Projektin nimi Measurement, monitoring and Environmental Assessment	Projektin nro/ lyhenne MMEA
Raportin laatija(t) Wemberg Antti	Sivujen/liitesivujen lukumäärä
Avainsanat Rikkitrioksidi, katalyytti, kalibrointi	Raportin numero VTT-R-XXXXX-12
Tiivistelmä <p>Tutkimuksessa kokeillaan vanadiumin ja platinaan perustuvien katalyyttien käyttöä rikkitrioksidin valmistuksessa. Tätä tietoa sovelletaan kaasuanalysaattorin kalibrointia kehitettäessä. Mittalaitteen tarpeita silmälläpitäen katalyytin ominaisuuksissa painotetaan konversioastetta, toistettavuutta, käyttöikää ja nopeaa käyttöönottoa.</p> <p>Kokeissa käytetään mm. voimalaitosten ja moottorien NO_x -päästöjä vähentämiseen valmistettuja katalyyttipellettejä. Katalyytin alun perin haitallista ilmiötä hapettaa rikkidioksidia rikkitrioksidiksi hyödynnetään tutkimuksessa. Ensimmäinen tavoite on saada aikaan SO₂/SO₃ -konversio ja todeta mahdollisesti syntynyt SO₃ FTIR –analysaattorilla. Seuraavana tavoitteena on tutkia katalyytin ominaisuuksia.</p> <p>Testattavana on vanadiumpentoksidia jauheena ja pellettinä, sekä platina-alumiinioksidipellettä. Testauslaitteiston suunnittelu, asennus ja virittely ovat haasteellista rikkitrioksidin herkästi kondensoituessa. SO₃-kaasun onnistuneen tuottamisen jälkeen se on voitava vielä analysoida. Analysoinnissa haastavinta on tarkkojen menetelmien ja referenssimateriaalin vähäisyys.</p>	
Luottamuksellisuus	Luottamuksellinen
Espoo 14.6.2012 Laatija	Tarkastaja
	Hyväksyjä

Sisällysluettelo

1. Johdanto	4
2. Koelaitteisto	4
3. Kokeet vanadiumpentoksidijauheella	7
3.1 Koejärjestely	7
3.2 Kokeen tulokset	8
4. Kokeet platinapelleillä	11
4.1 Koejärjestelyt	11
4.2 Pt/Al ₂ O ₃ –kokeen tulokset	12
5. Kokeet vanadiumpelletillä	20
6. Yhteenveto	21
Lähdeluettelo.....	24

1. Johdanto

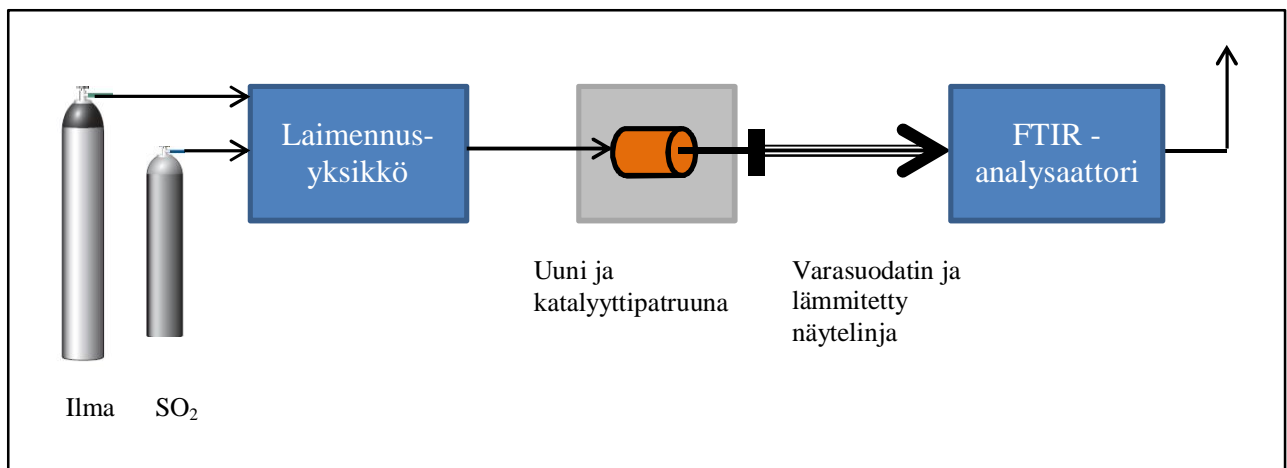
Tavoitteena oli löytää keino, jonka avulla voidaan kalibroida rikkiatrioksidia mittaava (SO_3) analysointilaitteisto. Esiselvityksen perusteella valittiin katalyyttien testaus rikkidioksidikaasun (SO_2) hapettamiseksi. Sopivia katalyyttimateriaaleja on testattu SCR-tekniikan kehittämisen yhteydessä ja eräissä vastaavissa päästömittalaitteiden kehitysprojekteissa. Esiselvitys on julkaistu VTT:n tutkimusraporttina /1/.

Katalyyttikokeet tehtiin platina ja vanadiumpentoksidipelleteillä. Aluksi testattiin myös vanadiumpentoksidijauheen soveltuvuutta SO_2/SO_3 -konversioon.

Tutkittavia ominaisuuksia olivat konversioaste, tasaantumisaika, kestoikä.

2. Koelaitteisto

Katalyytti asetettiin metallipatruunaan ja patruuna uuniin. Patruunan läpi johdettiin SO₂:n ja ilman kaasuseos. Kaasuseoksen virtausta ja seossuhdetta säädeltiin laimennusyksiköllä. Uunin läpi virtaava kaasuseos reagoi katalyytin kanssa ja muodostunutta tuotekaasua mitattiin FTIR -analyysointilaitteella. Uuni sijoitettiin vetokaappiin ja FTIR -analyysointilaitteen poistokaasut johdettiin vetokaappiin. Kuvassa 1 on virtauskaavio ja kuvassa 2 mittalaitteet.



Kuva 1. Virtauskaavio.



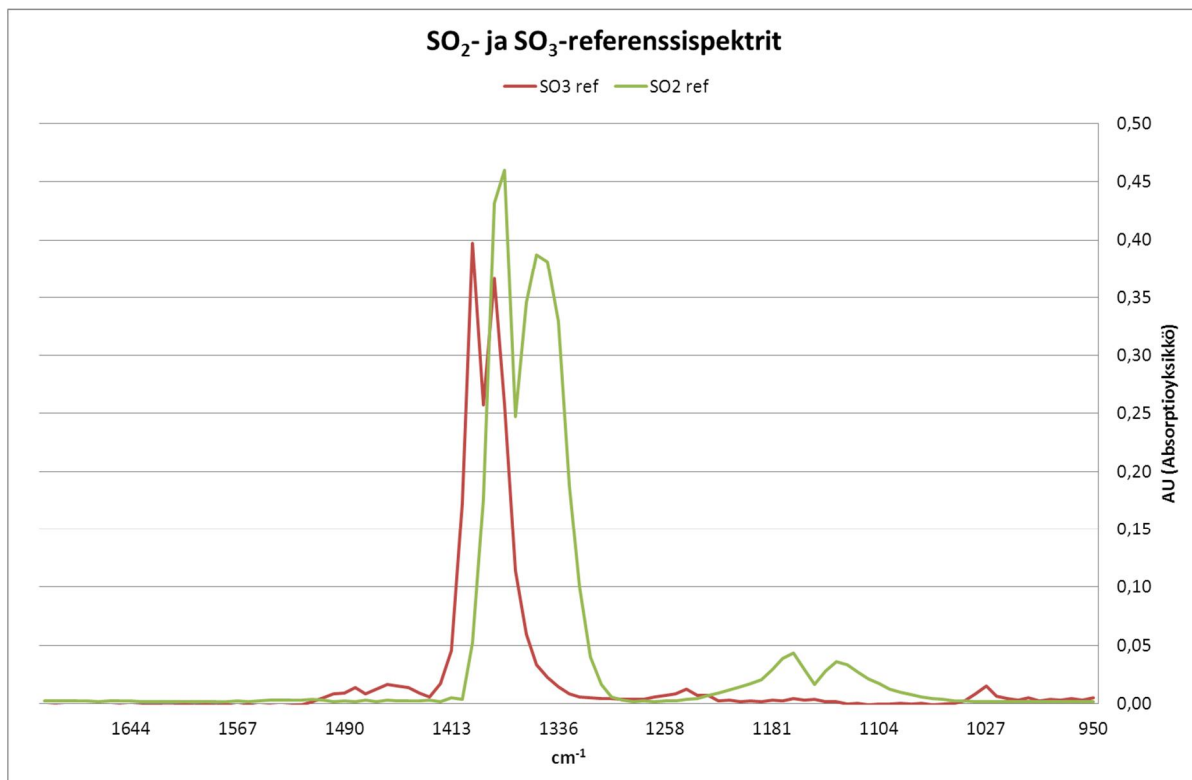
Kuva 2. Koelaitteisto.

Laimennusilmana käytettiin synteettistä pulloilmaa sekä VTT:n paineilma-verkon ilmaa. Synteettisessä ilmassa on vähemmän analyysiä häiritseviä komponentteja, kuten hiilidioksidia. Eri koepisteiden pienien erojen havaitseminen helpottuu synteettisen ilman kanssa. Paineilma-verkon käytön etuna on ilman riittävyys pitkien koejaksojen aikana.

FTIR:n analyysi perustuu kaasukirjastoon, johon on talletettu kultakin kaasulta tunnetulla pitoisuudella mitattu IR-spektri. Kaasukirjastoa käytetään referenssinä näytekaasua mitattaessa. SO₂ –referenssi spektrit ovat VTT:n tekemiä ja tässä kokeessa käytettiin mitta-alueelle 10 – 1000 ppm SO₂ tehtyjä referenssejä. SO₂ –pitoisuus on tuotettu jäljitetysti AGA:n toimittamalla kaasusylinterillä, jonka tarkkuus on ±2%. SO₃ –referenssispektri on Gasmel Oy:n toimittama referenssi pitoisuudelle 248 ppm.

Kokeissa tarkasteltiin myös SO₃ –referenssispektrin hyvyttä. SO₃:n referenssispektri näkyy aaltolukualueella 1350 – 1400 cm⁻¹, mikä on hyvin lähellä SO₂ spektriä (kuva 3). Kuten tämäkin raportti myöhemmin osoittaa, tunnetun ja puhtaan SO₃ –pitoisuuden tuottaminen on haasteellista. Ensimmäisenä tavoitteena onkin tuottaa tasaisesti ja toistettavasti SO₃ –kaasua. Seuraavana tavoitteena on pystyä määrittämään mahdollisimman tarkasti tuotettu pitoisuus. Koska käytössä olleen referenssispektrin valmistusmenetelmää ja jäljitettävyyttä ei ole dokumentoitu, voidaan vain olettaa sen olevan luotettava. Tästä syystä tutkimuksen tavoitteena on todentaa tuotettu SO₃ -pitoisuus myös muilla menetelmillä.

Laimennusyksiköiden massavirtasäätimet kalibroidaan jäljitetysti testauslaboratorioissa VTT:n laatu järjestelmän mukaisesti. Kaasuvirtausta läpi testipenkin tarkkailtiin aika-ajoin rotametrimillä vuotojen tai tukosten varalta. Koejärjestelyistä tehtiin VTT:n laatu järjestelmän mukainen riskiarviointi.



Kuva 4. SO₂ – ja SO₃-referenssispektrit.

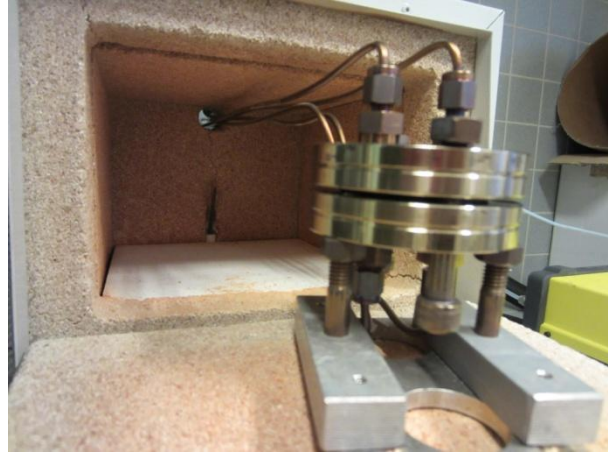
3. Kokeet vanadiumpentoksidijauheella

3.1 Koejärjestely

Vanadiumpentoksidin (V_2O_5) kyky hapettaa rikkidioksidikaasua (SO_2) testattiin levittämällä V_2O_5 -jauhetta kahden tasosuodattimen väliin. Tasosuodattimien tukena olivat metalliverkot ja suodatinkotelo. Kotelo lämmitettiin uunissa valittuun lämpötilaan ja SO_2 -kaasu johdettiin suodattimien läpi. SO_2 -kaasun laimentamiseen valitulle pitoisuudelle käytettiin paineilmaa, jotta kaasuseoksessa olisi happea läsnä reaktion aikaansaamiseksi.



Kuva 4. V_2O_5 -jauhe suodattimella.



Kuva 5. Suodatinkotelo ja uuni.

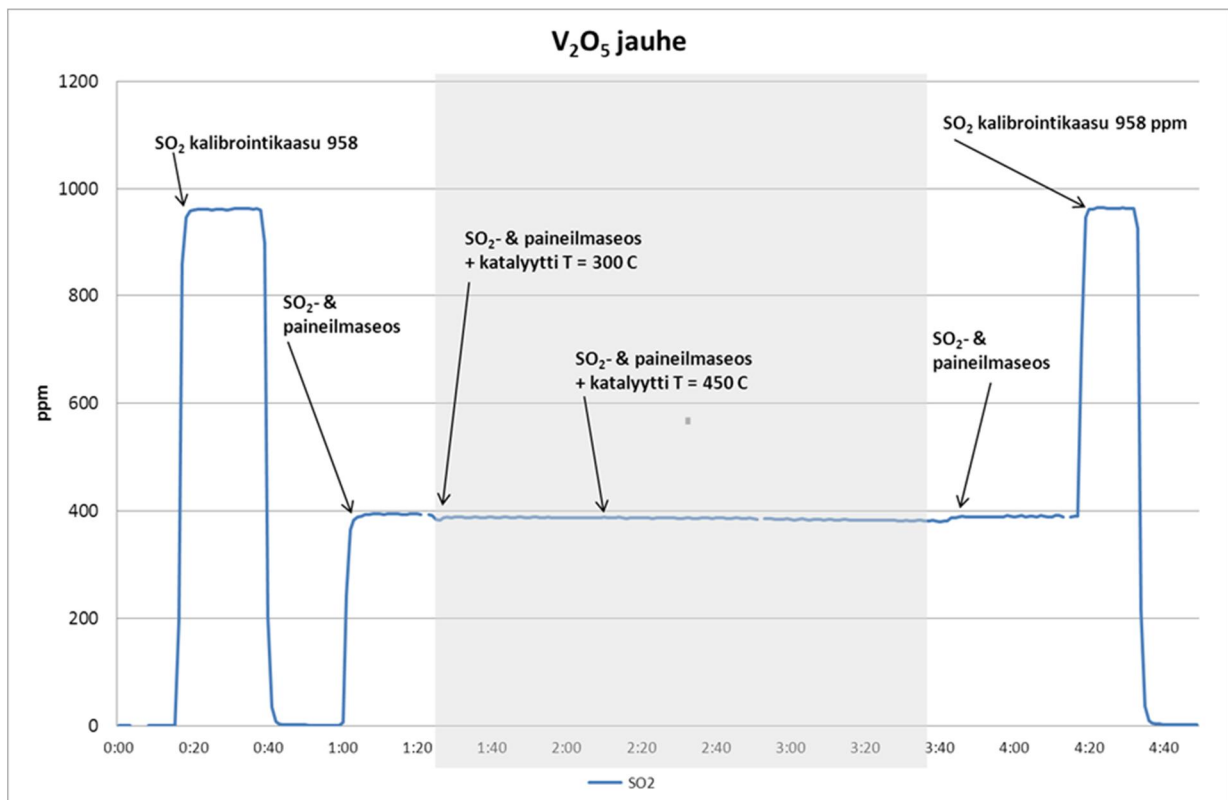
Kaasuseoksen virtausnopeudeksi asetettiin 0,5 l/min. Nopeus valittiin mahdollisimman pieneksi, jotta reaktioaika katalyyttijauheessa olisi riittävästi. Virtausnopeuden tuli kuitenkin olla vähintään niin suuri, että näytekaasun analysointi FTIR-analysaattorilla onnistuu. Suodattimina käytettiin 47 mm kvartsikuidusta valmistettuja tasosuodattimia. Suodattimia tukevat metalliverkot ja grafiitti tiivisteet rajasivat jauheen määrän halkaisijaltaan 35 mm alalle ja 1 mm kerrospaksuudelle. Näin ollen V_2O_5 -jauheen kokonaismääräksi tuli 0,5 g.

V_2O_5 -jauheen käsittely on hankalaa sen myrkyllisyyden vuoksi. Jauheen käsittelyssä on varottava ihokontaktia ja pölyävän jauheen hengittämistä. Kokeen aikana jauhetta voi päästä näytevirtaan, jos tasosuodattimeen tulee repeämiä. Analysaattori varmistettiin asentamalla ennen lämmitettyä linjaa varasuodatin. Varasuodattimen haittana on sen mahdollinen vaikutus tuotekaasuun. SO_3 -kaasu absorboituu helposti kylmän suodattimen metallipinnoille. Absorboitumista minimoitiin asentamalla suodatin heti uunin jälkeen, jolloin näytekaasu on vielä lähellä uunin lämpötilaa. Lisäksi suodatin vuorattiin eristevillalla.

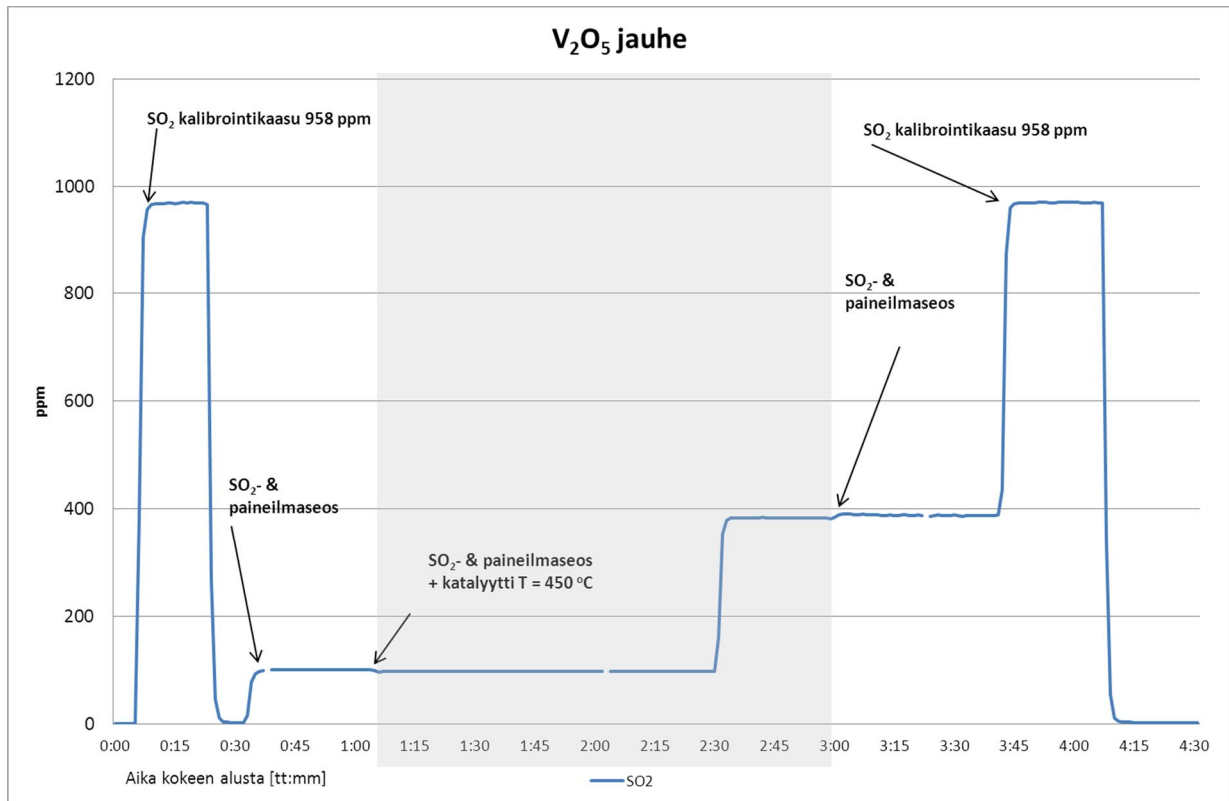
3.2 Kokeen tulokset

Vanadiumpentoksidijauhetta testattiin 300, 450 ja 550 °C lämpötiloissa. Kuvissa 6 ja 7 nähdään katalyytin vaikutus SO₂-pitoisuuteen. Kokeet tehtiin noin 400 ppm (kuva 6) ja 100 ppm (kuva 7) pitoisuuksilla. Kokeen alussa ja lopussa suoraan analysaattorille syötettiin kalibrintikaasua raakana (958 ppm) ja laimennettuna, jotta nähtäisiin analysaattorin ryömintä kokeen aikana. Ryömintää aiheuttavat mm. ympäristöolosuhteiden muutokset laboratoriossa ja laitteiston likaantuminen näytekaasussa mahdollisesti olevista epäpuhtauksista, jotka voivat lauhtua näytekammion pinnoille.

Pitoisuus ei muutu katalyytin vaikutuksesta, joten voidaan todeta, ettei toivottua SO₂/SO₃-konversiota esiinny tällä menetelmällä. Muutaman ppm:n muutos on havaittavissa, mutta tämä johtuu katalyyttikotelon vaikutuksesta näytevirtaan. Vaikutus todennettiin toistamalla testi myöhemmin tyhjällä katalyyttikotelolla, jossa oli ainoastaan puhtaat tasosuodattimet.

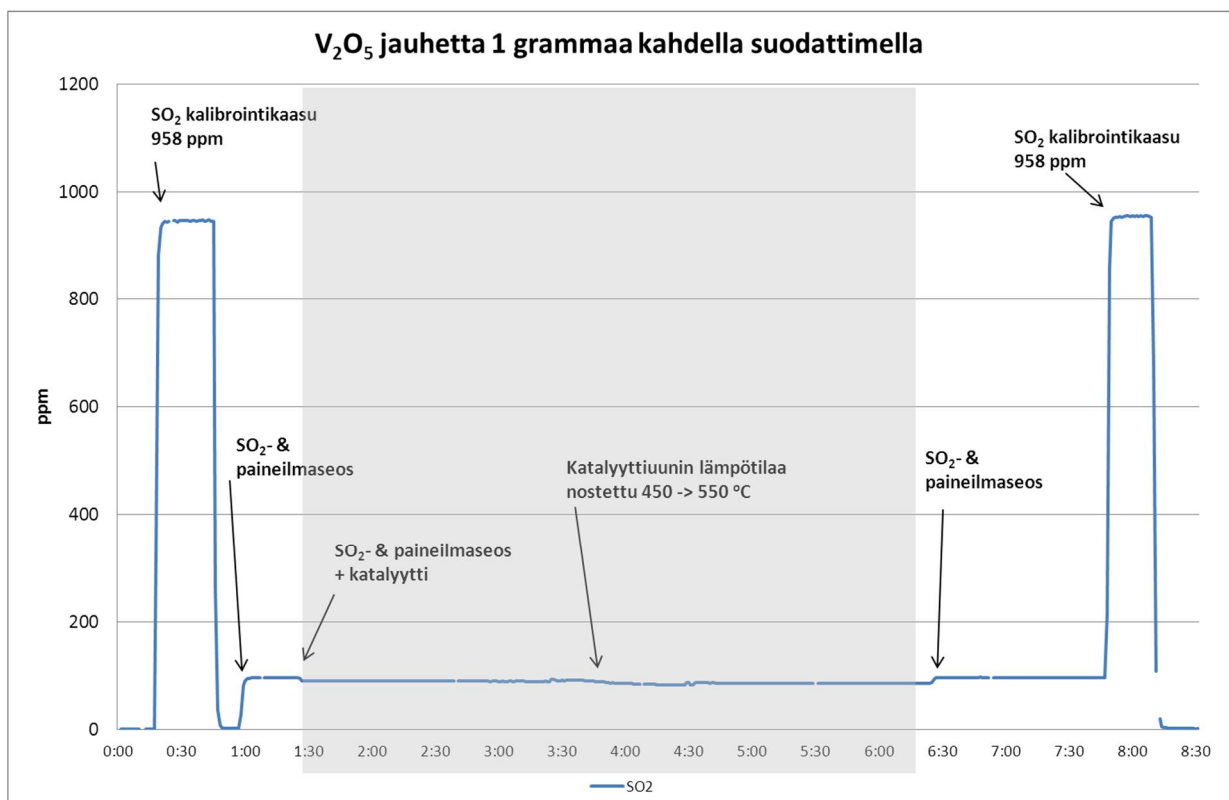


Kuva 6. Koe 1. Katalyytin vaikutus SO₂-pitoisuuteen. Pitoisuus noin 400 ppm.



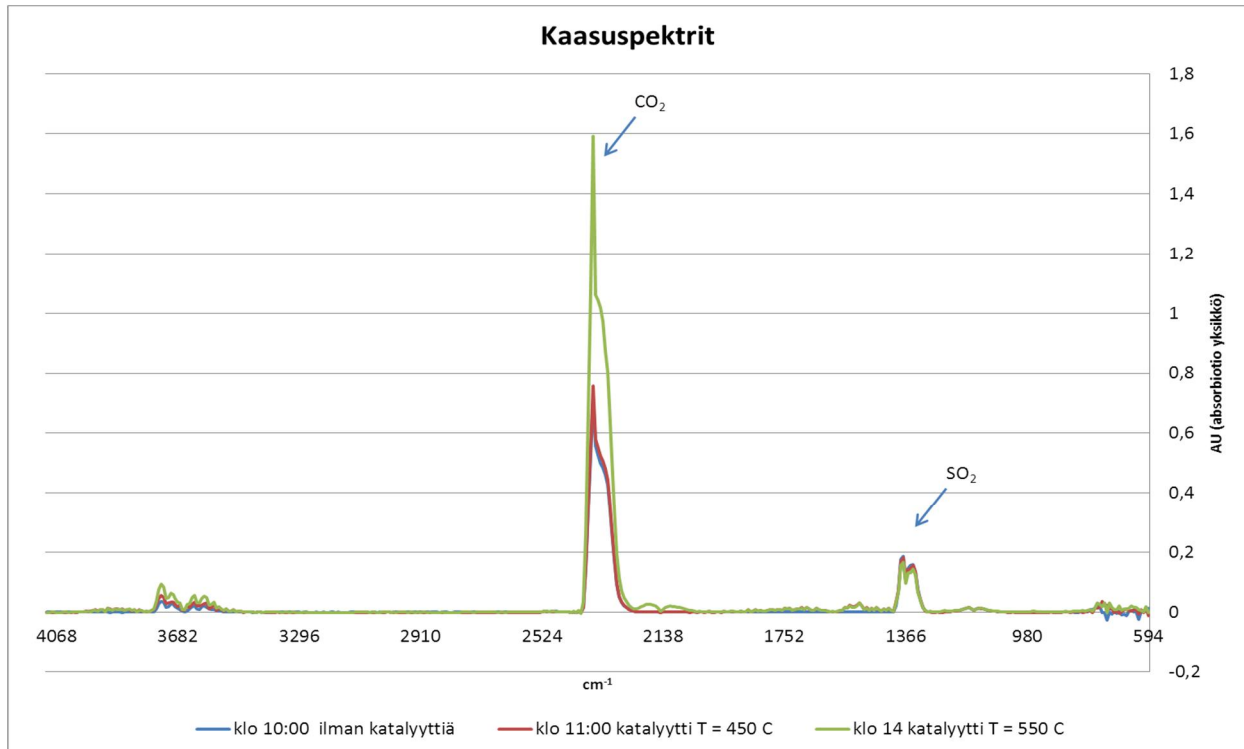
Kuva 7. Koe 2. Katalyytin vaikutus SO₂-pitoisuuteen. Pitoisuudet noin 100 ja 400 ppm.

Koska SO₂/SO₃ konversiota ei havaittu, kaksinkertaistettiin katalyytin määrä asentamalla kaksi katalyyttikerrosta (kuva 8). Lisäksi testattiin korkeammalla lämpötilalla 550 °C.



Kuva 8. Koe 3. Katalyytin vaikutus SO₂-pitoisuuteen. Lämpötilat 450 ja 550 °C.

Katalyyttijauheen lisäys ja lämpötilan nostaminen eivät johtaneet konversioon. Mittaustuloksesta analysoitiin myös SO_3 -pitoisuuksia, mutta näytekaasun spektriä tutkimalla (kuva 9) ei SO_3 :een viittaavaa piikkiä havaittu. Spektrien tutkiminen johti myöhemmissä platinakatalyytin kokeissa synteettisen ilman käyttöön, jotta pienetkin piikit erottuisivat paremmin kaasuseoksen spektrissä mm. hiilidioksidin puuttuessa.



Kuva 9. Kaasuspektrit ilman katalyyttiä ja V_2O_5 -jauhekatalyytin kanssa.

Kokeiden perusteella päätettiin keskittyä platinapellettien testaamiseen. V_2O_5 -jauhe ei sellaisenaan sovellu katalyytiksi testissä käytetyissä olosuhteissa.

4. Kokeet platinapelleteillä

4.1 Koejärjestelyt

Platinakatalyytti valmistettiin VTT:n katalyytilaboratoriossa. Ensimmäisen erän valmistuksessa valittiin patruunaan sopiva pellettikoko. Pelletin ominaisuuksien mallina käytettiin kirjallisuuslähteissä käytettyä konseptia [2]. käytetty Pelletti on sylinterin muotoinen halkaisijaltaan 2 mm ja korkeudeltaan 3 mm. Yksi pelletti painaa noin 0,05 grammaa. Platinan osuus pelletissä on noin 3,5%.

Pelletit laitettiin metallipatruunan sisään (kuvat 10-12). Patruunaan molempiin päihin laitettiin aluksi villatupot estämään pienten pellettien kulkeutumista näytelinjaan. Myöhemmin villatupot korvattiin kvartsikuitusuodattimilla.



Kuva 10. Patruuna.



Kuva 11. Pelletit patruunassa.



Kuva 12. Villatuppu suodattimena.



Kuva 13. Patruunan asennus uuniin.

Kalsinoidut platinapelletit toimitettiin pelkistämättöminä. Niiden käyttöönotto vaatii pelkistämisen 3% vety/argon seoksella. Aluksi pelkistämiseen käytettiin toimittajan suosittelemaa paria tuntia kaasuvirtauksella 0,5 litraa/min ja uunin lämpötilalla 420 °C. Kaasuina käytettiin VTT:n laboratorioihin kiinteästi asennettua vety- ja argonlinjaa. Kaasuseos tehtiin kaasulaimennusyksiköllä, jossa oli massavirtasäätimet (kuva 14).



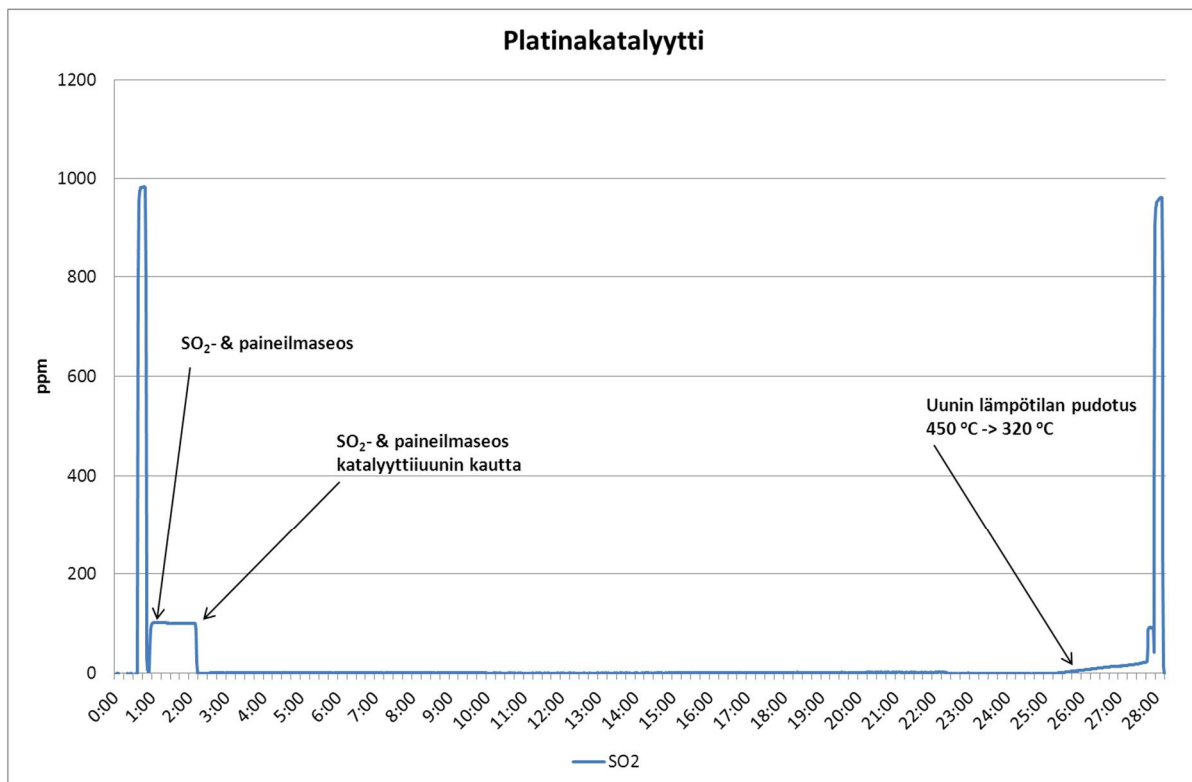
Kuva 14. Kaasunlaimennusyksikkö.

4.2 Pt/Al₂O₃ -kokeen tulokset

Ensimmäinen platinakatalyyttikoe tehtiin uunin lämpötilalla 420 °C ja 100 ppm seoskaasun SO₂ pitoisuudella. Kuten vanadiumtesteissä, kokeen alussa ja lopussa FTIR:lle ajettiin suoraan kalibroitukaasua raakana ja laimennettuna analyysin stabiilisuden todentamiseksi. Ensimmäisessä ja toisessa platinakokeessa havaittiin uusi ilmiö verrattuna vanadiumjauhekokeisiin: seoskaasu ohjattaessa katalyytin läpi SO₂ katosi tyystin kaasuvirrasta. Ensimmäinen platinakoe kesti kaksi tuntia, eikä tässä ajassa vielä havaittu SO₂/SO₃-konversiota. Minne SO₂ häviää?

Toinen platinakoe (kuva 15) toistettiin ensimmäisen tapaan, mutta koeaikaa pidennettiin vuorokaudella. Toinen muutos oli korvata suodattimena käytetty villa kvartsikuituisilla tasosuodattimilla. Tiedossa oli ja vanadiumjauhekokeiden yhteydessä ”nollakokeella” todennettu, että pelkkä kvartsisuodatin ei absorboi SO₂:ta. Ennen toista platinakoetta testattiin pelkkää patruunaa täytettynä villalla. Havaittiin, että villalla täytetyllä patruunalla on kyky absorboida SO₂-kaasua jonkin aikaa kyllästytyään. Absorptiokyky oli kuitenkin enimmillään vain 10% luokkaa, joten se ei selittänyt SO₂ täydellistä katoa ensimmäisessä platinatestissä.

Toinen platinatesti osoitti, että suodatinmateriaalin tai koejakson pitkittämisellä ei ollut vaikutusta SO₂ katoamiseen tai SO₂/SO₃-konversion heräämiseen. Platinakoe 2:sen lopussa uunin lämpötilaa laskettiin, mutta tämäkään ei käynnistänyt konversiota. Absorboituminen sen sijaan heikkeni ja SO₂-kaasua pääsi katalyytin läpi.



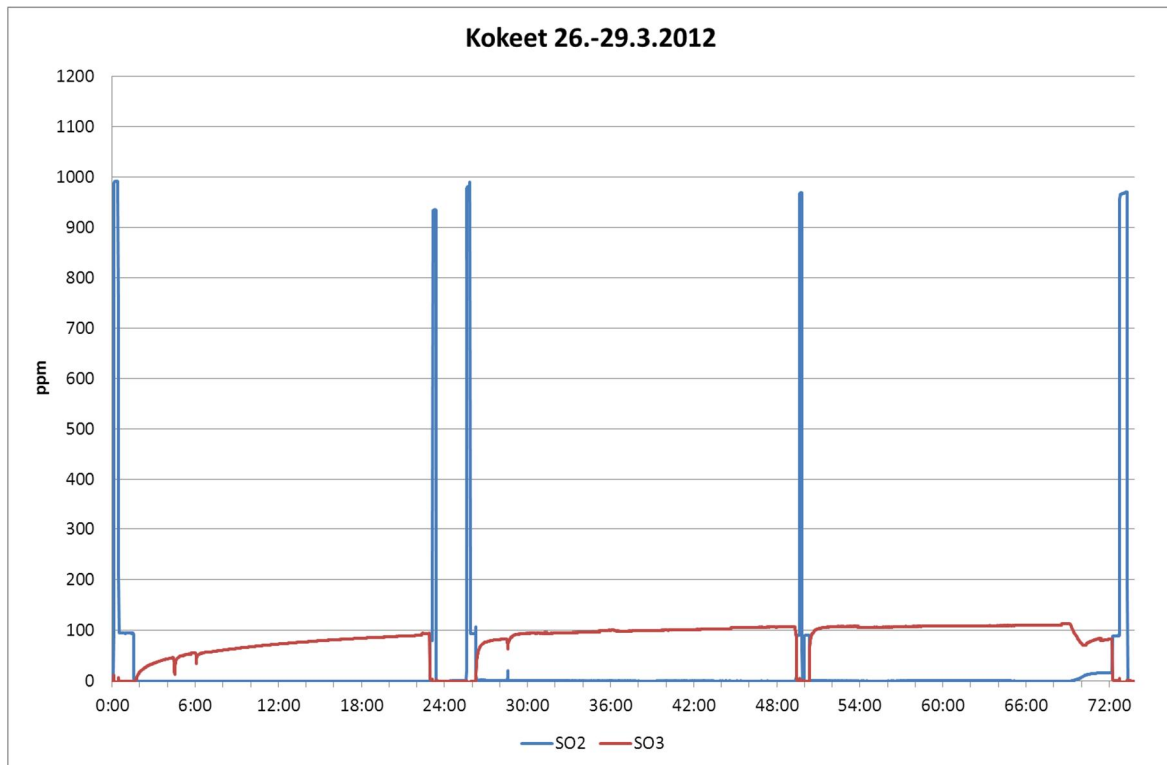
Kuva 15. Platinakoe 2. Platinakatalyytti ja 100 ppm seoskaasu.

Koska SO_2 absorboituminen muualle, kuin katalyyttiin oli nyt suljettu pois jäi todennäköisimmäksi vaihtoehdoksi SO_3 :n tunnettu ominaisuus reagoida herkästi metallisen näytelinjan kanssa. Jos paineilman mukana tulee kosteutta, muodostaa SO_3 happoa. Katalyytin pelkistyksen onnistumisestakaan ei tässä vaiheessa ollut varmuutta. Kaksi ensimmäistä koetta johti muutoksiin, joilla haluttiin ratkaista mysteeri:

- pelkistetään katalyyttiä kuusi tuntia kahden sijaan
- nostetaan kaasuvirtaus pelkistyksessä 1,5 l/min (aiemmin 0,5 l/min)
- korvataan metallinen näytelinja patruunan ulostulossa lasiputkella
- käytetään paineilman sijaan synteettistä ilmaa epäpuhtauksien ja mahdollisen kosteuden poistamiseksi
- poistetaan lämmittämätön varmistussuodatin ennen lämmitettyä linjaa, sillä pellettien osalta FTIR:n likaantumisen riski on pienempi kuin mitä jauhetta käytettäessä oli
- käytetään myös kokeiden aikana suurempaa näytevirtaa (1,5 l/min)

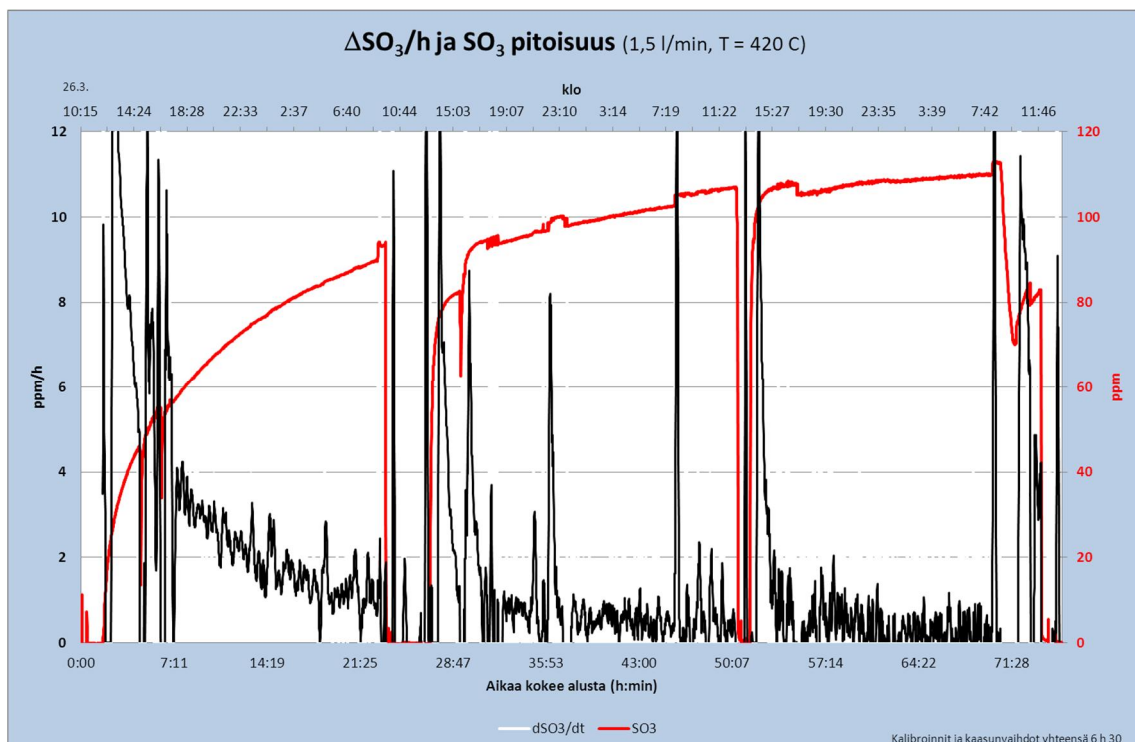
Aikaa säästääksemme rajasimme edellä mainitut häiriötekijät kaikki kerralla. Yksi kerrallaan rajaten olisi voinut paljastaa ongelmalähteen, mutta tämän tutkimuksen kannalta se ei ollut keskeisin tieto, jos platinakatalyytti saadaan toimimaan.

Platinakoe 3:ssa vihdoin havaittiin SO_2/SO_3 -konversio (kuva 16). Koe aloitettiin analysaattorin kalibroinneilla ja laimennussuhteen todentamisella (siniset piikit kuvassa), jonka jälkeen seoskaasu syötettiin katalyytin kautta. SO_3 -tuotto alkoi välittömästi, mutta tuoton tasaantuminen vie aikaa. Uunin lämpötila oli kokeen alussa tasaantunut 420 °C:een. Koska lämpötila oli vakio, konversion tasaantumiseen vaikuttivat katalyytin ja näytelinjan kyllästymiseen kuluva aika. Katalyytti varastoi SO_3 -kaasua lämpötilasta riippuen ja mikäli lämpötila muuttuu, etsii katalyytti uuden tasapainotilan.



Kuva 16. Platinakoe 3. SO_2/SO_3 –konversio havaitaan heti katalyytin käyttöönoton jälkeen.

Katalyytin tuotto saavutti vuorokauden kuluessa maksimi tuottonsa. Tämän jälkeenkin tuotto muuttuu hieman. Myös FTIR-analysaattori saattaa ryömiä parin ppm:n verran vuorokaudessa ja tätä haluttiin seurata syöttämällä kalibrointikaasua FTIR:lle vuorokauden välein. Tarkempi tarkastelu osoittaa SO_2/SO_3 -konversioon muuttuvan (kuva 17) ja tälle muutosvauhdille laskettiin nopeus (kuvassa 17 musta viiva). Vuorokaudessa muutosnopeus on pudonnut alle 2 ppm tunnissa eli alle 2 %:iin pitoisuudesta.



Kuva 17. Platinakoe 3. SO_2/SO_3 –konversio ja konversion muutos.

Konversion muutosnopeudessa on mukana myös FTIR-analysaattorin ryömintä joko kasvattaen tai vähentäen muutosnopeutta. FTIR-analysaattorin etuna on, että ryömintää voidaan tarkkailla toisella kaasukomponentilla, kuten tässä tapauksessa SO₂:lla. Kuten kappaleessa 3.2 todettiin likaantumisen olevan yksi tekijä, joka voi vaikuttaa FTIR:n tulokseen. SO₃-kaasun osalta tämä on todellinen ongelma, koska FTIR:n kyvetin 180 °C lämpötilassa SO₃ kondensoituu herkästi happopisaroiksi. Tästä on osoituksena kuvassa 18 olevaan FTIR:n kylmään poistoletkuun kondensoituneet pisarat. Kondensoitumista voidaan ehkäistä korkeammalla analyysilämpötilalla ja käyttämällä synteettistä ilmaa seoskaasussa.

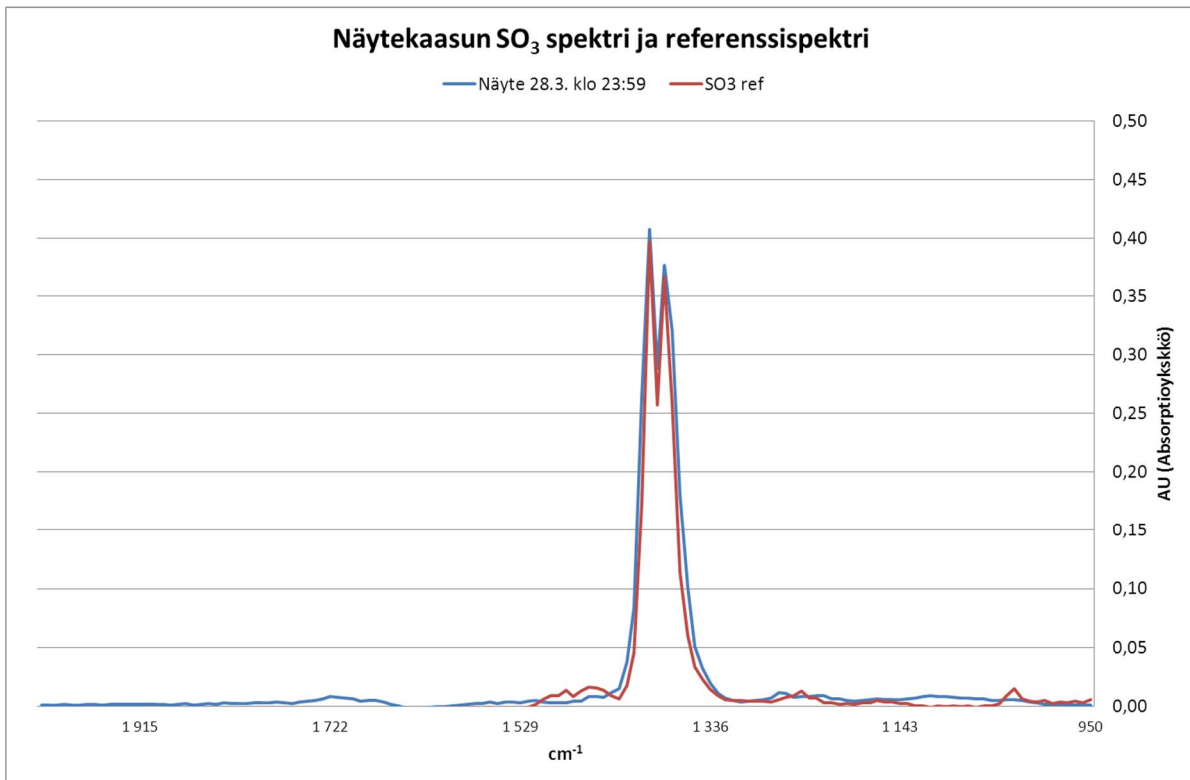


Kuva 18. *Platinakoe 3. Kondensoituneita pisaroita FTIR-analysaattorin poistoletkussa.*

Teoriassa tässä kokeessa saavutettava maksimi SO₃:n pitoisuus on korkeintaan sama kuin sisään syötettävän SO₂ pitoisuus. Kokeessa SO₃ pitoisuus meni jopa yli eli konversioaste olisi yli 100%. Tämä johtuu FTIR-analyysin epätarkkuudesta. Sekä SO₂, että SO₃-referenssin sisältämä epätarkkuus ja valittu aaltolukujen tarkastelukaistat vaikuttavat tarkkuuteen. Määritettäessä konversioastetta saadaan tarkempi arvio, kun verrataan SO₂ pitoisuutta ennen ja jälkeen katalyytin. Tällöin verrataan samaa referenssiä samoilla analyysin asetuksilla. tällä tavoin konversioaste oli yli 99%. Konversioastetta tärkeämpiä ominaisuuksia kehitysvaiheessa ovat kuitenkin mahdollisimman nopea tasaantuminen ja toistettavuus. Miten kauan katalyytti tuotto kestää ja kuinka nopeasti katalyytti voidaan ottaa uudelleen käyttöön, kun koe aloitetaan samalla katalyyttierällä uudelleen?

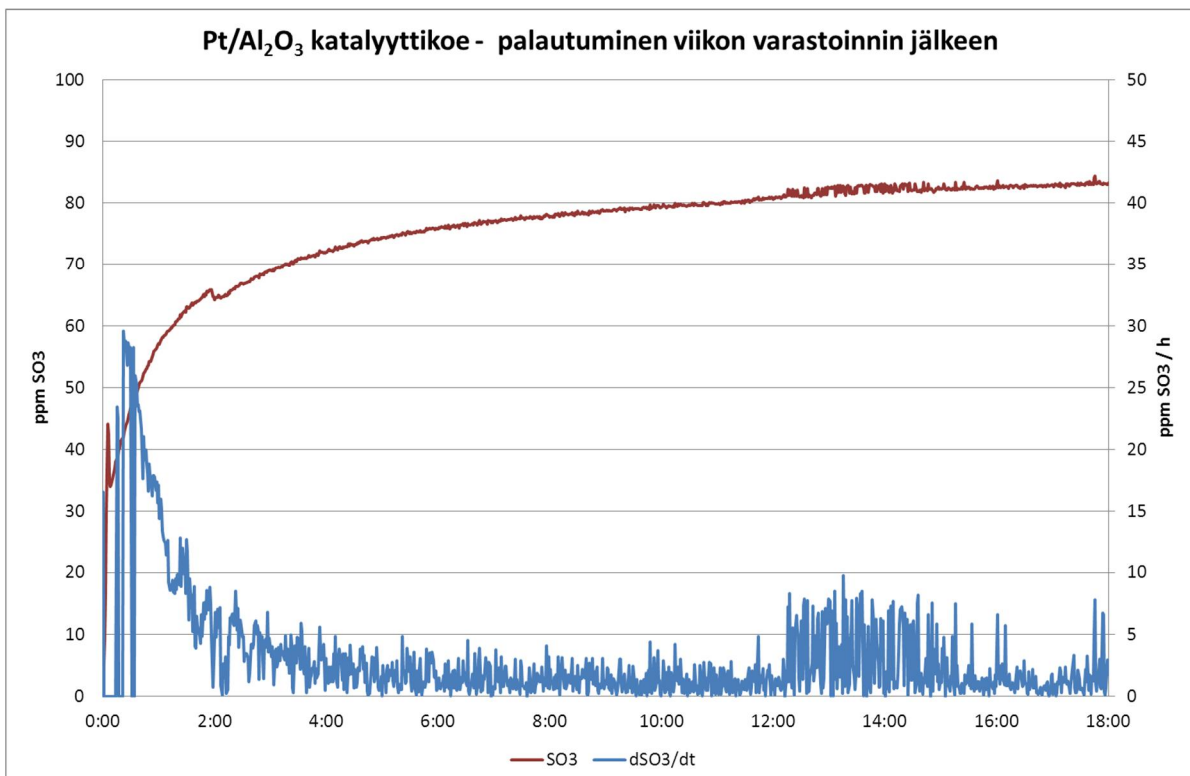
Kuvissa 16 ja 17 nähdään katalyytin uudelleen käyttöönotto kuumana eli pidettäessä katalyyttiä taukojen aikana samassa vakio­lämpötilassa. FTIR:n kalibrointijaksojen jälkeen katalyytti on palautunut maksimikonversioon tunnissa.

Saatu SO₃-spektri ja referenssi ovat lähes identtiset (kuva 19). Se sopii myös kirjallisuudessa annettuihin kuvauksiin spektrin ominaisuuksista /3, 4/.



Kuva 19. Platinakoe 3. Näytekaasun ja referenssin spektrien vertailu.

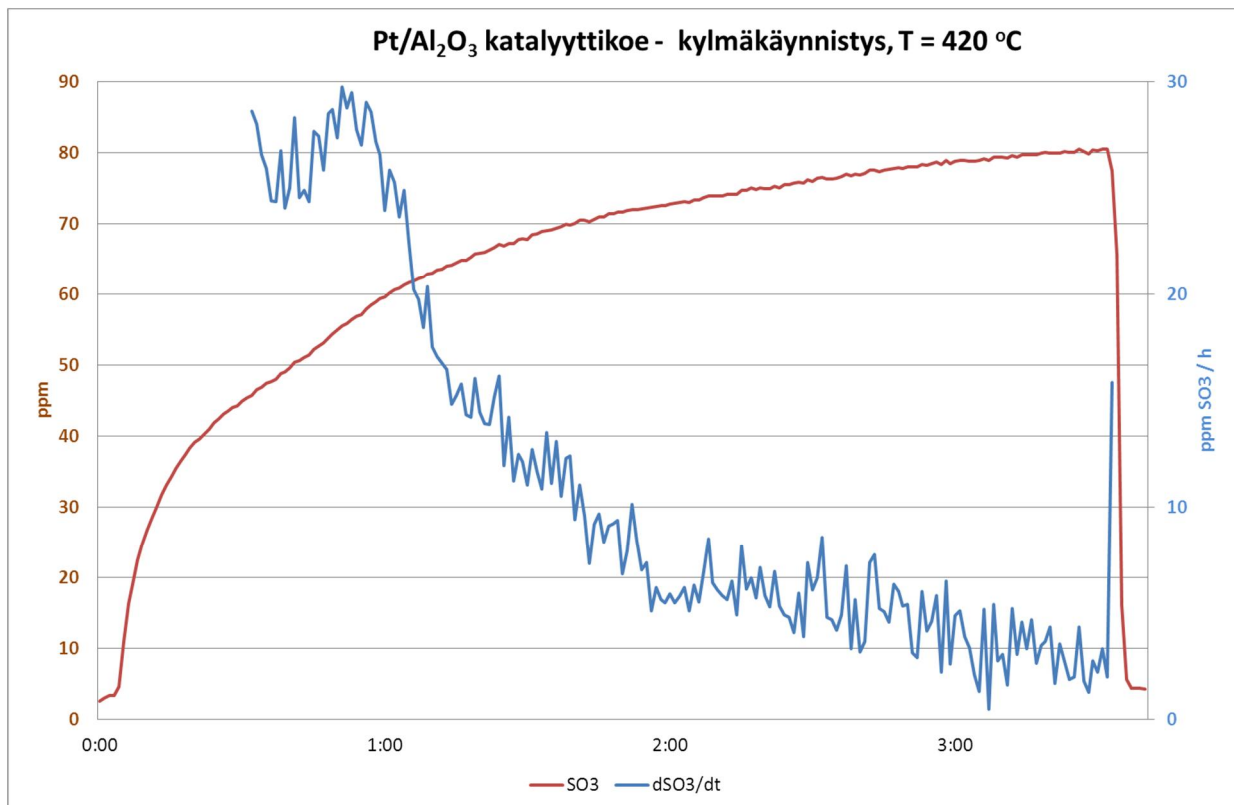
Katalyytin palautumista käyttöön testattiin (platinakoe 4) jäädyttämällä uuni ja katalyyttipatruuna huoneen lämpötilaan. Viikon kuluttua lämpötila nostettiin 420 °C:een ja lämpötilan tasaantumisen jälkeen on aloitettu koe. Kuvassa 20 nähdään palautumisen kestävän 18 tuntia.



Kuva 20. Platinakoe 4. Katalyytin palautuminen viikon varastoinnin ($T=21^{\circ}\text{C}$) jälkeen.

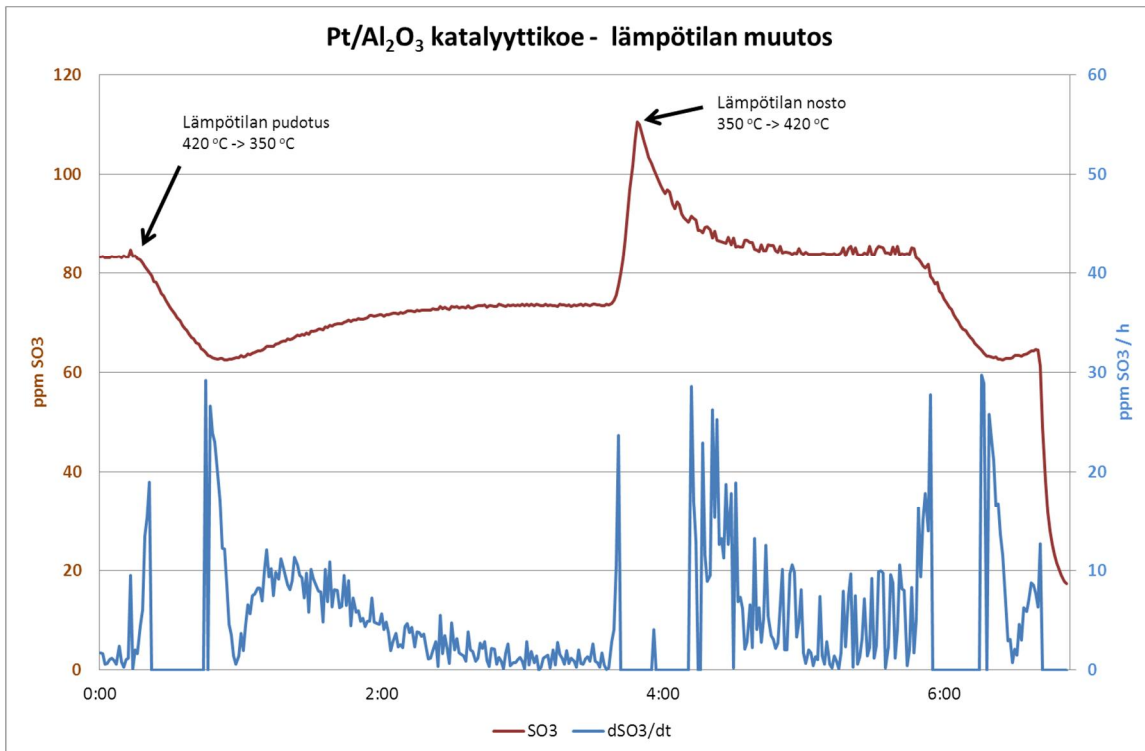
Kokeen 3 ja 4 välissä on vaihdettu FTIR-yksikkö sekä lämmitetty näytelinja, mikä pitoisuuksia vertailtaessa kannattaa ottaa huomioon. Tulokset FTIR:n SO₂ -kalibrointikaasutarkistuksissa olivat vastaavasti pudonneet 970 ppm:stä 930:een ja laimennettuna pitoisuudet pudonneet 95 ppm:stä pitoisuuteen 90 ppm. Uuden näytelinjan kyllästyminen hidastaa palautumista.

Koe 5 on kokeen 4 kaltainen, mutta katalyytti on ollut varastoituna huoneen lämmössä 12 tuntia typpikaasussa. Katalyytin palautuminen on kestänyt neljä tuntia.



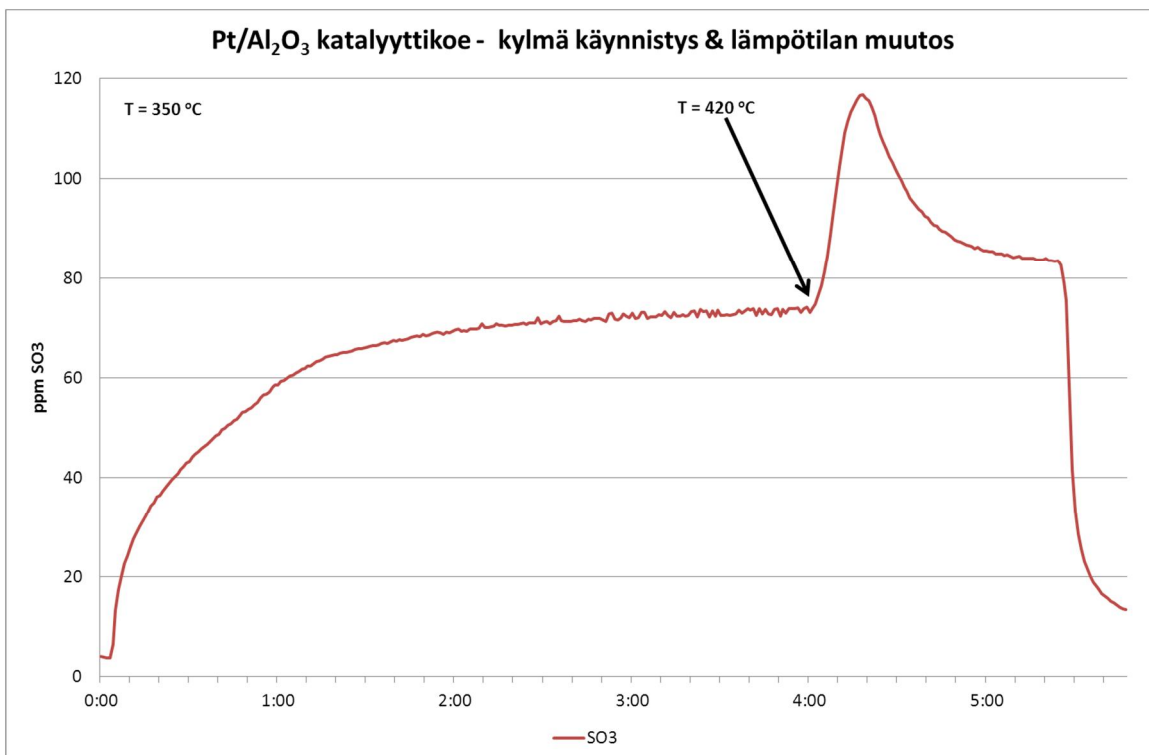
Kuva 21. Platinakoe 5. Katalyytin palautuminen 12 tunnin typpikaasussa varastoinnin ($T=21^{\circ}\text{C}$) jälkeen.

Lämpötilan muutos aiheuttaa katalyytin absorboiman SO₂:n tasapainotilan heilahduksen, joka tasaantuu parin tunnin jälkeen. Kuvassa 22 on katalyytin lämpötilaa aluksi pudotettu 70 astetta ja tasaantumisen jälkeen palautettu takaisin 420 °C:een. Uunin ja katalyyttipatruunan jäähtymisnopeudella ja lämmitysteholla on oma osuutensa tuloksiin. Uunin jäähtyminen kesti noin tunnin ja lämmitys kesti puoli tuntia.



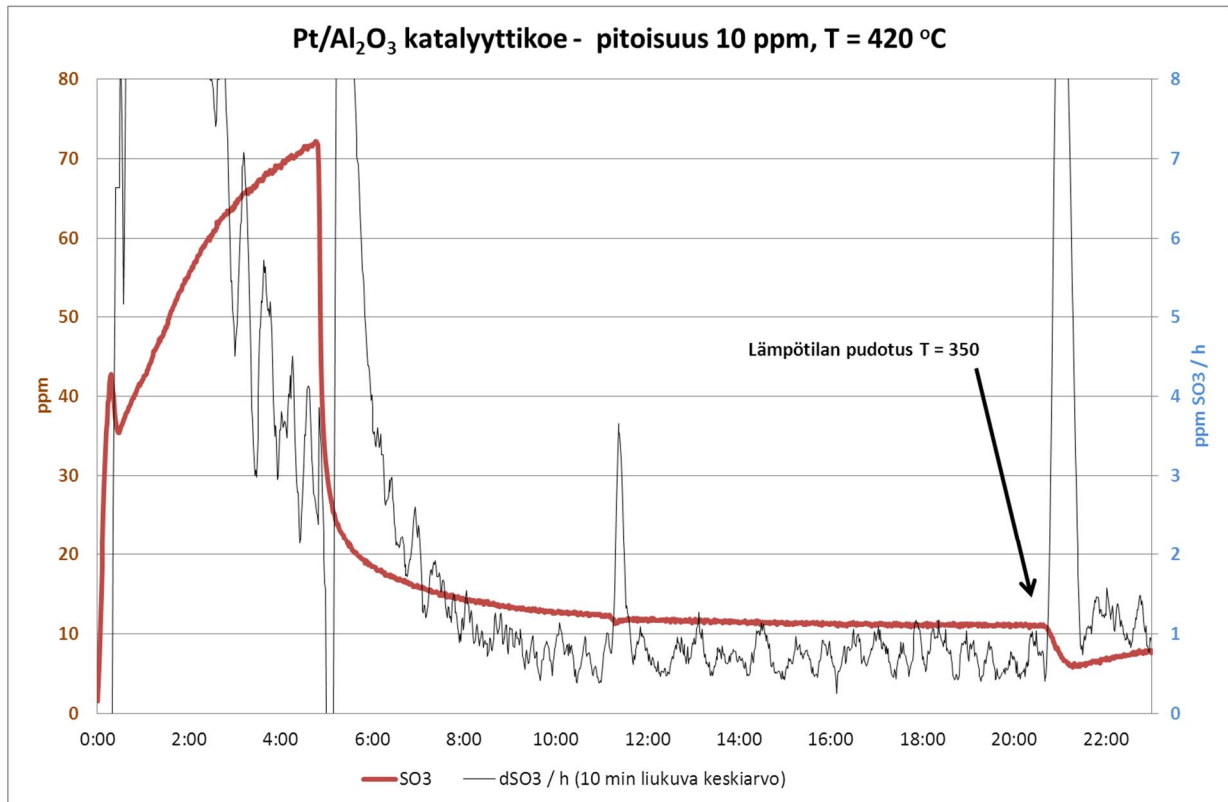
Kuva 22. Platinakoe 6. Lämpötilan muutos vaikuttaa katalyytin tuottoon.

Katalyytin palautumista 12 tunnin varastoinnin jälkeen on testattu kuvassa 23. Tällä kertaa aloituslämpötilaksi on asetettu hieman matalampi eli 350 °C. Katalyytin tuotto palautuu kolmessa tunnissa samalle tasolle kuin edellisessä kokeessa samassa lämpötilassa. Kun tämän jälkeen nostetaan vielä lämpötilaa 420 °C:een, palautuu katalyytti aiemmalle pitoisuustasolle kahdessa tunnissa.



Kuva 23. Platinakoe 7. Kahdentoista tunnin varastoinnin jälkeen lämmitetty katalyytti ($T=350\text{ °C}$) sekä lämpötilan muutoksen vaikutus tuottoon.

Kokeessa 8 on testattu kuinka nopeasti pienempi pitoisuus tasaantuu, kun tullaan noin 100 ppm:n pitoisuustasolta alaspäin 11 ppm:n pitoisuuteen. Alle 1 ppm pitoisuuden muutos tunnissa saavutetaan kolmen tunnin jälkeen. Tästäkin merkittävä osan voidaan katsoa johtuvan analyysitarkkuudesta ja mittausepävarmuudesta. FTIR:n herkempiä menetelmiä tarvitaan katalyytin testaamiseksi pienemmillä pitoisuuksilla, kun tavoitteena on nähdä katalyytistä aiheutuva muutos. Kun vielä pudotetaan pitoisuutta tasolle 7 ppm, on pitoisuus tasaantunut kahden tunnin kuluttua.



Kuva 24. Platinakoe 8. Noin kymmenen ppm pitoisuus ja sen tasaantuminen. Lopussa lämpötilan pudotus $T = 420\text{ °C} \rightarrow 350\text{ °C}$.

Platinakatalyytillä viimeisenä kokeena testattiin pitkää, noin viiden metrin lämmitettyä (180°C) näytelinjaa. Katalyytille syötettävän seoskaasun SO₂-pitoisuus (100 ppm) ja uunin lämpötila (420°C) oli jo aiemmin testatuissa arvoissa. Havaittiin, että vielä 15 tunnin jälkeen SO₃-pitoisuus oli 20 ppm tasolla. Vaikka pitkän näytelinjan kyllästyminen SO--kaasulla vie aikansa, on mitä todennäköisintä, että SO₃ kondensoituu näytelinjaan. Aiemmissä kokeissa käytetyllä lyhyellä näytelinjalla SO₃ ehti analysaattorille mitattavaksi. Jos etäisyydet ovat lyhyitä, lämmitettyä PTFE-letkua voidaan käyttää näytelinjana. SO₃-kaasun analysoinnissa lasitettujen näytelinjojen käyttö on kuitenkin yleistä. Se on myös suositeltavaa jatkokokeita silmällä pitäen.

Platinakatalyytti tuotti koko testien ajan SO₃-kaasua ja sen käyttöä ei jouduttu keskeyttämään konversiotehokkuuden hiipumisen vuoksi. Testit tehtiin kahdella erällä, joista pisin käyttöaika oli yli 100 tuntia. Kokeiden pituutta rajoitti SO₂-kaasun riittävyys ja viikonloput. Koelaitteistoa ei jätetty kokeiden aikana ilman valvontaa yli 20 tunniksi. Pienemmillä pitoisuuksilla jatkokokeita tehtäessä kaasua riittää käyttöä mittaamiseksi.

5. Kokeet vanadiumpelleteillä

Lyhyt koe suoritettiin myös vanadiumpelleteillä (kuva 25). Ne murskattiin reaktiopinta-alan lisäämiseksi ennen katalyyttipatruunaan lataamista. Patruunana käytettiin samaa kuin platinakokeissa kuten myös patruunan asetettiin kvartsitasosuodattimet estämään partikkelien pääsy näytelinjaan. Patruunassa katalyyttiä oli 5,0 grammaa. Kokeen jälkeen vanadiumpelletti oli muuttunut kellertäväksi (kuva 26).



Kuva 25. Vanadiumpelletti.



Kuva 26. Pelletti kokeen jälkeen.

Vanadiumpellettiä testattiin lämpötilassa 420 °C ja syötetty SO₂ pitoisuus oli 80 ppm. Kolmen tunnin kokeen jälkeen SO₃-pitoisuus oli vain 18 ppm ja muutosnopeus oli +7 ppm tunnissa. Lyhyt koe päätettiin SO₂-kaasun loputtua.

Vanadiumpelletillä voidaan tuottaa SO₃-kaasua, mutta sen tasaantumisaika on platinan tapaan varsin hidas prosessi. Tulevien vanadiumpellettikokeita kannalta testattavia ominaisuuksia ovat konversioaste, toistettavuus, kesto ja pienet pitoisuudet.

6. Yhteenveto

Kokeissa testattiin jauhemaista vanadiumpentoksidi katalyyttiä sekä platinakatalyyttiä. Myös vanadiumpentoksidipellettejä testattiin kokeiden lopussa. Jauhemaisella katalyytillä ei tavoiteltua rikkidioksidin hapettumista rikkiatrioksidiksi saavutettu. V_2O_5 -jauhe on myrkyllisyytensä vuoksi hankala käsiteltävä. Pellettien käsittely on helppoa, mutta platinakatalyytin pelkistämisessä käytettävä vety kannatta huomioida turvallisuusriskejä arvioitaessa.

Katalyyttejä testattiin 420°C lämpötilassa syöttämällä niille seoskaasua 1,5 litra/min. Seoskaasun SO_2 laimennettiin instrumentti-ilmalla noin 100 ppm pitoisuuteen. SO_2/SO_3 -konvertoita mitattiin FTIR-analysaattorilla. Taulukossa 1 on mittaustulosten yhteenveto.

Taulukko 1. Katalyyttikokeiden tulokset.

Katalyytti	V_2O_5	Pt/ Al_2O_3	V_2O_5
Muoto	jauhe	pelletti	murskattu pelletti
Esikäsittele	ei	6h pelkistys	ei
SO_3 :n tuotto	ei	kyllä	kyllä
Tasaantumisaika uudelle erälle	-	24 h	noin 10 h
Konversioaste	-	> 99%	?
Kestoikä aktiivikäytössä	-	yli 100 h	
Katalyytin tasaantuminen 10 ppm pitoisuuksilla, kun kaasun pitoisuutta muutetaan 5 ppm.	-	2 h	?
Vakiolämpötilassa varastoidun katalyytin tasaantumisaika	-	1 h	?
Katalyytin tasaantuminen 0 - 100°C lämpötilamuutoksen jälkeen.	-	3 h	?
Käytetyn katalyytin tasaantumisaika yli viikon varastoinnin jälkeen (T=21°C)	-	18 h	?
Käytetyn katalyytin tasaantumisaika varastoituna tyypeen 12 h (T=21°C)	-	4 h	?

Katalyytin tuoton katsottiin olevan tasaantunut (stabiloituneen), kun tuoton muutos tunnissa oli alle 2 ppm yli 50 ppm pitoisuuksissa ja alle 1 ppm alle 20 ppm pitoisuuksissa. FTIR-analysoijan epätarkkuus rajaa tasaantumiskriteerit tasolle 1-2 ppm, sillä sen epätarkkuus ja ryömintä peittävät alleen katalyytin ominaisuuksista johtuvat pienet muutokset. Tarkempaa laitteistoa tarvitaan, jos katalyytin stabiilisuudelle on tiukemmat vaatimukset.

Jatkokokeiden sisältönä näiden kokeiden perusteella on:

- Platinakatalyytti: pellettikoon merkitys, käyttöiän määrittäminen sekä käyttöönottoaika pienissä pitoisuuksissa uudelle katalyytille.
- Vanadiumpelletti: platinakatalyytille tehtyjen kokeiden toistaminen.
- Koelaitteisto: uuden uunin rakentaminen ja näytelinjan pinnoitus.
- Pitoisuuden todentaminen: SO₃ pitoisuuden määrittäminen referenssimenetelmällä, kuten EPA 8a.

Lähdeluettelo

- /1/ Wemberg Antti. Rikkitrioksidin muodostumiselle otolliset olosuhteet. Tutkimusraportti VTT-R-05162-11. Espoo 2011.
- /2/ Hidenobu Wakita et al. Effect of SO₂ and H₂S on CO preferential oxidation in H₂-rich gas over Ru/Al₂O₃ and Pt/Al₂O₃ catalysts. Applied Catalysis A: General 283 (2005) 53–61.
- /3/ Arthur Maki, Thomas A. Blake, Robert L. Sams, y Nicolae Vulpanovici, Jeffrey Barber, Engelene T. H. Chrysostom, Tony Masiello, Joseph W. Nibler, and Alfons Weberx. High-Resolution Infrared Spectra of the ν_2 , ν_3 , ν_4 , and $2\nu_3$ Bands of ³²S¹⁶O₃. Journal of Molecular Spectroscopy 210, 240–249 (2001).
- /4/ Rawlins W.T, et al. A Quantum Cascade Laser Sensor for SO₂ and SO₃ for Application to Combustor Exhaust Streams. Applied Optics Vol 44, No. 31, pages 6635-6643 (November 2005).