



mmeaMeasurement, Monitoring and Environmental Assessment

SO₃ KATALYTTIKOKEET - JATKOTESTIT

Kirjoittajat: Antti Wemberg

Luottamuksellisuus: Luottamuksellinen

Raportin nimi SO₃ katalyyttikokeet - jatkotestit		
Asiakkaan nimi, yhteyshenkilö ja yhteystiedot MMEA Research Program	Asiakkaan viite WP4.3.3/FP3 deliverable	
Projektin nimi SO₃ KATALYTTIKOKEET - JATKOTESTIT	Projektin nro/ lyhenne 71091-1.3/MMEA	
Raportin laatija(t) Wemberg Antti	Sivujen/liitesivujen lukumäärä 12	
Avainsanat Rikkiatrioksidi, katalyytti, kalibrointi	Raportin numero VTT-R-01089-14	
Tiivistelmä <p>Tutkimuksessa kokeiltiin vanadiumin ja platinaan perustuvien katalyyttien käyttöä rikkiatrioksidin valmistuksessa. Jatkokokeissa tarkasteltiin lasitetun näytelinjan ja uunin vaikutusta SO₂/SO₃-konversioon. Lisäksi vertailtiin eri katalyyttien ominaisuuksia. Kokeissa havaittiin katalyyttien toimivan parhaiten tasaisessa yli 400°C uunin lämpötilassa.</p>		
Luottamuksellisuus	Luottamuksellinen	
Espoo 27.2.2014 Laatija	Tarkastaja	Hyväksyjä
Antti Wemberg Research Scientist	Tuula Pellikka Principal Scientist	Jukka Lehtomäki Research Team Leader

Sisällysluettelo

1. Johdanto	4
2. Koelaitteisto	5
3. Tulokset	8
3.1 Havainnot SO ₂ /SO ₃ –konversiosta Pt/Al ₂ O ₃ pelletillä	8
3.1.1 Uusi uuni	8
3.1.2 Vanha uuni	9
3.2 Havainnot SO ₂ /SO ₃ –konversiosta Pt/Al ₂ O ₃ murskatulla pelletillä ..	9
3.2.1 Uusi uuni	9
3.2.2 Vanha uuni	9
3.3 Havainnot SO ₂ /SO ₃ –konversiosta vanadium murskeella	9
3.3.1 Uusi uuni	9
3.3.2 Vanha uuni	10
4. Havainnot teknisestä toteutuksesta.....	10
5. Yhteenveto	11
Lähdeluettelo	12

1. Johdanto

Tutkimuksessa jatkettiin vuonna 2012 aloitettuja testejä rikkiatrioksidin tuottamiseen soveltuvilla katalyyteillä /1/. Tavoitteena oli kehittää kalibrointimenetelmä, jonka avulla voidaan kalibroida rikkiatrioksidia (SO_3) mittaava analysaattori /2/. 2013 kokeita tehtiin 6.3. - 15.6. välisenä aikana.

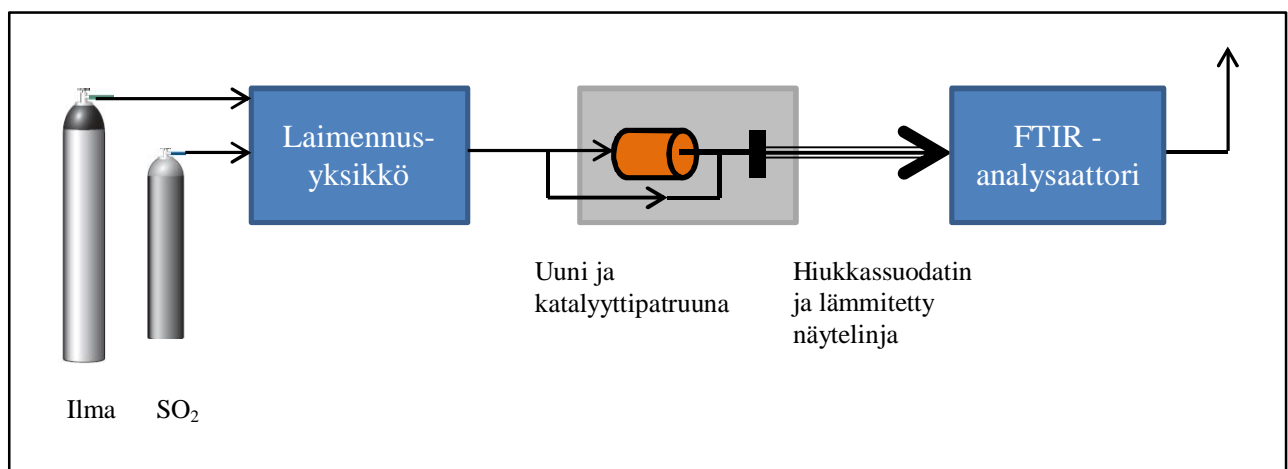
Katalyyttikokeet tehtiin platina- ja vanadiumpentoksidipelleteillä. Aluksi testattiin myös vanadiumpentoksidijauheen soveltuvuutta SO_2/SO_3 -konversioon. Jatkokokeisiin saatiin käyttöön Gaset Technologies Oy:n suunnittelema uuni, jonka näytelinjan pinnat on lasitettu.

Tutkittavia ominaisuuksia olivat konversioaste, tasaantumisaika ja kestoikä.

2. Koelaitteisto

Jatkotesteihin saatiin käyttöön Gasmet Technologies Oy:n suunnittelema uuni ja lämmitettävä näytelinja. Uunin ja näytelinjan sisäpinnat ovat lasitettu, koska rikkiatrioksidi reagoi herkästi metallipintojen kanssa. Lasituksen tarkoituksena on saada uunissa muodostuva rikkiatrioksidi analysaattorille ilman häviöitä. Lasituksen vuoksi uunin ja näytelinjan maksimilämpötilaksi sovittiin 350°C. Uunissa on myös katalyytin ohittava näytelinja, jotta koelaitteistoa ei tarvitse purkaa kesken kokeen. Esimerkiksi katalyyttitestin aikana voidaan ajaa SO₂-pitoista kaasua suoraan analysaattorille ja tarkastaa uunin sisään syötettävän kaasun pitoisuus. Uudessa uunissa myös analysaattoria suojaava suodatin on asennettu uuniin heti katalyyttipatruunan virtauksen ulostuloon.

Muutoin koelaitteisto oli kuten aiemmissa kokeissa. Katalyytti asetettiin uuniin. Patruunan läpi johdettiin SO₂:n ja kuivan ilman kaasuseos. Kuivassa kaasussa rikkiatrioksidilla ei ole vaarana muuttua rikkihapoksi. Kaasuseoksen virtausta ja seossuhdetta säädeltiin laimennusyksiköllä. Uunin läpi virtaava kaasuseos reagoi katalyytin kanssa ja muodostunutta tuotekaasua mitattiin FTIR -analysaattorilla. Uuni sijoitettiin vetokaappiin ja FTIR-analysaattorin poistokaasut johdettiin vetokaapin poistokanavaan. Kuvassa 1 on esitetty koejärjestelyiden virtauskaavio ja kuvassa 2 mittalaitteet.



Kuva 1. Virtauskaavio.

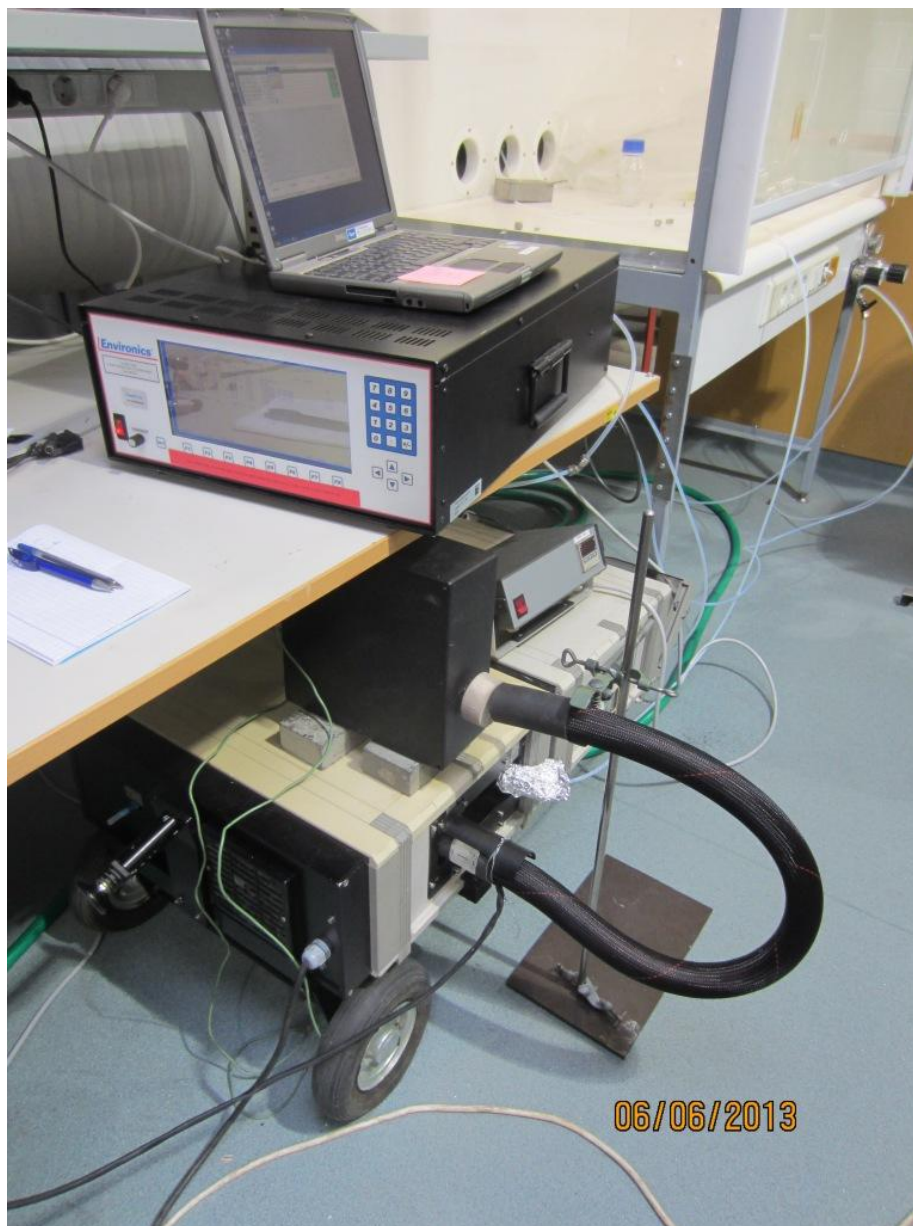
Uuden uunin tilavuus on suurempi, joten katalyytin kokonaisuudessa on aiempia kokeita suurempi.

Katalyytteinä kokeissa käytettiin:

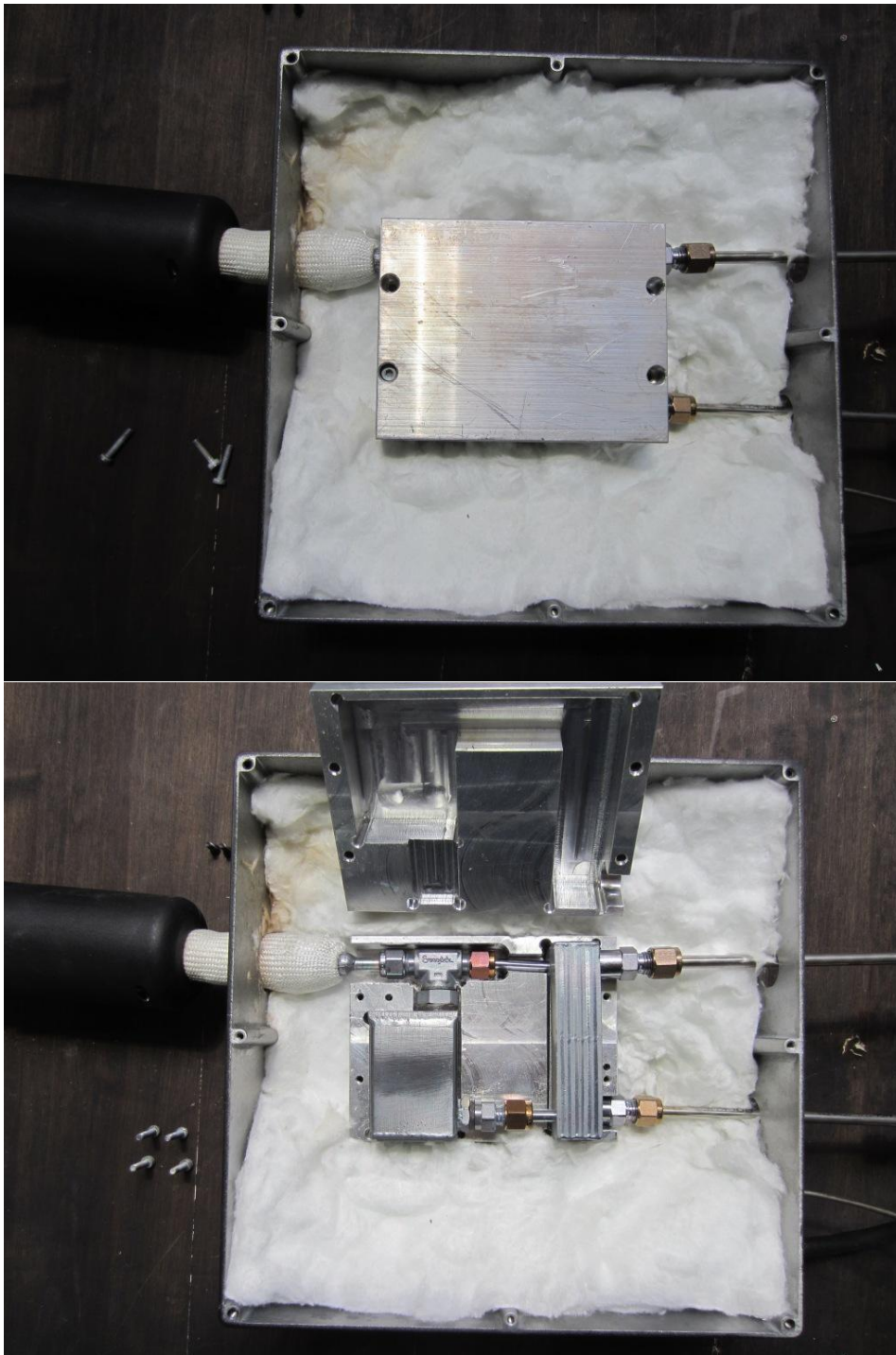
- Pt/Al₂O₃-pelletti, sylinteri 2 mm ja H = 3 mm. Paino 0,05 grammaa. Platinan osuus 3,5%.
- Pt/Al₂O₃-pellettimurske
- V₂O₅-pellettimurske ,Haldor Topsoe VK 60

Laitteistona:

Kaasuanalysointilaite	FTIR	s/n 9415
Laimennin	EnviroNics	s/n 1825
PC	Dell	ESPVM3 KO77
Uuni	Gasmet	
Näytelin	Gasmet	
SO ₂ kaasun mittaus	AGA 1000 ppm	7520001004488
Laimennuskaasu	instrumentti-ilma	VTT verkkokaasu



Kuva 2. Koelaitteisto. Katalyytti-uuni on FTIR:n päällä kyljellään oleva musta laatikko.



Kuva 3. Katalyyttiuuni avattuna. Katalyyttisäiliö vasemmalla ja kaasun esilämmityselementti oikealla. Lämmitetty linja on liitetty uunin sisällä olevaan T-haaraan.

3. TULOKSET

3.1 Havainnot SO₂/SO₃ –konversiosta Pt/Al₂O₃ pelletillä

3.1.1 Uusi uuni

Uuteen uuniin mahtui 65,5 grammaa platinapellettiä. Pelletin koko oli sama kuin edellisissä kokeissa. Uudella uunilla tyydyttävää SO₂/SO₃ -konversiota ei saatu aikaiseksi platinakatalyyttipelletillä, kun verrataan tuloksia vanhan uunin tuloksiin. Parhaimmillaan konversioasteeksi saatiin 10 - 20 %, joka oli vakio-olosuhteissa verrattain stabiili. Heti kokeiden alussa, kun kaasua syötettiin katalyytille, havaittiin uuniin syötettävän rikkidioksidin (pitoisuus 20 ppm) välittömästi imeytyvän katalyyttiin, koska uunista poistuvassa kaasussa ei rikkidioksidia havaittu. Uunin maksimi lämpötila 350°C on liian pieni konversion käynnistymiseksi. Lisäksi suuremman massan vuoksi SO₂:n adsorboituminen katalyyttimassaan ja kyllästyminen vievät enemmän aikaa. Tasapainotilan saavuttaminen on tällä katalyyttimäärällä melko hidasta. 20 ppm:n SO₂-pitoisuudella konversiota ei havaittu vielä 16 tunnin aikana.

Katalyytin adsorptiota ja konversion tasapainotilaa joudutettiin nostamalla SO₂-pitoisuus ensin 60 ppm:n tasolle neljäksi tunniksi ja vielä kahdeksi tunniksi 200 ppm:n tasolle. Tämän jälkeen syötettävä rikkidioksidipitoisuus pudotettiin takaisin tasolle 20 ppm ja jatkettiin katalyytille syöttöä 70 tuntia. Kokeen perusteella todettiin käyttämättömän katalyytin saavuttaneen tasapainotilansa, kun katalyytti oli adsorboinut 200 mg SO₂ -kaasua.

Konversioaste oli koko koejakson aikana melko tasainen ja keskimäärin 18 % (alle 3 ppm). Tämän jälkeen katalyytin läpi syötettiin typpeä ja seurattiin SO₃-tuoton putoamisnopeutta. Vasta kuuden tunnin jälkeen rikkitrioksidipitoisuus oli laskenut alle 0,5 ppm:n eli katalyytistä vapautui edelleen rikkitrioksidia. Tämän vuoksi nollatason kalibroinneissa näytevirtaus kannattaa kääntää ohittamaan katalyytti käytön jälkeen, kun käytetään koelaitteiston kaltaista uunia.

Kokeita jatkettiin vielä korkeammalla 300 ppm:n SO₂ -pitoisuudella. Konversioaste jäi noin 12 %:iin, jolloin SO₃-pitoisuus tasaantui 35 ppm:n pitoisuuteen tunnissa.

Samalla katalyyttierällä jatkettiin kokeita kahden viikon varastoinnin jälkeen. Katalyyttiä säilytettiin uunissa huoneen lämpötilassa ja huoneilmassa (uunin näytelinja avoimena). Varastoinnin jälkeen katalyyttiä testattiin viisi vuorokautta 20 ppm SO₂-pitoisuudella. Tuotto tasaantui kahden tunnin jälkeen 3,5 ppm SO₃ pitoisuuteen, eli konversioasteeksi saatiin 19 %. Katalyytin tuoton tasaantumiselle kriteerinä on pitoisuuden muutosnopeus. Kriteeriksi valittiin nyt SO₃-pitoisuuden minuuttikeskiarvo (FTIR:n tallentama tulos), jota verrattiin edellisen tunnin keskiarvoon. Kun muutoksen itseisarvo on alle 0,3 ppm, voidaan tuottoa pitää tasaantuneena näissä mittausjärjestelyissä (mm. FTIR- tulos heilahtelee jonkin verran, mikä selittää lähes koko muutoksen valitun kriteerin puitteissa). Tarkemmalla analysaattorilla (esim. Gasmeter Oy:n kehitystyön alla olevalla mittalaitteella) muutosta voidaan tarkkailla tiukemmin kriteerein.

Viiden vuorokauden koejakso päättyi vikaan näytelinjan lämmityksessä. Se korvattiin tavallisella lämmitetyllä metrin mittaisella näytelinjalla, jotta tavoitteena ollut pidemmänjakson testiä voitiin jatkaa.

3.1.2 Vanha uuni

Vanhaan uuniin mahtuu pellettiä noin 10 grammaa. SO₃-konversiota ei havaittu 350°C:n lämpötilassa, joten uunin lämpötilaksi valittiin edellisen vuoden testien tapaan 420°C. Korkeammalla lämpötilalla konversio käynnistyi tunnin aikana, mutta tuoton tasaantuminen vaati edellisvuoden kokeiden tapaan 24 tuntia. Näytelinjana oli tavallinen yhden metrin pituinen lämmitetty linja, jonka lämpötila oli 180°C. Kokeissa näytelinjan materiaali ei osoittautunut konversion toteamisen kannalta kriittiseksi. Kappaleen 4 lopussa tarkastellaan hieman enemmän näytelinjan merkitystä.

SO₃-tuoton tasaantumista ei saavutettu vielä 20 tunnin jälkeen kokeen alusta ja SO₃-pitoisuus oli tuolloin 60 ppm. Kun syötettävän SO₂:n pitoisuus oli noin 100 ppm, saatiin SO₂/SO₃-konversioksi tämän koejakson aikana 65%.

Vanhalla uunilla koetta jatkettiin samoissa olosuhteissa, kuin mitä uudella uunilla oli testattu; uunin lämpötila laskettiin 350°C:een ja syötettävä SO₂-pitoisuus oli 20 ppm. Konversioaste jäi alhaisemmalla lämpötilalla alle 50 %:n, mutta tuotto oli stabiili tunnin kuluttua uunin lämpötilan muuttamisesta. Alemmalla lämpötilalla konversio on siis mahdollista, mutta sen käynnistyminen vaatii uunin käyttämisen yli 400°C:ssa.

3.2 Havainnot SO₂/SO₃ –konversiosta Pt/Al₂O₃ murskatulla pelletillä

3.2.1 Uusi uuni

Pt/Al₂O₃-pellettimurskeella ei uudessa uunissa SO₂/SO₃-konversiota saatu aikaiseksi. 100 tai 1000 ppm SO₂-pitoisuudella konversio ei käynnistynyt. 1000 ppm pitoisuudella oli tavoitteena kyllästä katalyytti SO₂ -kaasulla. Puolentoista tunnin kuluttua katalyytin jälkeen SO₂-pitoisuus alkoi nousta, mutta rikkiatrioksidin muodostumista ei edelleenkään havaittu. Koe toistettiin vielä, mutta edelleenkään konversiota ei havaittu. Edellisessä kappaleessa havaittujen kokeiden perusteella uudella uunilla pelletti toimi paremmin kuin murske. Murskeen tehokkuutta konversion aikaansaamiseksi testattiin vanhalla uunilla (kappale 3.2.2).

3.2.2 Vanha uuni

Pt/Al₂O₃-pellettimurske ei toiminut vanhallakaan uunilla 350 tai 420°C lämpötilassa. Alle 10 % stabiloitumaton konversio saatiin aikaiseksi 100 ppm SO₂-pitoisuudella 420°C lämpötilassa. Käytännössä murske on pellettiä huonompi vaihtoehto.

3.3 Havainnot SO₂/SO₃ –konversiosta V₂O₅-pellettimurskeella

3.3.1 Uusi uuni

Vanadium-pohjaiselle katalyytille (25 g) syötettiin 100 ppm rikkidioksidia. Uunin lämpötilana oli 350°C. SO₂ kaasu adsorboitui kaikki katalyyttiin, mutta SO₃-konversiota ei havaittu.

3.3.2 Vanha uuni

Uunin lämpötila asetettiin 420°C:een ja sisään syötettävän SO₂:n pitoisuus oli 20 ppm. 12 tunnin jälkeen SO₃ konversio oli tasaantunut pitoisuuteen 7 ppm eli konversioaste oli 35 %. Kun uunin lämpötilaa laskettiin 350°C:een, konversio loppui.

Uunin lämpötilan nosto 500°C:een ei parantanut konversiota. Hetkellinen konversio kasvoi puolessa tunnissa aina 400 %:iin (80 ppm), mutta putosi yhtä nopeasti takaisin 7 ppm pitoisuuteen. Lämpötilan muutos oli saanut aikaan katalyytin tasapainotilan muutoksen ja katalyyttiin adsorboitunutta rikkiä vapautui näytekaasuvirtaan.

4. Havainnot teknisestä toteutuksesta

Uuden uunin lämpeneminen on nopea verrattuna vanhaan. 350°C lämpötila saavutettiin muutamassa tunnissa. Uunia lämmitettiin nostamalla lämpötilaa 100 astetta tunnin välein. Uunin jäähtyminen on hidasta ja huoltotoimenpiteiden jouduttamiseksi uunin jäähtytystä voisi tehostaa kylmällä ilmalla uunin ulkopuolelta ja kylmällä näytevirtauksella.

Katalyytin vaihto on hankalampaa uudessa uunissa, koska se tapahtuu 8 mm reiän kautta. Sisään syöttäminen on helpompaa, mutta katalyyttipellettien ulos saanti vaatii ravistelua. Vaihtotoimenpide vaatii aina kotelon ruuvien avaamisen, eristeiden purkamisen ja näytelinjojen irrottamisen uunista. Kun uunia oli käytetty 350°C lämpötilassa, liittimet olivat sintraantuneet tiukasti kiinni.

Uuden uunin lämmitetyn näytelinjan irrottamiseksi pitää avata kansi ja purkaa eristeet. Linjan vienti uunin sisään edesauttaa näytelinjan lämmöneristystä, mutta kokeissa tuli tilanteita, joissa näytelinja olisi ollut hyvä irrottaa esim. yön ajaksi tai vertailtaessa erityyppisiä näytelinjoja.

Uunin lämpötilasäätimessä ei nyt ole mahdollisuutta tallentaa lämpötilamittausta. Ominaisuudesta voisi olla hyötyä tulosten tarkastelussa ja vikatilanteiden selvittämisessä.

Kiinteästi asennetuissa ratkaisuihin uunin pitäminen jatkuvasti kuumana voi olla paras ratkaisu tasaisen rikkitrioksidituoton kannalta, ellei sillä ole merkittävää vaikutusta uunin käyttökustannuksiin.

Kokeissa näytelinjan materiaali ei osoittautunut konversion toteutuksen kannalta kriittiseksi. Lyhyissä lämmitetyissä Teflon-linjoissa SO₃-hävikkiä oletettavasti esiintyy, kuten aiemmin tehdyissä kokeissa /1/ havaittiin pidemmällä näytelinjalla. Esim. tulipesämittauksissa, kun näytekaasulämpötila on yli 200°C, näytelinjan materiaalilla on kuumankestävyyden ja SO₃:n kemiallisten reaktioiden kannalta merkitystä. Tosin lasituskaan ei kestä yli 350°C lämpötiloja. Näytekaasun saattaminen analysaattorille mittaolosuhteissa vaatii suunnittelua ja testausta, jotta voidaan määrittää näytteenoton vaikutus analyysiin. Kalibrintikaasun suhteen näytelinjan toteutus onnistuu siis jopa teflonletkulla, jos kalibrintikaasu syötetään juuri ennen analysaattoria, jonka mittauskyvytti on alle 200°C lämpötilassa.

5. YHTEENVETO

Konversioasteet eri katalyyteillä ja uuneilla on esitetty taulukossa 1.

Taulukko 1. *Yhteenvedo konversioasteesta eri katalyyteillä ja uuneilla*

Konversioaste	Uusi uuni	Vanha uuni
Pt/Al ₂ O ₃ -pelletti	10 – 20 %	60-90 %**
Pt/Al ₂ O ₃ -pellettimurske	0%	<10%
V ₂ O ₅ -pellettimurske	0%	35%

**yli 90% konversioasteet saavutettiin vuoden 2012 kokeissa /1/. Tällä kertaa saavutettiin parhaimmillaan 70% konversioaste.

SO₂/SO₃-konversio on vaatimatonta 350°C lämpötilassa tarkastelussa mukana olleilla katalyyteillä. Vasta yli 400°C lämpötilassa katalyyttien konversio on yli 50 %. Edullisimmilla katalyyteillä alemmissa lämpötiloissa saadaan aikaan konversio, mutta tällöin kannattaa huomioida suurempi kaasun kulutus.

Kriittisempää on lämpötilan tasaisuus. Lämpötilan muutokset saavat aikaan katalyyttien tasapainotilan muutoksen, jolloin ne joko adsorboivat tai luovuttavat rikkiä. Tällöin uunista ulostuleva SO₃-pitoisuus vaihtelee muutamia tunteja.

Verrattaessa vanhaa ja uutta uunia keskenään voidaan vielä todeta, että pienempi katalyyttimäärää on helpompi käsitellä, koska tasaantumisaajat ovat lyhyempiä. Uuden uunin tilavuutta kannattaa pienentää ja vaikkapa harkita kahta pienempää rinnakkaista katalyyttisylinteriä, joita vaihdetaan venttiiliohjauksella katalyytin vanhetessa uunin huoltovälin pidentämiseksi. Nykyisen konstruktion huollettavuutta kannattaa kehittää vielä nopeampiin katalyyttivaihtoihin.

Lämmitetyn linjan lasittaminen voi teoriassa parantaa konversioastetta, mitä nyt ei havaittu käytännössä. Jos näytelinjan pituus on alle 1 metri, tavallinen lämmitetty linja on käyttökelpoinen ratkaisu kalibroitaessa alle 200°C mittauslämpötilassa toimivaa analysaattoria. Varsinainen näytteenotto-sondin konstruktio riippuu näytteenottoaikan olosuhteista ja mitattavan kaasun lämpötilasta.

Kokeiden puitteissa ei havaittu katalyytin tuoton heikkenemistä tai katalyytin vanhenemistä.

Lähdeluettelo

- /1/ Wemberg Antti. SO₃ katalyyttikokeet. Tutkimusraportti. Espoo 2012.
- /2/ Wemberg Antti. Rikkitrioksidin muodostumiselle otolliset olosuhteet. Tutkimusraportti VTT-R-05162-11. Espoo 2011.