

Røggasrensning - katalysatorer og processer under udvikling

Tidens strenge miljømæssige restriktioner kræver en effektiv rensning af røggasser fra kraftværker og andre industrielle kilder. Derfor undersøges de katalytiske processer, som anvendes til at reducere emissionen af nitrogenoxider i DeNO_x-processen og svovloxider i DeSO_x-processen fra industrielle røggasser

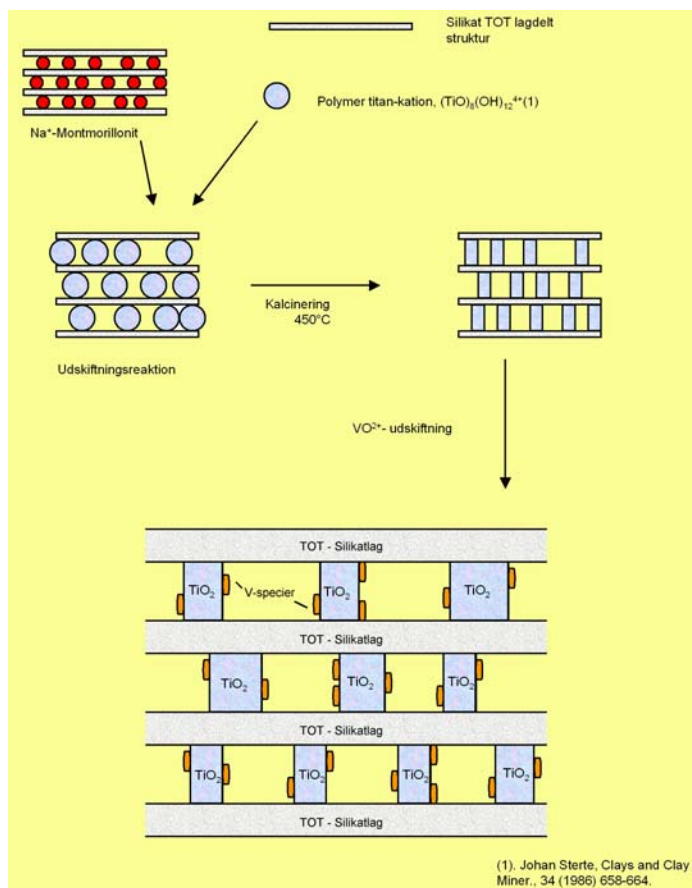
Af Rikke Mattsson, Søren Birk Rasmussen, Kim Michael Eriksen og Rasmus Fehrmann, rf@kemi.dtu.dk, Kemisk Institut og ICAT (Interdisciplinært forskningscenter for katalyse), DTU

Den industrielle røggas består typisk af 100-2000 ppm SO₂ (mængden er afhængig af det anvendte brændsel), ca. 1000 ppm NO_x (hvoraf ca. 95% er NO), 7% CO₂, 15% O₂ og ca. 5% vand. Rensningen for NO_x og SO_x foregår separat i den nævnte rækkefølge.

Dannelsen af NO_x er ikke afhængig af brændselsmaterialet, da atmosfærisk N₂ oxideres til NO_x i kedlerne ved de høje forbrændingstemperaturer. Den industrielle DeNO_x-katalysator er baseret på V₂O₅/TiO₂ tilsat WO₃ eller MoO₃ for termisk at stabilisere katalysatoren. Kemien bag disse katalysatorer er ikke tilstrækkeligt belyst, men det er vigtigt at forske i alternativer, der i langt højere grad end den industrielle katalysator er modstandsdygtige over for alkalimetalforgiftning. Sidstnævnte er især i Norden et hastigt voksende problem, da alkaliforurening primært opstår ved afbrænding af »grønne« brændsler som halm og biomasse.

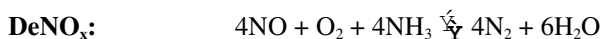
Normalt elimineres SO₂ ved udvaskning med kalk med store mængder gips som restprodukt. SO₂ kan i stedet oxideres katalytisk og opsamles som svovlsyre på samme måde som i industriel svovlsyreproduktion (eksempelvis SNOX-processen, Haldor Topsøe A/S), men processen er desværre forholdsvis dyr og besværlig pga. de relativt små mængder SO₂/SO₃ i røggassen. Alternativt kan man kombinere den katalytiske oxidation af SO₂ til SO₃ med en ionisk separation i en elektrokemisk celle.



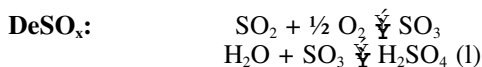


Figur 1. Skematisk tegning af syntesevejen til fremstilling af V-Ti-PILC-katalysatorer.

De overordnede reaktioner for DeNO_x- og DeSO_x-processerne er:



hvor DeNO_x-processen involverer injektion af ammoniak i støkiometrisk mængde, samt



hvor SO₃ absorberes i fortyndet svovlsyre. Oxidationen af SO₂ til SO₃ i svovlsyreproduktionen er katalyseret af en smelte distribueret på en porøs kiselgurbærer. Smelten består af en V₂O₅-MHSO₄-M₂S₂O₇ (M = Na, K, Cs) blanding ved 400-600°C.

DeNO_x: PILC-katalysatorer

Alternativer til den traditionelle DeNO_x-katalysator er syntetiseret og testet. De er baseret på lermineralet

montmorillonit, men de katalytisk aktive komponenter er stadig de traditionelle: V₂O₅ belagt på TiO₂. Med udgangspunkt i lermineraler øger man katalysatorens overfladeareal, og dermed muligheden for at mere stof kan omsættes på katalysatorens overflade, samt muligheden for at katalysatoren bliver mere alkaliresistent.

Montmorillonit er et lagdelt lermineral med en to-dimensionel gitterstruktur. Den to-dimensionelle gitterstruktur består af oxyanioner i et gitter, der er defineret af et øvre og nedre lag af tetraederiske positioner med et mellemliggende lag af oktaederiske positioner, det såkaldte TOT-(tetraeder-oktaeder-tetraeder)arrangement. Lagene er ikke ladningsneutrale, da en del af Al³⁺-positionerne i oxidnetværket er substitueret med Mg²⁺, hvorimod Si⁴⁺-positionerne er uforandrede. TOT-lagene er separeret af hydrerede kationer, typisk Na⁺ eller Ca²⁺, der sørger for elektroneutraliteten.

Det katalytiske bæreremateriale, TiO₂, kan introduceres i den lagdelte struktur ved at ionbytte Na⁺ eller Ca²⁺ med polymere titankationer, som efter yderligere hydrolyse og kalcinerings ved 450°C bliver til de ønskede TiO₂-søjler. Ved dannelsen af TiO₂-søjlerne øges afstanden mellem lerlagene med op til 15 Å. Man belægger derefter det TiO₂-søjlede materiale med V₂O₅ ved at opvarme det til 60°C under omrøring i en VOSO₄-opløsning. Efter kalcinerings ved 450°C er alt vanadium oxideret til V₂O₅. Undersøgelser har vist, at V₂O₅ hovedsageligt er associeret med TiO₂-søjlerne og kun i ringe grad med TOT-arrangementet. Katalysatoren kaldes for V-Ti-PILC, ordet PILC stammer fra det engelske Pillared Interlayered Clay. Lermineralet skifter i løbet af denne proces farve fra grålig montmorillonit til en orange, nærmest karryfarvet, katalysator. Syntesevejen kan følges skematisk på figur 1.

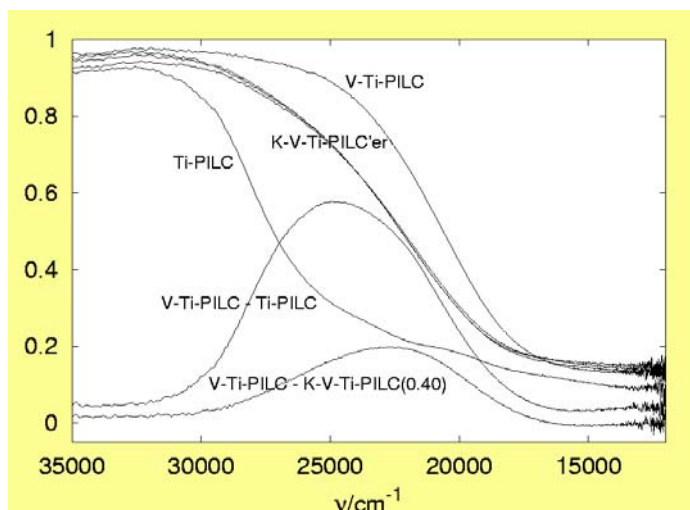
Disse alternative katalysatorer er primært fremstillet med henblik på at kortlægge deres alkaliresistens. En tidligere undersøgelse af traditionelle V₂O₅/TiO₂-katalysatorer har vist, at blot en relativ lille mængde K₂O kan deaktivere katalysatoren med 50%. Mængden af kalium, der skal til for at forgifte katalysatoren, måles ved det molære forhold mellem K og V - i dette tilfælde er K/V-forholdet 0.1. Alkaliforgiftningen er påført ved at belægge V-Ti-PILC-katalysatoren med en KNO₃-opløsning. KNO₃ dekomponeres til K₂O ved endnu en calcinerings ved 450°C. I tabel 1 ses vanadium- og kaliumindholdet i den friske V-Ti-PILC-katalysator og de tre kaliumforgiftede. Katalysatoren er blevet forgiftet, så en af de resulterende K-V-Ti-PILC'er langt under K/V=0.1 og to er over.

En måde at detektere de strukturelle ændringer, som fås ved kaliumforgiftning, er at bruge Diffus Reflektans Spektroskopi (DRS). Målingerne er afbildet i figur 2. Vha. DRS kan man følge overgangsmetallets (vanadiums) oxidationstrin og koordination på overfladen af bærerematerialet. Alle spektre er karakteriseret ved brede absorptionsbånd uden synlig finstruktur, forskellene viser sig udelukkende i bredden af absorptionsbåndene. Det svageste bånd er fra bærerematerialet, Ti-PILC, som har en relativ smal top. Når V₂O₅ forankres i et monolag på bærerematerialet, sker der en markant forandring. V-Ti-PILC har, som det ses, det bredeste spektrum. Det viser sig, at de kaliumforgiftede katalysatorspektre er identiske, uanset om

Prøvenavn	V [%] [%]	K [%]	K/V-molforhold
V-Ti-PILC	3.11	0.05	0.01
K-V-Ti-PILC(0.40)	2.16	0.66 ^a	0.40
K-V-Ti-PILC(0.26)	2.09	0.42 ^a	0.26
K-V-Ti-PILC(0.02)	2.06	0.034 ^a	0.02

^aKaliummængden er korigeret for et naturligt indhold på 0.05 % for en V-Ti-PILC.

Tabel 1. Vanadium- og kaliumindhold af V-Ti-PILC-katalysatorerne.



Figur 2. Diffusreflektansspektre af Ti-PILC, V-Ti-PILC og K-V-Ti-PILC (V-Ti-PILC forurenet med kalium). Ligeledes ses differensspektre mellem V-Ti-PILC og henholdsvis og K-V-Ti-PILC og V-Ti-PILC.

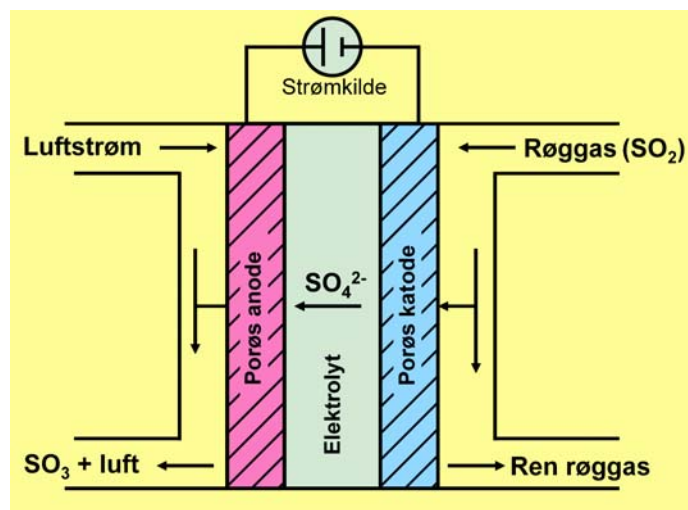
katalysatoren er forgiftet i stor eller lille grad. K-V-Ti-PILC-spektrene har en bredde, der ligger imellem de to andre spektre. Umiddelbart kan man ikke konkludere noget af disse spektre, da manglen på finstruktur gør dem vanskelige at opløse, men differensen mellem spektrene opklarer ændringerne i overfladestrukturen. Forskellen mellem V-Ti-PILC og Ti-PILC og mellem K-V-Ti-PILC og V-Ti-PILC er afbildet i figur 2. I begge tilfælde udgør forskellen et bredt bånd, som kan opløses i to Gaussiske komponenter. Differensbåndene har maxima ved samme bølglængder, 25500 og 22000 cm^{-1} , men forholdet mellem de to bånd er forskellige.

De to bånd genkendes fra et DR-spektrum af rent V_2O_5 [1] som et LCT-(lower-energy charge-transfer) bånd af terminale $\text{V}^{\text{V}}=\text{O}$ -dobbeltbindinger samt et CT-(charge-transfer) bånd af konjugerede VO_6 -kæder, begge i stærkt forvredne oktaederiske arrangementer. Man ser ikke ideelle strukturelle arrangementer af metaloxider på katalysatorer, der pga. placeringen på katalysatorens overflade ikke optræder i et velordnet arrangement, som i f.eks. en krystal.

Af DR-spektrene ses, at overfladestrukturen på en frisk V-Ti-PILC-katalysator består af vanadium i oxidationstrinnet +V, hvoraf ca. 60 % udgør terminale $\text{V}^{\text{V}}=\text{O}$ -dobbeltbindinger, mens resten er konjugerede VO_6 -kæder, som tænkes jævnt fordelt. Ved forgiftning af katalysatoren med kaliumioner, sker der en væsentlig forandring af vanadiumoxids overfladestruktur. Arealet under kurven, som repræsenterer VO_6 -kæderne, er dobbelt så stor, som den der repræsenterer de terminale $\text{V}^{\text{V}}=\text{O}$ -bindinger. Dette tyder på, at VO_x -specierne på overfladen agglomererer, så VO_6 -kæderne brydes op og terminale $\text{V}^{\text{V}}=\text{O}$ -bindinger dannes. Det er bemærkelsesværdigt, at effekten opstår ved den mindst mulige kaliumforgiftning og derefter er uændret uafhængig af den forgiftende kaliummængde.

K-V-Ti-PILC-katalysatorerne er testet i en røggas, som kun indeholder O_2 , SO_2 og vanddamp, og foreløbige resultater indikerer, at når først katalysatoren er kaliuminficeret, reduceres $\text{V}^{+\text{V}}$ på overfladen meget lettere, og der dannes en større mængde $\text{V}^{+\text{IV}}$ end ønsket. Muligvis er det resultatet af smeltdannelse mellem de involverede komponenter, som ved lang tids påvirkning resulterer i krystaldannelse på katalysatorens overflade. På overfladen dækker krystallerne for de vigtige katalytisk aktive positioner.

Undersøgelser af katalysatorens aktivitet i simuleret industriel røggas er planlagt.



Figur 3. Principskitse af en elektrokemisk celle til elektrokatalytisk fjernelse SO_x fra røggaser.

DeSO_x : Elektrokatalytisk røggasrensning

En elektrokatalytisk membranproces baseret på en keramisk elektrokemisk celle (inspireret af smeltet-carbonat-brændsels-celleteknologi) er under udvikling til oxidation og opsamling af svovlholdige forbindelser.

I denne proces er elektrolytten en katalytisk aktiv smelte, fremstillet af en blanding af V_2O_5 og $\text{M}_2\text{S}_2\text{O}_7$ ($\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{Cs}$). ➔



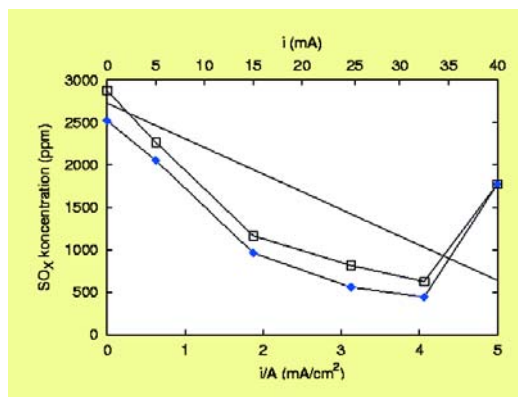
Alt i kryo!

- Beholdere til opbevaring af flydende gasser.
- Beholdere til opbevaring af prøver.
- Beholdere til forsendelse af prøver.
- Arbejdsbeholdere (termospande).
- Alt i sikkerheds- og håndteringsudstyr.

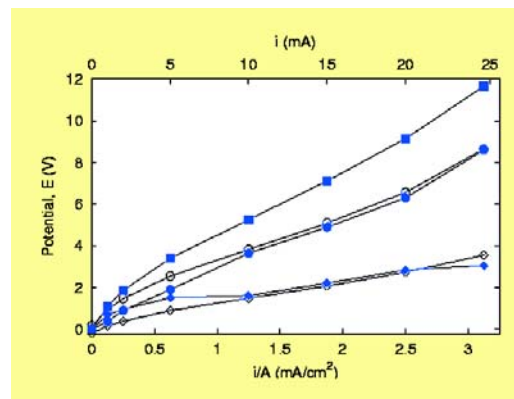
Ring 76 25 25 25 for mere information.

HEDE NIELSEN
ASSOCIERET MED AIR LIQUIDE

E-mail: hede-nielsen@hn.dk Homepage: www.hn.dk



Figur 4. SO₂-udledning fra 125 ml/min simuleret røggas i den elektrokemiske celle som funktion af påtrykt strømtæthed over cellens elektroder: (□) repræsenterer SO₂-niveau, mens (○) repræsenterer total SO_x.



Figur 5. Polarisation over den elektrokemiske celle. (n): Polarisation over hele cellen. (m): Polarisation fra anode til elektrolyt (1): Ohmsk modstand over cellen. (o): Polarisation fra katode til elektrolyt. (v): Diffusions- og massetransportpolarisation over hele cellen.

På figur 3 (side 13) ses en principtegning af de kemiske reaktioner i en skitse af forsøgsopstillingen. Elektroner tilføres vha. strøm til elektroden i det elektrokammer, der indeholder den SO₂-holdige røggas, hvorved kammeret bliver katodisk. Katodereaktionen er reduktion af O₂ til 2O²⁻, og oxidationerne reagerer med SO₃ eller S₂O₇²⁻ i smelten, hvorved der dannes sulfater. Smelten, som befinder sig i porerne på katoden, bliver negativt ladet. Det er kritisk mht. oxidation af SO₂, da kun vanadium i oxidationstrin +V i smelten er katalytisk aktiv. Reduceres vanadium til +IV, udfældes det let som inaktive krystaller, der blokerer porerne. I kraft af anodens positive ladning migrerer sulfat gennem membranen og dekomponerer under dannelse af SO₃ og ½O₂, hvorved det elektrokemiske kredsløb sluttet. SO₃ og ½O₂ frigives på gasform i anodekammeret. Nettoreaktionen over hele cellen er SO₂ + ½ O₂ → SO₃, og svovlforbindelserne kan let opsamles i en gasstrøm, og en relativt koncentreret strøm af SO₃ opnås. Den viderebearbejdes f.eks. til svovlsyre.

I en årrække har udviklingen af denne proces været begrænset af dårlig katalytisk oxidation af SO₂ på katodesiden, efterfulgt af krystallers blokering af porerne. På Georgia Institute of Technology blev der derfor fremstillet og testet en serie saltsmelter med høj katalytisk aktivitet ved temperaturer mellem 450-520°C. Som vist i figur 4 forbedrer disse smelter den begrænsende strømtæthed med en faktor 3 sammenlignet med tidligere opnåede resultater [2]. Noget tyder dog på, at det katalytiske trin ikke er det eneste, som begrænser processen. Høj driftstemperatur (>440°C) er nødvendig for at opretholde en høj opløselighed af sulfat, som dannes i smelten under processen. Under forsøgene viste der sig også et nyt problem, som skal løses for at øge effektiviteten af denne proces. Det skal også undgås, at elektrolytten elektroosmotisk tiltrækkes af de negativt ladede områder (katode + katodestromkollektor) og derved kryber væk fra anoden. Det resulterer i oversvømmelse af katoden med elektrolyt, som giver massetransportbegrænsninger, og den elektriske kontakt mistes mellem anoden og elektrolytten. Det observeres som øget ohmsk modstand over cellen (figur 5).

Resultaterne fra hidtidige undersøgelser viser lovende muligheder for forbedring af processen med henblik på at gøre den økologisk og økonomisk rentabel for industrien. Fremtidigt arbejde skal for at sikre tilstrækkelig SO₄²⁻-aktivitet i smelten fokusere på optimering af temperaturvinduet og smeltesam-

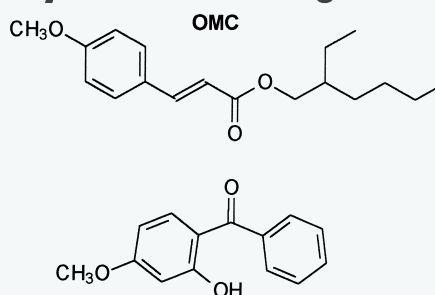
mensætningen af alkalipyrosulfaterne. En anden vigtig faktor er forsøget på at tilpasse porernes størrelsesfordeling i anode- og katodematerialet med henblik på at minimere elektrolyttens krybende effekt.

Tak til dr.tech. Nan-Yu Topsøe, Haldor Topsøe A/S, og professor Jack Winnick, Georgia Institute of Technology, for eksperimentel assistance.

Referencer

1. G. Centi, S. Perathoner, F. Trifiro, A. Aboukais, C.F. Aissis, M. Guelton, J. Phys. Chem. 96 (1992) 2617.
2. S.B. Rasmussen, K.M. Eriksen, R. Fehrmann, J. Winnick, Proc. Twelfth International Symposium on Molten Salts, ed. P. Trulove et al., The Electrochemical Society, Pennington, N. J., 99-41 (2000) 694.

Nyt om sololie og risici



Det er den ultraviolette del af sollyset, der skader huden og kan give anledning til hudcancer. Man forsøger at beskytte huden med sololier og cremer, der

indeholder stoffer, der absorberer den mest kortbølgede del af UV-strålingen. Det er typisk stoffer, der indeholder benzenringe og dobbeltbindinger, som f.eks. de to forbindelser, der er vist på figuren.

Forbindelsen OMC, som anvendes i 90% af sololieerne, kaldes i sololieindustrien octylmethoxycinnamat (man ser, at de ikke har sat sig ind i IUPAC nomenklaturen). Forsøg har vist, at stoffet dræber musceller ved en langt lavere koncentration, end den der anvendes i sololier, så man bør nok anvende den form for solbeskyttelse med en vis omtanke.

Carl Th.

Sinister side of sunscreens, *New Scientist*, 7. oktober 2000, side 13.