

Jasmiina Palo

# Koksaamokaasun rikinpoisto

Metropolia Ammattikorkeakoulu

Insinööri (AMK)

Kemiantekniikka

Insinööriytyö

30.3.2018

Tekijä Otsikko	Jasmiina Palo Koksaamokaasun rikinpoisto
Sivumäärä Aika	33 sivua + 4 liitettä 30.3.2018
Tutkinto	Insinööri (AMK)
Tutkinto-ohjelma	Bio- ja kemiantekniikka
Ammatillinen pääaine	Kemiantekniikka
Ohjaajat	Lehtori Timo Seuranen Tutkija Johanna Kihlman Tutkija Noora Kaisalo
<p>Työn tarkoituksena oli tutkia koksaamokaasun katalyyttistä rikinpoistoa (HDS, Hydrodesulphurization) ilmakehän paineessa. Puhdistettua koksaamokaasua voitaisiin siten käyttää kiinteäoksidipolttokennosysteemissä polttoaineena. Katalyyttistä rikinpoistoa käytetään erityisesti öljynjalostuksessa vaikeasti erotettavien orgaanisten rikkiyhdisteiden poistamiseen. Rikinpoistoreaktiot tapahtuvat tyypillisesti korkeassa lämpötilassa ja paineessa.</p> <p>Koksaamokaasun katalyyttistä rikinpoistoa testattiin VTT:n laboratoriossa jatkuvatoimisella tulppavirtausreaktorilla käyttäen simuloitua koksaamokaasua. Kokeita varten valmistettiin kaksi molybdeenipohjaista katalyyttiä (Ni-Mo/<math>\gamma</math>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ja Co-Mo/<math>\gamma</math>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) märkäimpregnoinnilla. Lisäksi eräs kaupallinen katalyytti valittiin vertailukohteeksi. Tutkittavien katalyyttien aktiivisuuksia testattiin lämpötilaa (<math>T_{asetus}=250-330</math> °C) ja vaihtumaa (3000–11 000 h<sup>-1</sup>) muuttamalla. Deaktivoitumista seurattiin toistokoe pisteen avulla. Itse valmistetuilla katalyyteillä tehtiin lämpötilakoesarjan lopuksi pidemmät koeajot stabiilin tilan löytämiseksi ja tarkasteltiin rikkivedyn vaikutusta niiden aktiivisuuteen.</p> <p>Kokeiden perusteella Ni-Mo/<math>\gamma</math>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-katalyytti osoittautui aktiivisimmaksi. Kyseisellä katalyytillä päästiin pienemmillä vaihtumilla lähelle teoreettista maksimikonversiota (100 %) lämpötila-alueen ääripäässä. Tutkitut katalyytit osoittivat aktiivisuutta hiilivetyjen hydrausreaktioille, mikä nosti reaktiolämpötilaa 50–62 astetta.</p> <p>Koeajoissa havaittiin katalyyttien deaktivoituvan voimakkaasti ensimmäisen vuorokauden aikana. Stabiilin tilan saavutettua katalyytin aktiivisuus laski hitaasti asteittain. Katalyyttien deaktivoitumisen syy jäi epäselväksi.</p> <p>Koelaitteistoa jouduttiin korjailemaan työn aikana teknisten ongelmien vuoksi. Erityisesti ter- van ja tiofeenin malliainesyöttö osoittautui haasteelliseksi. Haasteista huolimatta työlle asetetut tavoitteet saavutettiin ja kokeellinen osa loi pohjaa jatkokehitykselle.</p>	
Avainsanat	koksaamokaasu, HDS, Ni-Mo/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Co-Mo/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

Author Title	Jasmiina Palo Coke-oven gas hydrodesulphurization
Number of Pages Date	33 pages + 4 appendices 30 March 2018
Degree	Bachelor of Engineering
Degree Programme	Biotechnology and Chemical Engineering
Professional Major	Chemical Engineering
Instructors	Timo Seuranen, Senior Lecturer Johanna Kihlman, Research Scientist Noora Kaisalo, Research Scientist
<p>The aim of the thesis was to study coke-oven gas hydrodesulphurization (HDS) at atmospheric pressure. Sulphur-free gas could then be used as a fuel in solid oxide fuel cell system. HDS is used traditionally in refineries to reduce the sulphur content of fuels. The HDS reactions occur usually at elevated temperature and pressure.</p> <p>The HDS of coke-oven gas was studied with continuous plug flow reactor in the laboratory of VTT Technical Research Centre of Finland using simulated coke-oven gas. Two molybdenum-based catalysts (Ni-Mo/<math>\gamma</math>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Co-Mo/<math>\gamma</math>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) were synthesized for HDS testing. In addition, one commercial catalyst was chosen for comparison. Activities of the catalysts towards HDS were studied at different temperatures (<math>T_{\text{set point}}=250\text{--}330\text{ }^{\circ}\text{C}</math>) and space velocities (3000–11 000 h<sup>-1</sup>). Catalyst deactivation was monitored with repetitive testing of reference condition. Long-term activity tests were conducted with the self-prepared catalysts to determine the stability of the catalysts. In addition, the effect of sulphur was studied with the self-made catalysts.</p> <p>On the basis of the experiments, the Ni-Mo/<math>\gamma</math>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst proved to be the most active catalyst. Increasing the temperature enhanced catalyst's activity at lower space velocities near to thermodynamic equilibrium. All the catalysts showed activity towards hydrogenation of hydrocarbons, which increased the reaction temperature by 50–62 °C depending on the catalysts used. Rapid deactivation of the catalysts was observed during the first 24 hours of testing after which the activity decreased gradually. The cause of deactivation remained unknown.</p> <p>There were some technical difficulties concerning the equipment used in the experiment. Especially tar-thiophene input/pumping proved to be quite challenging. Despite the challenges, objectives set to the thesis were achieved and knowledge needed for further research was gathered successfully.</p>	
Keywords	coke-oven gas, hydrodesulphurization, Ni-Mo/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Co-Mo/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

## Sisällys

### Lyhenteet ja käsitteet

1	Johdanto	1
2	Terästeollisuus ja koksamokaasu	2
3	Katalyyttinen rikinpoisto vedyllä	4
3.1	Koksamokaasun orgaanisten rikkiyhdisteiden reaktiot	6
3.2	Sivureaktiot	7
4	HDS-katalyytit	8
4.1	Katalyyttien valmistus ja esikäsittely	9
4.2	Katalyyttien aktiivinen rakenne	10
4.3	Katalyytin deaktivoituminen	12
5	Kokeellinen osuus	14
5.1	Katalyytit ja reagenssit	14
5.2	Koelaitteisto	15
6	Analyysimenetelmät	16
6.1	Kaasuanalysaattori	16
6.2	Kaasukromatografi	17
7	Katalyyttien rikitys	18
8	Laskenta	20
9	Aktiivisuuskokeet ja niiden tulokset	21
9.1	Esikokeet	22
9.2	Katalyyttivertailu	23
9.3	Pitkäaikaiskoe ja rikin määrän vaikutus	27
9.4	Rikkiyhdisteanalyysi	28
9.5	Deaktivoituminen	28
9.6	Virhetarkastelu	29
10	Yhteenveto	30
	Lähteet	31

## Liitteet

Liite 1. Co-Mo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- ja Ni-Mo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-katalyyttien valmistus

Liite 2. Koesuunnitelma ja tulokset

Liite 3. Analysaattorikuva lämpötilakoesarjan ajalta

Liite 4. Kaupallisen ja Co-Mo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-katalyytin tuotekaasun kromatogrammit

## Lyhenteet ja käsitteet

Alifaattinen yhdiste	Orgaaninen yhdiste, joka ei ole aromaattinen eli ei sisällä bentseenirengasta.
Co-Mo	Koboltti-molybdeeni.
GHSV	<i>Gas Hourly Space Velocity</i> . Kaasun tilavuusvirta katalyytin tilavuutta kohti ( $\text{h}^{-1}$ ) eli vaihtuma.
HDS	<i>Hydrodesulphurization</i> . Katalyyttinen rikinpoisto vedyllä.
Hydrogenolyysi	Kemiallinen reaktio, jossa hiili-hiili- tai hiili-heteroatomien yksinkertainen sidos lohkeaa tai hajoaa.
Ni-Mo	Nikkeli-molybdeeni.
PPM	<i>Parts per million</i> . Suhdeyksikkö, joka ilmaisee, kuinka monta miljoonasosaa jokin on jostakin.
STM	<i>Scanning tunneling microscopy</i> . Tunnelointimikroskopia.

## 1 Johdanto

Insinööri työ tehtiin Teknologian tutkimuskeskus VTT Oy:lle, osana käynnissä olevaa GrInHy-projektia\*. EU:n rahoittamassa ryhmähankkeessa demonstroidaan reversiibelin elektrolyyseri-polttokenno-systeemin toimivuutta teollisessa ympäristössä. Järjestelmän ydinkomponentti on korkean lämpötilan elektrolyyseri, jolla tuotetaan uusiutuvan energian ylituotannosta saatavan sähköän avulla vetyä. Reversiibelillä systeemillä voidaan tuottaa uusiutuvan sähköän korkean kysynnän aikana sähköä polttokennomoodissa, jolloin systeemin tehokkuutta voidaan parantaa ja tuotannosta saadaan kannattavampaa. Kyseinen demolaitos on sijoitettu saksalaisen terästehtaan yhteyteen, jossa se voi hyödyntää tehtaan sivutuotteiden sisältämää lämpöenergiaa elektrolyyserillä hyötysuhteen parantamiseksi.

Työssä tarkasteltiin mahdollisuutta käyttää terästeollisuuden sivutuotetta, koksamokaasua, lämpöenergian lisäksi myös polttokennon polttoaineena. Kaasun polttoainekäyttö edellyttää haitallisten rikkiyhdisteiden poistamista kaasusta, sillä ne myrkyttävät polttokennolla käytettyjä katalyyttejä. Työssä keskityttiin tutkimaan kaasun sisältämien orgaanisten rikkiyhdisteiden erotusta katalyyttisesti vedyn avulla (HDS, hydrodesulphurization). HDS on erityisesti öljynjalostuksessa käytetty korkeapaineinen rikinpoistomenetelmä, jossa käytetään katalyyttejä konvertoimaan orgaanisia rikkiyhdisteitä hiilivedyiksi ja rikkivedyksi.

Työn kokeellisessa osassa testattiin koksamokaasun puhdistamista ilmanpaineisella reaktorilla. Kokeisiin valittiin kolme eri katalyyttiä, joiden suorituskykyä testattiin vaihtamalla ja lämpötilaa muuttamalla. Kokeita varten valmistettiin kaksi molybdeenipohjaista katalyyttiä (Ni-Mo) ja (Co-Mo) märkäimpregnoinnilla ja lisäksi eräs kaupallinen katalyytti valittiin vertailukohdaksi. Ennen aktiivisuuskokeita katalyytit aktivoitiin rikkivetyä sisältävällä kaasuseoksella. Itse tehdyillä katalyyteillä tutkittiin lisäksi niiden aktiivisuuden muutosta ajan kuluessa ja testattiin lyhytaikaisesti rikin määrän vaikutusta aktiivisuuteen.

\* Tämä projekti on saanut rahoitusta polttokennot ja vety 2 teknologia-aloitteen (Fuel Cells and Hydrogen 2 Joint Undertaking) rahoitus sopimuksen nro 700300 nojalla. Tätä teknologia-aloitetta tukevat Euroopan unionin tutkimuksen ja innovoinnin Horisontti 2020 -ohjelma, teollisuusryhmittymä Hydrogen Europe ja tutkimusryhmittymä N.ERGHY.

## 2 Terästeollisuus ja koksamokaasu

Terästeollisuus on yksi suurimmista tuotantosektorin energiankuluttajista maailmassa, jonka myötä se vastaa 5–7 %:sta vuodessa tuotetuista hiilidioksidipäästöistä (Bermúdez ym. 2013: 150). Jatkuvan tarkastelun kohteena ovatkin raudan- ja teräksenvalmistuksen ympäristövaikutukset. Eurooppa 2020 -strategia ja uudistunut päästökauppalaki velvoittavat terästeollisuuden yrityksiä energiaintensiivisyyteen ja ilmastonsuojelun kehittämiseen. Teollisuuden on löydettävä uusia tapoja kehittää toimintaansa ”vihreämpään” suuntaan. Kiinnostuksen kohteeksi on noussut sivutuotevirtojen arvokkaiden komponenttien hyödyntäminen uusiutuvan energian tuotannossa, mikä vaikuttaa siten epäsuorasti myös prosessin hiilijalanjälkeen. (Terästeollisuus ja ympäristö.)

Suurin osa maailmassa tuotetusta teräksestä valmistetaan integroiduissa terästehtaissa. Integroidulla tehdasalueella sijaitsee yleensä useita yksikköprosesseja kuten masuuni, koksamo, sintraamo ja sivutuotelaitokset. Teräksen valmistuksessa käytettävä polttoaine, koksi, valmistetaan koksamoissa kuumentamalla kivihiiltä hapettomassa tilassa eli kuivatislaamalla. Koksia käytetään masuuneissa teräksen raaka-aineen, raudan, pelkistämiseen. (Suopajarvi 2013: 6–11.)

Koksin valmistuksesta sivutuotteena saatava koksamo- eli koksikaasu on kompleksi kaasuseos, joka sisältää vetyä, keveitä hiilivetyjä, häkää ja hiilidioksidia. Puhdistamaton koksikaasu sisältää lisäksi runsaasti epäpuhtauksia kuten tervaa, ammoniakkaa ja rikin yhdisteitä. Syntyneen kaasun koostumus vaihtelee koksausprosessissa käytetystä kivihiililähteestä riippuen. Koksamot tuottavat keskimäärin 360 m<sup>3</sup> koksamokaasua tuotettua koksitonnia kohti. (Razzaq ym. 2013: 288–289; Sun ym. 2012: 6205.)

Sivutuotelaitoksilla koksikaasu puhdistetaan päästöjen minimoimiseksi ja sivutuotteiden talteenottoa varten. Puhdistusprosesseissa erotetaan tervayhdisteet, ammoniakki ja suurin osa typpi- ja rikkiyhdisteistä, jotka voidaan myydä eteenpäin teollisuuden raaka-aineiksi. Puhdistettu koksamokaasu sisältää lähinnä vetyä (55–60 til-%), metaania (23–27 til-%), häkää (5–8 til-%), typpeä (3–6 til-%), hiilidioksidia (~2 til-%) ja kevyitä hiilivetyjä (C<sub>2</sub>–C<sub>6</sub>) noin (2–3 til-%). Lisäksi koksamokaasu sisältää pieniä pitoisuuksia rikin yhdisteitä ja muita epäpuhtauksia. (Bermúdez ym. 2013: 150; Qu ym. 2016: 293.)

Puhdistetulla koksamokaasulla on kohtuullinen tehollinen lämpöarvo 17–18 MJ/m<sup>3</sup>, ja sitä kierrätetään takaisin tehtaan prosesseihin sähkön- ja lämmöntuotantoon sekä polttoaineeksi muun muassa koksamolle. Koksikaasun prosessointi ja käyttö parantavat tehtaan energiatehokkuutta ja vähentävät haitallisten kasvihuonekaasujen, metaanin ja hiilidioksidin, päästöjä ympäristöön. Koksamokaasun arvokkaat komponentit, esimerkiksi vety ja kevyet hiilivedyt, tekevät siitä varteenotettavan raaka-aineen myös kemikaalien valmistukseen ja erilaisiin energiantuotantomalleihin kuten polttokennosovelluksiin, turbiineihin sekä moottoreihin. (Bermúdez ym. 2013: 150–159; Razzaq ym. 2013: 291–297; Qu ym. 2016: 293–294.)

### Polttokenno

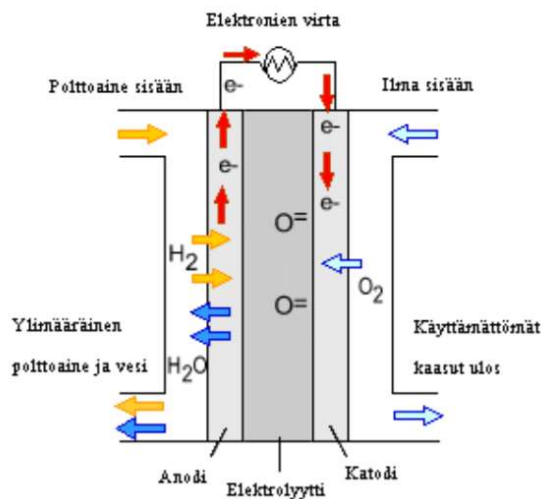
Polttokennot ovat sähkökemiallisia laitteita, jotka muuntavat polttoaineen kemiallisen energian suoraan sähkö- ja lämpöenergiaksi. Kenno koostuu kahdesta elektrodista, anodista ja katodista, jotka on erotettu toisistaan ioneja johtavalla elektrolyytillä. Anodille syötetty polttoaine hapettuu, jolloin vapautuu elektroneja. Vapautuneet elektronit kulkeutuvat ulkoisen virtapiirin kautta katodille. Elektronien liike synnyttää kennon tuottaman sähkövirran. Katodille syötetty hapetin reagoi elektronien kanssa eli pelkistyy. (Halinen, 2007; Ojapalo, 2010: 4–8.)

Polttokennot tuottavat tehokkaasti sähköä niin kauan kuin niihin syötetään polttoainetta. Kennojen polttoaineena voidaan käyttää vetyä tai erilaisia hiilivety-yhdisteitä ulkoisella tai sisäisellä reformoinnilla. Reformoinnilla tarkoitetaan polttoaineen esikäsitelyä, jossa hiilivedyt muunnetaan vedyksi ja hiilimonoksidiksi. Mikäli polttoaineena käytetään pelkkää vetyä, ei reformoinnin tarvetta ole. Vedyn polttoainekäyttö tuottaa reaktiotuotteena vain vettä, mutta hiilivedyt tuottavat veden lisäksi myös hiilidioksidia. Käytetty polttoaine ja elektrolyytti vaikuttavat tapahtuviin kemiallisiin reaktioihin. Elektrolyytti voi olla joko positiivisesti tai negatiivisesti varautunut. Varauksesta riippuen reaktiotuotteet syntyvät joko anodilla tai katodilla. Kennoissa käytetään usein katalyyttejä nopeuttamaan elektrodeilla tapahtuvia reaktioita. (Halinen 2007; Ojapalo 2010: 4–8; Oksanen 2011: 39–40.)

Yksikkökennojen tuottama jännite on pieni (~1 V), minkä vuoksi polttokennot kytketään sarjaan niin kutsuiksi kennostoiksi antamaan suuremman jännitteen. Kennosto koostuu yksikkökennojen lisäksi tiivisteistä ja bipolaarilevyistä. Levyt jakavat kaasuvirtaukset tasaisesti kennon pinnalle niiden jakelukanavia pitkin. Lisäksi ne estävät polttoaineen ja

hapettimen sekoittumisen keskenään ja kuljettavat reaktiotuotteet pois kennostosta. (Halinen 2007; Ojapalo 2010: 5; Oksanen 2011: 41–42.)

Kuvassa 1 on havainnollistettu korkealämpöisen (600–1000 °C) kiinteäoksidipolttokennon toimintaperiaate, jonka tyyppisessä ratkaisussa koksaaamokaasua käytettäisiin polttoaineena. Kiinteäoksidipolttokennoilla käytetään tavallisesti keraamista yttria-zirkonia-seosta elektrolyytinä ja kennon sisäinen reformointi mahdollistaa monen tyyppisten polttoaineiden käytön. Lisäksi korkeiden lämpötilojen ansiosta kennolla voidaan käyttää halvempia katalyyttivaihtoehtoja, kuten nikkeliä. (Ojapalo 2010: 21–22; Oksanen 2011: 14–16.)



Kuva 1. Kiinteäoksidipolttokennon toimintaperiaate (Ojapalo 2010).

Polttokennojen hyviä ominaisuuksia ovat niiden vähäiset ympäristörasitukset ja erinomainen hyötysuhde. Polttokennojen käytön haasteita ovat muun muassa kennojärjestelmien korkeat hinnat, korroosion ja lämpötilan kestävyys sekä polttoaineen puhtausvaatimukset. Epäpuhtauksista erityisesti rikki on kennojen katalyyteille myrkyllinen ja tulee poistaa polttoaineesta ennen sen käyttöä. (Oksanen 2011: 14–20.)

### 3 Katalyyttinen rikinpoisto vedyllä

Rikki on yleinen epäpuhtaus fossiilisista raaka-aineista valmistetuissa polttoaineissa. Rikkiyhdisteet aiheuttavat erilaisia ongelmia polttoaineiden jalostuksessa ja käytössä. Ne muun muassa deaktivoivat jalostusprosesseissa käytettyjä katalyyttejä ja aiheuttavat

korroosiota laitteissa ja putkistoissa. Palaessaan polttoaineeseen jäänyt rikki muodostaa rikkidioksidipäästöjä, jotka reagoivat ilmakehässä veden kanssa ja muodostavat maaperää happamoittavia sateita. Ilmakehään päässeet rikkiyhdisteet aiheuttavat myös useita terveyshaittoja. (Junttila 2016: 24; Srivastava 2012: 759–760.)

Hydrodesulphurization (HDS) on teollisuudessa paljon käytetty katalyyttinen rikinpoistomenetelmä. Jalostamot käyttävät kyseistä vetykäsittelyä rikkiyhdisteiden poistamiseksi kaasumaisista ja nestemäisistä polttoaineista, kuten maakaasusta, bensiinistä ja diesel-polttoaineesta. Katalyyttisessä HDS-prosessissa syötön orgaaniset rikkiyhdisteet reagoivat vedyn kanssa muodostaen rikkivetyä ( $H_2S$ ) ja hiilivetyjä ( $C_nH_m$ ) (yhtälö 1). (Carnell 1989: 198; Srivastava 2012: 761–765; Steiner 2002: 2–7.)



Teollisen mittakaavan rikinpoistoprosessit toteutetaan yleensä korkeassa lämpötilassa (300–450 °C) ja paineessa (30–50 bar) molybdeeni-pohjaisen katalyytin läsnä ollessa. HDS-reaktiot tapahtuvat tavallisesti kiintopatjareaktorissa, johon puhdistettava kaasu tai neste syötetään yhtäaikaaisesti vetykaasun kanssa reaktorin yläosasta. Syöttö virtaa katalyyttipartikkeleiden välissä olevien aukkojen läpi reaktorin ulostuloon. Nestemäisiä polttoaineita puhdistettaessa vety tulee ensin liuottaa nesteeseen. Korkea prosessipaine parantaa paitsi orgaanisten rikkiyhdisteiden konversiota, niin myös lisää nestesyöttöön lisätyn vetykaasun liukoisuutta. Reaktiossa muodostunut rikkivety voidaan erottaa esimerkiksi muunnellun Claus-prosessin tai sinkkioksidipedin avulla ja vaihtelee polttoaineen olomuodosta riippuen. (Alsolami 2012: 2; Carnell 1989: 206; Srivastava 2012: 761–765; Vogelaar 2005: 2–7.)

Katalyyttiseen rikinpoistoprosessiin vaikuttavia tekijöitä on useita. Käytetyn katalyytin, lämpötilan ja paineen lisäksi huomioitavia muuttujia ovat syöttökaasun koostumus, tilavuusvirran ja katalyyttipedin tilavuuden suhde (GHSV, gas hourly space velocity) sekä reaktori- ja prosessisuunnittelu. Lisäksi katalyyttien ominaisuuksiin voidaan vaikuttaa muun muassa muuttamalla katalyytin koostumusta tai sen valmistusprosessia. (Alsolami 2012: 2–4.)

### 3.1 Koksaamokaasun orgaanisten rikkiyhdisteiden reaktiot

Koksaamokaasun sisältämät rikkiyhdisteet ovat epäorgaaninen rikkivety ( $H_2S$ ) sekä orgaaniset rikkiyhdisteet karbonyylisulfidi ( $COS$ ), hiilidisulfidi ( $CS_2$ ) ja tiofeeni ( $C_4H_4S$ ). Koksaamokaasun rikkiyhdistekoostumus vaihtelee riippuen koksausprosessissa käytetystä kivihiilityypistä, prosessin olosuhteista ja kaasun puhdistusmenetelmästä. (Razzaq ym. 2013: 288–289; Zhang ym. 2009: 764; Qu ym. 2016: 293–295.)

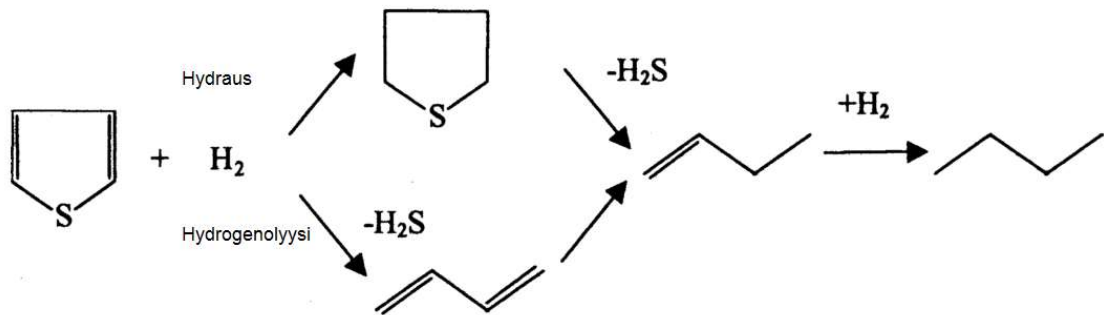
Orgaanisten rikkiyhdisteiden reaktiot ovat eksotermisiä ja vapauttavat lämpöä 40–80 kJ/mol kuluttua  $H_2$ -moolia kohden. Orgaanisten rikkiyhdisteiden pitoisuudet syötössä ovat usein hyvin pieniä, joten niiden reaktioiden aiheuttamaa lämpötilan nousua harvoin huomioidaan. Koksaamokaasun sisältämien orgaanisten rikkiyhdisteiden mahdolliset HDS-reaktiot on esitetty alla. (Carnell 1989: 200; Kohl & Nielsen 1997: 1165–1166; Bhattia 1971: 605–606.)



Katalyyttisen rikinpoiston nopeus ja erotettavuus riippuvat poistettavien rikkiyhdisteiden molekyyliarakenteesta ja voivat vaihdella kaasukomponenttien välillä moninkertaisesti. Tavallisesti asykliset rikkiyhdisteet, kuten  $CS_2$  ja  $COS$ , ovat hyvin reaktiivisia ja voidaan erottaa syöttökaasusta lähes kokonaan jo hyvin miedoissa prosessiolosuhteissa. Tiofeeni on rengasrakenteensa takia vähemmän reaktiivinen ja hankalammin erotettava yhdiste. (Babich & Moulijn 2002: 610–611; Carnell 1989: 203.)

Koksaamokaasun orgaanisten rikkiyhdisteiden reaktiot voivat tapahtua katalyytin pinnalla kahta reaktioreittiä pitkin. Hydrogenolyysireitissä rikkiatomi lohkeaa suoraan mole-

kyylistä ja korvautuu vedyllä. Hydrausreitissä tapahtuu ensin yhdisteen hiili-hiilikaksoisidoksen tyydyttyminen (hydraus), jonka jälkeen rikkiatomi irtoaa ja korvautuu vetyatomilla (hydrogenolyysi). Rinnakkain tapahtuvia reaktioreittejä on havainnollistettu kuvassa 2, jossa on esitetty tiofeenin hydraus- ja hydrogenolyysireaktiot. (Babich & Moulijn 2002: 610–612; Mochida & Choi 2004: 148–150; Vogelaar 2005: 24–29.)



Kuva 2. Tiofeenin mahdolliset HDS-reaktioreitit (Babich & Moulijn 2002).

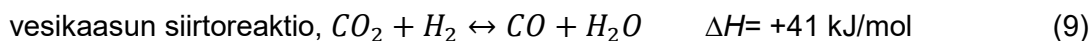
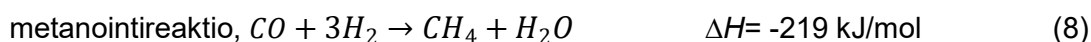
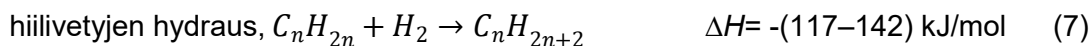
Polttokennosysteemin yhteydessä käytetyt HDS-prosessit toteutetaan mieluiten ilmakehän paineessa kennojen toimintaolosuhteista johtuen. Matalassa käyttöpaineessa rikkiyhdisteet voivat reagoida vain hydrogenolyysireaktioreitin mukaisesti, mikä voi rajoittaa rikkiyhdisteiden erotuksen tehokkuutta. (Srivastava 2012: 761.)

Matala prosessipaine asettaa rajoituksia reaktioreittien lisäksi myös aromaattisten yhdisteiden, kuten tervojen reaktioille. Tämä tarjoaa koksamokaasun rikkiä sisältävien komponenttien kannalta edullisen tilanteen, sillä katalyytin aktiiviset pintapaikat eivät täyty suurimolekyylisten yhdisteiden hydrausreaktioista, vaan säilyvät vapaina rikkiyhdisteitä varten. Aromaattisten yhdisteiden läsnä ollessa on kuitenkin havaittu HDS-katalyyttien aktiivisuuden heikkenemistä, vaikka niiden ja vedyn välisiä reaktioita ei esiintyisikään prosessin aikana. (Srivastava 2012: 761.)

### 3.2 Sivureaktiot

Sopivissa reaktio-olosuhteissa ja syötön koostumuksesta riippuen HDS-katalyytit voivat katalysoida useita ei-toivottuja sivureaktioita. Mahdollisia koksamokaasun komponent-

tien sivureaktioita on esitetty alla (yhtälöt 7–10). Koksaamokaasu sisältää noin 2–3 tilavuusprosenttia keveitä hiilivetyjä, joiden hydrausreaktiot (yhtälö 7) voivat nostaa katalyyttipedin lämpötilaa useita kymmeniä asteita. Reaktiolämpötilan nousulla on välitön vaikutus orgaanisten rikkiyhdisteiden lopputuotteiden konversioon ja katalyyttien käyttäytymiseen, ja liian korkeat lämpötilat johtavatkin usein katalyytin deaktivoitumiseen. HDS-katalyyttien tyypillisimpiä deaktivoitumisilmiöitä on esitelty luvussa 4. (Carnell 1989: 206–207; Qu ym. 2016: 294–299.)



Toinen keveisiin hiilivetyihin liittyvä ongelma on niiden reaktiot rikkivedyn kanssa. Tyydyttymättömät tai osittain tyydyttyneet hiilivedyt voivat muodostaa orgaanisia sulfidiyhdisteitä, jotka jäädessään tuotevirtaan vähentävät prosessin tehokkuutta. Erityisesti Co-Mo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-katalyyttejä käytetään paljon prosesseissa, joissa syötön hiilivety-yhdisteiden pitoisuudet ovat suuria, sillä kobolttia sisältävillä katalyyteillä on tutkittu olevan pienempi taipumus hiilivetyjen reaktioille. (Carnell 1989: 206–207.)

## 4 HDS-katalyytit

Katalyytit ovat aineita, jotka alentavat kemiallisten reaktioiden aktivoitumisenergiaa kulumatta itse reaktiossa. Jopa 90 % kaikista materiaalien ja kemikaalien valmistusprosesseista käyttää katalyyttejä. Teollisuudessa katalyytit ovat olennaisessa osassa, sillä niiden käyttö tehostaa kemiallisia prosesseja ja alentaa kustannuksia. Katalyyttien valintaan vaikuttavat useat tekijät, kuten niiden regeneroitavuus, kierrätettävyys, hinta ja toivotut ominaisuudet. Katalyyttien ominaisuuksiin vaikuttavat muun muassa käytetty aktiivinen metalli, kantajamateriaali, katalyytin rakenne sekä mahdolliset käytetyt apuaineet. (Sääksvuori 2017: 9–10; Védrine 2017.)

HDS-prosesseissa käytetään paljon heterogeenisiä katalyyttejä, mikä tarkoittaa, että katalyytti ja reaktantit ovat eri faasissa. Käytetyimpiä katalyyttejä ovat alumiinioksidi-kantajalle tuetut koboltti-molybdeeni (Co-Mo) ja nikkelimolybdeeni (Ni-Mo). Heterogeeniset katalyytit ovat harvoin selektiivisiä, ja niiden katalysoimat reaktiot voivat tuottaa useita eri lopputuotteita. Tätä voidaan selittää katalyyttirakenteella, sillä heterogeeninen katalyytti sisältää tavallisesti useita erilaisia aktiivisia pintapaikkoja, joissa lähtöaineet voivat reagoida eri tavoin. (Alsolami 2012: 20–22; Merjankari 2015: 5; Mochida & Choi 2004: 148–150.)

Katalyytin aktiivinen metalli tuetaan suurialaisen, huokoisen kantajan pinnalle. Kiinteä kantaja edistää katalyyttipartikkeleiden dispersiota tukiaineen pinnalla ja siten ylläpitää katalyytin suurta ominaispinta-alaa. Käytetyimpiä kantajamateriaaleja ovat alumiinioksidi ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), silikageeli ( $\text{SiO}_2$ ), titaanioksidi ( $\text{TiO}_2$ ) ja aktiivihili (C). Kantaja voi osallistua katalyysiin muuttamalla metallien tai käytettyjen apuaineiden ominaisuuksia. Alumiinioksidi on HDS-katalyyteissä paljon käytetty kantajamateriaali sen alhaisen hinnan sekä sen geometristen ja mekaanisten ominaisuuksien vuoksi. Alumiinioksidilla on muun muassa suuri ominaispinta-ala (200–300  $\text{m}^2/\text{g}$ ), taipumus metallipartikkeleiden dispersioon ja sen huokoisuutta voidaan helposti kontrolloida. (Alsolami 2012: 20–22; Merjankari 2015: 17–18; Mochida & Choi 2004: 148–150.)

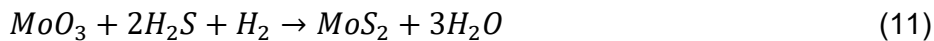
Koboltti ja nikkeli esiintyvät HDS-katalyyteissä pieninä pitoisuuksia niin kutsuttuina promootoreita. Promootorit ovat aineita, jotka lisäävät katalyytin aktiivisuutta tai suojaavat sitä mahdollisilta katalyyttimyrkyiltä. Jo pieninä pitoisuuksina promootoreiden käyttö voi jopa kymmenkertaistaa katalyytin aktiivisuuden. HDS-katalyyteissä käytetään tavallisesti myös muita apuaineita, esimerkiksi fosforia ja fluoria, lisäämään aktiivisuutta. (Turpeinen 2011: 14–15; Vogelaar 2005: 7.)

#### 4.1 Katalyyttien valmistus ja esikäsitteleminen

Katalyyttien valmistuksessa voidaan käyttää useita eri menetelmiä. Katalyyttien valmistusolosuhteet ja valmistuksen eri vaiheet vaikuttavat syntyvän katalyytin ominaisuuksiin. Yleisin käytetty menetelmä HDS-katalyyttien valmistuksessa on kantoaineen märkäimpregnointi kobolttia tai nikkeliä ja molybdeenia sisältävällä kyllästysliuoksella. Kyllästysliuos voi sisältää lisäksi muita apuaineita, esimerkiksi erilaisia happoja, joilla vaikutetaan syntyvän katalyytin ominaisuuksiin. (Merjankari 2015: 19–20; Vogelaar 2005: 7.)

Märkäimpregnoinnin jälkeen katalyytti kuivataan ja kalsinoidaan, jolloin muodostuu molybdeenin ja nikkelin/koboltin oksideja (NiO/CoO ja MoO<sub>3</sub>). Kaupalliset katalyytit sisältävät tavallisesti noin 4–6 % koboltin tai nikkelin oksideja ja 12–20 % molybdeenitrioksidia (Lloyd 2011: 227). Oksidimuodossa HDS-katalyyteillä on alhainen aktiivisuus ja ne aktivoitavatkin käsittelemällä katalyytti rikin yhdisteellä reaktorissa ennen varsinaista HDS-reaktiota. (Merjankari 2015: 19–20; Vogelaar 2005: 7.)

Katalyyttien rikitys toteutetaan tavallisesti 300–400 asteen lämpötilassa ja 2–50 baarin paineessa (Bara ym. 2015: 3434). Syöttö sisältää noin 1–2 % rikin yhdistettä, esimerkiksi rikkivetyä (H<sub>2</sub>S), dimetyylidisulfidia (DMDS) tai hiilidisulfidia (CS<sub>2</sub>). Rikitys kestää tavallisesti noin 10–20 tuntia kyseisissä reaktio-olosuhteissa. Katalyyttien rikkipitoisuus rikityksen jälkeen on keskimäärin 7–10 m-%. Rikkipitoisuus riippuu katalyytin sisältämien metallioksidien määrästä. (Lloyd 2011: 228; Vogelaar 2005: 7.)



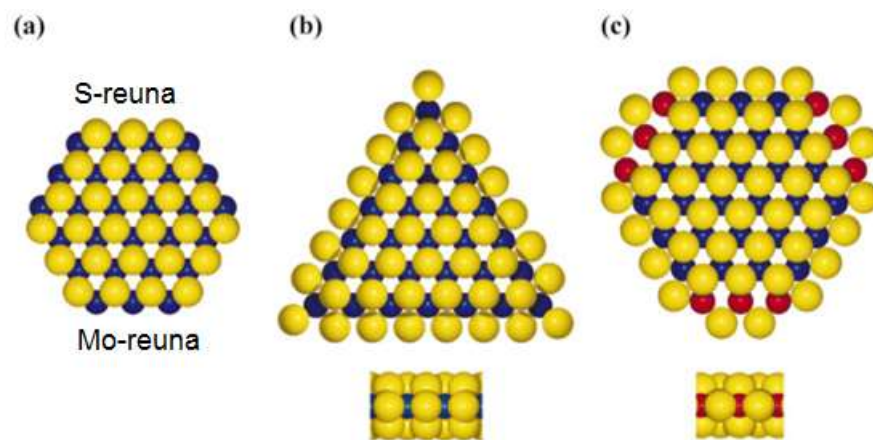
Rikityksessä tapahtuvat reaktiot ovat eksotermisiä ja nostavat katalyytin lämpötilaa noin 10 °C. Lämpötilan nousu vaihtelee rikitettävän katalyyttipartikkelin koosta ja syötön tilavuusvirran koostumuksesta riippuen. Reaktiossa muodostuvat molybdeenidisulfidit (MoS<sub>2</sub>) ovat HDS-reaktioiden kannalta aktiivisimpia katalyyttirakenteita (yhtälö 11). Vesi on rikitysreaktiossa syntyvä sivutuote, jonka pitoisuuden kasvu tuotevirrassa viittaa aktiivisen sulfidi-rakenteen muodostumiseen. (Sulfiding; Carnell 1989: 205–206.)

#### 4.2 Katalyyttien aktiivinen rakenne

HDS-katalyytit ovat erittäin tutkittu aihe, ja niitä käsittelevää kirjallisuutta on saatavilla runsaasti. Tutkimusta ovat edistäneet erityisesti polttoaineiden rikkipitoisuuksia koskevat tiukentuneet päästörajoitukset. Jatkuvan kehityksen tarkoituksena onkin kehittää edullisempia ja ominaisuuksiltaan parempia katalyyttejä teollisuuskäyttöön. Vuosikymmeniä kestänyt tutkimus on pyrkinyt selittämään katalyyttien ominaisuuksia ja niiden eroavaisuuksia käyttämällä useita pintakemiallisten ilmiöiden tarkasteluun soveltuvia mikroskooppimenetelmiä sekä mallinnus- ja todennäköisyyslaskentaa. (Steiner 2002: 4–24; Vogelaar 2005: 7–9.)

HDS-katalyyttien katalysoimat reaktiot tapahtuvat katalyyttien rikityksessä muodostuneiden molybdeenidisulfidi-kiteiden pinnalla.  $\text{MoS}_2$ -partikkelissa esiintyy vuorotellen tasomaisia rikki- ja molybdeeniatomien muodostamia kerroksia. Suurin osa katalyyttipartikkelista on reagoimatonta, rikkiatomien peittämää metallia. Katalyytin aktiiviset keskukset sijaitsevatkin partikkeleiden reunoilla, missä voi esiintyä rikkiatomien vajausta. Partikkelin aktiiviset pintapaikat ovat niin kutsuttuja koordinatiivisesti tyydyttymättömiä paikkoja, jotka voivat vastaanottaa rikkiatomin. Katalyyttisessä rikinpoistossa orgaaniset rikkiyhdisteet ja vety muodostavat katalyyttimetallin aktiivisten kohtien kanssa kovalenttisen sidoksen. Kyseistä ilmiötä kutsutaan kemialliseksi adsorptioksi eli kemisorptioksi. (Mochida & Choi 2004: 148–150; Vogelaar 2005: 7–9.)

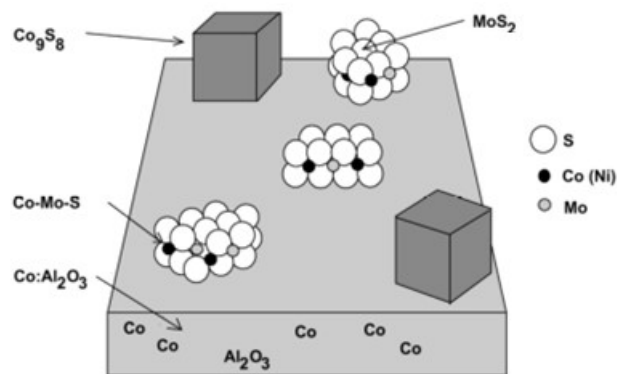
Katalyytin rikitysolosuhteet vaikuttavat reunojen rikkiatomien määrään ja siten muodostuvan  $\text{MoS}_2$ -partikkelin muotoon. Väkevissä rikitysolosuhteissa rikki- ja molybdeeniatomit järjestäytyvät kolmion muotoisiksi partikkeleiksi, joissa reunoilla on vain rikkiatomeita, niin kutsuttuja S-reunoja. (kuva 3b). Syötön rikkipitoisuuden ollessa alhainen muodostuu lähinnä kuusikulmion muotoisia partikkeleita, joissa on S-reunojen lisäksi molybdeeniatomien peittämiä Mo-reunoja (kuva 3a). (Kihlman 2009; Lauritsen ym. 2001.)



Kuva 3. a) Pallomallin avulla kuvitettu kuusikulmion muotoinen  $\text{MoS}_2$ -partikkeli (yläpuolelta), jossa on esitetty Mo- ja S-sivut. b) Kolmion muotoinen  $\text{MoS}_2$ -partikkeli: vain S-reunoja. c) Kuusikulmion muotoinen Co-Mo-S-rakenne. Mo: sininen, S: keltainen, Co: punainen. (Lauritsen ym. 2001.)

Mössbauer-spektroskopian (MES) avulla saatiin ensimmäisiä viitteitä promoottoreita sisältävien HDS-katalyyttien aktiivisessa faasissa esiintyvistä molekyyliarakenteista. (Topsøe ym. 1984). Sittemmin Lauritsen ym. (2001) ovat tarkastelleet Co-Mo-katalyytin rakennetta atomitasolla tunnelointimikroskopian (STM) avulla. He käyttivät kokeissaan synteettisiä, yksikerroksisia  $\text{MoS}_2$ -partikkeleita ja kultaa (Au) kantajamateriaalin

malliaineena. Kokeiden perusteella huomattiin kobolttiatomien vaikuttavan  $\text{MoS}_2$ -partikkeleiden muotoon. Kobolttiatomit liittyivät ensisijaisesti partikkeleiden S-reunoihin, muuttaen muotoa kolmion muotoisista tyristetyn kuusikulmion muotoisiksi, niin kutsutuiksi CoMoS-rakenteeksi (kuva 3c). Edellä mainittuihin tutkimuksiin pohjautuu myös yleisesti käytetty ”Co-Mo-S-malli” (kuva 4), jonka avulla selitetään yleisesti käytettyjen HDS-katalyyttien toimintaa. Kyseisen mallin mukaan koboltti- ja nikkeliatomit voivat esiintyä CoMoS-partikkeleiden lisäksi myös inaktiivisissa  $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{Co}_9\text{S}_8$  rakenteissa sekä kantajan kiderakenteeseen sulautuneena. Mallia sovelletaan kuvaamaan myös Ni-Mo-katalyyttien rakennetta ja toimintaan. (Lauritsen 2001; Vogelaar 2005: 7–9; Steiner 2002: 4–24.)



Kuva 4. Co-Mo-S-mallin mukainen katalyyttirakenne (Vogelaar 2005).

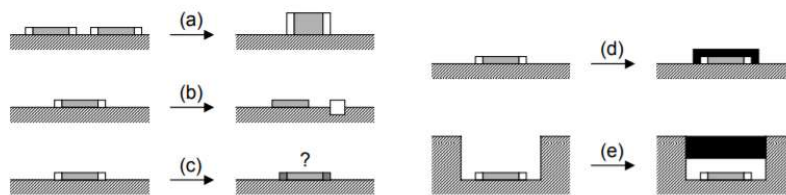
Promoottoriatomien tiedetään lisäävän katalyyttien aktiivisuutta. Tutkijat ovat käyttäneet paljon aikaa selvittääkseen, miten koboltti- ja nikkeliatomit vaikuttavat katalyyttien aktiivisuuksiin. Tutkimuksien pohjalta onkin ehdotettu, että promoottorin Mo-atomeille luovuttamat elektronit heikentäisivät metalli-rikkiatomien sidoksia. Näin ollen rikkiatomit pääsevät helpommin irtautumaan katalyyttirakenteesta ja muodostuu rikkivajaus ts. koordinaatiivisesti tyydyttymätön paikka. (Turpeinen 2011: 14–15.)

### 4.3 Katalyytin deaktivoituminen

Katalyytit menettävät tavallisesti osan aktiivisuudestaan ennen niiden käyttöänsä loppua. Stabiilius on yksi katalyyttien ominaisuuksia, jonka avulla määritellään, kauanko katalyyttiä voidaan käyttää ennen kuin se tulee vaihtaa tai regeneroida. Katalyytin deaktivoi-

tumisnopeus riippuu prosessiolosuhteista, reaktioiden aikana tapahtuvista deaktivoitumisilmiöistä, katalyytin ominaisuuksista ja syötön koostumuksesta. (Lloyd 2011: 7; Steiner 2002: 32–34.)

Hiilivetyketjujen termisessä hajoamisessa muodostunut hiili aiheuttaa katalyyttien koksautumista. Hiilipitoinen aines voi adsorboitua katalyytin pinnalle, minkä seurauksena katalyytin aktiivinen pinta-ala vähenee ja aktiivisuus laskee (kuva 5e). Koksautuminen on yksi tärkeimmistä syistä heterogeenisten katalyyttien deaktivoitumiselle. Kaupallisissa katalyyteissä käytettyjen happamien tukimateriaalien, kuten alumiinioksidin, on tutkittu koksautuvan hieman muita yleisesti käytettyjä materiaaleja helpommin. Koksautumisen vaikutuksesta deaktivoitunut katalyytti voidaan regeneroida polttamalla haitalliset laskeumat katalyytin pinnalta. Kyseinen lämpökäsittely voi kuitenkin vaikuttaa katalyytin aktiiviseen rakenteeseen, ja se tulee tarvittaessa aktivoida uudelleen rikittämällä. Erilaisia kantaja-materiaaleja on tutkittu runsaasti, ja esimerkiksi aktiivihiihi tarjoaa potentiaalisen vaihtoehdon tavallisesti käytetyn alumiinioksidin rinnalla. Aktiivihiihellä on muun muassa tutkittu olevan huomattavasti pienempi koksautumistaipumus. (Mochida & Choi 2004: 154–155; Srivastava 2012: 764; Steiner 2002: 32–34; Vogelaar 2005: 12–14.)



Kuva 5. HDS-katalyyttien mahdolliset deaktivoitumisilmiöt: (a) sintteröityminen, (b) promoottoriatomien irtaantuminen (c) aktiivisen rakenteen muuttuminen, (d) myrkyttyminen, (e) kantaineen huokosten peittyminen. Valkoinen= promoottori, harmaa= MoS<sub>2</sub>, musta= laskeumat, viivakuvio=kantaja. (Vogelaar 2005.)

Sintraantuminen on tyypillinen deaktivoitumisilmiö korkeissa lämpötiloissa operoitaville katalyyteille (kuva 5a). Katalyytin sintraantuessa metalliset katalyyttipartikkelit yhdistyvät suuremmiksi kiderakenteiksi, jolloin aktiivinen pinta-ala laskee. Lisäksi korkeat käyttölämpötilat edistävät CoMoS-partikkeleihin liittyneiden Co- ja Ni-atomien irtaantumista katalyyttirakenteesta ja näin ollen laskee katalyytin aktiivisuutta (kuva 5b). (Mochida & Choi 2004: 154–155; Vogelaar 2005: 12–14.)

Useat rikki- ja typpiyhdisteet, kuten ammoniakki ja rikkivety, voivat toimia katalyyttimyrkyinä. Katalyyttimyrkky määritellään tavallisesti aineeksi, joka täyttää katalyytin aktiivisia

pintapaikkoja lisäten koksen muodostumista (kuva 5d). Kyseinen ilmiö johtaa katalyytin aktiivisuuden vähenemiseen. (Mochida & Choi 2004: 154–155; Vogelaar 2005:12–14.)

Teollisuudessa käytössä olevien HDS-katalyyttien käyttöikä on tyypillisesti 0,5–2 vuotta. Prosessin alkuvaiheessa katalyyttien toiminnassa tapahtuu välitön, nopea aktiivisuuden lasku. Kyseinen ilmiö kestää tavallisesti muutamia päiviä, jonka jälkeen katalyytti ylläpitää tasaisen aktiivisuuden pidemmän ajanjakson ajan. Aktiivisuus laskee jälleen nopeasti katalyytin käyttöikänsä lopulla, jonka jälkeen katalyytti tyypillisesti regeneroidaan tai vaihdetaan. Deaktivoituminen kiihtyy HDS-prosessin aikana, joten käytännön toteutuksissa lämpötilaa nostetaan vähitellen aktiivisuuden menettämisen kompensoimiseksi. (Mochida & Choi 2004: 154–155; Vogelaar 2005: 12–14.)

## 5 Kokeellinen osuus

Insinööriyön kokeellisessa osuudessa testattiin simuloidun koksamokaasun sisältämien orgaanisten rikkiyhdisteiden erotettavuutta katalyyttisesti ilmakehän paineessa. Tiofeeni valittiin orgaanisten rikkiyhdisteiden malliaineeksi. Kolmen eri katalyytin käyttäytymistä tutkittiin valituissa olosuhteissa. Ennen kokeiden aloitusta katalyytit aktivoitiin riittävästi niitä usean tunnin ajan rikkivetyä sisältävällä kaasuseoksella. Kirjallisuudesta ei ollut saatavilla ennakkotapausta ilmanpaineisesta koksamokaasun HDS-prosessista eikä sitä ollut tutkittu VTT:n laboratoriossa aikaisemmin.

### 5.1 Katalyytit ja reagenssit

Kokeissa käytettiin itsevalmistettuja molybdeenipohjaisia Co-Mo- ja Ni-Mo-katalyyttejä ja vertailukohtana erästä kaupallista katalyyttia. Kaupallisen katalyytin koostumusta ei käsitellä salassapitovelvollisuuden vuoksi. Co-Mo- ja Ni-Mo-katalyytit valmistettiin VTT:n laboratoriossa märkäimpregnoinnilla kirjallisuuteen pohjautuvien reseptien mukaisesti (liite 1). Valmiit katalyytit sisälsivät noin 3,5 m-% koboltin tai nikkelin oksidia ja 12 m-% molybdeenitrioksidia. Kantajamateriaalina käytettiin 1–3 mm:n kokoisia alumiinioksidipellettejä.

Koksamokaasuna käytettiin synteettistä kaasuseosta, jossa olivat mukana keveiden hiilivetyjen sekä terva- ja rikkiyhdisteiden malliaineet. Kokeissa käytetty syöttökaasun

koostumus on esitetty taulukossa 1. Kokeita varten valmistettiin tervayhdisteitä ja tiofeenia sisältävä liuos, joka sisälsi 76,5 m-% tolueenia (Merck, >99,9 %), 10,0 m-% bentseeniä (Merck, 99,7 %), 10,0 m-% naftaleenia (Merck, >99 %) ja 3,5 m-% tiofeenia (Merck, >99 %). Syötön kaasukomponentit saatiin AGA:lta ja niiden puhtausasteet olivat CO 99,97 %, CO<sub>2</sub> 99,99 %, H<sub>2</sub> 99,999 %, CH<sub>4</sub> 99,995 %, O<sub>2</sub> 99,999 %, N<sub>2</sub> 99,999 %, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 99,95 %, NH<sub>3</sub> 5 til-% työssä ja H<sub>2</sub>S 0,5 til-% työssä. Katalyyttien rikitykseen käytetty kaasupullo sisälsi 3,96 til-% rikkivetyä työssä.

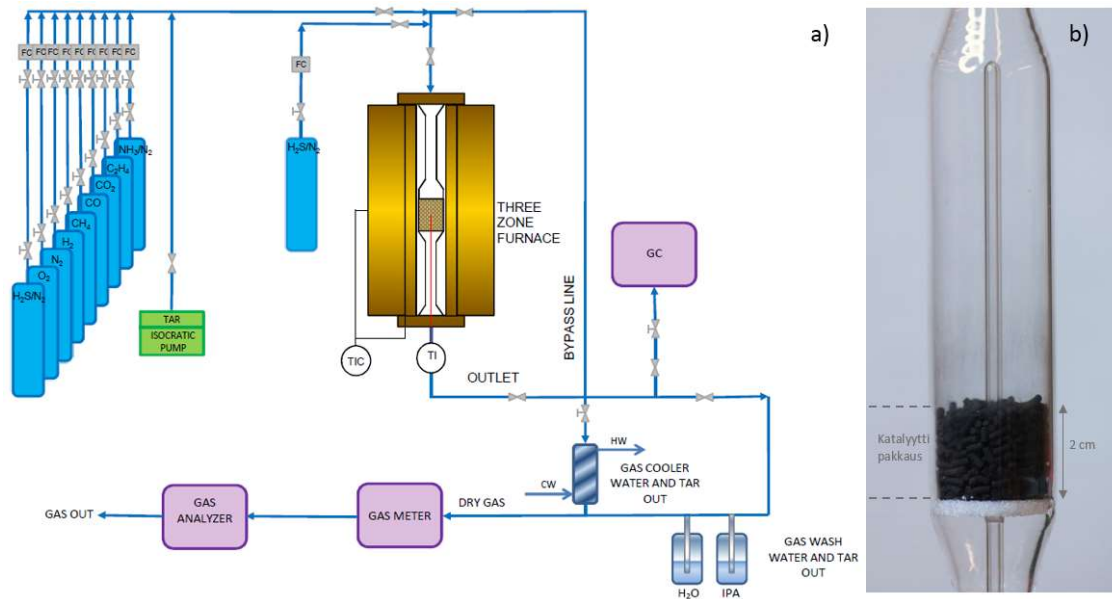
Taulukko 1. Syöttökaasun koostumus.

CO	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	NH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> S	tervayhd. +tiofeeni
til-%	til-%	til-%	til-%	til-%	til-%	til-%	ppmv	ppmv	ppmv
1,5	1,5	65	21	0,4	9,1	1,45	20	60	1090

## 5.2 Koelaitteisto

Katalyyttistä rikinpoistoa testattiin ilmanpaineisella laitteistolla. Tutkittava katalyytti pakattiin sellaisenaan kvartsiseen tulppavirtausreaktoriin, eikä erillisiä pakkausmateriaaleja tarvittu. Esimerkkikuva katalyyttipakkauksesta on esitetty kuvassa 6b. Reaktori ja katalyyttipakkaus asetettiin sähköisesti lämmitettävän uunin sisään. Katalyyttipedin lämpötilaa seurattiin reaktoriin asetetun liikuteltavan termoelementin avulla. Uunin ylä- ja alaosat eristettiin lasivillalla ja foliolla lämpöhäviöiden minimoimiseksi. Ennen koeajoja mahdolliset vuotokohdat paikannettiin reaktorin painetestin avulla. Onnistuneen painetestin jälkeen reaktori lämmitettiin haluttuun reaktiolämpötilaan lämmitysnopeudella 20 °C/min.

Reaktoriin syötettyjen kaasujen virtauksia ohjattiin massavirtasäätimillä. Laitteistoon oli liitetty ylimääräinen massavirtasäädin katalyyttien rikitystä varten, joka kontrolloi ulkoisesta kaasupullostas syötettyä H<sub>2</sub>S/N<sub>2</sub>-kaasuseosta. Terva-tiofeeni-liuosta syötettiin Shimadzu LC-20AD HPLC -pumpulla, joka soveltui hyvin pienten nestemäärien siirtoon. Liuos pumpattiin suoraan lämmitettyyn linjastoon, missä se höyrystyi. Linjat oli lämmitetty noin 200 °C:seen, jotta raskaimmat komponentit eivät tiivistyisi linjastoon. Syöttökaasu ohjattiin joko suoraan reaktorille tai ohituslinjaa pitkin analysoitavaksi on-line kaasukromatografille ja kaasuanalysointorille. Laitteiston toimintaperiaate on esitetty kuvassa 6a.



Kuva 6. a) Kokeissa käytetyn koelaitteiston periaatekuva (VTT: Mari-Leena Koskinen- Soivi), b) esimerkkipaku katalyyttipakkauksesta.

## 6 Analyysimenetelmät

Syöttö- ja tuotekaasun koostumus analysoitiin laitteistoon liitettyllä jatkuvatoimisella Sick Maihak S710 -kaasuanalysaattorilla ja Agilent 7890A GC system on-line -kaasukromatografialaitteistolla. Kaasun virtausta kaasukromatografille ohjattiin manuaalisesti käsi-venttiilin avulla. Itse tehdyillä katalyyteillä analysoitiin lisäksi tuotekaasun rikkiyhdistekoostumus Agilent GC-FPD off-line -kaasukromatografilla mahdollisten rikkiä sisältävien sivutuotteiden määrittämiseksi.  $NH_3$ -,  $H_2S$ - ja  $N_2$ -pitoisuuksia ei seurattu jatkuvatoimisesti kokeiden aikana.

### 6.1 Kaasuanalysaattori

Kaasuanalysaattorilla voidaan mitata reaaliaikaisesti  $CO$ -,  $CO_2$ -,  $CH_4$ -,  $H_2$ - ja  $O_2$ -kaasujen pitoisuuksia ulostulokaasusta. Laitteelle määritetyt mitta-alueet kaasujen pitoisuuksille ovat  $O_2$  0-25 til-%,  $H_2$  0-50 til-%,  $CO$  0-50 til-%,  $CO_2$  0-50 til-% ja  $CH_4$  0-15 til-%.

Sick Maihak -kaasuanalysaattori koostuu näytteenkäsittely-yksiköstä ja kahdesta analyyttimoduulista. Moduulit sisältävät eri komponentteja tunnistavia detektoreita. Hap-

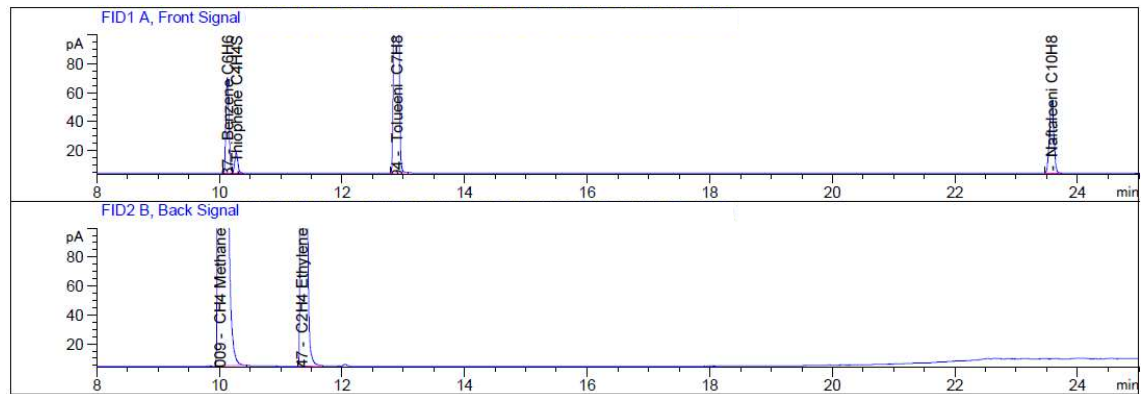
pipitoisuutta seurataan paramagneettisella OXOR-P-detektorilla ja vetypitoisuutta Thermor-TCD-detektorilla. CO, CO<sub>2</sub> ja CH<sub>4</sub> analysoidaan Multor-detektorilla. Näytteenkäsittely-yksikkö sisältää näytepumpun ja kondenssiveden poiston. Analysaattori vaatii tietyn tilavuusvirtauksen toimiakseen luotettavasti.

Analysaattorin kalibroinnissa käytettiin ulkoista kalibroitikaasua sekä typpeä kaasulinjastosta. Kaasuanalysaattoria käytettiin kokeissa pääasiassa O<sub>2</sub>-, CO- ja CO<sub>2</sub>-kaasujen pitoisuuksien analysointiin, sillä laitteelle määritetyt mittausalueet eivät soveltuneet metaanin tai vedyn seurantaan.

## 6.2 Kaasukromatografi

Kaasukromatografia (GC, gas chromatography) on fysikaalinen erotusmenetelmä, jota käytetään haihtuvien komponenttien tunnistamiseen. Erotettavat yhdisteet jakaantuvat paikallaan olevan faasin ja liikkuvan faasin välille. Paikallaan oleva faasi voi olla neste-mäinen tai kiinteä aine. Liikkuvana faasina eli kantokaasuna käytetään tavallisesti typpeä, heliumia tai argonia. Näyte kulkeutuu kantokaasun mukana kolonnin läpi, jossa aineet erottuvat vuorotellen toisistaan ja rekisteröidään detektorilla. Komponenttien erottuminen perustuu kullekin yhdisteelle ominaiseen retentioaikaan eli kulku-aikaan laitteiston läpi. Toisistaan erottuneet yhdisteet näkyvät piikkeinä kromatogrammissa. Näytteen komponentit ja niiden pitoisuudet voidaan tunnistaa kromatogrammin piikkien sijainnin ja pinta-alan perusteella. (Heinonen, 2015: 3–22.)

Aktiivisuuskokeiden aikana keveiden hiilivetyjen ja tiofeenin pitoisuuksien mittauksessa käytetty kaasukromatografi oli varustettu kahdella FID- eli liekki-ionisaatiodekto-  
torilla. Kaasukromatografissa kolonneina olivat Agilent HP-5 sekä HP-PLOT/Q ja kantokaasuna käytettiin typpeä. Laite kalibroitettiin käyttäen sekä ulkoista kalibroitikaasuseosta että syöttökaasua (kuva 7).



Kuva 7. Syöttökaasun kromatogrammi.

Itse valmistetuilla katalyyteilla tuotekaasun sisältämät rikkiyhdisteet analysoitiin off-line-kaasukromatografilla kaasupussinäytteistä. Näytteet otettiin reaktorin ulostulon jälkeisten kaasupesupullojen ohituslinjasta. Kromatografissa käytettiin GS-GASPRO-kolonnia ja kantokaasuna heliumia. Kalibrointi suoritettiin kahdella tiofeenia, rikkivetyä ja karboonylisulfidia sisältävällä kaasuseoksella, jotka laimennettiin typpikaasulla Pierburg 2000B -kaasunlaimentimella.

## 7 Katalyyttien rikitys

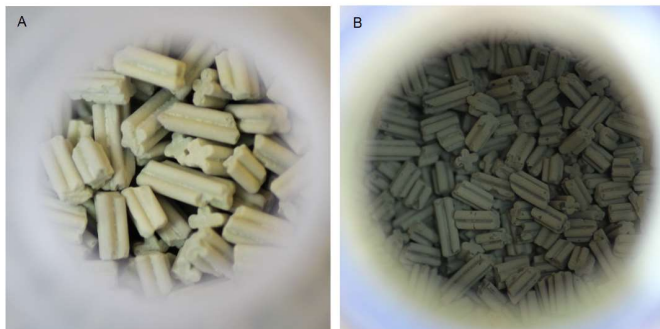
Ennen aktiivisuuskokeita tutkittava katalyytti aktivoitiin rikkivetyä sisältävällä kaasuseoksella. Koska tutkittavien katalyyttien rikitysajasta ei ollut varmuutta, pyrittiin katalyyttia rikittämään kerralla mahdollisimman paljon. Rikityksessä katalyyttia pakattiin reaktoriin noin 31–40 grammaa. Reaktoria ympäröivä uuni lämmitettiin 300 asteeseen ja termoelementti asetettiin pakkauksen keskelle. Kaasun kokonaisvirtaus oli 0,3 l/min, josta oli 1 til-% rikkivetyä, 49 til-% typpeä ja loput vetyä. Rikityksen ajaksi reaktorin ulostuloon lisättiin väkevää natriumhydroksidia sisältävä kaasupesupullo sitomaan rikkivetyä.

Katalyyttien rikityksen etenemistä seurattiin mittaamalla rikkivedyn määrää tuotekaasussa. Pitoisuus määritettiin kertakäyttöisillä Dräger-ilmaisinputkilla (rikkivety 0.2%/A) ja käsikäyttöisellä paljepumpulla. Valmistajan ilmoittama virhemarginaali kyseisille putkille on noin  $\pm 5\text{--}10\%$  (Dräger-Tubes-/CMS-Handbook, 2005). Pitoisuuden määrittäminen perustuu Dräger-ilmaisinputkissa käytetyn täytemateriaalin ja rikkivetykaasun väliseen värireaktioon.  $\text{H}_2\text{S}$ -pitoisuus luetaan värjäytymän pituuden mukaan putken ulkopinnalla olevalta asteikolta (Suominen 1992: 12–13). Mittaukset suoritettiin kaasupesupullojen

vaihtoon liitetystä ohituslinjasta. Ilmaisinputki kiinnitettiin tiiviisti ohituslinjan kolmitieventiiliin kumiletkun avulla, ettei ilmaa päässyt putkiin vääristämään mittaustuloksia. Rikitys oletettiin valmiiksi, kun reaktorin ulostulokaasun rikkivetypitoisuus oli noin 1 til-%.

Aikataulullisista syistä johtuen katalyyttien rikitys ajoittui usein viikonlopulle, mikä vaikeutti rikityksen seuranta. Kaupallinen katalyytti ja Ni-Mo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-katalyytti olivat rikityksessä noin 44 tuntia. Co-Mo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-katalyytin kohdalla ulostulokaasun rikkivetypitoisuutta voitiin seurata tarkemmin ja rikitysajaksi saatiin noin 24 tuntia.

Rikityksen jälkeen katalyyttipedin läpi johdettiin pieni typpivirtaus ja lämpötila pidettiin 300 asteessa noin kahden tunnin ajan. Reaktorin jäähtyttyä otettiin näytteet katalyyttipedin yläosasta, keskeltä ja pedin alaosasta rikkipitoisuuden määrittystä varten. Kaikissa katalyyteissä huomattiin rikityksessä tapahtuvien reaktioiden aiheuttama värimuutos (kuva 8).



Kuva 8. Kaupallinen katalyytti a) ennen rikitystä, b) rikityksen jälkeen

Katalyyttinäytteet analysoitiin VTT:n laboratoriossa automaattisella Trace Elemental Instruments Xplorer-TS -analysointilaitteella. Menetelmällä voidaan määrittää kiinteiden ja nestemäisten näytteiden rikkipitoisuuksia. Näyte poltetaan nopeasti puhtaassa hapessa korkeassa lämpötilassa, jonka palamisreaktiossa syntyvä rikkidioksidi (SO<sub>2</sub>) analysoidaan UV-fluoresenssidetektorilla. Rikkipitoisuus ilmoitetaan rinnakkaismääritysten keskiarvona yksikössä mg/kg. Kyseistä menetelmää käytetään tyypillisesti öljynäytteille, eikä sitä ollut käytetty aikaisemmin katalyyttien rikkipitoisuuksien määrittämiseen. Viitteellinen näytemäärä tuntemattomalle näytteelle oli noin 20–100 mg ja standardin raja-arvot olivat 1 ppm–8 m-%.

Katalyyttien rikki-pitoisuudet olivat analyysilaitteen määrittämissä rajoissa nähden todella suuria ja määrittämisessä jouduttiin käyttämään huomattavasti suositeltua pienempää näyttemäärää, mikä vähensi analyysin luotettavuutta. Tulokset antavatkin lähinnä arviota katalyyttien rikki-pitoisuuksista ja varmistavat niiden aktivoinnin onnistuneen. Co-Mo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-katalyytin rikki-pitoisuutta ei voitu määrittää laitteen mentyä epäkuuntoon. Saatuja tuloksia verrattiin laskennallisiin ja kirjallisuusarvoihin.

Laskennallinen rikki-pitoisuus määritettiin syötön H<sub>2</sub>S-pitoisuuden, kokonaistilavuusvirran ja rikitysajan perusteella. Laskennassa käytettiin Co-Mo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-katalyytin rikitysaikaa, sillä sen oletettiin vastaavan paremmin todellista katalyyttien rikityksen kestoa. Laskennallisesti katalyytin rikki-pitoisuus pedin massaansa nähden olisi noin 9–10 m-% ja kirjallisuudessa HDS-katalyyttien rikki-pitoisuuksien on mainittu vaihtelevan 7–10 prosentin välillä.

Analyysin perusteella kaupallisen katalyytin rikki-pitoisuus rikityksen jälkeen oli noin 7 m-% ja Ni-Mo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-katalyytin noin 4 m-%. Tulokset vastaavat melko hyvin laskennallisia ja kirjallisuudesta löydettyjä arvoja ja näin ollen katalyyttien rikitystä voitiin pitää onnistuneena.

## 8 Laskenta

Tiofeenin konversio laskettiin keveiden hiilivetyjen analysointiin käytetyn kaasukromatografian tulosten ja laitteiston kaasukellolta mitatun kokonaisvirtauksen avulla. Käytetyissä olosuhteissa kaasun oletettiin käyttäytyvän ideaalikaasun tavoin. Kun tilavuusvirta ja kaasukoostumus tunnettiin, voitiin tiofeenin moolivirtaus laskea ideaalikaasun moolitilavuuden  $V_m=22,41 \text{ dm}^3/\text{mol}$  avulla yhtälöstä

$$\dot{n}_{TH} = \frac{x_{TH}}{100} \cdot \frac{\dot{V}}{22,41 \frac{\text{dm}^3}{\text{mol}}} \quad (12)$$

jossa  $\dot{n}_{TH}$  on tiofeenin moolivirta (mol/min),  $x_{TH}$  tiofeenin pitoisuus (til-%) ja  $\dot{V}$  kaasun kokonaistilavuusvirtaus (dm<sup>3</sup>/min). Moolivirtauksien avulla tiofeenin konversio laskettiin yhtälöllä

$$X_{TH} = \frac{\dot{n}_{in} - \dot{n}_{out}}{\dot{n}_{in}} \cdot 100\% \quad (13)$$

jossa  $X_{TH}$  on tiofeenin konversio (%),  $\dot{n}_{in}$  on tiofeenin moolivirta syötössä (mol/min) ja  $\dot{n}_{out}$  tiofeenin moolivirta reaktiokaasussa (mol/min). Tuloksia verrattiin Outotec HSC -ohjelmalla laskettuun termodynaamiseen tasapainokonversioon. Laskennan perusteella hiilivedyt ja tiofeeni konvertoituvat täysin. Aine- ja massataseita ei laskettu, sillä rikkivedyn ja vedyn pitoisuuksia ei voitu seurata kokeiden aikana riittävän tarkasti.

Etaanin saanto laskettiin eteenin avulla yhtälöstä

$$Y_{etaani} = \frac{\dot{n}_{etaani,out}}{\dot{n}_{eteeni,in}} \cdot 100\% \quad (14)$$

jossa  $Y_{etaani}$  on etaanin saanto (%),  $\dot{n}_{etaani,out}$  etaanin moolivirtaus reaktiokaasussa ja  $\dot{n}_{eteeni,in}$  on eteenin moolivirtaus syötössä.

## 9 Aktiivisuuskokeet ja niiden tulokset

Kokeet aloitettiin tekemällä Ni-Mo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-katalyytillä esikokeita eri vaihtumilla, tarkoituksena löytää katalyyttien vertailuun sopivat olosuhteet. Vaihtuman vaikutusta tutkittiin alueella 3000–11 000 h<sup>-1</sup>. Kokeissa käytettiin kaasun tilavuusvirtauksia 1–2 l/min ja vaihtumaa kasvatettiin pienentämällä katalyyttipedin tilavuutta. Pedin massa esikokeissa oli 9,9–17,7 grammaa.

Katalyyttien suorituskykyä vertailtiin lämpötila-alueella 300–400 °C. Kokeissa katalyyttiä pakattiin 7,6–9,8 grammaa. Tiofeenin pitoisuuden muutoksen lisäksi seurattiin eteenin hydraantumista eri lämpötiloissa ja reaktion aiheuttamaa lämpötilan nousua. Pakkauksen lämpötilaa mitattiin pedin kuumimmasta kohdasta. Uunin asetuslämpötilat olivat 250–330 °C, ja reaktiolämpötilat vaihtelivat katalyytin aktiivisuuden mukaan. Katalyyttien deaktivoitumisesta seurattiin toistokoepisteen avulla uunin asetuslämpötilassa 300 °C.

Komponenttien terminen hajoaminen poissuljettiin ajamalla lämpötila-koesarja karkealla piikarbidipakkauksella (SiC). Tiofeenin tiedetään olevan termisesti stabiili aina 500 °C:seen saakka, eikä sen oletettu hajoavan tutkituissa koeolosuhteissa. Terminen hajoaminen todettiin merkityksettömän alhaiseksi kaikilla syötön hiilivety-yhdisteillä.

Itse valmistetuilla katalyyteillä tehtiin lämpötilakoesarjan lopuksi pitkäaikaiskokeet stabiilin tilan löytämiseksi. Pidemmän koeajon aikana asetuslämpötila pidettiin 300 °C:ssa.

Pitkäaikaiskokeen jälkeen analysoitiin tuotekaasun rikkiyhdistekoostumus off-line-kaasukromatografilla ja testattiin lyhytaikaisesti rikin vaikutusta katalyytin aktiivisuuteen nostamalla syötön H<sub>2</sub>S-pitoisuus noin kaksinkertaiseksi (110 ppm). Rikkivetytestauksella selvittiin, toimiiko H<sub>2</sub>S katalyyttiä heikentävä tekijänä vai parantaako se tiofeenin konversiota.

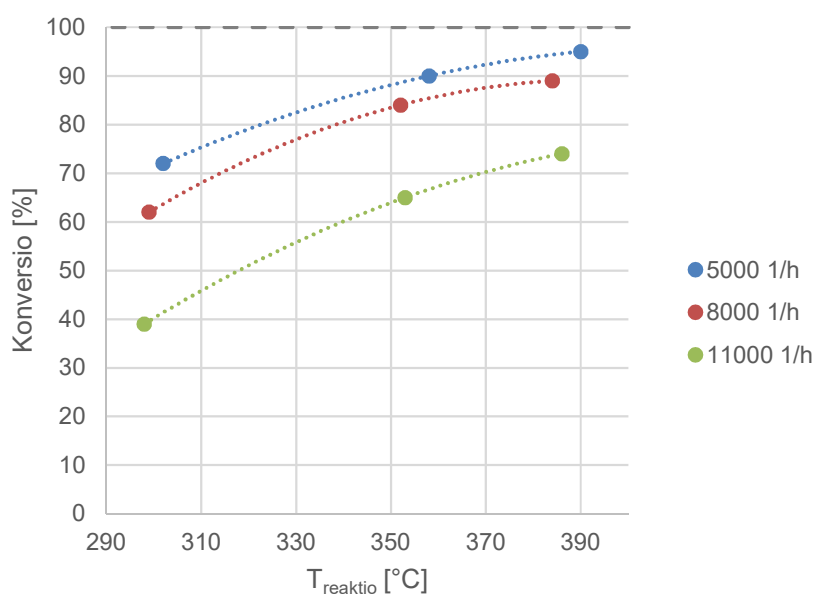
Aktiivisuuskokeiden aloitus viivästyi koelaitteistoon liittyneiden teknisten ongelmien vuoksi. Ongelmat liittyivät lähinnä käytettyihin analyysilaitteisiin. Lisäksi ensimmäisiä koeajoja tehdessä havaittiin syötön tervayhdisteiden ja tiofeenin pitoisuuksien tasaantumisen vevän todella paljon aikaa, minkä vuoksi koeajot jätettiin usein ajettavaksi työajan ulkopuolelle. Esikokeita tehdessä tämä vaikutti erityisesti koeajojen pituuksiin, sillä suurempiin vaihtumiin siirryttäessä pumpun syötön tilavuusvirtausta jouduttiin muuttamaan manuaalisesti. Asetuksia pyrittiin vaihtamaan reaktoria jäähdyttämättä, mikä näkyy muun muassa koeajon 7<sup>b</sup> pituudessa. Lisäksi koeajojen keston vaikutti katalyyttipedin lämpötilan tasaantuminen. Katalyyteillä tehty koesuunnitelma, jossa on ilmoitettu koeajojen olosuhteet ja pituudet sekä saadut tulokset on esitetty liitteenä 2.

## 9.1 Esikokeet

Esikokeiden aikana terva-tiofeeni-liuoksen syötössä ilmeni ongelmia, mikä näkyi kromatogrammeissa yhdisteikkien pinta-alojen voimakkaana heiluntana. Syy pinta-alojen epätasaisuuteen oli terva-tiofeeni-liuoksen syöttöön käytetty pumppu. Liuoksen syötön määrä ei tuottanut tarpeeksi vastapainetta, eikä pumpun nestesyöttö näin ollen toiminut tasaisesti. Kyseisen syyn vuoksi ensimmäiset vaihtumakokeet (3000–4000 h<sup>-1</sup>) epäonnistuivat. Ongelman ratkaisemiseksi pumpun painepuolen linjastoa pidennettiin ja sen sisähalkaisijaa pienennettiin huomattavasti. Esikokeita tehdessä päätettiin suorittaa ylimääräisiä toistokokeita, jotta varmistuttiin pumpun toiminnasta ja näin ollen tulosten oikeellisuudesta.

Vaihtumilla 5000–11 000 h<sup>-1</sup> saatiin korjaustoimenpiteiden jälkeen luotettavia tuloksia ja ongelmien korjaannuttua ajettiin ensimmäiset lämpötilakoeajot aktiivisuuden lämpötilariippuvuuden havainnollistamiseksi. Kuvassa 9 on esitetty Ni-Mo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-katalyytin aktiivisuus lämpötilan funktiona eri vaihtumilla. Kokeissa havaittiin katalyytin alkuaktiivisuuden vähenevän voimakkaasti reaktion edetessä. Tästä johtuen alkuaktiivisuus (koe 3)

on korvattu toistokoe pisteen (koe 6<sup>b</sup>) tuloksella, jonka arveltiin kuvaavan paremmin todellista katalyytillä saavutettavaa konversiota kyseisessä lämpötilassa.



Kuva 9. Ni-Mo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-katalyytillä saatu tiofeenin konversio lämpötilan funktiona vaihtumilla 5000–11 000 h<sup>-1</sup>. Katkoviiva=termodynaaminen tasapaino konversio. Ilmoitetut lämpötilat ovat katalyyttipedin keskimääräisiä lämpötiloja kokeiden ajalta.

Kuvaajasta havaitaan kaasun kontaktiajan ja lämpötilan vaikuttavan katalyytin aktiivisuuteen. Vaihtuman pienentyessä tiofeenin konversio parani. Vastaava ilmiö havaittiin, kun lämpötilaa kasvatettiin. Vaihtumalla 5000 h<sup>-1</sup> ja reaktiolämpötilassa 390 °C päästiin lähelle teoreettista maksimikonversiota (100%).

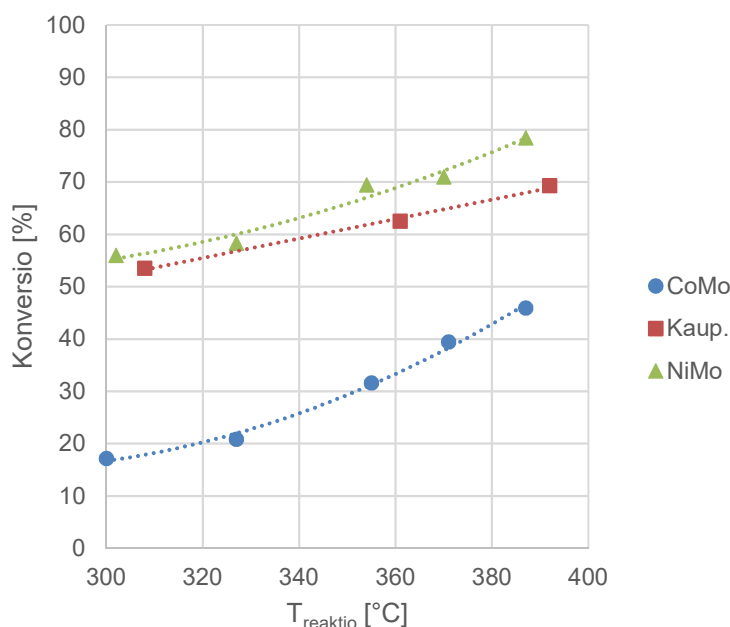
Tulosten perusteella valittiin katalyyttien vertailuun suurin vaihtuma 11 000 h<sup>-1</sup>, jotta erot katalyyttien välillä olisivat mahdollisimman helposti havaittavissa. Lisäksi oletuksena oli, että ongelmat pumpun kanssa olisivat vähäisemmät suuremmalla terva-tiofeeni-liuoksen syöttöarvolla.

## 9.2 Katalyyttivertailu

Katalyyttien aktiivisuuksia vertailtiin lämpötilaa muuttamalla. Co-Mo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-katalyytin ajojen kohdalla havaittiin terva-tiofeeni-liuoksen syötön epätasaisuuden palautuneen ja selvästi virheelliset tulokset jätettiin pois tulosten käsittelystä. Epätasaisuuden arveltiin johtuvan pienistä ilmakuplista pidennetyn painelinjan liitoskohdissa.

Kuvassa 10 on esitetty tiofeenin konversio lämpötilan funktiona. Kuvassa esitetyt reaktiolämpötilat ovat kokeiden keskimääräisiä lämpötiloja. Alkuaktiivisuudet (kokeet 17, 21 ja 32) on korvattu toistokoe pisteen tuloksilla (kokeet 20<sup>b</sup>, 24<sup>b</sup> ja 35<sup>b</sup>) jo esikokeissa havaitusta alkuaktiivisuuden vähenemistä johtuen.

Kokeet oli alkuperäisen koesuunnitelman mukaan tarkoitus suorittaa vain kolmessa eri lämpötilassa, minkä vuoksi kaupallisen katalyytin vertailuarvot puuttuvat. Itse valmistettujen katalyyttien kohdalla koesuunnitelmaan lisättiin muutama koepiste ( $T_{asetus} = 275$  ja  $315$  °C), jotta saataisiin tarkempi käsitys konversion lämpötilariippuvuudesta. Kaupallisella katalyytillä ei ajettu lämpötilakoesarjaa uudella koesuunnitelmalla sen vähäisemmän aktiivisuuden vuoksi.

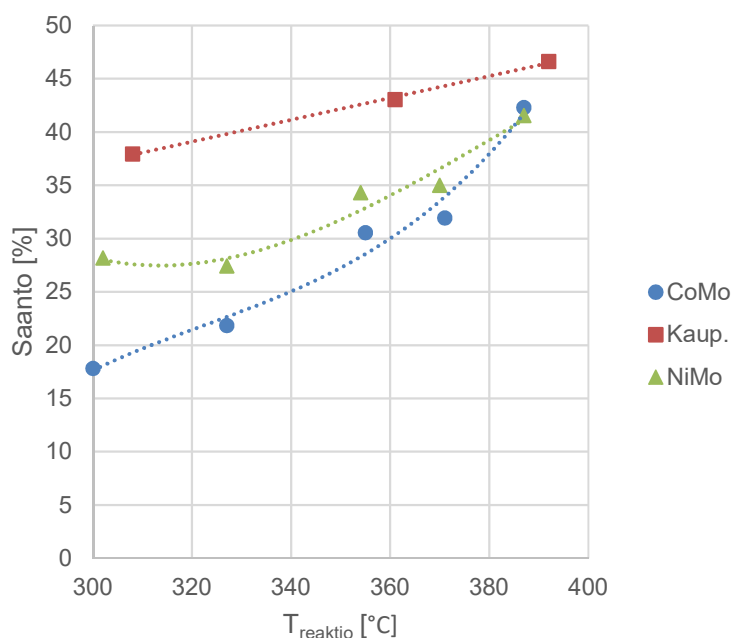


Kuva 10. Tiofeenin konversio lämpötilan funktiona itse tehdyillä Ni-Mo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- ja Co-Mo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-katalyyteillä sekä kaupallisella katalyytillä. Kokonaistilavuusvirtaus 2 l/min, vaihtuma 11 000 h<sup>-1</sup>.

Lämpötilan nosto paransi aktiivisuutta kaikilla katalyyteillä. Ni-Mo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> osoittautui kuitenkin muita katalyyttejä aktiivisimmaksi tutkitulla lämpötila-alueella. Co-Mo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-katalyytti jää vertailussa selkeästi viimeiseksi. Kaupallisella katalyytillä päästiin matalammissa lämpötiloissa lähelle Ni-Mo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-katalyytillä saavutettavaa konversiota, mutta lämpötilan noustessa erot katalyyttien välillä olivat jo suuremmat.

Kaasukromatografilla seurattiin tiofeenin lisäksi muiden syötön hiilivety-yhdisteiden pitoisuuksia kokeiden aikana. Keveiden hiilivetyjen malliaine, eteeni, reagoi osittain etaaniksi jo matalammissa lämpötiloissa. Lämpötilan noustessa etaanin määrä kasvoi. Eksotermisen hydrausreaktio nosti katalyyttipedin lämpötilaa uunin asetustemperoihin nähden 50–62 astetta. Kuvassa 11 on esitetty etaanin saantoprosentti lämpötilan funktiona tutkituilla katalyyteillä.

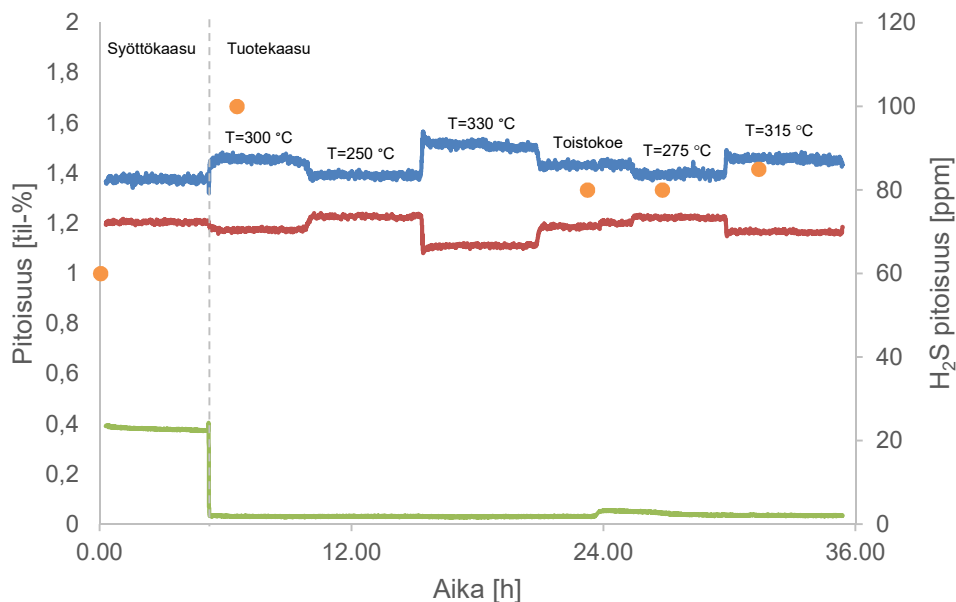
Kaupallinen katalyytti oli selkeästi muita aktiivisempi eteenin hydrausreaktiolle, mikä näkyi suuremman saannon lisäksi myös korkeampana reaktiolämpötilana. Sitä vastoin Co-Mo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-katalyytillä etaanin muodostuvan vähiten. Kirjallisuudessa kyseisellä katalyytillä on mainittu olevan pienempi taipumus hiilivetyjen hydrausreaktioille, mikä tukee lämpötilakokeiden havaintoja.



Kuva 11. Etaanin saantoprosentti tutkituilla katalyyteillä lämpötilan funktiona. Kokonaistilavuusvirtaus 2 l/min, vaihtuma 11 000 h<sup>-1</sup>.

Kaasuanalysointorin avulla seurattiin O<sub>2</sub>-, CO<sub>2</sub>- ja CO-pitoisuuksia kokeiden aikana. Kuvassa 12 on esitetty Ni-Mo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-katalyytin analysointidatua lämpötilakoesarjan ajalta. Kuvaajaan on lisätty dräger-putkien (rikkivety 0,2/a) avulla seurattu tuotekaasun rikkivety-pitoisuus eri lämpötiloissa. Asetustemperoissa 250 °C ja 330 °C pitoisuudet puuttuvat, sillä kyseiset koeajot jätettiin ajoon työajan ulkopuolelle.

Kaasun rikkivetypitoisuuden mittaukseen soveltuvat ilmaisinputket saatiin vasta kokeellisen osuuden loppupuolella niiden toimitusongelmien vuoksi, eikä rikkivedyn pitoisuutta näin ollen voitu seurata muiden katalyyttien kohdalla.



Kuva 12. Ni-Mo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-katalyytin kaasuanalysaattoridataa lämpötilakoesarjan ajalta. Pitoisuuden muutokset on esitetty uunin asetustemperatuurien mukaan. Sininen=CO, punainen=CO<sub>2</sub>, vihreä=O<sub>2</sub>, ●=mitattu rikkivetypitoisuus.

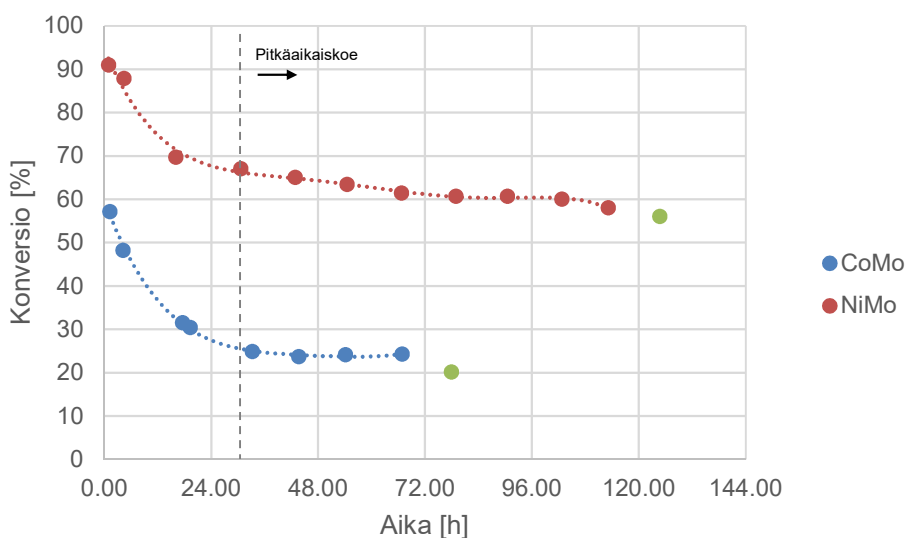
Lämpötilan havaittiin vaikuttavan tuotekaasun koostumukseen. Näin pienissä pitoisuuksissa hapen kohdalla nähtiin selkein muutos. Happi konvertoitui heti reaktion alkaessa lähes täydellisesti. On mahdollista, että happi reagoi vedyn kanssa muodostaen reaktiotuotteena vettä (yhtälö 10).

Lämpötilan noustessa hiilimonoksidin määrä tuotteissa kasvoi ja samassa suhteessa hiilidioksidin määrä väheni, mikä viittaa Ni-Mo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-katalyytin katalysoivan vesikaasun siirtoreaktiota (yhtälö 9) tutkituissa olosuhteissa. Muilla katalyyteillä tehtiin vastaavia havaintoja lämpötilakokeiden aikana (liite 3).

Tuotekaasun rikkivetypitoisuus vastasi melko hyvin tiofeenin pitoisuuden muutosta. Lämpötilan noustessa tiofeenin konversio parani ja näin ollen rikkivedyn määrä tuotteissa tuli lisääntyä. Kun otetaan huomioon katalyytin ikääntyminen, myös toistokoe pisteen ( $T_{\text{asetus}}=300\text{ °C}$ ) rikkivetypitoisuus oli looginen.

### 9.3 Pitkäaikaiskoe ja rikin määrän vaikutus

Aktiivisimmalla Ni-Mo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-katalyytillä tehtiin yksi pidempi koeajo, jotta saataisiin viitteitä sen stabiilista tilasta ja käyttäytymisestä. Itse valmistettua Co-Mo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-katalyyttiä käytettiin verrokkina. Pitkäaikaiskokeet tehtiin lämpötilakoesarjan päätteeksi vaihtamatta katalyyttipakkausta. Kuvassa 13 on esitetty tiofeenin konversio ajan funktiona. Kuvaajassa on esitetty lisäksi katalyyttien alkuaktiivisuus reaktion alkaessa ja lämpötilakoesarjan toistokoe pisteet ( $T_{\text{asetus}}=300\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) aktiivisuuden laskun havainnollistamiseksi.



Kuva 13. Tiofeenin konversion muutos ajan suhteen itse valmistetuilla katalyyteillä.  $T_{\text{asetus}}=300\text{ }^{\circ}\text{C}$  ja vaihtuma  $11\ 000\ \text{h}^{-1}$ . ● = rikkivetykokeen mukainen konversio.

Ensimmäisen vuorokauden aikana katalyyttien aktiivisuus laski voimakkaasti. Stabiilitila saavutettiin noin vuorokauden kuluessa, jonka jälkeen aktiivisuus laski hitaasti asteittain. Co-Mo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-katalyytin pitkäaikaiskoe kesti vain noin puolet Ni-Mo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-katalyytin ajon pituudesta sen vähäisemmän aktiivisuuden vuoksi. Ni-Mo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-katalyytin kokonaisajoaika lämpötilakoesarjan ja pitkäaikaiskokeen jälkeen oli 114 tuntia. Tällöin tiofeenin konversio oli noin 60 prosenttia.

Pitkäaikaiskokeen loppuun testattiin lyhytaikaisesti rikin vaikutusta katalyytin aktiivisuuden nostamalla syötön rikkivetypitoisuutta (60 ppm:stä 110 ppm:n). Rikkivedyn voidaan havaita vähentävän hieman katalyyttien aktiivisuutta (kuva 13). Konversion muutos on kuitenkin hyvin pieni, vain muutamia prosenttiyksikköjä, joten on vaikea arvioida, onko

kyseessä ajan vaikutuksesta johtuva deaktivoituminen vai toimiiko rikkivety katalyytti-myrrkynä.

#### 9.4 Rikkiyhdisteanalyysi

HDS-katalyytit voivat katalysoida useita ei-toivottuja sivureaktioita, jotka rajoittavat reaktion tehokkuutta jäädessään tuotevirtaan. Pitkäaikaiskokeen aikana tuotekaasusta otettiin kaasupussinäyte ja sen rikkiyhdistekoostumus analysoitiin rikkiä sisältävien sivutuotteiden tunnistamiseksi off-line-kaasukromatografilla.

Kromatografisen analyysin perusteella tunnistettiin kolme eri rikkiyhdistettä: rikkivety, karbonyylisulfidi ja tiofeeni. Karbonyylisulfidin esiintyminen tuotekaasussa viittaa rikkivedyn ja hiilimonoksidin väliseen reaktioon (yhtälö 4). Tutkituissa olosuhteissa kyseinen reaktio on mahdollinen, mutta kompleksi syöttökaasun koostumus tekee reaktioreitin tarkastelusta epäluotettavaa. Jo pienissä määrin COS voi aiheuttaa ongelmia kaasun jatkopuhdistuksen kannalta, sillä karbonyylisulfidilla on alhainen kiehumispiste ja sen erotettavuus esimerkiksi sinkkioksidipedillä on vaikeaa.

#### 9.5 Deaktivoituminen

Katalyyttien deaktivoitumista seurattiin toistokoepisteen ( $T_{\text{asetus}}=300\text{ C}$ ) avulla. HDS-katalyyteille on tyypillistä voimakas alkuaktiivisuuden väheneminen reaktion alkaessa, jonka jälkeen aktiivisuus laskee hitaasti asteittain (Vogelaar 2005). Stabiilin tilan saavuttaminen voikin kestää useita päiviä. Yhteneviä havaintoja tehtiin tutkituilla katalyyteillä.

Koeajojen jälkeen havaittiin katalyyttipakkauksen pinnan olevan selvästi alaosaa tummempi ja partikkeleiden epäiltiin hiiltyneen. Havaintojen perusteella katalyyttipartikkeleita päätettiin tarkastella valomikroskoopilla hiilen tunnistamiseksi. Mikroskooppikuvien tulkinta osoittautui kuitenkin melko hankalaksi katalyyttien rikityksessä muodostuneen partikkeleiden mustahkon värin vuoksi, eikä hiillilaskeumista näin ollen saatu varmuutta. On mahdollista, että katalyytin pinnalle kertyneet laskeumat ovat todella ohuita, jolloin valomikroskopia ei enää riitä, vaan tarvitaan spesifisempiä analyysimenetelmiä. Ohutkaan hiilikerrostuma ei poissulje sen mahdollisuutta deaktivoida katalyyttiä, mikäli laskeuma esiintyy selektiivisesti partikkelin aktiivisissa pintapaikoissa.

Vaikka deaktivoitumisen syytä ei tässä työssä pystytty määrittämään, mahdollisia selittäviä tekijöitä on olemassa useita. Näitä ovat muun muassa rikkivedyn lisäksi syötön muut mahdolliset katalyyttimyrkyt, kuten ammoniakki, jonka vaikutusta katalyyttien aktiivisuuteen ei tutkittu. Yksi selitys alkuaktiivisuuden heikkenemiselle on rikkiatomien määrän väheneminen aktiivisessa katalyyttirakenteessa reaktion alkaessa (Vogelaar, 2005), mutta ilman tarkempaa katalyyttien analysointia ja jatkotutkimusta ei kyseistä teoriaa voida vahvistaa.

## 9.6 Virhetarkastelu

Käytettyyn laitteistoon liittyy monia mahdollisia virhelähteitä. Erityisesti terva-tiofeeni-liuoksen syöttö osoittautui teknisesti haastavaksi ja sen ratkaiseminen aikaa vieväksi. Ensimmäisten kokeiden tulokset jouduttiinkin hylkäämään pumpun epätasaisen syötön vuoksi. Useista muutoksista huolimatta syöttökaasun koostumusta ei onnistuttu pitämään tasaisena kaikissa kokeissa. Epätasaisuus havaittiin, kun koeajot olivat kestäneet jo useita tunteja. Syyksi epäiltiin pidennetyn painelinjan liitoksiin mahdollisesti kertyneitä ilmakuplia. Ongelma korjaantui osittain linjojen ajoittaisella uudelleen täytöllä.

Tuotekaasun kromatogrammeissa oli viitteitä pienistä pitoisuuksista  $C_3$ – $C_5$ -yhdisteitä (liite 4), jotka voivat olla seurausta syötön hiilivetyjen termisestä hajoamisesta tai tuloksia vääristäviä epäpuhtauksia edellisistä koeajoista. Epäpuhtauksien vaikutusta pyrittiin minimoimaan huuhtelemalla linjastot tyypellä ennen ja jälkeen kokeiden.

Hiilidioksidin ja metaanin massavirtausvirtaussäätimien arvot heittelivät kokeiden aikana jonkin verran. Arvojen huojumiseen vaikuttavat muun muassa massavirtaussäätimien ikä ja kaasun syöttölinjan paine. Massavirtaussäätimien aiheuttama epävarmuus on kuitenkin pieni, sillä katalyyteillä onnistuttiin saamaan johdonmukaisia tuloksia eikä kaasuanalysaattorin mittausdatassa havaittu poikkeuksellista heiluntaa.

Katalyyttipetien lämpötilaa mitattiin pedin kuumimmasta kohdasta ja se vaihteli lähinnä kaasun tilavuusvirtauksen ja katalyytin aktiivisuuden mukaan. Manuaalisesti siirrelty termoelementti saattaa aiheuttaa jonkin verran epätarkkuutta lämpötilamittauksiin. Ni-Mo/ $\gamma$ - $Al_2O_3$ -katalyytin esikokeiden ja lämpötilakoesarjan tulokset osoittivat petien lämpötilojen olevan riittävän lähellä toisiaan eri kokeissa vastaavissa olosuhteissa, jotta lämpötilamittauksia voidaan pitää tarpeeksi luotettavina.

## 10 Yhteenveto

Työn tarkoituksena oli tutkia koksamokaasun katalyyttistä rikinpoistoa ilmakehän paineessa. Katalyyttinen rikinpoistoyksikkö voitaisiin integroida matalapaineiseen kiinteäoksidipolttokenno-systeemiin, jossa puhdistettua koksamokaasua käytettäisiin polttoaineena. HDS-reaktioissa orgaaniset rikkiyhdisteet konvertoidaan hiilivedyiksi ja rikkivedyksi molybdeeni-pohjaisen katalyytin läsnä ollessa. Teollisuuden sovelluksissa käytetään tavallisesti korkeita prosessipaineita parantamaan vaikeasti erotettavien orgaanisten rikkiyhdisteiden konversiota. Polttokennosysteemien toimintaolosuhteet ovat kuitenkin teollisuuteen integroituihin HDS-sovelluksiin nähden huomattavasti miedommat, minkä vuoksi rikkiyhdisteiden erotusta päätettiin testata ilmanpaineessa.

Kokeet suoritettiin VTT:n laboratoriossa tutkien kolmen eri katalyytin suorituskykyä lämpötilaa ja vaihtumaa muuttamalla. Kokeita varten valmistettiin kaksi molybdeenipohjaista katalyyttiä (Ni-Mo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ja Co-Mo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ja valittiin eräs kaupallinen katalyytti vertailukohdaksi.

Kaikilla katalyyteillä konversio parani lämpötilan kasvaessa. Tutkitulla lämpötila-alueella (300–400°C) omatekoinen Ni-Mo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-katalyytti osoittautui aktiivisimmaksi. Pienemmillä vaihtumilla kyseisellä katalyytillä saavutettiin hyvä tiofeenin konversio (95 %) lämpötila-alueen ääripäässä. Itse valmistetun Ni-Mo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-katalyytin paremmuuteen ei ole yksinkertaista selitystä, eikä sitä ollut mahdollista tutkia tässä työssä tarkemmin. Syynä voivat olla muun muassa kiderakenteelliset erot, jotka mahdollistavat orgaanisten rikkiyhdisteiden malliaineena käytetyn tiofeenin reaktiot katalyytin pinnalla.

Koksamokaasun katalyyttisen rikinpoiston todettiin olevan teknisesti toteutettavissa. Lisää tutkimusta ja katalyyttikehitystä kuitenkin tarvitaan, jotta prosessi voitaisiin integroida polttokennosysteemiin. Kennon polttoaineen puhtausvaatimus edellyttääkin tarkempaa käsitystä käytettävän katalyytin käyttöiästä ja toiminnasta kaasun tehokkaan puhdistuksen varmistamiseksi.

Pienillä vaihtumilla ja korkeammissa lämpötiloissa päästiin lähelle teoreettista maksimikonversiota. Tutkimuksia suositellaankin jatkettavan matalammilla vaihtumilla sopivan lämpötila-alueen selvittämiseksi. Jatkotutkimuksia ajatellen olisi mielenkiintoista testata myös muiden koksamokaasun komponenttien, kuten ammoniakkin vaikutusta katalyytin suorituskykyyn.

## Lähteet

Alsolami, Bandar Hussain. 2012. HDS for fuel cell applications. Doctoral thesis. University of Delft.

Babich, I.V. & Moulijn, J.A. 2002. Science and technology of novel processes for deep desulfurization of oil refinery streams: a review. *Fuel*. Vol. 82, s.607–631.

Bara, Cédric; Dvers, Elodie; Digne, Mathieu; Lamic-Humblot, Anne-Félicie; Pirngruber, Gerhard D. & Carrier Xavier. 2015. Surface Science Approaches for the Prepration of Alumina-Supported Hydrotreating Catalysts. *ChemCatChem*. Vol. 7, s. 3422–3440.

Bermúdez, José M.; Arenillas, Ana, Luque; Rafael, Menéndez & J. Angel. 2013. An overview of novel technologies to valorise coke oven gas surplus. *Fuel Processing Technology*. Vol. 110, s. 150–159.

Bhatia, S.P. 1971. Removal of Organic Sulphur from Coal Gas. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*. Vol. 49, s. 605–610.

Carnell, P. 1989. Feedstock Purification. In: Twigg, M.V, editor. *Catalyst Handbook*. 2nd ed. London: Wolfe Publishing.

Dräger-Tubes-/CMS-Handbook. 2005. Dräger-Tubes-/CMS-Handbook: Handbook for short term measurements in soil, water and air investigations as well as technical gas analysis. Dräger Safety AG & Co KGaA. Lübeck, Germany.

Halinen, Matias. 2007. Polttokennot. Verkkoaineisto. <<http://automation.tkk.fi/attach/AS-84-3134/halinen107.pdf>>. Syksy 2007. Luettu 9.10.2017.

Heinonen, Ville. 2015. Kaasukromatografisen menetelmän kehittäminen ja alustava validointi polymeerimateriaalien laktidipitoisuuden määrittämiseksi. Diplomityö. Tampereen teknillinen yliopisto.

Junttila, Mikko. 2016. Katalyyttinen/Kemiallinen menetelmä rikin poistamiseksi kraft-ligniinistä. Diplomityö. Oulun yliopisto. Ympäristötekniikan koulutusohjelma.

Kihlman, Johanna. 2009. Effect of sulfur on water gas shift reaction. Master's thesis. Helsinki University of Technology.

Kohl, Arthur L & Nielsen, Richard. 1997. *Gas Purification*. Houston, Texas: Gulf Publishing Company.

Lauritsen, J.V.; Helveg, S.; Lægsgaard, E.; Stensgaard, I.; Clausen, B.S.; Topsøe, H. & Besenbacher, F. 2001. Atomic-scale Structure of Co-Mo-S Nanoclusters in Hydrotreating Catalysts. *Journal of Catalysis*. Vol. 197, s. 1–5.

Lloyd, Lawrie. 2011. *Handbook of Industrial Catalysts*. E-kirja. Springer US.

Merjankari, Jenni. 2015. Kolmifaasireaktioiden kinetiikkakokeiden metodiikkaa. Diplomityö. Aalto-yliopisto. Kemian tekniikan korkeakoulu.

Mochida, Isao & Choi, Ki-Hyouk. 2004. An overview of hydrodesulfurization and hydrodenitrogenation. Journal of Japan Petroleum Institute. Vol. 47, s. 145–163.

Ojapalo, Matleena. 2010. Tutkimuksellinen lähestymistapa polttokennojen kemian opeutukseen. Pro gradu -tutkielma. Helsingin yliopisto. Kemian laitos.

Oksanen, Mikko. 2011. Maakaasua ja metanolia käyttävien kiinteäoksidipolttokennojen (SOFC) käyttö laivoissa. Opinnäytetyö. Kymenlaakson ammattikorkeakoulu.

Qu, Yi-xin; Xu, He-ming, Zhao, Jian-feng; Wang, Zhi-yan & Wang, Ya-tao. 2016. Conversion and reaction kinetics of coke oven gas over commercial Fe-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst.

Razzaq, Rauf; Chunshan, Li & Suojiang, Zhang. 2013. Coke oven gas: Availability, purification, and utilization in China. Fuel. Vol. 113, s. 287–299.

Sääksvuori, Juuso. 2017. Formiaattimolekyylin dissosiaation määrittäminen platina- ja rodiumpinnoilla laskennallisesti. Pro gradu -tutkielma. Jyväskylän yliopisto.

Srivastava, Vimal Chandra. 2012. An evaluation of desulfurization technologies for sulfur removal from liquid fuels. RSC Advances. Vol. 3, s. 759–783.

Steiner, Petr. 2002. Kinetic and deactivation studies of hydrodesulfurization catalysts. Doctoral thesis. The Norwegian University of Science and Technology. Department of Chemical Engineering.

Sulfiding. Reactor Resources: An Introduction to Sulfiding of Hydrotreating Catalysts. Verkkoaineisto. <<http://www.reactor-resources.com/sulfiding-services/sulfiding-101.html>>. Luettu 27.10.2017.

Sun, Qiang; Dong, Jiangjie; Guo, Xuqiang; Liu, Aixian & Zhang Jingwen. 2012. Recovery of Hydrogen from Coke-Oven Gas by Forming Hydrate. I&EC research. Vol 51, s. 6205–6211.

Suominen, Riitta. 1992. Kemiallisten ja Fysikaalisten kenttämenetelmien käyttäminen vesi- ja ympäristöhallinnossa. Vesi- ja ympäristöhallitus. Helsinki.

Suopajarvi, Hannu. 2013. Puuhiilen käyttö masuunissa: Energiataseiden, ympäristökuorman ja taloudellisuuden arviointi.

Terästeollisuus ja ympäristö. Verkkoaineisto. Terästeollisuus ja ympäristö -Teknologia-teollisuus. <<https://www.google.fi/search?q=ter%C3%A4steollisuus+ja+ymp%C3%A4rist%C3%B6&oq=ter%C3%A4steoll&aqs=chrome.0.69i59l2j69i57j0l3.1829j0j7&sourceid=chrome&ie=UTF-8#>>>. Luettu 30.9.2017.

Topsøe, Henrik; Candia, Roberto; Topsøe, Nan-Yu & Clausen, Bjerne S. 1984. On the State of Co-Mo-S Model. Bull. Soc. Chim. Belg. Vol. 93 (Issue 8–9).

Turpeinen, Eeva-Maija. 2011. Hydrodeoxygenation of methyl heptanoate and phenol over sulphided supported NiMo and CoMo catalysts. Doctoral dissertations. Aalto University.

Védrine, Jacques. 2017. Heterogeneous Catalysis on Metal Oxides. Catalysts, Vol. 7.

Vogelaar, Bas. 2005. Deactivation of Hydroprocessing Catalysts New insights in catalyst structure, activity and stability. New insights in catalyst structure, activity and stability.

Zhang, Guojie; Zhang, Yongfa & Li, Xianglan. 2009. Organic sulphur transfers in coke oven gas via noncatalytic partial oxidation. International Conference on Energy and Environment Technology. ICEET. Vol. 1, s.764–767.

**Co-Mo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- ja Ni-Mo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-katalyyttien valmistus**

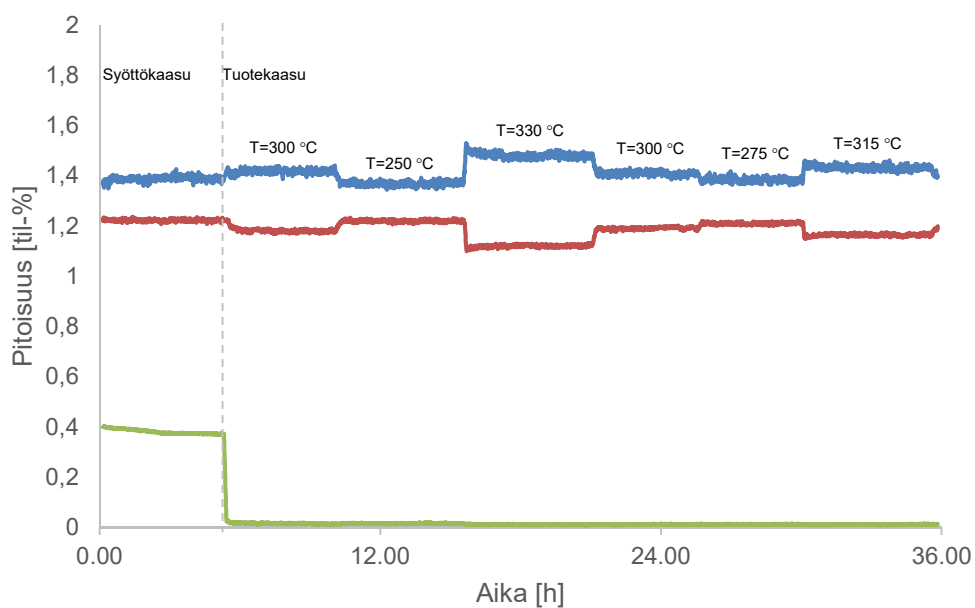
1. Kantaja (Al-0129 E 1/16 Harshaw) kuivataan lämmittämällä sitä kahden tunnin ajan 150 °C ja 30 mbar, jonka jälkeen se jäähdytetään vakuumissa.
2. Valmistetaan promoottoriliuokset
  - a. Ni-Mo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Punnitaan tarkasti 16,6 grammaa Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (Honeywell, cat 72253-1kg, >97 %) ja 17,6 grammaa (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>·4H<sub>2</sub>O (Merck, >99%).
  - b. Co-Mo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Punnitaan tarkasti 16,4 grammaa Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (Honeywell, cat 23926-500g, >98 %) ja 17,6 grammaa (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>·4H<sub>2</sub>O (Merck, >99%).
3. Valmis promoottoriliuos impregnoidaan kantajalle. Varmistetaan liuoksen tasainen jakautuminen kantajalle taputtelemalla kolvia kevyesti noin 10-15 minuuttia. Annetaan seistä yön yli. Katalyytti kuivataan rotavaporissa 80 °C ja 18 mbar kunnes kantaja on kuiva. Kuivauksen jälkeen katalyytti kalsinoidaan pyörökalsinaattorissa ilmavirrassa.

## Koesuunnitelma ja tulokset

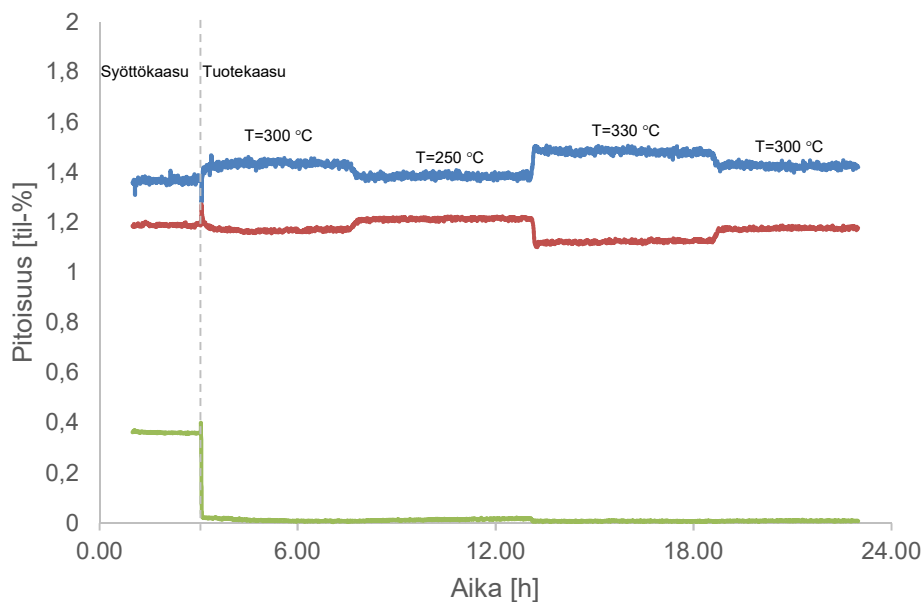
Koe	Kat.	Massa [g]	GHSV [h <sup>-1</sup> ]	Virtaus [l/min]	Lämpötila [°C]		H <sub>2</sub> S [ppm]	X <sub>TH</sub> [%]	Koeajon kesto [h]
					Uuni	Kat.			
1 <sup>a</sup>		17,7	3000	1	300	349	60	-	-
2 <sup>a</sup>		17,7	4000	1,5	300	352	60	-	-
3	Ni-Mo/ Y-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17,7	5000	2	300	357	60	96	4,0
4		17,7	5000	2	250	302	60	72	5,0
5		17,7	5000	2	330	390	60	95	6,0
6 <sup>b</sup>		17,7	5000	2	300	358	60	90	6,0
7 <sup>b</sup>		9,8	5000	1	300	346	60	98	16
8		9,8	8000	1,5	300	354	60	90	4,0
9		9,8	8000	1,5	250	299	60	62	4,0
10		9,8	8000	1,5	330	384	60	89	4,5
11 <sup>b</sup>	Ni-Mo/ Y-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9,8	8000	1,5	300	352	60	84	3,0
12		9,8	11 000	2	300	354	60	75	5,0
13		9,8	11 000	2	250	298	60	39	5,0
14		9,8	11 000	2	330	386	60	74	6,0
15 <sup>b</sup>		9,8	11 000	2	300	353	60	65	5,0
16 <sup>b</sup>		9,8	5 000	1	300	345	60	90	5,0
17		7,6	11 000	2	300	363	60	78	4,5
18	Kaupal- linen	7,6	11 000	2	250	308	60	53	5,5
19		7,6	11 000	2	330	392	60	69	5,5
20 <sup>b</sup>		7,6	11 000	2	300	361	60	62	4,5
21		9,8	11 000	2	300	355	60	50	4,5
22		9,8	11 000	2	250	300	60	17	5,5
23		9,8	11 000	2	330	387	60	46	5,5
24 <sup>b</sup>	Co-Mo/ Y-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9,8	11 000	2	300	355	60	32	4,5
25		9,8	11 000	2	275	327	60	21	4,5
26		9,8	11 000	2	315	371	60	39	5,5
27 <sup>c</sup>		9,8	11 000	2	300	355	60	24	41
28 <sup>d</sup>		9,8	11 000	2	300	354	110	20	4,5
29		18,8	11 000	2	325	350	60	3	4,0
30	SiC	18,8	11 000	2	275	293	60	2	3,0
31		18,8	11 000	2	365	395	60	4	3,0
32		9,8	11 000	2	300	358	60	88	4,5
33		9,8	11 000	2	250	302	60	56	5,5
34		9,8	11 000	2	330	387	60	78	5,5
35 <sup>b</sup>	Ni-Mo/ Y-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9,8	11 000	2	300	354	60	69	4,5
36		9,8	11 000	2	275	327	60	58	4,5
37		9,8	11 000	2	315	370	60	71	5,5
38 <sup>c</sup>		9,8	11 000	2	300	354	60	60	84
39 <sup>d</sup>		9,8	11 000	2	300	353	110	56	4,5

<sup>a</sup>=teknisen vian vuoksi epäonnistunut<sup>b</sup>=toistokoe<sup>c</sup>=pitkäaikaiskoe<sup>d</sup>=rikkivetytestaus

### Analysaattorikuva lämpötilakoesarjan ajalta

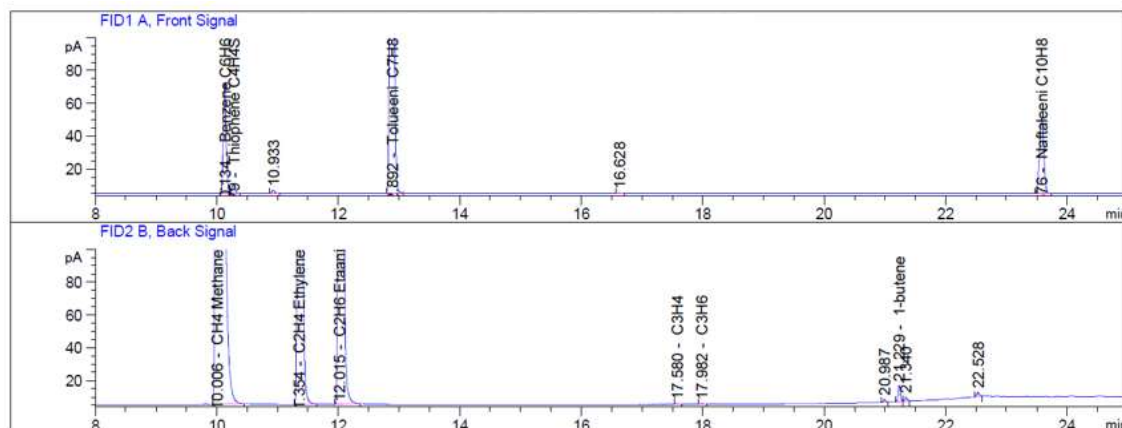


- a) Co-Mo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-katalyytin analysaattoridataa lämpötilakoesarjan ajalta. Vaihtuma 11 000 h<sup>-1</sup>. Sininen=CO, punainen= CO<sub>2</sub> ja vihreä=O<sub>2</sub>

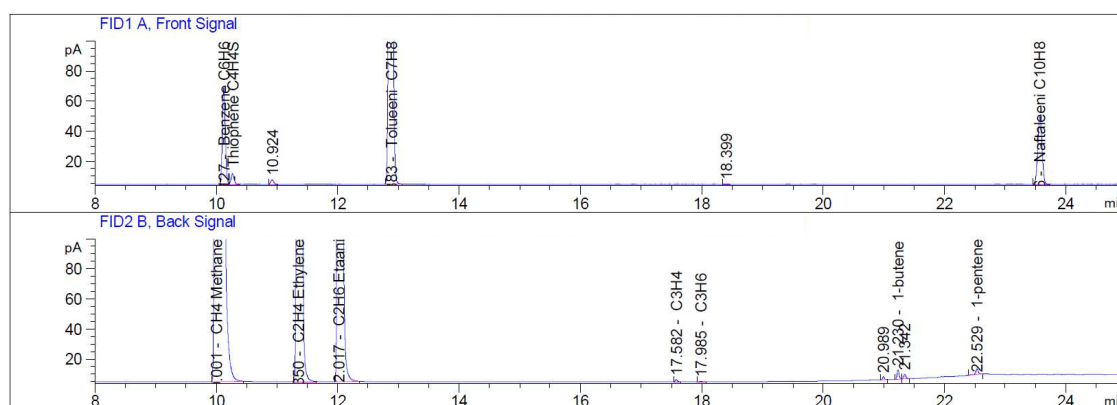


- b) Kaupallisen katalyytin analysaattoridataa lämpötilakoesarjan ajalta. Vaihtuma 11 000 h<sup>-1</sup>. Sininen=CO, punainen= CO<sub>2</sub> ja vihreä=O<sub>2</sub>

### Kaupallisen ja Co-Mo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-katalyytin tuotekaasun kromatogrammit



a) Kaupallisen katalyytin kromatogrammi vaihtumalla 11 000 h<sup>-1</sup>, T<sub>asetus</sub>=300 °C.



b) Co-Mo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-katalyytin kromatogrammi vaihtumalla 11 000 h<sup>-1</sup>, T<sub>asetus</sub>=300 °C.