



VILNIUS
TECH

Vilniaus Gedimino
technikos universitetas

Davyd Urbanas

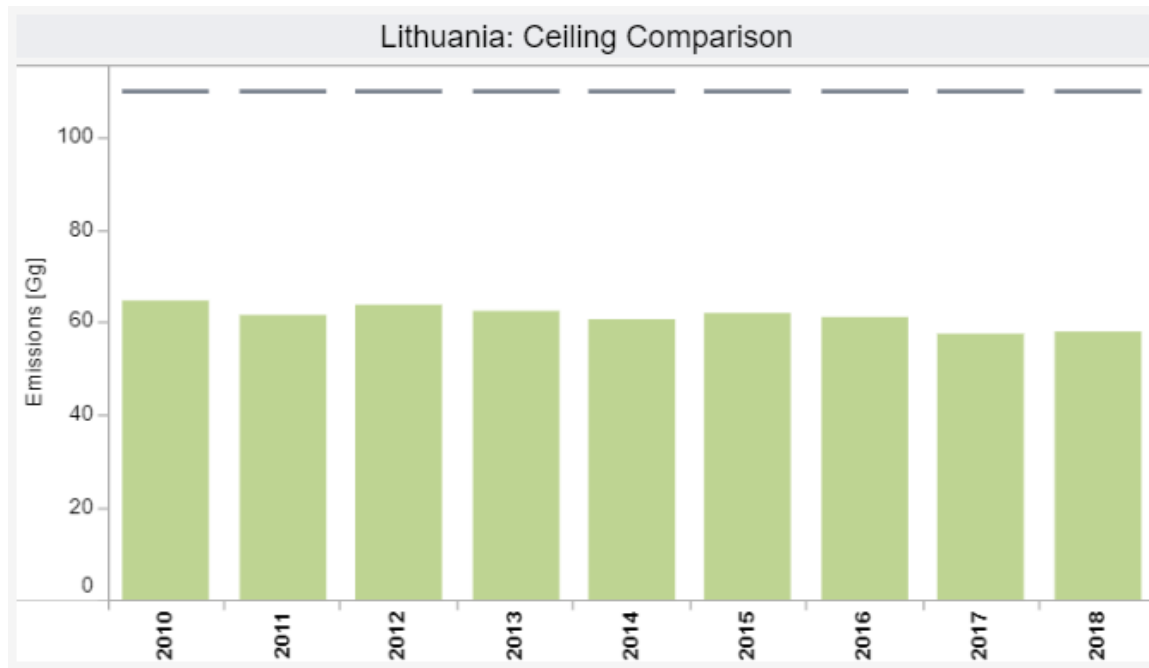
**Azoto oksido katalitinė
konversija, taikant
katalizatorius su aktyviu
padengimu, suformuotu
ant klinoptilolito ir
keramzito nešėjų**

Mokslo vadovas: *prof. habil. dr. Pranas Baltrėnas*

Problema

Azoto oksidai (NO_x) yra įtraukti į pirminius ir kenksmingiausius oro teršalus, atsižvelgiant į jais sukeltą ekosistemoms bei žmogaus sveikatai žalą. (*EEA Report No 9/2020*).

Kasmetinis pasaulinis NO_x išmetimų kiekis, sukeltas antropogenine veikla, siekia dešimtis milijonus tonų. Tik **Europos Sąjungos šalių indėlis** 2018 metais buvo **~ 7,1 milijonų tonų NO_x** , tuo pat metu **Lietuvos Respublikos indėlis** sudarė **58,14 tūkstančius tonų**.



<https://www.eea.europa.eu/theme/s/air/country-fact-sheets/2020-country-fact-sheets/lithuania>

Darbo aktualumas

Šiandien, selektyvus katalitinis metodas yra efektyviausias ir racionaliausias metodas dujoms valyti nuo azoto oksidų. Todėl, tyrimai, skirti naujų efektyvių katalitinių sistemų, turinčių aukštą selektyvumą, cheminį bei terminį stabilumą, ir galinčių funkcionuoti esant paliginamai mažoms temperatūroms (100-300°C), sukūrimui yra aktualūs tarp pasaulio mokslininkų.

Problema yra taip pat aktuali todėl, kad azoto oksidų išmetimo į atmosferą objektai (šiluminės elektrinės, katilinės, naftos perdirbimo bei cheminės gamybos pramonės įmonės), ypač kalbant apie šilumos energijos objektus, yra labai plačiai paplitę.

Darbo tikslas

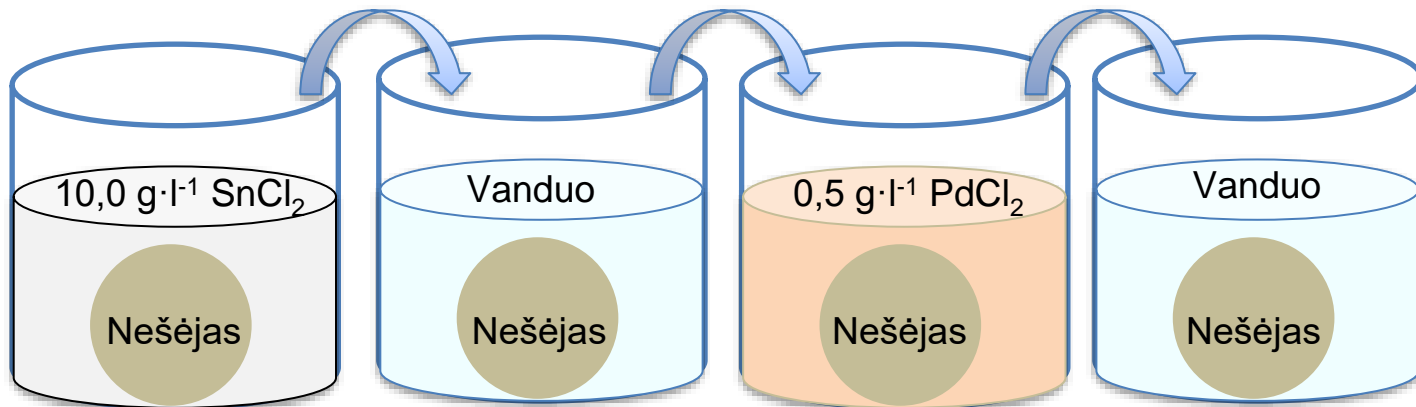
Naujų efektyvių katalizatorių, galinčių efektyviai valyti dujas nuo azoto oksidų esant mažoms temperatūroms (100-300°C), sukūrimas; jų charakterizavimas ir eksperimentiniai tyrimai.

Tyrimų objektas

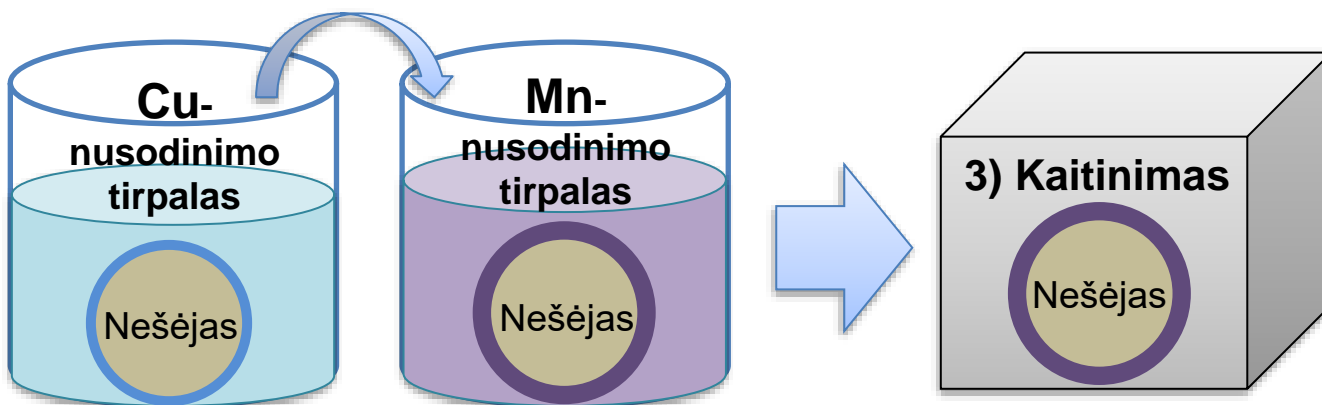
Mn-pagrindu pagaminti katalizatoriai ant klinoptiolito bei keramzito nešėjų.

Katalizatorių paruošimas

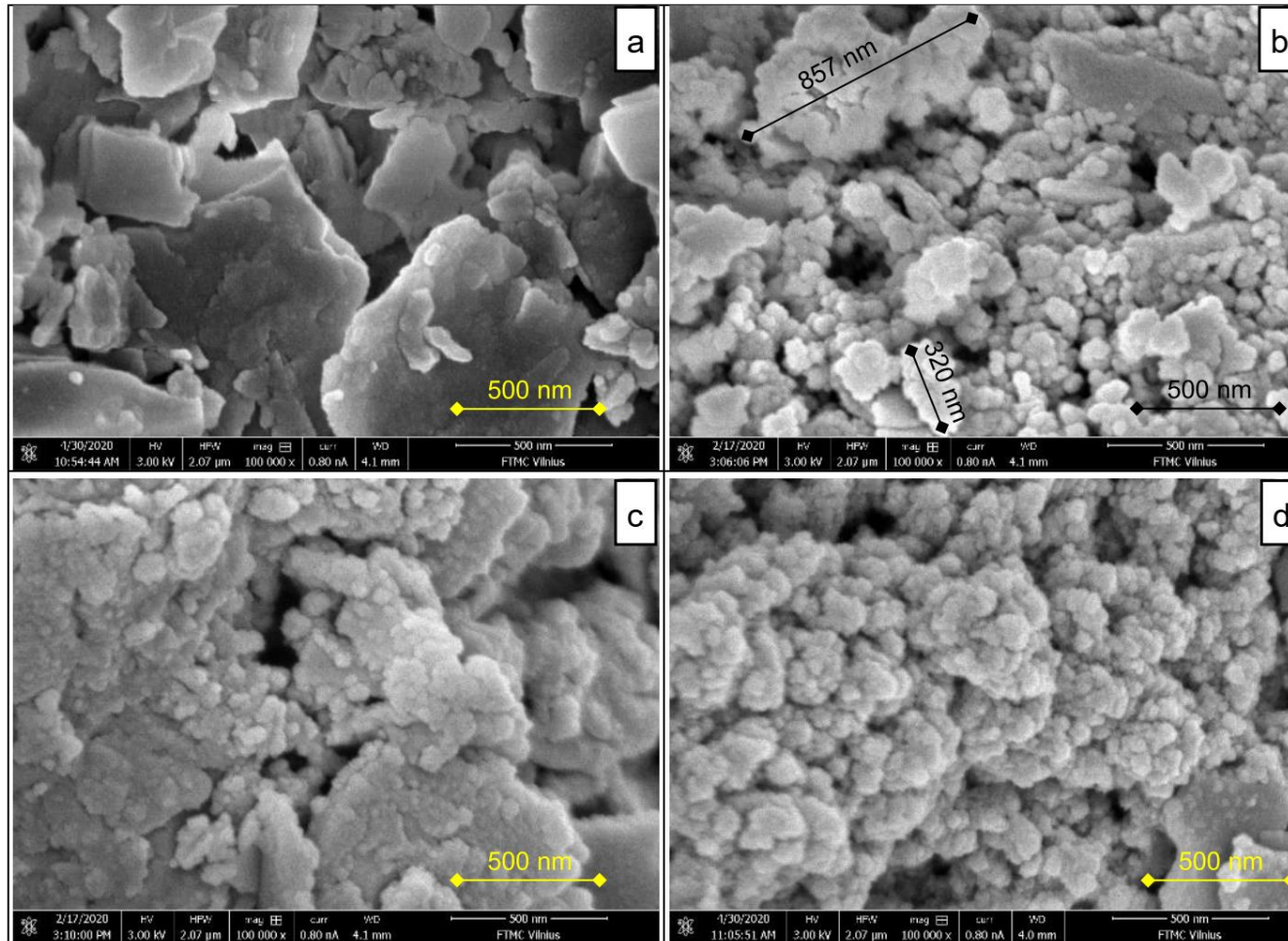
1) Nešėjo paviršiaus aktyvavimas



2) Aktyvios dangos nusodinimas ant nešėjo paviršiaus



Nešėjo (klinoptiolito) ir katalizatorių paviršių FESEM nuotraukos



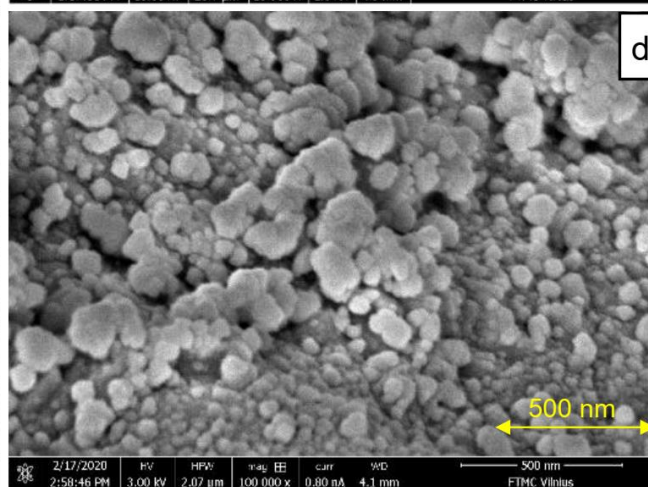
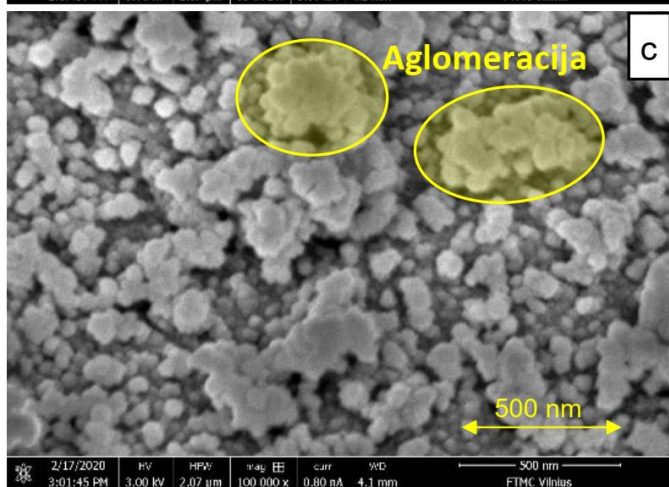
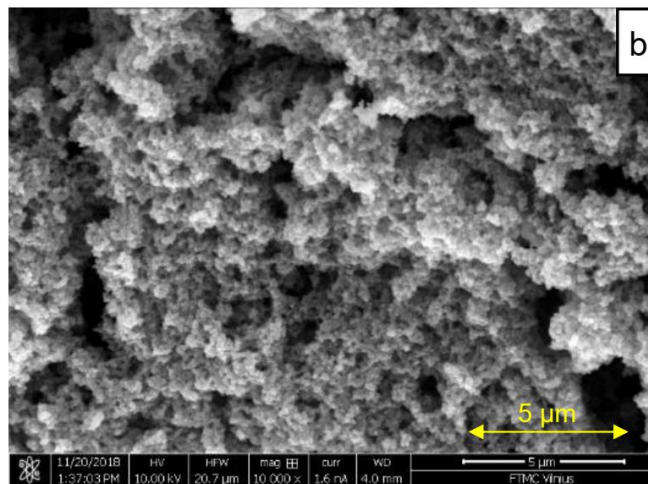
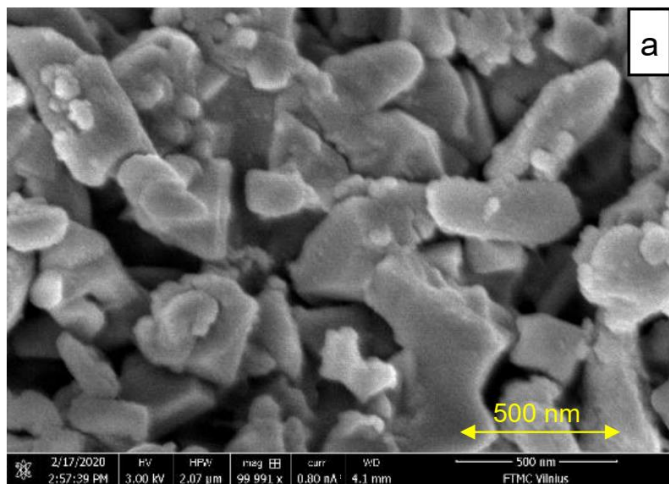
Ceolitas be padengimo (a)

Mn_{97.6}Cu_{2.4}/ceolitas₍₂₋₄₎ (b)

Mn_{97.5}Co_{2.5}/ceolitas₍₂₋₄₎ (c)

Mn_{97.4}Co_{2.5}Pt_{0.1}/ceolitas₍₂₋₄₎ (d)

Nešėjo (keramzito) ir katalizatorių paviršių FESEM nuotraukos

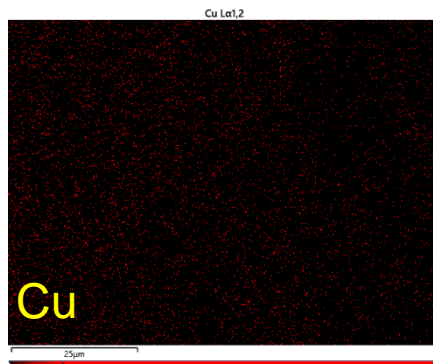
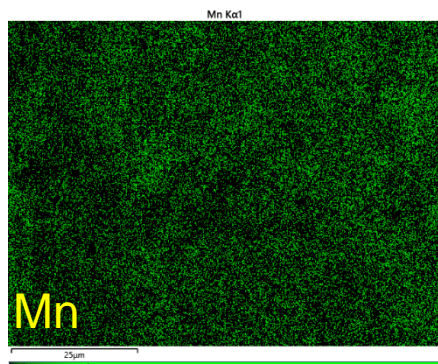


- Keramzitas be padengimo (a)
- MnCuNb_{1.79}/keramzitas₍₂₋₄₎ (b)
- MnCuNb_{0.85}/keramzitas₍₂₋₄₎ (c)
- MnCuNb_{0.85} Pt/keramzitas₍₂₋₄₎ (d)

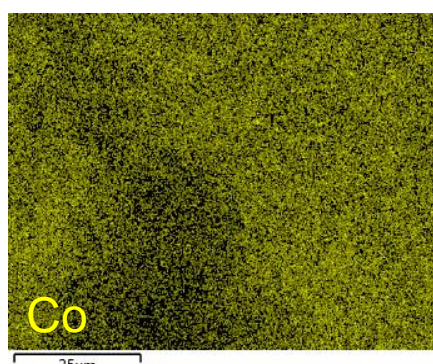
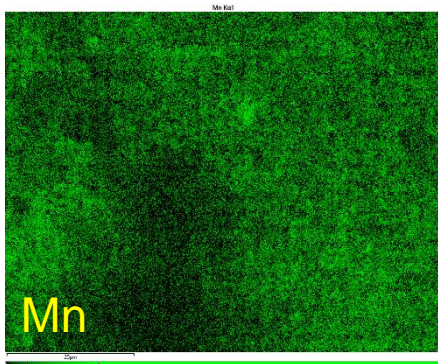
Aktyvių komponentų procentinė koncentracija padengimuose ir jų lyginamasis svoris katalizatoriuose (ICP-OES analizės rezultatai)

Aktyvus komponentas	Procentinė dalis katalitiniame sluoksnyje, sv. %	Lyginamasis svoris katalizatoriuje, sv.%
MnCuNb_{8,5}/keramzitas₍₂₋₄₎		
Mn	98,6	0,43
Cu	1,2	0,005
Nb	0,2	0,0009
MnCuNb_{8,5}Pt/keramzitas₍₂₋₄₎		
Mn	98,75	0,45
Cu	1,0	0,005
Nb	0,15	0,0007
Pt	0,1	0,0005
Mn_{97,6}Cu_{2,4}/ceolitas₍₂₋₄₎		
Mn	97,6	0,72
Cu	2,4	0,018
Mn_{97,5}Co_{2,5}/ceolitas₍₂₋₄₎		
Mn	97,5	0,63
Co	2,5	0,016
Mn_{97,4}Co_{2,5}Pt_{0,1}/ceolitas₍₂₋₄₎		
Mn	97,4	0,53
Co	2,5	0,013
Pt	0,1	0,0005

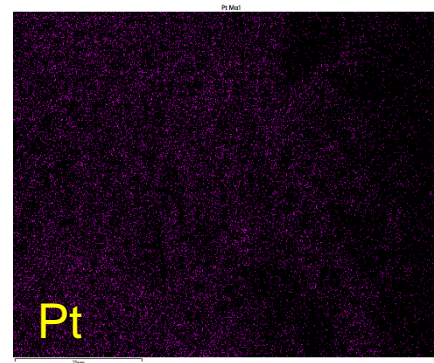
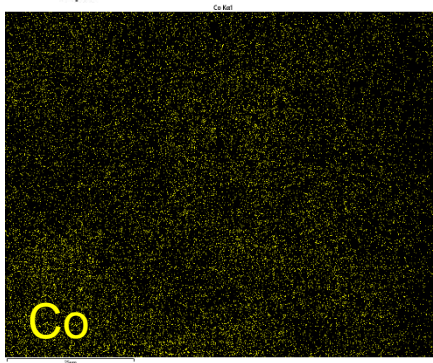
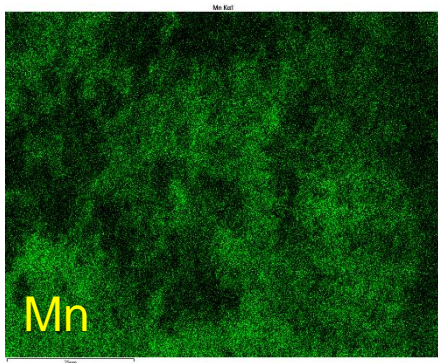
Aktyvaus padengimo komponentų pasiskirstymas katalizatorių paviršiuose (EDX elementų žemėlapis)



Mn_{97,6}Cu_{2,4}/ceolitas₍₂₋₄₎



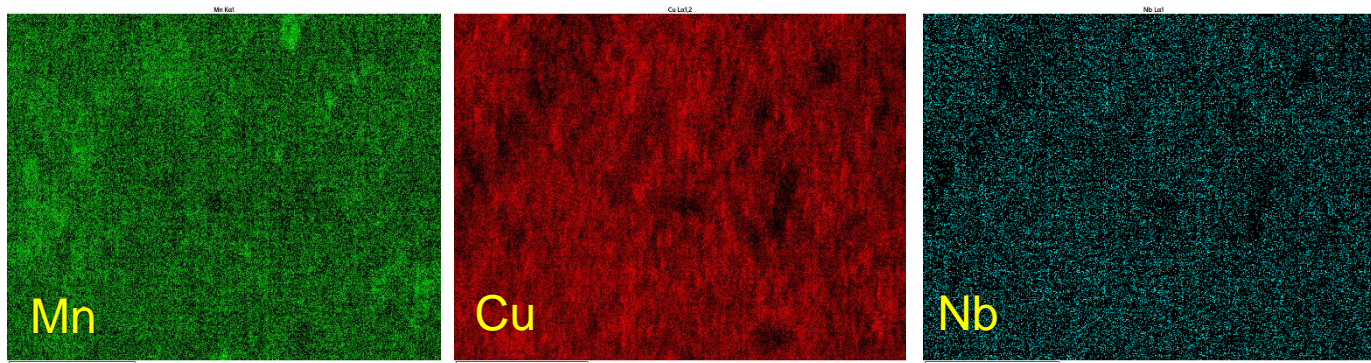
Mn_{97,5}Co_{2,5}/ceolitas₍₂₋₄₎



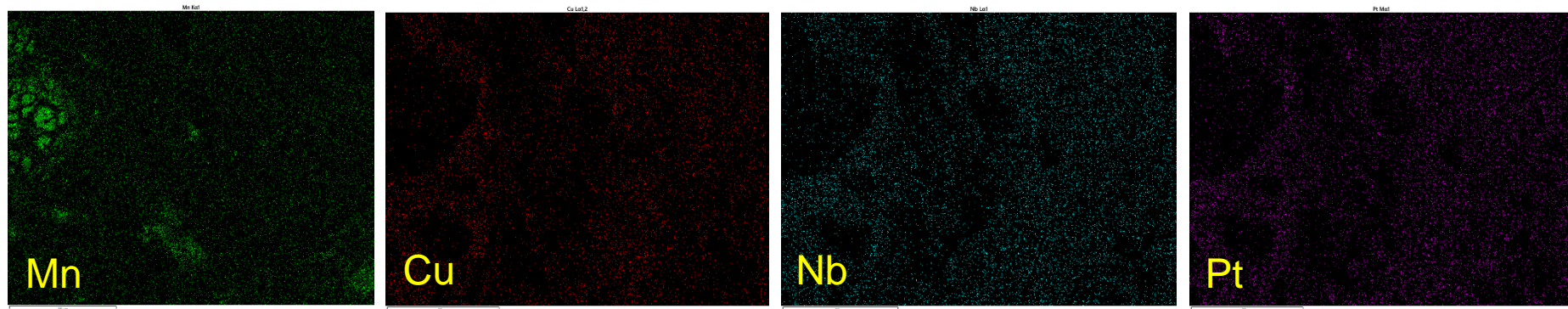
Mn_{97,4}Co_{2,5}Pt_{0.1}/ceolitas₍₂₋₄₎

Aktyvaus padengimo komponentų pasiskirstymas katalizatorių paviršiuose (EDX elementų žemėlapis)

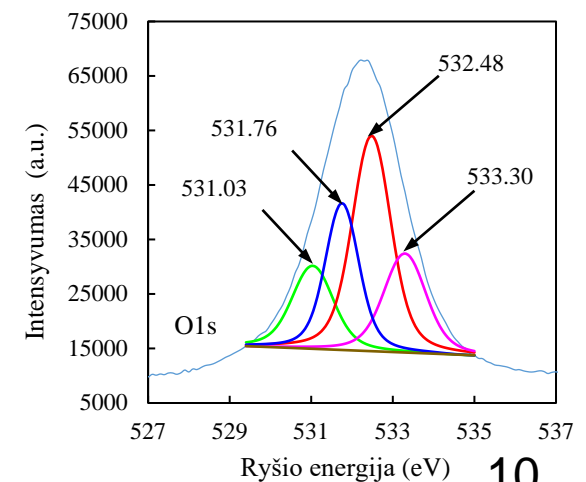
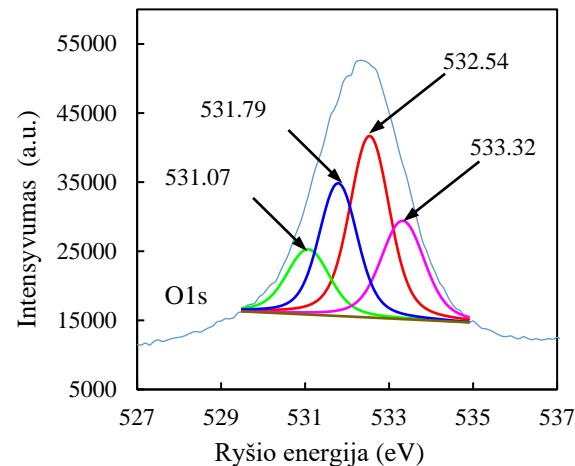
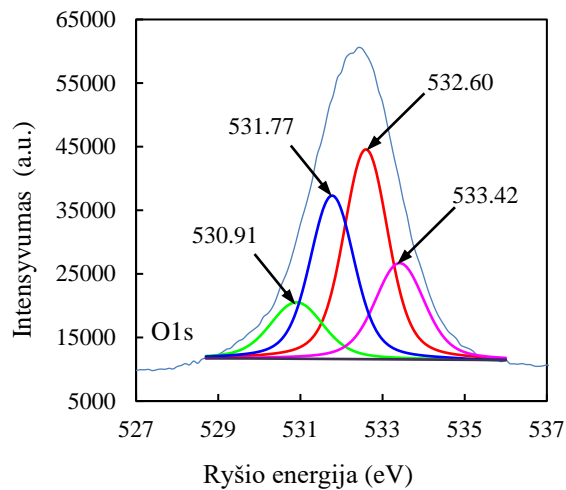
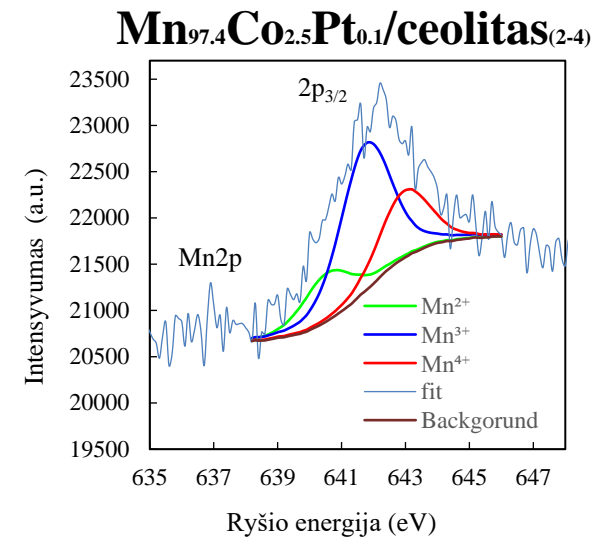
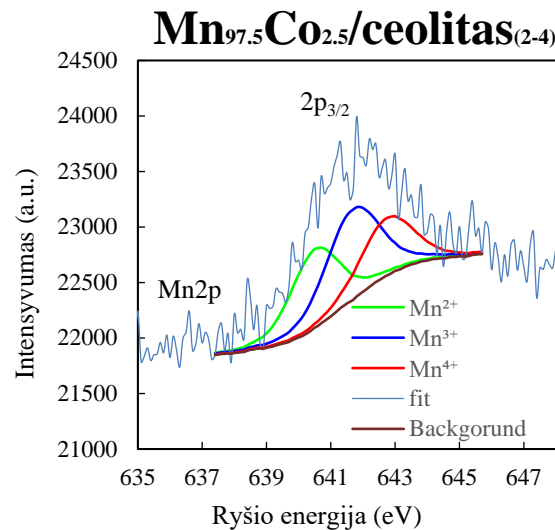
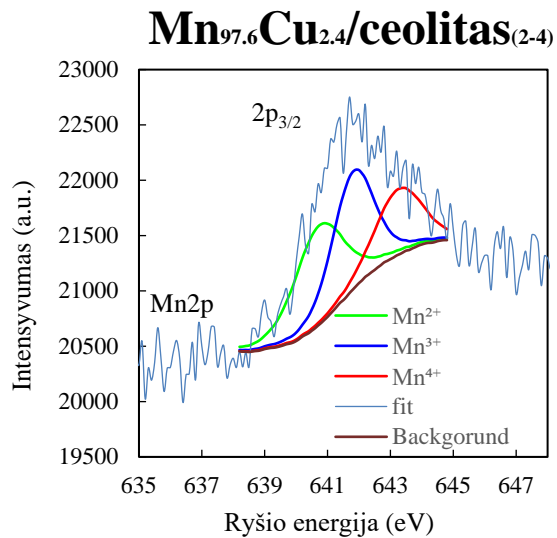
MnCuNb/keramzitas₍₂₋₄₎



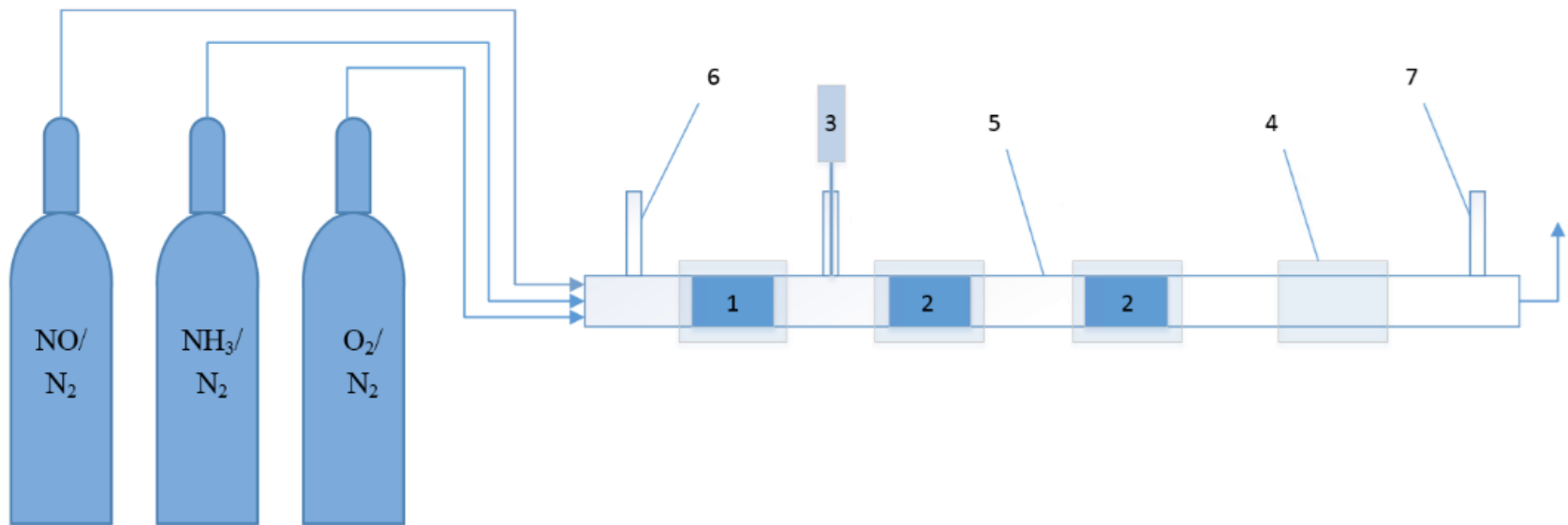
MnCuNbPt/keramzitas₍₂₋₄₎



Katalizatorių aktyvių komponentų cheminių formų nustatymas (XPS analizės rezultatai)

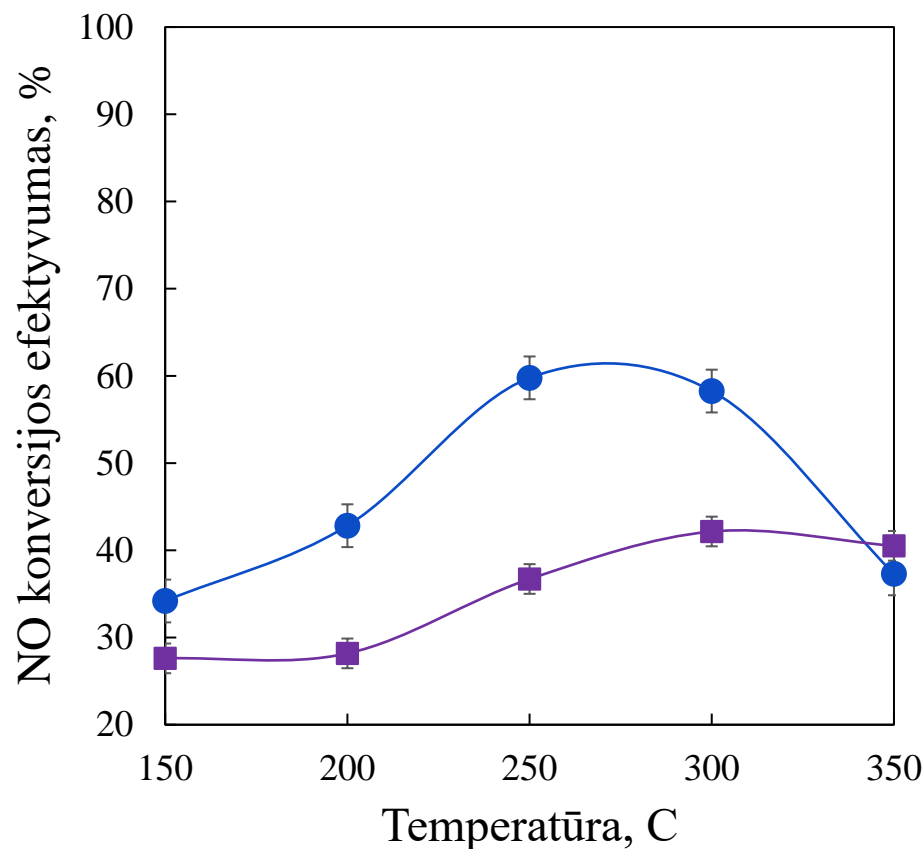


Dujų valymo nuo NO_x , taikant NH_3 redukcinę medžiagą, eksperimentinio stendo schematinis vaizdas



1 – statinis maišytuvas (keramzito granulės be padengimo); 2 – katalizatoriai (keramzito/ceolito granulės su padengimu); 3 – temperatūros matavimo daviklis; 4 – elektriniai kaitintuvai; 5 – dujų valymo kanalas; 6, 7 – dujų koncentracijos matavimo atvamzdžiai

Dujų valymas nuo NO_x , taikant katalizatorius ant keramzito nešėjo

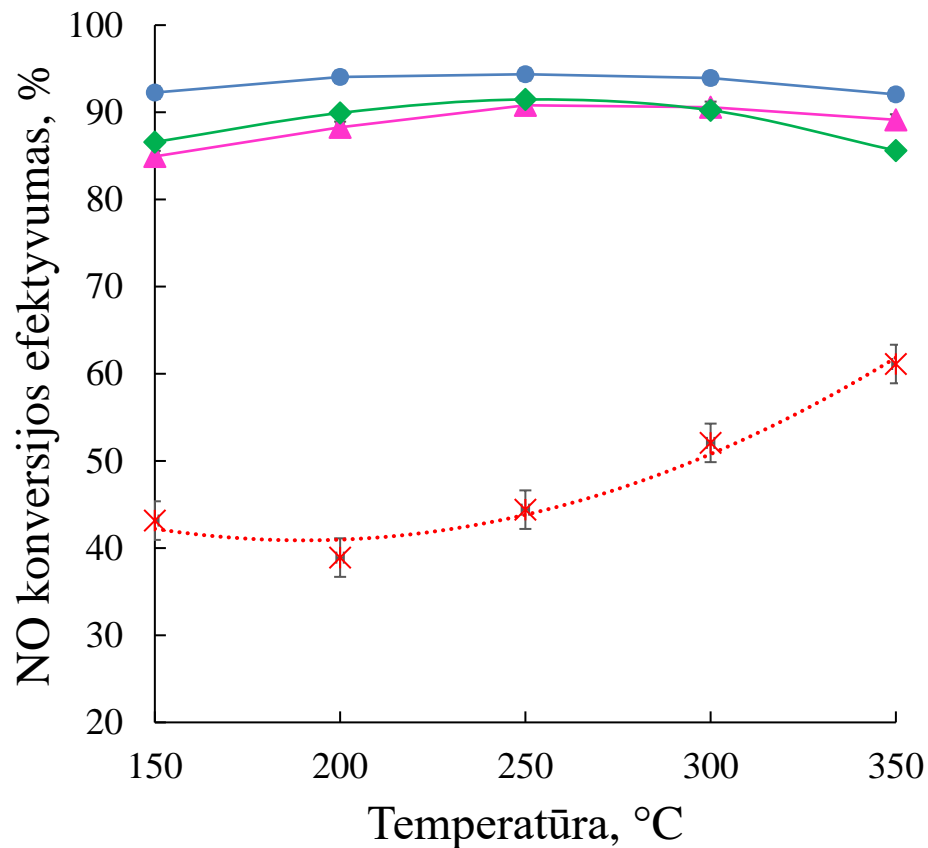


● MnCuNb_{8.5}Pt/keramzitas₍₂₋₄₎

■ MnCuNb_{8.5}/keramzitas₍₂₋₄₎

- NH_3/NO santykis ~ 1
- Pradinė NO koncentracija ~ 500 ppm
- Pradinė O_2 koncentracija ~ 3-4 %
- Tūrinis dujų srauto greitis ~ 1400 m³ dujų/m³ katalizatoriaus per valandą.
- Dujų su katalizatoriaus paviršiumi kontakto laikas ~ 2,6 s

Dujų valymas nuo NO_x, taikant katalizatorius ant klinoptiolito nešėjo



▲ Mn_{97.6}Cu_{2.4}/ceolitas₍₂₋₄₎

◆ Mn_{97.5}Co_{2.5}/ceolitas₍₂₋₄₎

● Mn_{97.4}Co_{2.5}Pt_{0.1}/ceolitas₍₂₋₄₎

* Ceolitas be padengimo

• NH₃/NO santykis ~ 1

• Pradinė NO koncentracija ~ 500 ppm

• Pradinė O₂ koncentracija ~ 3-4 %

• Tūrinis dujų srauto greitis ~ 1400 m³
dujų/m³ katalizatoriaus per valandą.

• Dujų su katalizatoriaus paviršiumi
kontakto laikas ~ 2,6 s

Išvados

1. Cheminio autokatalitinio nusodinimo metodas leidžia pagaminti katalizatorius su aktyviu padengimu, pasižyminčiu aukštu tolygumu ir sukibimu su substrato paviršiumi; tačiau buvo pastebėta aktyviųjų junginių aglomeracija, kas yra neigiamas faktorius katalizatorių naudojimo atžvilgiu, nors tai yra būdinga katalizatorių gamybos skystoje terpėje metodams, kai metalų druskų tirpalai naudojami kaip metalo pirmtakai.
2. Taikomas nusodinimo metodas užtikrina mangano (pagrindinio aktyvaus padengimo komponento) buvimą trijose oksidacijos būsenose - Mn^{2+} , Mn^{3+} ir Mn^{4+} su dominuojančiomis Mn^{3+} ir Mn^{4+} formomis, kas turi turėti teigiamą įtaką NO konversijos efektyvumui. Mn^{4+} dalis buvo apie 25 %.
3. Tačiau, gauti rezultatai atskleidė, kad didžiausią įtaką NO konversijos efektyvumui turi ne Mn^{4+} dalis aktyviame katalitiniame sluoksnyje, ir ne pats katalitinis sluoksnis, bet nešėjas, naudojamas katalitiškai aktyviųjų junginių nusodinimui. Didesnį katalizatorių, pagamintų ant klinoptiolito nešėjo, NO konversijos efektyvumą galima paaiškinti klinoptiolito sorbcijos pajėgumu ir paviršiaus rūgštingumu, kurie yra labai svarbūs selektyvios katalitinės NO redukcijos procesui užtikrinti, kai konversijos procesas vyksta ant katalizatoriaus paviršiaus pagal Eley-Rideal ir, tuo labiau, Langmuir – Hinshelwood mechanizmą, kurie abudu būdingi katalizatoriams ant ceolito nešėjo.

Išvados

4. NO konversijos efektyvumas, pasiektas naudojant katalizatorius ant klinoptiolito nešėjo, gali būti paašškintas sinergetiniu efektu tarp klinoptiolito ir nusodinto Mn-Cu katalitinio sluoksnio.
5. Be to, rezultatai atskleidė, kad mažo Pt kiekio (0,1 % pagal masę) įterpimo į aktyvų Mn pagrindo katalitinį sluoksnį skatinamasis poveikis NO redukcijos efektyvumui labai priklauso nuo NO konversijos efektyvumo, pasiekto naudojant katalizatorius be Pt, t.y. kuo didesnis efektyvumas, tuo mažesnis skatinamasis poveikis.



VILNIUS
TECH

Vilniaus Gedimino
technikos universitetas

Davyd Urbanas

Ačiū už dėmesį

Mokslo vadovas: *prof. habil. dr. Pranas Baltrėnas*