

東日本大震災以降続く原子力発電所の停止の影響によって火力発電所の重要性が高まっている。近年では都市型発電所の普及もあり環境対策の一つとして、排ガス中の窒素酸化物(NOx)濃度の管理についてもこれまで以上に厳しさが求められている。このため、火力発電所の安定稼働のために、NOxを分解する脱硝触媒の性能の評価・管理の重要性が増している。当社では、従来から各種触媒評価技術に取り組んできたが、脱硝触媒の評価に対応すべく技術を蓄積してきた。



技術本部
応用化学事業部
技術部
神村 耕二



技術本部
応用化学事業部
西神分析室
松田 洋明

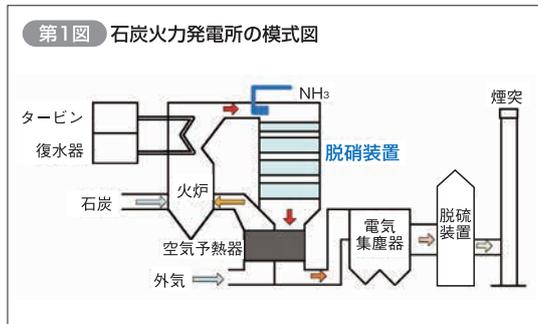
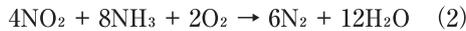
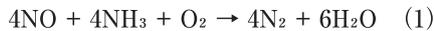
F-1 石炭火力発電所における脱硝触媒

参考文献

- *1) 山下岳史ほか：公開特許、2012-24669
- *2) 牧野尚夫ほか：電中研レビュー No.46 第6章、(2002)、p58
- *3) 岩本正和ほか：環境触媒ハンドブック 第7章 第2節、(2001)、p518、エヌ・ティー・エス
- *4) (独)新エネルギー・産業技術総合開発機構・(財)石炭エネルギーセンター：日本のクリーン・コール・テクノロジー 5B2、(2006)、p87

石炭火力発電所などでは燃焼によって窒素酸化物(NOx)が発生する。NOxは大気汚染防止法で規制される物質であるため、脱硝装置により排ガス中の濃度が低減される*1)。第1図に石炭火力発電所の模式図を示す*2)*3)。

石炭火力発電所の脱硝装置では主に選択還元法(SRC法：Selective Catalytic Reduction)という方法が用いられている*2)*3)*4)。この方法は排ガス中にアンモニア(NH3)を吹込み、触媒によってNOxを選択的に反応させ、式(1)(2)に示すように、NOxを水(H2O)と窒素(N2)に分解する*3)。



左に述べた方法で用いられる触媒には、担体にチタニア(酸化チタン)を使用しバナジウムとタングステンを含んだものが一般的に利用されている*1)*3)。この触媒は常時ばいじんを含む排ガスに曝されるため、劣化し、性能の低下が避けられない。性能低下の主な原因には焼結(シンタリング)などの熱的劣化、活性成分の被毒による化学的劣化、触媒表面の細孔が付着物によって閉塞する物理的劣化があると考えられている*1)*2)。性能が低下するとNOxと未反応のまま流出するアンモニア(一般に「リークアンモニア」と呼ばれる)が排ガス中の硫酸酸化物と反応してアンモニウム塩(NH4HSO4)が生成する*2)*4)。アンモニウム塩が脱硝装置後段に設置された空気予熱器(エアヒーター)内に析出するとエレメントの隙間に目詰まりが発生する*2)*3)*4)。目詰まり除去のためには、一般的にプラントを停止して空気予熱器の洗浄する作業が必要となる。このため、発電所の安定稼働のためには定期的な脱硝触媒の性能評価および管理が求められている。従来、このような評価・管理は主にプラントメーカーや触媒メーカーなどのメーカー側で実施されてきたが、当社が実施することにより第三者的な立場で触媒性能の評価・管理を行う新たな選択肢を提供できる。

F-2 脱硝触媒の評価

脱硝触媒に限らず、触媒性能の評価・管理のためには、触媒性能(脱硝触媒においては脱硝率)の測定だけでなく、比表面積、細孔容積などの物性評価、成分分析による被毒成分の定量、走査型電子顕微鏡(SEM)による外観検査など多面的な情報が必要とされる。脱硝触媒評価に関する主な分析項目とその手法を第1表に示す。

第1表 触媒評価における主な分析項目とその目的

分析項目	主な手法	目的
脱硝率測定	本稿に述べる方法	触媒性能の把握
成分分析	原子吸光度法	触媒に付着した被毒成分の定量 (Na, K, Ca, As, Si, Sなど)
	ICP-発光分光分析法 燃焼-イオンクロマトグラフ法	
比表面積	窒素ガス吸着BET多点法	触媒表面の細孔構造の定量
細孔容積	水銀圧入法	
外観検査	SEM-EDX (走査型電子顕微鏡と組み合わされたエネルギー分散型X線分光装置)	触媒表面の付着物やクラック発生状況の確認 触媒表面の付着物の元素分析 付着状況の可視化

F-3 脱硝率の測定

写真1に触媒試験装置の全景を、第2図に模式図を示す。本装置は模擬ガスを混合する部分、触媒を加熱する管状炉、NO_xの測定を行う連続分析計から構成されている。

脱硝率の測定を行うには、脱硝装置の実機内部と同程度の温度に制御された管状炉内に適当な大きさに切断したサンプル触媒片を設置し、既知濃度のNO_xを含んだ模擬ガスにアンモニア(NH₃)を混合して通気させる。

当社の試験装置では20～25mm角、長さ300mm程度の大きさに触媒を切り出して使用する。脱硝触媒はガス流の上流側と下流側で劣化の度合いが異なると考えられるため、ガス流の方向に対して中央部分を切り出して用いることで測定精度を確保している。また、触媒の一部を切り出して使用することで、サンプル触媒片のハンドリングが容易になり、短納期かつ低コストを実現している。写真2に実際に使用するサンプル触媒片を示す。

管状炉内温度は複数の熱電対とヒーターによって制御されており、サンプル触媒片の温度を均一に保っている。模擬ガスは試験条件に応じた濃度に調整するため、窒素ガスをベースに一酸化窒素(NO)、大気、アンモニアが混合される。試験ではNO_xとしてNOを用いている。実機の排ガス中には窒素酸化物としてNOの他に二酸化窒素(NO₂)も含まれるが、試験機内を流れる模擬ガス中のNOの一部は酸化されてNO₂になり、模擬ガスが触媒に到達する時には、実機のようにNOとNO₂が混在した状態になると考えられる。

それぞれのガス配管には個別にマスフローコントローラーが備えられガス組成を安定的に制御している。また、模擬ガス中の水分量を制御するために、加湿装置が組み込まれている。この装置は加熱によ

第2図 脱硝触媒性能試験装置の模式図

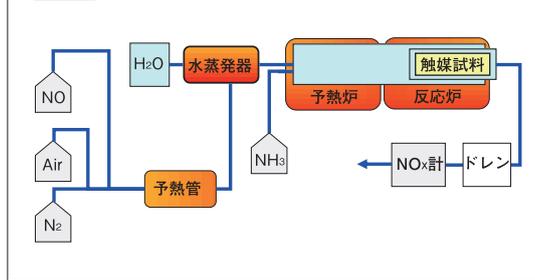
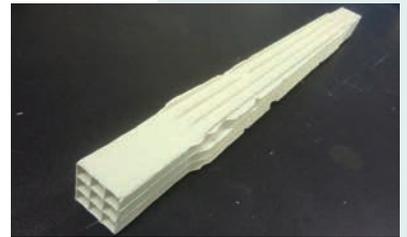


写真1 脱硝触媒性能試験装置



写真2 脱硝率測定用に切り出したサンプル触媒片



て水を蒸発させ模擬ガス中に水分を添加する仕組みである。排ガス中の水分が脱硝率に与える影響は大きく、水分量が多いと脱硝率は低下する。このため、模擬ガス中の水分量は触媒性能試験における重要なファクターの1つである。

試験機を通った模擬ガスは連続分析計に導かれてNO_x濃度の測定を行う。触媒入口の濃度測定を行うときは触媒をバイパスさせて測定する。触媒入口および出口のNO_x濃度から、式(3)により脱硝率が求められる。

$$\eta = ([\text{NO}_x]_{\text{in}} - [\text{NO}_x]_{\text{out}}) / [\text{NO}_x]_{\text{in}} \times 100 \quad (3)$$

η : 脱硝率 (%)

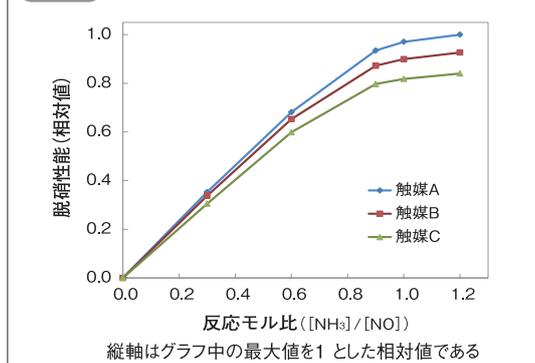
$[\text{NO}_x]_{\text{in}}$: 触媒入口 NO_x 濃度

$[\text{NO}_x]_{\text{out}}$: 触媒出口 NO_x 濃度

F-4 触媒性能の評価

アンモニアと入口NO_xの濃度比(反応モル比)を段階的に変化させながら脱硝率を測定すると第3図に示すような結果が得られる。アンモニア供給量を増やせば脱硝率が直線的に上昇するが、供給量がある程度増加したところで脱硝率は頭打ちになる。触媒の劣化が進み、性能が低下すると、脱硝率は早く頭打ちするようになり、アンモニアの供給量を増加させても脱硝率がほとんど上昇しなくなる。第3図からは、触媒Aの性能が高く、触媒Cの性能が低いことがわかる。過剰に供給されたアンモニアは未反応のまま後段に流出していると考えられる。このような試験データを実サンプル測定によって蓄積し、実機性能との相関や使用時間との関係などを確認してきたことから、本装置による脱硝率の測定が脱硝性能評価試験方法と

第3図 サンプル触媒片による脱硝触媒性能評価試験の測定例



して有効であると考えている。

測定された脱硝率から式(4)により反応速度定数

