

脱硝触媒の余寿命予測に関する研究

(第2報: 触媒性能評価による触媒層毎の劣化特性の把握)

(株)四国総合研究所 化学バイオ技術部 川田 祥二
(株)四国総合研究所 化学バイオ技術部 山地 豪

キーワード: 脱硝装置
脱硝触媒
余寿命予測
性能評価

Key Words: Denitration equipment
Denitration catalyst
Remaining life prediction
Performance evaluation

Research on predicting the remaining life of the catalyst packed in the denitration device (2nd report; Understanding deterioration characteristics of each layer by catalyst performance evaluation)

Shikoku Research Institute, Inc., Chemical Technology and Biotechnology Department
Shouji Kawada, Tsuyoshi Yamaji

Abstract

In this study, we conducted a denitration performance evaluation test in an actual gas environment of a catalyst that deteriorated due to use in an actual machine, using an in-house developed denitration catalyst performance evaluation device. In the performance evaluation of the catalyst, the deterioration of the denitration performance of each catalyst layer was evaluated using a reaction rate constant (hereinafter, k value) indicating the degree of catalytic reaction.

As a result, it was found that in the catalyst layer on the downstream side where the molar ratio of ammonia concentration to NO_x concentration is low, the predetermined denitration performance can be maintained even with a catalyst whose k value is lowered due to aged deterioration.

Furthermore, it was suggested that the transition of the k value of the entire catalyst layer can be estimated from the transition of the k value of each catalyst layer obtained in the laboratory, and the remaining lifetime of the catalyst can be predicted over time.

1. はじめに

石炭火力発電所に設置される脱硝装置は、排ガスに含まれる窒素酸化物をアンモニアと反応させて無害な窒素と水に分解する役割を持っている。その反応は、式(1)、(2)で表され、反応促進のために酸化チタンを主成分とする触媒が使用される。触媒は図1に示したように、脱硝装置に3~4層程度に分けて設置されており、触媒層全体で窒素酸化物を分解するように設計されている。

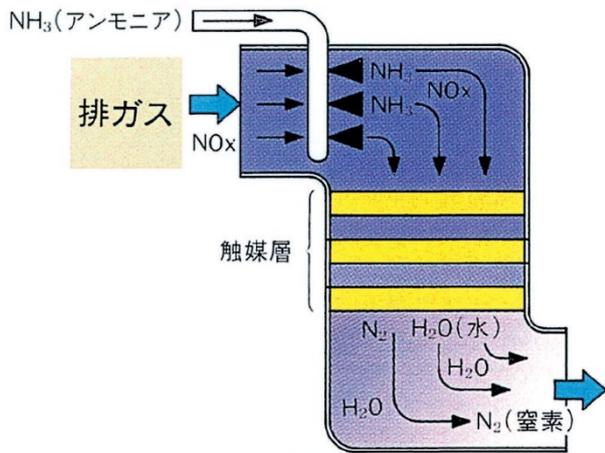


図1 脱硝装置の概略図

脱硝反応に使用するアンモニアは、装置入口部に注入され、装置末端部で残留しないように制御されている。しかし、脱硝触媒の性能が低下すると、残留するアンモニアが増加して、排ガス中に存在するSO₃と酸性硫酸又は硫酸を形成し、空気予熱器に付着する。

このように、脱硝装置の劣化状況は、残留アンモニア濃度により把握される。

前報では、脱硝触媒の性能劣化に伴う残留アンモニア濃度の将来的な推移について、数値解析により予測する手法について検討した。²⁾

本研究では、これまで自社で開発した脱硝触媒性能評価装置を用いて、実機の脱硝装置に装填され所定期間使用された触媒(以下、実機使用触媒)の脱硝性能評価試験を行い、個別の各触媒層に着目し、実際のガス環境における脱硝性能ならびに、経年的な触媒性能の劣化特性を把握した。また、各触媒層の脱硝性能の予測から、全触媒層としての性能予測を行ったので結果を報告する。

2. 触媒性能の評価方法

2.1 触媒の劣化度合いの評価指標

触媒の性能評価にあたっては、触媒の劣化度合いを示す指標として一般的に使用される反応速度定数(以下、k値)を用いた。

k値は式(3)の自然対数の式で定義され、出入口のアンモニア濃度から求められる。

同じk値を持つ脱硝触媒1及び脱硝触媒2にアンモニアとNO_xが通過した時の脱硝反応の模式図を図2に示した。なお、脱硝反応に伴い生成する窒素と水は省略した。

$$k = -AV \times \ln \left(\frac{A2}{A1} \right) \quad \dots \text{式(3)}$$

AV: 面積速度 (m³/m²/h)

A1: 入口アンモニア濃度 (ppm)

A2: 出口アンモニア濃度 (ppm)

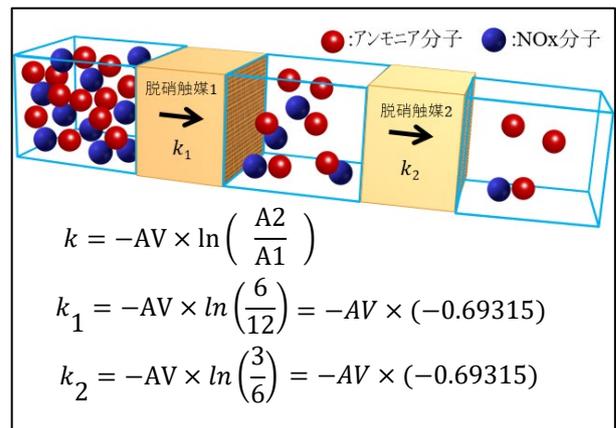


図2 脱硝反応の模式図

図2に示したように、各触媒層における反応速度定数k₁とk₂は、NO_x濃度に関係なく出入口のアンモニア濃度の比率(A₂/A₁)で定義されるため、式(3)によってk値を算出する場合は、各触媒層におけるアンモニア濃度の詳細な測定値が必要となる。

一方、排ガス中のNO_xは、脱硝触媒でアンモニアと1:1で反応して窒素と水に分解されるため、その出入口濃度には式(4)の関係が成立する。

$$A1 - A2 = B1 - B2 \quad \dots \text{式(4)}$$

B1: 入口NO_x濃度 (ppm)

B2: 出口NO_x濃度 (ppm)

また、式(5)、(6)に示したように、脱硝触媒入口のアンモニア濃度とNO_x濃度の比率はモル比 α 、脱硝触媒出入口のNO_x濃度低減率は脱硝率 η と定義されている。

$$\text{モル比 } \alpha = A1 / B1 \quad \dots \text{式(5)}$$

$$\text{脱硝率 } \eta (\%) = (B1 - B2) / B1 \times 100 \quad \dots \text{式(6)}$$

従って、式(3)に式(4)、(5)、(6)を代入すると、k値は式(7)に変形される。

$$k = -AV \times \ln \left(1 - \frac{\eta}{100} \right) \quad \dots \text{式(7)}^3$$

そこで、モル比 α における実機使用触媒の脱硝率 η を測定し、触媒の劣化度合いを評価することとした。

2.2 脱硝触媒性能評価試験の概要

これまでに自社で開発した脱硝触媒性能評価装置の概要を図3に示した。

脱硝触媒性能評価装置は、精密ガス混合装置、ガス予熱炉、ガス混合炉、触媒反応炉、測定器(ガス濃度分析計など)から構成されており、ガス組成や流速を精密ガス混合装置、温度を触媒反応炉において任意に調整可能である。

脱硝性能評価試験では、図4に示すように実機使用触媒の中央部分を切り出して代表試料として用いた。また、実機使用触媒が曝される実際のガス環境での脱硝性能を評価するため、N₂をベースガスとしてNO、NH₃、O₂及び水分を添加した混合ガスを調整してガス予熱炉とガス混合炉で加温し、代表試料を設置した触媒反応炉に供給した。

触媒反応後のガスは、後段のアンモニア測定部で残留アンモニア濃度、ガス濃度分析計でNO_x等その他のガス組成を測定して脱硝率を算出した。

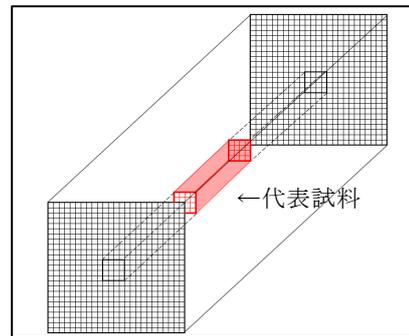


図4 試験に供した実機使用触媒の切り出し箇所

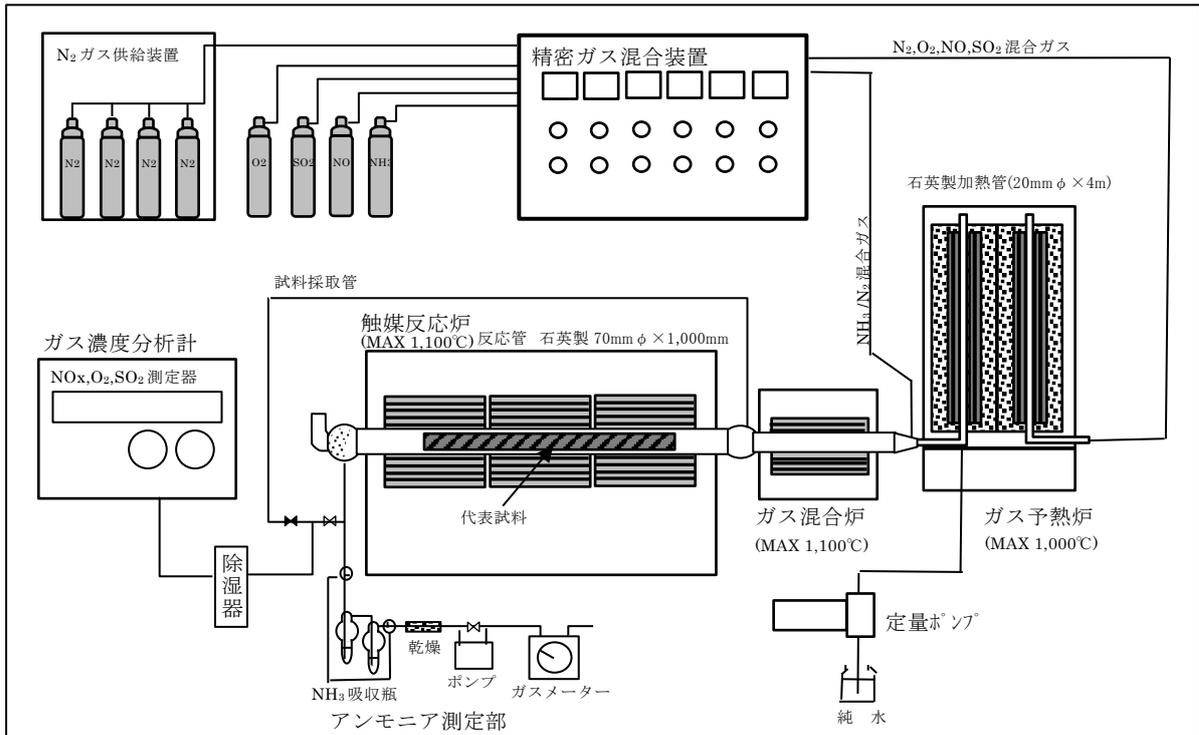


図3 脱硝触媒性能評価装置の概要⁴⁾

3. 低モル比における脱硝性能試験結果

通常、プラントメーカーでの脱硝性能評価試験におけるガス流速条件は、全触媒層分に相当する単位面積速度(AV値)あるいは単位体積速度(SV値)を用いるのが一般的である。全触媒層分および1層分のガス流速であるAV値の計算例を図5に示した。脱硝装置を通過する排ガス量は一定であり、1層分では触媒の表面積が小さく、全触媒層分と比較してAV値は大きくなる。

従って、今回の研究では、個別の各触媒層での性能評価を行うため、1層分の触媒表面積に応じたAV値で試験を行うこととした。

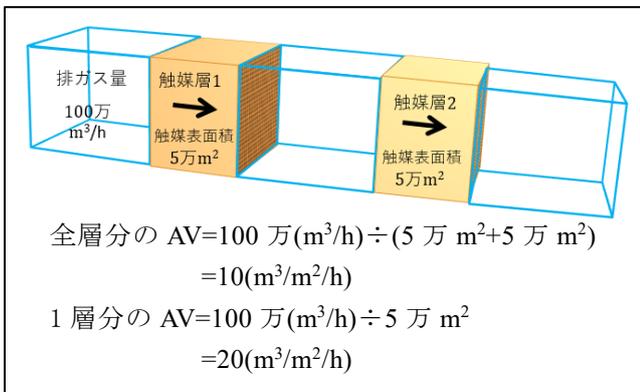


図5 AV値の計算の一例

また、プラントメーカーでの脱硝性能評価試験は、通常、モル比 1.0 又はプラントメーカー設計条件で行われる。しかし、個別の各触媒層に着目すると、2層目以降の脱硝装置下流側の触媒層では、前段の触媒層での脱硝反応によりアンモニアが消費され、一般的に低モル比のガス環境下での触媒反応となる。

そこで、各触媒層における実際のガス環境での脱硝性能を把握するため、k値が異なる4種類の実機使用触媒を用いて、モル比を変化させた条件で脱硝性能評価試験を実施した。

各実機使用触媒におけるモル比と脱硝率との関係を図6に示した。性能劣化が少ないサンプル1ではモル比が高い条件でも高い脱硝率を示すが、性能劣化が進んだサンプル4では、脱硝率が低下した。一方、モル比が低くなるほど、サンプル4でもサンプル1に近い脱硝率を示し、脱硝触媒の性能差が縮小することが分かった。

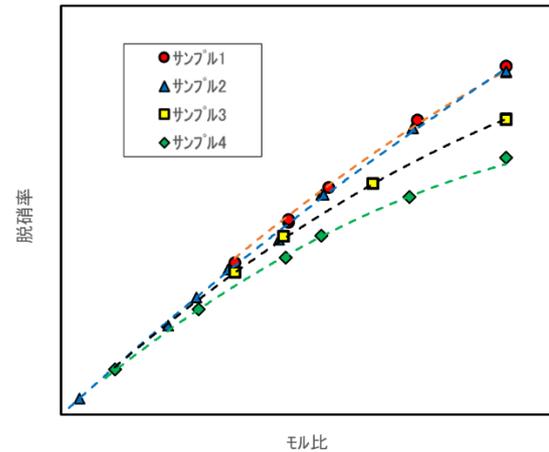


図6 性能劣化状況が異なる脱硝触媒におけるモル比と脱硝率の関係

注) k値 サンプル1>サンプル2>サンプル3>サンプル4

また、各モル比での脱硝率とk値との関係を図7に示した。モル比が大きい場合は、k値の低下に伴って脱硝率は大きく低下するが、モル比が小さい場合は、k値が低下しても脱硝率の低下傾向は緩やかとなることが確認された。

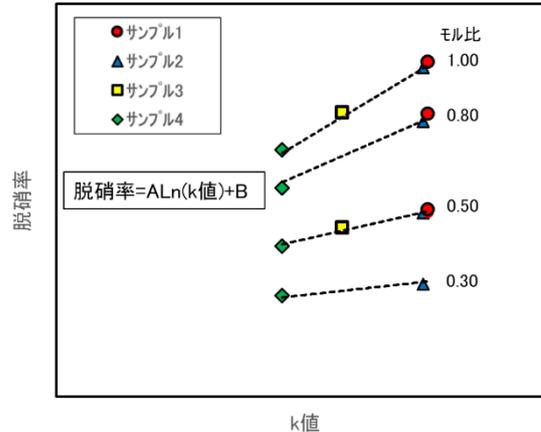


図7 各モル比におけるk値と脱硝率の関係

従って、モル比が高いガス環境下の1層目触媒層において、高い脱硝率を維持するには脱硝触媒のk値を高く維持する必要がある。一方、モル比が低くなる下流層側での触媒層では、経年劣化によりk値が低下した触媒でも所定の脱硝性能が維持できることが分かった。

4. 経年的な触媒性能劣化状況の評価結果

4.1 実機使用触媒の経年劣化状況

運転時間が異なる実機使用触媒について、1層

目触媒層におけるモル比条件と AV 値条件での脱硝性能を調査した。

脱硝性能試験結果を k 値と運転時間の関係として整理すると図 8 に示すように、指数関数で表され、高い相関関係が確認された。

従って、脱硝触媒は長期間の使用により、指数関数的な性能劣化挙動を示すと推定された。

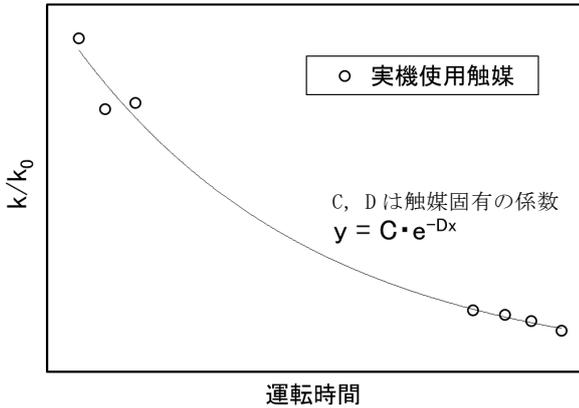


図 8 実機使用触媒の k/k_0 と運転時間の関係
注) k_0 は k 値の初期値

4.2 全層分の k 値の計算値と実測値との比較

脱硝装置では、各触媒層の取替を適宜行って性能維持しており、前述した実機使用触媒での運転時間と k 値との関係から、全触媒層分の k 値の推移を計算した。また、脱硝装置出口で定期的に行う残留アンモニア濃度の実測値から全触媒層分の k 値を算出し、図 9 に比較して示した。

全触媒層分の k 値の計算値は、実測値の推移と相関が見られ、脱硝装置の触媒取替に伴って k 値が回復し、その後、経年的な劣化を繰り返す挙動を把握できた。

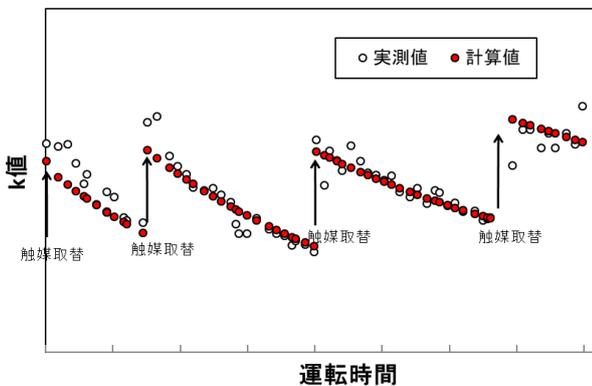


図 9 性能試験から算出した全触媒層分の k 値の計算値と実測値との推移

5. まとめ

脱硝装置の各触媒層に着目した脱硝性能評価試験を行った結果、前段の触媒層においてアンモニアが消費され、低モル比のガス環境となった下流側触媒層では、触媒性能が若干低下しても所定の脱硝性能が維持できることが分かった。また、経年的な触媒性能劣化状況についても把握することができた。

実験室での脱硝性能評価試験により、実機における k 値の推移を把握できることが分かった。従って、経年的な触媒性能劣化挙動を概ね推定でき、将来的な推移を予測できる可能性が示唆された。

今後は、この手法による性能予測の精度を更に高め、脱硝触媒の取替時期や取替層の決定に活用できる脱硝触媒の管理方法を確立させたい。

【謝辞】

本研究は、四国電力(株)火力部殿より委託を受け実施したもので、ご協力を頂いた関係各位に深く感謝いたします。

【参考文献】

- 1) 火力原子力発電技術協会、「火力発電所の環境保全技術・設備 IV. 脱硝設備」、火力原子力発電、2002年9月号、P103-105 (2002)
- 2) 研究期報 No. 85、「脱硝触媒の余寿命予測に関する研究」、多田 健紀、横田 晃、P21-26 (2005)
- 3) 公害防止の技術と法規編集委員会編、新・公害防止の技術と法規 2020 大気編 P117 (2020)
- 4) 研究期報 No. 81、「脱硝触媒性能測定装置の製作」、横田 晃、多田 健紀、永井 元、P13-P19 (2003)