

低 SO₂ 酸化率脱硝触媒の開発

Development of NO_x Removal SCR Catalyst for Low SO₂ Oxidation

技術本部 野島 繁^{*1} 飯田 耕三^{*2}
 原動機事業本部 小林 敬古^{*3}
 長崎造船所 内藤 治^{*4}

高硫黄重油等の劣質燃料ボイラ排ガスに対して、SO₂酸化率の増大を抑制した脱硝触媒の開発を行った。脱硝触媒による SO₂酸化率増大の原因は脱硝触媒に付着したダスト中のバナジウムが触媒内部に浸透するためであることを解明し、バナジウムの脱硝触媒への浸透抑制を図った表面処理型脱硝触媒を開発した。実物大の表面処理型脱硝触媒を試作調製し、実排ガスによる耐久試験を行った。12 000 h 耐久後の改良型触媒は現状触媒と同様、経時的な脱硝活性の変化は認められず、かつ SO₂酸化率の上昇は現状触媒の約 1/2 以下まで低減できることを確認した。

We developed a selective catalytic reduction NO_x catalyst for low SO₂ oxidation activity. This paper describes the cause of increase of SO₂ oxidation, the features of the improved SCR catalyst, and durability test results based on operation of a heavy oil fired unit.

1. ま え が き

排煙脱硝装置は、1970 年代にボイラ用脱硝装置の初号機が運転を開始して以来、我が国では、事業用、産業ボイラ向けなどに、すでに 1 000 基以上にて稼働中である⁽¹⁾ (図 1 参照)。これまでに研究開発された排煙脱硝技術は極めて多い

が、実用化された排煙脱硝装置はほとんどが NH₃を還元剤とする選択的接触還元法 (Selective Catalytic Reduction, 以下 SCR 法と称す) である⁽²⁾。SCR 法が実用機として稼働するに従って、排ガス中に含まれる SO_x やばいじん中に含まれるアルカリ金属等による性能劣化を最小限とする触媒改良が進み、重油及び石炭等の各種燃料排ガスに対しても実用化が進

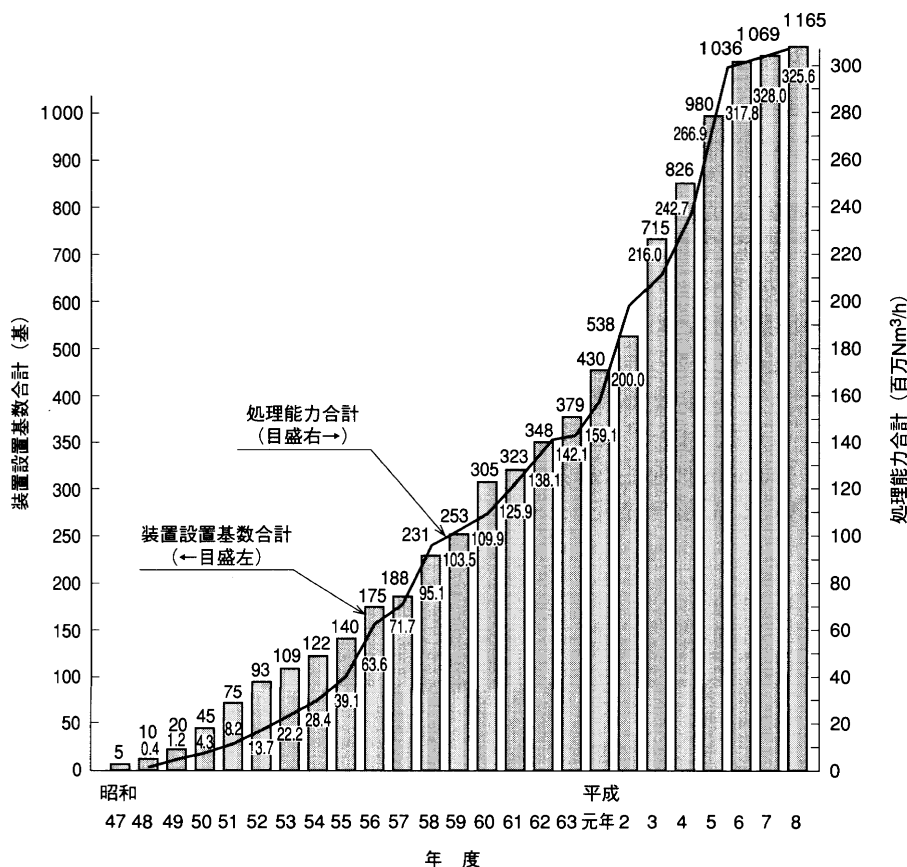
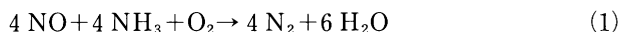


図 1 年度別排煙脱硝装置設置状況 排煙脱硝装置は現在 1 000 基以上稼働している。
 Delivery record of SCR plants in Japan

^{*1} 広島研究所物質工学研究室主席
^{*2} 広島研究所所長室主幹

^{*3} ボイラ技術部主席
^{*4} 火力プラント設計部エネルギー・環境技術課主席

んでいった⁽³⁾。脱硝触媒では下記式(1)に記す選択的接触還元反応のほか、 SO_2 が共存する場合は式(2)に示す SO_2 酸化反応が副反応として併発する。



近年、ボイラ燃料としてバナジウム等の無機物を含む高硫黄重油、オリマルジョン[®]の劣質な燃料が利用されるようになってきたが、ボイラ排ガス中に含む多量のバナジウムが後流の脱硝触媒に付着して、脱硝触媒の SO_2 酸化率が徐々に増加する問題が生じている。 SO_2 酸化反応により生成する SO_3 は式(3)に示すように、排ガス中の NH_3 と反応して酸性硫酸が生成する。



酸性硫酸によるばいじん量の増加は後流機器の空気予熱器、電気集じん器の腐食、閉そく及び除じん効果の低下等に悪影響を及ぼすため、 SO_3 の生成を抑制する方法が求められている。これまで、当社では脱硝触媒上に付着したバナジウムを薬品洗浄で除去することにより、増加した SO_2 酸化率の低減を図ってきた⁽⁴⁾。しかし、触媒への薬品洗浄処理は発電所の停止時に頻繁な抜き取り交換を要するため、多大な処理費用が必要となる問題を抱えている。そこで、上記処理工程を軽減するため、 SO_2 酸化率の増加を抑制した新しい脱硝触媒の開発が求められている。

当社は SO_2 酸化率の増加を抑制した新脱硝触媒として、バナジウム化合物の脱硝触媒への浸透を抑制するため、表面処理を施した脱硝触媒の開発に成功しており、本報にて開発触媒の研究成果、実用化状況の概要を報告する。

2. 脱硝触媒へのバナジウム付着機構

バナジウムの触媒への付着はダスト中に含まれるバナジウム化合物が触媒に衝突することにより生じると考えられる。高硫黄重油だきボイラ排ガスのダスト及びそこで適用している触媒表面のX線回折分析の結果を各々図2、図3に示す。図2に示すX線回折パターンより、排ガス中のダスト中には未燃カーボンに起因する非晶質物質の中に V_2O_5 が存在することが分かった。図3の実ガス耐久試験前後における脱硝触媒表面のX線回折パターンでは、初期の触媒は TiO_2 の回折ピークが認められたが、14 400 h 耐久後の触媒には TiO_2 のほかに V_2O_5 と VOSO_4 の回折ピークの存在が確認できた。触媒上に

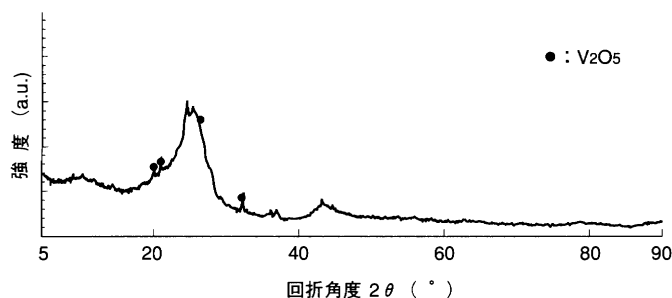


図2 ダストのX線回折分析結果 ダスト中には V_2O_5 が含まれている。
X-ray diffraction pattern of dust

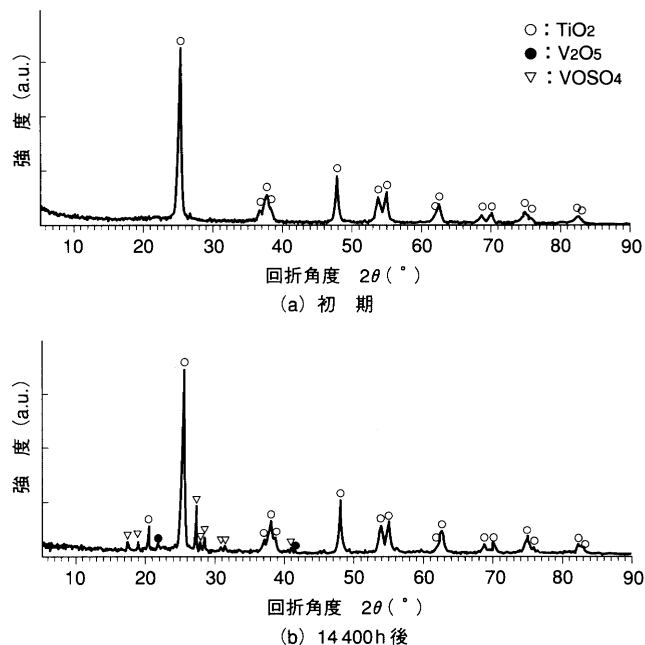


図3 耐久試験触媒のX線回折分析結果 (14 400 h 後)
耐久後の脱硝触媒には V_2O_5 と VOSO_4 が付着している。
X-ray diffraction patterns of de-NOx catalyst before and after durability test

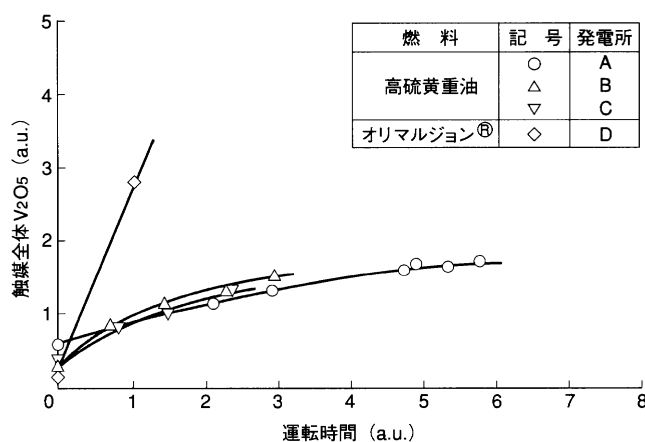


図4 実機におけるバナジウム付着量の経時変化 各触媒共、経時的にバナジウムが付着している。
Time dependence of vanadium accumulation in de-NOx catalysts

VOSO_4 が存在することは、ダスト中の V_2O_5 が触媒に付着して、式(4)より VOSO_4 が形成されたことを意味している。



触媒表面に付着した V_2O_5 や VOSO_4 は水分の存在により、触媒内部まで浸透し、浸透したバナジウムが SO_2 酸化率を増加させると考えられる。

次に、種々の重油だき発電所に充てんした触媒のバナジウムの蓄積傾向と SO_2 酸化率の増加傾向を検討した。図4に記す各種発電所に充てんした触媒の運転時間とバナジウム付着量(V_2O_5 換算にて表示)の関係より、いずれの触媒共、経時的にバナジウム付着量は増加しており、取分け V_2O_5 含有量が多いオリマルジョン[®]を燃料に用いたD発電所では実ガス暴露でバナジウムは大幅に増加した。また、図5に記す実機脱

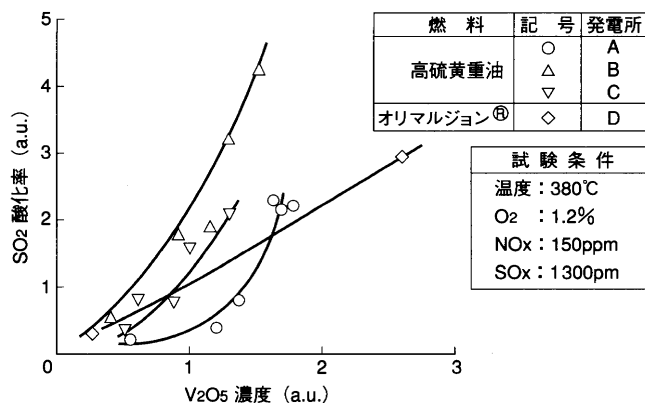


図5 実機触媒の V_2O_5 濃度と SO_2 酸化率との関係 V_2O_5 濃度が高くなるにつれ、 SO_2 酸化率が增大する。
Relationship between V_2O_5 concentration and SO_2 oxidation activity of de-NO_x catalysts

硝触媒のバナジウム濃度と SO_2 酸化率の関係より、いずれの触媒ともバナジウム濃度が高くなるに伴い、 SO_2 酸化率が増加することが確認できた。なお、各触媒においてバナジウム濃度に対する SO_2 酸化率の増加率に差が生じているが、この理由は、バナジウムの付着状態が異なるためと考えられる。すなわち、 SO_2 酸化率の増加率が大きな触媒は、付着バナジウムが触媒内部に浸透して触媒主成分の TiO_2 に均一に担持されている割合が多く、増加率が小さな触媒は付着バナジウムが触媒表面に結晶性物質として残留している割合が多いためと考えられる。

3. 改良型脱硝触媒の特徴

触媒表面に付着した $VOSO_4$ 、 V_2O_5 などのバナジウム化合物の脱硝触媒への浸透抑制をねらって、特殊な表面処理を施した改良型脱硝触媒を調製した。本触媒の概略モデルを図6に示す。本触媒は脱硝触媒に表面処理を行ったものであり、 NO 、 NH_3 等のガス成分は脱硝触媒層まで拡散が十分にできるものの、 V_2O_5 や $VOSO_4$ は脱硝触媒への浸透が抑制される特徴がある。表面処理を施した改良型脱硝触媒を用いて、火力発電所の停止時及び運用時の模擬状態を想定して、 V_2O_5 、 $VOSO_4$ 試薬の触媒への浸透要素試験を行った。まず、停止時

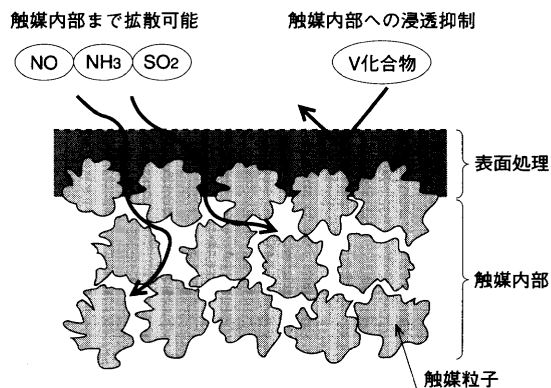
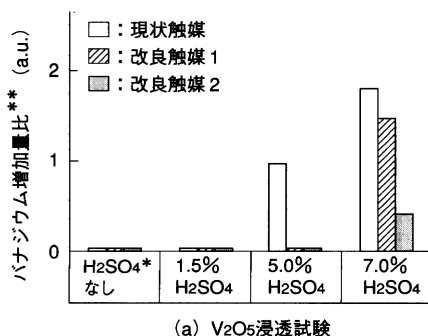


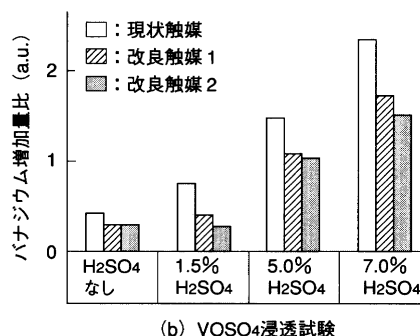
図6 改良型脱硝触媒の構造モデル 改良型脱硝触媒は V 化合物の触媒内部への浸透を抑制する。
Structure model of improved de-NO_x catalyst

を模擬した条件として、恒温、恒湿槽（20℃、相対湿度 80 %）内に触媒を保持し、 V_2O_5 あるいは $VOSO_4$ 粉末を載せて一定時間放置後、触媒内部に浸透したバナジウム量を分析した。図7 (a)、(b)に示す 526 h 経過後の V_2O_5 と $VOSO_4$ 浸透試験結果より、いずれの場合も触媒に含有させた硫酸濃度を高くする程触媒へのバナジウム蓄積量が増加する傾向にある。また、 V_2O_5 と比較して $VOSO_4$ の方が触媒へ浸透し蓄積しやすい結果となった。この理由は V_2O_5 より $VOSO_4$ の方が水に溶解しやすいため、水分に伴って触媒内部に浸透したことによると考えられる。また、改良型触媒のバナジウム増加量は V_2O_5 において現状触媒の 5 ~ 80 %、 $VOSO_4$ において現状触媒の 40 ~ 80 % 程度となり、いずれの場合も改良型脱硝触媒は現状触媒に比べバナジウムの浸透抑制に効果があることが分かった。

一方、運用時を想定して、 V_2O_5 あるいは $VOSO_4$ 粉末を触媒上に載せ 400℃ の電気炉に一定時間放置後、触媒内部に拡散したバナジウム量を分析した。図8に示す 1 000 h 後の V_2O_5 と $VOSO_4$ 電気炉加熱試験より、いずれの触媒においても、 V_2O_5 及び $VOSO_4$ 共、触媒中へのバナジウムの蓄積は認められなかった。このことは、表面付着バナジウムの触媒内部への浸透は主に停止時において進行することを裏付けている。さらに、停止時におけるバナジウムの触媒への浸透は主に吸



(a) V_2O_5 浸透試験

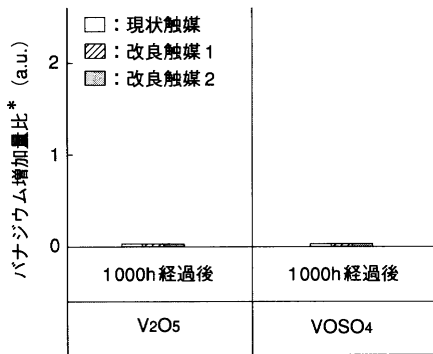


(b) $VOSO_4$ 浸透試験

* : H_2SO_4 濃度は触媒への添加量を示す。

** : V_2O_5 浸透試験で現状触媒の H_2SO_4 濃度 5.0% におけるバナジウム増加量を 1 とする。

図7 恒温・恒湿状態でのバナジウム浸透試験結果 (526 h 経過後) 改良触媒は V_2O_5 、 $VOSO_4$ 試薬共、触媒へのバナジウム浸透抑制に効果を有する。
Vanadium permeation test results of V_2O_5 、 $VOSO_4$ into de-NO_x catalyst in humid room temperature



* : バナジウム増加量比は図7と同一にて表示する。

図8 電気炉加熱状態のバナジウム浸透試験結果 電気炉加熱処理ではV化合物は触媒内部へ浸透しない。
Vanadium permeation test results of V_2O_5 , $VOSO_4$ into de-NOx catalyst in heating treatment at 400°C

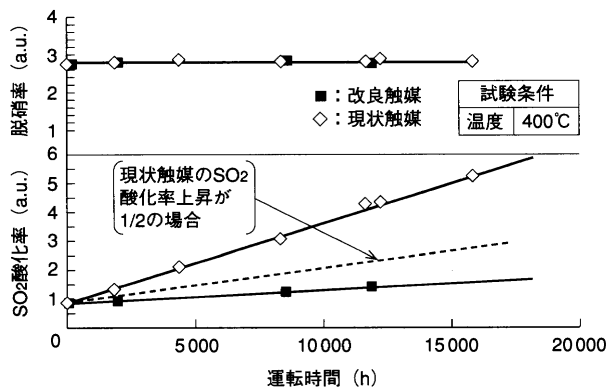


図9 改良触媒の耐久試験結果 改良触媒は現状触媒と比較して SO_2 酸化率の増大抑制に効果がある。
Durability test result on improved catalyst for heavy oil firing

着した SO_3 が水分で硫酸に変化し、この水分がバナジウム化合物を触媒内部へ浸透させると考えられる。

4. 改良型脱硝触媒の実ガス性能

3章に記す浸透要素試験において効果が認められた改良型脱硝触媒2を用いて、実物大の触媒を調製し、実機において実ガス耐久試験を行った。図9に現状触媒と改良型脱硝触媒の脱硝性能及び SO_2 酸化率の経時変化を示す。本結果より、改良型脱硝触媒は現状触媒と比べて脱硝性能はほぼ同様であり、運転12 000 hを超えた状態において、経時的な変化はほとんど認められないのに対して、 SO_2 酸化率の上昇は現状触媒の約1/2以下に抑制できることを確認できた。

次に、実ガス耐久触媒へのバナジウムの浸透付着状況を観察した。図10に示す触媒層断面のX線マイクロアナライザー分析結果より、現状触媒はバナジウムが触媒層表層にわずかに濃縮されているものの、ほとんど触媒内部に浸透しているのに対して、改良型脱硝触媒はバナジウムが表面処理層の外に多く付着しており、触媒内部へはあまり浸透していないことを確認した。

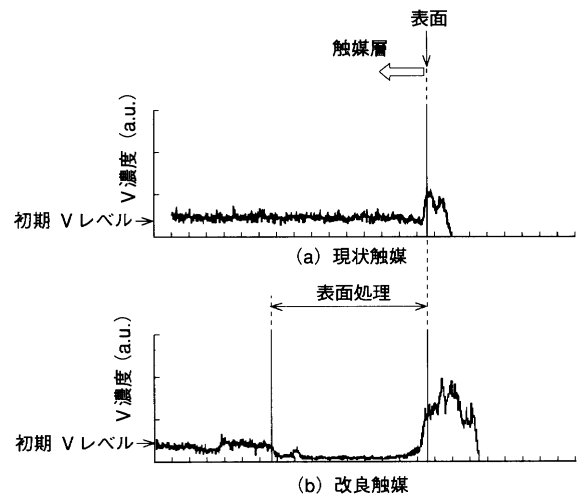


図10 実ガス耐久触媒のバナジウムの蓄積状況 (4 300 h 経過後) 改良触媒はバナジウムの触媒層への浸透抑制に効果がある。
Status of accumulation of vanadium composition into de-NOx catalyst

なお、実ガス長期耐久試験後において開発した改良型脱硝触媒の再生処理として、薬品洗浄による付着バナジウムの溶出除去試験を行った。その結果、現状触媒と同様にバナジウム溶出除去は可能であり、初期並みの性能まで再生され、さらに繰返し再生処理も可能であることが確認できた。

以上の活性及び物性評価結果より、表面処理を施した改良型脱硝触媒はバナジウムの触媒層への浸透抑制を図り、経時的な SO_2 酸化率の上昇抑制に効果を有することが明らかになった。

5. む す び

表面処理を行った改良型脱硝触媒は、平成10年度、平成12年度に高硫黄重油だき火力発電所用脱硝触媒として、実機に納入しており、現在順調に稼働している。本開発触媒は客先ニーズに対応した脱硝触媒として、今後ますます需要が見込めるものと考えられる。

地球環境保全の観点から、脱硝装置の必要性は高まり、事業用及び産業用ボイラに加えて、各種のごみ焼却炉、電気炉、焼結炉等の排ガス処理にも数多く適用されるようになった。これに伴い、燃料や排ガス性状の多様化はますます進むものと考えられ、より耐久性に優れかつ副反応を抑制した脱硝触媒の開発が必要となっている。今後、さらにユーザサイドのニーズにこたえられるよう、経済的で信頼性が高い排ガス処理技術の構築を目指して開発を推進していく所存である。

参 考 文 献

- (1) 平成11年度版 環境白書、環境庁編 (1999) p.44
- (2) 飯田耕三、触媒、Vol.35 No.5 (1993) p.272
- (3) 豊田隆治ほか、脱硝装置の現状と今後の開発動向、三菱重工技報 Vol.27 No.4 (1990) p.4
- (4) 澤田伊佐男ほか、中部電力株式会社研究資料、No.93 (1994) p.144~153