

(34) 酸化鉄系脱硝触媒の劣化特性

(鉄系脱硝触媒の製造とその特性試験—第2報)

川崎製鉄(株) 技術研究所 ○成瀬義弘 小笠原武司

畑 俊彦 岸高 寿

1. 緒言: 前報<sup>1)</sup>で副生酸化鉄が安価な脱硝触媒として使うことを述べた。本報では酸化鉄系触媒をコークス炉排煙や焼結炉排煙で使った場合の触媒の劣化原因について考察する。

2. 実験: 表1に示した3種の鉄系触媒を焼結炉排煙(I), コークス炉排煙および焼結炉排煙(II)で表1の条件で試験した。触媒Aは鉄鉱石の1種で5~10mmのものを用いた。触媒B,Cは前報の担持Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒およびN-1触媒と同種のものである。各種測定は前報と同様で、さらにTGA-DTA測定やSO<sub>x</sub>の脱離実験を行なった。

表1 試験排煙と使用触媒

試験排煙	SO <sub>x</sub> (ppm)	ダスト (mg/Nm <sup>3</sup> )	反応温度 (℃)	空間速度 (h <sup>-1</sup> )	使用触媒
焼結炉排煙(I)	<20	<10	330	6400	(A)鉄鉱石
コークス炉排煙	<20	trace	350	10000	(B)FeSO <sub>4</sub> /Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
焼結炉排煙(II)	約200	約50	約400	3000	(C)Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

3. 結果と考察: ①焼結排煙(I)でのA触媒の経時変化 排煙(I)はかなり清浄であるが、反応温度が低いため図1の曲線aに示すように約3000hで速度定数の初期値との比 $k/k_0$ は0.6程度まで変化した。抜き出し触媒の活性試験の結果、活性の履歴現象が認められた。TGA-DTA測定、触媒の分析およびSO<sub>x</sub>の脱離実験の結果から触媒の劣化は主としてSO<sub>x</sub>によることがわかり、しかも吸着SO<sub>x</sub>の影響が大きいので、380~400℃に触媒を加熱するだけでかなりの活性の回復が認められた。

②コークス炉排煙でのB触媒の経時変化 コークス炉排煙はもともと触媒劣化に特に影響するダスト成分は含まれていないので、当初から触媒の劣化は主としてSO<sub>x</sub>によるものと考えられた。図1の曲線bに示すような経過で触媒は劣化し、約5000hで $k/k_0 = 0.6$ になった。本触媒の比表面積の変化もほぼ図1の曲線bのような経過を示した。本触媒の場合も経過時間とともに触媒中のSO<sub>4</sub>が増加し、SO<sub>x</sub>が吸着するとともに触媒の硫酸塩化が起り、触媒の劣化が起ると考えられた。SO<sub>x</sub>レベルは焼結排煙(I)と同程度であるが、反応温度が高いため吸着SO<sub>x</sub>量は触媒Aに比べて少なかった。

③焼結排煙(II)でのC触媒の経時変化 図1の曲線cのように、本触媒はきわめて短時間に大きく劣化した。約500h後の抜き出し触媒を破碎して活性試験を行なってもこのような大きな劣化は認められず、触媒のごく表面のみが劣化していると考えられた。触媒表面の分析結果から、使用後の触媒はK,Sが増加していることが認められたが、Sの増加のみでは触媒の劣化が説明できなかった。表2に使用前後の触媒の粒子特性を示すように、使用後の触媒では微細孔が消滅しているが、平均的細孔内拡散速度は使用後の方がむしろ大きいことが計算で判り、本触媒の劣化原因はダスト中のKが触媒表面を不活性にすることにありと考えられた。

表2 触媒Cの使用前後の粒子特性

試料	BET比表面積(m <sup>2</sup> /g)		細孔容積 V <sub>v</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	平均細孔半径 $\bar{r}$ (Å)	比表面積 $\bar{r} > 100\text{Å}$ (m <sup>2</sup> /g)
	サンプル1	サンプル2			
C-新	3.07	3.36	0.304	240	2.50
C-上層	2.04	2.20	0.306	283	2.16
C-中層	1.67	1.73	0.286	336	1.71

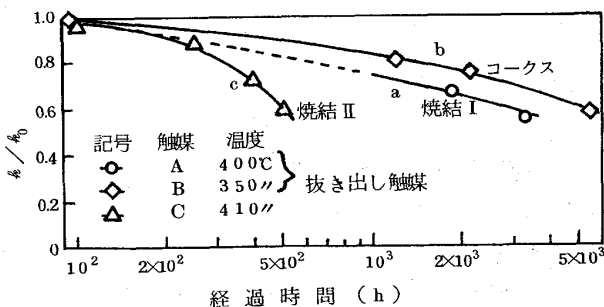


図1 各種排煙での触媒の経時変化

結言: ダスト(特にK)が少ない排煙での鉄系触媒の劣化は主としてSO<sub>x</sub>により、吸着SO<sub>x</sub>の影響は低温で触媒を使用した場合に大きい。Kを含む排煙では、長期的にはSO<sub>x</sub>の影響もあるが、主としてKによる劣化を考えればよい。 <文献> 1)成瀬ら: 本大会発表