脱硝装置触媒のモル比依存脱硝率等の数学的考察について

九電産業株式会社 環境部
新規事業担当部長
犬　山　文　孝

脱硝装置触媒は使用時間の経過と共に触媒の活性が劣化し脱硝性能が低下していく。また、ある時間での触媒活性に変化はないが、脱硝率はモル比（アンモニアと窒素酸化物の比）に依存しているので、脱硝触媒のモル比依存性等について諸式を比較検討する。なお、これは中島英作氏と共に触媒再生の新規事業を立ち上げ、専用試験室建屋の新築や触媒再生事業所の新設を行うほど大バケさせた創始者の置き土産である。

１．脱硝反応の化学式

窒素酸化物をアンモニアで分解する石炭火力発電所の脱硝反応の濃度変化は概ね次の通りである。

$4NO + 4NH_3 + O_2 \rightarrow 4N_2 + 6H_2O$

	NOx	NH_3	O_2
脱硝装置入口濃度(ppm)	200	150	40,000
脱硝装置出口濃度(ppm)	50	1	40,000

２．モル比依存性の諸式

記号　A：アンモニア濃度　　N：ＮOx 濃度　　O：O_2 濃度　　X：反応済み濃度量　　t：時間

α：モル比(=A/N)　　η：脱硝率(=１－N_{out}／N_{in}＝Ｘ／N_{in})

k：反応速度定数（触媒活性度）　　Sv：空間速度(=1/ｔ)　　T：温度(℃が実験に合う）

添字　$□_{in}$：触媒入口　　$□_{out}$；触媒出口

２．１　一次反応濃度式

触媒下のA→Ｘの化学反応において、Ｘの生成速度 dx/dt はＡの現濃度(A_{in}－x)に比例すると仮定。

$\boxed{\text{基本方程式}\quad dx/dt = k(A_{in} - x)}$

この微分方程式を解いて、脱硝装置出口の NH_3 反応量と脱硝率を次式で近似する。

（反応量）　$X_{out} = A_{in}\,[\,1 - \exp(-k/S_V)\,]$

$k = -S_V \cdot \log(1 - \eta/\alpha_{in})$

（脱硝率）　$\boxed{\eta = \alpha_{in}\,[\,1 - \exp(-k/S_V)\,]}$

上記の式は多くの書籍に記載されている。

この基本方程式を変形して、$1/(dx/dt) = 1/k \cdot 1/(A_{in} - x)$　とすると、生成速度の逆数つまり反応しにくい程度は、Ａの現濃度の逆数つまり希薄度（自由空間）の大きさに比例すると考えることができる。

２．２　二次反応濃度式

触媒下のＡ＋Ｎ→Ｘの二次反応において、Ｘの生成速度 dx/dt はＡ及びＮの現濃度の積に比例すると仮定。
この仮定は分子Ａ及びＮの衝突確率に比例すると考えることができる。

$\boxed{\text{基本方程式}\quad dx/dt = k(A_{in} - x)\cdot(N_{in} - x)}$

この微分方程式を解いてみる。

$k\,dt = 1/(N_{in} - A_{in}) \cdot [\,1/(A_{in} - x) - 1/(N_{in} - x)\,]\,dx$

$k / S_V = 1/(N_{in} - A_{in}) \cdot \log[\,(1 - x/N_{in})/(1 - x/A_{in})\,]$

$\therefore\ k = S_V/N_{in} \cdot 1/(1 - \alpha_{in}) \cdot \log[\,(1 - \eta)/(1 - \eta/\alpha_{in})\,]$

（脱硝率）　$\boxed{\eta = (1 - E)\,/\,(1 - E/\alpha_{in})}$

ここで　$E = \exp[\,k(1 - \alpha_{in})\,N_{in}/S_V\,]$

上記の式の変形が、書籍《橋本健治：反応工学（改定版 p130､式 6･55)、培風館》に記載されている。

２．３　二次反応濃度二乗式

触媒下のＡ＋Ｎ→Ｘの二次反応において、Ｘの生成速度 dx/dt はＡ及びＮの現濃度の二乗積に比例と仮定。

基本方程式　$dx/dt = k(A_{in}-x)^2 \cdot (N_{in}-x)^2$

この微分方程式を解いてみる。

$$k\,dt = 1/(A_{in}-x)^2 \cdot 1/(N_{in}-x)^2 \cdot dx$$
$$= \left[-2/(N_{in}-A_{in})^3 \cdot \left[1/(A_{in}-x) - 1/(N_{in}-x)\right] + 1/(N_{in}-A_{in})^2 \cdot \left[1/(A_{in}-x)^2 + 1/(N_{in}-x)^2\right]\right] \cdot dx$$
$$k/S_V = -2/(N_{in}-A_{in})^3 \cdot \log\left[(1-x/N_{in})/(1-x/A_{in})\right] + 1/(N_{in}-A_{in})^2 \cdot \left[1/(A_{in}-x) + 1/(N_{in}-x)\right] - 1/(N_{in}-A_{in})^2 \cdot (1/A_{in} + 1/N_{in})$$
$$\therefore\quad k N_{in}^3/S_V = -2/(1-\alpha_{in})^3 \cdot \log\left[(1-\eta)/(1-\eta/\alpha_{in})\right] + 1/(1-\alpha_{in})^2 \cdot \left[1/(\alpha_{in}-\eta) + 1/(1-\eta) - 1/\alpha_{in} - 1\right]$$

上式でｋを求めることができるが､脱硝率 η に関する解析解を求めることは非常に困難であり try and error 数値計算することになる。

上式のｋには N_{in}^3 が入っているので、実測値との比較において一定になるべきｋの変動が大きい。

２．４　二次反応自由空間の和式

触媒下のＡ＋Ｎ→Ｘの二次反応において、Ｘの生成速度 dx/dt の逆数（つまり反応しにくい程度）が現濃度Ａ及びＮの濃度の逆数（つまり希薄度、自由空間の大きさ）の和に比例すると仮定。これは反応量 dx に要する時間 dt が、分子Ａ及びＮの自由空間内を跳び回る量に比例すると考えられる。和なので 2k とする。

基本方程式　$1/(dx/dt) = 1/2k \cdot [1/(A_{in}-x) + 1/(N_{in}-x)]$

これは一次反応濃度式の変形 $1/(dx/dt) = 1/k \cdot 1/(A_{in}-x)$ を二次反応に拡張したものと考えて良い。

この微分方程式を解いてみる。

$$2k\,dt = \left[1/(A_{in}-x) + 1/(N_{in}-x)\right] dx$$
$$-2k/S_V = \log(1-x/A_{in}) + \log(1-x/N_{in})$$
$$\exp\left[-2k/S_V\right] = (A_{out}/A_{in}) \cdot (N_{out}/N_{in})$$
$$(1-\eta/\alpha_{in}) \cdot (1-\eta) = \exp\left[-2k/S_V\right]$$
$$\therefore\quad k = -1/2\, S_V \cdot \log\left[(1-\eta/\alpha_{in}) \cdot (1-\eta)\right]$$

（脱硝率）

$$\eta = 1/2 \cdot \left[(1+\alpha_{in}) - \sqrt{(1+\alpha_{in})^2 - 4\alpha_{in}(1-\exp(-2k/S_V))}\right]$$
$$\boxed{= 1/2 \cdot \left[(1+\alpha_{in}) - \sqrt{(1-\alpha_{in})^2 + 4\alpha_{in}\exp(-2k/S_V)}\right]}$$

２．５　二次反応自由空間の和３項式

触媒下のＡ＋Ｎ→Ｘの二次反応において、Ｘの生成速度 dx/dt の逆数（つまり反応しにくい程度）が現濃度Ａ及びＮの自由空間の大きさ（つまり濃度の逆数）、ＡとＮの平均自由空間の大きさの和に比例すると仮定。

基本方程式　$1/(dx/dt) = 1/k \cdot [1/(A_{in}-x) + 1/(N_{in}-x) + 2/(A_{in}-x+N_{in}-x)]$

この微分方程式を解いてみる。

$$k = -S_V \cdot \log\left[(1-\eta/\alpha_{in}) \cdot (1-\eta) \cdot (1-2\eta/(1+\alpha_{in}))\right]$$

上式でｋを求めることができるが、脱硝率 η は３次方程式になり try and error 数値計算することになる。

基本方程式の第３項(ＡとＮの相互作用)の符号を負にすると、ｋが大きくばらつくので不適切である。

また第３項の係数を１にしても、ｋが大きくばらつくので不適切である。

２．６　二次反応自由空間の積式

触媒下のＡ＋Ｎ→Ｘの二次反応において、Ｘの生成速度 dx/dt の逆数（つまり反応しにくい程度）が現濃度Ａ及びＮの自由空間の大きさ（つまり濃度の逆数、希薄度）の積に比例すると仮定。

基本方程式　$1/(dx/dt) = 1/k \cdot 1/(A_{in}-x) \cdot 1/(N_{in}-x)$

この微分方程式は二次反応濃度式と同じである。

２．７　二次反応自由空間の二乗和式

触媒下のＡ＋Ｎ→Ｘの二次反応において、Ｘの生成速度 dx/dt の逆数（つまり反応しにくい程度）が現濃度Ａ及びＮの自由空間の大きさ（つまり濃度の逆数、希薄度）の二乗和に比例すると仮定。

基本方程式　$1/(dx/dt) = 1/k \cdot [1/(A_{in}-x)^2 + 1/(N_{in}-x)^2]$

この微分方程式を解いてみる。

$$k\,dt = [1/(A_{in}-x)^2 + 1/(N_{in}-x)^2]\,dx$$
$$k/S_V = -1/A_{in} - 1/N_{in} + 1/(A_{in}-x) + 1/(N_{in}-x)$$
$$\therefore\quad k = S_V/N_{in}\cdot[-1-1/\alpha_{in}+1/(1-\eta)+1/(\alpha_{in}-\eta)]$$

脱硝率は次のηに関する２次方程式を解くと求められる。

$$\boxed{a\eta^2+b\eta+c=0 \qquad \eta=1/(2a)\cdot[-b+\sqrt{b^2-4ac}\,]}$$

$$a = 1+1/\alpha_{in}+k\,N_{in}/S_V$$
$$b = -\alpha_{in}-1/\alpha_{in}-(1+\alpha_{in})\,k\,N_{in}/S_V$$
$$c = k\,N_{in}/S_V$$

上式のｋにはN_{in}が入っているので、実測値との比較において一定になるべきｋの変動が大きい。
そこで

$$\boxed{\text{基本方程式}\quad 1/(dx/dt) = 1/k\cdot[A_{in}/(A_{in}-x)^2 + N_{in}/(N_{in}-x)^2]}$$

この微分方程式を解いてみると。

$$k = S_V\cdot\eta(1+\alpha_{in}-2\eta)/[(\alpha_{in}-\eta)(1-\eta)]$$

脱硝率は次のηに関する２次方程式を解くと求められる。

$$\boxed{a\eta^2+b\eta+c=0 \qquad \eta=1/(2a)\cdot[-b+\sqrt{b^2-4ac}\,]}$$

$$a = 1+2S_V/k$$
$$b = -(1+\alpha_{in})(1+2S_V/k)$$
$$c = \alpha_{in}$$

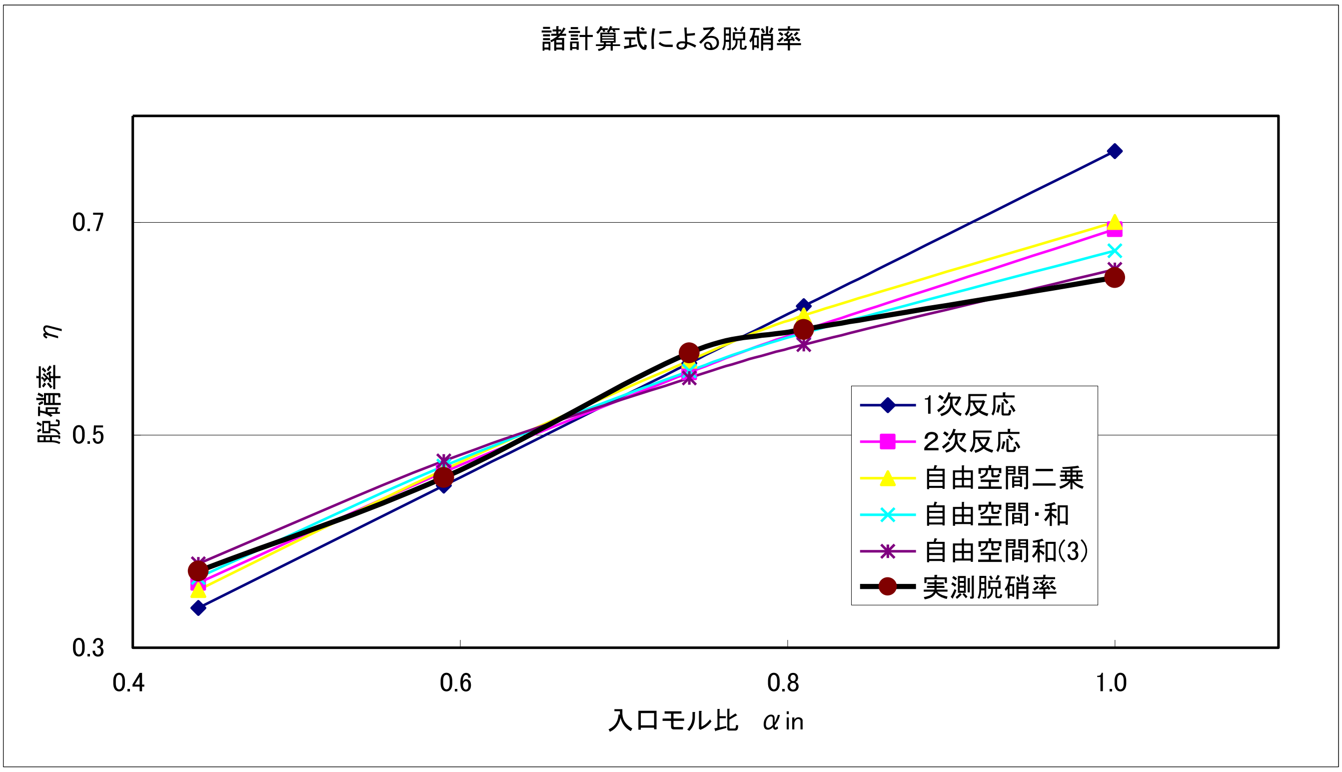
２．８　各種反応計算式の比較

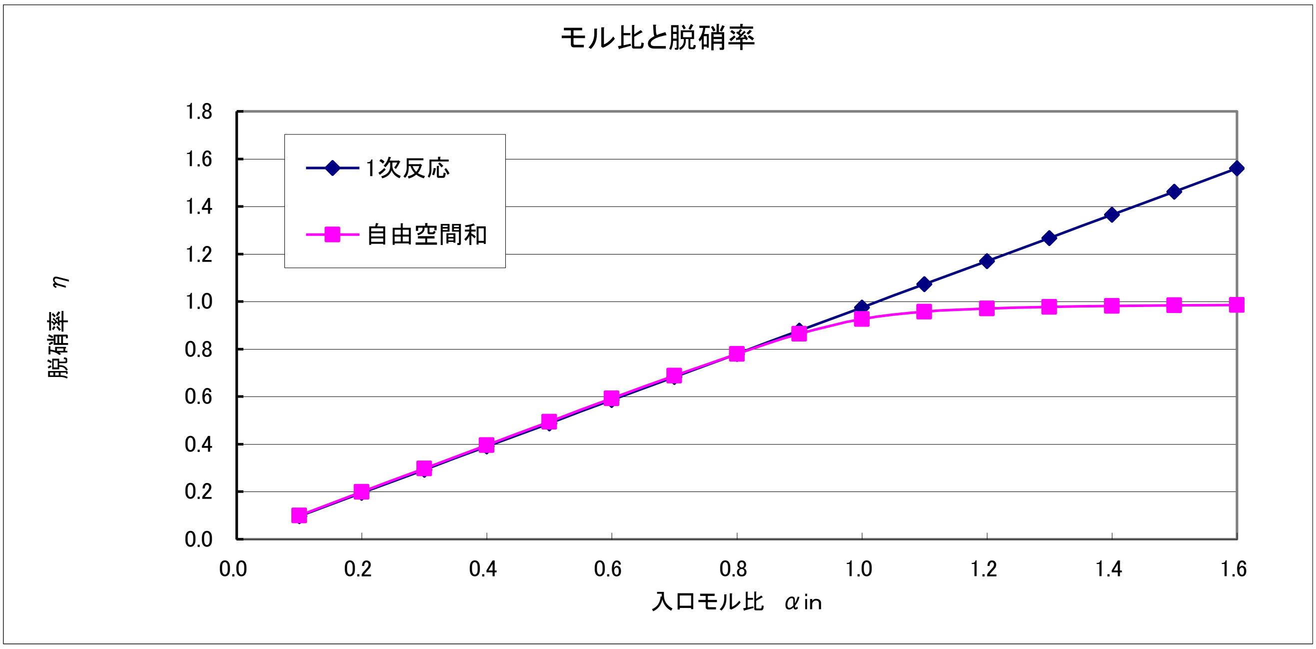
脱硝率のモル比依存性を実験検証した結果、モル比α_{in}が 0.8 を超えると脱硝率の上昇は鈍化しており、２．１から２．７の式の中でこの傾向を最も良く表しているのは 二次反応自由空間の和３項式である。他の６式は鈍化傾向が緩慢である。

しかし、二次反応自由空間の和３項式によって速度反応定数ｋを求めることができるが、脱硝率ηは３次方程式であり try and error 数値計算することになり、実用上の不便生がある。このため、二次反応自由空間の和式によると、反応速度定数ｋや脱硝率ηの計算が比較的に簡単であり、それなりの精度を保有している。

良好に運営されているボイラープラントの入口ＮＯx は約 200ppm、出口ＮＯx は約 50ppm、出口NH_3は約 1ppm である。性能劣化した脱硝装置で出口ＮＯx を抑制するためNH_3注入量を増大すると出口NH_3も増大し、排ガス中の硫黄酸化物と出口NH_3が反応して空気予熱器に酸性硫安が析出、ドラフト損失が著しく大きくなる。このため出口NH_3は約３ppm 以下に制限される。

従って、脱硝装置のモル比αは入口で 0.8、出口で 0.02 程度であり、この変化領域では一次反応式でもそれなりの精度をもって使用できる。





3．酸素濃度依存性

脱硝反応では排ガス中の酸素も関係してくるが、酸素濃度が窒素酸化物やアンモニアの濃度に比べ200倍も高いので、その依存性を考慮する必要がなく一定として取り扱うことができる。数式的には下式でO_{in}の入っている項は無視できる。二次反応濃度式の拡張では酸素濃度依存性が強くなり、実現象を説明できない。

二次反応自由空間の和式として

基本方程式　$1/(dx/dt)=1/k\cdot[1/(A_{in}-x)+1/(N_{in}-x)+1/(O_{in}-x)]$

二次反応自由空間の和３項式拡張として

基本方程式　$1/(dx/dt)=1/k\cdot[1/(A_{in}-x)+1/(N_{in}-x)+1/(O_{in}-x)$
$+2/(A_{in}-x+N_{in}-x)+2/(O_{in}-x+N_{in}-x)+2/(A_{in}-x+O_{in}-x)$
$+3/(A_{in}-x+N_{in}-x+O_{in}-x)]$

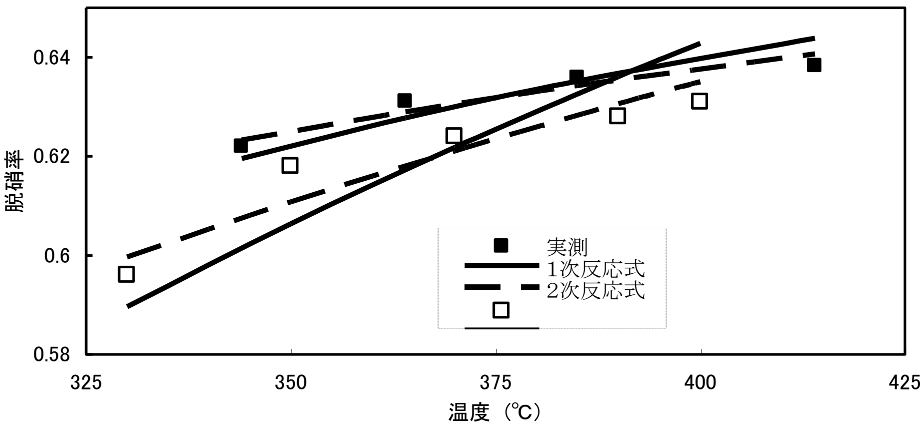
4．温度依存性

脱硝装置を通過する排ガスの温度は約400℃であるが、排ガス温度が大きく低下した場合には触媒の活性度ｋも下がるので脱硝率が悪くなる。触媒の活性度がアレニウスの温度関数式に従う場合、これを級数展開して第１項を近似的に採用する。

$$k=k_0〔1-\exp(-T/\Delta E)〕=k_0〔1-1+(T/\Delta E)-(T/\Delta E)^2/2+(T/\Delta E)^3/6-\cdots\cdots〕$$
$$\fallingdotseq k_0\cdot(T/\Delta E)=KT$$

モル比依存性の諸式で触媒の反応速度定数をｋとしたが、脱硝率の温度依存性を論議する場合はｋをＫＴに置換して同一の式を利用することができる。

脱硝率の温度依存性を実験検証した結果、温度として摂氏（℃）を採用するのが適切である。



５．S_V値とA_V値の関係

触媒形状の特徴を明確にするため、S_{Vn}、A_V が使用されることがある。

S_{Vt}＝ガス流量 G(m^3/hr)/触媒層全体の幾何学的外形体積Ｖｔ(m^3)

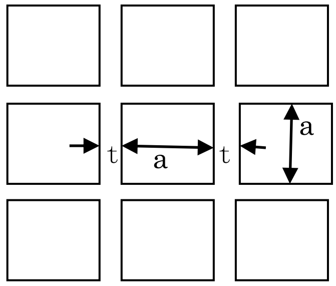
S_{Vn}＝ガス流量 G(m^3/hr)/触媒層全体の触媒の実体積Ｖｎ(m^3)

（触媒層を通過するガスの所要時間（hr））

A_V＝ガス流量 G(m^3/hr)/触媒層全体の幾何学的ガス接触外形表面積Ａ(m^2)

（触媒層を通過するガスの線速度(m/hr)）

５．１　格子状触媒



ａ：孔の内空間距離，ｔ：孔壁の厚み、ｎ；触媒ブロック１本当たりの孔数

Ｌ：触媒の長さ、N:触媒層の触媒ブロック本数

触媒層全体の幾何学的ガス接触外形表面積Ａ(m^2)＝４ａＬｎＮ

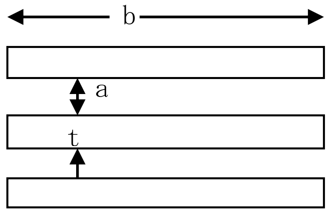
触媒層全体の幾何学的外形体積Ｖｔ(m^3)＝(a+t)・(a+t)ＬｎＮ

触媒層全体の触媒の実体積Ｖｎ(m^3)＝〔$(a+t)^2 - a^2$〕ＬｎＮ

$S_{Vt}/A_V = A/Vt = 4a/(a+t)^2$

$S_{Vn}/A_V = A/Vn = 4a/[(a+t)^2 - a^2]$

５．２　板状触媒



ａ：板触媒の隙間距離　　ｔ：板触媒の厚み　ｂ：板触媒の幅

Ｌ：板触媒の長さ　Ｎ：触媒層の板触媒枚数

触媒層全体の幾何学的ガス接触外形表面積Ａ(m^2)＝２ｂＬＮ

触媒層全体の幾何学的外形体積Ｖｔ(m^3)＝(a+t)ｂＬＮ

触媒層全体の触媒の実体積Ｖｎ(m^3)＝ｔｂＬＮ

$S_{Vt}/A_V = A/Vt = 2/(a+t)$

$S_{Vn}/A_V = A/Vn = 2/t$

６．あとがき

（１）　脱硝装置触媒の反応速度定数ｋは触媒それぞれの物性値であり、Sv とα_{in} が一定であれば脱硝率ηが良いほどｋ値が良いのは当然である。また、ｋが Sv とα_{in}の影響を受けることも辛うじて理解できるが、N_{in}の要因は除外しても良さそうである。
このように物性値ｋを考察すると、基礎方程式の次元解析においてｋが濃度ｘ、N_{in}、A_{in}、の次元を持つ微分方程式は不適切であり、実測脱硝率と理論計算値との乖離も大きくなっている（二次反応濃度式、二次反応濃度二乗式、二次反応自由空間の積式、二次反応自由空間の二乗和式）。
しかし、次元解析を重視した基礎方程式　$1/(dx/dt)=1/k\cdot[(N_{in}-x)/(A_{in}-x)^2+(A_{in}-x)/(N_{in}-x)^2]$ の結果も芳しくなかったことを付記しておく。

（２）　３.酸素濃度依存性の考察を進展させて、２.モル比依存性の諸式でＮを無限大近似した場合にＮの項のみ消滅しなければならない。この意味において二次反応自由空間の和式、二次反応自由空間の和３項式、二次反応自由空間の二乗和式が生き残る。

（３）　数学的取扱いを優先し微分方程式の初期条件のみを考慮した力任せの無駄な計算をしてしまったようだ。結果的に上記（１）（２）を満足するものは二次反応自由空間の和式、二次反応自由空間の和３項式である。これで両式の実験整合性が良いことが理解できる。

書籍《反応工学》に、「実際の反応機構は複雑であって、量論式は１個であっても、いくつかの素反応（開始反応・伝播反応・生長反応・連鎖移動反応・停止反応など）から成る非素反応による中間活性体ができ、中間活性体は量論式に現れない。」 例えば、「$H_2+Br_2 \longrightarrow 2HBr$　の反応速度 $r=k_1[H_2][Br_2]^{1/2}/\{k_2+[HBr]/[Br_2]\}$ のような反応次数の考え方も適用できない複雑な式で表されることもある。」と記してある。

この反応速度の式の記号を変更すると　$dx/dt=k_1(H_{in}-x)(B_{in}-x)^{1/2}/\{k_2+x/(B_{in}-x)\}$となり、複数の定数を持つ実験式は多くの実験値に合うと考えられる。工学として、ＭＫＳ次元解析・極限解析・反応係数などを満足し、少ない定数といかに良い実験式で事象を表現するかが問われている。

参考文献

（１）九電産業㈱ 社内報：NET Kyusan , Summer 2015.No63
（２）橋本健治:反応工学(改定版 p3、p15)、培風館
（３）御園円 誠、斉藤泰和：触媒化学、丸善
（４）公害防止の技術と法規編集委員会：公害防止の技術と法規 大気編、産業環境管理協会
（５）日本化学会編：化学便覧、丸善
（６）化学工学会編：化学工学便覧、丸善
（７）大槻義彦監修、室谷義明訳：新数学公式集Ⅰ 初等関数、丸善 （原著はロシア語）
（８）河村哲也監訳、井元 薫訳：高等数学公式便覧、朝倉書店