出國報告(出國類別:實習)

研習 SCR 觸媒材料生產製造及性能 測試

服務機關:台灣電力公司綜合研究所

姓名職稱:曾志富化學專員

派赴國家:美國

出國期間:105年11月26~12月9日

報告日期:106年1月

行政院及所屬各機關出國報告提要

出國報告名稱:研習 SCR 觸媒材料生產製造及性能測試

頁數 25 含附件:□是■否

出國計畫主辦機關:台電公司 聯絡人曾志富 電話:(02)80782336

出國人員姓名:曾志富

服務機關:台灣電力公司 單位:綜合研究所

職稱: 化學專員 電話: (02)80782336

出國類別:□1考察□2進修□3研究■4實習5□其他

出國期間:105年11月26日~12月9日 出國地區:美國

報告日期:106年2月6日

分類號/目

關鍵詞:選擇性還原脫硝、觸媒、蜂巢式

內容摘要:(二百至三百字)

本次行程赴美國 Cormetech 公司參訪該公司 SCR 觸媒材料生產、製造及分析測量實驗室,此外,亦規劃討論美國 Cormetech 目前最新發展技術並與技術人員做經驗交流。美國 Cormetech 為生產蜂巢式 SCR 觸媒技術領先者,本公司興達、林口、大林、通霄皆有使用美國 Cormetech 蜂巢式 SCR 觸媒,透過此次參訪機會,了解 SCR 觸媒商品化所需具備之要件、該公司蜂巢式觸媒有別於其他廠家的優勢,以及因應低濃度排放管制趨勢下,該公司的解決方案為何等問題。在環保

逐漸加嚴趨勢下,不僅燃煤電廠提高裝設 SCR 數量,燃氣電廠亦須添加 SCR 設備才能符合現階 段環保要求。美國 Cormetech 公司介紹汞氧化催化技術、多重汙染物去除技術等新產品,代表了 未來觸媒材料不僅處理 NOx 污染物,而是朝多功能解決方案去發展。

本文電子檔已傳至出國報告資訊網(http://report.nat.gov.tw/reportwork/)

摘要

本次行程赴美國 Cormetech 公司參訪該公司 SCR 觸媒材料生產、製造及分析測量實驗室,此外,亦規劃討論美國 Cormetech 目前最新發展技術並與技術人員做經驗交流。美國 Cormetech 為生產蜂巢式 SCR 觸媒技術領先者,本公司興達、林口、大林、通霄皆有使用美國 Cormetech 蜂巢式 SCR 觸媒,透過此次參訪機會,了解 SCR 觸媒商品 化所需具備之要件、該公司蜂巢式觸媒有別於其他廠家的優勢,以及 因應低濃度排放管制趨勢下,該公司的解決方案為何等問題。在環保逐漸加嚴趨勢下,不僅燃煤電廠提高裝設 SCR 數量,燃氣電廠亦須添加 SCR 設備才能符合現階段環保要求。美國 Cormetech 公司介紹汞氧化催化技術、多重污染物去除技術等新產品,代表了未來觸媒材料不僅處理 NOx 污染物,而是朝多功能解決方案去發展。

目次

摘要4
一、出國目的6
二、出國行程7
三、行程介紹8
3-1 美國 Cormetech 公司簡介9
3-2 蜂巢式觸媒生產製造流程13
3-3 SCR 汞氧化催化技術
3-4 多重污染物去除技術
四、心得
万、建議事項20

一、出國目的

SCR 為目前火力電廠去除 NOx 重要設備之一,因應目前 PM2.5 汙染及環保加嚴等壓力下,空氣汙染物質如:SOx、NOx、PM 等法規要求逐年下修,造成電廠營運壓力相當大,而 SCR 設備運維及觸媒材料壽命管理為火力電廠重要工作項目之一。SCR 相關研究如:觸媒壽命評估、再生、新材料開發等技術為本所重點工作項目之一。透過本次出國之經驗,可有效掌握相關領域發展國際趨勢,了解 SCR 觸媒商品化所需具備之要件、該公司蜂巢式觸媒有別於其他廠家的優勢,以及因應低濃度排放管制趨勢下,該公司的解決方案為何等問題。此外,除了可提供電廠採購 SCR 新觸媒實質建議外,亦可在 SCR 觸媒材料研究及分析測量技術上有相當大的幫助。此外,亦規劃討論美國 Cormetech目前最新發展技術並與技術人員做經驗交流,有助於本所相關研究計劃的推行。

二、出國行程

105年11月26日~11月27日

往程(台北一克里夫蘭(田納西州))

105年11月28日~11月29日

參訪 SCR 蜂巢式觸媒生產及製造中心

(參訪 Cormetech 田納西州廠區)

105年11月30日~11月30日

廠區間移動日

(田納西州廠區移動至北卡萊羅納州廠區)

105年12月1日~12月2日

1.參訪 SCR 蜂巢式觸媒生產及製造中心

2.研習觸媒活性、脫硝效率測試及 SO2 轉

換 SO3 效率測試

(參訪 Cormetech 北卡萊羅納州廠區)

105年12月5日~12月7日

1.SCR 觸媒實驗室參訪

2.討論 SCR 觸媒最新發展技術

(參訪 Cormetech 北卡萊羅納州廠區)

105年12月8日~12月9日

返程(東京---(德罕(北卡羅萊納州))

三、行程介紹

3-1 美國 Cormetech 公司簡介

美國 Cormetech 創立於 1989 年,由美國康寧(Corning)公司與日本三菱(Mitsubishi)公司以 50:50 合資所成立的企業。康寧公司是玻璃和陶瓷加工技術及汽車尾氣控制領域的全球公認技術領先者。全球超過 50%的汽車催化轉化器使用康寧公司的陶瓷蜂窩載體。三菱重工(MHI)是世界上首屈一指的重型機械製造商。在全球的電廠鍋爐、工業鍋爐和燃氣輪機上使用的選擇性催化還原系統中,由三菱公司及其專利授權公司提供的催化劑超過一半以上。Cormetech 的觸媒獨特技術繼承了康寧公司的陶瓷擠出技術及三菱重工的 SCR 系統設計、工程和經驗。所以 Cormetech 承接母公司 30 多年來在選擇性催化還原系統方面的經驗及陶瓷擠出技術,持續創造更新穎的技術來符合客戶的需求。統計至 2014 年止(如表 1),Cormetech 總共提供 1443 套 SCR系統和觸媒材料,機組總容量超過 330,000MW。其中,以燃氣輪機的銷售最多,除了用於火力電廠外,亦包括輪船等領域。生物質鍋爐為純燃燒生質燃料鍋爐,並非混燒粉煤鍋爐。

表 1 Cormetech 銷售實績

Up to 2014 (截止2014年)

UNIT TYPE 鍋爐類型	NUMBER數量	GEN. CAPACITY 裝機容量(MW)
UtilityBoilers鍋爐 Coal Fired燃煤鍋爐 Oil Fired燃油鍋爐 Gas Fired燃氣鍋爐 Biomass Boilers 生物質鍋爐	315 174 66 69 6	>330,000 (3.3億kw)
Combustion Turbines燃氣輪機	751	
Diesel Engines柴油機組	153	
Refinery and IndustrialProcesses工業化工	224	

Total 1443

Cormetech 總部設於美國,在歐洲和中國設有銷售辦事處。本次 造訪美國 Cormetech 北卡羅來納州德罕(總部)及田納西州克里夫蘭,北 卡總部設有最新技術的生產中心(生產燃氣觸媒為主)、研發中心和觸 媒測試實驗室。田納西州廠區則為自動化生產中心(生產燃煤、油觸媒為主)。

3-2 蜂巢式觸媒生產製造流程

SCR 脫硝觸媒選用從以往使用貴金屬材料,逐漸被金屬氧化物取代。較早的研究中,貴金屬觸媒主要選用 Pt、Pd、Rh 等貴金屬作為活性組分,將其負載到氧化鋁、氧化矽、沸石分子篩等載體上,當時主要被用來處理汽車尾氣,但由於成本過高,所以慢慢被其他材料取代。金屬氧化物觸媒主要包括:TiO2、V2O5、WO3、CuO、MoO3、Al2O3等金屬氧化物作為活性組分,通常以 TiO2、Al2O3、SiO2等作為載體。

目前商用蜂巢式觸媒最常使用的材料為 V_2O_5 - WO_3 - MoO_3 / TiO_2 ,而 Cormetech 亦使用此主體材料,主要原因為以銳鈦礦(Anatase) TiO_2 作為載體, V_2O_5 有良好的分散度,所獲得觸媒活性也較高。其次, TiO_2 有較佳的抗 SO_2 毒化能力,以及 SO_2 轉化 SO_3 可有效抑制,在 TiO_2 作為載體條件下,其反應很弱且可逆。

本次參訪 Cormetech 北卡及田納西州廠區的生產中心,兩廠區生產製造流程大致相同,田納西州廠區設備較先進,採半自動化系統,部分區域以機械手臂協助進行。圖 1、圖 2 為觸媒生產及製造流程圖。

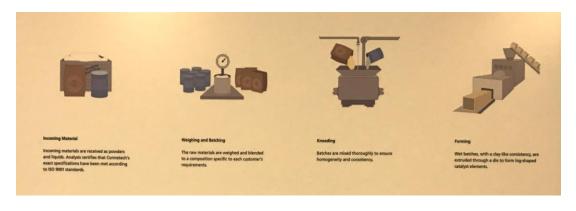


圖 1 觸媒生產及製造流程圖(一)

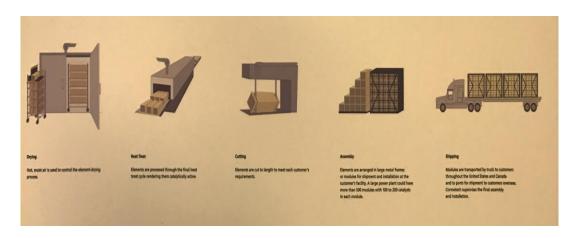


圖 2 觸媒生產及製造流程圖(二)

原料按照一定特殊比例,將 TiO₂、粘結劑、潤滑劑、鉬酸銨、造 孔劑、增強劑等在混合機中進行乾粉混合。混合均勻後,加入鎢酸銨 和偏釩酸銨的草酸溶液和一定量的去離子水再進行濕混。充分混合均 勻後,將混合後的坯料密封一段時間,再將物料在真空捏合機中進行 真空捏合,將捏合後的膏狀物料在真空擠出機中擠出,生成具有一定 機械強度的蜂窩狀生坯。生坯再經過低溫乾燥和高溫焙燒,最後生成 具有催化性能的蜂窩狀催化劑。接下來裁切成指定大小,再裝填至不 鏽鋼箱體中,即完成觸媒模組。

以下為 Cormetech 生產及製造觸媒流程重點整理:

- 1. 原料端有 TiO2 固體, V、W 為液體於攪拌機中連續性加入。攪拌機傾斜 45 度,攪拌葉片與機體不同方向旋轉。不加熱。拌完後因溫度上升,需要放置 1 天降溫。
- 擠壓射出會先射出成條狀,此為品管措施,若有不明物掉落,可 過濾去除。後段再擠壓成團狀。
- 擠壓射出成蜂巢狀,孔洞大小可客製化,應用於燃氣電廠可選用 孔洞較小之觸媒,應用於燃煤、油電廠可選用孔洞較大之觸媒。 再依照不同需求長度裁切。
- 4. 陰乾乾燥,需置放 10 天。這階段觸媒未硬化,處理不好容易翹曲。

- 一開始從室溫高濕度緩慢升溫,最高升至 100F(37.8C)。
- 5. 加熱煅燒,程序溫控,最高650度,兩次升降溫,主要將造孔劑 燒除,可產生孔洞,如果溫度過高,因材料收縮關係,孔洞反而 銳減。孔洞數與材料抗壓強度成反比。
- 6. 迎灰面鋼化處理 edge hardening,如興達電廠要求兩倍深度 5cm。
- 7. 利用雷射印製條碼,目視法觀察觸媒塊品質狀況。
- 8. 組裝每 8x8=64 組製成一模組,並裝於不鏽鋼箱體中,每個觸媒塊 之間以耐火玻纖分隔,以避免碰撞碎裂。也有用水泥填充材,價 格稍高,但施做方便。
- 9. 使用非常銳利之鉅刀裁切觸媒,每 inch 有 32 個齒,以避免觸媒 材料變形扭曲。
- 10.品質差的觸媒及裁切後的剩觸媒,以機具重新打碎再回到觸媒生 產製程,減少原料浪費。

判定蜂巢式觸媒產品的好壞,一般可以依照外觀、機械強度、物理性質、化學性質等四個層面來評估,以下再依四個層面說明須檢測項目:

- 1. 外觀:單元長度、單元截面、單元壁厚、孔洞寬度、翹曲度。
- 2. 機械強度:壓縮強度(Axial, Radial)、迎灰面噴砂沖蝕磨耗。
- 3. 物理性質:比表面積、孔體積、平均粒徑。
- 4. 化學性質:化學組成、活性、SO₂ to SO₃轉換率。

Cormetech 的觸媒測量實驗室設備包含如下:

- 1. 觸媒活性量測設備(Micro, Bench, Pilot): De-NOx eff., NH₃ slip, SO₂ conversion, pressure loss.如圖 3 所示。
- 2. 壓汞儀(Autopore IV micromeritic): Pore volume, Surface area, Particle size.

- 3. 掃描式電子顯微鏡(SEM)、雷射螢光光譜分析(XRF)。
- 4. 萬能試驗機: 壓縮強度(Axial, Radial)。
- 5. 耐磨蝕測試機(Erosion resistance)

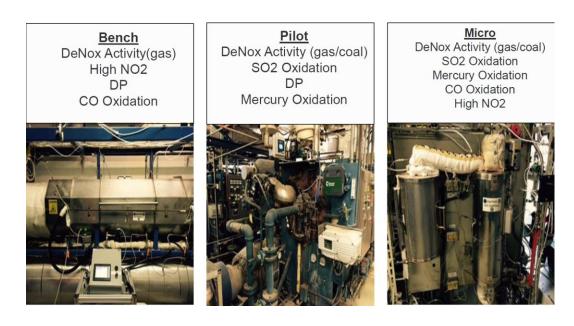


圖 3 Cormetech 觸媒活性量測設備

Cormetech 共有三種不同尺寸的觸媒活性量測設備,一般Cormetech 出售的觸媒元件尺寸為 150mm X 150mm X 1350mm(可調整),Pilot 設備可量測全尺寸觸媒元件,Bench 設備可量測 1/4 尺寸觸媒元件,Micro 設備則是量測小尺寸(1~5cm)觸媒元件。依使用需求可分為燃氣:de-NOx、NO2、DP、CO 氧化率,燃煤:de-NOx、SO2氧化率、DP、Hg 氧化率。圖 4 為 Polit 設備量測流程示意圖,一次可量測 4 組觸媒元件,每個觸媒元件之間皆可導出分析測量每段煙氣狀況,可模擬實際電廠煙氣經過 2~4 層觸媒後的反應狀況。

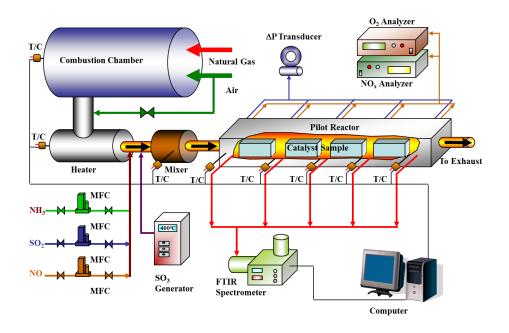


圖 4 Polit 設備量測流程示意圖

Cormetech 觸媒活性檢測採 EPRI 及 VGB 的標準條件進行,表 2 為 Cormetech 其中一種觸媒活性檢測條件。表 3 為根據表 2 煙氣條件下所測量觸媒活性結果。觸媒活性 K(catalyst activity)為判斷觸媒好壞最重要的指標,其計算公式: $K=-AV*\ln(1-\eta)$, AV(area velocity) 為面積流速(煙氣流速/觸媒表面積), η 為 DeNOx 效率。觸媒活性(K) 代表觸媒本身的脫硝性能,而 DeNOx 效率(η)代表觸媒當下狀況的脫硝結果,其值會受到煙氣流量、觸媒表面積大小而影響。 SO_2 to SO_3 轉換率量測須與 K、DeNOx 效率量測分開進行,因為在測量 SO_2 to SO_3 轉換率不須要通入 SO_3 容易與 SO_3 不須要通入 SO_3 容易與 SO_3 不須要通入 SO_3 容易與 SO_3 不須要通入 SO_3 不須要通人 SO_3 不須要,所以選擇較低的 SO_3 to SO_3 轉換率之觸媒材料,才能減少運轉維護成本。根據 SO_3 指引手冊,每測量一次 SO_3 轉換率,須持續 SO_3 小時才達平衡;每測量一次 SO_3 to SO_3 轉換率,須持續 SO_3 小時才達平衡;

#	\sim	<i>7</i> , µ	ᄺ	`I.	JL4L	+4	11日7	ルケー	144
7	,	HIAT	7/노	`_	174	ЛПП	測	11:4≥ ′	14-
1		刀刃	<i></i>	<i>/</i> \square	حلدا	$\Delta \Delta \Gamma$	イズコ	ルル	11

Temperature, ℃	380
H ₂ O, vol.%	10
O ₂ , dry Vol%	3.33
SO ₂ , ppmvd	589.5 (500 ppmvdc @ 5% O ₂)
SO ₃ , ppmvd	11.8 (5 ppmvdc @ 5% O ₂)
NOx, ppmvd	247.6 (210 ppmvdc @ 5% O ₂)

Molar Ratio(NH3/NOx)	1.0
AV , Nm^3/m^2-hr	15.27

表 3 觸媒活性檢測結果

sample	DeNOx	K	SO ₂	dP
	(%)	(m/hr)	Oxidation	(Pa)
			(%)	
Target	≥ 80	≥ 40	≤ 0.5	≤ 200
5444-0105-0339	93.1	41.9	0.23	189.1
5444-0205-0336	92.6	41.4	0.26	191.6

蜂巢式觸媒可依使用需求設計不同孔洞大小之觸媒,如圖 5 所示。孔洞設計越小,代表觸媒比表面積(m²/m³)越大,脫硝效率提高,但是孔洞越小,則越容易堵塞。一般燃煤、油會產生大量的飛灰,使用灰分含量高的煤炭或重油,則需選擇孔洞較大之觸媒。以 Cormetech經驗,16~18cel1之觸媒(觸媒元件每一邊長之孔洞數),適合用於燃煤機組;22~45cel1之觸媒,適合用於燃油機組;45cel1以上之觸媒,適合用於燃氣機組。因蜂巢式觸媒可設計高比表面積之優勢,可大幅降低 SCR 設備體積,尤其用於燃氣機組無飛灰環境下,觸媒壽命亦比用於燃煤、油機組高許多。此外,用於燃煤、油機組,需搭配吹灰器定期維護,避免阻塞孔道。Cormetech有開發長方形孔洞觸媒材料,特別針對灰含量高於 100g/Nm³而設計,目前有在印度等國家有實績。

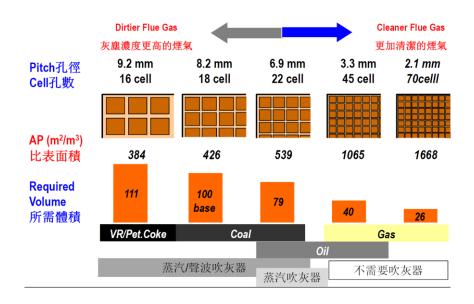


圖 5 觸媒選擇&Cell 孔數

若煙氣中的灰分過高,易造成觸媒表面沖蝕,嚴重時,甚至造成 觸媒崩壞。有鑑於此,Cormetech 開發設計於觸媒迎灰面處進行鋼化 處理(Edge hardening),耐磨蝕能力可提高 2 倍以上,如圖 6 所示。 鋼化處理厚度可依客戶要求調整,如興達電廠因飛灰沖蝕較嚴重,特 別要求 2 倍厚度(與一般產品比較)。但是經過處理過之觸媒表面活性 會失效,故需要審慎衡量。

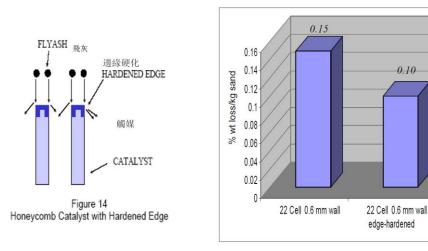
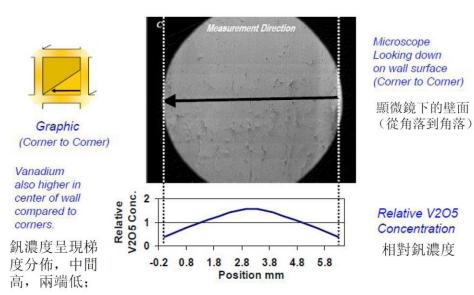


圖 6 迎灰面鋼化處理(Edge hardening)

彙整 Cormetech 蜂巢式觸媒產品優勢如下:

- 高抗毒性:一般觸媒 V₂O₅ 活性位置容易受煙氣中 K、Na、As、P等 元素毒化,透過原料端調配,具高抗毒化,可延長觸媒化學壽命。
- 2. 高耐磨損性:於觸媒迎灰面處進行鋼化處理(Edge hardening), 耐磨蝕能力可提高 2 倍以上。
- 3. 低 SO₂氧化率:快速的脫硝反應只在壁面約 75 um 內發生,幾乎不在角落內發生,而慢速的 SO₂氧化反應幾乎在整個壁內發生。利用薄壁設計,以及釩濃度梯度設計(中間濃度大於兩端),可有效降低 SO₂氧化率 25%~40%,如圖 7 所示。



Result: Lower SO2 oxidation (25%-40%) and/or less volume (10%) than standard

圖 7 Cormetech 低 SO2氧化率設計原理

- 4. 高比表面積:利用孔洞設計,可在不同灰分環境下,設計出最佳 化孔洞大小,提供最大化比表面積。
- 5. 較低的壓降:利用觸媒模組擺放設計,以 V 字型擺放,更利於氣流傳導,可降低約 80%壓降,此設計適用於燃氣機組。

3-3 SCR 汞氧化催化技術

針對排放管道汞排放法規來說,以美國最為嚴格,根據 MATS (Mercury and Air Toxics Standards)規定,新設電廠汞排放需小於 1.2 lbs/Tbtu(約 0.4 μ g/Nm³), 我國也在全球環保加嚴趨勢下,亦於 2013年發布「電力設施空氣污染物排放標準」草案,將汞排放標準 納入,新設電廠汞排放需小於 2 µ g/Nm³。美國部分的燃煤電廠為了因 應嚴格的環保標準,已有採取一些汞汗染控制措施,為了將汞從煙氣 中控制下來,必須掌控汞流布狀況,從煤炭選擇到後端環保設備控 制,若有必要,甚至額外加入處理設備(如:活性碳噴入系統)。汞在 煙道中會因為溫度及其他化學成分影響,汞物種會不斷改變,每一環 節必須做好,才能有效將汞去除。表 4 為 Cormetech 認為汞污染控制 策略需要注意要點。汞物種共分為 Hg⁰、Hg²⁺、Hg_p三種,在汞污染控 制策略中,我們希望 Hg⁰能轉換成 Hg²⁺、Hg_p,再透過靜電集塵器(ESP) 或袋式集塵器(FF)除去 Hg, WFGD除去 Hg²⁺。煤炭中的 Cl 與 Br 元素 容易使 Hg⁰氧化成 HgCl₂、HgBr₂,我們亦可額外添加 Cl 與 Br 元素來 幫助汞氧化。飛灰中的未燃碳(LOI)可視為吸附劑,增加除汞效果。 若要達到低汞排放,則須考慮額外輔助系統,如:活性碳噴入(ACI)、 乾式吸附劑噴入(DSI)、表面改質吸附劑等,在 ESP 或 FF 前端噴入, 捕捉包含汞等重金屬後,一併由 ESP 或 FF 收集、處理。空氣預熱氣 (APH)因使用碳鋼材料, Fe 會造成 Hg 氧化, 在 100℃條件下,可提高 10%~30%氧化率。SCR 觸媒 V₂O₅ 亦可使 Hg 氧化,一般來說可提高 60%~80%氧化率。溼式排煙脫硫(WFGD)可利用 Hg²⁺易溶於水特性將之 去除,但是少部分 Hg²⁺會與 WFGD 中的 SO₃²⁻進行氧化還原反應,使 Hg⁰ 再還原至煙氣中,可加入還原抑制劑來避免此現象發生。

表 4 汞污染控制策略

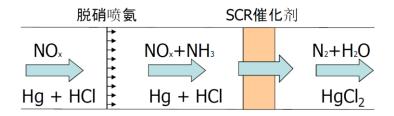
Position	Concern
Coal	Coal Type and Combustion

	• Hg Content	
	• Cl and Br Contents	
	● Added Cl and/or Br	
	● LOI in Fly Ash	
	Boiler Load Profile	
ACI & DSI + ESP or FF	Sorbents + ESP or FF	
	• ACI(+ DSI)	
	♦ Hg Capacity	
	♦ Temperature	
	♦ SO ₃ Concentration	
	♦ HCl and HBr	
	♦ Sorbent Injection Rate	
	♦ DSI for SO₃ Mitigation	
	 Amended Silicates 	
	● ESP or FF	
	♦ ACI, DSI Capture	
	♦ Ash Capture(Hg on LOI)	
АРН	Passive; small amount of Hg Oxidation	
SCR + WFGD	• SCR	
	♦ Hg ⁰ Oxidation Activity	
	♦ HCl and HBr	
	♦ Temperature	
	♦ Seasonal Impacts	
	• WFGD	
	♦ Hg²+ Net Capture Efficiency	
	→ Hg ⁰ Re-emission	

SCR 雖然被認定為具選擇性反應,但事實上,SCR 除了脫硝以外,也會產生一些副反應,如圖 8 所示。Hg 氧化反應則為其中一項副反應,與煙氣中的 HC1、HBr 反應生成 HgC12、HgBr2,但是煙氣中的 NH3 與 SO2也會與 HgC12、HgBr2反應,還原成 Hg⁰,此為互相競爭反應。 SO2亦會受 V2O5 催化而氧化形成 SO3,SO3是我們不想要的物質,易與 NH3結合形成硫酸氫銨(NH4HSO4),造成觸媒及 APH 結垢、阻塞。

Desired Reactions:主反应

NO + NH₃ +
$$1/4$$
 O₂ \rightarrow N₂ + $3/2$ H₂O (NO_x Reduction)
Hg + 2 HCl + $\frac{1}{2}$ O₂ \rightarrow HgCl₂ + H₂O (Hg Oxidation)



Undesired Reactions:副反应

圖 8 SCR催化主、副反應

上述提到,SCR 觸媒可使 Hg 氧化,對於汞污染控制具有正向幫助,一般來說可提高 60%~80%氧化率。但是若要達到低汞排放以符合現階段最嚴格標準,其中一種方式就是改變 SCR 觸媒材料,提高觸媒 Hg 氧化率。表 5 為 Cormetech 認為針對 de-NOx 與 Hg 氧化所設計的觸媒材料關鍵要素比較。

表 5 關鍵差異比較 Hg vs. NOx

DeNOx	Hg
• Key Factors	• Key Factors
♦ NOx inlet	♦ Hg oxidation
♦ Efficiency	♦ NOx inlet
♦ Slip	♦ Efficiency
♦ Temperature	♦ Slip
♦ O ₂ , H ₂ O, SO ₂ (lower	
impact)	→ Halogen(Fuel or
♦ SO ₂ conversion	additive)
(formulation)	→ Temperature
	♦ CO, hydrocarbons
K/Ko	→ O ₂ , H ₂ O, SO ₂ (can be)

♦ Reactor condition	larger impact)
	♦ SO ₂ conversion
	(formulation)
	♦ Fuel→contaminants→
	K/K0
	♦ Reactor condition

SCR 觸媒主要功能是將 NOx 去除,所以額外考量 Hg 氧化能力時,也必須保有原來脫硝應有的水準。故在開發 de-NOx 併同 Hg 氧化觸媒材料時,須考慮的因素比一般 de-NOx 觸媒材料還多。其中關鍵問題在於 Hg 會與 NH3 競爭 V2O5 活性點位,當以 Hg 為主而設計的觸媒,反而會壓縮 NOx 反應能力。所以在 SCR 設備系統設計時,可以考慮將以Hg 為主的觸媒放置最下面一層。此外,額外添加鹵素元素(C1、Br)亦可幫助 Hg 氧化,如圖 9 所示,添加越多 HC1,Hg 氧化率越高,此外,340℃比 400℃的 Hg 氧化率還高。Mole Ratio(NH3/NO)越低,Hg 氧化率越高,此可印證 Hg 與 NH3 的競爭關係。O2,H2O,CO亦會影響Hg 氧化率,如圖 10 所示。

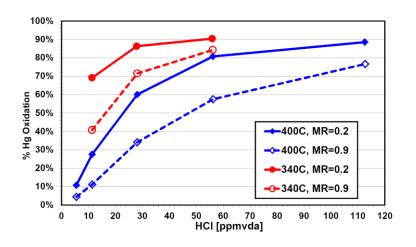


圖 9 HC1 與 Hg 氧化率之關係

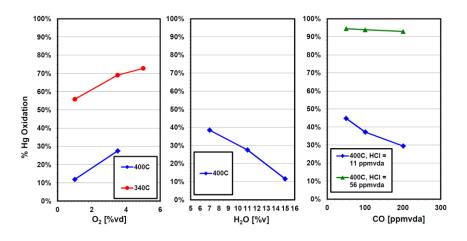


圖 10 O2, H2O, CO 與 Hg 氧化率之關係

根據 Cormetech 說法,使用一般 SCR 觸媒可提高 60%~80%氧化率,如果要提高至 80%以上,可添加 C1、Br 等元素,如果要提高至 90%以上,可使用 de-NOx 併同 Hg 氧化觸媒材料,但是觸媒體積會增加 30%,否則須要安裝 2 層,以 Cormetech 產品價格約為一般觸媒 1.1~1.2 倍。

3-4 多重污染物去除技術

燃氣機組所排放有害污染物(SOx、NOx、CO2、VOCs、heavy metal等)相較於燃煤機組來的低很多,主要原因是天然氣本身就非常乾淨,所以燃氣機組通常不需要額外加裝環保設備。但是隨著環保法規逐漸加嚴,新設燃氣機組也開始加裝環保設備才能符合環保標準。新氣輪機組(gas turbine)在追求高燃燒效率情況下,燃燒溫度提高,導致 thermal NOx 上升。為了要降低 NOx 產生,機組會安裝 low NOx burner 來改善,但是又會產生 CO 升高的問題。從管末解決 CO 與 NOx 的問題,可加裝觸媒系統。傳統的做法(如圖 11),是採用兩種觸媒材料,分別處理 CO 與 NOx。高溫區(500~600°C)使用可氧化 CO 及 VOCs 的金屬觸媒(如:nickel alloy),將 CO 及 VOCs 轉化成 CO2 及 H2O。低溫區(280~430°C)使用 SCR 觸媒,將 NOx 轉化成 N2 及 H2O。Cormetech目前開發的新技術是將此兩種觸媒功能材料合併成一種觸媒(如圖12),也就是一種觸媒就可以處理 CO、VOCs 及 NOx,價格與傳統兩層觸媒相當,但是有壓力降較少、後端結垢少等優勢。

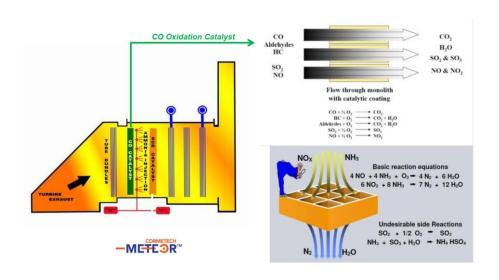


圖 11 傳統 CO、SCR 觸媒催化方式

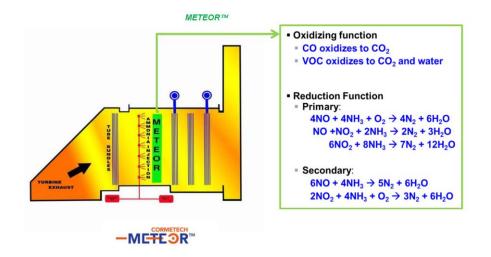


圖 12 新型 CO、SCR 觸媒催化方式

針對 Cormetech 產品特色彙整如下:

- 1. 結構簡單:僅一層觸媒即可達成多重污染物去除。
- 2. 彈性高:可用於新機組、加裝層、取代舊觸媒。
- 3. 整體生命週期成本低:
 - ◆ 機組負載裕度增大,運轉彈性提升。
 - ◆ 減少 SCR 後端 HRSG 腐蝕機率。
 - ◆ 降低運轉維護成本。
 - ◆ 減緩壓力降。
 - ◆ 增加整體機組效能。
- 4. SO2氧化率低:減少 SCR 後端結垢。
- 5. 抗硫性高:觸媒材料抗硫性比傳統材料高。

NOx 主要有 NO、NO₂ 兩種成分,一般火力電廠所產生的 NOx 大多以 NO 為主,約佔 80%以上。燃氣機組在某些情況下,如:起爐、低負載, NO₂ 比例會突然升高,且有黃煙冒出,根據 Cormetech 說法,某幾家 廠牌的 gas turbine(如:MHI、Siemens)特別容易有此現象發生。SCR 觸媒在處理 NO₂ 比 NO 困難許多,傳統 SCR 觸媒去除 NO₂ 效率普遍偏低。

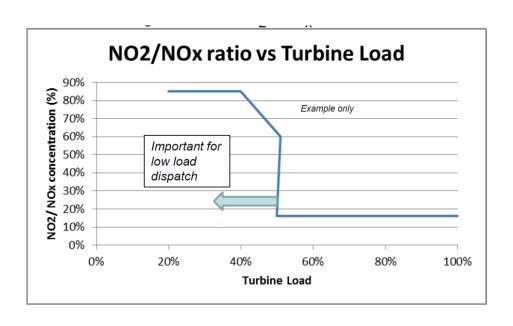


圖 13 NO2 與機組負載關係

四、心得

- 1. 蜂巢式觸媒相較於平板式觸媒,具有高反應面積、高活性等特性,可依據使用需求,如用於燃煤、燃油或燃氣等機組,以煙氣中的灰含量來調整觸媒孔洞大小,尤其用於燃氣機組,高反應面積之蜂巢式觸媒具有極大優勢。雖然可利用孔洞控制反應面積大小,在高灰的環境下也容易有堵塞風險,另外,也容易造成迎灰面磨損。Cormetech 針對堵塞問題,其解決的方案為依煤炭中灰分多寡,合理計算適合 cell 大小之觸媒,另外也有針對特殊條件設計長方形孔洞的分式來解決堵塞問題。至於迎灰面磨損問題,Cormetech 提供客製化鋼化處理(Edge hardening)服務,耐磨蝕能力可提高 2 倍以上。
- 2. Cormetech 對於自家觸媒生產製造頗具信心,生產過程包含:原料、混拌、壓出、烘乾、鍛燒、裁切、組裝、運送,每一區塊都有專人負責品管,經過現場觀測結果,觸媒孔洞均勻性、觸媒平整性、裁切等,品質都非常好。裁切後的剩觸媒,以機具重新打碎再回到觸媒生產製程,降低成本。
- 3. 觸媒好壞判定,最重要的指標即是觸媒活性,可直接反應脫硝效率。但是在 材料設計上,提高脫硝效率也會增加 SO₂ to SO₃轉換率,Cormetech 開發抑 制 SO₂ to SO₃轉換率,又保有高脫硝效率的觸媒材料,低 SO₃生成量,NH₄HSO₄ 生成亦較低,較不易產生後端結垢,造成設備性能降低。
- 4. Cormetech 的實驗室檢測設備相當完善,尤其是活性檢測設備,即包含 3 種不同尺寸規模設備(Micro、Bench、Pilot),從小尺寸到全尺寸觸媒,不論是粉狀、塊狀或是板式,皆可分析測量。且 Cormetech 有通過 EPRI 及 VGB 認證的標準實驗室。經過此次實驗室觀摩,對於 SCR 觸媒研究及分析測量技術上,獲益良多。
- 5. SCR 觸媒雖然已經商業化一端時間,技術發展上也很成熟,但是隨著環保要求不斷加嚴,SCR 觸媒設計也朝向多功能污染物去除發展,比如除了 De-NOx外,還須考量 Hg 氧化效益,另外也須考量去除 CO、VOCs 等污染物之效益。

五、建議事項

- 1. 蜂巢式觸媒在無飛灰的環境下,如燃氣機組,可設計極高反應面積的優勢,建議燃氣機組安裝 SCR 觸媒時,可優先考慮使用蜂巢式觸媒。燃煤、油機組因煙氣中含有大量飛灰,若要選用蜂巢式觸媒,則須考量實際使用煤炭的灰分含量,再來評估選用哪一種孔洞大小的觸媒。
- 2. 燃煤電廠已將汞排放列入法規標準,根據先前的研究,目前台電汞排放皆可控制在小於 $1 \mu \, g/Nm^3$ (台灣新設電廠標準為 $2 \mu \, g/Nm^3$,美國新設電廠標準為 $0.4 \mu \, g/Nm^3$,若考慮未來環保法規加嚴情況下,建議可使用 1~2 層高 Hg 氧化的 SCR 觸媒,來降低汞排放。
- 3. 有些燃氣機組在安裝 low NOx burner 時,會導致 CO 偏高的情形, 未來燃氣電廠在採購 SCR 觸媒時,可考慮使用多功能污染物(CO、 VOCs 及 NOx)去除的觸媒材料。
- 4. 觸媒材料是整體 SCR 設備成本最高的一個項目,觸媒有其使用壽命,須進行壽命評估,時間到了則須更換,否則除了排放標準不能達標以外,也會產生 NH3 slip 及 APH 結垢等問題。考量成本及廢觸媒處理問題,觸媒再生還是現階段較佳選項,未來應持續進行觸媒再生相關研究。