

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2009年9月3日(03.09.2009)

PCT



(10) 国際公開番号

WO 2009/107731 A1

(51) 国際特許分類:

B01D 53/64 (2006.01) *B01D 53/86* (2006.01)
B01D 53/50 (2006.01) *B01D 53/94* (2006.01)
B01D 53/77 (2006.01)

(21) 国際出願番号:

PCT/JP2009/053575

(22) 国際出願日:

2009年2月26日(26.02.2009)

(25) 国際出願の言語:

日本語

(26) 国際公開の言語:

日本語

(30) 優先権データ:

特願 2008-047460 2008年2月28日(28.02.2008) JP

(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 三菱重工業株式会社(MITSUBISHI HEAVY INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒1088215 東京都港区港南二丁目16番5号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 野地 勝己 (NOCHI, Katsumi) [JP/JP]; 〒7338553 広島県広島市西区観音新町四丁目6番22号 三菱重工業株式会社広島研究所内 Hiroshima (JP). 尾林 良昭 (OBAYASHI, Yoshiaki) [JP/JP]; 〒7338553 広島県広島市西区観音新町四丁目6番22号 三菱重工業株式会社広島研究所内 Hiroshima (JP). 清澤 正志 (KIYOSAWA, Masashi) [JP/JP]; 〒8508610 長崎県長崎市飽の浦町1番1号 三菱重工業株式会社長崎造船所内 Nagasaki (JP). 本城 新太郎 (HONJO, Shintaro) [JP/JP]; 〒7290393 広島県三原市糸崎南一丁目1番1号 三菱重工業株式会社

プラント・交通システム事業センター内 Hiroshima (JP).

(74) 代理人: 奥山 尚一, 外(OKUYAMA, Shoichi et al.); 〒1070052 東京都港区赤坂3丁目2番12号赤坂ノアビル8階 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

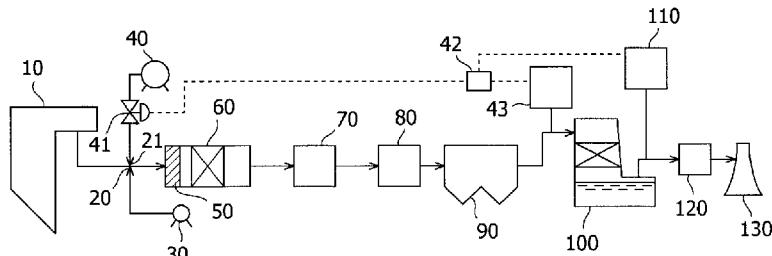
添付公開書類:

— 国際調査報告(条約第21条(3))

(54) Title: PROCESS AND EQUIPMENT FOR THE TREATMENT OF EXHAUST GAS

(54) 発明の名称: 排ガス処理方法及び装置

[図1]



(57) **Abstract:** A process for the treatment of exhaust gas which brings about a reduction in the amount added of a highly corrosive mercury-halogenating agent while keeping the mercury removal efficiency at a high level. The process comprises adding a mercury-halogenating agent (40) and ammonia (30) to a combustion exhaust gas from a boiler which gas contains NO_x , SO_x and mercury, bringing the resulting gas into contact with an oxidation catalyst (50) for CO and HC, and subjecting the obtained gas to reductive denitration (60) in the presence of a solid catalyst and oxidation of metallic mercury into a mercury halide, and then to wet desulfurization (100) with an alkaline absorbent fluid and removal of the mercury halide.

(57) **要約:** 排ガス処理において、水銀除去効率を高く維持しつつ、腐食性の高い水銀ハロゲン化剤の添加量を低減させる。 NO_x 、 SO_x 及び水銀を含むボイラ燃焼排ガスに水銀ハロゲン化剤40及びアンモニア30を加えて、CO、HC酸化触媒50に接触させ、その後固体触媒の存在下で還元脱硝60するとともに金属水銀をハロゲン化水銀に酸化し、次いでアルカリ吸収液により湿式脱硫100するとともにハロゲン化水銀を除去する。

明細書

排ガス処理方法及び装置

技術分野

[0001] 本発明は、ボイラ等の燃焼装置から排出される排ガス中より窒素酸化物、硫黄酸化物、及び水銀を除去する排ガス処理方法及び装置に関する。

背景技術

[0002] 排ガスを還元脱硝装置により NO_x を除去した後、アルカリ吸収液を吸収剤とする湿式脱硫装置で SO_2 を除去する排ガス処理方法において、脱硝、脱硫を行うと同時に排ガス中の金属水銀又は水銀化合物(以下、特に断らない限り水銀と総称する)を処理する方法が検討されてきた。

[0003] 排煙中に存在する水銀は、水に不溶な金属水銀と水に可溶な塩化水銀が存在し、水銀が金属水銀の形態である場合には水に溶解しにくい。水銀が金属の形態である場合には、湿式脱硫装置による水銀の除去率は低くなる。しかしながら、水銀の形態が HgCl あるいは HgCl_2 である場合には、湿式脱硫装置で気液接触することによって排ガスの HgCl あるいは HgCl_2 が水に溶解するために、水銀が除去することができる。つまり、脱硝触媒等の触媒存在下、金属水銀を塩化水銀に変換できれば、後流の脱硫装置にて水銀を除去可能である。

[0004] これを利用した従来の排ガス処理方法の一例を、図3により説明する。図3において、ボイラ10から還元脱硝装置60までの流路には、 NH_3 タンク30から供給される NH_3 を排ガスに注入する NH_3 供給箇所20およびHClなどの水銀塩素化剤を供給するタンク40から排ガスに水銀塩素化剤を注入する供給箇所21が設置されている。ボイラ10からの排ガスは還元脱硝装置60へ導入される。 NH_3 とHClが注入された排ガスは還元脱硝装置60において NH_3 と NO_x との反応が行われると同時にHCl存在下で金属Hgが HgCl_2 に酸化される。エアヒータ70、熱回収器80を経て、集塵機90にてばいじんを除去した後、湿式脱硫装置100で排ガス中の SO_2 の除去と同時に HgCl_2 の除去が行われる。このとき、還元脱硝装置60を出た排ガスには過剰のHClが含まれるが、脱硫装置100で石灰乳等のアルカリ水溶液に吸収されるので、煙突から排

出することはない。上記方法は、脱硝触媒前流でHCl等の塩素化剤を噴霧し、触媒上での水銀を酸化(塩素化)させ、後流の湿式機脱硫装置で水銀を除去するシステムを提案している(例えば、特許文献1参照)。

特許文献1:特開平10-230137号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0005] しかしながら、脱硝触媒上での排ガスに含まれる水銀の塩素化反応は、石炭等の未燃分(CO、HC)により阻害されるという問題がある。この未燃分によって水銀塩素化反応が阻害されることにより、排ガス中に含まれる水銀を塩素化するために多量の水銀塩素化剤の添加が必要となる。特にCl含有量の低い石炭の場合、排ガス中に過剰のHCl等の水銀塩素化剤を供給し、塩化水銀への転換率を維持する必要が生じ、またHClを気化させるために高温の熱源、蒸気等の必要が生じる。さらに発電所で危険物とされるNH₃に加え、高い腐食性を有するHClを用いることで、材料腐食を引き起こし、ユーティリティコストや管理にコストがかかってしまう問題を有していた。

[0006] そこで、本発明の目的は、排ガス処理において、水銀除去効率を高く維持しつつ、腐食性の高い水銀塩素化剤などの水銀ハロゲン化剤の添加量を低減させることでできる排ガス処理方法および装置の提供である。

課題を解決するための手段

[0007] 上記目的を達成するため、本発明は、NO_x、SO_x及び水銀を含むボイラ燃焼排ガスを処理する方法であって、前記燃焼排ガスに水銀ハロゲン化剤及びアンモニアを加える工程と、この水銀ハロゲン化剤とアンモニアが添加された燃焼排ガスをCO、HC酸化触媒に接触させる工程と、前記CO、HC酸化触媒に接触させた燃焼排ガスを固体触媒の存在下に還元脱硝するとともに金属水銀をハロゲン化水銀に酸化する工程と、還元脱硝された燃焼排ガスをアルカリ吸収液により湿式脱硫するとともに、前記アルカリ吸収液により前記ハロゲン化水銀を除去する工程とを含むことを特徴とするものである。

[0008] 本発明は、別の態様として、NO_x、SO_x及び水銀を含むボイラ燃焼排ガスを処理する方法であって、前記燃焼排ガスをCO、HC酸化触媒に接触させる工程と、前記C

O、HC酸化触媒に接触させた燃焼排ガスに水銀ハロゲン化剤及びアンモニアを加える工程と、この水銀ハロゲン化剤とアンモニアが添加された燃焼排ガスを固体触媒の存在下に還元脱硝するとともに金属水銀をハロゲン化水銀に酸化する工程と、還元脱硝された燃焼排ガスをアルカリ吸収液により湿式脱硫するとともに、前記アルカリ吸収液により前記ハロゲン化水銀を除去する工程とを含むことを特徴とするものである。

[0009] 水銀塩素化剤及びアンモニアの添加後、還元脱硝の前に排ガスをSO₃還元触媒に接触させる工程をさらに含むことが好ましい。さらに、水銀ハロゲン化剤は塩化アンモニウム又はHClであることが好ましい。また、CO、HC酸化触媒は、TiO₂、SiO₂、ZrO₂、Al₂O₃およびゼオライトからなる群より選ばれる少なくとも1種類を担体として、前記担体上にPt、Ru、Rh、Pd、Ir、Au、Ag、V、W、Mo、Ni、Co、Fe、Cr、CuおよびMnからなる群より選ばれる少なくとも1種類を活性成分として担持した触媒であることが好ましい。

[0010] また、本発明は、別の側面として、NO_x、SO_x及び水銀を含む燃焼排ガスを処理する装置であって、前記燃焼排ガスに水銀ハロゲン化剤を添加する水銀ハロゲン化剤注入装置および前記燃焼排ガスにアンモニアを注入するアンモニア注入装置と、前記燃焼排ガス中の未燃分を酸化するCO、HC酸化触媒と、前記燃焼排ガスを固体触媒の存在下に還元脱硝する還元脱硝装置と、アルカリ吸収液により湿式脱硫する湿式脱硫装置とを順に備えたものを特徴とするものである。

[0011] 本発明に係る排ガス処理装置は、別の態様として、NO_x、SO_x及び水銀を含む燃焼排ガスを処理する装置であって、前記燃焼排ガス中の未燃分を酸化するCO、HC酸化触媒と、前記燃焼排ガスに水銀ハロゲン化剤を添加する水銀ハロゲン化剤注入装置および前記燃焼排ガスにアンモニアを注入するアンモニア注入装置と、前記燃焼排ガスを固体触媒の存在下に還元脱硝する還元脱硝装置と、アルカリ吸収液により湿式脱硫する湿式脱硫装置とを順に備えたものを特徴とするものである。

発明の効果

[0012] 本発明による排ガス処理方法によれば、排ガス中に含まれる未燃分をCO、HC酸化触媒により除去した後に、固体触媒の存在下で還元脱硝を行うことにより、COおよ

びHCの水銀ハロゲン化反応阻害を回避でき、少ない水銀ハロゲン化剤で効率よく水銀ハロゲン化反応を行うことができる。よって、水銀ハロゲン化剤として用いる腐食性の高いHClを低減させることができるとなり、煙道腐食の懸念を改善することができる。さらにはHClの気化に必要な熱源または蒸気等に使うエネルギーを抑えることができる。

図面の簡単な説明

[0013] [図1]本発明に係る排ガス処理装置の一実施の形態を示す模式図である。

[図2]本発明に係る排ガス処理装置の別の実施の形態を示す模式図である。

[図3]従来の排ガス処理装置の一例を示す模式図である。

符号の説明

[0014] 10 ポイラー

20 NH₃供給箇所

21 水銀ハロゲン化剤供給箇所

30 NH₃タンク

40 水銀ハロゲン化剤タンク

41 流量制御弁

43 水銀ハロゲン化剤供給量制御装置

44 水銀ハロゲン化剤モニター

50 CO、HC酸化触媒

60 脱硝触媒

70 エアヒータ80 熱回収器

90 集塵機

100 脱硫装置

110 Hgモニター

120 再加熱器

130 煙突

発明を実施するための最良の形態

[0015] 本発明に係る排ガス処理装置の一実施の形態について、添付図面を参照しながら

説明する。もっとも、本発明は、以下に説明する実施の形態に限定されるものではない。

[0016] 図1に、排ガス処理装置の一実施の形態を模式的に示す。図1に示すように、本装置には、排ガスの流路の経路順に、ボイラ10と、NH₃が注入されるNH₃供給箇所20と、水銀ハロゲン化剤が注入される水銀ハロゲン化剤注入箇所21と、CO、HC酸化触媒50と、脱硝装置60と、エアヒータ70と、熱回収器80と、集塵器90と、脱硫装置100と、再加熱器120と、煙突130とが設置されている。NH₃供給箇所20には、NH₃タンク30が接続されており、水銀ハロゲン化剤注入箇所21には、水銀ハロゲン化剤タンク40が接続されている。水銀ハロゲン化剤注入箇所21と水銀ハロゲン化剤タンク40との間には、水銀ハロゲン化剤の流量を制御する水銀ハロゲン化剤流量制御弁41が設けられている。集塵器90と脱硫装置100との間には、ガス中の水銀ハロゲン化剤濃度を検出する水銀ハロゲン化剤モニターが設置されている。脱硫装置100と再加熱器120との間には、ガス中のHg濃度を検出するHgモニターが設置されている。水銀ハロゲン化物モニターおよびHgモニターの検出データを受信し、水銀ハロゲン化剤の供給量を流量制御弁41に送信する水銀ハロゲン化剤供給量制御装置が設置されている。

[0017] 本発明で処理対象とする排ガスは、図1では、石炭、重質油等の硫黄、水銀等を含む燃料を燃焼する火力発電所、工場等のボイラ10排ガスを示しているが、その他、金属工場、石油精製工場、石油化学工場等の加熱炉排ガスでもよく、NO_x濃度が低く、二酸化炭素、酸素、SO_x、ばいじんあるいは水分を含み、排ガスの排出量が多いものが好ましい。

[0018] NH₃タンク30から排ガスへのアンモニアの注入は従来の方法で行われる。NH₃注入手段としては、NH₃注入管と複数のスプレーノズルとから構成されたものが用いられる。注入方法としては、NH₃を気化させ、これに空気、不活性ガスや水蒸気等を加えて希釈したのち加える方法などがある。このとき、後段の触媒に均一に還元剤が流れるようノズルを配置することが有効であり、場合によってはガス流れに対して垂直方向に複数のノズルを配置する。

[0019] 水溶性金属化合物を生成するものは水銀塩素化剤に限られず、塩素系以外の臭

素、HBr、 Br_2 、 CaBr_2 等の臭素化合物等のハロゲンでも可能である。従って、本発明において、水銀を酸化するために注入される添加剤は、臭素、HBr、 Br_2 、 CaBr_2 等の臭素系水銀ハロゲン化剤も適用可能である。一方、水銀ハロゲン化剤タンク40の水銀ハロゲン化剤は、排ガス中の水銀が上記触媒の存在下に水銀塩素化剤と反応して HgCl_2 及び／又は HgCl を生成する塩化剤のものをいい、例えば、HCl、塩化アンモニウム、塩素、次亜塩素酸、次亜塩素酸アンモニウム、亜塩素酸、亜塩素酸アンモニウム、塩素酸、塩素酸アンモニウム、過塩素酸、過塩素酸アンモニウム、その他上記酸のアミン塩類、その他の塩類等が挙げられる。

- [0020] 排ガス中に添加する水銀ハロゲン化剤の量は、金属水銀等の水難溶性水銀に対して化学量論量かそれよりやや過剰あればよく、燃料に石炭又は重油を使用した場合には、排ガスに添加される水銀ハロゲン化剤の濃度は、排ガスに対して1000ppm以下であり、実際には、10～500ppm程度である。
- [0021] 水銀ハロゲン化剤としてHClを用いる場合の添加は、薬剤として塩化水素を使用してもよいし、塩酸を使用してもよい。塩酸としては、特に濃度の制限はないが、例えば、濃塩酸から5%程度の希塩酸まで例示される。HClを排ガスに添加する装置としては、従来からある薬液用の定量ポンプを使用してもよいし、HClを噴霧グリッドまたは気化装置を用いてスプレーまたは気化させ、噴霧する方法によりおこなうこともできる。また、塩化アンモニウム等の塩類の添加は、塩類の水溶液を使用することが好ましい。但し、排ガス中で蒸発(昇華含む)する化合物は固体を使用するのも可能である。なお、水銀ハロゲン化剤の添加は、排ガスへのアンモニアの添加の前であっても、後であってもよい。
- [0022] CO、HC酸化触媒50は、従来から用いられていた(特開2004-237244号公報)NH₃分解触媒を転用することが可能である。つまり、CO、HC酸化触媒50には、TiO₂、SiO₂、ZrO₂、Al₂O₃およびゼオライトからなる群より選ばれる少なくとも1種類を担体として、該担体上にPt、Ru、Rh、Pd、Ir、V、W、Mo、Ni、Co、Fe、Cr、CuおよびMnからなる群より選ばれる少なくとも1種類を活性成分として担持した触媒が挙げられる。ここで、排ガス中に含まれる硫黄酸化物に対する耐久性の点から、担体としては、特にチタン酸化物やケイ素酸化物を用いるのが好ましく、TiO₂やSiO₂を含む

複合酸化物を担体として、Pt、Ru、Pd、Irの貴金属類、バナジウム、タンゲステン又はモリブデンなどの酸化物を活性金属種として担持させた触媒の活性が良好である。

-
- [0023] 本発明では、CO、HC酸化触媒の比表面積や固体酸量を増大させるために、複合酸化物化したTi酸化物を担体に用いることができる。Tiの複合酸化物を形成する金属としては、例えばシリコン(Si)、ジルコニウム(Zr)、アルミニウム(Al)、タンゲステン(W)が挙げられる。例えば、TiとSi、TiとZr、TiとAl、TiとWなどの複合酸化物を用いることができる。これらいずれの複合酸化物ともに、硫酸塩を形成しにくいため安定な構造を維持することができ、比表面積や固体酸量の増大が可能である。また、必要に応じて、TiとSi+Zr、TiとSi+W、TiとSi+Al、TiとZr+Al、TiとZr+Wなどの三成分系の複合酸化物を用いることができる。本発明のCO、HC酸化触媒では、上記のような担体に、Pt、Ru、Rh、Pd、Ir、V、W、Mo、Ni、Co、Fe、Cr、CuおよびMnからなる群より選ばれる少なくとも1種類を活性成分として担持して用いることが可能である。
- [0024] 本発明で用いられる触媒の組成比は特に限定されるものではないが、一例として、一種の酸化物又は複合酸化物からなる担体100重量部に対して、活性成分がV、W、Mo、Ni、Co、Fe、Cr、CuおよびMnなどの非金属系元素ではその酸化物として、0.5～20重量部の組成が、またPt、Ru、Rh、Pd、Ir、Au、Agの貴金属系元素では、その金属として0.01～2重量部の組成が好適に挙げられる。より具体的には、 TiO_2 担体100重量部に対して、活性成分がPt0.02重量部の組成物などが挙げられる(特開2004-237244号公報)。また、 NH_3 分解触媒以外にも、特願2007-215818号公報に記載された二元機能触媒も適用可能である。
- [0025] また、CO、HC酸化触媒50は、システム構成に合わせて任意に形状を選択することが可能であり、例えばペレット状、板状、円筒状、コルゲート状、ハニカム状等の一体成型された任意の形状とすることができる。
- [0026] 脱硝装置60で使用する固体触媒は、例えば、V、W、Mo等の金属酸化物を、担体であるチタニア、シリカ、ジルコニア及びそれらの複合酸化物、及び／又はゼオライトに担持したものを用いることができる。また、固体触媒としては、ハニカム形状触媒、

又はこれを積み重ねたものや、粒状の触媒を充填させたもの等が用いられる。

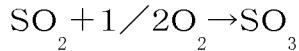
- [0027] 脱硫装置100は、一般に排煙処理で用いられている湿式脱硫装置や吸收塔の前段に冷却塔を設置した脱硫装置などでよく、特に限定されるものではなく、通常の湿式脱硫装置が使用できる。湿式脱硫に使用する吸收液としては、炭酸カルシウム、酸化カルシウム、水酸化カルシウム、炭酸ソーダ、苛性ソーダ等の吸收剤の水溶液(アルカリ吸收液)が挙げられる。
- [0028] 热回収器80と再加熱器120は、热媒を媒体として热エネルギーを交換する方式のガスヒーターで構成されている。ここで、热回収器80と再加熱器120はそれぞれ排ガスの温度を冷却、加熱するものであればよく、别々の系统であっても直接热交換するガスガスヒーターであってもよい。
- [0029] 上記の構成によれば、先ず、ボイラ10からの排ガスに、NH₃タンク30および水銀ハロゲン化剤タンク40からNH₃および水銀ハロゲン化剤、例えばHCl、が供給される。その次に、排ガスはCOおよびHC酸化触媒を有する装置へと導入され、排ガス中の未燃分のCOおよびHCが酸化される。酸化反応の例を以下に示す。なお、HCは排ガス中においてHCHO、C₂H₄、C₆H₆のような状態で存在する。
- $$\text{CO} + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$$
- $$\text{HC} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$$
- [0030] 未燃分が酸化された排ガスは、脱硝装置60へと導入される。脱硝装置60において、NH₃とNOとの反応が行われると同時にHCl存在下で金属HgがHgCl₂に酸化される。これらの反応の例を以下に示す。
- $$4\text{NO} + 4\text{NH}_3 + \text{O}_2 \rightarrow 4\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$$
- $$\text{Hg} + 2\text{HCl} + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{HgCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$$
- [0031] このとき、排ガス中に含まれるCOおよびHCは水銀酸化反応を阻害する。
- $$\text{HgCl}_2 + \text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Hg} + 2\text{HCl} + \text{CO}_2$$
- $$\text{HgCl}_2 + \text{HC} + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow \text{Hg} + 2\text{HCl} + \text{CO}_2$$
- [0032] しかしながら、本発明においては、あらかじめ排ガス中のCOおよびHCは酸化触媒により除去されているため、脱硝装置60における水銀酸化反応への阻害を抑えることができる。その後、エアヒータ70、熱回収器80および集塵器90を経て、ばいじんが

除去される。ばいじんが除去された排ガスは、脱硫装置100へと導入され、 SO_2 の除去と同時に HgCl_2 の除去が行われる。脱硫装置100で処理された排ガスは煙突130から大気中に放出される。再加熱器120では、脱硫装置100前段の熱回収器80で回収した熱エネルギーによって、温度低下した燃焼排ガスを加熱する。燃焼排ガスを放出する際には、浄化後のガスを加熱して、高温ガスにしてから排出する。

- [0033] このように、本発明の一実施形態によれば、脱硝触媒60の上流にCO、HC酸化触媒50を設置することで、石炭等の未燃分(CO、HC)による脱硝触媒の水銀酸化反応阻害を回避することができる。その結果、水銀ハロゲン化剤による水銀酸化反応を効率よく促進させることができる。
- [0034] 従来の排ガス処理装置においては、脱硝装置へと入る排ガス中には、水銀を酸化するためのHCl、HBr噴霧装置または NH_4Cl 供給装置等により添加された過剰の水銀ハロゲン化剤を含んでいる。特にCl含量の少ない排ガスには、多量の水銀ハロゲン化剤の添加が必要である。そのため、腐食性の高いHClにより、煙道を腐食させてしまうおそれがあった。しかしながら、本発明の一実施形態によれば、排ガス中に含まれる水銀を酸化するために用いられる水銀ハロゲン化剤の添加は極微量に抑えることができ、その結果、腐食性の高いHClによる煙道腐食の懸念を改善することができる。さらには、水銀ハロゲン化剤としてHClを添加するのに必要な量、HClを気化するための高温熱源、蒸気等にかかるユーティリティコストの削減が可能となる。
- [0035] また、本発明の別の実施の形態について説明する。図2に、その別の実施の形態を示す。図1と同様の構成については、同様の符合を付し、説明は省略する。図2に示すように、本実施の形態では、CO、HC酸化触媒50は、脱硝装置60の上流であって、 NH_3 および水銀ハロゲン化剤供給箇所20、21前に設置される。
- [0036] この構成によれば、ボイラ10より排出された排ガス中の未燃分は、CO、HC酸化触媒50により、その後供給される NH_3 および水銀ハロゲン化剤、例えばHCl、に影響を受けることなく酸化させることが可能となる。
- [0037] したがって、その後に供給される NH_3 およびHClを含む排ガスは、脱硝触媒において排ガス中に含まれる水銀の酸化反応を効率よくおこなうことができる。その後、エアヒータ70、熱回収器80を経て、集塵器90にてばいじんを除去した後、図1の実施形

態とお同様に湿式脱硫装置100で排ガス中のSO₂の除去と同時にHgCl₂の除去が行われる。

[0038] なお、本発明の別の実施形態では、CO、HC酸化触媒50が設置されることにより、背反事象として、以下の反応が相対的に増え、排ガス中のSO₃の増加が懸念される。



[0039] そのため、図2には示さないが、NH₃および水銀ハロゲン化剤供給箇所20、21と脱硝触媒60の間に、従来用いられるSO₃還元触媒を設置することができる。これにより、排ガス中のSO₃を増加させることなく、COおよびHCの酸化処理を行った後に、脱硝触媒上で排ガス流に含まれる水銀の酸化反応を進めることができるとなる。また、SO₃還元触媒は、CO及びHCの酸化処理も可能であることから、図1にてCO、HC酸化触媒50はSO₃還元機能を持つ触媒を使うことも可能である。一例として、特開2006-136869号公報に示す触媒を挙げることができる。

実施例

[0040] 表1の試験条件をベースにして、表2及び表3に示すように、COとHC(ベンゼン)の濃度を変化させて添加した際の水銀酸化性能についての試験を行った。

[0041] [表1]

温度	°C	400
U g s	mN/S	1.20
NH ₃ /NO _x	-	0.9
A V	m ³ N/m ² hr	5.7
O ₂	%	4.0
H ₂ O	%	11.0
Hg	μg/m ³ N	20
HC I	ppm	75
SO _x	ppm	1000
NO _x	ppm	350

[0042] [表2]

条件	CO [ppm]	水銀酸化率 [%]
1	0	95.5
2	100	92.0
3	500	77.0

[0043] [表3]

条件	C ₆ H ₆ [ppm]	水銀酸化率 [%]
1	0	95.5
4	5	80.0

[0044] この水銀酸化性能の試験は、ハニカム状の固体触媒(6穴×7穴の500mm長さ)を3段設置し、表1に記載のO₂からNO_xまでの組成を有するサンプル排ガスを、表1～表3の条件で流した。なお、表中のUgsは、空塔速度を意味し、AVは、接ガス面積基準の処理ガス量を意味する。

[0045] COが0ppmの場合(条件1)、水銀酸化率は95.5%であったが、COが100ppmの場合(条件2)、水銀酸化率は92.0%まで低下し、COが500ppmの場合は(条件3)、さらに77.0%まで低下した。一方、HCの一例としてベンゼン(C₆H₆)を5ppm添加した場合(条件4)、水銀酸化率は80.0%まで低下した。

[0046] したがって、CO、HC酸化触媒を脱硝触媒上流に配置して、脱硝触媒に到達するCOおよびHCを低減するシステムにすることで、脱硝触媒による水銀酸化率を高い効率で維持することが可能となり、また、水銀酸化率を上げるためにHClを過剰に供給することを避けることができることが確認された。

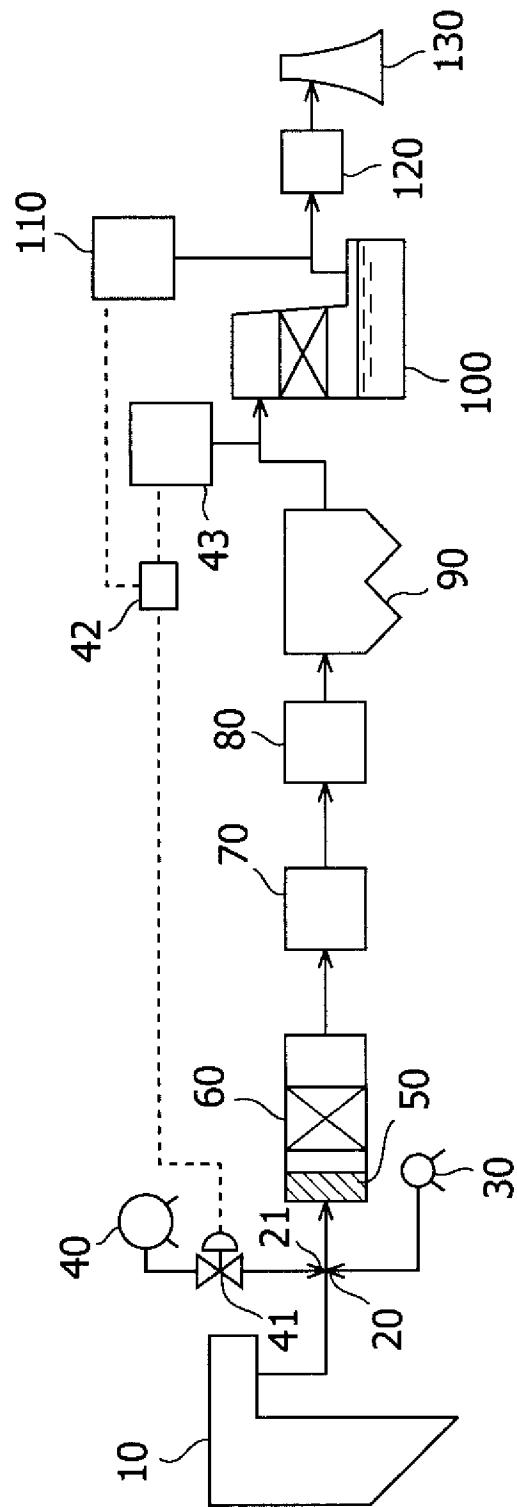
請求の範囲

- [1] $\text{NO}_{\frac{x}{x}}$ 、 $\text{SO}_{\frac{x}{x}}$ 及び水銀を含むボイラ燃焼排ガスを処理する方法であって、前記燃焼排ガスに水銀ハロゲン化剤及びアンモニアを加える工程と、この水銀ハロゲン化剤とアンモニアが添加された燃焼排ガスをCO、HC酸化触媒に接触させる工程と、前記CO、HC酸化触媒に接触させた燃焼排ガスを固体触媒の存在下に還元脱硝とともに金属水銀をハロゲン化水銀に酸化する工程と、還元脱硝された燃焼排ガスをアルカリ吸収液により湿式脱硫とともに、前記アルカリ吸収液により前記ハロゲン化水銀を除去する工程とを含む排ガス処理方法。
- [2] $\text{NO}_{\frac{x}{x}}$ 、 $\text{SO}_{\frac{x}{x}}$ 及び水銀を含むボイラ燃焼排ガスを処理する方法であって、前記燃焼排ガスをCO、HC酸化触媒に接触させる工程と、前記CO、HC酸化触媒に接触させた燃焼排ガスに水銀ハロゲン化剤及びアンモニアを加える工程と、この水銀ハロゲン化剤とアンモニアが添加された燃焼排ガスを固体触媒の存在下に還元脱硝とともに金属水銀をハロゲン化水銀に酸化する工程と、還元脱硝された燃焼排ガスをアルカリ吸収液により湿式脱硫とともに、前記アルカリ吸収液により前記ハロゲン化水銀を除去する工程とを含む排ガス処理方法。
- [3] 水銀ハロゲン化物及びアンモニアの添加後、還元脱硝の前に排ガスを SO_3 還元機能を持つCO、HC酸化触媒に接触させる工程をさらに含む、請求項1又は2に記載の排ガス方法。
- [4] 水銀ハロゲン化剤が塩化アンモニウム又は HCl 、 C_2Cl である請求項1～3のいずれか一項に記載の排ガス処理方法。
- [5] CO、HC酸化触媒が、 TiO_2 、 SiO_2 、 ZrO_2 、 Al_2O_3 およびゼオライトからなる群より選ばれる少なくとも1種類を担体として、前記担体上にPt、Ru、Rh、Pd、Ir、Au、Ag、V、W、Mo、Ni、Co、Fe、Cr、CuおよびMnからなる群より選ばれる少なくとも1種類を活性成分として担持した触媒である請求項1～4のいずれか一項に記載の排ガス処理方法。
- [6] $\text{NO}_{\frac{x}{x}}$ 、 $\text{SO}_{\frac{x}{x}}$ 及び水銀を含む燃焼排ガスを処理する装置であって、前記燃焼排ガスに水銀ハロゲン化剤を添加する水銀ハロゲン化剤注入装置および前記燃焼排ガスにアンモニアを注入するアンモニア注入装置と、前記燃焼排ガス中の未燃分を酸化

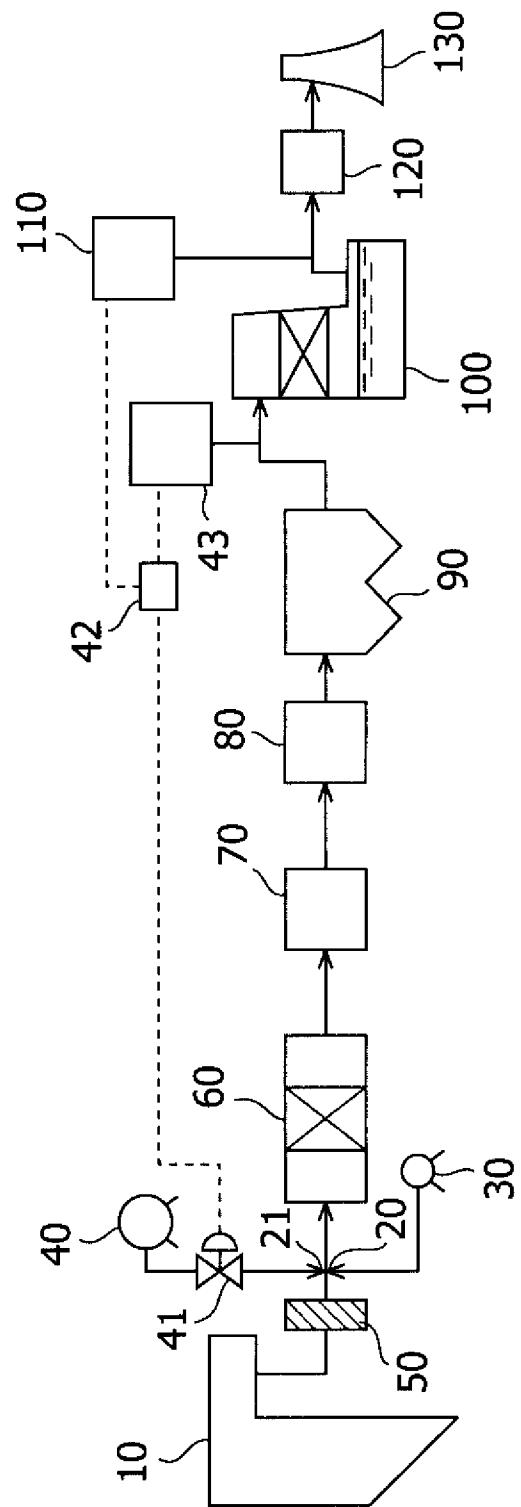
するCO、HC酸化触媒と、前記燃焼排ガスを固体触媒の存在下に還元脱硝する還元脱硝装置と、アルカリ吸収液により湿式脱硫する湿式脱硫装置とを順に備えた排ガス処理装置。

- [7] NO_x 、 SO_x 及び水銀を含む燃焼排ガスを処理する装置であって、前記燃焼排ガス中の未燃分を酸化するCO、HC酸化触媒と、前記燃焼排ガスに水銀ハロゲン化剤を添加する水銀ハロゲン化剤注入装置および前記燃焼排ガスにアンモニアを注入するアンモニア注入装置と、前記燃焼排ガスを固体触媒の存在下に還元脱硝する還元脱硝装置と、アルカリ吸収液により湿式脱硫する湿式脱硫装置とを順に備えた排ガス処理装置。

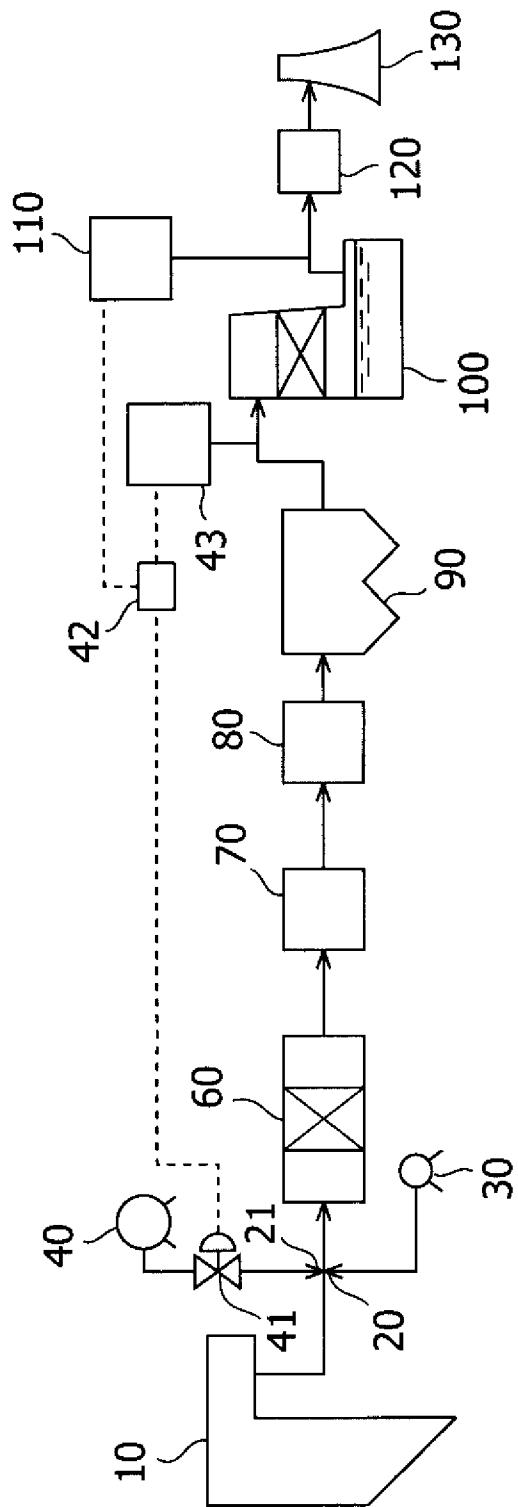
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/053575

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01D53/64 (2006.01)i, B01D53/50 (2006.01)i, B01D53/77 (2006.01)i, B01D53/86 (2006.01)i, B01D53/94 (2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B01D53/34-53/96

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

<i>Jitsuyo Shinan Koho</i>	<i>1922-1996</i>	<i>Jitsuyo Shinan Toroku Koho</i>	<i>1996-2009</i>
<i>Kokai Jitsuyo Shinan Koho</i>	<i>1971-2009</i>	<i>Toroku Jitsuyo Shinan Koho</i>	<i>1994-2009</i>

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 10-230137 A (Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.), 02 September, 1998 (02.09.98), Par. Nos. [0020], [0021]; Fig. 1 & US 6638485 B1 & EP 860197 A1 & DE 69816682 T & DK 860197 T & ES 2203838 T	1-7
A	JP 2004-237244 A (Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.), 26 August, 2004 (26.08.04), Par. No. [0012]; Fig. 1 & US 2004/0253158 A1	1-7

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

24 April, 2009 (24.04.09)

Date of mailing of the international search report

12 May, 2009 (12.05.09)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/053575

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2006-263700 A (Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.), 05 October, 2006 (05.10.06), Par. Nos. [0030] to [0032]; Fig. 4 & US 2009/0004085 A1 & EP 1854529 A1 & WO 2006/093026 A1 & CA 2577826 A	1-7
A	JP 2003-305338 A (Babcock-Hitachi Kabushiki Kaisha), 28 October, 2003 (28.10.03), Par. No. [0002]; Fig. 5 (Family: none)	1-7
A	JP 2006-136869 A (Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.), 01 June, 2006 (01.06.06), Par. No. [0032]; Fig. 2 & US 2006/0083671 A1	1-7

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. B01D53/64(2006.01)i, B01D53/50(2006.01)i, B01D53/77(2006.01)i, B01D53/86(2006.01)i,
B01D53/94(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. B01D53/34-53/96

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2009年
日本国実用新案登録公報	1996-2009年
日本国登録実用新案公報	1994-2009年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 10-230137 A (三菱重工業株式会社) 1998.09.02, 【0020】,【0021】図1 & US 6638485 B1 & EP 860197 A1 & DE 69816682 T & DK 860197 T & ES 2203838 T	1-7
A	JP 2004-237244 A (三菱重工業株式会社) 2004.08.26, 【0012】図1 & US 2004/0253158 A1	1-7

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 24. 04. 2009	国際調査報告の発送日 12. 05. 2009
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ISA/JP） 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官（権限のある職員） 三崎 仁 電話番号 03-3581-1101 内線 3468 4Q 4435

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2006-263700 A (三菱重工業株式会社) 2006.10.05, 【0030】 - 【0032】 , 図4 & US 2009/0004085 A1 & EP 1854529 A1 & WO 2006/093026 A1 & CA 2577826 A	1 - 7
A	JP 2003-305338 A (バブコック日立株式会社) 2003.10.28, 【0002】 , 図5 (ファミリーなし)	1 - 7
A	JP 2006-136869 A (三菱重工業株式会社) 2006.06.01, 【0032】 , 図2 & US 2006/0083671 A1	1 - 7