(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第6232223号
(P6232223)
(45)発行日　平成29年11月15日(2017.11.15)　(24)登録日　平成29年10月27日(2017.10.27)

(51)Int.Cl.		F I		
B01D 53/94	(2006.01)	B01D	53/94	２２２
B01J 29/46	(2006.01)	B01J	29/46	ZABA
F01N 3/08	(2006.01)	F01N	3/08	B

請求項の数 6　(全 13 頁)

(21)出願番号　特願2013-154752(P2013-154752)
(22)出願日　平成25年7月25日(2013.7.25)
(65)公開番号　特開2015-24362(P2015-24362A)
(43)公開日　平成27年2月5日(2015.2.5)
審査請求日　平成28年6月9日(2016.6.9)

(73)特許権者　000005119
日立造船株式会社
大阪府大阪市住之江区南港北１丁目７番８９号
(74)代理人　100106091
弁理士　松村　直都
(74)代理人　100079038
弁理士　渡邊　彰
(74)代理人　100060874
弁理士　岸本　瑛之助
(72)発明者　西　亜美
大阪市住之江区南港北１丁目７番８９号
日立造船株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】排ガス浄化方法

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
還元剤としてアルコールを添加した燃焼排ガスを脱硝触媒に接触させることにより、排ガス中の窒素酸化物を除去する排ガスの浄化方法において、
該脱硝触媒は、ＺＳＭ－５（ＭＦＩ）型ゼオライトにコバルトを担持させた脱硝触媒であり、
処理すべき原排ガスにさらに水蒸気を添加して、排ガス中の水蒸気濃度を増加させた水分調整排ガスを、該脱硝触媒層に導入することを特徴とする、排ガス浄化方法。
【請求項２】
水分調整排ガス中の水蒸気濃度が、原排ガス既存含有水蒸気および添加水蒸気の合計で２２．０容量％以下であることを特徴とする、請求項１に記載の排ガス浄化方法。
【請求項３】
原排ガス中への水蒸気の添加を、燃焼排ガス中に液体状または気体状の水を導入して行うことを特徴とする、請求項１または２に記載の排ガス浄化方法。
【請求項４】
原排ガス中への水蒸気の添加を、燃焼排ガス中にアルコール水溶液を導入して行うことを特徴とする、請求項１または２に記載の排ガス浄化方法。
【請求項５】
アルコールがエタノールであり、原排ガス中に導入するエタノール水溶液の濃度が５．０容量％以下であることを特徴とする、請求項４に記載の排ガス浄化方法。

【請求項６】
排ガスが、船舶用ディーゼルエンジンからの燃焼排ガスであることを特徴とする、請求項１～５のうちのいずれか一項に記載の排ガス浄化方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、例えば、船舶用ディーゼルエンジン等の内燃機関の燃焼排ガスから窒素酸化物（ＮＯｘ）を除去する排ガス浄化方法に関するものである。
【背景技術】
【０００２】
船舶用ディーゼルエンジン等の内燃機関の燃焼排ガス中の窒素酸化物を除去する場合、その方法として、アンモニア選択還元法が主流である。このアンモニア選択還元法は、バナジウムやチタニアを主成分とする脱硝触媒を触媒として用い、アンモニアを還元剤として用いる方法である。
【０００３】
しかしながら、船舶用ディーゼルエンジン等の内燃機関によりＣ重油等を燃焼させた場合、Ｃ重油等には硫黄成分が含有されているため、窒素酸化物と共に硫黄酸化物も燃焼排ガス中に生ずることになる。このような燃焼排ガスに対して、アンモニア選択還元法を用いて脱硝をする場合は、燃焼排ガス中において、硫黄酸化物とアンモニアが反応して硫酸アンモニウム〔$(NH_4)_2SO_4$〕（硫安）となり、燃焼排ガスの温度が低下すると設備中に硫酸アンモニウムが析出して、熱交換器の閉塞等の問題が生じる。このため、系内は硫酸アンモニウムが析出しない温度域（約２８０℃以上）になるよう設定しなければならないという問題があった。
【０００４】
一方で、アンモニア以外の還元剤による還元除去方法として、例えば下記の特許文献１には、ゼオライトに金属を担持させた触媒に、アルコールを還元剤として用いる方法が記載されている。
【０００５】
しかしながら、ゼオライトに金属を担持させた触媒に、アルコールを接触させると、所期の脱硝反応以外に副反応も起こり、このような副反応による副生成物によって触媒表面にいわゆるコーク（カーボン）が析出し、経時的に脱硝性能が低下するという問題があった。
【０００６】
特許文献２には、２系統に分岐した排ガス処理流路に脱硝触媒層を配置し、１つの排ガス処理流路を閉鎖して排ガスの供給を停止し且つ他の排ガス処理流路では排ガス処理を続けながら、排ガスの供給を停止した排ガス処理流路の脱硝触媒層をその場で３５０～８００℃で加熱処理することにより、低下した脱硝性能を回復させることが開示されている。
【０００７】
また、特許文献３には、過剰な酸素が存在する酸化雰囲気中、アルコールの存在下において、第４周期遷移金属の金属アルミネート触媒と窒素酸化物を含む排ガスとを接触させる窒素酸化物の還元除去方法が開示されている。
【０００８】
他方で、特許文献４には、過剰の酸素および水蒸気が存在する酸化雰囲気中、メタノール、エタノールのうちの少なくとも１つの存在下において、プロトン型ゼオライト、アルミナ、第４周期遷移金属担持アルミナから選ばれる一種以上の触媒と、窒素酸化物を含む排ガスとを、反応温度２００～５５０℃にて接触させる窒素酸化物の除去方法が開示されている。
【先行技術文献】
【特許文献】
【０００９】

【特許文献１】特開２００４－３５８４５４号公報
【特許文献２】特開２００６－２２０１０７号公報
【特許文献３】特開平４－３５８５２５号公報
【特許文献４】特開平６－４７２５５号公報
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【００１０】
しかしながら、上記特許文献１～４に記載の従来法によれば、アルコールの副反応に由来する脱硝触媒表面上へのコーク析出による脱硝触媒の性能の低下を充分に抑制することができず、長時間にわたる脱硝触媒の耐久性を充分向上させることができないという問題があった。
【００１１】
また、アルコールを還元剤に用いる脱硝システムを船用エンジンに適用するには、さらなる高性能化が求められており、アルコールの船舶への積載においては、例えばエタノールの引火点が６０℃以下であるため、危険物船舶運送及び貯蔵規則法における危険物扱いとなり、配管を二重管にするなどの措置が必要で、脱硝設備の高コスト化を招くことになるという問題があった。
【００１２】
本発明の目的は、上記の従来技術の問題を解決し、還元剤にアルコールを使用した際、排ガス中の水分を利用するだけでなく、さらに水分を追加することで、脱硝触媒の脱硝性能の向上が期待できて、脱硝触媒の耐久性を充分向上させることができ、また、脱硝反応に寄与する水分量を増加させる方法として、アルコール水溶液を用いて、その濃度を低下させて使用することで、アルコール水溶液の引火点を上げることができ、ひいては例えばアルコールの船舶への積載において、危険物扱いとならない濃度の低いアルコール水溶液を使用することにより、脱硝設備の高コスト化を招くこともない、実用性に優れた排ガス浄化方法を提供することにある。
【課題を解決するための手段】
【００１３】
上記の目的を達成するために、請求項１の排ガス浄化方法の発明は、還元剤としてアルコールを添加した燃焼排ガスを脱硝触媒に接触させることにより、排ガス中の窒素酸化物を除去する排ガスの浄化方法において、処理すべき原排ガスにさらに水蒸気を添加して、排ガス中の水蒸気濃度を増加させた水分調整排ガスを、脱硝触媒層に導入することを特徴としている。
【００１４】
請求項２の発明は、請求項１に記載の排ガス浄化方法であって、水分調整排ガス中の水蒸気濃度が、原排ガス既存含有水蒸気および添加水蒸気の合計で２２．０容量％以下であることを特徴としている。
【００１５】
請求項３の発明は、請求項１または２に記載の排ガス浄化方法であって、原排ガス中への水蒸気の添加を、燃焼排ガス中に液体状または気体状の水を導入して行うことを特徴としている。
【００１６】
請求項４の発明は、請求項１または２に記載の排ガス浄化方法であって、原排ガス中への水蒸気の添加を、燃焼排ガス中にアルコール水溶液を導入して行うことを特徴としている。
【００１７】
請求項５の発明は、請求項４に記載の排ガス浄化方法であって、アルコールがエタノールであり、原排ガス中に導入するエタノール水溶液の濃度が５．０容量％以下であることを特徴としている。
【００１８】

請求項６の発明は、請求項１～５のうちのいずれか一項に記載の排ガス浄化方法であって、脱硝触媒が、ＺＳＭ－５（ＭＦＩ）型ゼオライトにコバルトを担持させた脱硝触媒であることを特徴としている。

【００１９】
請求項７の発明は、請求項１～６のうちのいずれか一項に記載の排ガス浄化方法であって、排ガスが、船舶用ディーゼルエンジンからの燃焼排ガスであることを特徴としている。
【発明の効果】
【００２０】
本発明の排ガス浄化方法によれば、還元剤にアルコールを使用した際、排ガス中の水蒸気を利用するだけでなく、さらに水蒸気を追加することで、脱硝性能の向上が期待できて、脱硝触媒の耐久性を充分向上させることができ、また、脱硝反応に寄与する水分量を増加させる方法として、アルコール水溶液を用いて、その濃度を低下させて使用することで、アルコール水溶液の引火点を上げることができて、危険性を回避することができ、ひいては例えばアルコールの船舶への積載において、危険物扱いとならない濃度の低いアルコール水溶液を使用することにより、脱硝設備の高コスト化を招くこともなく、実用性に優れているという効果を奏する。
【図面の簡単な説明】
【００２１】
【図１】本発明の実施例１～８において触媒性能試験に用いられる試験装置の一例を示すフロー図である。
【図２】本発明の実施例等において排ガス中の水蒸気濃度に対する脱硝率の変化を示すグラフである。
【図３】本発明の実施例９において触媒性能試験に用いられる試験装置のいま１つの例を示すフロー図である。
【発明を実施するための形態】
【００２２】
つぎに、本発明の実施の形態を説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。
【００２３】
本発明による排ガス浄化方法は、還元剤としてアルコールを添加した燃焼排ガスを脱硝触媒に接触させることにより、排ガス中の窒素酸化物を除去する排ガスの浄化方法であって、処理すべき原排ガスにさらに水蒸気を添加して、排ガス中の水蒸気濃度を増加させた水分調整排ガスを、脱硝触媒層に導入することを特徴としている。
【００２４】
本発明において、水分調整排ガス中の水蒸気濃度が、原排ガス既存含有水蒸気および添加水蒸気の合計で２２．０容量％以下であることが好ましい。
【００２５】
ここで、排ガス中の水蒸気量は、燃料の水素含有量と酸素消費量によって異なる。例えば、ディーゼルエンジン、油焚きボイラー、およびガスタービン等の内燃機関の排ガス中の水蒸気量は、２～１０容量％程度である。
【００２６】
一方で、燃焼排ガス中へ水蒸気を添加すると、燃焼排ガスが冷やされて、排ガスの温度が低下するため、排ガス中の水蒸気が露点以下になることが考えられる。そして、燃焼排ガスの温度が低下すると、熱回収にも影響を及ぼすことになる。また、燃焼排ガスの温度が低下すると、脱硝触媒の活性が失われる温度範囲になる可能性もある。
【００２７】
従って、本発明では、脱硝性能、燃焼排ガス温度、およびエネルギ回収効率等を勘案して、燃焼排ガス中への水蒸気の添加量を決めることになる。

【００２８】
例えば、ディーゼルエンジン、油焚きボイラー、およびガスタービン等の内燃機関の燃焼排ガス中への水蒸気の添加量は、水分調整排ガス中の水蒸気濃度が、原排ガス既存含有水蒸気および添加水蒸気の合計で２２．０容量％以下、好ましくは２．５～２２．０容量％、さらに好ましくは５．０～２２．０容量％となるように設定するのが好ましい。
【００２９】
本発明による排ガス浄化方法において、原排ガス中への水蒸気の添加を、燃焼排ガス中に液体状または気体状の水を導入して行うのが好ましい。
【００３０】
あるいはまた、本発明による排ガス浄化方法において、原排ガス中への水蒸気の添加を、燃焼排ガス中に液体状または気体状のアルコール水溶液を導入して行うのが好ましい。
【００３１】
本発明による排ガス浄化方法において、アルコールとしては、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコールが好ましく、特に、エタノールが好ましい。
【００３２】
本発明において、アルコールがエタノールであり、原排ガス中に導入するエタノール水溶液の濃度は、引火点が６０℃以上となる濃度であることが好ましい。すなわち、エタノール水溶液のエタノール濃度が５．０容量％以下、さらに好ましくは、１．０～５．０容量％であることが好ましい。
【００３３】
本発明による排ガス浄化方法において、脱硝触媒が、ＺＳＭ－５（ＭＦＩ）型ゼオライトにコバルトを担持させた脱硝触媒であることが好ましい。
【００３４】
また、本発明の排ガス浄化方法において、排ガスが、船舶用ディーゼルエンジンからの燃焼排ガスであることが、特に、好ましい。
【００３５】
ここで、例えば船舶用ディーゼルエンジンの燃焼排ガス中への水蒸気の添加量は、水分調整排ガス中の水蒸気濃度が、原排ガス既存含有水蒸気および添加水蒸気の合計で２２．０容量％以下にするのが好ましいが、水分調整排ガス中の水蒸気濃度が、原排ガス既存含有水蒸気および添加水蒸気の合計で２２．０容量％を超えると、処理すべき燃焼排ガスが冷やされて、燃焼排ガスの温度が低下するため、燃焼排ガス中の水蒸気が露点以下になることが考えられ、そして、燃焼排ガスの温度が低下すると、熱回収にも影響を及ぼすことになり、また燃焼排ガスの温度が低下すると、脱硝触媒の活性が失われる温度範囲になる可能性もあるので、好ましくない。

【００３６】
本発明では、触媒の脱硝性能、燃焼排ガス温度、およびエネルギ回収効率等を勘案すると、燃焼排ガス中への水蒸気の添加量は、水分調整排ガス中の水蒸気濃度が、原排ガス既存含有水蒸気および添加水蒸気の合計で２２．０容量％以下、好ましくは２．５～２２．０容量％となるように設定するのが好ましい。
【００３７】
本発明の排ガス浄化方法によれば、還元剤にアルコールを使用した際、排ガス中の水分を利用するだけでなく、さらに水分を追加することで、脱硝性能の向上が期待できて、脱硝触媒の耐久性を充分向上させることができる。
【００３８】
また、脱硝反応に寄与する水分量を増加させる方法として、アルコール水溶液を用いて、その濃度を低下させて使用することで、アルコール水溶液の引火点を上げることができて、危険性を回避することができ、ひいては例えばアルコールの船舶への積載において、危険物扱いとならない濃度の低いアルコール水溶液を使用することにより、脱硝設備の高コスト化を招くこともない、実用性に優れているものである。

【実施例】
【００３９】
以下、実施例により本発明の排ガス浄化方法の効果を実証する。
【００４０】
（実施例１）
図１に示す構成の脱硝試験装置を使用して排ガスの脱硝試験を行った。脱硝試験の手順は、次のとおりである。
【００４１】
まず、本発明の排ガス浄化方法に使用する脱硝触媒を、つぎのようにして製造した。
【００４２】
（基材の調製）
ＺＳＭ－５（ＭＦＩ）型ゼオライト（ＨＳＺ－８３０ＮＨＡ、東ソー株式会社製）、およびイオン交換水、シリカゾル〔シリカドール（登録商標）、日本化学工業株式会社製〕を、重量比１００：１００：４６で混合し、スラリーを得た。
【００４３】
つぎに、幅１００ｍｍ×長さ１５０ｍｍに切り出したガラスペーパー（ＳＰＰ－１１０、オリベスト株式会社製）上に、上記スラリー２０ｇを均一に広げて担持させた。
【００４４】
ついで、スラリー担持ガラスペーパーを、温度１１０℃で１時間乾燥した後、温度５００℃で３時間焼成し、平板状基材を得た。
【００４５】
（触媒の作製）
得られた平板状基材を、温度８０℃に加熱した３０重量％の硝酸コバルト溶液５Ｌに６時間以上浸漬し、イオン交換により、ＺＳＭ－５（ＭＦＩ）型ゼオライトにコバルトを担持させた脱硝触媒を作製した。
【００４６】
イオン交換後、５Ｌのイオン交換水で水洗した後、１１０℃で１時間乾燥し、脱硝触媒を得た。
【００４７】
（触媒性能試験）
上記で得られた脱硝触媒について、図１にフロー図を示す脱硝試験装置を使用して排ガスについての脱硝触媒性能試験を行った。
【００４８】
上記の平板状脱硝触媒を、幅３０ｍｍ×長さ５０ｍｍのテストピースサイズに切り出したものを８枚使用した。切り出した平板状脱硝触媒を、ステンレス鋼製メッシュの触媒ホルダー（図示略）に挟み込み、アルミナ製反応管（１）内へ入れた。
【００４９】
上記の脱硝触媒を入れた反応管（１）の一方の側からライン（２）を通じて脱硝試験用のガスを導入し、他方の側から脱硝触媒により処理を終えたガスをライン（３）を通じて排出する。
【００５０】
反応管（１）に導入する試験用のガスは、ライン（４）からの空気、ライン（５）からのＮＯ／$Ｎ_2$ガス、およびライン（１０）からの水を混合することにより調製し、例えば船舶用ディーゼルエンジンからの燃焼排ガスを想定して、排ガス中の水蒸気濃度を、２．０容量％とした。
【００５１】
ここで、空気供給ライン（４）およびＮＯ／$Ｎ_2$ガス供給ライン（５）には、バルブ（６）および（７）がそれぞれ設けられており、これらのバルブ（６）および（７）の開度を調整することにより、各ガスの流量を調整し、ガス流量および混合比を調整した。一方、水は、原水槽（１１）から定量送液ポンプ（１２）で所要量汲み上げて、水供給ライン

（１０）に導入した。

【００５２】

混合後の水蒸気濃度２．０容量％のディーゼルエンジン燃焼排ガス想定の原排ガスは、原排ガス供給ライン（８）を通じて蒸発器（９）の上部に導入し、蒸発器（９）の下部からライン（２）によって取り出して、反応管（１）の方に供給した。

【００５３】

本発明による排ガス浄化方法は、還元剤としてエタノールを添加した燃焼排ガスを反応管（１）内の脱硝触媒に接触させることにより、排ガス中の窒素酸化物を除去する排ガスの浄化方法であって、処理すべき原排ガスに、ライン（２０）よりさらに水蒸気を添加して、排ガス中の水蒸気濃度を２．５容量％に増加させた水分調整排ガスを、脱硝触媒層を具備する反応管（１）に導入するものである。

【００５４】

ここで、反応管（１）手前で排ガスに添加する水分は、追加用水槽（２１）から定量送液ポンプ（２２）で所要量汲み上げて、追加用水供給ライン（２０）を経て、上記ライン（２）の原排ガスに合流させ、合流した水分調整排ガス中の水蒸気濃度が、原排ガス既存含有水蒸気および添加水蒸気の合計で２．５容量％とした後、脱硝触媒層を具備する反応管（１）に導入した。

【００５５】

一方、脱硝触媒層を具備する反応管（１）の手前で、還元剤として使用するエタノールを、ライン（１３）を通じて供給する。ここで、エタノールは、エタノール貯留槽（１４）にライン（１５）からの空気を送り込み、空気に同伴させたエタノールをライン（１３）、さらにはライン（２）を経て反応管（１）に供給した。空気供給ライン（１５）にはバルブ（１６）が設けられており、バルブ（１６）の開度を調整することにより空気の流量を調整し、供給するエタノールの量を調整した。なお、水分調整排ガス流送ライン（２）の途中にはヒーター（図示略）を設置しておき、ヒーターの加熱により、ライン（２０）を経て追加導入した水分を蒸発させた。

【００５６】

反応管（１）内の脱硝触媒層に接触して脱硝処理された処理済みのガスは、排出ライン（３）からライン（１７）を経て外部に排出するとともに、処理済みガスの一部を、ライン（１８）を経てガス分析に回した。

【００５７】

上記の触媒性能試験における試験条件を、下記の表１にまとめて示した。

【表１】

試験条件

ガス組成：NO	１０００　ｐｐｍｖｄ
ガス組成：Ａｉｒ	Ｂａｌａｎｃｅ
エタノール	１０００　ｐｐｍｖｄ
水蒸気濃度	２．５容量%
ガス流量	２Ｌ／ｍｉｎ
触媒量	テストピース ８枚
面積速度	５　Ｎｍ／ｈ
反応温度	２５０℃

【００５８】

ここで、表１における「Ｂａｌａｎｃｅ」は、ガス組成がトータルで１００％になるように添加されるものを表し、ＮＯ、エタノール、水分以外のガス組成が空気（表中ではＡｉｒと表示）によって占められていることを示している。また、「面積速度」は下記の数式（I）より算出した。

【００５９】

面積速度＝ガス流量／触媒幾何面積　…（I）

反応管（１）から出て、ライン（１８）から取り出された処理済みガスのガス分析は、ＮＯｘ計を用いて反応管（１）の出口ＮＯｘ濃度を測定した。ＮＯｘ計での測定値から、下記の数式（II）によって触媒のＮＯｘ除去性能である脱硝率を算出した。

【００６０】

脱硝率（％）＝（NOx_{in}－NOx_{out}）／NOx_{in}×１００…（II）

得られた脱硝触媒性能の評価試験の結果を、下記の表２に示した。

【００６１】

（実施例２～８）

上記実施例１の場合と同様にして、本発明の排ガス浄化方法に対応する脱硝触媒性能評価試験を、上記表１に示す試験条件とほぼ同様の条件で実施するが、上記実施例１の場合と異なる点は、実施例２～８では、処理すべき原排ガスに、追加用水槽（２１）からの定量送液ポンプ（２２）の汲み上げ量を調整して、ライン（２０）によってさらに水蒸気を添加し、水分調整排ガス中の水蒸気濃度が、原排ガス既存含有水蒸気および添加水蒸気の合計で４．９容量％（実施例２）、８．６容量％（実施例３）、１０．１容量％（実施例４）、１１．０容量％（実施例５）、１４．０容量％（実施例６）、１９．１容量％（実施例７）、および２１．２容量％（実施例８）と、順次増加させた水分調整排ガスを、脱硝触媒層を具備する反応管（１）にそれぞれ供給した点にある。

【００６２】

これらの実施例２～８について、それぞれ反応管（１）から出た処理済みガスのガス分析を、上記実施例１の場合と同様に行い、得られた脱硝触媒性能の評価試験の結果を、下記の表２にあわせて示した。

【００６３】

（参考例１）

参考のために、上記実施例１の場合と同様にして、触媒性能評価試験を実施するが、上記実施例１の場合と異なる点は、反応管（１）に導入する試験用の原排ガスを、ライン（４）からの空気、およびライン（５）からのＮＯ／N_2ガスを混合することにより調製し、原水槽（１１）の定量送液ポンプ（１２）および追加用水槽（２１）の定量送液ポンプ（２２）の作動をいずれも停止させて、水蒸気濃度０容量％の原排ガスを、脱硝触媒層を具備する反応管（１）に導入した点にある。そして、反応管（１）から出た処理済みガスのガス分析を、上記実施例１の場合と同様に行い、得られた脱硝触媒性能の評価試験の結果を、下記の表２にあわせて示した。

【００６４】

なお、図２に、本発明による実施例１～８、および参考例１における脱硝触媒性能の評価試験の結果である排ガス中の水蒸気濃度に対する脱硝率の変化をグラフで示した。

【表２】

	排ガス中の水蒸気濃度［容量%］	脱硝率［%］
実施例１	２．６	２８．９
実施例２	４．９	３７．８
実施例３	８．６	３９．４
実施例４	１０．１	４２．０
実施例５	１１．０	４３．４
実施例６	１４．０	５０．２
実施例７	１９．１	５０．４
実施例８	２１．２	５３．１
参考例１	０	１９．８

【００６５】
上記表２および図２の結果から明らかなように、本発明による実施例１～８の脱硝試験においては、いずれも高い脱硝率を示した。また、参考例１の水蒸気濃度０容量%の排ガスの脱硝処理では、脱硝率が１９．８%程度であった。これに対し、本発明による実施例１～８の実施例において、水分調整排ガス中の水蒸気濃度を、原排ガス既存含有水蒸気および添加水蒸気の合計で２．５～２１．２容量%とした脱硝試験では、排ガス中の水蒸気濃度を増加させる毎に脱硝率が上がった。このことから、原排ガス中の水蒸気にさらに水分を加えることにより、脱硝性能が向上することが分かった。
【００６６】
このように、本発明の燃焼排ガス浄化方法によれば、還元剤にエタノールを使用した際、原排ガス中の水分を利用するだけでなく、さらに水分を追加することで、脱硝性能の向上が期待できて、脱硝触媒の耐久性を充分向上させることができた。
【００６７】
（実施例９）
上記実施例１の場合と同様にして、本発明の排ガス浄化方法に対応する脱硝触媒性能評価試験を、上記表１に示す試験条件とほぼ同様の条件で実施するが、上記実施例１の場合と異なる点は、上記実施例１では、原排ガス中への水蒸気の添加を、燃焼排ガス中に液体状または気体状の水を導入して行ったのに対し、実施例９では、原排ガス中への水蒸気の添加を、燃焼排ガス中にエタノール水溶液を導入して行った点にある。そのために、図３にフロー図を示す脱硝試験装置を使用して排ガスについての脱硝触媒性能試験を行った。
【００６８】
還元剤として使用するエタノールは、濃度１．２６容量%を有するエタノール水溶液を予め調製して、このエタノール水溶液を貯留槽（２４）に溜めておき、このエタノール水溶液貯留槽（２４）から定量送液ポンプ（２５）で、エタノール水溶液を所要量汲み上げて、ライン（２６）を経て、上記ライン（２）のディーゼルエンジン燃焼排ガス想定の原排ガスに合流させ、合流した水分調整排ガス中の水蒸気濃度が、原排ガス既存含有水蒸気および添加水蒸気の合計で２１．２容量%（実施例８と同じ）とした後、脱硝触媒層を具備する反応管（１）に導入した。なお、水分調整排ガス流送ライン（２）の途中にはヒーター（図示略）を設置し、ヒーターの加熱により、ライン（２６）を経て追加導入したエタノール水溶液を蒸発させた。
【００６９】

反応管（１）内の脱硝触媒層に接触して脱硝処理された処理済みのガスは、上記実施例１の場合と同様に、排出ライン（３）からライン（１７）を経て外部に排出するとともに、処理済みガスの一部を、ライン（１８）を経てガス分析に回した。得られた脱硝触媒性能の評価試験の結果を、下記の表３に示した。

【００７０】

なお、本発明の実施例９において、その他の点は、上記実施例１の場合と同様であるので、図３において、上記図１と同一のものには、同一の符号を付した。

【表３】

	エタノール水溶液濃度［容量%］	排ガス中の水蒸気濃度［容量%］	脱硝率［%］
実施例９	１．２６	２１．２	５３．１

【００７１】

上記表３の結果から明らかなように、本発明による実施例９の脱硝試験においては脱硝率が５３．１％であり、高い脱硝率を示した。

【００７２】

このように、本発明の燃焼排ガス浄化方法によれば、還元剤にエタノールを使用した際、原排ガス中の水分を利用するだけでなく、さらに水分を追加することで、脱硝性能の向上が期待できて、脱硝触媒の耐久性を充分向上させることができた。

【００７３】

また、脱硝反応に寄与する水分量を増加させる方法として、エタノール水溶液を用いて、その濃度を低下させて使用することで、エタノール水溶液の引火点を上げることができ、ひいては例えばエタノールの船舶への積載において、危険物扱いとならない濃度の低いエタノール水溶液を使用することにより、脱硝設備の高コスト化を招くことがなく、実用性に優れているものである。

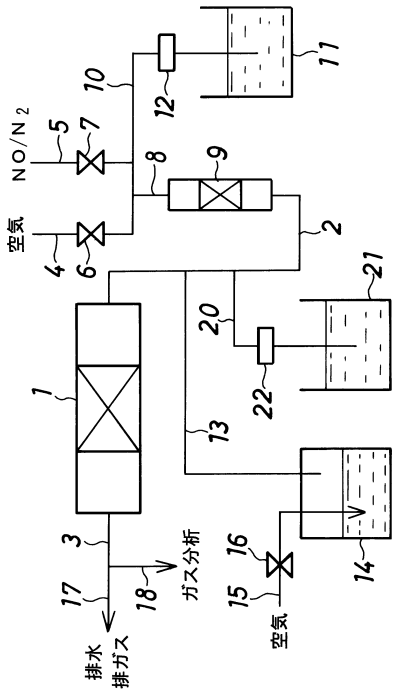
【符号の説明】

【００７４】

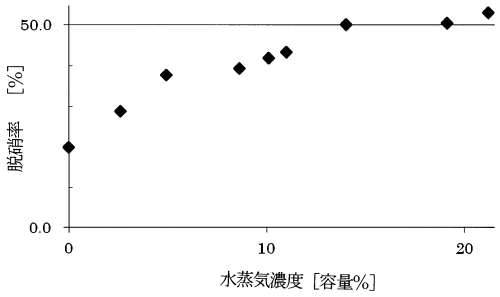
１：脱硝触媒層を具備する反応管
２：排ガス供給ライン
３：処理済みガス排出ライン
４：空気供給ライン
５：ＮＯ／$Ｎ_2$ガス供給ライン
６：バルブ
７：バルブ
８：原排ガス供給ライン
９：蒸発器
１０：水分供給ライン
１１：原水槽
１２：定量送液ポンプ
１３：エタノール供給ライン
１４：エタノール貯留槽
１５：空気供給ライン
１６：バルブ
１７：処理済みガス排出ライン
１８：処理済みガス一部取出しライン
２０：追加用水供給ライン
２１：追加用水槽

２２：定量送液ポンプ
２４：エタノール水溶液貯留槽
２５：定量送液ポンプ
２６：エタノール水溶液供給ライン

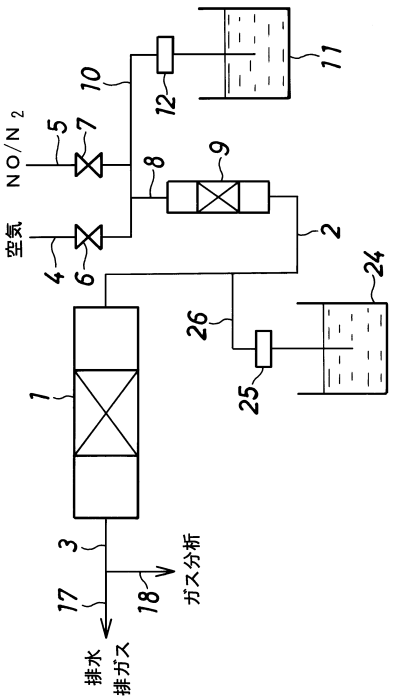
【図１】



【図２】



【図３】



フロントページの続き

(72)発明者　日野　なおえ
大阪市住之江区南港北１丁目７番８９号　日立造船株式会社内
(72)発明者　山本　誠吾
大阪市住之江区南港北１丁目７番８９号　日立造船株式会社内
(72)発明者　日数谷　進
大阪市住之江区南港北１丁目７番８９号　日立造船株式会社内

審査官　田中　則充

(56)参考文献　特開平１０－０２８８４０（ＪＰ，Ａ）
特開２０１３－０５９７２１（ＪＰ，Ａ）
国際公開第２００９／０５７６５０（WO，Ａ１）
特開２０１３－０９１０４５（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｂ０１Ｄ５３／００－５３／９６
Ｂ０１Ｊ２１／００－３８／７４
Ｆ０１Ｎ３／００－３／３８，９／００