

(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
2012 年 11 月 22 日(22.11.2012)



(10) 国際公開番号
WO 2012/157413 A1

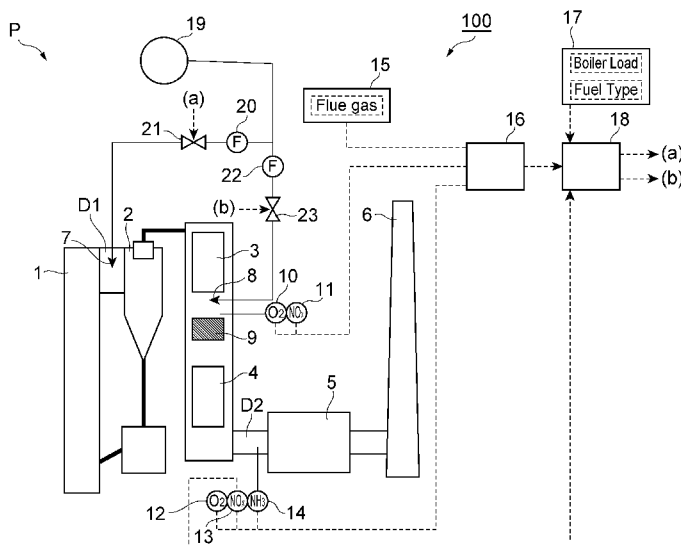
- (51) 国際特許分類:
B01D 53/56 (2006.01) *B01D 53/94* (2006.01)
B01D 53/74 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/060986
- (22) 国際出願日: 2012 年 4 月 24 日(24.04.2012)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2011-111472 2011 年 5 月 18 日(18.05.2011) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 住友重機械工業株式会社(SUMITOMO HEAVY INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒1416025 東京都品川区大崎二丁目 1 番 1 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): 松山 直樹 (MATSUYAMA Naoki) [JP/JP]; 〒1410031 東京都品川区西五反田七丁目 2 5 番 9 号 住友重機械工業株式会社 五反田事務所内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 長谷川 芳樹, 外(HASEGAWA Yoshiki et al.); 〒1000005 東京都千代田区丸の内二丁目 1 番 1 号丸の内 MY PLAZA (明治安田生命ビル) 9 階 創英国際特許法律事務所 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, CL, 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, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, 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, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ユーロッパ (AL, 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, RS, SE, SI, SK, SM, TR),

[続葉有]

(54) Title: DENITRATOR AND DENITRATION METHOD

(54) 発明の名称: 脱硝装置及び脱硝方法

【図1】



(57) Abstract: A denitrator which is equipped with: a noncatalytic denitration means in which a reducing agent is injected into an NOx-containing flue gas generated in a combustion furnace and the flue gas is non-catalytically denitrated; and a catalytic denitration means in which a reducing agent is injected into the noncatalytically denitrated flue gas and this flue gas is catalytically denitrated using a denitration catalyst. The denitrator is further equipped with: a control means that memorizes in advance a first correlation, which is a correlation between the load imposed on the combustion furnace and the amount of the reducing agent to be injected in the noncatalytic denitration means, and controls, on the basis of the first correlation, the amount of the reducing agent to be injected in the noncatalytic denitration means and that memorizes in advance a second correlation, which is a correlation between the load imposed on the combustion furnace and the inlet NOx concentration that is the NOx concentration measured on the denitration catalyst inlet side, predicts the inlet NOx concentration on the basis of the second correlation,

and controls, on the basis of the inlet NOx concentration, the amount of the reducing agent to be injected in the catalytic denitration means; and a catalyst deterioration detection means that detects a deterioration of the denitration catalyst. When a deterioration of the denitration catalyst was detected by the catalyst deterioration detection means, the control means can replace the first correlation and the second correlation in accordance with the deterioration of the denitration catalyst.

(57) 要約:

[続葉有]



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))

燃焼炉で発生する NO_x を含有した排ガスに、還元剤を注入して無触媒脱硝を行う無触媒脱硝手段と、無触媒脱硝を行った排ガスに還元剤を注入し、脱硝触媒を用いて有触媒脱硝を行う有触媒脱硝手段とを備える脱硝装置であって、燃焼炉の負荷と無触媒脱硝手段で注入する還元剤の注入量との相関関係である第1相関関係を予め記憶し、第1相関関係に基づいて無触媒脱硝手段で注入する還元剤の注入量を制御し、且つ、燃焼炉の負荷と脱硝触媒の入口側における NO_x の濃度である入口 NO_x 濃度との相関関係である第2相関関係を予め記憶し、第2相関関係に基づいて入口 NO_x 濃度を予測し、当該入口 NO_x 濃度に基づいて有触媒脱硝手段で注入する還元剤の注入量を制御する制御手段と、脱硝触媒の劣化を検知する触媒劣化検知手段と、を備え、制御手段は、触媒劣化検知手段により脱硝触媒が劣化したと検知した場合に、脱硝触媒の劣化に応じて第1相関関係及び第2相関関係を書き換えることが可能である。

明 細 書

発明の名称：脱硝装置及び脱硝方法

技術分野

[0001] 本発明は、脱硝装置及び脱硝方法に関する。

背景技術

[0002] 従来、燃焼炉からの排ガスに含まれる窒素酸化物（ NO_x ）を除去（脱硝）する脱硝装置として、以下の特許文献1に記載の脱硝装置が知られている。この脱硝装置では、燃焼炉である加圧流動層ボイラからの燃焼排ガスにアンモニア（還元剤）を注入し無触媒脱硝を行って低減処理排ガスを得、この低減処理排ガスに更にアンモニアを注入し、脱硝触媒を有する脱硝触媒装置で有触媒脱硝を行って触媒通過排ガスを得、この触媒通過排ガスを煙突から外部に放出している。そして、加圧流動層ボイラの運転負荷と、この運転負荷時の加圧流動層ボイラからの排ガスに含まれる NO_x を除去するために必要なアンモニア注入量とを相関させた制御関数をアンモニア注入制御手段に予め設定し、このアンモニア注入制御手段が加圧流動層ボイラからの負荷信号を受けて、上述の制御関数に基づいて上記アンモニア注入量を制御するようになっている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開平11-235516号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] ところで、上述のような脱硝装置を、燃料を空気と混合させて火炉内を循環させながら燃焼する循環流動層ボイラに適用する場合、循環流動層ボイラでは他の形式のボイラに比して排ガス中に含まれる煤塵の量が多いため、この煤塵が有触媒脱硝に用いる触媒に詰まって、触媒が劣化するおそれがある。また、循環流動層ボイラでは、石炭等の化石燃料以外に、バイオマス、廃

プラスチック、廃タイヤ、汚泥、R P F (Refuse Paper & Plastic Fuel)、及びR D F (Refuse Derived Fuel)等の燃料を燃焼することが可能であるが、これらの燃料には、鉛や亜鉛等の重金属類、ナトリウム、カリウム、及びリン等が含まれており、これらの物質が触媒を劣化させるおそれがある。

[0005] このように、触媒が劣化すると、有触媒脱硝における NO_x の除去効率が低下するため、上述の脱硝装置のようにボイラの負荷とアンモニア注入量とを相関させた制御関数を用いてアンモニア注入量を制御しても、所望通りに NO_x を十分除去できない。

[0006] 本発明は、このような課題を解決するためになされたものであり、有触媒脱硝に用いる触媒が劣化しても、十分に NO_x を除去することができる脱硝装置及び脱硝方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明の一側面の脱硝装置は、燃焼炉で発生する NO_x を含有した排ガスに、還元剤を注入して無触媒脱硝を行う無触媒脱硝手段と、無触媒脱硝を行った排ガスに還元剤を注入し、脱硝触媒を用いて有触媒脱硝を行う有触媒脱硝手段とを備える脱硝装置であって、燃焼炉の負荷と無触媒脱硝手段で注入する還元剤の注入量との相関関係である第1相関関係を予め記憶し、第1相関関係に基づいて無触媒脱硝手段で注入する還元剤の注入量を制御し、且つ、燃焼炉の負荷と脱硝触媒の入口側における NO_x の濃度である入口 NO_x 濃度との相関関係である第2相関関係を予め記憶し、第2相関関係に基づいて入口 NO_x 濃度を予測し、当該入口 NO_x 濃度に基づいて有触媒脱硝手段で注入する還元剤の注入量を制御する制御手段と、脱硝触媒の劣化を検知する触媒劣化検知手段とを備え、制御手段は、触媒劣化検知手段により脱硝触媒が劣化したと検知した場合に、脱硝触媒の劣化に応じて第1相関関係及び第2相関関係を書き換えることが可能であることを特徴とする。

[0008] また、本発明の一側面の脱硝方法は、燃焼炉で発生する NO_x を含有した排ガスに、還元剤を注入して無触媒脱硝を行い、無触媒脱硝を行った排ガス

に還元剤を注入し、脱硝触媒を用いて有触媒脱硝を行う脱硝方法であって、燃焼炉の負荷と無触媒脱硝で注入する還元剤の注入量との相関関係である第1相関関係を予め記憶し、第1相関関係に基づいて無触媒脱硝で注入する還元剤の注入量を制御し、且つ、燃焼炉の負荷と脱硝触媒の入口側における NO_x の濃度である入口 NO_x 濃度との相関関係である第2相関関係を予め記憶し、第2相関関係に基づいて入口 NO_x 濃度を予測し、当該入口 NO_x 濃度に基づいて有触媒脱硝で注入する還元剤の注入量を制御し、脱硝触媒が劣化したと検知した場合に、脱硝触媒の劣化に応じて第1相関関係及び第2相関関係を書き換えることを特徴とする。

[0009] 本発明では、燃焼炉の負荷と無触媒脱硝で注入する還元剤の量とが第1相関関係として予め記憶され、燃焼炉の負荷に応じて無触媒脱硝手段で注入する還元剤の量が制御される。また、燃焼炉の負荷と入口 NO_x 濃度とが第2相関関係として予め記憶され、燃焼炉の負荷から入口 NO_x 濃度が予測され、この入口 NO_x 濃度に応じて有触媒脱硝で注入する還元剤の量が制御される。そして、脱硝触媒が劣化したと検知した場合には、脱硝触媒の劣化に応じて第1相関関係及び第2相関関係が書き換えられて還元剤の注入量を最適に調整でき、従って、有触媒脱硝に用いる触媒が劣化しても、十分に NO_x を除去することができる。

[0010] ここで、制御手段は、燃焼炉で燃焼する燃料の種類に応じて、第1相関関係及び第2相関関係を複数記憶することが可能であってもよい。こうすると、燃焼炉で燃焼する燃料の種類に応じて、還元剤の注入量を一層最適に調整することができる。

発明の効果

[0011] 本発明によれば、有触媒脱硝に用いる触媒が劣化しても、十分に NO_x を除去することができる脱硝装置及び脱硝方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]本発明の実施形態に係る脱硝方法を適用した脱硝装置を示す構成図である。

[図2]第1 相関関係を示すグラフである。

[図3]第2 相関関係を示すグラフである。

[図4]図1 に示す脱硝装置の動作を示すフローチャートである。

発明を実施するための形態

[0013] 以下、図面を参照しつつ本発明の脱硝装置及び脱硝方法の好適な実施形態について詳細に説明する。

[0014] 図1 は、本発明の実施形態に係る脱硝方法を適用した脱硝装置を示す構成図である。図1 に示すように、脱硝装置100は、ここでは循環流動層ボイラであるボイラ（燃焼炉）1を備えるプラントPに設けられるものであり、ボイラ1からの排ガスに含まれる窒素酸化物（ NO_x ）を除去するための装置である。

[0015] プラントPでは、先ず、ボイラ1で、石炭等の化石燃料の他、バイオマス、廃プラスチック、廃タイヤ、汚泥、RPF、及びRDF等の燃料が、ボイラ1内に給気された空気と混合されて、ボイラ1内を循環しながら燃焼され、この燃焼により煤塵等の固体粒子や NO_x を含有する排ガスが発生し、この排ガスがボイラ1の上部に接続された第1ダクトD1からサイクロン2に送られる。サイクロン2では、遠心分離による固気分離により、排ガスから固体粒子が分離され、固気分離された固体粒子は、サイクロン2の下部から配管を通じてボイラ1に戻され、一方、固体粒子が分離された排ガスは、サイクロン2の上部から配管を通じて熱回収部3、4に送られる。熱回収部3、4では、排ガスから熱が回収され、熱回収後の排ガスは第2ダクトD2を通じて排ガス浄化装置5に送られる。排ガス浄化装置5では、排ガスに未だ同伴している飛灰等の微細な固体粒子が除去されると共に排ガスの脱硫が行われて排ガスが浄化され、この浄化済みの排ガスが煙突6を通じて外部に放出される。

[0016] このようなプラントPに設けられる脱硝装置100は、第1 NH_3 （アンモニア）注入部7、第2 NH_3 注入部8、脱硝触媒設置部9、触媒入口 O_2 濃度計10、触媒入口 NO_x 濃度計11、触媒出口 O_2 濃度計12、触媒出口 NO

×濃度計 13、触媒出口NH₃濃度計 14、排ガス流量算出部 15、触媒劣化検知部 16、ボイラ運転部 17、及び脱硝分配部 18を備えている。

[0017] 第1 NH₃注入部 7は、ボイラ 1で発生するNO_xを含有した排ガスに還元剤（ここでは、NH₃）を注入して無触媒脱硝を行う無触媒脱硝手段として機能するものであり、ボイラ 1とサイクロン 2との間の第1ダクト D1にNH₃を注入するように設けられている。なお、無触媒脱硝は、例えば、排ガスの温度が700～1100℃程度の領域で行われる。

[0018] 第2 NH₃注入部 8は、第1ダクト D1で無触媒脱硝を行った排ガスにNH₃を注入するものであり、熱回収部 3、4の間にNH₃を注入するように設けられている。また、脱硝触媒設置部 9は、第2 NH₃注入部 8からアンモニアが注入された排ガスを、設置した脱硝触媒に通過させてNO_xを除去するためのものであり、第2 NH₃注入部 8と熱回収部 4との間に配置されている。このように、第2 NH₃注入部 8と脱硝触媒設置部 9とが、第1 NH₃注入部 7で無触媒脱硝を行った排ガスにNH₃を注入し、その後、脱硝触媒を用いて有触媒脱硝を行う有触媒脱硝手段として機能する。ここで、脱硝触媒としては、例えば、セラミックにバナジウムを担持させたものが用いられる。また、脱硝触媒の表面積である触媒表面積 S（m²）は、プラント Pの運転条件により決まる固定値であり、触媒劣化検知部 16に予め記憶されている。なお、有触媒脱硝は、例えば、排ガスの温度が200～400℃程度の領域で行われる。

[0019] 第1 NH₃注入部 7及び第2 NH₃注入部 8には、これらにNH₃を供給するためのNH₃供給部 19が接続されている。第1 NH₃注入部 7とNH₃供給部 19とを接続する配管には、第1 NH₃注入部 7に供給されるNH₃の量である第1 NH₃注入量 A_{in1}（Nm³/h）を測定する第1 NH₃流量計 20と、第1 NH₃注入部 7に供給されるNH₃の量を調節する第1調節弁 21とが設けられている。

[0020] 第2 NH₃注入部 8とNH₃供給部 19とを接続する配管には、第2 NH₃注入部 8に供給されるNH₃の量である第2 NH₃注入量 A_{in2}（Nm³/h）を

測定する第2 NH₃流量計22と、第2 NH₃注入部8に供給されるNH₃の量を調節する第2調節弁23とが設けられている。

[0021] 触媒入口O₂濃度計10は、第2 NH₃注入部8と脱硝触媒設置部9との間に配置され、脱硝触媒設置部9の入口側における排ガス中のO₂の濃度である入口O₂濃度B_{in}(%)を測定するものである。この触媒入口O₂濃度計10は、触媒劣化検知部16と接続されており、測定された入口O₂濃度B_{in}を触媒劣化検知部16に出力する。

[0022] 触媒入口NO_x濃度計11は、第2 NH₃注入部8と脱硝触媒設置部9との間に配置され、脱硝触媒設置部9の入口側における排ガス中のNO_xの濃度である入口NO_x濃度C_{in}(ppm)を測定するものである。この触媒入口NO_x濃度計11は、触媒劣化検知部16と接続されており、測定された入口NO_x濃度C_{in}を触媒劣化検知部16に出力する。

[0023] ここで、脱硝触媒設置部9の入口側に配置される上述の触媒入口O₂濃度計10及び触媒入口NO_x濃度計11は、排ガスに未だ同伴している飛灰等の微細な固体粒子により劣化や不具合を生じるおそれがあるため、間欠的に動作させることが好ましい。そのため、本実施形態においては、触媒入口O₂濃度計10及び触媒入口NO_x濃度計11は、詳しくは後述する触媒劣化検知部16による脱硝触媒の劣化の判定時にのみ動作し、それ以外の運転時には動作しないようにしている。

[0024] 触媒出口O₂濃度計12は、第2ダクトD2に配置され、脱硝触媒設置部9の出口側における排ガス中のO₂の濃度である出口O₂濃度B_{out}(%)を測定するものである。この触媒出口O₂濃度計12は、触媒劣化検知部16と接続されており、測定された出口O₂濃度B_{out}を触媒劣化検知部16に出力する。

[0025] 触媒出口NO_x濃度計13は、第2ダクトD2に配置され、脱硝触媒設置部9の出口側における排ガス中のNO_xの濃度である出口NO_x濃度C_{out}(ppm)を測定するものである。この触媒出口NO_x濃度計13は、触媒劣化検知部16と接続されており、測定された出口NO_x濃度C_{out}を触媒劣化

検知部 16 に出力する。また、触媒出口 NO_x 濃度計 13 は、脱硝分配部 18 と接続されており、測定された出口 NO_x 濃度 C_{out} を脱硝分配部 18 に出力する。

[0026] 触媒出口 NH_3 濃度計 14 は、第 2 ダクト D2 に配置され、脱硝触媒設置部 9 の出口側における排ガス中の NH_3 の濃度である出口 NH_3 濃度 A_{out} (ppm) を測定するものである。この触媒出口 NH_3 濃度計 14 は、触媒劣化検知部 16 と接続されており、測定された出口 NH_3 濃度 A_{out} を触媒劣化検知部 16 に出力する。

[0027] 排ガス流量算出部 15 は、第 1 ダクト D1 を通過する排ガスの流量である排ガス量 G (Nm^3/h) を算出するものであり、触媒劣化検知部 16 に接続され、算出した排ガス量 G を触媒劣化検知部 16 に出力する。なお、排ガス流量算出部 15 が排ガス量 G を算出する方法としては、第 1 ダクト D1 に流量計を設置してこの流量計により測定される値を用いて算出する方法、ボイラ 1 の負荷から算出する方法、及び、ボイラ 1 で燃焼する燃料の量から算出する方法等が用いられる。

[0028] 触媒劣化検知部 16 は、脱硝触媒が所定以上に劣化したか否かを検知する触媒劣化検知手段として機能するものであり、CPU (Central Processing Unit)、ROM (Read Only Memory)、及び RAM (Random Access Memory) 等からなる電子制御ユニットで構成されている。この触媒劣化検知部 16 は、入力された各種の値を用いて、下記式 (1) で表される反応速度定数 K を算出する。そして、触媒劣化検知部 16 は、反応速度定数 K が予め記憶されている所定の閾値を下回っているか否かを判定することにより、脱硝触媒が所定以上に劣化したか否かを判定して脱硝触媒の劣化を検知する。

[数1]

$$K = -AV \cdot \ln(1 - Eff / \alpha) \cdots (1)$$

$$AV = G / S$$

$$Eff = (C_{in6\%} - C_{out6\%}) / C_{in6\%}$$

$$\alpha = (C_{in6\%} - C_{out6\%} + A_{out6\%}) / C_{in6\%}$$

$$C_{in6\%} = C_{in} \times (21 - 6) / (21 - B_{in})$$

$$C_{out6\%} = C_{out} \times (21 - 6) / (21 - B_{out})$$

$$A_{out6\%} = A_{out} \times (21 - 6) / (21 - B_{out})$$

[0029] ここで、 AV (Nm/h) は面積速度、 Eff は脱硝効率、 α はモル比を表している。また、 $C_{in6\%}$ 、 $C_{out6\%}$ 、 $A_{out6\%}$ は、脱硝触媒設置部 9 の入口側及び出口側の酸素濃度である B_{in} 及び B_{out} を用いて、同じ酸素濃度下（ここでは 6%）における濃度に換算した値である。

[0030] この触媒劣化検知部 16 は、脱硝分配部 18 と接続されており、脱硝触媒が所定以上に劣化したと検知した場合に、その旨の信号を脱硝分配部 18 に出力する。

[0031] ボイラ運転部 17 は、ボイラ 1 の運転を制御するためのものであり、触媒劣化検知部 16 と同様に、電子制御ユニットで構成されている。このボイラ運転部 17 は、脱硝分配部 18 と接続されており、ボイラ 1 の負荷やボイラ 1 で燃焼する燃料の種類といった情報を脱硝分配部 18 に出力する。なお、ボイラ 1 の負荷は、例えば、ボイラ 1 で燃焼する燃料の量から決定することができる。

[0032] 脱硝分配部 18 は、 NH_3 供給部 19 から第 1 NH_3 注入部 7 及び第 2 NH_3 注入部 8 に供給される NH_3 の量を決定し制御する制御手段として機能するものであり、触媒劣化検知部 16 と同様に、電子制御ユニットで構成されている。

[0033] 図 2 は第 1 相関関係を示すグラフ、図 3 は第 2 相関関係を示すグラフである。脱硝分配部 18 は、図 2 に示すような、ボイラ 1 の負荷（横軸）と第 1 NH_3 注入量 A_{in1} （縦軸）との相関関係である第 1 相関関係を示すグラフを記憶している。この第 1 相関関係を示すグラフは、脱硝触媒の劣化の程度及

びボイラ 1 で燃焼する燃料の種類に応じて、複数記憶されている。これにより、脱硝分配部 18 は、脱硝触媒の劣化の程度及びボイラ 1 で燃焼する燃料の種類に応じて、ボイラ運転部 17 から入力されたボイラ 1 の負荷の情報を基に、第 1 NH_3 注入部 7 に供給する第 1 NH_3 注入量 A_{in1} を決定する（詳しくは後述）。

[0034] ここで、決定された第 1 NH_3 注入量 A_{in1} に従って、 NH_3 を第 1 NH_3 注入部 7 に供給した場合に、無触媒脱硝を行った排ガスに残留する NO_x の濃度（入口 NO_x 濃度 C_{in} ）は、例えば、プラント P の試運転時に測定し記憶しておくことで、その後は予測することが可能である。すなわち、ボイラ 1 の負荷を基に第 1 NH_3 注入量 A_{in1} を決定すると同時に、その時の入口 NO_x 濃度 C_{in} を予測することが可能である。

[0035] そこで、脱硝分配部 18 は、入口 NO_x 濃度 C_{in} を予測すべく、図 3 に示すような、ボイラ 1 の負荷（横軸）と入口 NO_x 濃度 C_{in} （縦軸）との相関関係である第 2 相関関係を示すグラフを記憶している。この第 2 相関関係を示すグラフは、上述のように、例えば、プラント P の試運転時の測定結果から作成することが可能である。また、この第 2 相関関係を示すグラフは、第 1 相関関係を示すグラフに対応して、脱硝触媒の劣化の程度及びボイラ 1 で燃焼する燃料の種類に応じ複数記憶されている。これにより、脱硝分配部 18 は、脱硝触媒の劣化の程度及びボイラ 1 で燃焼する燃料の種類に応じて、ボイラ運転部 17 から入力されたボイラ 1 の負荷の情報を基に、入口 NO_x 濃度 C_{in} を予測する（詳しくは後述）。

[0036] さらに、脱硝分配部 18 は、第 2 相関関係から予測された入口 NO_x 濃度 C_{in} に基づいて、下記式（2）により、第 2 NH_3 注入量 A_{in2} を決定する。

[数2]

$$A_{in2} = (C_{in} - C_{target}) / 10^6 \times G$$

[0037] ここで、 C_{target} は、有触媒脱硝後における目標の NO_x の濃度である脱硝目標 NO_x 濃度（ppm）を表している。

[0038] 脱硝分配部 18 は、触媒劣化検知部 16 から脱硝触媒設置部 9 が所定以上

に劣化した旨の信号を入力された場合に、第1 NH_3 注入量 A_{in1} を決定するためのグラフ、及び、入口 NO_x 濃度 C_{in} を予測するためのグラフを、記憶されている他のグラフに書き換えることが可能となっている（詳しくは後述）。

[0039] 脱硝分配部18には、図示しない手動スイッチが設けられている。この手動スイッチが押されると、脱硝分配部18は、触媒劣化検知部16から脱硝触媒設置部9が所定以上に劣化した旨の信号を入力していない場合でも、第1 NH_3 注入量 A_{in1} を決定するためのグラフ、及び、入口 NO_x 濃度 C_{in} を予測するためのグラフを、記憶されている他のグラフに強制的に書き換えることが可能となっている。

[0040] 手動スイッチが押される場合としては、例えば、第2 NH_3 注入部8が詰まった等の不具合により、有触媒脱硝における第2 NH_3 注入量 A_{in2} が所望通りに得られないときに、強制的に、有触媒脱硝における第2 NH_3 注入量 A_{in2} を減らして、代わりに、無触媒脱硝における第1 NH_3 注入量 A_{in1} を増やす場合等が挙げられる。また、例えば、プラントPの定期検査時等にプラントPを停止させて、脱硝触媒設置部9の抜き取り検査を行い、脱硝触媒が劣化していると判断されたときに、強制的に、有触媒脱硝における第2 NH_3 注入量 A_{in2} を減らして、代わりに、無触媒脱硝における第1 NH_3 注入量 A_{in1} を増やす場合等が挙げられる。

[0041] 脱硝分配部18は、第1調節弁21と接続されており、決定された第1 NH_3 注入量 A_{in1} が得られるように、第1調節弁21に制御信号(a)を送る。また、脱硝分配部18は、第2調節弁23と接続されており、決定された第2 NH_3 注入量 A_{in2} が得られるように、第2調節弁23に制御信号(b)を送る。

[0042] なお、脱硝分配部18は、触媒出口 NO_x 濃度計13から入力された出口 NO_x 濃度 C_{out} により、所望の脱硝性能が発揮されているか否かを確認し、フィードバック制御を行うことが可能となっている。

[0043] 次に、脱硝装置100の動作について説明する。

[0044] 図4は、図1に示す脱硝装置の動作を示すフローチャートである。

[0045] 図4に示すように、脱硝装置100の動作は、脱硝分配部18が、触媒劣化検知部16から脱硝触媒が所定以上に劣化した旨の信号を入力されたか否かを判定する触媒劣化進行自動判定を実行することから始まる（ステップS101）。脱硝触媒が所定以上に劣化したか否かは、触媒劣化検知部16が反応速度定数 K を算出し、この反応速度定数 K が予め記憶されている所定の閾値を下回っているか否かを判定することにより判定する。この触媒劣化検知部16による判定は、所定の間隔、例えば1日1回程度の頻度で行われ、それ以外の運転時には行われない。

[0046] ステップS101にて、信号を入力していないと判定した場合、脱硝分配部18は、手動スイッチが押されたか否かを判定する触媒劣化進行手動判定を実行する（ステップS103）。

[0047] ステップS103にて、手動スイッチが押されていないと判定した場合、脱硝分配部18は、 NH_3 供給部19から第1 NH_3 注入部7及び第2 NH_3 注入部8に供給される NH_3 の量を調整する脱硝分配調整は不要と判断し、脱硝装置100の一連の動作は終了する。

[0048] 一方、ステップS101にて信号を入力されたと判定した場合、又は、ステップS103にて手動スイッチが押されたと判定した場合には、脱硝分配部18は、脱硝分配調整が必要と判断する（ステップS105）。

[0049] ここで、脱硝触媒の劣化が少ない場合、有触媒脱硝における脱硝効率は高いため、有触媒脱硝を積極的に行うべく、無触媒脱硝における第1 NH_3 注入量 A_{in1} を少なくし、有触媒脱硝における第2 NH_3 注入量 A_{in2} を多くした方が好ましい。そこで、脱硝分配部18は、図2(a)に示すような、第1 NH_3 注入量 A_{in1} が少ないグラフを選択して第1 NH_3 注入量 A_{in1} を決定し、決定された第1 NH_3 注入量 A_{in1} に従って第1調節弁21に制御信号(a)を送信して第1 NH_3 注入部7から NH_3 を注入する共に、図3(a)に示すような、入口 NO_x 濃度 C_{in} が高いグラフを選択して入口 NO_x 濃度 C_{in} を予測し、上述の式(2)に基づいて、第2 NH_3 注入量 A_{in2} を決定し、決

定された第2 NH₃ 注入量 A_{in2} に従って第2 調節弁 23 に制御信号 (b) を送信して第2 NH₃ 注入部 8 から NH₃ を注入する。

[0050] その後、プラント P の運転により、脱硝触媒が劣化してきた場合には、有触媒脱硝における脱硝効率低下してくるため、無触媒脱硝も利用すべく、無触媒脱硝における第1 NH₃ 注入量 A_{in1} を増やし、有触媒脱硝における第2 NH₃ 注入量 A_{in2} を減らした方が好ましい。

[0051] そこで、ステップ S 105 にて脱硝分配調整が必要と判断すると、脱硝分配部 18 は、次に、脱硝触媒の劣化に応じて、第1 NH₃ 注入量 A_{in1} を決定するためのグラフを、図 2 (b), (c) に示すように、第1 NH₃ 注入量 A_{in1} が多いグラフに段階的に書き換え (ステップ S 107)、これと対応するように、入口 NO_x 濃度 C_{in} を予測するためのグラフを、図 3 (b), (c) に示すように、入口 NO_x 濃度 C_{in} が低いグラフに段階的に書き換える (ステップ S 109)。そして、脱硝装置 100 の一連の動作は終了し、書き換えたグラフに基づいて決定された第1 NH₃ 注入量 A_{in1} 、及び、第2 NH₃ 注入量 A_{in2} に従って、第1 NH₃ 注入部 7、及び、第2 NH₃ 注入部 8 から NH₃ を注入する。

[0052] このように、本実施形態に係る脱硝装置 100 では、ボイラ 1 の負荷と、無触媒脱硝で注入する NH₃ の量である第1 NH₃ 注入量 A_{in1} とが、第1 相関関係として脱硝分配部 18 に予め記憶され、ボイラ 1 の負荷に応じて第1 NH₃ 注入量 A_{in1} が制御される。また、ボイラ 1 の負荷と、脱硝触媒設置部 9 の入口側における排ガス中の NO_x の濃度である入口 NO_x 濃度 C_{in} とが、第2 相関関係として脱硝分配部 18 に予め記憶され、ボイラ 1 の負荷に応じて入口 NO_x 濃度 C_{in} が予測され、この入口 NO_x 濃度 C_{in} に応じて有触媒脱硝で注入する NH₃ の量である第2 NH₃ 注入量 A_{in2} が制御される。そして、脱硝触媒が劣化したと検知された場合には、脱硝触媒の劣化に応じて第1 相関関係及び第2 相関関係が書き換えられ、これにより、NH₃ の注入量を最適に調整でき、従って、有触媒脱硝に用いる脱硝触媒が劣化しても、十分に NO_x を除去することができる。

[0053] また、このように、本実施形態に係る脱硝装置 100 では、予め記憶された第 2 相関関係から入口 NO_x 濃度 C_{in} が予測されるため、触媒入口 NO_x 濃度計 11 を脱硝触媒の劣化の判定時にのみ動作させ、それ以外の運転時には動作させないようにすることができる。これにより、触媒入口 NO_x 濃度計 11 の劣化や不具合を抑制することができる。

[0054] また、脱硝分配部 18 は、ボイラ 1 で燃焼する燃料の種類に応じて、第 1 相関関係及び第 2 相関関係を複数記憶しているため、ボイラ 1 で燃焼する燃料の種類に応じて、 NH_3 の注入量をより一層最適に調整することができる。

[0055] 以上、本発明の脱硝装置及び脱硝方法に係る実施形態について説明したが、本発明は上記実施形態に限定されない。例えば、上記実施形態では、脱硝分配部 18 は、第 1 相関関係及び第 2 相関関係をグラフとして記憶しているが、これに代えて、第 1 相関関係及び第 2 相関関係を関数として記憶していても良い。

[0056] また、上記実施形態では、還元剤として NH_3 を使用しているが、これに代えて、尿素水を使用しても良い。さらに、第 1 NH_3 注入部 7 及び第 2 NH_3 注入部 8 で注入する還元剤は、同一のものであっても良いし、異なるものであっても良い。

[0057] また、上記実施形態では、無触媒脱硝手段である第 1 NH_3 注入部 7 は、第 1 ダクト D1 に設けられているが、ボイラ 1 に設けられても良い。さらに、上記実施形態では、有触媒脱硝手段である第 2 NH_3 注入部 8 及び脱硝触媒設置部 9 は、熱回収部 3, 4 の間に設けられているが、これに限らず、排ガスの流れる方向において無触媒脱硝手段である第 1 NH_3 注入部 7 の下流側にあれば良い。

産業上の利用可能性

[0058] 本発明によれば、有触媒脱硝に用いる触媒が劣化しても、十分に NO_x を除去することができる脱硝装置及び脱硝方法を提供することが可能となる。

符号の説明

[0059] 1…ボイラ（燃焼炉）、7…第 1 NH_3 注入部（無触媒脱硝手段）、8…第

2 N H₃ 注入部（有触媒脱硝手段）、9…脱硝触媒設置部（有触媒脱硝手段）、16…触媒劣化検知部（触媒劣化検知手段）、18…脱硝分配部（制御手段）、100…脱硝装置。

請求の範囲

[請求項1] 燃焼炉で発生する NO_x を含有した排ガスに、還元剤を注入して無触媒脱硝を行う無触媒脱硝手段と、前記無触媒脱硝を行った排ガスに還元剤を注入し、脱硝触媒を用いて有触媒脱硝を行う有触媒脱硝手段とを備える脱硝装置であって、

前記燃焼炉の負荷と前記無触媒脱硝手段で注入する還元剤の注入量との相関関係である第1相関関係を予め記憶し、前記第1相関関係に基づいて前記無触媒脱硝手段で注入する還元剤の注入量を制御し、且つ、前記燃焼炉の負荷と前記脱硝触媒の入口側における NO_x の濃度である入口 NO_x 濃度との相関関係である第2相関関係を予め記憶し、前記第2相関関係に基づいて入口 NO_x 濃度を予測し、当該入口 NO_x 濃度に基づいて前記有触媒脱硝手段で注入する還元剤の注入量を制御する制御手段と、

前記脱硝触媒の劣化を検知する触媒劣化検知手段と、を備え、

前記制御手段は、前記触媒劣化検知手段により前記脱硝触媒が劣化したと検知した場合に、前記脱硝触媒の劣化に応じて前記第1相関関係及び前記第2相関関係を書き換えることが可能であること、を特徴とする脱硝装置。

[請求項2] 前記制御手段は、前記燃焼炉で燃焼する燃料の種類に応じて、前記第1相関関係及び前記第2相関関係を複数記憶することが可能であることを特徴とする請求項1に記載の脱硝装置。

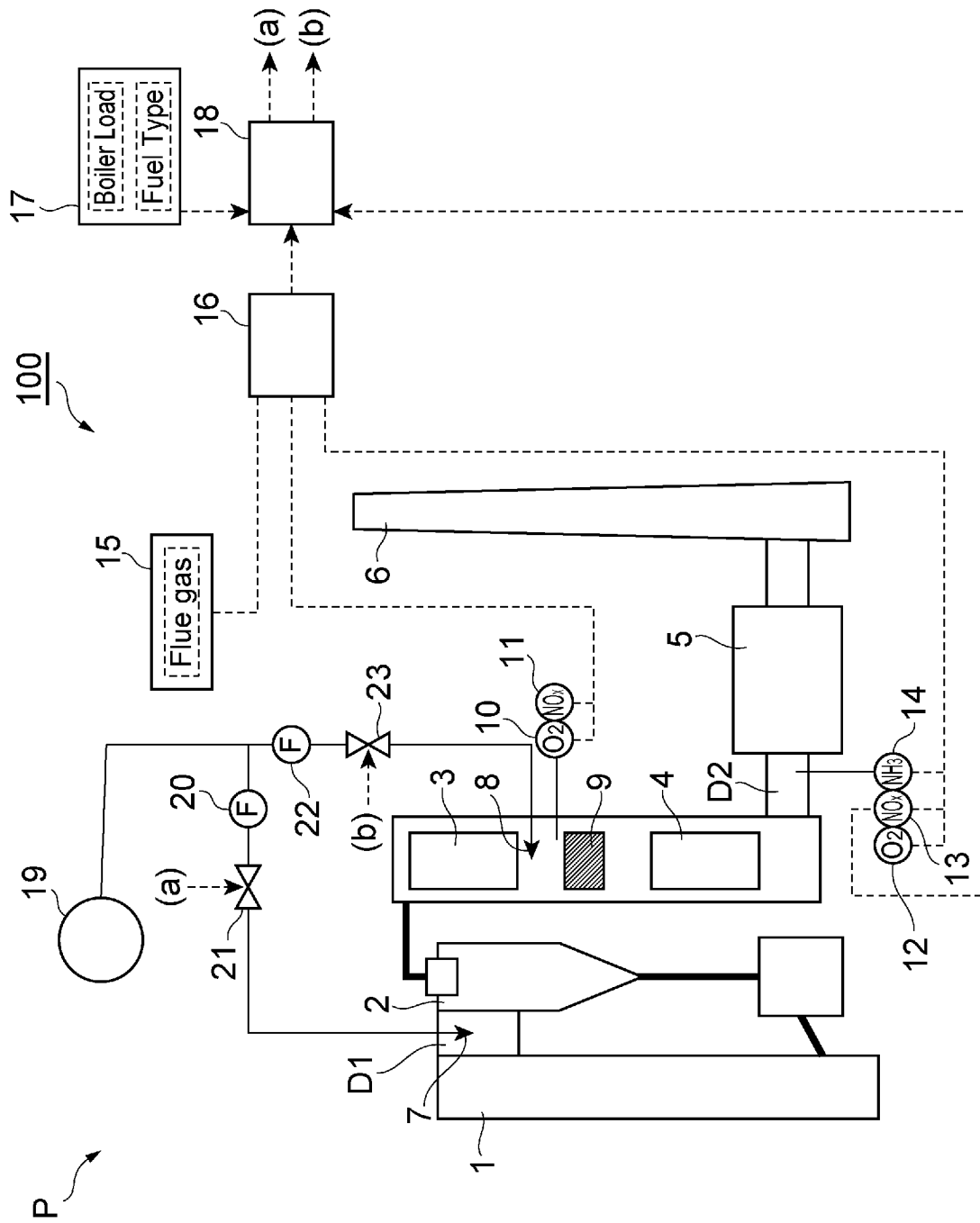
[請求項3] 燃焼炉で発生する NO_x を含有した排ガスに、還元剤を注入して無触媒脱硝を行い、前記無触媒脱硝を行った排ガスに還元剤を注入し、脱硝触媒を用いて有触媒脱硝を行う脱硝方法であって、

前記燃焼炉の負荷と前記無触媒脱硝で注入する還元剤の注入量との相関関係である第1相関関係を予め記憶し、前記第1相関関係に基づいて前記無触媒脱硝で注入する還元剤の注入量を制御し、且つ、前記燃焼炉の負荷と前記脱硝触媒の入口側における NO_x の濃度である入

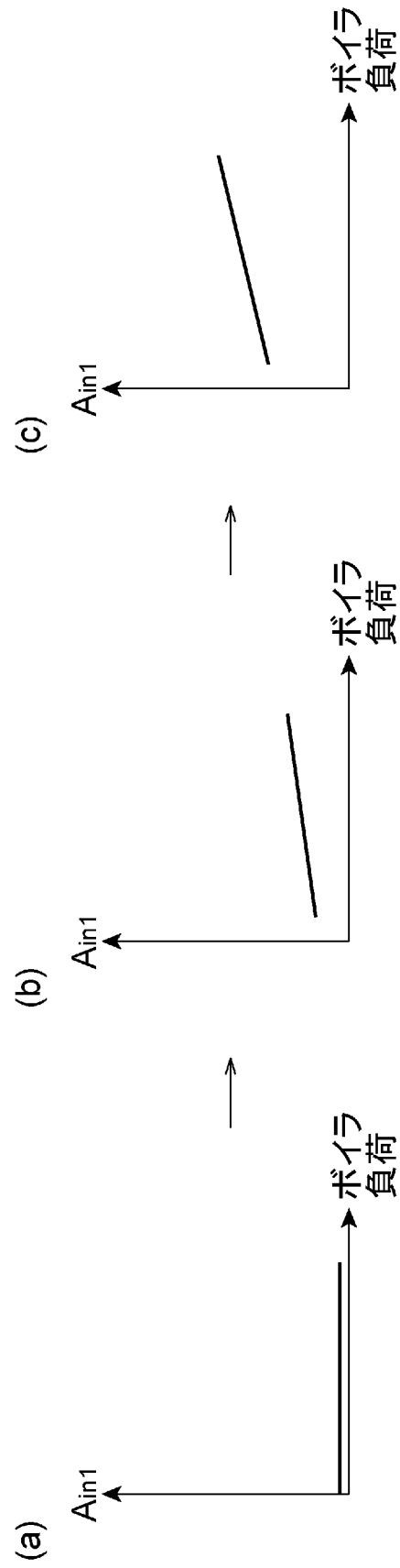
口 NO_x 濃度との相関関係である第 2 相関関係を予め記憶し、前記第 2 相関関係に基づいて入口 NO_x 濃度を予測し、当該入口 NO_x 濃度に基づいて前記有触媒脱硝で注入する還元剤の注入量を制御し、

前記脱硝触媒が劣化したと検知した場合に、前記脱硝触媒の劣化に応じて前記第 1 相関関係及び前記第 2 相関関係を書き換えること、を特徴とする脱硝方法。

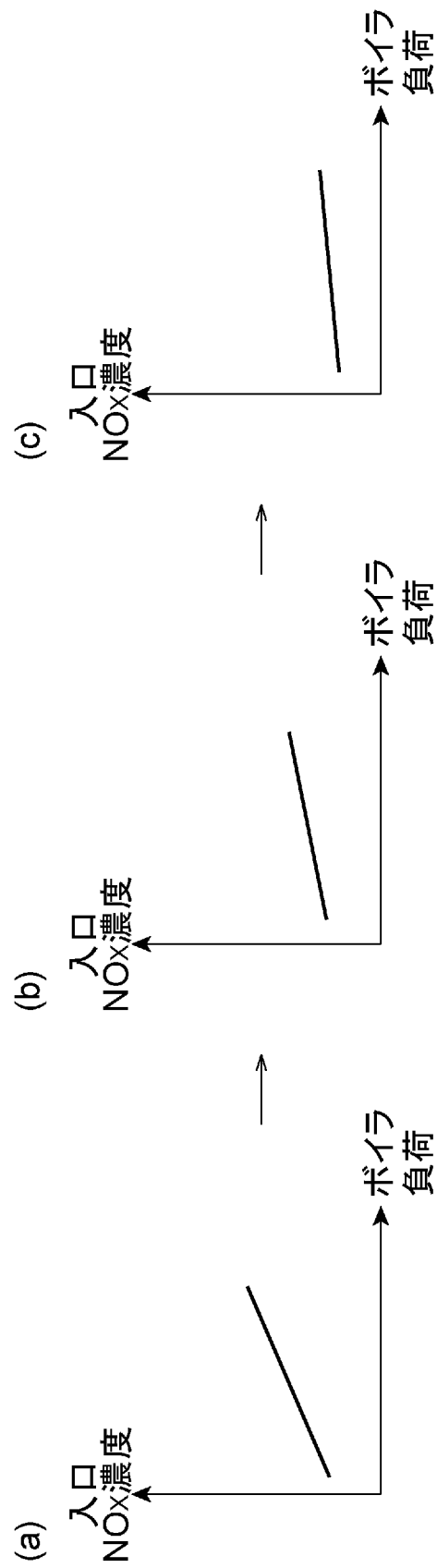
[図1]



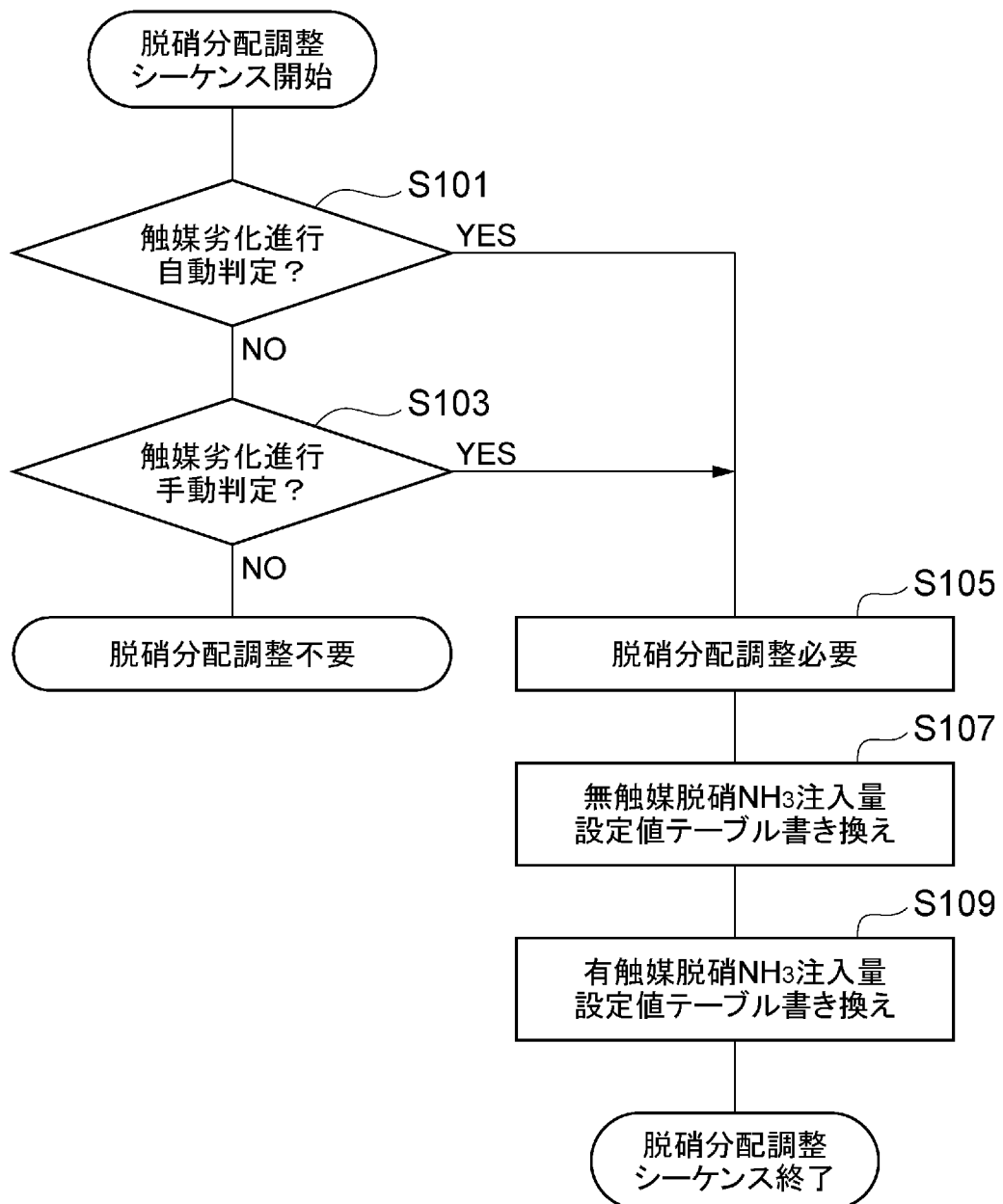
[図2]



[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/060986

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01D53/56(2006.01)i, B01D53/74(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

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

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 11-235516 A (The Chugoku Electric Power Co., Inc., Babcock-Hitachi Kabushiki Kaisha), 31 August 1999 (31.08.1999), claim 7; figures; paragraph [0027] (Family: none)	1-3
A	JP 2000-237536 A (NKK Corp.), 05 September 2000 (05.09.2000), claims (Family: none)	1-3
A	JP 11-19469 A (Babcock-Hitachi Kabushiki Kaisha), 26 January 1999 (26.01.1999), claims (Family: none)	1-3



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
25 July, 2012 (25.07.12)

Date of mailing of the international search report
07 August, 2012 (07.08.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. B01D53/56(2006.01)i, B01D53/74(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（I P C））

Int.Cl. B01D53/34

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	1971-2012年
日本国実用新案登録公報	1996-2012年
日本国登録実用新案公報	1994-2012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 11-235516 A（中国電力株式会社，バブコック日立株式会社） 1999.08.31，請求項7，図，段落0027（ファミリーなし）	1-3
A	JP 2000-237536 A（日本鋼管株式会社）2000.09.05， 特許請求の範囲（ファミリーなし）	1-3
A	JP 11-19469 A（バブコック日立株式会社）1999.01.26，特許請求の 範囲（ファミリーなし）	1-3

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

25.07.2012

国際調査報告の発送日

07.08.2012

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A/J P）

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）

山本 吾一

4 Q

3128

電話番号 03-3581-1101 内線 3468