

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6571761号  
(P6571761)

(45) 発行日 令和1年9月4日(2019.9.4)

(24) 登録日 令和1年8月16日(2019.8.16)

(51) Int.Cl.	F I	
FO1N 3/02 (2006.01)	FO1N 3/02	2 O 1
FO1N 3/032 (2006.01)	FO1N 3/032	Z A B
FO1N 3/08 (2006.01)	FO1N 3/08	B
FO1N 3/022 (2006.01)	FO1N 3/022	C
FO1N 3/035 (2006.01)	FO1N 3/035	E
請求項の数 11 (全 8 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2017-511298 (P2017-511298)  
 (86) (22) 出願日 平成27年2月23日 (2015.2.23)  
 (65) 公表番号 特表2017-532479 (P2017-532479A)  
 (43) 公表日 平成29年11月2日 (2017.11.2)  
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2015/053698  
 (87) 国際公開番号 W02016/030025  
 (87) 国際公開日 平成28年3月3日 (2016.3.3)  
 審査請求日 平成30年2月22日 (2018.2.22)  
 (31) 優先権主張番号 PCT/EP2014/067985  
 (32) 優先日 平成26年8月25日 (2014.8.25)  
 (33) 優先権主張国・地域又は機関 欧州特許庁 (EP)

(73) 特許権者 590000282  
 ハルドール・トプサー・アクチエゼルスカ  
 ベット  
 デンマーク国、2800 コンゲンス・リ  
 ユンビュー、ハルドール・トプサーズ・ア  
 レー、1  
 (73) 特許権者 515285224  
 エコスプレー・テクノロジーズ・ソシエタ  
 ・ア・レスポンスピリタ・リミタータ  
 イタリア国、15050 アルツァーノ・  
 スクリーヴィア、ヴィア・チルコンヴァッ  
 ラアツィオーネ、14  
 (74) 代理人 100069556  
 弁理士 江崎 光史

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 オフガスまたはエンジン排気ガスをクリーニングする方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

煤、灰、金属および金属化合物の形態の微粒子物質を、プロセスオフガスまたはエンジン排気ガス中に存在する炭化水素および窒素酸化物と共に除去するための方法であって、窒素還元剤を含むプロセスオフガスまたはエンジン排気ガスを提供するか、または窒素還元剤をオフガスまたは排気ガスに添加するステップと；

少なくとも1つの微粒子フィルタをそれぞれ含む少なくとも1つのフィルタユニットに225 ~ 550 のガス温度で前記オフガスまたは前記排気ガスを通過させ、そして、前記微粒子物質を捕捉するステップと；

前記少なくとも1つの微粒子フィルタに捕捉された煤の量を減少させ、そして、前記窒素還元剤による選択的接触還元 (SCR) および前記微粒子フィルタに配置されている少なくとも一つの第一のSCRと酸化触媒の組合せとの接触による酸化によって前記オフガスまたは排気ガス中の窒素酸化物および炭化水素の量を減少させるステップと；

前記少なくとも1つのフィルタユニットをオフガスまたは排気ガスの流れから定期的に切り離すステップと；

前記少なくとも1つの微粒子フィルタの出口に前記排気ガスの先の流れとは逆に空気をパルス噴射することによって、前記出口に空気パルスを適用し、前記少なくとも1つの微粒子フィルタから前記重金属および金属化合物と共に前記捕捉された微粒子物質を吹き飛ばし、

前記少なくとも1つの微粒子フィルタの入口に吸引を適用し、そして、任意に外部補助フ

10

20

フィルタユニットを介して、少なくとも1つの微粒子フィルタからの吹き飛ばされた微粒子物質および重金属および金属化合物を容器に運ぶステップとを含み、

ここで前記の少なくとも一つの第一のSCRと酸化触媒の組合せが、前記ウォールフローフィルタのガス入口側の壁面又はその内側にコーティングされ、二酸化チタン、バナジウム及びタングステンの酸化物から成り、

第二の酸化触媒が、酸化バナジウムおよび金属および/または酸化物形態のパラジウムおよびチタニアから成るV/Ti/Pd触媒であるか、または、酸化バナジウム、酸化タングステンおよび金属および/または酸化物の形態のパラジウムおよびチタニアから成るV/W/Ti/Pd触媒であり、前記少なくとも一つの微粒子フィルタのガス出口側にコーティングされる、

10

前記方法。

【請求項2】

前記少なくとも一つの微粒子フィルタがウォールフローフィルタの形態である、請求項1に記載の方法。

【請求項3】

前記酸化バナジウムが、酸化バナジウム(V)(五酸化バナジウム)、 $V_2O_5$ を含む、または、それからなるものである、請求項2に記載の方法。

【請求項4】

前記酸化タングステンが、酸化タングステン(VI) $WO_3$ を含むか、または、それからなるものである、請求項1~3のいずれか一つに記載の方法。

20

【請求項5】

前記少なくとも一つの微粒子フィルタの本体が、炭化ケイ素、コーディエライト、ムライト、チタン酸アルミニウムまたは焼結金属から製造される、請求項1~4のいずれか一つに記載の方法。

【請求項6】

前記空気が、10~600 msec、好ましくは300 msecの噴射パルス持続時間でパルス噴射される、請求項1~5のいずれか一つに記載の方法。

【請求項7】

前記パルス噴射のための空気が、圧力4~10 bar abs、好ましくは6.5 bar absの圧縮空気で蓄圧タンクから引き出される、請求項1~6のいずれか一つに記載の方法。

30

【請求項8】

前記少なくとも一つのフィルタユニットが、エンジンターボチャージャの上流の圧力容器内に配置される、請求項1~7のいずれか一つに記載の方法。

【請求項9】

前記排気ガスが、0~3 bar absの間の圧力で前記少なくとも一つのフィルタユニットを通過する、請求項8に記載の方法。

【請求項10】

前記少なくとも一つのフィルタユニットの下流において、前記オフガスまたは排気ガス中の窒素酸化物のさらなる選択的触媒還元を追加のステップを含む、請求項1~9のいずれか一つに記載の方法。

40

【請求項11】

前記少なくとも一つのフィルタユニットの下流で、開ループまたは閉ループにおいて、アルカリ溶液または水により排気ガスを洗浄することで、前記排気ガス中に含まれる硫黄酸化物の量を低減する追加のステップを含む、請求項1~10のいずれか一つに記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、プロセスオフガスまたはエンジン排気ガス中に存在する灰、煤、重金属、金

50

属および金属化合物および窒素酸化物（ $\text{NO}_x$ ）の形態の微粒子物質を除去する方法に関する。特に、本発明は、セメントまたはガラスの製造からのプロセスオフガスまたは重質燃料油で作動するエンジンの排気ガスからのこれらの成分の除去に有用である。

【背景技術】

【0002】

これらの粒子含有ガスは、地域の法律において取り除かれる必要がある濃度で、 $\text{NO}_x$ 、揮発性有機化合物（ $\text{VOC}$ ）、 $\text{SO}_2$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{Hg}$ 、 $\text{NH}_3$ 、多環芳香族炭化水素（ $\text{PAH's}$ ）、ダイオキシン類およびフラン類などの複数の汚染物質をしばしば含む。そのために幾つかの従来技術が利用可能である。

【0003】

煤および灰は、典型的には、排気または排気システムに配置された1つまたは複数のフィルタにガスを通過させることによって捕捉され除去される。流れにおいて一定時間の経過の後に捕捉された煤および灰分の量は、フィルタ上の圧力損失を増加させ、フィルタは、圧縮空気または他の手動の手段によって、煤を霧散させ、灰および他の無機粒子を霧散させることで再生させる必要がある。

【0004】

既知の微粒子フィルタシステムは、硫黄化合物および微粒子物質の含有量が比較的小さいオフガスおよび排気ガス用に開発されている。これらのシステムは、例えば、重質燃料油で燃料を補給される海上エンジン、セメントとガラスの生産からの、いわゆるバンカー油および微粒子物質の含有率が高いオフガスを処理する。

【0005】

バンカー油は、非常に重質の炭化水素および多環芳香族化合物を含有する。当該油は、燃焼せずに排気ガス中に灰として終わる化合物でひどく汚染されている。バンカー油に含まれるさらなる汚染物質には、ナトリウム（ $\text{Na}$ ）、カリウム（ $\text{K}$ ）、カルシウム（ $\text{Ca}$ ）、鉄（ $\text{Fe}$ ）、金属硫酸塩（ $\text{MeSO}_4$ ）などの水溶性金属塩だけでなく、油溶性金属バナジウム（ $\text{V}$ ）、鉛（ $\text{Pb}$ ）、ニッケル（ $\text{Ni}$ ）などが挙げられる。

【0006】

$\text{NO}_x$ 、 $\text{VOC}$ 、 $\text{PAH}$ 、ダイオキシン、フランなどのガス状汚染物質の除去は、触媒との接触によって効果的に行うことができる。特に、バナジウム酸化物ベースの触媒は、定置及び自動車用途において、 $\text{NH}_3$ を用いて $\text{NO}_x$ を選択的に還元することによって $\text{NO}_x$ 低減のために一般的に使用される触媒である。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明の一般的な目的は、オフガスまたは排気ガス中の $\text{NO}_x$ および $\text{VOC}$ の除去と共に灰および煤の形態の微粒子物質を減少させる方法を提供することであり、この方法で使用される微粒子フィルタを再生する必要がある場合でさえ、効果的にクリーニングでき、連続的に運転できる方法を提供することである。

【0008】

上記のように、プロセスおよびエンジン排気ガスからのオフガス中の微粒子物質は、燃焼させることができない無機灰をさらに含み、したがって、時間の経過とともにフィルタ内に蓄積し、圧力損失を増大させる。従って、無機灰及び煤の残量は、フィルタを通る排気ガスの流れ方向を周期的に逆転させることによって、又は空気の衝撃噴射によって灰及び煤を吹き飛ばして除去する必要がある。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明の本質的な特徴は、 $\text{NO}_x$ の選択的接触還元（ $\text{SCR}$ ）において活性であり、かつ煤の燃焼及び $\text{VOC}$ 酸化を促進する触媒を用いてフィルタを触媒することにより、微粒子フィルタの受動的な煤の再生と共にガス状不純物を連続的に除去することであり、微粒子フィルタの圧力損失を低く抑え、フィルタの出口への空気のパルス噴射による定期的か

10

20

30

40

50

つ効果的に微粒子の吹き飛ばしを行うことにより、濾過処理を改善する。

【0010】

要約すると、本発明は、煤、灰、金属および金属化合物の形態の微粒子物質を、プロセスオフガスまたはエンジン排気ガス中に存在する炭化水素および窒素酸化物と共に除去する方法を提供し、

窒素還元剤を含むプロセスオフガスまたはエンジン排気ガスを提供するか、または窒素還元剤をオフガスまたは排気ガスに添加するステップ；

少なくとも1つの微粒子フィルタをそれぞれ含む少なくとも1つのフィルタユニットに225 ~ 550 のガス温度でオフガスまたは排気ガスを通過させ、微粒子物質を捕捉するステップと；

前記少なくとも1つの微粒子フィルタに捕捉された煤の量を減少させ、前記窒素還元剤による選択的接触還元（SCR）および前記微粒子フィルタに配置されているSCRと酸化触媒の組合せとの接触による酸化によって前記オフガスまたは排気ガス中の窒素酸化物および炭化水素の量を減少させるステップと；

前記少なくとも1つのフィルタユニットをオフガスまたは排気ガスの流れから定期的に切り離すステップと；

前記少なくとも1つの微粒子フィルタの出口に前記排気ガスの先の流れとは逆に空気をパルス噴射することによって、前記出口に空気パルスを適用し、前記少なくとも1つの微粒子フィルタから前記重金属と共に捕捉された微粒子物質を吹き飛ばし、前記少なくとも1つの微粒子フィルタの入口に吸引を適用し、そして、任意に外部補助フィルタユニットを介して、少なくとも1つの微粒子フィルタからの吹き飛ばされた微粒子物質および重金属を容器に運ぶステップとを含み、

前記のSCRと酸化触媒の組合せが、二酸化チタン、バナジウム及びタングステンの酸化物から成ることを特徴とする方法である。

【発明を実施するための形態】

【0011】

好ましい実施形態を以下に開示する。これらの実施形態は、それぞれ単独で、またはそれらの組み合わせで使用することができる。

【0012】

本発明に使用される微粒子フィルタは、炭化ケイ素、コーディエライト（堇青石；cordierite）、ムライト、チタン酸アルミニウムまたは焼結金属から製造されることが好ましい。

【0013】

典型的には、本発明に使用されるフィルタは、最高のクリーニング効率を保証するウォールフローフィルタとして形成されるが、他のフィルタタイプを採用することもできる。

【0014】

触媒は、フィルタ壁面および/または内側にコーティング（被覆）される。

【0015】

触媒活性材料は、以下に「V/W/Ti触媒」と呼ばれる、酸化バナジウム、酸化タングステンおよびチタニアからなる触媒組成物である。

【0016】

用語「バナジウム酸化物」または「バナジウム酸化物」は、酸化バナジウム（II）（一酸化バナジウム）、VO；またはバナジウム（III）酸化物（バナジウムセスキオキサイドまたは三酸化物）、V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>；または酸化バナジウム（IV）（二酸化バナジウム）、VO<sub>2</sub>；または酸化バナジウム（V）五酸化バナジウム、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>を示す。

【0017】

好ましくは、本発明で使用するための酸化バナジウムは、酸化バナジウム（V）（五酸化バナジウム）、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>を含む、または、それからなるものである。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 1 8 】

タングステンはいくつかの酸化状態を有し、したがって酸化物：  
酸化タングステン ( I I I )  
酸化タングステン ( I V )  
酸化タングステン ( V I )  
五酸化タングステンである。

## 【 0 0 1 9 】

本発明に使用するのに好ましい酸化タングステンは、酸化タングステン ( V I )  $W O_3$  を含むか、または、それからなるものである。

## 【 0 0 2 0 】

用語「チタニア」は、二酸化チタン (  $T i O_2$  ) を示す。

## 【 0 0 2 1 】

この触媒は、炭化水素の除去 (  $V O C$  ) および  $N H_3$  との  $S C R$  反応による  $N O_x$  の除去の両方において活性がある。

## 【 0 0 2 2 】

さらに別の実施形態では、 $V / W / T i$   $S C R$  触媒は、ガス入口側およびウォールフローフィルタの壁内に被覆され、ここで、酸化バナジウムおよび金属および/または酸化物形態のパラジウムおよびチタニアから成るか、または、酸化バナジウム、酸化タングステンおよび金属および/または酸化物の形態のパラジウムおよびチタニアから成るさらなる触媒組成物が、ウォールフローフィルタのガス出口側でコーティングされる。

## 【 0 0 2 3 】

$V / W / T i / P d$  触媒または  $V / T i / P d$  触媒をフィルタの出口側に設ける利点は、フィルタからのアンモニアおよび一酸化炭素のより低いスリップである。

## 【 0 0 2 4 】

上記のように、本発明のさらなる本質的な特徴は、重油の燃焼中に形成される捕捉された微粒子物質の除去である。微粒子フィルタは、排気ガスの流れからフィルタを遮断することによって定期的にクリーニングしなければならない。

## 【 0 0 2 5 】

オフガスまたは排気ガスは、複数のフィルタユニットを通過することが好ましい。次いで、以下でより詳細に説明するように、本発明による方法により、すべてのフィルタユニットを循環洗浄ループで洗浄することができる。少なくとも1つのフィルタユニットが濾過モードのままであるため、エンジンは連続運転状態を維持することができます。

## 【 0 0 2 6 】

微粒子フィルタのクリーニング中、空気は、 $10 \sim 600 \text{ m s e c}$ 、好ましくは  $300 \text{ m s e c}$  の噴射パルス持続時間で排気ガスの先の流れとは逆に噴射される。

## 【 0 0 2 7 】

クリーニングサイクルでは、微粒子フィルタまたはフィルタユニットの部分 ( フィルタ表面全体の  $5 \sim 50\%$  ) を出口において閉じことができ、空気を、例えば、閉じられたバルブにおいてまたはその近くの位置のバルブまたはノズルにより出口に注入することができる。これにより、微粒子フィルタ内に捕集された灰、未燃焼の煤および重金属、金属、金属化合物を含む微粒子物質を吹き飛ばすことが効果的になる。なぜなら、出口が開放されている場合と比べて微粒子フィルタに注入される空気パルスの量がより少ないからである。後者の場合、空気パルスは微粒子フィルタを包むフィルタユニット全体にわたって伝播し、したがって洗浄効果を制限する。

## 【 0 0 2 8 】

あるいは、各微粒子フィルタの出口は、より強力な空気噴射パルスを使用してクリーニングサイクルの間に開くことができる。この実施形態の利点は、単純かつよりコンパクトなフィルタ構成である。

## 【 0 0 2 9 】

洗浄 ( クリーニング ) される微粒子フィルタへの空気噴射パルスの間に、微粒子フィル

10

20

30

40

50

タの入口側から高濃度の微粒子物質を含むクリーニング空気流が出て、空気流が適切な吸引システムによって捕捉される。吹き飛ばされた微粒子物質を含む空気流は、微粒子フィルタの入口から、微粒子フィルタの入口にまたはその近傍に設置された穿孔されたグリッドを任意選択的に備えた吸引パイプを通して運ばれる。吸引パイプは、吸引ポンプなどの吸引源に接続され、それは微粒子フィルタの出口への空気パルスの噴射中または後に作動する。

【 0 0 3 0 】

微粒子物質は、外部補助低温フィルタまたは補助高温フィルタまたはその両方を介して吸引パイプ内に吸引されてもよく、必要に応じて上述のような煤燃焼触媒で触媒される。これにより、メインの微粒子フィルタから除去され清浄空気流中に含まれる微粒子物質は、補助フィルタ内の流れから分離され、その後、将来の処分のために貯蔵容器に放出される。

10

【 0 0 3 1 】

吸引源は、小さな補助フィルタを備えた外部吸引ポンプによって代替的に構成することができる。補助フィルタは、吸引ガス流路内の空気流に担持された粒子を収集する。

【 0 0 3 2 】

あるいは、吸引流は、微粒子フィルタを横切る圧力損失を利用して生成することもできる。この実施形態では、吸引パイプは、フィルタユニットまたは微粒子フィルタの排気ガス入口側とフィルタユニットまたは微粒子フィルタからの排気ガス出口側を接続し、吸引パイプに設けられた補助フィルタを介して、微粒子フィルタから吹き飛ばされた微粒子物質が吸引される。クリーニングサイクルが休止状態にあるとき、捕捉された微粒子物質を補助フィルタから除去することができる。

20

【 0 0 3 3 】

吸引パイプ内の圧力は、吸引パイプ内の微粒子物質の効率的な輸送を保證するのに十分低くなければならない。

【 0 0 3 4 】

好ましくは、吸引パイプ内の圧力は、微粒子フィルタ内部の圧力より 3 0 ~ 3 0 0 m b a r 低い範囲にある。

【 0 0 3 5 】

本発明のさらに別の実施形態では、パルス噴射のための空気は、圧力 4 ~ 1 0 バール ( b a r a b s )、好ましくは 6 . 5 バール ( b a r a b s ) の圧縮空気蓄圧タンクから引き出される。

30

【 0 0 3 6 】

さらに一実施形態では、前記ユニットは、エンジンターボチャージャの上流の圧力容器内に配置される。前記排気ガスは、0 ~ 3 b a r a b s の間の圧力で前記フィルタユニットを通過することができる。

【 0 0 3 7 】

この実施形態では、煤の燃焼温度は、追加の排気ガス加熱なしに、約 4 0 0 度より最適なレベルに保つことができる。さらなる利点として、排気ガスの圧力および温度を上昇させると、微粒子フィルタの圧力損失が減少する。この結果、効果的な濾過に必要とされる微粒子フィルタの容積が減少し、例えば、排気ガス処理のためのスペースが限られている船舶に設置することが有利となる。

40

【 0 0 3 8 】

上記に開示した本発明のさらなる特徴は、エンジンにおいて重質燃料油をさせる場合、プロセスオフガス中で形成される硫黄酸化物を除去することができる。前記フィルタにおける上流 S C R および酸化触媒は硫黄化合物に対して耐性であり、S O <sub>2</sub> および S O <sub>3</sub> の酸化電位が制限され、S O <sub>2</sub> および S O <sub>3</sub> 除去のための S O X 洗浄装置 ( s c r u b b e r ) の使用を促進する。

【 0 0 3 9 】

したがって、さらなる実施形態では、この方法は、少なくとも 1 つのフィルタユニット

50

の下流で、アルカリ性水溶液または海水のアルカリ溶液を含むスクラブ液（洗浄液）で開ループまたは閉ループの前記ガスを洗浄することによってガス中に含まれる硫黄酸化物の量を低減する追加のステップを含む。アルカリ性スクラブ液では、硫黄酸化物は無害のアルカリ金属硫酸塩または亜硫酸塩に変換される。これにより、硫黄酸化物は、硫酸ミストなしでオフガスからほぼ完全に除去され、透明な低濁度の使用済み溶液は、後の処分のために貯蔵される。

## フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	
F 0 1 N	3/029 (2006.01)	F 0 1 N	3/029 C
B 0 1 D	46/42 (2006.01)	B 0 1 D	46/42 C
B 0 1 D	53/50 (2006.01)	B 0 1 D	53/50 2 3 0
B 0 1 D	53/14 (2006.01)	B 0 1 D	53/50 2 7 0
B 0 1 D	39/20 (2006.01)	B 0 1 D	53/14 2 1 0
B 0 1 D	53/94 (2006.01)	B 0 1 D	39/20 D
B 0 1 J	23/648 (2006.01)	B 0 1 D	39/20 A
B 0 1 D	53/86 (2006.01)	B 0 1 D	53/94 2 4 1
B 0 1 D	53/90 (2006.01)	B 0 1 D	53/94 4 0 0
B 0 1 J	23/30 (2006.01)	B 0 1 D	53/94 2 8 0
B 0 1 J	23/652 (2006.01)	B 0 1 J	23/648 A
		B 0 1 D	53/86 2 4 1
		B 0 1 D	53/86 2 8 0
		B 0 1 D	53/86 2 2 2
		B 0 1 D	53/90
		B 0 1 J	23/30 A
		B 0 1 J	23/652 A
		B 0 1 D	53/94 2 2 2

(74)代理人 100111486

弁理士 鍛冶澤 實

(74)代理人 100139527

弁理士 上西 克礼

(74)代理人 100164781

弁理士 虎山 一郎

(72)発明者 ヨハンセン・ケルド

デンマーク王国、3 6 0 0 フレゼレクススンド、スンドビュリル、ハスベンホルム・アレー、4

(72)発明者 アルケッティ・マウリツィオ

スイス連邦、6 6 5 3 ヴェルシオ、カレズグ、1 5

審査官 首藤 崇聡

(56)参考文献 特開平04 - 072412 (JP, A)

特開2013 - 015087 (JP, A)

特開2004 - 285881 (JP, A)

特開2013 - 234639 (JP, A)

国際公開第2014 / 125296 (WO, A1)

特開2002 - 018225 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

F 0 1 N 3 / 0 1

F 0 1 N 3 / 0 2 - 3 / 0 3 8