

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2014-144424

(P2014-144424A)

(43) 公開日 平成26年8月14日(2014.8.14)

(51) Int.Cl.		F I		テーマコード (参考)
<b>B O 1 J 27/199 (2006.01)</b>		B O 1 J 27/199	Z A B A	4 D O 4 8
<b>B O 1 J 27/198 (2006.01)</b>		B O 1 J 27/198	A	4 G 1 6 9
<b>B O 1 D 53/86 (2006.01)</b>		B O 1 D 53/36	E	

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願2013-14366 (P2013-14366)	(71) 出願人	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8 9号
(22) 出願日	平成25年1月29日 (2013.1.29)	(74) 代理人	100079038 弁理士 渡邊 彰
		(74) 代理人	100106091 弁理士 松村 直都
		(74) 代理人	100060874 弁理士 岸本 瑛之助
		(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

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アンモニア分解用触媒

(57) 【要約】

【課題】 船舶用ディーゼルエンジン等の内燃機関の排ガスなどの浄化処理にあたり、アンモニア系還元剤を用いた脱硝触媒システムの後において、排ガス中に高濃度の $\text{SO}_x$  ( $\text{SO}_2$  および  $\text{SO}_3$ ) が含有されていても、安定したアンモニア分解性能を有するアンモニア分解用触媒を提供する。

【解決手段】 排ガス中のアンモニアを分解する触媒は、酸化チタンと酸化バナジウムを担持した脱硝触媒を触媒基体として、または酸化チタンと酸化バナジウムと酸化タングステンを担持した脱硝触媒を触媒基体として、さらにこれに触媒活性成分として亜鉛、カルシウム、およびリンを担持するものである。ここで、排ガスは、船舶用ディーゼルエンジン等の内燃機関の排ガスなどで、アンモニアおよび硫酸化合物を含有するものである。

【選択図】 なし

**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

排ガス中のアンモニアを分解する触媒であって、酸化チタンと酸化バナジウムを担持した脱硝触媒を触媒基体として、さらにこれに触媒活性成分として亜鉛、カルシウム、およびリンを担持することを特徴とする、アンモニア分解用触媒。

**【請求項 2】**

排ガス中のアンモニアを分解する触媒であって、酸化チタンと酸化バナジウムと酸化タングステンを担持した脱硝触媒を触媒基体として、さらにこれに触媒活性成分として亜鉛、カルシウム、およびリンを担持することを特徴とする、アンモニア分解用触媒。

**【請求項 3】**

排ガスが、アンモニアおよび硫黄酸化物を含有する内燃機関の排ガスであることを特徴とする、請求項 1 または 2 に記載のアンモニア分解用触媒。

**【発明の詳細な説明】****【技術分野】****【0001】**

本発明は、アンモニア分解用触媒、さらに詳しくは、例えば船舶用ディーゼルエンジン等の内燃機関の排ガスなどの高濃度の硫黄酸化物 ( $\text{SO}_x$ ) を含有する排ガスにおいても、安定したアンモニア分解性能を有するアンモニア分解用触媒に関するものである。

**【背景技術】****【0002】**

一般に、船舶などに用いられるエンジンには、船舶推進用エンジン、発電機用補機エンジン、焼却炉が含まれるが、前記 2 つのエンジンからの排ガス量が多く、エンジンとしては、化石燃料、特に硫黄分の多い A 重油、C 重油を燃料とするディーゼルエンジンが主流であり、排ガス中の窒素酸化物 ( $\text{NO}_x$ ) が規制の対象となっている。

**【0003】**

船舶用ディーゼルエンジン等の内燃機関の排ガス中の窒素酸化物の除去方法としては、下記の特許文献 1 および 2 に記載のように、排ガスにアンモニア系還元剤を添加し、脱硝触媒に接触させる方法がある。そしてこの場合、脱硝触媒の設置箇所は、過給器前や後など様々である。

**【0004】**

また、船舶用ディーゼルエンジン等の内燃機関の排熱を回収する熱交換器が過給器下流に設置されることがあるが、アンモニア系還元剤を用いた脱硝触媒システムの下流に熱交換器を設置すると、熱交換器にエンジン燃料や潤滑油、還元剤に由来する物質が堆積し、熱交換器の閉塞を招くため、連続した脱硝システムの運転ができないという問題があった。

**【0005】**

ここで、熱交換器に堆積する物質は、燃料および潤滑油に由来するすすや硫酸カルシウムがあるが、それ以外に硫酸アンモニウムおよび / または硫酸水素アンモニウムが検出されている。また、これら堆積物はアンモニア系還元剤を添加した場合に発生することが確認されている。

**【0006】**

熱交換器への堆積を防止するには硫酸アンモニウム、硫酸水素アンモニウムの生成を抑制する必要がある。硫酸アンモニウム、硫酸水素アンモニウムの生成抑制には排ガス中の硫黄酸化物 ( $\text{SO}_x$ ) 濃度またはアンモニア濃度の低減が有効である。

**【0007】**

$\text{SO}_x$  ( $\text{SO}_2$  および  $\text{SO}_3$ ) 濃度の低減方法としては、アルカリ水溶液などに吸収させる方法や、硫黄含有量が少ない燃料を使用する方法がある。前者の方法では、排ガス温度の低下するため熱交換器での熱回収効率が低下するため好ましくない。後者の方法では、燃料費の増加を招くため好ましくない。よって、 $\text{SO}_x$  低減方法としては、現在まで効果的な方法が見当たらない。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 0 8 】

一方、アンモニアの低減技術としては、アンモニア酸化触媒を用いたアンモニア分解装置を用いる方法がある。下記の特許文献 3 および 4 には、アンモニア酸化触媒として、銅 (Cu) 担持触媒、チタン (Ti) とケイ素 (Si) の複合酸化物に、バナジウム (V)、タングステン (W)、および白金 (Pt) を担持した触媒が示されており、SOx 含有排ガスでも効果があるとされている。しかしながら、特許文献 3 および 4 の明細書の各実施例においては、硫黄酸化物 (SOx) がいない条件下での実験結果しか記載されておらず、また触媒の長期安定性についても記載がない。

## 【 先行技術文献 】

## 【 特許文献 】

10

## 【 0 0 0 9 】

【 特許文献 1 】 特開 2 0 1 1 - 1 4 9 3 2 9 号 公 報

【 特許文献 2 】 特開 2 0 1 2 - 8 2 8 0 4 号 公 報

【 特許文献 3 】 特開平 7 - 9 1 6 4 4 号 公 報

【 特許文献 4 】 特開平 7 - 2 8 9 8 9 7 号 公 報

## 【 発明の概要 】

## 【 発明が解決しようとする課題 】

## 【 0 0 1 0 】

一般的に、アンモニア分解触媒は SOx による性能低下が大きく、これまでに SOx 含有排ガスに適用可能なアンモニア分解触媒は見出されていない。

20

## 【 0 0 1 1 】

本発明の目的は、上記の従来技術の問題を解決し、船舶用ディーゼルエンジン等の内燃機関の排ガスなどの硫黄酸化物濃度が高い排ガスにおいても、安定したアンモニア分解性能を有するアンモニア分解用触媒を提供し、ひいては船舶用ディーゼルエンジン等の内燃機関の排ガスなどの浄化処理において、アンモニア系還元剤を用いた脱硝触媒システムの下流に排熱回収用熱交換器を設置した場合にも、還元剤に由来する硫酸アンモニウムおよび/または硫酸水素アンモニウムの生成を抑制することができ、これらの物質が熱交換器に堆積するのを阻止することができ、これによって熱交換器の閉塞を招くことなく、連続した排ガスの脱硝システムの運転が可能となる、アンモニア分解用触媒を提供することにある。

30

## 【 課題を解決するための手段 】

## 【 0 0 1 2 】

本発明者らは、上記の点に鑑み鋭意研究を重ねた結果、船舶用ディーゼルエンジン等の内燃機関の排ガスなどの浄化処理にあたり、アンモニア系還元剤を用いた脱硝触媒システムの後において、硫黄酸化物 (SOx) 濃度が高い排ガス中に含有されるアンモニアを分解する触媒として、酸化チタンと酸化バナジウム、または酸化チタンと酸化バナジウムと酸化タングステンを担持した脱硝触媒を触媒基体として、さらにこれに触媒活性成分として亜鉛、カルシウム、およびリンを担持した触媒を使用することにより、排ガス中に高濃度の SOx が含有されていても、安定したアンモニア分解性能を発揮することが可能となることを見出し、本発明を完成するに至ったものである。

40

## 【 0 0 1 3 】

上記の目的を達成するために、請求項 1 の発明は、排ガス中のアンモニアを分解する触媒であって、酸化チタンと酸化バナジウムを担持した脱硝触媒を触媒基体として、さらにこれに触媒活性成分として亜鉛、カルシウム、およびリンを担持することを特徴としている。

## 【 0 0 1 4 】

請求項 2 の発明は、排ガス中のアンモニアを分解する触媒であって、酸化チタンと酸化バナジウムと酸化タングステンを担持した脱硝触媒を触媒基体として、さらにこれに触媒活性成分として亜鉛、カルシウム、およびリンを担持することを特徴としている。

## 【 0 0 1 5 】

50

請求項3の発明は、請求項1または2に記載のアンモニア分解用触媒であって、排ガスが、アンモニアおよび硫黄酸化物を含有する内燃機関の排ガスであることを特徴としている。

【発明の効果】

【0016】

請求項1および2の発明によれば、船舶用ディーゼルエンジン等の内燃機関の排ガスなどの浄化処理にあたり、アンモニア系還元剤を用いた脱硝触媒システムの後において、排ガス中に高濃度の $SO_x$  ( $SO_2$  および  $SO_3$ ) が含有されていても、安定したアンモニア分解性能を発揮することができ、ひいては船舶用ディーゼルエンジン等の内燃機関の排ガスなどの浄化処理において、アンモニア系還元剤を用いた脱硝触媒システムの下流に排熱回収用熱交換器を設置した場合にも、還元剤に由来する硫酸アンモニウムおよび/または硫酸水素アンモニウムの生成を抑制することができ、これらの物質が熱交換器に堆積するのを阻止することができ、これによって熱交換器の閉塞を招くことなく、連続した排ガスの脱硝システムの運転が可能となるという効果を奏する。

10

【図面の簡単な説明】

【0017】

【図1】本発明のアンモニア分解触媒の性能を評価するためのアンモニア分解実験装置のフローシートである。

【発明を実施するための形態】

【0018】

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。

20

【0019】

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排ガスなどの浄化処理にあたり、アンモニア系還元剤を用いた脱硝触媒システムの後において、高濃度の $SO_x$  ( $SO_2$  および  $SO_3$ ) が含有されている排ガス中のアンモニアを分解する触媒であって、酸化チタンと酸化バナジウムを担持した脱硝触媒を触媒基体として、さらにこれに触媒活性成分として亜鉛 (Zn)、カルシウム (Ca)、およびリン (P) を担持することを特徴としている。

【0020】

また本発明は、同排ガス中のアンモニアを分解する触媒であって、酸化チタンと酸化バナジウムと酸化タングステンを担持した脱硝触媒を触媒基体として、さらにこれに触媒活性成分として亜鉛 (Zn)、カルシウム (Ca)、およびリン (P) を担持することを特徴としている。

30

【0021】

ここで、有効成分が酸化チタンと酸化バナジウム、または酸化チタンと酸化バナジウムと酸化タングステンである脱硝触媒よりなる触媒基体を調製する場合、バナジウムの前駆体としては、メタバナジン酸アンモニウム (以下、AMVという) 粉末を用いることが好ましい。そして、メタバナジン酸アンモニウム粉末は、粒径  $10\mu m$  以下の粒子が、累積含有率で20%以上、好ましくは25%以上含まれているものであることが好ましい。より細かな粒径のAMV粉末を使用することで、チタニアに吸着されるメタバナジン酸アンモニウム粉末粒子のサイズが小さくなり、分散性がよくなるため、触媒性能が向上するものと考えられる。また、粒径の小さいAMV粉末としては、例えば重油灰等の石油系燃焼灰からの再生品を用いるのが好ましい。これにより、粉碎の手間が省けるだけでなく、回収再生品であるために、触媒の製造コストが非常に安くつくので好ましい。

40

【0022】

一方、タングステンの前駆体としては、メタタングステン酸アンモニウム (以下、AMTという) 粉末を用いることが好ましい。

【0023】

そして、例えば、まずシリカゾルと水の混合液にチタニア (酸化チタン) 粉末を所定の

50

割合で加え、スラリーを調製する。ついで、このスラリーに、粒径の小さいメタバナジン酸アンモニウム・AMV粉末を所定の割合で添加し、攪拌後、静置し、チタニアにメタバナジン酸アンモニウムを吸着させる。つぎに、このスラリーに、メタタングステン酸アンモニウム（以下、AMTという）の水溶液を所定の割合で添加し、スラリーを調製する。こうして調製したスラリーに、例えば波板（コルゲート板）と平板とを交互に積層してなるハニカム構造体を浸漬して、ハニカム構造体にスラリー中の触媒前駆体物質を担持させ、スラリーより取り出したハニカム構造体を乾燥し、ついで焼成して、コルゲート・ハニカム構造型の触媒基体を調製する。

#### 【0024】

こうして、酸化チタンとバナジウム酸化物、または酸化チタンとバナジウム酸化物とタングステン酸化物が担持されたコルゲート・ハニカム構造型の脱硝触媒よりなる触媒基体として、さらにこれに触媒活性成分として亜鉛、カルシウム、およびリンを担持するには、例えばつぎのようにして実施する。

#### 【0025】

すなわち、上記の脱硝触媒よりなる触媒基体を、硝酸亜鉛〔 $Zn(NO_3)_2$ 〕水溶液に浸漬した後、取り出し、例えば110℃で乾燥後、400℃の空気下で焼成することにより、亜鉛酸化物（ $ZnO$ ）を担持する。ついで触媒基体を、硝酸カルシウム〔 $Ca(NO_3)_2$ 〕水溶液に浸漬した後、取り出し、例えば110℃で乾燥後、400℃の空気下で焼成することにより、カルシウム酸化物（ $CaO$ ）を担持する。さらに触媒基体を、リン酸（ $P_2O_4$ ）水溶液に浸漬した後、取り出し、例えば110℃で乾燥後、400℃の空気下で焼成することにより、リン酸化物（ $P_2O_3$ ）を担持する。

#### 【0026】

こうして得られた本発明の排ガス中のアンモニア分解用触媒の各触媒活性成分の担持量は、酸化チタンと酸化バナジウム、または酸化チタンと酸化バナジウムと酸化タングステンを担持した脱硝触媒よりなる触媒基体に対し、元素換算で、亜鉛（Zn）0.01～5.0重量%、好ましくは0.05～1.0重量%、カルシウム（Ca）0.01～5.0重量%、好ましくは0.05～1.0重量%、リン（P）0.01～5.0重量%、好ましくは0.05～1.0重量%である。

#### 【0027】

本発明の排ガス中のアンモニア分解用触媒によれば、酸化チタンと酸化バナジウム、または酸化チタンと酸化バナジウムと酸化タングステンを担持した脱硝触媒を触媒基体として、さらにこれに触媒活性成分として亜鉛（Zn）、カルシウム（Ca）、およびリン（P）を担持した触媒を使用することにより、船舶用ディーゼルエンジン等の内燃機関の排ガスなどの浄化処理にあたり、アンモニア系還元剤を用いた脱硝触媒システムの後において、排ガス中に高濃度の $SO_x$ （ $SO_2$ および $SO_3$ ）が含有されていても、安定したアンモニア分解性能を発揮することが可能である。

#### 【実施例】

#### 【0028】

つぎに、本発明の実施例を比較例と共に説明するが、本発明は、これらの実施例に限定されるものではない。

#### 【0029】

##### （実施例1）

以下の手順で、本発明による排ガス中のアンモニア分解用触媒を製造した。

#### 【0030】

（1）まず、触媒基体である脱硝触媒としては、酸化チタンと酸化バナジウムと酸化タングステンを担持した市販のコルゲート・ハニカム構造型脱硝触媒（商品名：NOXNO N700、日立造船社製）を使用した。

#### 【0031】

（2）上記触媒基体である脱硝触媒を硝酸亜鉛〔 $Zn(NO_3)_2$ 〕水溶液に10分浸漬した後、取り出し、110℃乾燥後、400℃空気下で焼成することで、酸化亜鉛を担持

10

20

30

40

50

した。

【 0 0 3 2 】

( 3 ) ついで、この触媒基体である脱硝触媒を硝酸カルシウム〔  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  〕水溶液に 1 0 分浸漬した後、取り出し、1 1 0 乾燥後、4 0 0 空気下で焼成することで、酸化カルシウムを担持した。

【 0 0 3 3 】

( 4 ) さらに、この触媒基体である脱硝触媒をリン酸〔  $\text{H}_3\text{PO}_4$  〕水溶液に 1 0 分浸漬した後、取り出し、1 1 0 乾燥後、4 0 0 空気下で焼成することで、酸化リンを担持した。

【 0 0 3 4 】

( 5 ) 触媒基体である脱硝触媒に担持したアンモニア分解用触媒の各触媒活性成分の担持量は、酸化チタンと酸化バナジウムと酸化タングステンを担持した脱硝触媒よりなる触媒基体に対し、元素換算で、亜鉛 (  $\text{Zn}$  ) が 0 . 2 重量 %、カルシウム (  $\text{Ca}$  ) が 0 . 7 重量 %、リン (  $\text{P}$  ) が 0 . 6 重量 % であった。

【 0 0 3 5 】

( 実施例 2 )

実施例 1 の場合と同様にして、本発明による排ガス中のアンモニア分解用触媒を製造するが、実施例 1 の場合と異なる点は、触媒基体である脱硝触媒として、酸化チタンと酸化バナジウムとを担持した市販のコルゲート・ハニカム構造型脱硝触媒 ( 商品名 :  $\text{NOXNON700}$ 、日立造船社製 ) を使用した点にある。

【 0 0 3 6 】

触媒基体である脱硝触媒に担持したアンモニア分解用触媒の各触媒活性成分の担持量は、酸化チタンと酸化バナジウムを担持した脱硝触媒よりなる触媒基体に対し、元素換算で、亜鉛 (  $\text{Zn}$  ) が 0 . 2 2 重量 %、カルシウム (  $\text{Ca}$  ) が 0 . 7 8 重量 %、リン (  $\text{P}$  ) が 0 . 6 7 重量 % であった。

【 0 0 3 7 】

( 性能試験 )

実施例 1 と 2 で製造した本発明による排ガス中のアンモニア分解用触媒の性能を評価するために、図 1 に示す実験装置を用いて、下記の試験を行なった ( 図 1 中の MF は、マスフローコントローラーを意味する ) 。

【 0 0 3 8 】

排ガスとしては、下記の表 1 に示すように、酸素 (  $\text{O}_2$  ) を 1 3 . 8 [  $\text{vol} \% - \text{dry}$  ]、水 (  $\text{H}_2\text{O}$  ) を 1 0 [  $\text{vol} \% - \text{wet}$  ]、窒素酸化物 (  $\text{NO}_x$  ) を 1 0 2 0 [  $\text{ppmv}$  ]、アンモニア (  $\text{NH}_3$  ) を 8 5 0 [  $\text{ppmv}$  ]、硫黄酸化物 (  $\text{SO}_x$  ) を 6 0 0 [  $\text{ppmv}$  ]、それぞれ含有する合成ガスを、3 7 0 [    ] の温度で排ガスとして供給してアンモニア分解処理工程を行った。

【 表 1 】

ガス種	含有量	単 位
$\text{NO}_x$	1 0 2 0	$\text{ppmv}$
$\text{SO}_x$	6 0 0	$\text{ppmv}$
$\text{NH}_3$	8 5 0	$\text{ppmv}$
$\text{O}_2$	1 3 . 8	$\text{vol} \% - \text{dry}$
$\text{H}_2\text{O}$	4 . 9 5	$\text{vol} \% - \text{wet}$
ガス温度 : 3 7 0 °C		

【 0 0 3 9 】

そして、図 1 に示す実験装置のアンモニア分解反応器に、実施例 1 と 2 で製造した本発明による排ガス中のアンモニア分解用触媒をそれぞれ充填した。

【 0 0 4 0 】

また比較として、比較例 1 では、酸化チタンにバナジウム酸化物およびタンゲステン酸化物が担持された市販のコルゲート・ハニカム構造型脱硝触媒（商品名：NOXNON700、日立造船社製）を充填し、比較例 2 では、市販の白金担持酸化アルミニウムよりなるアンモニア分解用触媒（商品名：DASH20M、エヌ・イーケムキャット社製）を充填した。

【 0 0 4 1 】

下記の表 2 に示すように、実験装置のアンモニア分解反応器における面積速度を 50 (m/h) とし、反応温度を 420 とした。

10

【 0 0 4 2 】

ここで、面積速度は、ハニカム型触媒のガス接触面積あたりの処理ガス量であり、次式で表される。

【 0 0 4 3 】

面積速度 = 処理ガス量 (Nm<sup>3</sup>/h) / ガス接触面積 (m<sup>2</sup>)

そして、各触媒を充填したアンモニア分解反応器について、SO<sub>x</sub> 添加前のアンモニア分解率 (%) と、SO<sub>x</sub> 添加 500 時間後のアンモニア分解率 (%) と測定し、得られた結果を下記の表 2 にあわせて記載した。

【表 2】

20

	面積速度 (m/h)	反応温度 (°C)	アンモニア分解率 (%)	
			SO <sub>x</sub> 添加前	SO <sub>x</sub> 添加 500 時間後
実施例 1	50	420	40	40
実施例 2	50	420	42	42
比較例 1	50	420	0	0
比較例 2	50	420	95	10

30

【 0 0 4 4 】

表 2 の結果から明らかなように、本発明の実施例 1 および実施例 2 と、比較例 1 の比較により、酸化チタンと酸化バナジウムと酸化タンゲステン、または酸化チタンと酸化バナジウムを担持した脱硝触媒を触媒基体として、さらにこれに触媒活性成分として亜鉛 (Zn)、カルシウム (Ca)、およびリン (P) を担持させることで、アンモニア分解性能が得られることが確認できた。

【 0 0 4 5 】

また、実施例 1 と比較例 2 の比較により、本発明の実施例 1 のアンモニア分解用触媒が、SO<sub>x</sub> 添加後においても安定したアンモニア分解率が得られることが判明した。

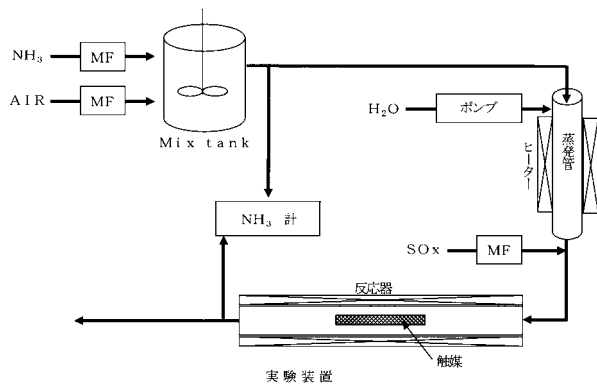
40

【 0 0 4 6 】

以上の結果より、本発明の排ガス中のアンモニア分解用触媒によれば、船舶用ディーゼルエンジン等の内燃機関の排ガスなどの浄化処理にあたり、アンモニア系還元剤を用いた脱硝触媒システムの後において、排ガス中に高濃度の SO<sub>x</sub> (SO<sub>2</sub> および SO<sub>3</sub>) が含有されていても、安定したアンモニア分解性能を発揮し、ひいては船舶用ディーゼルエンジン等の内燃機関の排ガスなどの浄化処理において、アンモニア系還元剤を用いた脱硝触媒システムの下流に排熱回収用熱交換器を設置した場合にも、還元剤に由来する硫酸アンモニウムおよび / または硫酸水素アンモニウムの生成を抑制することができて、これらの物質が熱交換器に堆積するのを阻止することができ、これによって熱交換器の閉塞を招くことなく、連続した排ガスの脱硝システムの運転が可能となることが確認された。

50

【 図 1 】





---

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 8 9 号 日立造船株式会社内

F ターム(参考) 4D048 AA08 AB03 BA02X BA07X BA16X BA23X BA27X BA41X BA44X BB02

BC01

4G169 AA03 BA04A BA04B BB04A BB04B BC09A BC09B BC35A BC35B BC54A

BC54B BC60A BC60B BD07A BD07B CA02 CA03 CA10 CA11 DA06

EA18 ED07 FA03 FB14 FB30