

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5769814号

(P5769814)

(45) 発行日 平成27年8月26日(2015.8.26)

(24) 登録日 平成27年7月3日(2015.7.3)

(51) Int. Cl.

F I

<b>BO1J 33/00</b>	<b>(2006.01)</b>	BO1J 33/00	C
<b>BO1J 23/30</b>	<b>(2006.01)</b>	BO1J 23/30	ZABA
<b>BO1J 23/92</b>	<b>(2006.01)</b>	BO1J 23/92	A
<b>BO1J 38/60</b>	<b>(2006.01)</b>	BO1J 38/60	
<b>BO1D 53/86</b>	<b>(2006.01)</b>	BO1D 53/86	222

請求項の数 4 (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願2013-544058 (P2013-544058)  
 (86) (22) 出願日 平成23年11月17日(2011.11.17)  
 (86) 国際出願番号 PCT/JP2011/076500  
 (87) 国際公開番号 W02013/073032  
 (87) 国際公開日 平成25年5月23日(2013.5.23)  
 審査請求日 平成26年4月17日(2014.4.17)

(73) 特許権者 514030104  
 三菱日立パワーシステムズ株式会社  
 神奈川県横浜市西区みなとみらい三丁目3  
 番1号  
 (74) 代理人 100099623  
 弁理士 奥山 尚一  
 (74) 代理人 100096769  
 弁理士 有原 幸一  
 (74) 代理人 100107319  
 弁理士 松島 鉄男  
 (74) 代理人 100114591  
 弁理士 河村 英文  
 (74) 代理人 100125380  
 弁理士 中村 綾子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 排ガス処理触媒、排ガス処理触媒の製造方法、及び排ガス処理触媒の再生方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

脱硝触媒の表面に、アルカリ金属の炭酸塩、及びアルカリ土類金属の炭酸塩から成るグループから選ばれた少なくとも一種を含む被覆層に $\text{VOSO}_4$ が堆積した脱硝触媒の上記被覆層のみ、酸を用いて除去することを含む排ガス処理触媒の再生方法。

【請求項2】

上記被覆層を、酸を用いて除去し、上記被覆層の除去後に、アルカリ金属の炭酸塩、及びアルカリ土類金属の炭酸塩から成るグループから選ばれた少なくとも一種を含む被覆層を再度設けるようにしてなる請求項1の排ガス処理触媒の再生方法。

【請求項3】

再度設ける被覆層が炭酸カルシウムを含む請求項2の排ガス処理触媒の再生方法

【請求項4】

上記酸として、塩酸を用いる請求項1～3のいずれかの排ガス処理触媒の再生方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、排ガス処理触媒、特に、高濃度硫黄分含有燃料燃き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を除去する排ガス処理触媒、排ガス処理触媒の製造方法、及び排ガス処理触媒の再生方法に関する。

【0002】

10

20

ボイラ等の燃焼装置からの燃焼排ガス中の窒素酸化物（ $\text{NO}_x$ ）の除去方法としては、窒素酸化物除去触媒（以下「脱硝触媒」という。）の存在下、アンモニア（ $\text{NH}_3$ ）を還元剤に利用して $\text{NO}_x$ を無害な窒素及び水に分解するアンモニア接触還元法が実用化されている。

【0003】

一方、オリマルジョン〔ベネズエラ国オリノコ州で採取される超重質油（オリノコタール）に水及び界面活性剤を混合して常温での取り扱い性を容易化した水中油滴形のエマルジョン（三菱商事株式会社の商品名）〕やアスファルトや減圧残渣油（vacuum residual oil：VOR）等の超重質油は、C重油に比べて、硫黄を2～3倍、バナジウムを5～7倍（%オーダー）含有し、また、その燃焼排ガス中の $\text{SO}_2$ 濃度が非常に高い。

10

【0004】

このような燃料を用いた、高濃度硫黄分含有燃料焚きボイラでは、上記したようにダスト中に%オーダーのバナジウムが含まれる。このため、運転中に、使用される脱硝触媒の表面にバナジウム化合物が堆積して行く。

【0005】

上記バナジウムは、脱硝触媒の活性成分である。しかし、他方で、副反応の $\text{SO}_2$ 酸化反応も促進する物質である。

堆積するバナジウムのため、実機では、経時的に $\text{SO}_2$ 酸化反応率がより上昇し、後流に排出される腐食性の $\text{SO}_3$ がより増加することとなっていた。また、排ガス中の $\text{SO}_x$ 濃度が2000ppmv以上の環境では、触媒表面に $\text{VOSO}_4$ の膜が析出し、脱硝触媒中へのガス拡散抑制により、脱硝触媒の脱硝性能の低下を引き起こす結果となっていた。

20

【0006】

ここで、脱硝触媒表面に、メタロシリケートをコーティングすることで経時的な $\text{SO}_2$ 酸化率の上昇を抑制することも試みられていた（特許文献1：日本国特許第3224708号）。

上記手法により、 $\text{VOSO}_4$ が脱硝触媒へ浸透する事は抑制されたが、メタロシリケート・コーティング層上に堆積した $\text{VOSO}_4$ 膜による経時的な $\text{SO}_2$ 酸化率上昇は避けられなかった。そこで、このようなメタロシリケート・コーティング層を用いる場合、 $\text{VOSO}_4$ 膜を取り除く再生処理が必要であった。

30

なお、脱硝触媒を水洗する際の工夫に関し、出願人は、日本国特許第4436124号（特許文献2）を取得している。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】特許第3224708号

【特許文献2】特許第4436124号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

40

【0008】

本発明は、上記事情に関してなされたもので、 $\text{VOSO}_4$ が脱硝触媒の内部に浸透することを効果的に抑制しつつ、堆積した $\text{VOSO}_4$ を容易に除去して脱硝性能を回復させることができるようにした排ガス処理触媒、排ガス処理触媒の製造方法、及びこのような排ガス処理触媒の再生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】

【0009】

上記目的を達成するため、本発明に係る排ガス処理触媒は、脱硝触媒の表面に、アルカリ金属の炭酸塩、及びアルカリ土類金属の炭酸塩から成るグループから選ばれた少なくとも一種を含む被覆層を設けている。

50

また、本発明は、別の側面で、排ガス処理触媒の製造方法であり、該製造方法は、アルカリ金属の炭酸塩、及びアルカリ土類金属の炭酸塩から成るグループから選ばれた少なくとも一種を含むウォッシュコート用スラリーに脱硝触媒を浸漬し、浸漬した脱硝触媒を乾燥し、脱硝触媒の表面にアルカリ金属の炭酸塩、及びアルカリ土類金属の炭酸塩から成るグループから選ばれた少なくとも一種を含む被覆層を設けることを含む。

【0010】

また、本発明は、さらに別の側面で、排ガス処理触媒の再生方法であり、該再生方法は、脱硝触媒の表面に、アルカリ金属の炭酸塩、及びアルカリ土類金属の炭酸塩から成るグループから選ばれた少なくとも一種を含む被覆層に $\text{VOSO}_4$ が堆積した脱硝触媒の上記被覆層のみ、酸を用いて除去することを含む。この再生方法は、その一実施の形態で、上記被覆層を、酸を用いて除去し、上記被覆層の除去後に、アルカリ金属の炭酸塩、及びアルカリ土類金属の炭酸塩から成るグループから選ばれた少なくとも一種を含む被覆層を再度設けるようにしている。

10

【0011】

被覆層に採用することができるアルカリ土類金属の炭酸塩としては、炭酸カルシウムが好適である。再度設ける被覆層も同様に、採用することができるアルカリ土類金属の炭酸塩としては、炭酸カルシウムが好適である。

また、酸としては、塩酸、硝酸、硫酸を用いることができ、塩酸が最も好適である。

【発明の効果】

【0012】

本発明によれば、 $\text{VOSO}_4$ が脱硝触媒の内部に浸透することを効果的に抑制しつつ、堆積した $\text{VOSO}_4$ を容易に除去して脱硝性能を回復させることができるようにした排ガス処理触媒、排ガス処理触媒の製造方法、及び排ガス処理触媒の再生方法が提供される。

20

【図面の簡単な説明】

【0013】

【図1】図1は、本発明に係る排ガス処理触媒の断面構造を模式的に示す概念図である。

【図2】図2は、本発明に係る排ガス処理触媒の再生試験のフローを示す流れ図である。

【図3】図3は、本発明の実施例に係る触媒Bを排ガスに曝露した後の表面X線回折チャートを示すグラフである。

【図4】図4は、本発明の比較例に係る触媒Cを排ガスに曝露した後の表面X線回折チャートを示すグラフである。

30

【図5】図5は、本発明の実施例に係る触媒Bを排ガスに曝露した後、水洗後の表面X線回折チャートを示すグラフである。

【図6】図6は、本発明の実施例に係る触媒Bを排ガスに曝露した後、 $\text{HCl}$ 溶液で洗浄後の表面X線回折チャートを示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0014】

以下に、本発明に係る排ガス処理触媒、排ガス処理触媒の製造方法、及び排ガス処理触媒の再生方法を、好適な実施の形態について説明する。

本発明に係る排ガス処理触媒では、脱硝触媒の表面に、アルカリ金属の炭酸塩、及びアルカリ土類金属の炭酸塩から成るグループから選ばれた少なくとも一種を含む被覆層を設けている。

40

【0015】

本発明の対象となる排ガス脱硝触媒は、特に限定されることはなく、例えば、シリカ、及び/又はチタニアが含まれる担体に、バナジウム-タングステン成分を担持させたものを始めとして、タングステン成分だけを担持させたもの、バナジウム-モリブデン成分を担持させたもの、これら以外の活性成分を担持させたもの等、種々挙げることができる。

【0016】

脱硝触媒の形状としては、ハニカム状のものを採用することが好適である。

50

## 【0017】

本発明に係る排ガス脱処理触媒は、以上のような脱硝触媒の表面に、アルカリ金属の炭酸塩、及びアルカリ土類金属の炭酸塩から成るグループから選ばれた少なくとも一種を含む被覆層を設けることによって製造される。

被覆層には、 $\text{VOSO}_4$ が脱硝触媒の内部に浸透することを効果的に抑制する性能が要求される。そして、堆積した $\text{VOSO}_4$ を容易に除去できる性能も併せて備えることが必要である。

## 【0018】

被覆層を設けるためには、まず、アルカリ金属の炭酸塩、及びアルカリ土類金属の炭酸塩から成るグループから選ばれた少なくとも一種を含むウォッシュコート用スラリーを調製する。

次いで、脱硝触媒を調製したウォッシュコート用スラリーに浸漬する。脱硝触媒を取り出した後、余分なスラリーを除去し、 $80 \sim 150$  で乾燥後、 $300 \sim 600$  で焼成することによって、所望の被覆層を設けた排ガス脱処理触媒を得ることができる。

## 【0019】

被覆層のコート量は、一般的には、八ニカム基材（脱硝触媒）の場合、その表面積で  $1 \text{ m}^2$  当たり  $20 \text{ g} \sim 100 \text{ g}$  が好適である。

## 【0020】

本発明に係る排ガス処理触媒は、オリマルジョン、アスファルト、減圧残渣油（vacuum residual oil: VOR）等の超重質油または高濃度の硫黄を含む石炭等を対象としている。このような高濃度硫黄分含有燃料を燃焼させるボイラ等の燃焼装置から排出される排ガスに対する処理触媒に適用される。

## 【0021】

このような、排ガスに対する処理環境のもと、脱硝触媒の被覆層には、 $\text{VOSO}_4$ が堆積する。

## 【0022】

このことを図1の模式図で示す。

図1は、本発明に係る排ガス処理触媒の一実施の形態をその断面で示したものである。

排ガス処理触媒1は、粒子層で示した脱硝触媒層2を備え、その表面に被覆層3を備える。

$\text{VOSO}_4$ の分子4は、被覆層3でブロックされ、脱硝触媒層2への浸透が抑制される。他方で、 $\text{NO}$ 、 $\text{NH}_3$ 、 $\text{SO}_2$ といった処理対象の分子は、脱硝触媒層2の内部まで拡散可能である。 $\text{VOSO}_4$ の分子4は、被覆層3でブロックされるものの、長時間の使用により被覆層3には、 $\text{VOSO}_4$ が堆積する。

## 【0023】

本発明に係る排ガス処理触媒の再生方法では、 $\text{VOSO}_4$ が堆積した被覆層のみを、酸を用いて除去してしまふこととしている。

除去する方法としては、酸を用いた洗浄が好適である。用いる酸としては、塩酸、硫酸、硝酸を挙げることができる。塩酸を用いた場合、 $0.01$ 規定 $\sim 5$ 規定の濃度範囲が好適である。硫酸の場合、 $0.01$ 規定 $\sim 5$ 規定の濃度範囲が好適である。

## 【0024】

そして、本発明に係る排ガス処理触媒の再生方法では、被覆層を除去した脱硝触媒に対し、アルカリ金属の炭酸塩、及びアルカリ土類金属の炭酸塩から成るグループから選ばれた少なくとも一種を含む被覆層を再度設けこととしている。被覆層を設ける方法は、除去した被覆層と同様の方法でよい。

## 【実施例】

## 【0025】

以下、実施例につき、本発明をさらに具体的に説明する。

## [実施例1：八ニカム触媒の製造]

試薬1級（林純薬製）炭酸カルシウムを用いて、この粉末  $1500 \text{ g}$  を  $4884 \text{ g}$  の

10

20

30

40

50

水に加え、ボールミルにて十分に攪拌、粉碎及びスラリー調整して13wt%炭酸カルシウムのウォッシュコート用スラリーを調製した。

【0026】

次に、96wt%  $TiO_2 - SiO_2 - 1wt\% V_2O_5 - 3wt\% WO_3$  の組成を有するハニカム基材（格子間隔：7.0mm、壁厚：1.0mm）を上記のウォッシュコート用スラリーに浸漬し、取り出した後、余分なスラリーを除去し150℃で乾燥させた。コート量は基材1m<sup>2</sup>あたり25gとし、このコート物を試作ハニカム触媒Bとした。

【0027】

【比較例1：ハニカム触媒の製造】

水ガラス1号（ $SiO_2$ ：30%）：5616gを水：5429gに溶解し、この溶液を溶液Dとした。一方、水：4175gに硫酸アルミニウム：718.9g、塩化第二鉄：110g、酢酸カルシウム：47.2g、塩化ナトリウム：262g及び濃塩酸：2020gを混合して溶解し、この溶液を溶液Eとした。溶液Dと溶液Eを一定割合で供給し、沈殿を生成させ、十分攪拌してpH8.0のスラリーを得た。

このスラリーを20リットルのオートクレーブに仕込み、さらにテトラプロピルアンモニウムブロマイドを500g添加し、160℃にて72時間水熱合成を行い、合成後水洗して乾燥させ、さらに500℃、3時間焼成させ結晶性シリケートFを得た。この結晶性シリケートFは酸化物のモル比で（結晶水を省く）下記の組成式で表され、結晶構造はX線回折で表1にて表示されるものであった。

$0.5Na_2O \cdot 0.5H_2O \cdot [0.8Al_2O_3 \cdot 0.2Fe_2O_3 \cdot 0.25CaO] \cdot 2.5SiO_2$

【0028】

【表1】

格子面間隔 (d 値)	相 対 強 度
11.2 ±0.3	VS
10.0 ±0.3	VS
6.7 ±0.2	W
6.4 ±0.2	M
6.0 ±0.2	M
5.7 ±0.2	W
5.6 ±0.2	M
4.6 ±0.1	W
4.25 ±0.1	M
3.85 ±0.1	VS
3.75 ±0.1	S
3.65 ±0.1	S
3.3 ±0.1	M
3.05 ±0.1	W
3.0 ±0.1	M

VS：非常に強い  
S：強い  
(X線源 CuKα)

M：中級  
W：弱い

10

20

30

40

50

## 【 0 0 2 9 】

上記結晶性シリケートFを4Nの $\text{NH}_4\text{Cl}$ 水溶液40に3時間攪拌して $\text{NH}_4$ イオン交換を実施した。イオン交換後洗浄して100、24時間乾燥させた後、400、3時間焼成してH型の結晶性シリケートFを得た。

得られた結晶性シリケートFを用いて、この粉末1500gを4884gの水に加え、ボールミルにて十分に攪拌、粉碎及びスラリー調整して13wt%触媒粉末のウォッシュコート用スラリーを調製した。

## 【 0 0 3 0 】

次に、96wt% $\text{TiO}_2$  -  $\text{SiO}_2$  - 1wt% $\text{V}_2\text{O}_5$  - 3wt% $\text{WO}_3$ の組成を有するハニカム基材（格子間隔：7.0mm、壁厚：1.0mm）を上記のウォッシュコート用スラリーに浸漬し、取り出した後、余分なスラリーを除去し150で乾燥させた。コート量は基材1m<sup>2</sup>あたり25gとし、このコート物を試作ハニカム触媒Cとした。

10

## 【 0 0 3 1 】

## [実施例2]

実施例1及び比較例1で製造したハニカム触媒B及びCについて、高硫黄油焚発電プラントAに約6000時間実ガス暴露させた後、これらの試作触媒B及び試作触媒Cを5穴×5穴×70mm長さに切り出し、水、1N-HCl（1規定-塩酸）を洗浄液として触媒の洗浄試験を実施した。図1に触媒の洗浄フローを示す。

## 【 0 0 3 2 】

図2の洗浄フローに示すように、切り出し工程101の後、洗浄液/触媒体積比3.0、温度40（水使用時）、60（酸溶液使用時）で4時間洗浄した（工程102）。

20

その後、100の温度で8時間以上乾燥させた（工程103）。

その後、触媒表面を目視、又はX線により回折分析を行った（工程104）。

## 【 0 0 3 3 】

## [洗浄試験の結果]

試作触媒B及びCの洗浄前のX線回折分析結果を図3、4に示す。

洗浄液に水、1N-HCl（1規定-塩酸）を用い再生試験を実施した結果を表2に示す。

洗浄効果は目視と触媒表面のX線回折分析結果で判定した。

## 【 0 0 3 4 】

まず、再生試験後の目視観察を実施した結果、試作触媒Cは目視でコート物が残存していることを確認し、X線回折結果は実施しなかった。試作触媒Cは、いわゆるメタロシリケート被覆層であり、洗浄しても、 $\text{VOSO}_4$ が残存してしまう結果となった。

30

## 【 0 0 3 5 】

一方、試作触媒Bは目視で判定できなかったため、X線回折分析にて再生状況を確認した（図5、6）。図6に示すように、1N-HCl（1規定-塩酸）で洗浄することにより、炭酸カルシウムのコート層を完全に溶解させ、酸に溶解困難な $\text{VOSO}_4$ の大部分を除去できることが分かった。図5に示すように、水洗いのみでは $\text{VOSO}_4$ が残存してしまった。

なお、図3、図5、図6で、 $\Delta$ は、 $\text{TiO}_2$ のピーク、 $\square$ は、 $\text{VOSO}_4$ のピーク、 $\circ$ は、 $\text{CaSO}_4$ のピーク、 $\triangle$ は、 $\text{CaCO}_3$ のピークをそれぞれ示す。図4で、 $\Delta$ は、 $\text{TiO}_2$ のピーク、 $\square$ は、 $\text{VOSO}_4$ のピーク、 $\circ$ は、酸化バナジウム（ $\text{V}_2\text{O}_5$ ）のピーク、 $\triangle$ は、結晶シリケートのピークをそれぞれ示す。

40

## 【 0 0 3 6 】

【表 2】

	試作触媒 B (炭酸カルシウム)	試作触媒 C (結晶性シリケート)
水	×	×
1N-HC1	○	×

10

評価結果：×は効果なし、○は効果あり

## 【産業上の利用可能性】

## 【0037】

本発明に係る排ガス処理触媒、及び排ガス処理触媒の再生方法は、オリマルジョン、アスファルト、減圧残渣油 (vacuum residual oil: VOR) 等の超重質油または高濃度の硫黄を含む石炭等を対象としている。このような高濃度硫黄分含有燃

20

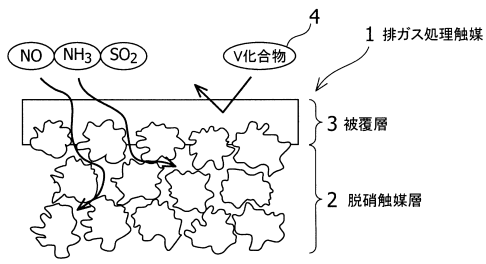
## 【符号の説明】

## 【0038】

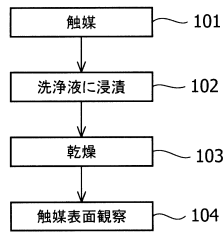
- 1 排ガス処理触媒
- 2 脱硝触媒層
- 3 被覆層
- 4  $\text{VOSO}_4$  の分子
- 101 触媒切り出し工程
- 102 洗浄工程
- 103 乾燥工程
- 104 表面観察工程

30

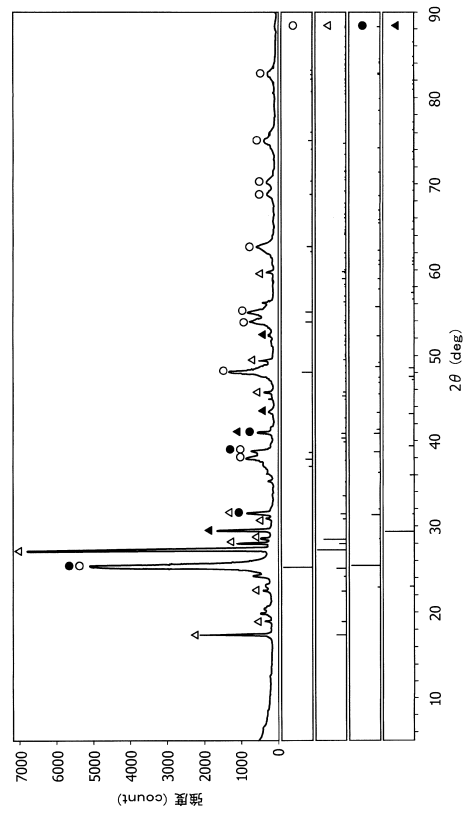
【図1】



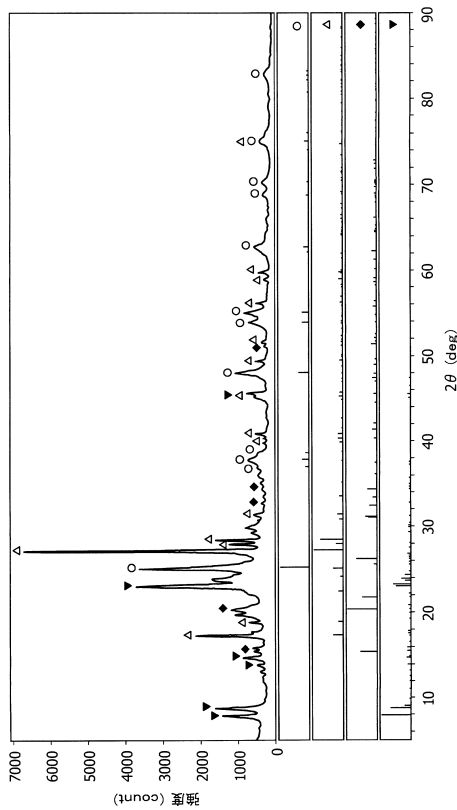
【図2】



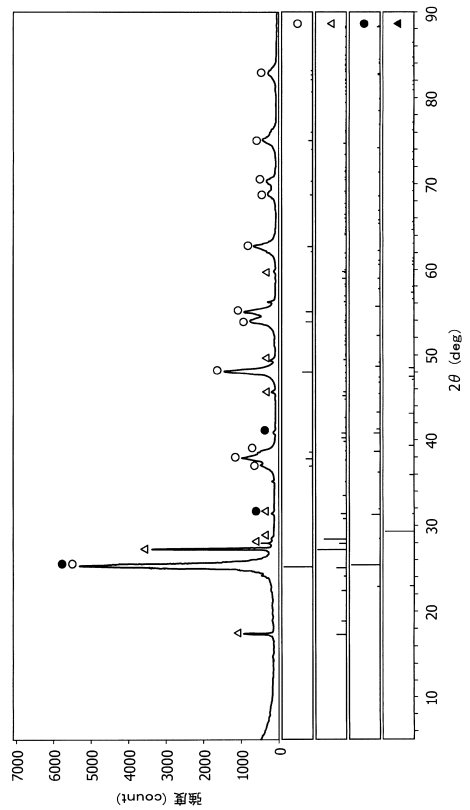
【図3】



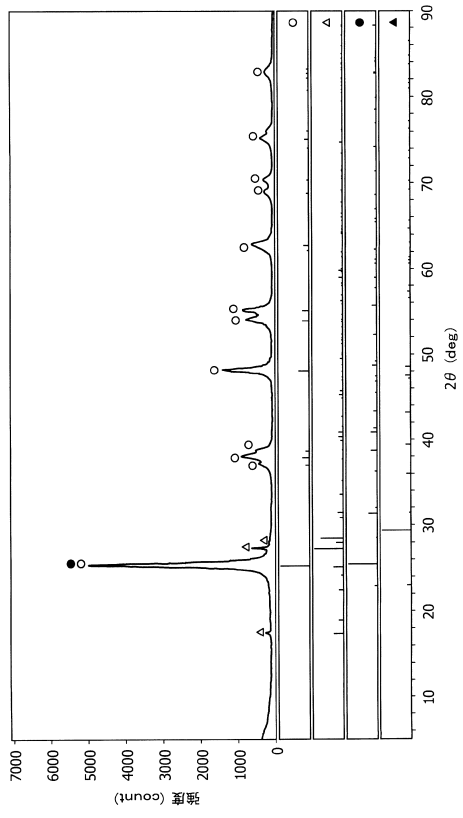
【図4】



【図5】



【 図 6 】



## フロントページの続き

- (74)代理人 100142996  
弁理士 森本 聡二
- (74)代理人 100154298  
弁理士 角田 恭子
- (74)代理人 100166268  
弁理士 田中 祐
- (74)代理人 100170379  
弁理士 徳本 浩一
- (74)代理人 100161001  
弁理士 渡辺 篤司
- (72)発明者 米村 将直  
東京都港区港南二丁目16番5号 三菱重工業株式会社内
- (72)発明者 野地 勝己  
東京都港区港南二丁目16番5号 三菱重工業株式会社内
- (72)発明者 清澤 正志  
東京都港区港南二丁目16番5号 三菱重工業株式会社内
- (72)発明者 出本 昌則  
東京都港区港南二丁目16番5号 三菱重工業株式会社内
- (72)発明者 高倉 享平  
東京都港区港南二丁目16番5号 三菱重工業株式会社内

審査官 岡田 隆介

- (56)参考文献 特表平10-500054(JP,A)  
特許第3724696(JP,B2)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
- |      |             |
|------|-------------|
| B01J | 21/00-38/74 |
| B01D | 53/86、53/94 |