

(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
2017年3月16日(16.03.2017)



(10) 国際公開番号

WO 2017/042896 A1

- (51) 国際特許分類:
B01D 53/86 (2006.01) *B01J 23/63* (2006.01)
B01J 23/52 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/075516
- (22) 国際出願日: 2015年9月8日(08.09.2015)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (71) 出願人: 中国電力株式会社 (THE CHUGOKU ELECTRIC POWER CO., INC.) [JP/JP]; 〒7308701 広島県広島市中区小町4番33号 Hiroshima (JP). 公立大学法人首都大学東京 (TOKYO METROPOLITAN UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒1630926 東京都新宿区西新宿二丁目3番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 清永 英嗣 (KIYONAGA, Eiji); 〒7308701 広島県広島市中区小町4番33号 中国電力株式会社内 Hiroshima (JP). 引野 健治 (HIKINO, Kenji); 〒7308701 広島県広島市中区小町4番33号 中国電力株式会社内 Hiroshima (JP). 盛田 啓一郎 (MORITA, Keiichiro); 〒7308701 広島県広島市中区小町4番33号 中国電力株式会社内 Hiroshima (JP). 春田 正毅 (HARUTA, Masatake); 〒1920397 東京都八王子市南大沢1-1 首都大学東京 南大沢キャンパス内 Tokyo (JP). 村山 徹 (MURAYAMA, Toru); 〒1920397 東京都八王子

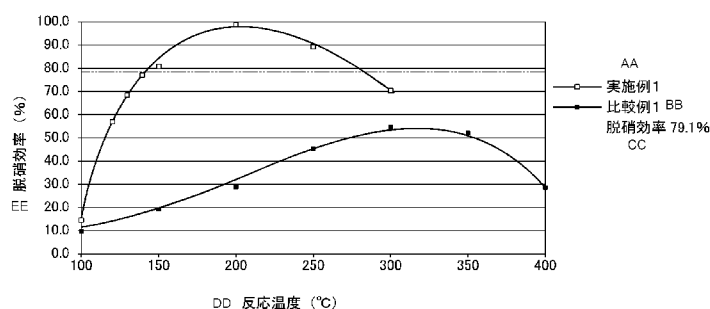
市南大沢1-1 首都大学東京 南大沢キャンパス内 Tokyo (JP). 美濃 真 (MINO, Makoto); 〒1920397 東京都八王子市南大沢1-1 首都大学東京 南大沢キャンパス内 Tokyo (JP).

- (74) 代理人: 正林 真之, 外 (SHOBAYASHI, Masayuki et al.); 〒1000005 東京都千代田区丸の内1-7-12 サピアタワー 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, BN, 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, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, 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, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロパ (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (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: EXHAUST GAS PURIFICATION METHOD

(54) 発明の名称: 排ガス浄化方法



AA Example 1
BB Comparative example 1
CC Denitration efficiency 79.1%
DD Reaction temperature (°C)
EE Denitration efficiency (%)

(57) Abstract: Provided is an exhaust gas purification method with which the degradation of a denitration catalyst is suppressed and nitrogen oxides can be removed efficiently from an exhaust gas. Provided is an exhaust gas purification method in which an exhaust gas generated by the burning of a fuel is purified, said method having a denitration step in which nitrogen oxides are removed from the exhaust gas by reducing nitrogen oxides contained in the exhaust gas at 130-250°C by means of a selective catalytic reduction method using a denitration catalyst that has a reducing agent and fine gold particles. The denitration catalyst is preferably a catalyst obtained by dispersing or immobilizing fine gold particles on a carrier comprising a metal oxide.

(57) 要約: 脱硝触媒の劣化を抑えつつ、効率的に排ガスから窒素酸化物を除去することができる排ガス浄化方法を提供する。燃料が燃焼することによって発生する排ガスを浄化する排ガス浄化方法であって、130~250°Cの前記排ガスの含有する窒素酸化物を、還元剤及び金微粒子を有する脱硝触媒を用いて選択接触還元法によって還元することで、前記排ガスから窒素酸化物を除去する脱硝工程を有する。また、前記

脱硝触媒は、金属酸化物からなる担体上に金微粒子を分散又は固定させた触媒であることが好ましい。

WO 2017/042896 A1

OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：排ガス浄化方法

技術分野

[0001] 本発明は、排ガス浄化方法に関する。より詳しくは、本発明は、燃料が燃焼することによって発生する排ガスを浄化する排ガス浄化方法に関する。

背景技術

[0002] 従来、火力発電所では、ボイラにおいて石炭等の燃料を燃焼させることによって得られる熱エネルギーを、タービンによって電気エネルギーに変換している。また、火力発電所のボイラにおいて燃料を燃焼させると、硫黄酸化物や窒素酸化物を含む排ガスが発生する。

[0003] ボイラにおいて発生する排ガスは、排気路を通してボイラから外部に排出される。ボイラから外部に排出される排ガスからは、環境面への配慮により、脱硫装置及び脱硝装置によってそれぞれ硫黄酸化物及び窒素酸化物が除去されている。

[0004] ところで、排ガスから窒素酸化物を除去する脱硫装置には、一般的にバナジウム／チタン触媒 (V_2O_5/TiO_2) 等の脱硝触媒が用いられている。そして、バナジウム／チタン触媒は、高温（例えば、約 $370^{\circ}C$ ）環境下において高い触媒活性が発揮されることから、火力発電所において脱硝装置は、ボイラ内の排ガスの出口の近傍や、排気路の上流側に配置される（例えば、特許文献1等参照）。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2011-190940号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 一方で、ボイラ内の排ガスの出口の近傍や、排気路の上流側は、上記のように高温であることから、脱硝触媒の劣化が進行しやすい環境でもある。脱

硝触媒の劣化が急速に進行すると、脱硝触媒の交換頻度が高くなることから、火力発電所においては、稼働のコストが高くなってしまいう傾向にある。このような問題に対して、脱硝装置に供給される排ガスの温度を低く抑えた場合には、脱硝触媒の活性が低くなることで、脱硝効率が低下してしまう。

[0007] 本発明は、上記課題に鑑みてなされたものであり、脱硝触媒の劣化を抑えつつ、効率的に排ガスから窒素酸化物を除去することができる排ガス浄化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

[0008] 本発明は、燃料が燃焼することによって発生する排ガスを浄化する排ガス浄化方法であって、 $130\sim 250^{\circ}\text{C}$ の前記排ガスの含有する窒素酸化物を、還元剤及び金微粒子を有する脱硝触媒を用いて選択接触還元法によって還元することで、前記排ガスから窒素酸化物を除去する脱硝工程を有する排ガス浄化方法に関する。

[0009] また、前記脱硝触媒は、金属酸化物からなる担体上に金微粒子を分散又は固定させた触媒であることが好ましい。

[0010] また、前記金属酸化物は、酸化ジルコニウム、酸化セリウム、酸化鉄、酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化ケイ素、酸化コバルト、酸化ニッケル、酸化銅、酸化マンガン及び酸化亜鉛からなる群より選択される少なくとも一種の金属酸化物であることが好ましい。

[0011] また、前記金微粒子は、平均粒子径が 50 nm 以下の金ナノ粒子又は金クラスターであることが好ましい。

[0012] また、前記還元剤は、アンモニア及び尿素の少なくとも一方を含むことが好ましい。

[0013] また、前記排ガス浄化方法は、前記脱硝工程の前に、前記排ガスから硫黄酸化物を除去する脱硫工程を更に有することが好ましい。

[0014] また、前記排ガス浄化方法は、前記脱硫方法と前記脱硝工程との間において、前記排ガスを加熱する加熱工程を更に有することが好ましい。

[0015] また、前記燃料は、石炭であることが好ましい。

発明の効果

[0016] 脱硝触媒の劣化を抑えつつ、効率的に排ガスから窒素酸化物を除去することができる排ガス浄化方法を提供できる。

図面の簡単な説明

[0017] [図1]本発明の一実施形態に係る排ガス浄化方法を適用した火力発電システムの構成を示す図である。

[図2]本発明の実施例及び比較例における、脱硝触媒の反応温度と脱硝効率との関係を示したグラフである。

[図3]本発明の実施例及び比較例における、脱硝触媒の反応温度と脱硝効率との関係を示したグラフである。

[図4]各種金属酸化物及び各種金属酸化物に金ナノ粒子を担持させた脱硝触媒の脱硝効率を示したグラフである。

発明を実施するための形態

[0018] 以下、本発明の一実施形態について図面を参照しながら説明する。

図1は、本実施形態に係る排ガス浄化方法を適用した火力発電システム1の構成を示す図である。図1に示すように、火力発電システム1は、ボイラ10と、微粉炭機20と、排気路L1と、空気予熱器30と、熱回収器としてのガスヒータ40と、電気集塵装置50と、誘引通風機60と、脱硫装置70と、加熱器としてのガスヒータ80と、脱硝装置90と、煙突100と、を備える。

[0019] ボイラ10は、燃料としての微粉炭を空気とともに燃焼させる。ボイラ10において、微粉炭が燃焼することにより排ガスが発生する。なお、微粉炭が燃焼することによって、クリンカアッシュ及びフライアッシュ等の石炭灰が生成する。ボイラ10において生成するクリンカアッシュは、ボイラ10の下方に配置されるクリンカホッパ11に排出されてから、図示しない石炭灰回収サイロに搬送される。

[0020] ボイラ10は、全体として略逆U字状に形成される。ボイラ10において生成する排ガスは、ボイラ10の形状に沿って逆U字状に移動する。ボイラ

１０の排ガスの出口付近における排ガスの温度は、例えば３００～４００℃である。

[0021] 微粉炭機２０は、図示しない石炭バンカから供給される石炭を、微細な粒度に粉砕して微粉炭を形成する。微粉炭機２０は、微粉炭と空気とを混合することにより、微粉炭を予熱及び乾燥させる。微粉炭機２０において形成された微粉炭は、エアーが吹きつけられることにより、ボイラ１０に供給される。

[0022] 排気路Ｌ１は、上流側がボイラ１０に接続される。排気路Ｌ１は、ボイラ１０において発生する排ガスが流通する流路である。

[0023] 空気予熱器３０は、排気路Ｌ１に配置される。空気予熱器３０は、排ガスと図示しない押込式通風機から送り込まれる燃焼用の空気との間で熱交換を行い、排ガスから熱回収する。燃焼用の空気は、空気予熱器３０において加熱されてからボイラ１０に供給される。

[0024] ガスヒータ４０は、排気路Ｌ１における空気予熱器３０の下流側に配置される。ガスヒータ４０には、空気予熱器３０において熱回収された排ガスが供給される。ガスヒータ４０は、排ガスから更に熱回収する。

[0025] 電気集塵装置５０は、排気路Ｌ１におけるガスヒータ４０の下流側に配置される。電気集塵装置５０には、ガスヒータ４０において熱回収された排ガスが供給される。電気集塵装置５０は、電極に電圧を印加することによって排ガス中の石炭灰（フライアッシュ）を収集する装置である。電気集塵装置５０において捕集されるフライアッシュは、図示しない石炭灰回収サイロに搬送される。電気集塵装置５０における排ガスの温度は、例えば８０～１２０℃である。

[0026] 誘引通風機６０は、排気路Ｌ１における電気集塵装置５０の下流側に配置される。誘引通風機６０は、電気集塵装置５０においてフライアッシュを除去した排ガスを、一次側から取り込んで二次側に送り出す。

[0027] 脱硫装置７０は、排気路Ｌ１における誘引通風機６０の下流側に配置される。脱硫装置７０には、誘引通風機６０から送り出された排ガスが供給され

る。脱硫装置 70 は、排ガスから硫黄酸化物を除去する。脱硫装置 70 における排ガスの温度は、例えば 50 ～ 120℃である。

[0028] ガスヒータ 80 は、排気路 L1 における脱硫装置 70 の下流側に配置される。ガスヒータ 80 には、脱硫装置 70 において硫黄酸化物が除去された排ガスが供給される。ガスヒータ 80 は、排ガスを加熱する。ガスヒータ 40 及びガスヒータ 80 は、排気路 L1 における、空気予熱器 30 と電気集塵装置 50 との間を流通する排ガスと、脱硫装置 70 と後述する脱硝装置 90 との間を流通する排ガスと、の間で熱交換を行うガスガスヒータとして構成してもよい。

[0029] 脱硝装置 90 は、排気路 L1 におけるガスヒータ 80 の下流側に配置される。脱硝装置 90 には、ガスヒータ 80 において加熱された排ガスが供給される。脱硝装置 90 は、脱硝触媒によって排ガスから窒素酸化物を除去する。脱硝装置 90 における排ガスの温度は、130 ～ 250℃である。

[0030] 煙突 100 は、排気路 L1 の下流側が接続される。煙突 100 には、脱硝装置 90 において窒素酸化物を除去した排ガスが導入される。煙突 100 に導入された排ガスは、ガスヒータ 80 によって加熱されていることから、煙突効果によって煙突 100 の上部から効果的に排出される。また、ガスヒータ 80 において排ガスが加熱されることで、煙突 100 の上方において水蒸気が凝縮して白煙が生じるのを防ぐことができる。煙突 100 の出口付近における排ガスの温度は、例えば 110℃である。

[0031] 続いて、本実施形態に係る排ガス浄化方法について説明する。

本実施形態に係る排ガス浄化方法は、脱硫工程と、加熱工程と、脱硝工程と、を備える。

[0032] 脱硫工程は、例えば上記の脱硫装置 70 において行うことができる。脱硫工程では、排ガスから硫黄酸化物を除去する。脱硫工程においては、例えば、排ガスに石灰石と水との混合液（石灰石スラリー）を吹き付けて、排ガスに含まれる硫黄酸化物を混合液に吸収させることで、排ガスから硫黄酸化物を除去できる。

- [0033] 加熱工程は、例えば上記のガスヒータ 80 において行うことができる。加熱工程では、脱硫工程の後に、排ガスを加熱する。加熱工程においては、後述する脱硝工程における窒素酸化物の還元に適した温度に、排ガスの温度を調整することができる。
- [0034] 脱硝工程は、例えば上記の脱硝装置 90 において行うことができる。脱硝工程では、加熱工程の後に、排ガスから窒素酸化物を除去する。脱硝工程では、130～250℃の排ガスの含有する窒素酸化物を、還元剤及び金微粒子を有する脱硝触媒を用いて還元する。
- [0035] 脱硝工程において用いられる還元剤は、アンモニア及び尿素の少なくとも一方を含む。脱硝工程においては、還元剤を用いて窒素酸化物を還元し、窒素及び水を生成することで、排ガスから効率的に窒素酸化物を除去できる。つまり、脱硝工程では、選択接触還元法によって排ガスの含有する窒素酸化物を還元する。なお、還元剤としてアンモニアを用いる場合、アンモニアガス、液体アンモニア及びアンモニア水溶液のいずれの状態のアンモニアを用いてもよい。
- [0036] 脱硝工程においては、例えば脱硝装置 90 に導入された排ガスに対してアンモニアガスを注入してから、その混合ガスを、後述の脱硝触媒を固定したハニカム成形体や後述の脱硝触媒を担持させたアルミナ繊維等の繊維に接触させる。
- [0037] 脱硝工程において用いられる脱硝触媒は、金微粒子を有する。金微粒子を有する脱硝触媒は、従来用いられているバナジウム／チタン触媒等の脱硝触媒に比べて、低温環境下でも高い脱硝効果を発揮できる。
- [0038] 脱硝触媒における金微粒子は、平均粒子径が50nm以下の金ナノ粒子又は金クラスター（以下、金ナノ粒子及び金クラスターをまとめて「金ナノ粒子」と言う）であることが好ましい。金微粒子の平均粒子径が50nm以下であることによって、脱硝触媒の脱硝効率がより向上する。金微粒子は、平均粒子径が10nm以下であることがより好ましく、平均粒径が5nm以下であることが更に好ましい。

金微粒子の平均粒子径は、走査型電子顕微鏡（SEM）又は透過型電子顕微鏡（TEM）によって金属微粒子を観察して、任意の数（例えば、20～100個）の金属微粒子の粒子径を決定し、これらの粒子径を平均することにより求めることができる。

[0039] 脱硝触媒は、金属酸化物からなる担体上に金微粒子（金ナノ粒子）を分散又は固定させた触媒であることが好ましい。金微粒子は、金属酸化物からなる担体上に分散又は固定させることで、脱硝触媒としての性能が向上する。金微粒子を分散又は固定させる金属酸化物は、酸化ジルコニウム、酸化セリウム、酸化鉄、酸化コバルト、酸化ニッケル、酸化銅、酸化マンガン及び酸化亜鉛からなる群より選択される少なくとも一種の卑金属酸化物であることが好ましい。これらから選択される一種の卑金属酸化物又は二種以上を用いた卑金属複合酸化物を担体とすることで、金微粒子の脱硝触媒としての性能が向上する。金微粒子を分散又は固定させる金属酸化物としては、酸化ジルコニウム及び酸化セリウムの少なくとも一方を用いることがより好ましい。

[0040] 金属酸化物表面に金微粒子（金ナノ粒子）を分散・固定させた脱硝触媒は、従来知られた金属酸化物表面に金ナノ粒子を分散・固定させる方法によって作製できる。金属酸化物表面に金ナノ粒子を分散・固定させる方法としては、析出沈殿法、共沈法、析出還元法、気相グラフティング及び固相混合法等が例示される。以下、析出沈殿法により金属酸化物表面に金ナノ粒子を分散・固定させる方法を示す。

[0041] 析出沈殿法では、金属酸化物粒子の粉末を金化合物の水溶液に懸濁させる。続いて、その懸濁液にアルカリを加えて、pHを7～10の範囲に調整し、金水酸化物を卑金属酸化物表面上に析出・沈殿させる。続いて、この懸濁液を、金化合物及び還元剤等の濃度、pH及び温度を調整しながら、1時間以上（通常は1時間程度）攪拌し続けることによって、金水酸化物を金属酸化物表面に分散・固定化する。続いて、金属酸化物表面に分散・固定化した金水酸化物を水洗した後に乾燥し、更に空気存在下300℃以上で焼成することによって、脱硝触媒が得られる。このとき、金属酸化物は、脱硝触媒に

要求される脱硝性能に応じて適宜選択される。

[0042] 析出沈殿法によって、金属酸化物表面に金微粒子（金ナノ粒子）を分散・固定させる際に用いられる金化合物としては、例えば、四塩化金酸（ HAuCl_4 ）、四塩化金酸塩（例えば、 NaAuCl_4 ）、シアン化金（ AuCN ）、シアン化金カリウム（ $\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_2]$ ）、三塩化ジエチルアミン金酸（ $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH} \cdot \text{AuCl}_3$ ）、エチレンジアミン金錯体（例えば、塩化物錯体（ $\text{Au}[\text{C}_2\text{H}_4(\text{NH}_2)_2]_2\text{Cl}_3$ ））及びジメチル金 β -ジケトン誘導体錯体（例えば、ジメチル金アセチルアセトナート（ $(\text{CH}_3)_2\text{Au}[\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3]$ ））等の金の塩や金錯体が挙げられる。金属酸化物表面に金微粒子を分散・固定させる際には、上記の金化合物の他にも、水や有機溶媒に溶解可能なあらゆる金の塩や金錯体を用いることができる。

[0043] 析出沈殿法における、金化合物の水溶液の濃度（金元素換算の濃度）は、 $0.1 \sim 10 \text{ mmol/L}$ が好ましく、 $0.5 \sim 2 \text{ mmol/L}$ がより好ましい。金化合物の水溶液の濃度が、 0.1 mmol/L 未満だと金が金属酸化物上に水酸化物として析出し難くなる傾向にあり、 10 mmol/L を超えると溶液中にも金水酸化物の沈殿が生じてしまう傾向にある。

なお、析出沈殿法では、金化合物の水溶液における濃度を調整することで、金属酸化物に分散・固定する金の担持量を、 $0.01 \sim 50$ 質量%（金属酸化物の質量に対する金微粒子の質量）の範囲に調整することができる。

[0044] 析出沈殿法における、pH調整用のアルカリとしては、アルカリ金属の水酸化物、炭酸塩、アルカリ土類金属の水酸化物又は炭酸塩、アンモニア及び尿素等を用いることができる。

析出沈殿法における、懸濁液の温度は、 $0 \sim 90^\circ\text{C}$ であることが好ましく、 $30 \sim 70^\circ\text{C}$ であることがより好ましい。

[0045] このようにして調製される、表面に金微粒子を分散・固定させた金属酸化物における、金微粒子の平均粒子径は、通常 $1 \sim 50 \text{ nm}$ である。金微粒子の平均粒子径は、求められる脱硝性能に応じて、上記の範囲に調整される。また、析出沈殿法によれば、金微粒子（金ナノ粒子）の粒子分布が狭い、つ

まり粒子径の揃った脱硝触媒を製造することができる。脱硝触媒は、粒子径分布の狭い金微粒子を金属酸化物の表面に分散・固定させることによって、脱硝性能を向上させることができる。

[0046] 上記実施形態に係る排ガス浄化方法によれば、以下の効果が奏される。

(1) 上記実施形態では、排ガス浄化方法が、130～250℃の排ガスの含有する窒素酸化物を、還元剤及び金微粒子を有する脱硝触媒を用いて選択接触還元法によって還元する脱硝工程を有するものとした。

これにより、脱硝触媒が高温環境に晒されることによる脱硝触媒の劣化を抑えることができる。また、130～250℃は、従来用いられているバナジウム／チタン触媒等の脱硝触媒による還元反応の適温よりも低い温度であるが、金微粒子を有する脱硝触媒であれば、排ガスがこのような低い温度であっても効率的に窒素酸化物を還元できる。従って、上記実施形態に係る脱硝触媒によれば、脱硝触媒の劣化を抑えつつ、効率的に排ガスから窒素酸化物を除去することができる。

[0047] (2) 上記のように、脱硝触媒は、金属酸化物からなる担体上に金微粒子を分散又は固定させた触媒とするのが好ましい。

これにより、上記実施形態に係る排ガス浄化方法による脱硝効果が向上する。

[0048] (3) 上記のように、金微粒子を分散又は固定させる担体は、酸化ジルコニウム、酸化セリウム、酸化鉄、酸化コバルト、酸化ニッケル、酸化銅、酸化マンガン及び酸化亜鉛からなる群より選択される少なくとも一種の卑金属酸化物とするのが好ましい。

これにより、上記実施形態に係る排ガス浄化方法による脱硝効果がより向上する。

[0049] (4) 上記のように、脱硝触媒の有する金微粒子は、平均粒子径が50 nm以下の金ナノ粒子又は金クラスターとするのが好ましい。

これにより、上記実施形態に係る排ガス浄化方法による脱硝効果が向上する。

[0050] (5) 上記実施形態に係る排ガス浄化方法では、還元剤が、アンモニア及び尿素の少なくとも一方を含むものとした。

これにより、脱硝工程において、排ガスの含有する窒素酸化物を高い効率で選択的に還元することができる。

[0051] (6) 上記実施形態では、排ガス浄化方法が、脱硝工程の前に、排ガスから硫黄酸化物を除去する脱硫工程を更に有するものとした。

これにより、脱硝工程の前に排ガスから硫黄酸化物が除去されるので、脱硝触媒の劣化をより抑えることができる。

[0052] (7) 上記実施形態では、排ガス浄化方法が、脱硫方法と脱硝工程との間において、排ガスを加熱する加熱工程を更に有する

これにより、脱硫工程の後に排ガスの温度が下がり過ぎた場合でも、脱硝工程における窒素酸化物の還元に適した温度に、排ガスの温度を調整することができる。

[0053] (8) 上記実施形態に係る排ガス浄化方法によって窒素酸化物を除去する排ガスを、石炭が燃焼することによって発生する排ガスとした。

石炭を燃焼させると、排ガスにおける硫黄酸化物及び窒素酸化物の濃度が高くなる傾向にあることから、脱硝触媒の劣化が進行しやすくなる。上記実施形態に係る排ガス浄化方法よれば、石炭を燃焼させた場合であっても、脱硝触媒の劣化を抑えつつ、効率的に排ガスから窒素酸化物を除去することができる。

[0054] なお、本発明は上記実施形態に限定されるものではなく、本発明の目的を達成できる範囲での変形、改良等は本発明に含まれる。

上記実施形態では、火力発電システム 1 に本発明に係る排ガス浄化方法を適用したが、本発明はこれに限定されない。例えば、本発明に係る脱硝触媒は、ゴミ焼却場等における排ガス処理設備に適用してもよい。また、本発明に係る排ガス浄化方法は、上記の脱硫工程及び加熱工程を有していなくてもよい。

実施例

[0055] 以下、本発明を実施例によって具体的に説明する。なお、本発明は実施例によって限定されるものではない。まず、実施例及び比較例において用いられる各脱硝触媒を以下のように調製した。

[0056] [実施例 1]

1. 0 mMの塩化金酸水溶液に酸化セリウムを加えて得られた懸濁液に、pHが7.0になるまで0.1 M水酸化ナトリウムを加えた。pHを7.0に調整した懸濁液を1時間攪拌し、純水での洗浄を繰り返した後にろ過をしてろ物を得た。得られたろ物を120℃で一晩乾燥させて、空気存在下300℃で4時間焼成した。焼成後に得られた固体（金ナノ粒子を酸化セリウムに固定させた触媒）を実施例1の脱硝触媒とした。実施例1の脱硝触媒における、金ナノ粒子の平均粒子径は50 nm以下であった。

[比較例 1]

実施例1の脱硫触媒の調製において用いた酸化セリウムを比較例1の脱硝触媒とした。

[0057] [実施例 2]

1. 0 mMの塩化金酸水溶液に酸化ジルコニウムを加えて得られた懸濁液に、pHが7.0になるまで0.1 M水酸化ナトリウムを加えた。pHを7.0に調整した懸濁液を1時間攪拌し、純水での洗浄を繰り返した後にろ過をしてろ物を得た。得られたろ物を120℃で一晩乾燥させて、空気存在下300℃で4時間焼成した。焼成後に得られた固体（金ナノ粒子を酸化ジルコニウムに固定させた触媒）を実施例2の脱硝触媒とした。実施例2の脱硝触媒における、金ナノ粒子の平均粒子径は50 nm以下であった。

[比較例 2]

実施例1の脱硫触媒の調製において用いた酸化ジルコニウムを比較例2の脱硝触媒とした。

[0058] 以上のようにして得られた実施例及び比較例の各脱硝触媒について、以下の方法により脱硝効率を測定した。

[0059] <脱硝効率の測定>

各脱硝触媒 0.75 g を円筒形の反応容器に詰めた。そして、反応ガス（一酸化窒素 440 ppm、アンモニア 440 ppm 及び酸素 4 mol/L を含むアルゴン）を、500 mL/分の流速で、所定の温度のもと、脱硝触媒を詰めた反応容器の一端側から他端側へ通過させた。反応容器を通過した後の一酸化窒素の濃度をポータブル燃焼排ガス分析器 testo 350 XL（株式会社テストー製）にて測定し、測定された濃度（X ppm）及び反応容器を通過する前の一酸化窒素の濃度から、下記式（1）に基いて脱硝効率を算出した。

[数 1]

$$\text{脱硝効率 (\%)} = (440 - X) / 440 \quad \cdots (1)$$

[0060] 実施例 1 及び比較例 1 の脱硝触媒について、反応温度と脱硝効率との関係を示したグラフを図 2 に示した。また、実施例 2 及び比較例 2 の脱硝触媒について、反応温度と脱硝効率との関係を示したグラフを図 3 に示した。なお、従来用いられているバナジウム／チタン触媒（ V_2O_5/TiO_2 ）について、上記の測定方法（反応温度：370℃）によって測定した脱硝効率は、79.1%である。図 2 及び図 3 において、79.1%の脱硝効率を二点鎖線で示した。

[0061] なお、図 4 は、各種金属酸化物及び各種金属酸化物に金ナノ粒子を担持させた脱硝触媒について、反応温度 200℃の条件下で脱硝効率を測定した結果を示したグラフである。各種金属酸化物に金ナノ粒子を担持させた脱硝触媒については、上記の実施例 1 及び実施例 2 の脱硝触媒と同様の方法によって調製できる。また、脱硝効率の測定は上記の方法で行った。

[0062] 図 2 に示した実施例 1 及び比較例 1 の結果から、実施例 1 の脱硝触媒は比較例 1 の脱硝触媒よりも、低温領域における脱硝効率が高いことが分かった。特に 130～250℃の条件下における、実施例 1 の脱硝触媒の脱硝効率は、従来用いられているバナジウム／チタン触媒の 370℃の条件下（ボイラの出口付近の温度）における脱硝効率と同等以上であることが分かった。これらの結果から、金ナノ粒子を酸化セリウムに固定させた触媒が、低温領

域において特に優れた脱硝触媒であることが明らかになった。

[0063] なお、図4は、各種金属酸化物及び各種金属酸化物に金ナノ粒子を担持させた脱硝触媒について、反応温度200℃の条件下で脱硝効率を測定した結果を示したグラフである。各種金属酸化物に金ナノ粒子を担持させた脱硝触媒については、上記の実施例1及び実施例2の脱硝触媒と同様の方法によって調製できる。また、脱硝効率の測定は上記の方法で行った。

[0064] 図3に示した実施例2及び比較例2の結果から、実施例2の脱硝触媒は比較例2の脱硝触媒よりも、低温領域における脱硝効率が高いことが分かった。特に130～300℃の条件下における、実施例1の脱硝触媒の脱硝効率は、従来用いられているバナジウム／チタン触媒の370℃の条件下における脱硝効率と同等以上であることが分かった。これらの結果から、金ナノ粒子を酸化ジルコニウムに固定させた触媒も、低温領域において特に優れた脱硝触媒であることが明らかになった。

[0065] また、図4に示した結果から、全ての金属酸化物において、金属酸化物よりも、その金属酸化物に金ナノ粒子を担持させた脱硝触媒の方が、低温（200℃）における脱硝効率が高いことが分かった。これらの結果から、金属酸化物は、金ナノ粒子を担持させることによって、低温における脱硝効率が向上することが確認された。

[0066] このように、130～250℃の前記排ガスの含有する窒素酸化物を、還元剤及び金微粒子を有する脱硝触媒を用いて選択接触還元法によって還元すれば、排ガスから高効率で窒素酸化物を除去できると認められる。

符号の説明

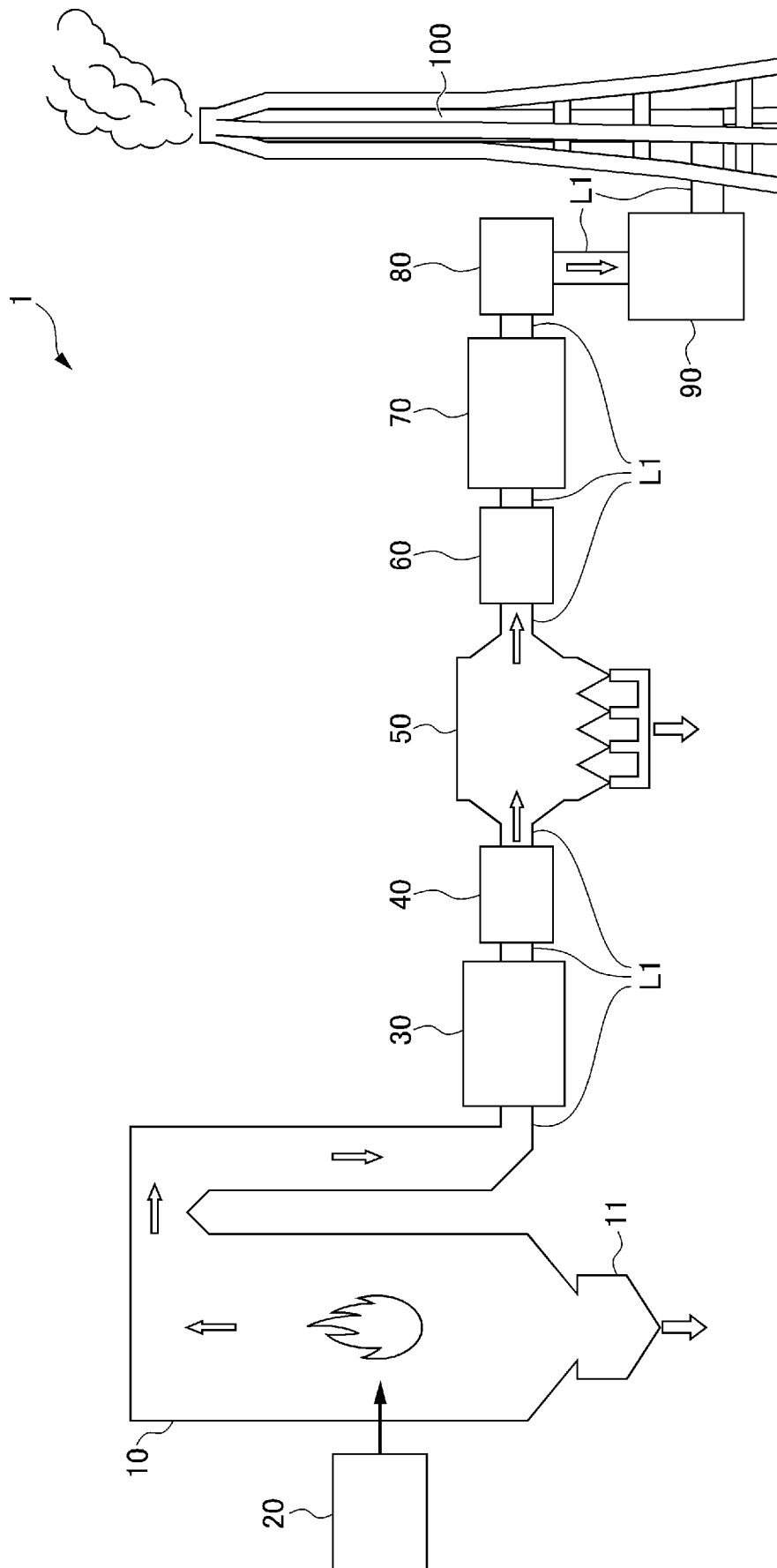
[0067] 1…火力発電システム
10…ボイラ
70…脱硫装置
80…ガスヒータ
90…脱硝装置
L1…排気路

請求の範囲

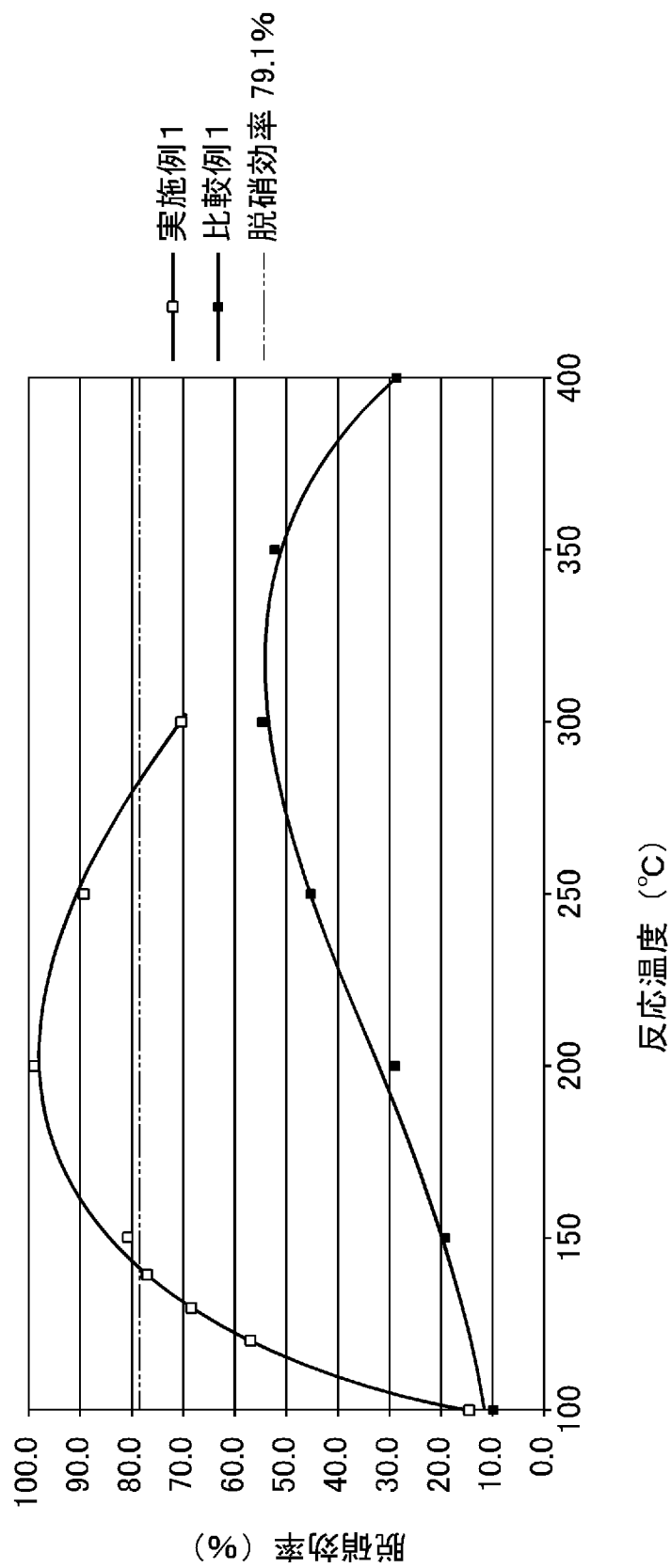
- [請求項1] 燃料が燃焼することによって発生する排ガスを浄化する排ガス浄化方法であって、
- 130～250℃の前記排ガスの含有する窒素酸化物を、還元剤及び金微粒子を有する脱硝触媒を用いて選択接触還元法によって還元することで、前記排ガスから窒素酸化物を除去する脱硝工程を有する排ガス浄化方法。
- [請求項2] 前記脱硝触媒は、金属酸化物からなる担体上に金微粒子を分散又は固定させた触媒である請求項1記載の排ガス浄化方法。
- [請求項3] 前記金属酸化物は、酸化ジルコニウム、酸化セリウム、酸化鉄、酸化コバルト、酸化ニッケル、酸化銅、酸化マンガン及び酸化亜鉛からなる群より選択される少なくとも一種の卑金属酸化物である請求項2記載の排ガス浄化方法。
- [請求項4] 前記金微粒子は、平均粒子径が50nm以下の金ナノ粒子又は金クラスターである請求項1から3いずれか記載の排ガス浄化方法。
- [請求項5] 前記還元剤は、アンモニア及び尿素の少なくとも一方を含む請求項1から4いずれか記載の排ガス浄化方法。
- [請求項6] 前記脱硝工程の前に、前記排ガスから硫黄酸化物を除去する脱硫工程を更に有する請求項1から5いずれか記載の排ガス浄化方法。
- [請求項7] 前記脱硫方法と前記脱硝工程との間において、前記排ガスを加熱する加熱工程を更に有する請求項6記載の排ガス浄化方法。

[請求項8] 前記燃料は、石炭である請求項 1 から 7 いずれか記載の排ガス浄化方法。

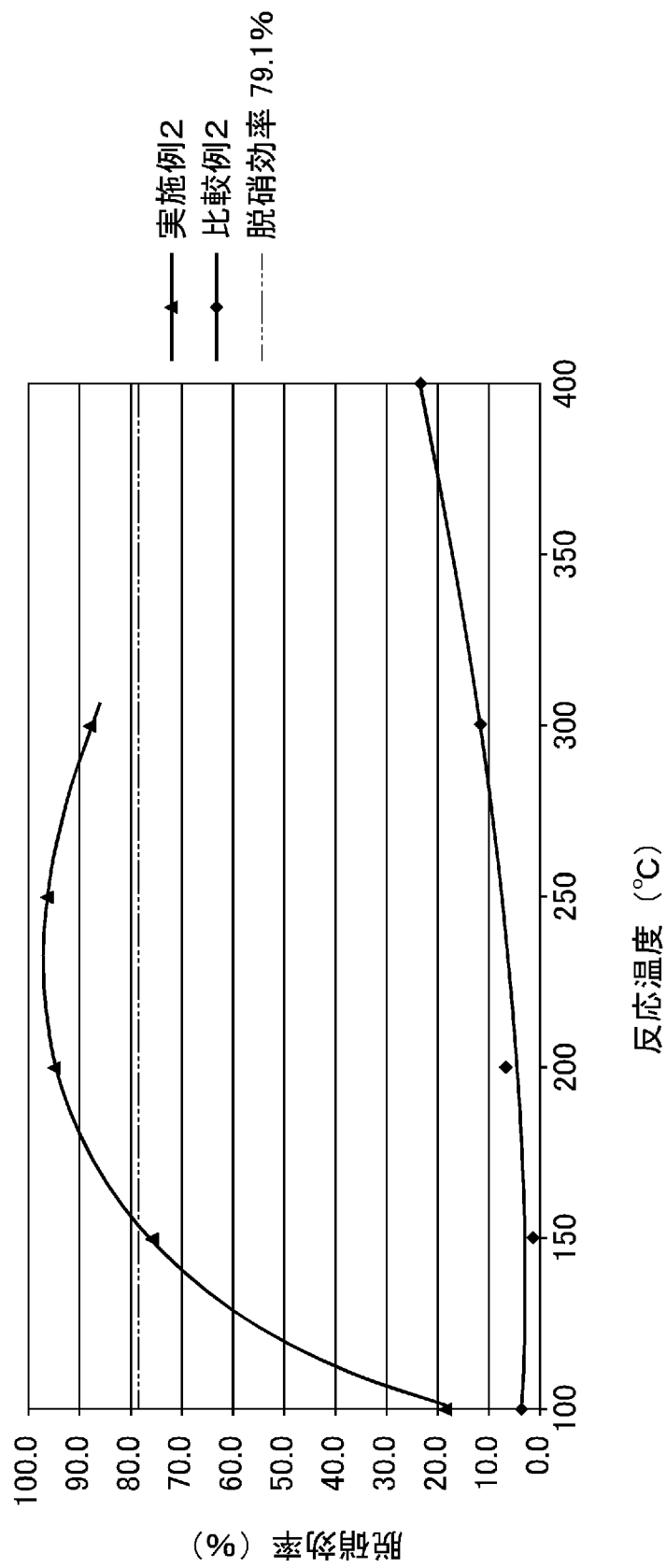
[図1]



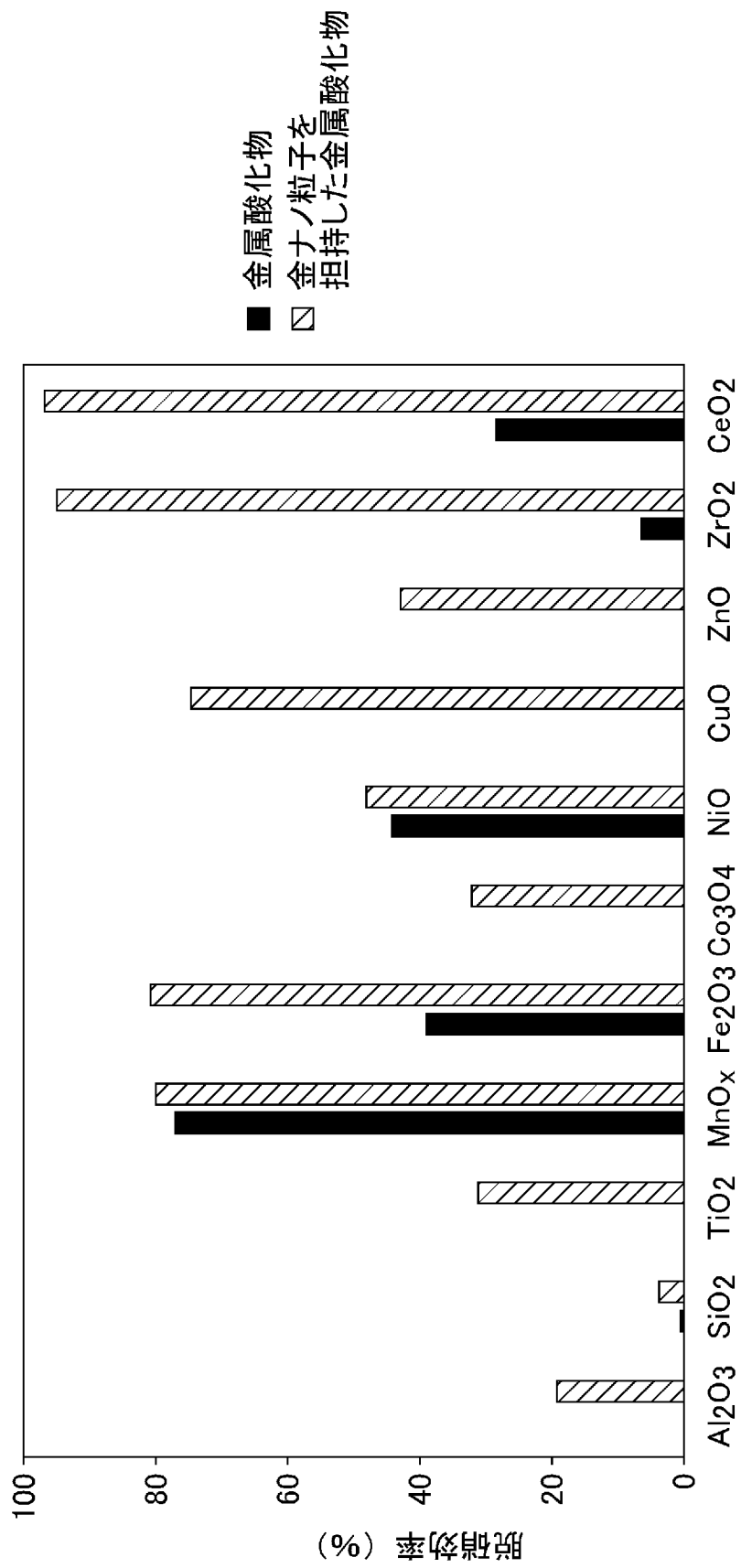
[図2]



[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/075516

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01D53/86(2006.01)i, B01J23/52(2006.01)i, B01J23/63(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, B01J21/00-38/00

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	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamIII), CApus/REGISTRY(STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2012/104205 A1 (PAUL SCHERRER INSTITUT), 09 August 2012 (09.08.2012), page 8, line 24 to page 9, line 11; fig. 1, 3 (Family: none)	1-8
Y	JP 2013-13864 A (Toyota Motor Corp.), 24 January 2013 (24.01.2013), claims; paragraph [0003]; examples (Family: none)	1-8
Y	Masatake HARUTA, "Catalytic Properties of Gold Fine Particles", Kagaku Kogyo, 01 April 1998 (01.04.1998), 49, 4, pages 253 to 258	1-8

☒ 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
24 November 2015 (24.11.15)

Date of mailing of the international search report
01 December 2015 (01.12.15)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/075516

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 7-68132 A (Chiyoda Corp.), 14 March 1995 (14.03.1995), claims; paragraphs [0002] to [0008] & JP 4-087626 A	6-8

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. B01D53/86(2006.01)i, B01J23/52(2006.01)i, B01J23/63(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, B01J21/00 - 38/00

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 5 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 5 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 5 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）

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII)
CAplus/REGISTRY (STN)

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
Y	WO 2012/104205 A1 (PAUL SCHERRER INSTITUT) 2012.08.09, 第8頁24行-第9頁11行, Fig.1, Fig.3 (ファミリーなし)	1-8
Y	JP 2013-13864 A (トヨタ自動車株式会社) 2013.01.24, 特許請求の範囲, 段落 0003, 実施例 (ファミリーなし)	1-8
Y	春田正毅, 金微粒子の触媒作用, 化学工業, 1998.04.01, 49, 4, pp. 253-258	1-8

☒ 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

2 4 . 1 1 . 2 0 1 5

国際調査報告の発送日

0 1 . 1 2 . 2 0 1 5

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 1 0 0 - 8 9 1 5

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

3 1 2 8

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 6 8

C (続き) . 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
Y	JP 7-68132 A (千代田化工建設株式会社) 1995. 03. 14, 特許請求の範囲, 段落 0002-0008 & JP 4-087626 A	6-8