

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5386096号
(P5386096)

(45) 発行日 平成26年1月15日 (2014. 1. 15)

(24) 登録日 平成25年10月11日 (2013. 10. 11)

(51) Int. Cl.

F I

B O 1 J 23/31 (2006.01)
B O 1 D 53/94 (2006.01)
B O 1 D 53/86 (2006.01)
B O 1 J 27/199 (2006.01)

B O 1 J 23/31 A
 B O 1 D 53/36 I O 2 C
 B O 1 D 53/36 Z A B Z
 B O 1 J 27/199 A

請求項の数 1 (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2008-45818 (P2008-45818)
 (22) 出願日 平成20年2月27日 (2008. 2. 27)
 (65) 公開番号 特開2009-202084 (P2009-202084A)
 (43) 公開日 平成21年9月10日 (2009. 9. 10)
 審査請求日 平成21年11月27日 (2009. 11. 27)

(73) 特許権者 000006208
 三菱重工業株式会社
 東京都港区港南二丁目16番5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 100118407
 弁理士 吉田 尚美
 (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

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

アンモニアを還元剤として接触的に排ガス中の窒素酸化物を除去するとともに、ハロゲン酸を酸化剤として水銀を酸化する排ガス処理触媒において、 TiO_2 を担体として、該担体上に V, W 及び Mo からなる群より選ばれる少なくとも 1 種類の酸化物を活性成分として担持し、かつ Bi を含む化合物を助触媒成分として担持して成ることを特徴とする排ガス処理触媒。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、脱硝性能と共に水銀酸化性能を備えた排ガス処理触媒に関する。

【背景技術】

【0002】

排ガスを還元脱硝装置により NO_x を除去した後、アルカリ吸収液を吸収剤とする湿式脱硫装置で SO_2 を除去する排ガス処理方法において、脱硝、脱硫を行うと同時に排ガス中の金属水銀又は水銀化合物（以下、特に断らない限り水銀と総称する）を処理する方法が検討されてきた。

【0003】

排煙中に存在する水銀は、水に不溶な金属水銀と水に可溶な塩化水銀が存在し、水銀が金属水銀の形態である場合には水に溶解しにくい。水銀が金属の形態である場合には、湿

式脱硫装置による水銀の除去率は低くなる。しかしながら、水銀の形態が HgCl あるいは HgCl_2 である場合には、湿式脱硫装置で気液接触することによって排ガスの HgCl 又は HgCl_2 が水に溶解するために、水銀が除去することができる。つまり、脱硝触媒等の触媒存在下、金属水銀を塩化水銀に変換できれば、後流の脱硫装置にて水銀を除去可能である。

【0004】

これを利用した従来の排ガス処理方法の一例を、図2により説明する。図2において、ボイラ10から還元脱硝装置60までの流路には、 NH_3 タンク30から供給される NH_3 を排ガスに注入する NH_3 供給箇所20及び水銀塩素化剤タンク40から供給される HCl などの水銀塩素化剤を排ガスに注入する HCl 注入箇所21が設置されている。ボイラ10からの排ガスは還元脱硝装置60へ導入される。 NH_3 と HCl が注入された排ガスは還元脱硝装置60において NH_3 と NO_x との反応が行われると同時に HCl 存在下で金属 Hg が HgCl_2 に酸化される。エアヒータ70、熱交換器80を経て、集塵機90にてばいじんを除去した後、湿式脱硫装置100で排ガス中の SO_2 の除去と同時に HgCl_2 の除去が行われる。このとき、還元脱硝装置60を出た排ガスには過剰の HCl が含まれるが、脱硫装置100で石灰乳等のアルカリ水溶液に吸収されるので、煙突から排出することはない。上記方法は、脱硝触媒前流で HCl 等の塩化剤を噴霧し、触媒上での水銀を酸化（塩素化）させ、後流の湿式機脱硫装置で水銀を除去するシステムを提案している（例えば、特許文献1参照）。

【特許文献1】特開平10-230137号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかしながら、 Cl 含有量の低い石炭の場合、排ガス中に多量の HCl 等の水銀塩素化剤を供給し、塩化水銀への転換率を維持する必要が生じ、また HCl を気化させるために高温の熱源、蒸気等を多量に必要とする。さらに発電所で危険物とされる NH_3 に加え、高い腐食性を有する HCl を用いることで、材料腐食を引き起こし、ユーティリティコストや管理にコストがかかってしまう問題を有していた。

【0006】

そこで、本発明は、排ガス処理において、水銀酸化効率を高く維持しつつ、腐食性の高い水銀塩素化剤の添加量を低減させることのできる排ガス処理触媒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】

上記目的を達成するために、本発明に係る排ガス処理触媒は、アンモニアを還元剤として接触的に排ガス中の窒素酸化物を除去するとともに、ハロゲンを酸化剤として水銀を酸化する排ガス処理触媒において、 TiO_2 を担体として、該担体上にV、W及びMoからなる群より選ばれる少なくとも1種類の酸化物を活性成分として担持し、かつB iを含む化合物を助触媒成分として担持して

成ることを特徴とする。水銀酸化剤のハロゲンは、 HCl の他 NH_4Cl などの塩素（ Cl ）を含む化合物、あるいは臭素（ Br ）を含む化合物が好適である。

【発明の効果】

【0009】

本発明によれば、排ガス処理において、水銀酸化効率を高く維持しつつ、腐食性の高い水銀塩素化剤の添加量を低減させることのできる排ガス処理触媒が提供される。

【発明を実施するための最良の形態】

【0010】

以下に、本発明に係る排ガス処理触媒について、その実施の形態を参照しながらさらに詳細に説明する。

【0011】

10

20

30

40

50

本発明に係る排ガス処理触媒の担体は、 TiO_2 から成る。触媒担体として一般的には、 TiO_2 , SiO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3 及びこれらの複合酸化物、並びにゼオライトからなる群より選ばれる少なくとも１種類を用いることができる。

【0012】

そして、本発明に係る排ガス処理触媒は、このような担体上にV、W及びMoからなる群より選ばれる少なくとも１種類の酸化物を活性成分として担持する。

【0013】

さらに、本発明に係る排ガス処理触媒は、Biを助触媒成分として、担体に担持する。助触媒成分は、好適には酸化物の形態、複合酸化物の形態あるいはヘテロポリ酸の形態で存在する。Biを含む化合物は、酸化数の異なる化合物の形態をとるため、酸化還元サイクルの効果により水銀の酸化を促進できる。BiはMoと複合酸化物を形成可能であるので助触媒として機能する。Biは、分離して存在するのではなく、化合物を形成可能な元素であるので助触媒として機能する。なおW、Moは本来活性成分として機能するが、上記理由により助触媒に含まれる場合もある。

【0014】

上記活性成分に対する助触媒成分の配合比は、以下の通りである。

例えば、Vの酸化物を活性成分とし、Biを含む化合物を助触媒成分とした場合、含有されるVの原子数：Moの原子数：Biの原子数＝1：3：0.1～1：10：1.5とすることが好適である。

上記の場合、担体100g当たり0.1～2質量%の活性成分を担持することが好適である。

【0015】

本発明に係る排ガス処理触媒は、概略以下のように製造される。

(1) 例えば、担体成分及び活性成分を含む触媒ペーストをハニカム状に成型し、焼成する。

(2) 助触媒成分をハニカムに含浸し、焼成する。

【0016】

Bi_2O_3 (1.5) - MoO_3 (7) - V_2O_5 / TiO_2 について、調製するための具体的一形態を以下の実施例1について説明する。

【実施例1】

【0018】

Bi_2O_3 (1.5) - MoO_3 (7) - V_2O_5 / TiO_2 の調製

TiO_2 - V_2O_5 系脱硝触媒 (TiO_2 : V_2O_5 = 95.5 : 0.5 (質量比)) を以下のように調製した。

メタチタン酸スラリー (TiO_2 含量30質量%) 3600gに NH_3 含量25%のアンモニア水を加えpHを6.5に調節し、2時間湿式で混練後乾燥し、さらに550℃で5時間焼成して、酸化チタン粉末を得た。この粉末にメタバナジン酸アンモンの水溶液を V_2O_5 換算で0.5質量%、モリブデン酸アンモニウム水溶液を MoO_3 換算で7質量%となるよう添加し、充分混合した後乾燥し450℃で4時間焼成して、酸化チタン [TiO_2] 酸化バナジウム [V_2O_5] 酸化モリブデン [MoO_3] からなる粉末 (A) を得た。粉末 (A) 1000gにカルボキシメチルセルロース25g、ポリエチレンオキサイド12.5gをニーダーに入れ、適度の水を加えて30分混練し、30mm² のハニカム形状に押し出し成型し、乾燥後500℃で5時間焼成した。さらに、硝酸ピスマスの水溶液を調整し、 Bi_2O_3 換算で1.5質量%となるようにハニカムに含浸し、500℃で3時間焼成して、 Bi_2O_3 (1.5) - MoO_3 (7) - V_2O_5 / TiO_2 触媒を調製した。

【0019】

水銀酸化性能の試験

以上のようにして調製したハニカム状の排ガス処理触媒1を4穴×7穴の500mm長さになるように図1に示すように3段に設置し、水銀酸化性能について試験を行った。

以下の表 1 に示す $O_2 \sim NO_x$ の性状を持つサンプル排ガスを、同表 1 の条件で流し、排ガス処理触媒 1 の水銀酸化性能を試験した。なお、表中の記号の意味は、以下の通りである。

Ugs : 空塔速度

AV : 接ガス面積基準の処理ガス量

サンプル排ガスの抽出位置を図 1 中の $S_1 \sim S_2$ とした。

【 0 0 2 0 】

【表 1】

ガス量	m^3N/hr	8.49
温度	$^{\circ}C$	400
Ugs	mN/S	2.30
NH_3/NO_x	—	0.9
AV	m^3N/m^2hr	11.96
O_2	%	4.0
H_2O	%	12.0
Hg	$\mu g/m^3N$	20
HCl	PPm	50
SO_x	PPm	1000
NO_x	PPm	350

10

20

【 0 0 2 1 】

試験結果を表 2 に示す。表 2 の結果から了解されるように、本発明に係る排ガス処理触媒 1 を用いることにより、第 3 段通過後、79.8% の水銀が酸化されていることが判る。

【 0 0 2 2 】

【表 2】

サンプル 位置	AV m3N/m2hr	NOx ppm	NH3 ppm	HCl ppm	Hg(2+) $\mu\text{g}/\text{m}^3\text{N}$	Hg(0) $\mu\text{g}/\text{m}^3\text{N}$	総Hg $\mu\text{g}/\text{m}^3\text{N}$	Hg(2+) 割合		備考
									%	
S1	入口	351	315	50.1	6.9	13.1	20.0	34.5		湿度:12.1%
S2	16.0	48.8	13.1	-	17.4	4.4	21.8	79.8		酸素濃度:4.0 vol%

【比較例】

【0028】

$\text{MoO}_3(7) - \text{V}_2\text{O}_5(0.5) / \text{TiO}_2$ の調製

$\text{TiO}_2 - \text{V}_2\text{O}_5$ 系脱硝触媒 ($\text{TiO}_2 : \text{V}_2\text{O}_5 = 95.5 : 0.5$ (質量比)) を以下のように調製した。

メタチタン酸スラリー (TiO_2 含量 30 質量%) 3600g に NH_3 含量 25% のア

10

20

30

40

50

ンモニア水を加え pH を 6.5 に調節し、2 時間湿式で混練後乾燥し、さらに 550 で 5 時間焼成して、酸化チタン粉末を得た。この粉末にメタバナジン酸アンモンの水溶液を V_2O_5 換算で 0.5 質量%、モリブデン酸アンモニウムの水溶液を MoO_3 換算で 7 質量%となる様添加し、充分混合した後乾燥し 450 で 4 時間焼成して、酸化チタン $[TiO_2]$ 酸化バナジウム $[V_2O_5]$ 酸化モリブデン $[MoO_3]$ からなる粉末 (A) を得た。粉末 (A) 1000g にカルボキシメチルセルロース 25g、ポリエチレンオキサイド 12.5g をニーダーに入れ、適度の水を加えて 30 分混練し、 30 mm^2 のハニカム形状に押し出し成型し、乾燥後 500 で 5 時間焼成して、比較例の MoO_3 (7) - V_2O_5 / TiO_2 触媒を調製した。

【0029】

10

水銀酸化性能の試験

以上のようにして調製したハニカム状の比較用排ガス処理触媒を 4 穴 × 7 穴の 500 mm 長さになるように、実施例 1 の場合と同様に、図 1 に示すように 3 段に設置し、水銀酸化性能について試験を行った。

表 1 と同じ $O_2 \sim NO_x$ の性状を持つサンプル排ガスを流し、比較用排ガス処理触媒の水銀酸化性能を試験した。

【0030】

試験結果を表 5 に示す。表 5 の結果から了解されるように、本発明に係る比較用排ガス処理触媒を用いることにより、第 3 段通過後、79.5% の水銀が酸化されていることが判る。

20

【0031】

【表 5】

サンプル 位置	AV	NOx	NH3	HCl	Hg(2+)	Hg(0)	総 Hg	Hg(2+)	備考
	m3N/m2hr	ppm	ppm	ppm	μ g/m3N	μ g/m3N	μ g/m3N	割合 %	
S1	入口	349	320	50.2	6.9	13.0	19.9	34.7	湿度:12.1%
S2	16.0	36.9	7.5	-	15.9	4.1	20.0	79.5	
酸素濃度:4.0 vol%									

【産業上の利用可能性】

【0032】

実施例 1、及び比較例の結果から了解されるように、本発明に係る排ガス処理触媒を用いることにより、水銀酸化効率を高く維持しつつ、腐食性の高い水銀塩素化剤の添加量を低減させることができる。

本発明に係る排ガス処理触媒を用いる場合には、水銀を酸化するための HCl、HBr 噴霧装置や NH_4Cl 供給装置による新たな水銀酸化剤の添加は極微量でよい。そのため

10

20

30

40

50

、腐食性の高いH C l による煙道腐食を減殺することができる。

また、石炭由来のH C l が排ガス中に数十p p m含まれる場合は、H C l 噴霧装置の設置は不要である。その場合、取扱い上注意要するH C l の安全管理対策にかかる設備コストを大幅に低減できる。

したがって、本発明に係る排ガス処理触媒は、図2について説明した排ガス処理方法に用いることができる。

【図面の簡単な説明】

【0033】

10

【図1】実施例1、実施例2での排ガス処理触媒の配置を説明する概念図である。

【図2】従来の排ガス処理方法を説明する概念図である。

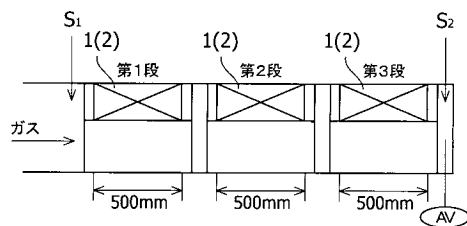
【符号の説明】

【0034】

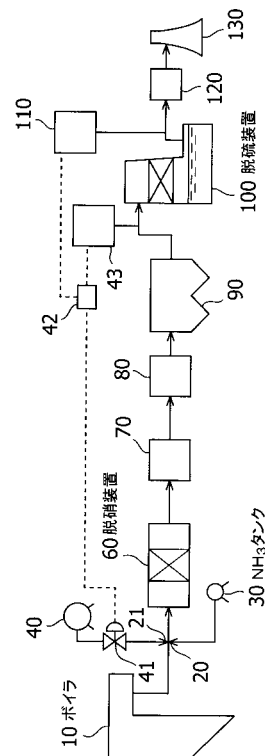
- 1 排ガス処理触媒
- 10 ボイラ
- 20 N H ₃ 供給箇所
- 21 H C l 注入箇所
- 30 N H ₃ タンク
- 40 水銀塩素化剤タンク
- 60 還元脱硝装置
- 70 エアヒータ
- 80 熱交換器
- 90 集塵器
- 100 脱硫装置
- 1000 脱硫装置

20

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(74)代理人 100130960

弁理士 岡本 正之

(74)代理人 100125036

弁理士 深川 英里

(74)代理人 100142996

弁理士 森本 聡二

(72)発明者 野地 勝己

広島県広島市西区観音新町四丁目 6 番 2 2 号 三菱重工業株式会社 広島研究所内

(72)発明者 尾林 良昭

広島県広島市西区観音新町四丁目 6 番 2 2 号 三菱重工業株式会社 広島研究所内

(72)発明者 清澤 正志

長崎市飽の浦町 1 番 1 号三菱重工業株式会社 長崎造船所内

審査官 西山 義之

(56)参考文献 特開 2 0 0 9 - 0 0 6 2 2 6 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

B 0 1 J 2 1 / 0 0 - 3 8 / 7 4

B 0 1 D 5 3 / 8 6

B 0 1 D 5 3 / 9 4