

(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2014-172007
(P2014-172007A)

(43) 公開日 平成26年9月22日 (2014. 9. 22)

(51) Int.Cl.			F I		テーマコード (参考)	
B O 1 D	53/94	(2006.01)	B O 1 D	53/36	1 O 2 C	3 G O 9 1
B O 1 J	29/46	(2006.01)	B O 1 J	29/46	A	4 D O 4 8
F O 1 N	3/08	(2006.01)	F O 1 N	3/08	B	4 G 1 6 9
F O 1 N	3/10	(2006.01)	F O 1 N	3/10	A	
F O 1 N	3/28	(2006.01)	F O 1 N	3/28	3 O 1 G	
審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 9 頁)						

(21) 出願番号	特願2013-48755 (P2013-48755)	(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89号
(22) 出願日	平成25年3月12日 (2013. 3. 12)	(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	清水 香奈 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	

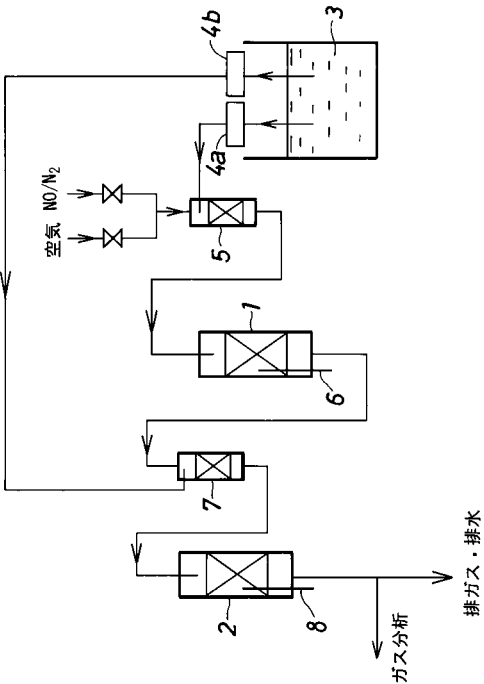
(54) 【発明の名称】 排ガス中の窒素酸化物の還元除去方法

(57) 【要約】

【課題】 触媒全体として効率的に脱硝を行い触媒性能の低下が生じない、排ガス中の窒素酸化物の除去方法を提供する。

【解決手段】 本発明は、還元剤であるアルコールの存在下に、窒素酸化物を含有する排ガスを、ゼオライトに所定の金属を担持させてなる触媒と接触させることにより、排ガス中の窒素酸化物を還元除去する方法であって、該排ガスの流通経路に沿って、該排ガスが複数回にわたって該触媒と接触するように複数の触媒層を配置し、各触媒層に導入される前に該排ガスに該アルコールを供給することとし、該触媒層と接触するアルコールの濃度は、該触媒の劣化の原因となるコークが該触媒上に形成されない限界濃度以下であるように、各触媒層の上流において調整される。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

還元剤であるアルコールの存在下に、窒素酸化物を含有する排ガスを、ゼオライトに所定の金属を担持させてなる触媒と接触させることにより、排ガス中の窒素酸化物を還元除去する方法であって、

該排ガスの流通経路に沿って、該排ガスが複数回にわたって該触媒と接触するように複数の触媒層を配置し、各触媒層に導入される前に該排ガスに該アルコールを供給することとし、該触媒層と接触するアルコールの濃度は、該触媒の劣化の原因となるコークが該触媒上に形成されない限界濃度以下であるように、各触媒層の上流において調整される、方法。

10

【請求項 2】

アルコールの前記限界濃度は、メタノール 6000 ppm、エタノール 700 ppm、IPA 500 ppmである、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記ゼオライトが MFI 型ゼオライトである、請求項 1 または 2 に記載の方法。

【請求項 4】

前記金属が Co である、請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

20

本発明は、ボイラー、ディーゼル発電機、ディーゼルエンジン自動車等からの各種燃焼排ガスや産業設備からの排ガスに含まれる窒素酸化物を還元除去する方法に関する。

【背景技術】

【0002】

ボイラー、ディーゼル発電機、ディーゼルエンジン自動車等からの各種燃焼排ガスや産業設備からの排ガスに含まれる窒素酸化物を還元除去する方法として、各種の方法が知られている。

【0003】

上記のような排ガス中には、窒素酸化物の他、酸素、硫黄酸化物等が含まれており、これらが脱硝触媒の性能を損なう原因となっていた。

30

【0004】

このような多量の酸素および硫黄酸化物を含む排ガスにおいても窒素酸化物を除去する脱硝性能が低下しない方法として、還元剤としてエタノールまたはイソプロピルアルコールを用い特定の脱硝触媒により 300 ～ 400℃ 程度の温度で排ガスの脱硝を行う方法が提案されている（特許文献 1、2）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献 1】特開 2004-261754 号公報

【特許文献 2】特開 2004-358454 号公報

40

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

上記の方法では、特定の脱硝触媒が充填された 1 層の触媒床の上流側に 1 段階で還元剤を投入するようになっているため、触媒全体に還元剤が行きわたるようにするために多量の還元剤、すなわち高い濃度の還元剤を触媒床の上流側に投入する必要がある。

【0007】

しかしながら、上記方法に用いられる脱硝触媒は、プロトン型 β ゼオライト（特許文献 1）や β ゼオライトに所定金属を担持させたもの（特許文献 2）であり、このようなゼオライト系の触媒にアルコールを接触させると、目的の脱硝反応以外にアルコールの脱水縮

50

合反応等の副反応も起こり、還元剤としてアルコールを用いる場合に触媒床に投入する還元剤の濃度が高すぎると、触媒表面にコークが析出し触媒の脱硝性能が低下するという問題があった。

【0008】

本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであり、触媒全体として効率的に脱硝を行い触媒性能の低下が生じない、排ガス中の窒素酸化物の除去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】

上記課題を解決するため、本発明は、還元剤であるアルコールの存在下に、窒素酸化物を含有する排ガスを、ゼオライトに所定の金属を担持させてなる触媒と接触させることにより、排ガス中の窒素酸化物を還元除去する方法であって、該排ガスの流通経路に沿って、該排ガスが複数回にわたって該触媒と接触するように複数の触媒層を配置し、各触媒層に導入される前に該排ガスに該アルコールを供給することとし、該触媒層と接触するアルコールの濃度が、該触媒の劣化の原因となるコークが該触媒上に形成されない限界濃度以下であるように、各触媒層の上流に該アルコールを供給する、方法を提供する。

【発明の効果】

【0010】

【図面の簡単な説明】

【0011】

【図1】実施例における触媒評価を行うために使用される装置のフロー図である。

【発明を実施するための形態】

【0012】

以下、本発明による排ガス中の窒素酸化物の還元除去方法について詳細に説明する。

【0013】

本発明の排ガス中の窒素酸化物の還元除去方法においては、還元剤であるアルコールの存在下に、窒素酸化物を含有する排ガスを、ゼオライトに所定の金属を担持させてなる触媒と接触させることにより、排ガス中の窒素酸化物が還元除去される。

【0014】

ゼオライトは、脱硝性能が発揮できれば特に制限はないが、有利なものはMFIゼオライトである。担持金属も脱硝性能が発揮できれば特に制限はないが、有利なものはCo、MnおよびFeのうち少なくとも一種であり、より有利なものはCoである。

【0015】

還元剤であるアルコールは、排ガスの還元処理時の温度において還元力を有するものであれば特に限定されるものではないが、例えば、1～3個の炭素原子を有するアルコール、具体的には、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール等が挙げられる。

【0016】

本発明による方法における処理対象となる、窒素酸化物を含有する排ガスは、石油、石炭等の炭化水素燃料を燃焼させることにより生じる排ガスであり、例えば、ボイラー、ディーゼル発電機、ディーゼルエンジン自動車等からの各種燃焼排ガスや産業設備からの排ガスである。これらは、由来となる炭化水素燃料に窒素化合物が含まれていることにより、燃焼後の排ガスに窒素酸化物、例えば、NO、NO₂、N₂Oが含まれることになる。

【0017】

本発明方法において窒素酸化物を還元除去するために使用される触媒は、ゼオライトに所定の金属を担持させてなるものである。ゼオライトに担持される金属は、脱硝性能が発揮できれば特に制限はないが、有利なものはCo、MnおよびFeのうち少なくとも一種であり、より有利なものはCoである。またCoの担持量は、脱硝性能が発揮できれば特に制限はないが、有利には、ゼオライト重量に対して2～4重量%である。

【0018】

10

20

30

40

50

本発明の方法における上記触媒は、180～300℃の温度において排ガス中の窒素酸化物を還元処理することができ、特に、排ガスの温度が250℃程度の低温度域においても脱硝性能を発揮することができる点で有利である。

【0019】

本発明による方法では、排ガスの流通経路に沿って、この排ガスが複数回にわたって上記の触媒と接触するように複数の触媒層が配置される。

【0020】

触媒層は、窒素酸化物を還元除去するために従来から知られている如何なる形態であってもよく、例えば、ペレット、ハニカムが挙げられる。

【0021】

また、排ガスの流通経路に沿って配置される触媒層は、配置された触媒の全体を脱硝に用いることができるように通常は2個であることが想定されるが、排ガス中の窒素酸化物濃度、排ガス処理の継続時間、還元剤の種類等の諸状況により脱硝処理の効率化および触媒劣化防止の向上が図れるのであれば3個以上であってもよい。

【0022】

本発明の方法では、このように複数配置された各触媒層に排ガスを導入する前に、排ガスに該アルコールが供給される。

【0023】

その際のアルコールの濃度は、触媒の劣化の原因となるコークが触媒上に形成されない限界濃度以下であるように調整される。

【0024】

コークが触媒上に形成されない限界濃度（dryガス基準）は、用いられるアルコールの種類によって異なっており、発明者らが検討した結果、メタノールでは、6,000ppm程度、エタノールでは、700ppm程度、イソプロピルアルコール（以下IPAと称する）では、500ppm程度であることが分かっている。

【0025】

したがって、上記のようなアルコール毎に決められる限界濃度以下になるようにアルコール濃度を調整した上で、各触媒層にアルコールを供給する。

【0026】

以上に説明した方法を実施することにより、排ガス中の窒素酸化物が還元除去されることとなるが、本発明の方法では、少量の還元剤を投入することにより触媒の劣化を防止することができ、設置される触媒を全体的に効率良く窒素酸化物の還元除去に利用することができる。

【0027】

（実施例）

・ 触媒調製

イオン交換水194.18gと $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 5.82gとを混ぜた水溶液に市販のMFI型ゼオライト10gを懸濁させ、80℃で一晩攪拌した後、濾過、洗浄し、100℃で3時間乾燥させることでCo/MFIゼオライトを得た。

【0028】

・ 触媒性能評価

上記で得られた触媒をプレス成形後、メッシュサイズ28から14に整粒して、内径10.6mmのステンレス製反応管に充填し、表1に示す条件で触媒の性能評価を行った。

【0029】

10

20

30

40

【表 1】

表 1 性能試験条件	
ガス組成	
NO	1 0 0 0 p p m (d r y)
水分	1 0 v o l %
A i r	B a l a n c e
ガス流量	1 0 0 0 m l / m i n
触媒量	2 . 0 g
空間速度 (S V)	3 0 , 0 0 0 h ⁻¹
反応温度	2 5 0 °C

10

【0030】

ここで、表 1 中、「B a l a n c e」は、NO が所定濃度となる量を意味する。

【0031】

図 1 に上記触媒の評価を行うための装置のフロー図を示す。

【0032】

20

図 1 において、処理されるべき NO 含有ガスは、NO を脱硝するための上記で調製された脱硝触媒が充填された脱硝反応器 (1) および (2) をこの順に通過させられる。アルコール水溶液槽 (3) から還元剤であるメタノール、エタノールまたは IPA の水溶液が第 1 の定量送液ポンプ (4 a) により汲み出されて第 1 蒸発器 (5) に注入される。第 1 蒸発器 (5) には、処理対象の NO を含む窒素中 NO ガス (NO / N₂) および空気も供給される。窒素中 NO ガス (NO / N₂) を供給するラインおよび空気を供給するラインにはそれぞれバルブが設けられており、各ガスが上記表 1 に示される割合になるように各ガスの流量が調整される。第 1 蒸発器 (5) では加熱により還元剤であるメタノール、エタノールまたは IPA が蒸発させられる。第 1 蒸発器 (5) から排出される、NO 含有ガスおよび還元剤であるメタノール、エタノールまたは IPA を含む混合ガスは、上流側の第 1 脱硝反応器 (1) に供給されるようになっており、第 1 脱硝反応器 (1) の触媒層中には、内部の加熱状態を測定するための熱電対 (6) が差し込まれている。第 1 脱硝反応器 (1) の出口から出る 1 回目の脱硝処理された排出物は、第 2 蒸発器 (7) に供給される。第 2 蒸発器 (7) には、アルコール水溶液槽 (3) から第 2 の定量送液ポンプ (4 b) により汲み出されたメタノール、エタノールまたは IPA の水溶液が注入される。第 2 蒸発器 (7) では、加熱により還元剤であるメタノール、エタノールまたは IPA が蒸発させられる。第 2 蒸発器 (7) から排出される、第 1 脱硝反応器 (1) で処理された排出物、および還元剤であるメタノール、エタノールまたは IPA を含む混合ガスは、下流側の第 2 脱硝反応器 (2) に供給されるようになっている。第 2 脱硝反応器 (2) の触媒層中には、内部の加熱状態を測定するための熱電対 (8) が差し込まれている。第 2 脱硝反応器 (2) から排出された排出物は、その一部がガス分析に供給され、他の部分は、排ガスまたは排水として排出される。なお、ガス分析の結果により NO 含有量が多い場合は、さらなる NO 処理を行った後に排出されることとなる。

30

40

【0033】

第 2 脱硝反応器 (2) から排出された最終排出物のガス分析については、NO_x 計を用いることにより出口 NO_x 濃度として測定した。

【0034】

NO_x 計での測定値から、下記の数式 (1) によって触媒の NO_x 除去性能である脱硝率を算出した。

【0035】

50

【数 1】

$$\text{脱硝率(\%)} = \frac{NOx_{in} - NOx_{out}}{NOx_{in}} \times 100 \quad (1)$$

【0036】

(実施例 1)

上記の性能評価方法で、還元剤にメタノールを用い、耐久性評価を実施した。メタノールの濃度は 5800 ppm とした。

10

【0037】

(比較例 1)

メタノール濃度を 7200 ppm に変更した他は、実施例 1 と同様にして耐久性評価を実施した。

【0038】

評価結果を下記の表 2 に示す。

【0039】

【表 2】

反応時間 [hr]	脱硝率[%]	
	実施例 1	比較例 1
0.5	89	96
80	86	86
164	86	74

20

【0040】

表 2 に示すように、メタノール濃度が 7200 ppm である比較例 1 では、164 時間後に初期脱硝率の 8 割程度まで性能が低下している。それに対し、メタノール濃度が 5800 ppm である実施例 1 では、164 時間後にも初期と同等の性能を維持していることが分かる。

30

【0041】

この結果から、メタノールを用いる場合には、6000 ppm 程度を目安に触媒層ごとに導入することで、コーク析出による性能低下を抑制できると考えられる。

【0042】

(実施例 2)

実施例 1 と同様の方法で、還元剤にエタノール (700 ppm) を用いて耐久性の評価を実施した。ここで、第 1 脱硝反応器に供給される NO の NO 濃度は 200 ppm とした

(比較例 2)

エタノールの濃度を 1000 ppm とした他は、実施例 2 と同様の方法で耐久性の評価を実施した。

40

【0043】

評価結果を下記表 3 に示す。

【0044】

【表 3】

反応時間 [hr]	脱硝率[%]	
	実施例 2	比較例 2
0.5	8.2	8.4
1.0	—	8.0
2.0	—	7.5
4.7	7.5	5.9
11.0	7.6	7

10

【0045】

エタノール濃度が1000ppmである比較例2では、110時間後には、初期脱硝率の1割以下まで性能が低下している。それに対し、エタノール濃度が700ppmである実施例2では、110時間後にも初期と同等程度の性能を維持している。この結果から、還元剤としてエタノールを用いる場合には、700ppm程度を目安に触媒層ごとに導入することで、コーク析出による性能低下を抑制できると考えられる。

20

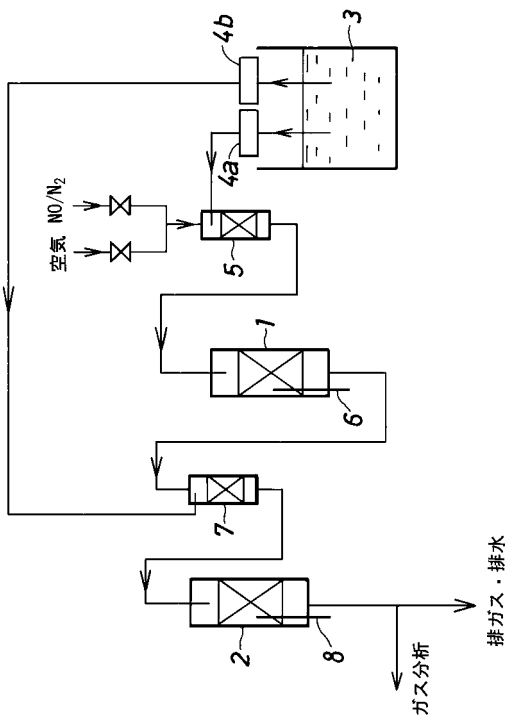
【符号の説明】

【0046】

- (1)：第1脱硝反応器
- (2)：第2脱硝反応器
- (3)：アルコール水溶液槽
- (4a)：第1の定量送液ポンプ
- (4b)：第2の定量送液ポンプ
- (5)：第1蒸発器
- (6)：熱電対
- (7)：第2蒸発器
- (8)：熱電対

30

【図 1】



フロントページの続き

(72)発明者 日数谷 進

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) 3G091 AA02 AA06 AA18 AB05 BA07 BA14 CA16 EA18 GB01W GB09X

HA08

4D048 AA06 AB02 AC09 BA11X BA37X BB17 CC32

4G169 AA03 AA08 BA07A BA07B BC67A BC67B CA02 CA03 CA08 CA13

EB18Y EE07 FB14 ZA11A ZA11B