

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4118077号
(P4118077)

(45) 発行日 平成20年7月16日(2008.7.16)

(24) 登録日 平成20年5月2日(2008.5.2)

(51) Int.Cl.		F I	
BO1D	53/86	(2006.01)	BO1D 53/36 C
BO1J	29/24	(2006.01)	BO1J 29/24 A
BO1J	29/46	(2006.01)	BO1J 29/46 A
BO1J	29/68	(2006.01)	BO1J 29/68 A

請求項の数 3 (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2002-111890 (P2002-111890)	(73) 特許権者	000005441
(22) 出願日	平成14年4月15日(2002.4.15)		バブコック日立株式会社
(65) 公開番号	特開2003-305338 (P2003-305338A)		東京都千代田区外神田四丁目14番1号
(43) 公開日	平成15年10月28日(2003.10.28)	(74) 代理人	100076587
審査請求日	平成17年3月24日(2005.3.24)		弁理士 川北 武長
		(72) 発明者	加藤 泰良
			広島県呉市宝町3番36号 バブコック日立株式会社 呉研究所内
		(72) 発明者	今田 尚美
			広島県呉市宝町3番36号 バブコック日立株式会社 呉研究所内
		審査官	後藤 政博

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 排ガスの浄化方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

窒素酸化物と一酸化炭素を含む450～600の排ガス中に還元剤としてアンモニアまたは尿素を添加した後、鉄置換型ゼオライトを第一成分、貴金属担持ゼオライトまたは貴金属担持多孔質シリカを第二成分として含み、両成分が混合された状態で存在し、かつ前記貴金属の含有量が第一成分と第二成分の総重量に対して0を越えて100ppm以下の範囲にある排ガス浄化用触媒に接触させ、前記窒素酸化物と一酸化炭素を除去することを特徴とする排ガスの浄化方法。

【請求項2】

前記排ガスがガスタービン排ガスであることを特徴とする請求項1に記載の排ガスの浄化方法。

【請求項3】

ガスタービンの排ガス中にアンモニアまたは尿素を添加した後、450～600の温度下で脱硝反応活性を有する触媒に接触させ、該排ガスに含有する窒素酸化物を除去し、次いで、鉄置換型ゼオライトを第一成分、貴金属担持ゼオライトまたは貴金属担持多孔質シリカを第二成分として含み、両成分が混合された状態で存在し、かつ前記貴金属の含有量が第一成分と第二成分の総重量に対して0を越えて100ppm以下の範囲にある排ガス浄化用触媒に接触させて該排ガスに含有する一酸化炭素および未反応アンモニアを除去することを特徴とするガスタービン排ガスの浄化方法。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【 発明の属する技術分野 】

本発明は排ガス浄化用触媒を用いた排ガス浄化方法に係り、特に高温排ガス中の窒素酸化物 (NO_x)、一酸化炭素 (CO) またはアンモニア (NH_3) を高効率で除去するのに好適な排ガス浄化用触媒およびこれを用いた排ガスの浄化方法に関する。

【 0 0 0 2 】

【 従来技術 】

ガスタービンと動力とする発電は効率が高いだけでなく、廃熱回収蒸気発生器 (HRSG) との組み合わせが容易であり、高効率発電や電熱併給システムに多数用いられている。これらの設備は、人口密集地の近郊に建設される場合が多く、排ガスに含まれる NO_x および CO の排出を低レベルに抑える必要がある。

10

図5は、従来技術による排ガス浄化装置の説明図である。この装置は、ガスタービン1と、該ガスタービン1から排出された排ガス中の CO を除去するための CO 酸化触媒8と、その後流に設けられた NO_x を除去するための脱硝触媒10とを有し、前記 CO 酸化触媒8は排ガス温度が 550°C 近辺の部位に設けられ、脱硝触媒10は 350°C 付近のHRSG伝熱管9の中間部位に設けられる。このような装置では、ガスタービン1から排出された排ガスは、該排ガス中の CO が CO 酸化触媒8により酸化されて除去され、その後、脱硝触媒10と NH_3 の存在下で接触し、排ガス中の NO_x が除去され、無害化される。

【 0 0 0 3 】

図6は、他の従来技術による排ガス浄化装置の説明図である。この装置は、ガスタービン1と、 CO 酸化機能を有する脱硝触媒11とを有し、該脱硝触媒11は 350°C 付近のHRSG伝熱管9の中間部位に設けられる。このような装置では、脱硝機能と CO 酸化機能を有する単一の脱硝触媒11によりガスタービン1から排出された排ガスに含有する NO_x の NH_3 還元と CO 酸化が行われる (特開平4-59054号公報、特開平5-329334号公報、特開平5-49934号公報)。

20

一方、近年、夏場の電力需要のピークに対応するため、また電力不足に伴う停電を防止するため、起動時間が早いガスタービン発電設備を建設し、ガスタービンを単独で運転するケースが増大している。また、都市近郊に建設する発電設備から排出される排ガスの規制も強化される方向にあり、排ガス中の NO_x および CO に加えて NH_3 の排出も低レベルに抑えることが必要になっている。

30

【 0 0 0 4 】

しかしながら、ガスタービン単独で運転する場合に、 CO 酸化触媒8と脱硝触媒10を別々に設置した図5の排ガス浄化装置を用いると、(i) 高温に耐える CO 酸化反応器と脱硝反応器が必要となり、装置費用が増大する、(ii) CO 酸化触媒8には、貴金属などの酸化性能に優れた活性成分を担持した触媒が用いられているが、該 CO 酸化触媒8を約 550°C という高温で使用すると、活性成分が蒸気化または粉化して後流の脱硝触媒10に付着し、還元剤として添加した NH_3 を酸化して NO_x を生成するため、脱硝性能が低下する、(iii) 高温で高い脱硝活性を有する触媒がなく、還元剤として注入した NH_3 と NO を定量的に反応させることができず、未反応 NH_3 のリーク量が多くなるなどの問題があった。

40

また、図6の排ガス浄化装置では、 CO 酸化機能を有する脱硝触媒11が 450°C 以上の温度で脱硝性能が急激に低下するため、ガスタービン単独で運転する設備のように排ガス温度が 500°C を超える場合には採用できない。

このように、ガスタービンを単独で運転する場合、ガスタービンから排出される排ガス温度が $450^\circ\text{C} \sim 600^\circ\text{C}$ と高いため、上記した従来技術の排ガス浄化装置を採用することができず、これに代わる技術が望まれている。

【 0 0 0 5 】

【 発明が解決しようとする課題 】

本発明の課題は、上記した従来技術の問題を解決し、単一の反応器で高温排ガス中の NO_x と CO とを同時に無害化でき、かつ、未反応 NH_3 が下流にリークするのを防止するこ

50

とができる排ガス浄化方法を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明者等は、上記課題について鋭意検討した結果、第一成分として鉄(Fe)置換型ゼオライト、第二成分として貴金属担持ゼオライトまたは貴金属担持多孔質シリカを用い、両者の粒子を物理的な混合を状態を保ちながら成形した触媒を用い、該触媒の上流部に還元剤としてのNH₃または尿素を添加し、400~600の高温排ガスを通過させることにより、上記課題を達成できることを見だし、本発明に到達したものである。

上記課題達成のために本願で特許請求される発明は以下の通りである。

【0007】

(1) 窒素酸化物と一酸化炭素を含む450~600の排ガス中に還元剤としてアンモニアまたは尿素を添加した後、鉄置換型ゼオライトを第一成分、貴金属担持ゼオライトまたは貴金属担持多孔質シリカを第二成分として含み、両成分が混合された状態で存在し、かつ前記貴金属の含有量が第一成分と第二成分の総重量に対して0を越えて100ppm以下の範囲にある排ガス浄化用触媒に接触させ、前記窒素酸化物と一酸化炭素を除去することを特徴とする排ガスの浄化方法。

(2) 前記排ガスがガスタービン排ガスであることを特徴とする(1)に記載の排ガスの浄化方法。

(3) ガスタービンの排ガス中にアンモニアまたは尿素を添加した後、450~600の温度下で脱硝反応活性を有する触媒に接触させ、該排ガスに含有する窒素酸化物を除去し、次いで、鉄置換型ゼオライトを第一成分、貴金属担持ゼオライトまたは貴金属担持多孔質シリカを第二成分として含み、両成分が混合された状態で存在し、かつ前記貴金属の含有量が第一成分と第二成分の総重量に対して0を越えて100ppm以下の範囲にある排ガス浄化用触媒に接触させて該排ガスに含有する一酸化炭素および未反応アンモニアを除去することを特徴とするガスタービン排ガスの浄化方法。

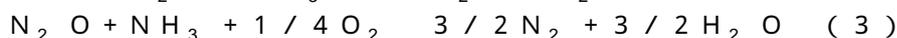
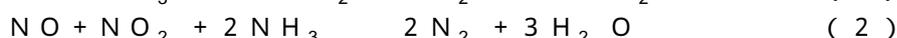
【0008】

【作用】

本発明における排ガス浄化用触媒には、第一成分であるFeゼオライトと、第二成分である貴金属担持ゼオライトまたは貴金属担持多孔質シリカとが物理的に混合された状態で存在し、かつ該貴金属成分が第一成分と第二成分の総重量に対して0を超え100ppm以下の範囲で含有されているため、この排ガス浄化用触媒を用いることにより、排ガス中にNO_xが大量の存在する場合には、通常の脱硝触媒として作用させ、脱硝反応が進行してNO_xが消費され、相対的にNH₃濃度の高くなった排ガスや、NH₃だけを含む排ガスに対しては、NO_xを副生しない優れたNH₃分解触媒として作用させることができる。このような本発明の排ガス浄化用触媒の上記メカニズムをガスタービン排ガスの浄化を例にとって説明すれば、以下の通りである。

【0009】

本発明の触媒が充填された触媒層には、還元剤としてのNH₃(NH₃またはNH₃源としての尿素)が添加された、ガスタービンなどから排出されるNO_xおよびCOを含む450~600の高温排ガスが供給される。この高温排ガスは該触媒と接触し、まず排ガス中のNO_xが、下記(1)~(3)の反応に従い、Feモルデナイト上でNH₃により無害なN₂に還元される。



一方、排ガス中のCOは、第二成分の貴金属表面で、下記(4)の反応により無害なCO₂に酸化される。



【0010】

一般に、貴金属担持触媒とNH₃が接触すると、NH₃が酸素により酸化されて、NO_x

10

20

30

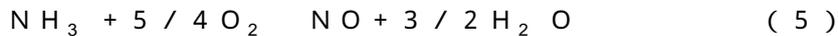
40

50

に変化し、脱硝性能を悪化させることが知られている。

しかし、本発明の触媒では、貴金属がゼオライトや多孔質シリカに低濃度（触媒成分に対して0を越えて100ppm以下）で担持され、貴金属量に比べてFeゼオライトが大量に存在するため、触媒層入り口部のNOx濃度が高い領域では、NH₃はFeゼオライトに接触する頻度が高く、上記（1）～（3）の脱硝反応に優先的に使用される。従って、NH₃が貴金属成分と接触してNOxに酸化されるのを防止することができる。

また、脱硝反応が進行してNOx濃度の低い触媒層の後流部の領域では、上記（1）～（3）の反応頻度が低下し、排ガス中のNH₃と貴金属成分との衝突確率が相対的に増大する。その結果、脱硝反応に使用されなかった未反応NH₃の一部が、下記（5）の反応によりNOに酸化される。



ところが、（5）の反応で生成したNOは、周囲に大量に存在するFeゼオライト表面上でNH₃により直ちに上記（1）の還元反応によりN₂に変換されるため、触媒からNOが放出されることがない。

【0011】

このようなメカニズムにより、本発明の触媒は、NOxが大量に存在する領域には、通常の脱硝触媒として作用し、相対的にNH₃濃度が高くなった領域では、NOxを副生しない優れたNH₃分解触媒として作用することができる。この触媒の作用機構は400～600という高温で特に発揮される。

このため、本発明の排ガス浄化用触媒は、ガスタービン単独で運転する設備の高温排ガス処理に有利であり、単一の触媒層で、NOxとCOの無害化および未反応NH₃のリークの低減を実現でき、極めて簡単な設備で高度な排ガス浄化を実現することが可能となる。

【0012】

【発明の実施の形態】

本発明に用いられる第一成分としてのFe置換型ゼオライトは、結晶性アルミノ珪酸塩化合物の総称であるゼオライトのイオン交換サイトを鉄イオン（Feイオン）で置換したものであり、通常、水素置換型ゼオライトの水素の一部または全部をFeイオンで交換することにより得られる。ゼオライトとしては、モルデナイト、クリノプチロライト、フェリエナイトなどのほか、ZSM-5などのペンタシル型ゼオライトなどを用いることができる。ゼオライトのSiO₂/Al₂O₃原子比には特に限定はないが、一般にハイシリカゼオライトと称されるSiO₂/Al₂O₃比が15以上のものが耐熱性に優れるので好ましい。またFeのイオン交換量は、SiO₂/Al₂O₃比により異なるが、ゼオライトの1～5重量%の範囲とするのが好ましい。

【0013】

本発明に用いられる第二成分としての貴金属担持ゼオライトは、白金（Pt）、パラジウム（Pd）、ロジウム（Rh）などから選ばれた貴金属イオンを前記したゼオライトにイオン交換して得られる組成物である。また第二成分としての貴金属担持多孔質シリカは、貴金属塩類を微粒シリカに担持し、焼成して得られる多孔質状シリカ塊状物を粉砕して得られる組成物である。第二成分中の貴金属担持量には特に限定はないが、第一成分との混合を容易にする点から0.1～0.01重量%の範囲とするのが好ましい。

【0014】

第一成分と第二成分は、貴金属の含有量が第一成分と第二成分の総重量に対し、0を越えて100ppm以下、好ましくは50ppm以下、より好ましくは5～20ppmの範囲となるように混合される。貴金属の含有量が100ppmを超えるとNOx濃度の高い領域においてNH₃が脱硝反応に優先的に使用されなくなり、NH₃の酸化反応が生じてNOxが生成する。また第一成分と第二成分は、CO酸化機能を同時に得られるようにするために両成分が物理的に混合された状態で存在させる必要がある。

本発明の排ガス浄化用触媒は、第一成分と第二成分を、例えば重量比（第一成分/第二成分）で9/1～99.9/0.1の範囲で混合し、両成分が物理的に混合された状態で存

10

20

30

40

50

在するように、公知の触媒調製方法により成形して得ることができる。具体的には、所定の混合比の第一成分と第二成分を、水および結合材としてのシリカの存在下で混練後、金属やセラミック製網状基材に塗布して板状に成形する方法、第一成分と第二成分を、水を分散媒としたスラリーとし、これを多孔質セラミックハニカム担体にコーティングする方法などが挙げられる。この場合、必要に応じて結合材や無機繊維などの補強材などを添加してもよい。

【0015】

図1は、本発明の排ガス浄化用触媒を用いた一実施例を示す排ガス浄化装置の説明図である。図1において、この装置は、ガスタービン1と、該ガスタービン1の後流であって排ガス温度が550～600の位置に設置された本発明の排ガス浄化用触媒2とを備え、該排ガス浄化用触媒2の前流の排ガス中には還元剤としてNH₃が供給される。このような装置において、ガスタービン1から発生したNO_xおよびCOを含む高温排ガスは、NH₃とともに排ガス浄化用触媒2に供給され、該触媒2の脱硝機能および酸化機能によりNO_xおよびCOが無害化され、さらに該触媒2のNH₃分解機能により未反応NH₃がN₂に酸化分解され、NH₃が後流にリークするのが防止される。

排ガス浄化用触媒2の前流に供給される還元剤(通常はNH₃)は、必要な脱硝性能を満たすことができる最適な量に選定されて供給される。なお、還元剤として尿素を用いる場合には、気相または触媒上で下記(6)の加水分解反応により1モルの尿素から2モルのNH₃が生成されるため、NH₃を供給する場合の半分の注入モル数で供給する。



【0016】

図2は、本発明の排ガス浄化用触媒を用いた他の実施例を示す排ガス浄化装置の説明図である。図2において、図1と異なる点は、排ガス浄化用触媒2の前流側に隣接させて通常の高温脱硝触媒3を設けた点である。高温脱硝触媒3には、酸化チタンと酸化タングステンなどからなるNH₃によるNO_x還元機能を有する触媒が用いられる。このような装置では、ガスタービン1から発生した高温排ガスは、まず前流の高温脱硝触媒3により脱硝反応のみが行われてNO_xが除去され、後流の排ガス浄化用触媒2で未反応NH₃の酸化分解とCOの酸化が行われる。

この装置は、高温脱硝触媒層3のみで構成された既存の排ガス浄化装置に、本発明の排ガス浄化用触媒2を追加して未反応NH₃とCOの放出を低減する場合に有効である。

【0017】

図3は、本発明の排ガス浄化用触媒を用いたさらに他の実施例を示すNH₃含有排水浄化装置の説明図である。図3において、この浄化装置は、NH₃含有排水からNH₃を気相に移行させるストリップング装置6と、該気相に移行させたNH₃を分解する本発明の排ガス浄化用触媒2とを備える。このような浄化装置において、NH₃含有排水は、NaOHなどのアルカリ成分の添加によりpHが上昇された後、ポンプ4および加熱装置5を経てストリップング装置6に導かれ、排水に含まれるNH₃が気相に追い出される。気相に追い出されたNH₃は、必要に応じて空気が添加されて加熱装置7により350～450に加熱された後、排ガス浄化用触媒2に導かれ、NH₃が無害な窒素と水に分解される。

【0018】

高濃度のNH₃を排ガス浄化装置で処理する場合、従来の酸化チタン系触媒を用いると、NH₃の酸化反応熱により触媒層の温度が100以上高温にさらされるため、触媒の特性が悪化し、高濃度NH₃含有排水の処理ができないという問題があったが、本発明の排ガス浄化用触媒を用いれば、触媒層の温度が550を超える条件でも高い分解性能を維持できるため、高濃度NH₃の処理が可能になる。

またNH₃の分解過程で、地球温暖化ガスであるN₂Oが大量に副生することが知られているが、本発明の排ガス浄化用触媒2を用いることにより、NO_xの副生、特にN₂Oの副生を抑制でき、地球温暖化防止効果が期待できる。

【0019】

10

20

30

40

50

【実施例】

以下、本発明を実施例により具体例に説明する。

実施例 1

$\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ 原子比が 23 である H 型モルデナイト (東ソー社製) 100 g を、硝酸鉄 ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) 21.7 g を水 150 g に溶解した溶液に加え、砂浴上でよく攪拌しながら蒸発乾固した。得られた粉末を大気中 600 で 2 時間焼成後、粉砕して第一成分である Fe 置換型モルデナイトを得た。

一方、塩化白金酸 ($\text{H}_2[\text{PtCl}_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 0.665 g を水 1 リットルに溶解したものに、 $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ 原子比が約 23、平均粒径約 10 μm の H 型モルデナイト 500 g を加え、砂浴上で蒸発乾固して Pt を担持した。これを 180 で 2 時間乾燥後、空気中で 600 で 2 時間焼成し、0.05 重量% の Pt が担持された Pt モルデナイトを調製し、第 2 成分とした。

10

【0020】

得られた第一成分粉末 103 g、第二成分粉末 2.1 g、水 70 g、シリカゾル (日産化学工業社製、 SiO_2 含有率 20%) 70 g を混合後よく攪拌して均一なゼオライトスラリーを得た。本スラリー中に、三角形流路を有するアルミノシリケート ($\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) 系セラミック繊維製コルゲートハニカム (流路形状: 高さ 2.2 mm x 底辺 3.7 mm - 0.15 t、ニチアス社製) を浸漬後、液切り、150 による乾燥を行った後、600 で 2 時間焼成して触媒を得た。この場合の第一成分 / 第二成分比は 98 / 2 であり、触媒成分中の貴金属量は 10 ppm である。

20

【0021】

実施例 2

実施例 1 の H 型モルデナイトに替えて、 $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ 原子比が 30 の水素置換ペンタシル型ゼオライト (Zeolyst 社製、ZSM-5 構造、CBV3020) を用い、他は実施例 1 と同様にして Fe 置換型 ZSM-5 触媒を得た。これを第一成分として用い、他は同様にして触媒を得た。

実施例 3

実施例 1 の H 型モルデナイトに替えて、 $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ 原子比が 20 のアンモニウム置換型フェリエライト (Zeolyst 社製、CP914c) を用い、他は実施例 1 と同様にして Fe 置換型フェリエライト触媒を得て第一成分とした。一方、実施例 1 の第二成分の調製に用いた H 型モルデナイトに替えて、高比表面積シリカ粉末 (富田製薬社製、マイコン F) を用い、同様の方法で Pt 担持シリカを得て第二成分とした。

30

得られた第一および第二成分を実施例 1 と同様の方法でハニカム担体に担持して触媒を得た。

【0022】

実施例 4、5

実施例 1 の触媒調製に用いた第二成分の調製法において、用いた塩化白金酸を、硝酸パラジウム ($\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$)、硝酸ロジウム ($\text{Rh}(\text{NO}_3)_3$) の硝酸溶液に替え、各々ゼオライトに対し、貴金属として 0.05 重量% になるようにして第二成分を調製した。得られた第二成分を用い、他は実施例 1 と同様にして触媒を得た。

40

実施例 6 ~ 9

実施例 1 の第一成分と第二成分比 98 / 2 を、9 / 1、96 / 4、99.8 / 0.2 に替えた以外は、実施例 1 と同様にして触媒を得た。

【0023】

比較例 1

特開平 5 - 329334 号公報の実施例 1 に記載された触媒調製法に準じ、従来の酸化チタン系触媒を以下のように調製した。

メタチタン酸スラリー (TiO_2 含有量: 30 重量%、 SO_4 含有量: 8 重量%) 67 kg にパラタングステン酸アンモニウム ($(\text{NH}_4)_{10}\text{H}_{10} \cdot \text{W}_{12}\text{O}_{46} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) を 3.59 kg およびメタバナジン酸アンモン 1.29 kg とを加え、加熱ニーダを用いて水を蒸発

50

させながら混練し、水分約36重量%のペーストを得た。これを直径3mmの柱状に押し出し造粒後、流動層乾燥機で乾燥し、次に大気中550で2時間焼成した。得られた顆粒をハンマーミルで1μmの粒径が60%以上となるように粉碎し、第一成分である脱硝触媒粉末を得た。このときの組成はV/W/Ti=4/5/91(原子比)である。

一方、塩化白金酸($H_2 [PtCl_6] \cdot 6H_2O$)0.665gを水1リットルに溶解したものに、 SiO_2 / Al_2O_3 比が23、平均粒径約10μmのH型モルデナイト500gを加え、砂浴上で蒸発乾固してPtを担持した。これを180で2時間乾燥後、空气中で500で2時間焼成し、0.05重量%Pt-モルデナイトを調製し、第2成分にした。

得られた第一成分粉末103g、第二成分粉末2.1g、水200gを混合後、よく攪拌して均一な触媒スラリーを得た。本スラリー中に、三角形流路を有するアルミノシリケート($SiO_2 \cdot Al_2O_3$)系セラミック繊維製コルゲートハニカム(流路形状:高さ2.2mm×底辺3.73mm-0.15t、ニチアス社製)を浸漬後、液切り、150による乾燥を行った後、600で2時間焼成して触媒を得た。この場合の触媒成分中の貴金属量は5ppmである。

【0024】

比較例2

実施例1における第一成分だけを用い、他は同様にして触媒を得た。

比較例3

実施例2における第一成分だけを用い、他は同様にして触媒を調製した。

比較例4

比較例2の第一成分100gに塩化白金酸溶液(0.665g/L)を0.42ml添加してFeを3重量%、Ptを10ppm含有するゼオライトを調製した。これを比較例2と同様の方法により触媒を調製した。

【0025】

<試験例1>

実施例1および比較例1~4で得られた触媒について、図1に示す排ガス浄化装置を用いて表1の条件で排ガス温度を200~600に変化させて排ガス浄化を行い、それぞれにおける脱硝率、CO酸化率およびリークNH₃の濃度を測定した。得られた結果を図4に示した。

【表1】

空間速度SV	60,000 l/h
ガス組成: NH ₃	240 ppm
NO	200 ppm
CO	200 ppm
O ₂	10%
CO ₂	5%
H ₂ O	5%

【0026】

図4から、実施例1で得られた触媒は、350~600の範囲で高い脱硝率とCO酸化率を示すことがわかる。これに対し、比較例1の従来の触媒では、500以上では脱硝率の低下が著しく、500以上の温度では使用できない。またFeゼオライト単独を用いた比較例2の触媒では、脱硝率が高いが、CO酸化率に劣り、またPtゼオライトを

10

20

30

40

50

単独で用いた比較例 3 の触媒では、脱硝性能が負の値を示し、 NH_3 の酸化による NO_x の生成が顕著に認められた。

さらにゼオライトに Fe と Pt とを担持させた比較例 4 の触媒では、脱硝率は高い値を示すものの、CO 酸化率は比較例 2 と大差なく、Pt の添加効果は全く認められないことがわかった。この結果から、Fe 置換ゼオライトを第一成分に、貴金属担持ゼオライトまたは貴金属担持多孔質シリカを第二成分に使い、両者が物理的な混合状態を維持して担持された触媒とすることにより、高温での脱硝および CO 酸化性能に優れた触媒が得られることが明らかとなった。

【 0 0 2 7 】

< 試験例 2 >

実施例 1 ~ 9 および比較例 1 ~ 4 で得られた各触媒に対し、上記表 1 の条件で 550 の脱硝率と CO 酸化率を測定すると共に、表 2 の条件で NH_3 の分解率および NH_3 分解時に発生する NO_x の生成濃度を測定し、得られた結果を表 3 にまとめた。

【表 2】

空間速度 SV	60, 000 l/h
ガス組成: NH_3	200 ppm
O_2	10%
CO_2	5%
H_2O	5%

【 0 0 2 8 】

【表 3】

	触媒成分		貴金属の担持量 (ppm)	脱硝率 (%)	CO酸化率 (%)	NH ₃ 分解試験		
	第一成分	第二成分				分解率 (%)	副生物 (ppm)	
							NO	N ₂ O
実施例 1	Fe-M	Pt-M	10	88.8	74.8	90	2	1 以下
" 2	Fe-ZSM	Pt-SiO ₂	10	89.3	70.8	88	3	1 以下
" 3	Fe-FZ	Pt-M	10	83.4	73.9	91	3	1 以下
" 4	Fe -M	Pd-M	10	90.1	61.4	78	2	1 以下
" 5	Fe -M	Rh-M	10	92.6	53.7	55	1	1 以下
" 6	Fe -M	Pt-M	50	64.0	93.2	99	23	16
" 7	Fe -M	Pt-M	20	78.4	88.6	98	8	5
" 8	Fe -M	Pt-M	5	90.0	64.5	86	3	1 以下
" 9	Fe -M	Pt-M	1	92.1	38	78	2	1 以下
比較例 1	Ti/W/V	Pt-M	10	15.0	69.2	84	48	18
" 2	Fe-M	-	0	90.8	13.0	58	3	0
" 3	-	Pt-M	10	63.1	73.3	100	127	47
" 4	-	Fe-Pt-M	10	90.2	19.0	60	3	4

M : モルデナイト、ZSM : ZSM-5、FZ : フェリエライト

【0029】

表3から、実施例1～9で得られた本発明の触媒は、比較例1～4で得られたの触媒に比べ、いずれも脱硝率、CO酸化率およびNH₃分解率に優れ、かつNOおよびN₂Oの副生量が少ないことがわかる。

また実施例1～3の結果からは第一成分であるFeゼオライトを得るためのゼオライトにはモルデナイト、ペンタシル型ゼオライト、フェリエライトなど各種のゼオライトが使用できること、また第二成分である貴金属の担持にはゼオライト以外に多孔質シリカを用いることができることが示される。さらに実施例6～9の結果から、貴金属の含有量が0を超えれば、CO酸化やNH₃分解に効果が現れるが、含有量が多くなると、CO酸化率およびNH₃分解率は上昇するもののNH₃分解に伴うNO_xの生成によって脱硝性能が低下する傾向にあることが示される。

【0030】

【発明の効果】

本発明の排ガス浄化方法によれば、HRSGを持たないガスタービン排ガスなどの高温排ガス中のNOxとCOを単一の触媒層で浄化することができ、耐熱性の高い高価な反応器の使用が不要であり、また単一の反応器で済むため、経済的な効果大きい。また、従来技術では脱硝反応器の前流に設置したCO酸化触媒成分が飛散して脱硝性能を低下させるという問題があり、高温では数ppm程度のわずかなCO酸化成分が脱硝触媒に付着しても脱硝性能が大きく低下する傾向があるが、本発明の排ガス浄化用触媒では、このような問題を生じることはない。さらに、未反応NH₃のリークが少なく、NOxの副生を防止できるため、環境改善に大きく貢献することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の排ガス浄化用触媒を用いた一実施例を示す排ガス浄化装置の説明図。

10

【図2】本発明の排ガス浄化用触媒を用いた他の実施例を示す排ガス浄化装置の説明図。

【図3】本発明の排ガス浄化用触媒を用いたさらに他の実施例を示す排ガス浄化装置の説明図。

【図4】排ガス温度と脱硝率およびCO酸化率の関係を示す図。

【図5】従来技術による排ガス浄化装置の説明図。

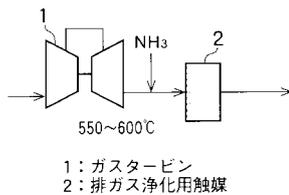
【図6】他の従来技術による排ガス浄化装置の説明図。

【符号の説明】

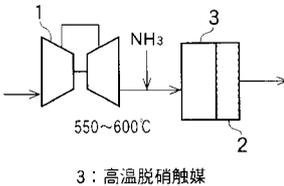
1 ... ガスタービン、2 ... 排ガス浄化用触媒、3 ... 高温脱硝触媒、4 ... ポンプ、5 ... 加熱手段、6 ... ストリッピング装置、7 ... 加熱手段、8 ... CO酸化触媒、9 ... HRSG伝熱管、10 ... 脱硝触媒、11 ... CO酸化機能を有する脱硝触媒。

20

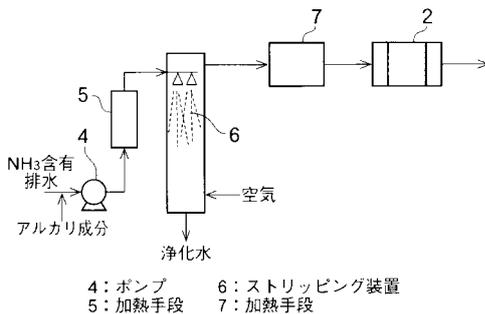
【図1】



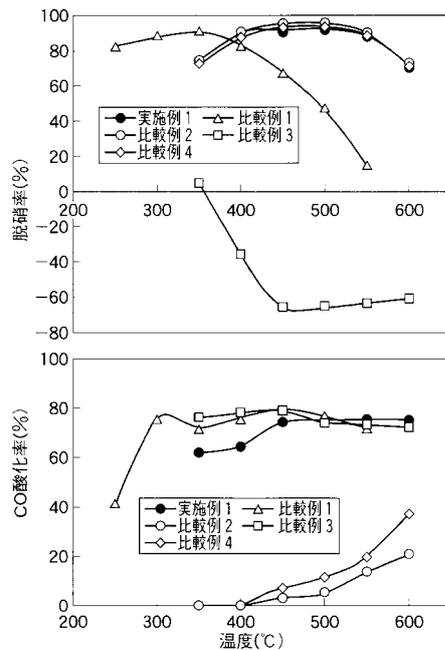
【図2】



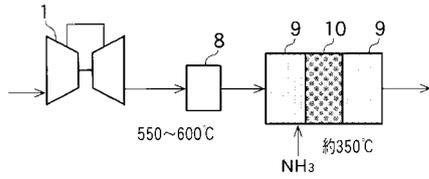
【図3】



【図4】

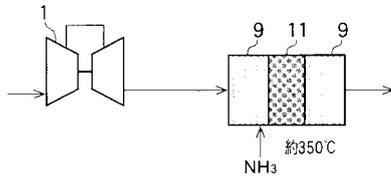


【 図 5 】



8 : CO酸化触媒
9 : HRSG伝熱管
10 : 脱硝触媒

【 図 6 】



11 : CO酸化機能を有する脱硝触媒

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開平08 - 290062 (JP, A)
特開平09 - 150039 (JP, A)
特開2000 - 317272 (JP, A)
特許第3234239 (JP, B2)
特開平06 - 071187 (JP, A)
特開平05 - 329334 (JP, A)
特開2001 - 025778 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

- B01D 53/00 - 53/96
B01J 21/00 - 38/74