

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3815813号

(P3815813)

(45) 発行日 平成18年8月30日(2006.8.30)

(24) 登録日 平成18年6月16日(2006.6.16)

(51) Int. Cl.	F I
BO1J 23/34 (2006.01)	BO1J 23/34 ZABA
BO1D 53/94 (2006.01)	BO1D 53/36 IO2D
	BO1D 53/36 IO2G

請求項の数 3 (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願平7-325744	(73) 特許権者	000005441
(22) 出願日	平成7年12月14日(1995.12.14)		バブコック日立株式会社
(65) 公開番号	特開平9-155190		東京都千代田区外神田四丁目14番1号
(43) 公開日	平成9年6月17日(1997.6.17)	(74) 代理人	100076587
審査請求日	平成14年2月27日(2002.2.27)		弁理士 川北 武長
		(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
		(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
		審査官	後藤 政博

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 排ガス中の一酸化窒素酸化触媒、およびこれを用いた排ガス中の窒素酸化物除去方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

硫酸根の含有量が0.1重量%以下であるチタン酸化物を担体とし、これにマンガンを硝酸塩で混練および/または含浸担持し、これを200~450で焼成したことを特徴とする排ガス中の一酸化窒素酸化触媒。

【請求項2】

請求項1に記載の一酸化窒素酸化触媒を、脱硝触媒を設置した排ガス煙道の上流域に配置し、これにより排ガス中のNOの一部をNO₂に変換し、その後アンモニアを注入して前記脱硝触媒上で排ガス中のNO_xを接触還元することを特徴とする排ガス中の窒素酸化物除去方法。

【請求項3】

硫酸根を含有するチタンの酸化物を、あらかじめ500~700の温度範囲で焼成することにより、またはアルカリ液に浸漬して洗浄することにより、チタンの酸化物の硫酸根含有量を0.1重量%以下とし、これにマンガンを硝酸塩で混練および/または含浸し、さらに、これを200~450で焼成することを特徴とする排ガス中の一酸化窒素酸化触媒の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、排ガス中の一酸化窒素酸化触媒、およびこれを用いた排ガス中の窒素酸化物

除去方法に係わり、特に排ガス温度が150～300の低温域で効率的に排ガス中の一酸化窒素(NO)を二酸化窒素に酸化することができる触媒、その製造方法およびこれを用いた排ガス中の窒素酸化物除去方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

発電所、各種工場、自動車などから排出される排煙中のNO_xは、光化学スモッグや酸性雨の原因物質であり、その効果的な除去方法として、アンモニア(NH₃)を還元剤とした選択的還元による排煙脱硝法が幅広く用いられている。特に近年、ゴミ焼却炉の燃焼排ガスや廃熱回収ボイラ排ガスなど、従来の事業用ボイラ排ガスに比べ温度の低い150～300での排ガス脱硝へのニーズが増大している。このような低温度域で高活性な触媒として、マンガン(Mn)、クロム(Cr)、バナジウム(V)、およびこれらを組み合わせた触媒などが知られており、なかでも特にMnはより低温活性に優れるものである(特開昭50-131848号公報)。

10

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、上述した従来技術は、Mn以外の触媒中の含有成分による低温活性発現の阻害といったことに対しては十分な配慮がされておらず、改良すべき点が多かった。そのひとつには、活性成分であるMnをどのような形態で担持するかという点があげられる。例えば、Mnの原料として硫酸マンガンを用いる場合には、硫酸マンガンは850まで安定であるため触媒中ではマンガンは硫酸マンガンの形態をとっている。しかし、マンガンは硫酸塩ではほとんど脱硝に不活性であるため脱硝活性は得られない。また、硝酸マンガンを用いる場合には、触媒焼成時の条件によって種々の形態のマンガン酸化物(MnO、MnO₂、Mn₂O₃、Mn₃O₄など)が生成し、高活性な触媒が得られる場合もあれば、逆に活性がほとんどない場合もあるという問題点を有していた。

20

【0004】

本発明の目的は、マンガン触媒の活性発現機構を解明し、150～300といった低温の排ガス温度域で効率よくNOをNO₂に酸化することができる酸化触媒、および該酸化触媒によって生成したNO₂を利用して、アンモニア接触還元触媒により、効率よく排ガス中の窒素酸化物を除去することができる方法を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】

上記目的を達成するため本願で特許請求する発明は以下のとおりである。

(1) 硫酸根の含有量が0.1重量%以下であるチタン酸化物を担体とし、これにマンガン硝酸塩で混練および/または含浸担持し、これを200～450で焼成したことを特徴とする排ガス中の一酸化窒素酸化触媒。

30

【0006】

(2) (1)に記載の一酸化窒素酸化触媒を脱硝触媒を設置した排ガス煙道の上流域に配置し、これにより排ガス中のNOの一部をNO₂に変換し、その後アンモニアを注入して前記脱硝触媒上で排ガス中のNO_xを接触還元することを特徴とする排ガス中の窒素酸化物除去方法。

40

(3) 硫酸根を含有するチタンの酸化物を、あらかじめ500～700の温度範囲で焼成することにより、またはアルカリ液に浸漬して洗浄することにより、チタンの酸化物の硫酸根含有量を0.1重量%以下とし、これにマンガン硝酸塩で混練および/または含浸し、さらに、これを200～450で焼成することを特徴とする排ガス中の一酸化窒素酸化触媒の製造方法。

【0007】

【発明の実施の形態】

本発明における排ガス中の一酸化窒素酸化触媒は、(1)硫酸根の含有量が0.1wt%以下のチタニア(TiO₂)を担体とし、(2)活性成分として担持するマンガン塩として硝酸塩を用いて、かつ(3)200～450の温度域で焼成するというものである。

50

【0008】

すなわち、硫酸根の含有量が0.1wt%以下のTiO₂とは、アナターゼタイプおよび/またはルチルタイプのTiO₂であって、硫酸法により生成したTiO₂を500以上、好ましくは550~700の温度範囲内で焼成することによって含有硫酸根量を低減させたもの、またはNH₃水などの水溶液中で残留する硫酸根を洗浄・除去したものを意味する。また、硝酸マンガンは、上記TiO₂と一緒にニードを用いて混練してもよく、また、あらかじめTiO₂の成型体に硝酸マンガンの水溶液を含浸させてもよい。マンガンの担持量は特に限定されるものではないが、Tiに対して1~20原子%の範囲内で用いると好結果が得られる。1原子%以下だと十分な活性が得られないし、20原子%より多いと細孔が閉塞するなどの問題を生じるため好ましくない。

10

【0009】

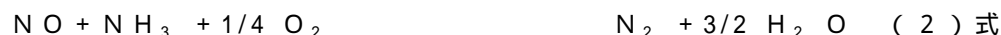
さらに、触媒の焼成温度は特に重要で、200~450、好ましくは250~400の範囲内である。これは、後述する触媒中のMn酸化物の形態が、触媒の低温活性と極めて密接な関係にあることに起因している。

本発明者らは、触媒の低温活性の発現機構について検討した結果、低温活性は、触媒による排ガス中のNOのNO₂への酸化活性と密接に関連があることを見いだした。すなわち、排ガス中にNOとNO₂が共存すると通常の脱硝反応(2)より極めて早い反応(1)が進行するが、(1)の反応速度は300以下の低温でより早いことが知られている。そこで、触媒が脱硝機能とあわせて排ガス中のNOをNO₂へ酸化する機能を有していれば、触媒上で下記反応式(3)式によりNOの一部がNO₂になるため触媒上ではNOとNO₂が共存した状態になり、より早い脱硝反応(1)式が(2)式の反応と同時に進行することになり、150~300の低温でも高い脱硝活性を得ることができるのである。

20

【0010】

脱硝反応



NOの酸化反応



これを指標にして、各種マンガ触媒のNOのNO₂への酸化活性について調べたところ、表1に示すようにマンガンの原料として硫酸塩類および有機酸塩類を用いた場合はNOのNO₂への酸化に不活性な形態となることがわかった。

30

【0011】

【表1】

マンガンの塩類	触媒中でのマンガンの形態	NOのNO ₂ への酸化性能
硫酸マンガ	硫酸マンガ	なし
シュウ酸マンガ	MnO	なし
硝酸マンガ	MnO ₂	あり

40

【0012】

このように、マンガンは、その出発物質とそれを調製する方法、ならびに加熱等の後処理条件によって種々の構造をとり、それに伴って化学的活性も異なってくる。したがって触媒の調製過程で、活性成分であるマンガが硫酸塩化することを防止し、かつシュウ酸マンガンの熱分解生成物であるMnOの生成を低減させ、活性なMnO₂となるような手

50

段をとることが重要であり、これに注目して触媒調製を行なうことではじめて高活性なマンガン触媒を得ることができる。

すなわち、本発明では、担体には低硫酸根含有量のチタニアを用いることによってマンガンの硫酸塩化を防止し、マンガンの原料には硝酸マンガンを使用することでNOをNO₂に酸化するのに高活性なMnO₂を生成しやすくした。さらに、焼成温度は、200～450 という。NOのNO₂への酸化に活性なMnO₂を多量に生成させることのできる温度を選定した。このような特定な条件のもとで得たマンガン触媒は、150～300の排ガス温度域でも高い活性の触媒を得ることができる。

【0013】

以下、具体的実施例を用いて本発明を詳細に説明する。

10

実施例 1

酸化チタン（ローヌプーラン製、硫酸根含有量0.67wt%）100gを600で2時間大気中で焼成した。焼成後の酸化チタン中の硫酸根含有量を蛍光X線分析装置を用いて調べたところ、0.01wt%の検出限界以下であった。

【0014】

硝酸マンガン（Mn(NO₃)₂・6H₂O）38.8gを30gの水に溶かした触媒液を調製し、これに上記酸化チタン100gを加え100以上の砂浴上で蒸発乾固した。これを150で2時間乾燥後、大気中400で2時間焼成した。得られた触媒を乳鉢で粉碎し、油圧プレスを用い3ton/cm²の圧力でペレット状に成形し、さらにこれを破碎して10～20メッシュの触媒を得た。

20

【0015】

このときの組成はMn/Ti = 1/9（原子比）であった。

実施例 2

実施例1の硝酸マンガン39.9gを19.9gに替えて、後は同様に触媒を調製した。このときの組成はMn/Ti = 5/95（原子比）であった。

実施例 3

酸化チタン（ローヌプーラン製TiO₂、硫酸根含有量0.67wt%）200gを10%のアンモニア水1リットルに投入し、80で攪拌しながら一昼夜置いた。これを濾過した後水洗し、150で5時間乾燥した。得られたTiO₂の硫酸根含有量を蛍光X線分析装置を用いて調べたところ、0.05wt%であった。このようにして得られたTiO₂の100gを用い、その他は実施例1と同様に触媒を調製した。このときの組成はMn/Ti = 1/9（原子比）であった。

30

【0016】

実施例 4

酸化チタン（ローヌプーラン製、硫酸根含有量0.67wt%）150gを600で2時間大気中で焼成した。焼成後の酸化チタン中の硫酸根含有量を蛍光X線分析装置を用いて調べたところ、0.01wt%の検出限界以下であった。これを油圧プレスを用い3ton/cm²の圧力でペレット状に成形し、さらにこれを破碎して10～20メッシュとした。

【0017】

硝酸マンガン（Mn(NO₃)₂・6H₂O）39.9gを200gの水に溶かした触媒液を調製し、これに上記成型した酸化チタン100gを加えて含浸させた。これを150で2時間乾燥後、大気中400で2時間焼成して触媒を得た。このときの組成はMn/Ti = 1/9（原子比）であった。

40

比較例 1

TiO₂（ローヌプーラン製TiO₂、硫酸根含有量0.67wt%）100gを未処理のまま用いて、後は実施例1と同様に触媒を調製した。

比較例 2

実施例1の硝酸マンガンを硫酸マンガン（MnSO₄・5H₂O）33.5gに替え、後は同様に触媒を調製した。このときの組成はMn/Ti = 1/9（原子比）であった。

比較例 3

50

実施例 1 の硝酸マンガンをシュウ酸マンガ ($\text{Mn C}_2 \text{O}_4 \cdot 2 \text{H}_2 \text{O}$) 24.9 g に替え、後は同様に触媒を調製した。このときの組成は $\text{Mn} / \text{Ti} = 1 / 9$ (原子比) であった。

【0018】

比較例 4

実施例 1 の硝酸マンガに替えて、硝酸マンガ ($\text{Mn} (\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2 \text{O}$) 42.2 g とメタバナジン酸アンモニウム ($\text{NH}_4 \text{VO}_3$) 8.6 g とし、後は同様に触媒を調製した。このときの組成は $\text{Mn} / \text{V} / \text{Ti} = 10 / 5 / 85$ (原子比) であった。

比較例 5 ~ 7

実施例 1 の TiO_2 をそれぞれ SiO_2 (マイコン F)、 $\text{Al}_2 \text{O}_3$ 、モルデナイト (東ソー社製 T S Z 6 5 0) に替えて、後は実施例 1 と同様に触媒を調製した。 10

実験例 1

実施例 1 ~ 4 および比較例 1 ~ 7 の触媒 3 ml を反応器に充填し、表 2 に示した条件で反応器の入口と出口で検出される NO_x および NO の濃度を測定し、 NO の NO_2 への酸化率を測定した。

【0019】

【表 2】

温度 (°C)	200
空間速度 SV (h-1)	60000
ガス組成	
CO ₂ (%)	12
H ₂ O (%)	12
O ₂ (%)	3
N ₂	残部

20

30

なお、 NO_2 変換率は次のとおりに定義する。

【0020】

【数 1】

$$\text{NO}_2 \text{ 変換率 (\%)} = \frac{\text{入口NO}_x \text{ (ppm)} - \text{出口NO (ppm)}}{\text{入口NO}_x \text{ (ppm)}} \times 100$$

40

【0021】

さらに、実施例 1 ~ 4 および比較例 1 ~ 7 の触媒 4.5 ml を反応器に充填し、表 2 の条件の下、アンモニアを NO_x の 1.2 倍モル添加して脱硝率を測定し、参考値として示した。

表 3 に、結果をまとめて示す。

【0022】

【表 3】

実施例	使用原料	担体	NOの酸化率(%)	脱硝率(%)
実施例1	硝酸マンガン	TiO ₂ *	20.3	70
実施例2	硝酸マンガン	TiO ₂ *	11.1	64
実施例3	硝酸マンガン	TiO ₂ **	18.0	59
実施例4	硝酸マンガン	TiO ₂ *	18.8	61
比較例1	硝酸マンガン	TiO ₂	4.8	10
比較例2	硫酸マンガン	TiO ₂ *	5.2	13
比較例3	シュウ酸マンガン	TiO ₂ *	3.9	6.2
比較例4	硝酸マンガン+ メタバナジン酸 アンモニウム	TiO ₂ *	2.6	50
比較例5	硝酸マンガン	SiO ₂	5.2	14
比較例6	硝酸マンガン	Al ₂ O ₃	6.8	9.8
比較例7	硝酸マンガン	モルデナイト	5.5	11

TiO₂ * : TiO₂を600℃焼成、 TiO₂** : TiO₂をNH₃ 水で水洗

【0023】

表から明らかなように、本発明による実施例の触媒は、NOのNO₂への酸化率が10~20%あり、さらに脱硝率は59~70%で従来にはない高い脱硝活性を示している。これに対し、比較例の触媒はNO₂への酸化活性がほとんどなく、脱硝率も低い。このように本発明による調製法で得られたマンガン触媒は、優れたものであることがわかる。

実施例5、6

実施例1のマンガン担持TiO₂の焼成温度をそれぞれ250、450とし、その他は実施例1と同様にして触媒を得た。

比較例8、9

10

20

30

40

50

実施例 1 のマンガン担持 TiO_2 の焼成温度をそれぞれ 150、500 とし、その他は実施例 1 と同様にして触媒を得た。

【0024】

実施例 5、6 および比較例 8、9 の触媒を用い、実験例 1 と同じ試験を行ない、NO 酸化活性および脱硝活性を測定した。

結果をまとめて表 4 に示す。

【0025】

【表 4】

実施例	焼成温度	NOの酸化率 (%)	脱硝率 (%)
実施例 5	250℃	12.0	65
実施例 6	450℃	15.3	67
比較例 8	150℃	3.6	30
比較例 9	500℃	5.2	51

10

20

表から明らかなように、マンガンを担持してからの焼成温度が本発明の範囲である 250 ~ 450 であれば高い NO 酸化活性および脱硝活性が発現するが、これを外れた温度では高すぎても低すぎても、高い活性が得られない。このように本発明の触媒は、従来の問題点を改良することによってマンガンを高活性化できた優れた触媒であることがわかる。

実施例 7

繊維径 9 μm の E ガラス製繊維 1400 本の捻糸を 10 本 / インチの荒さで平織りした網状物にチタニア 40%、シリカゾル 20%、ポリビニールアルコール 1% のスラリーを含浸し、150 で乾燥して剛性を持たせ触媒基材を得た。

30

【0026】

これとは別に、 TiO_2 を 20 kg、硝酸マンガン を 7.98 kg にシリカ・アルミナ系無機繊維 4.2 kg、水 11 kg を加えてニーダで混練し、触媒ペーストを得た。上記基材 2 枚の間に調製したペースト状触媒混合物を置き加圧ローラを通過させることにより基材の編目間および表面に触媒を圧着して厚さ約 1 mm の板状触媒を得た。得られた触媒を、150 で 2 時間乾燥後大気中、350 で 2 時間焼成した。

実施例 8

実施例 7 の板状触媒を、図 1 の系統を有する小型反応装置の脱硝触媒層の前段に 4 mm ピッチで配し、表 2 の組成のガスを流して入口と出口の NO_x 濃度を測定して脱硝率を調べた。この時、脱硝用還元剤であるアンモニア 5 を実施例 7 の触媒層 1 と脱硝触媒層 2 の間で、 NO_x に対して 1.2 モルの割合で注入し、脱硝触媒 2 としては $Ti-W-V$ 系触媒 ($Ti/W/V$ 原子比 = 95/4/5、厚さ 1 mm) の板状触媒を 4 mm ピッチで配して用い、表 5 のような条件に維持した。また、実施例 7 の触媒層と脱硝触媒層の間でガスを採取して NO_x および NO 濃度を測定し、NO の NO_2 への酸化率を調べた。

40

【0027】

【表 5】

ガス量	0.2	m ³ /h
面積速度	17	m/h
反応温度	200	℃

10

その結果、図1における実施例7の触媒層出口でのNOのNO₂への酸化率は28%であり、その後、脱硝装置で処理して装置出口で測定した脱硝率は、83%であった。これは、実施例7の触媒を取り外して脱硝触媒のみで同様に試験した場合の脱硝率が66%であるのに対して非常に高かった。この結果から、本発明の触媒はNOのNO₂への酸化活性を有するので、脱硝触媒としてだけでなく、NOのNO₂への酸化触媒としても用いることができ、またこの酸化触媒装置を脱硝装置に前置すれば、高い脱硝効率を得られることが分った。

【0028】

【発明の効果】

本発明によれば、最も高活性な状態のマンガン触媒を得ることができ、本触媒を用いることにより、150～300といった低温域でも高いNOの酸化性能を得るとともに、脱硝装置に前置すれば、高い脱硝性能を得ることも可能になる。これにより、近年、ニーズの増大しているゴミ焼却炉排ガス等の低温排ガスなどを予熱することなく脱硝処理することが可能になり、極めて簡略で運転経費の少ない排ガス処理が実現できる。

20

【0029】

また、本触媒を脱硝触媒の前流に置くことによって従来の脱硝触媒の低温活性を大幅に改善することができるので、アンモニア還元排煙脱硝方法の適用範囲の拡大につながる。

【図面の簡単な説明】

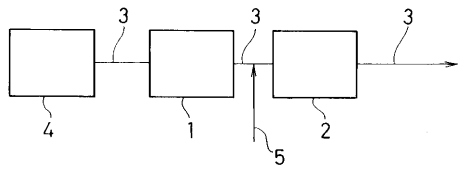
【図1】本発明の一実施例を示す系統図。

30

【符号の説明】

1...本発明の実施例7の触媒、2...Ti/W/V系脱硝触媒、3...煙道、4...NO_x発生源(例:ゴミ焼却炉)、5...アンモニア。

【 図 1 】



- 1: 実施例7の触媒
- 2: 脱硝触媒
- 3: 煙道
- 4: NO_x源(例:ゴミ焼却炉)
- 5: アンモニア

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開昭51-142490(JP,A)
特開昭63-072343(JP,A)
特開昭63-036838(JP,A)
特開昭52-147585(JP,A)
特開昭64-015137(JP,A)
特開昭51-094470(JP,A)
特開平09-094437(JP,A)
特開平08-131828(JP,A)
特開昭63-319049(JP,A)
特開昭62-282623(JP,A)
特開昭51-013370(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B01D53/86,53/94

B01J21/00 - 38/74