



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 113498359 A

(43) 申请公布日 2021.10.12

(21) 申请号 202080006462.8

(22) 申请日 2020.12.02

(30) 优先权数据

2020-015042 2020.01.31 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2021.05.25

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2020/044918 2020.12.02

(87) PCT国际申请的公布数据

W02021/153000 JA 2021.08.05

(71) 申请人 三菱动力株式会社

地址 日本神奈川县

(72) 发明人 穴户聪 占部裕 仓井琢麻

加古博 野地胜己

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有
限责任公司 11219

代理人 杨海荣 曲盛

(51) Int.Cl.

B01J 21/06 (2006.01)

B01J 23/22 (2006.01)

B01J 23/28 (2006.01)

B01J 23/30 (2006.01)

B01J 27/14 (2006.01)

B01J 27/18 (2006.01)

B01J 27/188 (2006.01)

B01J 27/19 (2006.01)

B01J 27/198 (2006.01)

B01J 27/199 (2006.01)

B01J 35/04 (2006.01)

B01D 53/56 (2006.01)

B01D 53/90 (2006.01)

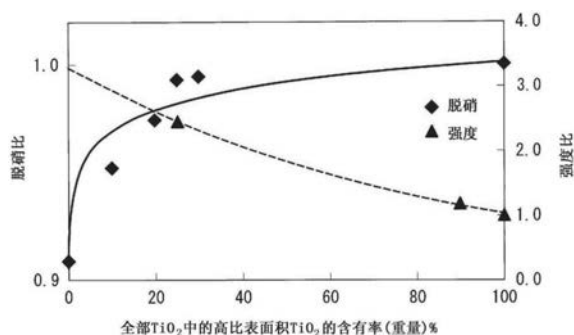
权利要求书2页 说明书12页 附图7页

(54) 发明名称

再生脱硝催化剂及其制造方法以及脱硝装置

(57) 摘要

目的在于提供利用使用过的脱硝催化剂使其与使用前的脱硝催化剂相比脱硝性能得到恢复的再生脱硝催化剂及其制造方法。本公开内容所涉及的再生脱硝催化剂中混合存在有：脱硝催化剂，所述脱硝催化剂包含第一钛氧化物作为主要成分，在使用还原剂将气体中的氮氧化物分解为氮和水的脱硝反应中使用过；和第二钛氧化物，所述第二钛氧化物的每单位重量的比表面积比所述第一钛氧化物的每单位重量的比表面积大。第二钛氧化物相对于第一钛氧化物和第二钛氧化物的总重量的含有率优选为10重量%以上且90重量%以下。



1. 一种脱硝反应用再生脱硝催化剂,其中混合存在有:
脱硝催化剂,所述脱硝催化剂包含第一钛氧化物作为主要成分,且在使用还原剂将气体中的氮氧化物分解为氮和水的脱硝反应中使用过;和
第二钛氧化物,所述第二钛氧化物的每单位重量的比表面积比所述第一钛氧化物的每单位重量的比表面积大。
2. 如权利要求1所述的脱硝反应用再生脱硝催化剂,其中,
相对于所述第一钛氧化物和所述第二钛氧化物的总重量,所述第二钛氧化物的含有率为10重量%以上且90重量%以下。
3. 如权利要求1或权利要求2所述的脱硝反应用再生脱硝催化剂,其中,
所述脱硝反应用再生脱硝催化剂包含预定量的磷或含磷化合物。
4. 如权利要求1~权利要求3中任一项所述的脱硝反应用再生脱硝催化剂,其中,
所述使用过的脱硝催化剂源自蜂窝状结构的脱硝催化剂。
5. 如权利要求1~权利要求4中任一项所述的脱硝反应用再生脱硝催化剂,其中,
所述脱硝反应用再生脱硝催化剂具有板状基材和负载于所述板状基材的催化剂层,并且
且
所述使用过的脱硝催化剂和所述第二钛氧化物包含在所述催化剂层中。
6. 如权利要求5所述的脱硝反应用再生脱硝催化剂,其中,
在所述催化剂层的表面设置有活性层,并且
所述活性层包含:
钒,以及
钼和钨中的至少一者。
7. 一种脱硝反应用再生脱硝催化剂的制造方法,通过使用混合粉体制造所述脱硝反应用再生脱硝催化剂,
所述混合粉体中混合有:
脱硝催化剂粉体,所述脱硝催化剂粉体包含第一钛氧化物作为主要成分,且在使用还原剂将气体中的氮氧化物分解为氮和水的脱硝反应中使用过;和
第二钛氧化物,所述第二钛氧化物的每单位重量的比表面积比所述第一钛氧化物的每单位重量的比表面积大。
8. 如权利要求7所述的脱硝反应用再生脱硝催化剂的制造方法,其中,
相对于所述第一钛氧化物和所述第二钛氧化物的总重量,所述第二钛氧化物以10重量%以上且90重量%以下混合。
9. 如权利要求7或权利要求8所述的脱硝反应用再生脱硝催化剂的制造方法,其中,
在所述混合粉体中添加预定量的磷或含磷化合物。
10. 如权利要求7~权利要求9中任一项所述的脱硝反应用再生脱硝催化剂的制造方法,其中,
将使用过的蜂窝状结构的脱硝催化剂粉碎,得到所述使用过的脱硝催化剂粉体。
11. 如权利要求7~权利要求10中任一项所述的脱硝反应用再生脱硝催化剂的制造方法,其中,
将所述混合粉体与溶剂混炼而得的混炼物涂布于板状基材上。

12. 如权利要求11所述的脱硝反应用再生脱硝催化剂的制造方法,其中,所述制造方法包括在涂布于所述板状基材上的所述混炼物的表面涂覆如下成分的工序:

钒,以及

钼和钨中的至少一者。

13. 一种脱硝装置,具有:

氨注入装置,所述氨注入装置向其中包含氮氧化物的气体流过的路径内散布混合有氨气和稀释用空气的氨混合气体;和

权利要求1~权利要求6中任一项所述的脱硝反应用再生脱硝催化剂,所述脱硝反应用再生脱硝催化剂设置在所述氨注入装置的所述气体的流动的下流侧,利用所述气体和所述氨混合气体进行脱硝反应。

再生脱硝催化剂及其制造方法以及脱硝装置

技术领域

[0001] 本公开内容涉及再生脱硝催化剂及其制造方法以及脱硝装置。

背景技术

[0002] 从锅炉、燃气轮机和燃烧炉等中排出的燃烧废气中含有氮氧化物(以下,NO_x)。作为除去废气中的NO_x的方法,氨接触还原法是众所周知的。在氨接触还原法中,在脱硝催化剂的存在下,使用氨(NH₃)作为还原剂,进行将NO_x分解为无害的氮和水的脱硝反应。

[0003] 作为促进脱硝反应的脱硝催化剂,广泛使用含有钛氧化物作为主要成分的催化剂。脱硝催化剂在长时间使用期间,作为脱硝反应的反应速率的脱硝性能降低。脱硝性能的降低由暴露在包含微粉状物质的燃烧废气中所引起的磨耗、例如在350℃以上的脱硝反应温度下由催化剂自身的烧结引起的催化剂粒子的粗大化、燃烧废气中所含的催化毒物成分(碱性成分、砷、磷等)和/或钙的附着等引起。催化毒物成分是指,与催化剂起作用从而使其性能降低的物质。脱硝性能降低的脱硝催化剂被更换为新的脱硝催化剂,使用过的脱硝催化剂被废弃。

[0004] 从伴随着废弃的环境负荷和废弃处理费用的观点考虑,希望降低使用过的脱硝催化剂的废弃量。为了减少废弃量,可以考虑延长脱硝催化剂的寿命或者将使用过的脱硝催化剂再利用。

[0005] 在专利文献1中公开了一种脱硝催化剂,其通过规定包含Bi和P₂O₅的脱硝催化剂成分的量,能够在降低SO₂氧化率的升高的同时比以往更长时间地使用。

[0006] 附着在使用过的脱硝催化剂上的硅化合物是成为SO₂氧化率升高的主要原因的障碍物质。在专利文献2中,利用碱性水溶液除去附着在使用过的脱硝催化剂上的硅化合物,然后利用酸水溶液进行活化,并将浆料状的催化剂成分涂布于使用过的脱硝催化剂的表面。由此,在抑制使用过的脱硝催化剂的SO₂氧化率的升高的同时使脱硝性能恢复。

[0007] 在专利文献3中,将使用过的脱硝催化剂粉碎而得到的粉体作为新的脱硝催化剂的原料的一部分进行再利用。

[0008] 现有技术文献

[0009] 专利文献

[0010] 专利文献1:国际公开第2008/093713号

[0011] 专利文献2:日本特开2013-56319号公报

[0012] 专利文献3:日本特开2004-209355号公报

发明内容

[0013] 发明所要解决的问题

[0014] 如上所述,脱硝性能的降低由于脱硝催化剂表面的磨耗、由烧结引起的催化剂粒子的粗大化、催化毒物成分(碱性成分、砷、磷等)和/或钙的附着等而产生。与使用前的脱硝催化剂相比,使用过的脱硝催化剂的脱硝性能降低。因此,通过专利文献1和专利文献2中记

载的包含Bi和 P_2O_5 的脱硝催化剂成分的调节和浆料状的催化剂成分的涂布难以恢复由于磨损而表面积减少的使用过的脱硝催化剂的催化性能。即使通过在专利文献3中记载的与新的脱硝催化剂的原料混合,也有可能不能充分地恢复所期望的脱硝性能。

[0015] 本公开内容是鉴于这样的情况而完成的,其目的在于提供在使用过的脱硝催化剂再生时,与再生前的使用过的脱硝催化剂相比脱硝性能得到恢复的脱硝反应用再生脱硝催化剂及其制造方法以及脱硝装置。

[0016] 用于解决问题的手段

[0017] 为了解决上述问题,本公开内容的脱硝反应用再生脱硝催化剂及其制造方法以及脱硝装置采用以下的手段。

[0018] 本公开内容的一个方式提供一种脱硝反应用再生脱硝催化剂,其中混合存在有:脱硝催化剂,所述脱硝催化剂包含第一钛氧化物作为主要成分,在使用还原剂将气体中的氮氧化物分解为氮和水的脱硝反应中使用过;和第二钛氧化物,所述第二钛氧化物的每单位重量的比表面积比所述第一钛氧化物的每单位重量的比表面积大。

[0019] 本公开内容的一个方式提供一种脱硝反应用再生脱硝催化剂的制造方法,通过使用混合粉体制造所述脱硝反应用再生脱硝催化剂,所述混合粉体中混合有:脱硝催化剂粉体,所述脱硝催化剂粉体包含第一钛氧化物作为主要成分,在使用还原剂将气体中的氮氧化物分解为氮和水的脱硝反应中使用过;和第二钛氧化物,所述第二钛氧化物的每单位重量的比表面积比所述第一钛氧化物的每单位重量的比表面积大。

[0020] 发明效果

[0021] 根据本公开内容,在使用过的脱硝催化剂再生时,通过使用比表面积比使用过的脱硝催化剂的比表面积大的新脱硝催化剂(第二钛氧化物)来补偿由于磨损而减少的使用过的脱硝催化剂的表面积,成为与再生前的使用过的脱硝催化剂相比脱硝性能得到恢复的再生脱硝催化剂。

附图说明

[0022] [图1]是作为第一实施方式所涉及的一例的再生脱硝催化剂的局部纵截面图。

[0023] [图2]是板状的再生脱硝催化剂的立体图。

[0024] [图3]是具有板状的再生脱硝催化剂的催化剂单元的示意图。

[0025] [图4]是表示第一实施方式所涉及的再生脱硝催化剂的制造工序的流程图。

[0026] [图5]是作为第二实施方式所涉及的一例的再生脱硝催化剂的局部纵截面图。

[0027] [图6]是表示第二实施方式所涉及的再生脱硝催化剂的制造工序的流程图。

[0028] [图7]是表示高比表面积 TiO_2 含有率与脱硝性能和强度的关系的图。

[0029] [图8]是表示磷的添加与再生脱硝催化剂的脱硝性能和 SO_2 氧化的关系的图。

[0030] [图9]是表示磷的添加与再生脱硝催化剂的强度的关系的图。

[0031] [图10]是表示钒化合物的添加与再生脱硝催化剂的脱硝性能和 SO_2 氧化的关系的图。

[0032] [图11]是表示具有本公开内容的几个实施方式所涉及的一个实施例的脱硝装置的燃烧气体产生装置的主要部分的示意图。

具体实施方式

[0033] 本公开内容涉及脱硝反应用再生脱硝催化剂及其制造方法以及脱硝装置。“再生脱硝催化剂”是使用源自使用过的脱硝催化剂的粉体作为原料而重新制造得到的脱硝催化剂。脱硝反应是使用还原剂将气体中的氮氧化物分解为氮和水的反应。

[0034] “使用过的脱硝催化剂”是在燃煤锅炉等设备中使用、脱硝性能劣化、成为更换对象的脱硝催化剂。更换标准可以根据每个设备定义。在燃煤锅炉等设备中使用的脱硝催化剂可以是将钛氧化物作为主要成分的公知的脱硝催化剂。

[0035] 以下,参照附图对本公开内容所涉及的脱硝反应用再生脱硝催化剂及其制造方法以及脱硝装置的一个实施方式进行说明。

[0036] [第一实施方式]

[0037] 本实施方式所涉及的再生脱硝催化剂包含:将第一钛氧化物作为主要成分的使用过的脱硝催化剂,和第二钛氧化物。在再生脱硝催化剂中,使用过的脱硝催化剂中所含的第一钛氧化物与第二钛氧化物混合存在。钛氧化物(第一钛氧化物和第二钛氧化物)可以相对于再生脱硝催化剂的总重量例如以60重量%~85重量%的范围内、优选在70重量%~80重量%的范围包含在再生脱硝催化剂中。

[0038] “第一钛氧化物”是使用前的脱硝催化剂中所含的钛氧化物的使用后的名称。“主要成分”是指在对象物中含有最多的成分。在使用前的脱硝催化剂中所含的钛氧化物的每单位重量的比表面积例如可以是约 $100\text{m}^2/\text{g}$ 。使用前的脱硝催化剂中所含的钛氧化物的每单位重量的比表面积例如可以是 $200\text{m}^2/\text{g}$ 以上。

[0039] 第一钛氧化物的每单位重量的比表面积比第二钛氧化物的比表面积小。第一钛氧化物的大部分的每单位重量的比表面积例如可以是 $50\text{m}^2/\text{g}$ 以上且小于 $100\text{m}^2/\text{g}$ 。需要说明的是,“大部分”是指,在设想第一钛氧化物的比表面积分布时,相对于平均比表面积落入±标准偏差 1.5σ 内,进一步优选落入±标准偏差 2σ 内。

[0040] 使用过的脱硝催化剂可以含有公知的脱硝催化剂中所含的成分。例如,使用过的脱硝催化剂可以含有活性成分。活性成分为包含钼(Mo)、钨(W)、钒(V)、磷(P)、硫(S)等元素的成分。使用过的脱硝催化剂除了活性成分以外,还可以含有结合材料、增强材料等助剂。作为助剂,可以列举硅溶胶、二水石膏、硫酸铝、无机纤维等。

[0041] 第二钛氧化物的每单位重量的比表面积比第一钛氧化物的每单位重量的比表面积大。从提高催化活性的方面考虑,优选第二钛氧化物的大部分的每单位重量的比表面积例如为 $200\text{m}^2/\text{g}$ 以上且 $400\text{m}^2/\text{g}$ 以下、进一步为 $350\text{m}^2/\text{g}$ 以上且 $400\text{m}^2/\text{g}$ 以下。另外,当使用比表面积更大的钛氧化物作为第二钛氧化物时,与使用第一钛氧化物的情况相比,通过少量的混合就能够增加表面积。因此,能够容易地增加第一钛氧化物相对于全部钛氧化物的含有率。即,能够容易地增加能够再生的使用过的催化剂量。需要说明的是,“大部分”表示,在设想第二钛氧化物的比表面积分布时,相对于平均比表面积落入±标准偏差 1.5σ 内,进一步优选落入±标准偏差 2σ 内。第二钛氧化物由于每单位重量的比表面积大,因此脱硝性能比第一钛氧化物高。

[0042] 再生脱硝催化剂中的第二钛氧化物相对于全部钛氧化物的含有率在10重量%以上且90重量%以下的范围内选定。需要说明的是,第二钛氧化物比第一钛氧化物脆。因此,从提高脱硝催化剂的强度的观点考虑,优选第二钛氧化物的含有率在优选25重量%以上且

50重量%以下的范围内选定。在此,将第一钛氧化物和第二钛氧化物的总重量(全部钛氧化物的重量)设定为100重量%。

[0043] 再生脱硝催化剂可以含有预定量的磷或含磷化合物(磷化合物)。

[0044] 再生脱硝催化剂可以含有钒或含钒化合物(钒化合物,例如五氧化二钒(V_2O_5))。相对于再生脱硝催化剂的总重量,钒或钒化合物的含量优选为4重量%以下。

[0045] 再生脱硝催化剂例如可以含有钨(包括钨化合物)、铝(例如,包括氧化铝等铝化合物)或硅(例如,包括二氧化硅等硅化合物)等。

[0046] 在图1中例示了再生脱硝催化剂的局部纵截面。如图1所示,再生脱硝催化剂1可以是由具有板状基材2和负载于该板状基材2的催化剂层3的构成。

[0047] 板状基材2可以是采用所负载的催化剂层3不易剥离的结构的基材。例如,可以使用如金属板条(メタルラス)、冲孔金属等那样在整个板面上设置有多个孔的基材,如喷砂处理板那样在表面上设置有小的凹凸的基材或者如无纺布、金属丝网等那样使用线材成形为板状而得到的基材等作为板状基材2。

[0048] 板状基材2优选由不锈钢、玻璃、陶瓷等具有耐热性的材料构成。在本实施方式中,作为板状基材2,优选使用不锈钢制金属板条。

[0049] 在图2中例示了板状的再生脱硝催化剂的立体图。在图3中例示了具有板状的再生脱硝催化剂的催化剂单元。

[0050] 在图2中,再生脱硝催化剂1(中所含的板状基材2)具有平坦部4和线条间隔部5。平坦部4与线条间隔部5交替地配置。板状基材2可以由平坦的原始板制造。线条间隔部5例如可以通过压制弯曲加工等将平坦的原始板进行加工而形成。

[0051] 催化剂层3是包含使用过的脱硝催化剂的第一钛氧化物和每单位重量的比表面积比第一钛氧化物的每单位重量的比表面积大的第二钛氧化物的层。催化剂层3可以包含钨(包括钨化合物)、铝(例如,包括氧化铝等铝化合物)、硅(例如,包括二氧化硅等硅化合物)等。催化剂层3可以包含钼或玻璃纤维等。在图1中,催化剂层3负载于板状基材2的双面。

[0052] 图3的催化剂单元6在单元框7内收纳有多个板状的再生脱硝催化剂1。在催化剂单元6中,任意的板状的再生脱硝催化剂1的平坦部4与相邻的其它板状的再生脱硝催化剂1的线条间隔部5以抵接的方式重叠。

[0053] 接着,对本实施方式所涉及的再生脱硝催化剂的制造方法进行说明。在图4中示出制造工序的流程图。

[0054] 本实施方式所涉及的制造方法包括:(S1)获取使用过的脱硝催化剂粉体、(S2)制作混炼物、(S3)涂布、(S4)干燥和(S5)烧制。

[0055] (S1)获取使用过的脱硝催化剂粉体

[0056] 从包含第一钛氧化物的使用过的脱硝催化剂得到使用过的脱硝催化剂粉体。也可以获取已经粉碎的使用过的脱硝催化剂粉体。

[0057] 对于使用过的脱硝催化剂,优选使用不包含基材的形态。“基材”是不锈钢等的金属板或金属丝网。对于使用过的脱硝催化剂,优选使用仅由脱硝催化剂成分构成的脱硝催化剂。“脱硝催化剂成分”是作为脱硝反应的催化剂起作用的主要成分、使脱硝反应活化的活性成分和助剂等。

[0058] 例如,蜂窝状结构的脱硝催化剂是不包含基材的形态,通过将脱硝催化剂成分挤

出成形而形成。对于不包含基材的形态的脱硝催化剂而言,通过清洗处理除去附着在蜂窝状结构的脱硝催化剂的表面上的油成分和硫成分等杂质、然后进行粉碎,或者通过直接进行粉碎,由此能够得到使用过的脱硝催化剂粉体。

[0059] 粉碎可以通过使用锤磨机、辊磨机、球磨机和气流粉碎机等的方法进行。

[0060] 使用过的脱硝催化剂粉体的粒度优选为阈值以下。阈值为0.1mm以上且1.0mm以下的范围的任意值。使用过的脱硝催化剂粉体的粒度越小,则附着在使用过的脱硝催化剂上的粉尘与催化剂粉体越容易分离,因此优选。使用过的脱硝催化剂粉体的粒度优选为0.1mm以下。当粒度大于1.0mm时,粉尘与催化剂粉体难以分离,使用过的脱硝催化剂粉体的性能变低,在烧制后得到的再生脱硝催化剂的强度有可能降低。

[0061] (S2) 混炼物的制作

[0062] 在使用过的脱硝催化剂粉体中添加第二钛氧化物或包含第二钛氧化物的副脱硝催化剂粉体并混合。第二钛氧化物的每单位重量的比表面积比第一钛氧化物的每单位重量的比表面积大。副脱硝催化剂粉体可以包含钼或玻璃纤维等。副脱硝催化剂粉体可以包含钨(包括钨化合物)、铝(例如,包括氧化铝等铝化合物)、硅(例如,包括二氧化硅等硅化合物)等。

[0063] 第二钛氧化物或副脱硝催化剂粉体中所含的第二钛氧化物可以以相对于使用过的脱硝催化剂粉体中所含的第一钛氧化物和第二钛氧化物的总重量为10重量%以上且90重量%以下、优选25重量%以上且50重量%以下的方式添加。

[0064] 优选在将使用过的脱硝催化剂粉体与第二钛氧化物或包含第二钛氧化物的副脱硝催化剂粉体混合而成的混合粉体中还添加磷或磷化合物。如后述的图8和图9所示,在增加磷的添加量时,存在再生脱硝催化剂的SO₂氧化率降低、强度提高的倾向。磷(或磷化合物)的添加量可以选定任意的量以得到所期望的效果。在混合粉体中还可以添加钒(包括钒化合物)等催化活性成分。对于钒的添加量而言,可以相对于混合粉体全部量包含大于0重量%且4重量%以下的钒(包括钒化合物)。

[0065] 在混合粉体中添加水等溶剂并进行混炼。在溶剂量多的情况下,混炼物成为糊料状。在溶剂量少的情况下,混炼物成为浆料状。

[0066] (S3) 涂布

[0067] 在板状基材上涂布混炼物的糊料。(在混炼物为浆料状的情况下,“涂布”是指将所述混炼物浸渗在板状基材中)所涂布的混炼物的厚度可以设为0.5mm以上且1.0mm以下。“混炼物的厚度”是从板状基材的表面到所涂布的混炼物的外表面的距离的平均值。

[0068] (S4) 干燥

[0069] 使涂布有混炼物的板状基材干燥。混炼物例如可以通过在常温下静置而自然干燥。

[0070] (S5) 烧制

[0071] 在干燥后,在惰性气体气氛下、在300℃以上的高温下进行烧制。

[0072] 需要说明的是,在上述(S1)中,可以在粉碎前利用公知的方法将使用过的脱硝催化剂实施水洗或药液清洗等清洗处理。

[0073] [第二实施方式]

[0074] 在图5中例示了本实施方式所涉及的再生脱硝催化剂的局部截面。在本实施方式

所涉及的再生脱硝催化剂10中,在第一实施方式的催化剂层3的表面设置有使催化剂层3活化的活性层11。活性层11包含:钒(包括钒化合物);以及钨(包括钨化合物)和钼(包括钼化合物)中的至少一者。

[0075] 在图6中示出本实施方式所涉及的制造工序的流程图。本实施方式所涉及的制造方法包括:(S11)获取使用过的脱硝催化剂粉体、(S12)制作混炼物、(S13)涂布、(S14)涂覆处理、(S15)干燥和(S16)烧制。

[0076] 上述(S11)至(S13)、(S15)和(S16)是与第一实施方式的(S1)至(S5)相同的工序,因此省略说明。

[0077] (S14)涂覆处理

[0078] 在涂布于板状基材上的混炼物上涂覆如下成分:钒(包括钒化合物);以及钼(包括钼化合物)和钨(包括钨化合物)中的至少一者。

[0079] 涂覆厚度可以设为 $10\mu\text{m}$ 以上且 $400\mu\text{m}$ 以下。在涂覆厚度小于 $10\mu\text{m}$ 时,无法充分得到催化活性的效果。涂覆厚度即使大于 $400\mu\text{m}$,也无法进一步提高催化活性的效果,并且利用包含第一钛氧化物和第二钛氧化物的催化剂层产生的脱硝性能降低。

[0080] 例如,对于通过一次涂覆处理无法得到所期望的涂覆厚度的情况等,可以进行多次涂覆处理。

[0081] 将钒(包括钒化合物)与选自钼(包括钼化合物)和钨(包括钨化合物)中的至少一者混合,调节为浆料状。将涂布有混炼物的板状基材浸渍入该浆料中,从而涂覆表面。

[0082] 接着,对第二钛氧化物的含有率、由磷和钒等的添加带来的作用效果进行说明。

[0083] (第二钛氧化物的含有率)

[0084] 根据上述第一实施方式,通过钛氧化物(TiO_2)、五氧化二钒(V_2O_5)和磷等制造再生脱硝催化剂。关于使用过的脱硝催化剂、副脱硝催化剂粉体和板状基材使用以下物质。

[0085] 使用过的脱硝催化剂:

[0086] TiO_2 (第一钛氧化物)约75重量%, V_2O_5 约0.5重量%,其它约24.5重量%

[0087] TiO_2 (第一钛氧化物)的比表面积 $50\text{m}^2/\text{g}\sim 80\text{m}^2/\text{g}$

[0088] 蜂窝形状

[0089] 副脱硝催化剂粉体:

[0090] TiO_2 (第二钛氧化物)约80重量%,其它20重量%

[0091] TiO_2 (第二钛氧化物)的比表面积 $200\text{m}^2/\text{g}\sim 300\text{m}^2/\text{g}$

[0092] 板状基材:

[0093] 不锈钢制(板厚为 $0.5\text{mm}\sim 1.0\text{mm}$)

[0094] 磷:(任意量)

[0095] 钒(V_2O_5):(0.5重量%~3.0重量%)

[0096] 将使用过的蜂窝状结构的催化剂粉碎成粒度为 0.1mm 以下,从而得到了使用过的脱硝催化剂粉体。在使用过的脱硝催化剂粉体中添加副脱硝催化剂粉体、磷和钒,从而得到了混合粉体。将混合粉体中的第二钛氧化物(高比表面积 TiO_2)的添加量设定成全部 TiO_2 中的高比表面积 TiO_2 的含有率为预定的重量(wt)%。使混合粉体中的钒(V_2O_5)和磷添加量恒定。需要说明的是,作为钒,使用五氧化二钒(V_2O_5),但也可以使用与所使用的五氧化二钒中所含的钒等量的钒单质或包含等量的钒的其它钒化合物。

[0097] 将混合粉体与水进行混炼,从而制作了糊料状的混炼物。将混炼物涂布(厚度:0.5mm~1.0mm)于板状基材的表面,然后在常温下自然干燥。然后,在惰性气体气氛下,在300℃以上的高温下进行烧制,从而得到了再生脱硝催化剂。

[0098] 在图7中,用实线表示第二钛氧化物(高比表面积 TiO_2)含有率与脱硝性能的关系,并且用虚线表示第二钛氧化物(高比表面积 TiO_2)含有率与耐磨耗强度的关系。在该图中,横轴表示混合粉体中所含的全部 TiO_2 中的高比表面积 TiO_2 的含有率(重量%),纵轴(左)以脱硝比表示脱硝性能,纵轴(右)以强度比表示脱硝催化剂的耐磨耗强度。在图7中,脱硝比和强度比是将高比表面积 TiO_2 的含有率为100重量%(新品)的脱硝催化剂的脱硝性能(脱硝率)和耐磨耗强度设定为1的情况下与其他的差以比的形式表示的标准值。

[0099] 根据图7,随着高比表面积 TiO_2 的含有率提高,脱硝性能提高。通过含有10重量%以上的高比表面积 TiO_2 ,能够得到高比表面积 TiO_2 的含有率为100重量%(新品)的脱硝性能的95%以上的脱硝性能。进而,当含有25重量%以上的高比表面积 TiO_2 时,脱硝性能成为高比表面积 TiO_2 的含有率为100重量%(新品)的脱硝性能的98%以上。

[0100] 另一方面,根据图7,随着高比表面积 TiO_2 的含有率提高,耐磨耗强度降低。由此,启示了高比表面积 TiO_2 的添加量可以通过考虑脱硝性能与耐磨耗强度的平衡来设定。

[0101] 根据确保耐磨耗强度的观点,优选使高比表面积 TiO_2 的含有率不超过90重量%。根据使用过的脱硝催化剂的再利用的观点,优选使高比表面积 TiO_2 的含有率为50重量%以下。需要说明的是,在废气中含有燃烧灰等固体物质的情况下,为了确保更高的耐磨耗强度,优选使高比表面积 TiO_2 的含有率为50重量%以下。

[0102] 由此,可以说,高比表面积 TiO_2 的含量优选为10重量%以上且90重量%以下,优选为25重量%以上且50重量%以下。可以将高比表面积 TiO_2 的含量设定在上述范围内,从而满足使用过的脱硝催化剂的脱硝性能的降低情况、使用再生脱硝催化剂的设备所要求的脱硝性能和耐磨耗强度。

[0103] (磷的添加)

[0104] 按照上述第一实施方式制造再生脱硝催化剂,对由磷的添加所产生的影响进行评价。

[0105] 使用过的脱硝催化剂:

[0106] TiO_2 (第一钛氧化物)约75重量%, V_2O_5 约0.5重量%,其它24.5重量%

[0107] TiO_2 (第一钛氧化物)的比表面积 $50m^2/g \sim 80m^2/g$

[0108] 蜂窝形状

[0109] 副脱硝催化剂粉体:

[0110] TiO_2 (第二钛氧化物)约80重量%,其它20重量%

[0111] TiO_2 (第二钛氧化物)的比表面积 $200m^2/g \sim 300m^2/g$

[0112] 板状基材:

[0113] 不锈钢制(板厚为0.5mm~1.0mm)

[0114] 磷:(任意量)

[0115] 钒(V_2O_5):(0.5重量%~3.0重量%)

[0116] 将使用过的蜂窝状结构的催化剂粉碎成粒度为0.1mm以下,从而得到了使用过的脱硝催化剂粉体。在使用过的脱硝催化剂粉体中添加副脱硝催化剂粉体、磷和钒而得到了

混合粉体。将混合粉体中的第二钛氧化物(高比表面积 TiO_2)和钒的添加量设定成恒定。使混合粉体中的磷添加量变化。

[0117] 将混合粉体与水混炼,从而制作了糊料状的混炼物。将混炼物涂布(厚度:0.5mm~1.0mm)于板状基材的表面,然后在常温下自然干燥。然后,在惰性气体气氛下,在300℃以上的高温下进行烧制,从而得到了再生脱硝催化剂。

[0118] 在图8中用点划线表示磷的添加与再生脱硝催化剂的脱硝性能的关系,并且用实线表示磷的添加与 SO_2 氧化率的关系。在该图中,横轴为磷(P)含有比,纵轴为变化比。变化比是将添加任意量的磷而得到的再生脱硝催化剂的脱硝率和 SO_2 氧化率设定为1的情况下的差以比的形式表示的标准值。

[0119] 在应用再生脱硝催化剂的设备(锅炉等)中,有利用硫成分高的煤或C重油等作为燃料的设备。在燃烧这些燃料产生的废气中含有二氧化硫(SO_2)。

[0120] 当利用氨接触还原法将含有 SO_2 的废气进行处理时,在将 NO_x 还原除去的同时发生从 SO_2 向 SO_3 的氧化反应。 SO_3 的增加有可能成为配置在下游的热交换器等各种装置中的与废气的接触部的腐蚀和堵塞的主要原因。因此,希望抑制从 SO_2 向 SO_3 的氧化反应的进行。

[0121] 在图9中用实线表示磷的添加量与再生脱硝催化剂的耐磨耗强度的关系。在该图中,横轴为磷(P)含有比,纵轴为变化比。变化比是将添加任意量的磷而得到的再生脱硝催化剂的耐磨耗强度设定为1的情况下的差以比的形式表示的标准值。

[0122] 根据图8,磷的含量越多,则脱硝性能和 SO_2 氧化率越降低。根据图9,磷的含量越多,则耐磨耗强度越提高。

[0123] 在再生脱硝催化剂中, SO_2 氧化率越低越优选,但脱硝性能和耐磨耗强度优选为高。根据图8、9启示了,磷的添加量应该考虑脱硝性能、 SO_2 氧化率与耐磨耗强度的平衡来设定。

[0124] 需要说明的是,根据本发明人等的深入研究,确认了通过调节再生脱硝催化剂中磷的添加量,能够在抑制 SO_2 氧化率的增加的同时,确保所要求的脱硝性能和耐磨耗强度。

[0125] (钒的添加)

[0126] 按照上述第一实施方式制造再生脱硝催化剂,对由钒(包括钒化合物,在本实施方式中为钒化合物: V_2O_5)的添加所产生的影响进行评价。

[0127] 使用过的脱硝催化剂:

[0128] TiO_2 (第一钛氧化物)约75重量%, V_2O_5 约0.5重量%,其它24.5重量%

[0129] TiO_2 (第一钛氧化物)的比表面积 $50m^2/g \sim 80m^2/g$

[0130] 蜂窝形状

[0131] 副脱硝催化剂粉体:

[0132] TiO_2 (第二钛氧化物)约80重量%,其它20重量%

[0133] TiO_2 (第二钛氧化物)的比表面积 $200m^2/g \sim 300m^2/g$

[0134] 板状基材:

[0135] 不锈钢制(板厚为0.5mm~1.0mm)

[0136] 磷:(任意量)

[0137] 钒(V_2O_5):(0.5重量%~3.0重量%)

[0138] 将使用过的蜂窝状结构的催化剂粉碎成粒度为0.1mm以下,从而得到了使用过的脱硝催化剂粉体。在使用过的脱硝催化剂粉体中添加副脱硝催化剂粉体、磷和钒(V_2O_5),从而得到了混合粉体。使混合粉体中的第二钛氧化物(高比表面积 TiO_2)和磷的添加量恒定。改变向混合粉体中添加的钒(V_2O_5)的添加量。

[0139] 将混合粉体与水混炼,从而制作了糊料状的混炼物。将混炼物涂布(厚度:0.5mm~1.0mm)于板状基材的表面,然后在常温下自然干燥。然后,在惰性气氛下,在300℃的高温下进行烧制,从而得到了再生脱硝催化剂。

[0140] 在图10中示出钒化合物(例如,五氧化二钒(V_2O_5))的添加与再生脱硝催化剂的脱硝性能(虚线)和 SO_2 氧化率(实线)的关系。在该图中,横轴为再生脱硝催化剂的总重量中的 V_2O_5 (重量%),纵轴为变化比。脱硝的变化比是将0.5重量%的 V_2O_5 的脱硝率设定为1的情况下的差以比的形式表示的标准值。 SO_2 氧化的变化比是将0.5重量%的 V_2O_5 的 SO_2 氧化率设定为1的情况下的差以比的形式表示的标准值。

[0141] 根据图10,当 V_2O_5 的含量增加时,脱硝性能和 SO_2 氧化率显示出升高的倾向。由此确认了, V_2O_5 的添加能够提高脱硝性能,另一方面,会使 SO_2 氧化率增加。根据本发明人等的深入研究,能够得到催化剂层中的钒的含量优选为4重量%以下的结果。进一步优选将催化剂层中的钒的含量设定为每单位量的脱硝性能的提高量大的3重量%以下。需要说明的是,即使增加钒的含量至超过4重量%,脱硝性能也几乎不提高,而 SO_2 氧化率大幅升高,因此不优选。

[0142] 以下,对采用本公开内容的几个实施方式所涉及的一个实施例的再生脱硝催化剂的脱硝装置20进行说明。在图11中示出了具有一个实施例所涉及的再生脱硝催化剂的脱硝装置20及其周边设备。

[0143] 在图11中,脱硝装置20设置在管道32中,所述管道32是在后述的燃烧气体产生装置30中生成的燃烧气体与在热交换器31内流通的介质进行热交换后作为废气通过的路径。即,脱硝装置20设置在管道32内的燃烧气体流中的热交换器31的下游侧。

[0144] 燃烧气体产生装置30是通过使燃烧用燃料燃烧而生成包含氮氧化物的燃烧气体的装置。燃烧气体产生装置30例如为锅炉、燃气轮机和燃烧炉等。

[0145] 在管道32上连接有燃烧气体排出管线33,所述燃烧气体排出管线33引导从燃烧气体产生装置30排出的燃烧气体(废气)。在管道32中,从废气流的上游侧(图11所示的左侧)起依次配置有热交换器31、脱硝装置20。可以在管道32中的废气流的下游侧还设置其它的热交换器。

[0146] 热交换器31通过在供给至内部的介质(供水、蒸气)与燃烧气体产生装置30的燃烧气体之间进行热交换,生成蒸气。在管道32内通过的燃烧气体在热交换器31处进行热交换,然后利用脱硝装置20除去燃烧气体中所含的有害物质(氮氧化物),进行净化并且进行热回收。温度降低的废气从与脱硝装置20的废气流的下游侧连接的烟囱(省略图示)向大气中释放。

[0147] 接着,对本实施方式所涉及的脱硝装置20进行说明。

[0148] 图11所示的脱硝装置20从燃烧气体流的上游侧依次具有氨注入装置22和再生脱硝催化剂21。脱硝装置20设置在管道32内部,采用燃烧气体通过再生脱硝催化剂21的结构。

[0149] 在氨注入装置22上连接有供给氨气的氨气管线23和供给用于将氨气稀释为适合

脱硝反应的浓度的空气(稀释用空气)的稀释用空气供给管线24。在氨气管线23上设置有阀25,能够调节氨气的流量。

[0150] 稀释用空气供给管线24和氨气管线23在汇合部X处汇合。通过稀释用空气供给管线24供给的稀释用空气和通过氨气管线23供给的氨气在汇合部X处混合而成为氨混合气体,并被供给至氨注入装置22。

[0151] 氨混合气体通过从氨注入装置22的喷嘴(省略图示)喷射,散布在管道32内。散布的氨混合气体与在管道32内流通的燃烧气体混合,通过设置在氨注入装置22的下游侧的再生脱硝催化剂21。

[0152] 为了除去有害物质(氮氧化物),使用选择性催化还原法(SCR;Selective Catalytic Reduction)。与氨混合气体混合的燃烧气体通过再生脱硝催化剂21,通过化学反应将燃烧气体中的氮氧化物(NO_x)分解为没有环境负荷的氮、水蒸气。

[0153] <附记>

[0154] 在以上说明的各实施方式中记载的再生脱硝催化剂及其制造方法例如可以如下理解。

[0155] 在本公开内容所涉及的再生脱硝催化剂中混合存在有:脱硝催化剂,所述脱硝催化剂包含第一钛氧化物作为主要成分,在使用还原剂将气体中的氮氧化物分解为氮和水的脱硝反应中使用过;和第二钛氧化物,所述第二钛氧化物的每单位重量的比表面积比所述第一钛氧化物的每单位重量的比表面积大。

[0156] 脱硝催化剂中所含的第一钛氧化物例如由于在 350°C 以上的脱硝反应温度下的脱硝反应中使用时的烧结等而产生催化剂粒子的粗大化等,脱硝性能比使用前降低。第二钛氧化物由于每单位重量的比表面积大,因此脱硝性能比第一钛氧化物高。通过使第二钛氧化物混合存在,能够补偿第一钛氧化物的脱硝性能的降低部分,并且作为再生脱硝催化剂恢复脱硝性能。

[0157] 在上述公开的一个方式中,相对于所述第一钛氧化物和所述第二钛氧化物的总重量,所述第二钛氧化物的含有率为10重量%以上且90重量%以下,优选为25重量%以上且50重量%以下。

[0158] 通过含有10重量%以上的第二钛氧化物,再生脱硝催化剂能够得到仅由第二钛氧化物(不使用第一钛氧化物)制造的全新脱硝催化剂的95%以上的脱硝性能。当含有25重量%以上的第二钛氧化物时,所得到的脱硝性能成为仅由第二钛氧化物(不使用第一钛氧化物)制造的全新脱硝催化剂的98%以上。

[0159] 为了使用每单位重量的比表面积大的钛氧化物制造脱硝催化剂,需要在制造过程中加入大量溶剂。当加入大量溶剂时,在烧制后得到的再生脱硝催化剂成为多孔结构。当包含大量气孔时,耐磨耗强度降低。因此,当第二钛氧化物的含有率过高时,催化剂强度有可能降低。具体而言,当第二钛氧化物的含有率大于90%时,催化剂强度有可能降低。在上述公开中,优选使第二钛氧化物的含量为50重量%以下。由此,能够在保持耐磨耗强度的同时确保充分的脱硝性能。

[0160] 当使用过的脱硝催化剂的再利用率高时,能够抑制制造成本和废弃成本。由于使用过的脱硝催化剂的含量与第二钛氧化物的含量处于折衷关系,因此当第二钛氧化物的含量变多时,使用过的脱硝催化剂的含量变少,使用过的脱硝催化剂的再利用率降低。因此,

优选第二钛氧化物的添加量少。在上述公开中,通过使第二钛氧化物的含量为90重量%以下、优选为50重量%以下,能够大量重复利用使用过的脱硝催化剂,因此能够抑制制造成本和废弃成本。

[0161] 在上述公开的一个方式中,可以含有上述预定量的磷或含磷化合物。

[0162] 通过含有磷或含磷化合物,能够提高催化剂强度。因此,能够补偿由包含比表面积大的第二钛氧化物所引起的耐磨耗强度降低。

[0163] 通过含有磷或含磷化合物,能够抑制SO₂氧化率的升高。

[0164] 在上述公开的一个方式中,优选所述使用过的脱硝催化剂源自蜂窝状结构的脱硝催化剂。

[0165] 板状结构的脱硝催化剂在催化剂内部包含基材。基材为金属板或金属丝网等,难以直接进行粉碎。即使实施粉碎,也难以从金属板表面回收钒等催化剂成分。另一方面,蜂窝状结构的脱硝催化剂是仅由脱硝催化剂成分构成的成型体。如果是不包含金属板等基材的蜂窝状结构的脱硝催化剂,则能够通过清洗处理除去蜂窝状结构的脱硝催化剂的表面附着物等杂质、然后进行粉碎,或者直接进行粉碎,从而容易地得到再生脱硝催化剂的材料。

[0166] 在上述公开的一个方式中,可以具有板状基材(2)和负载于所述板状基材的催化剂层(3),所述使用过的脱硝催化剂和所述第二钛氧化物可以包含在所述催化剂层中。

[0167] 在上述公开的一个方式中的再生脱硝催化剂中,基材承担保持形状的大部分。由此,对催化剂层所要求的成形性的标准与不含基材的蜂窝状结构的脱硝催化剂相比变得宽松,因此材料调节的自由度增加。此外,由于板状基材的结构比蜂窝状结构简单,因此容易涂布混炼物,制造工序得到简化。

[0168] 在上述公开的一个方式中,可以在所述催化剂层的表面设置活性层(11),所述活性层可以含有如下成分:钒;以及钼和钨中的至少一者。

[0169] 通过在表面配置钒以及选自钼和钨中的至少一者,能够提高脱硝性能。

[0170] 在本公开内容所涉及的再生脱硝催化剂的制造方法中使用混合粉体,所述混合粉体中混合有:脱硝催化剂粉体,所述脱硝催化剂粉体包含第一钛氧化物作为主要成分,在使用还原剂将气体中的氮氧化物分解为氮和水的脱硝反应中使用过;和第二钛氧化物,所述第二钛氧化物的每单位重量的比表面积比所述第一钛氧化物的每单位重量的比表面积大(S2)。

[0171] 在上述公开的一个方式中,相对于所述第一钛氧化物和所述第二钛氧化物的总重量,可以混合10重量%以上且90重量%以下的所述第二钛氧化物。

[0172] 在上述公开的一个方式中,可以在所述混合粉体中添加预定量的磷或含磷化合物。

[0173] 在上述公开的一个方式中,优选将使用过的蜂窝状结构的脱硝催化剂粉碎,得到所述使用过的脱硝催化剂粉体。

[0174] 在上述公开的一个方式中,可以将所述混合粉体与溶剂混炼而得到的混炼物涂布于板状基材上。

[0175] 在上述公开的一个方式中,可以包括在涂布于所述板状基材上的所述混炼物的表面涂覆如下成分的工序:钒(包括钒化合物);以及钼(包括钼化合物)和钨(包括钨化合物)中的至少一者。

[0176] 本公开内容所涉及的脱硝装置具有：氨注入装置(22)，向其中包含氮氧化物的气体流过的路径内散布混合有氨气和稀释用空气的氨混合气体；和上述公开中任一项所述的脱硝反应用再生脱硝催化剂(1、10、21)，设置在所述氨注入装置的所述气体的流动的下游侧，利用所述气体和所述氨混合气体进行脱硝反应。

[0177] 符号说明

[0178] 1、10、21再生脱硝催化剂

[0179] 2板状基材

[0180] 3催化剂层

[0181] 4平坦部

[0182] 5线条间隔部

[0183] 6催化剂单元

[0184] 7单元框

[0185] 11活性层

[0186] 20脱硝装置

[0187] 22氨注入装置

[0188] 23氨气管线

[0189] 24稀释用空气供给管线

[0190] 25阀

[0191] 30燃烧气体产生装置

[0192] 31热交换器

[0193] 32管道

[0194] 33燃烧气体排出管线

1

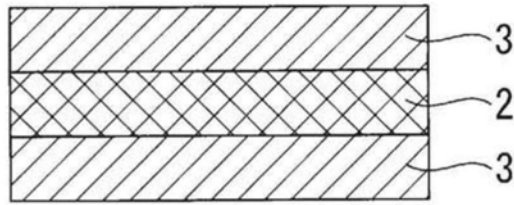


图1

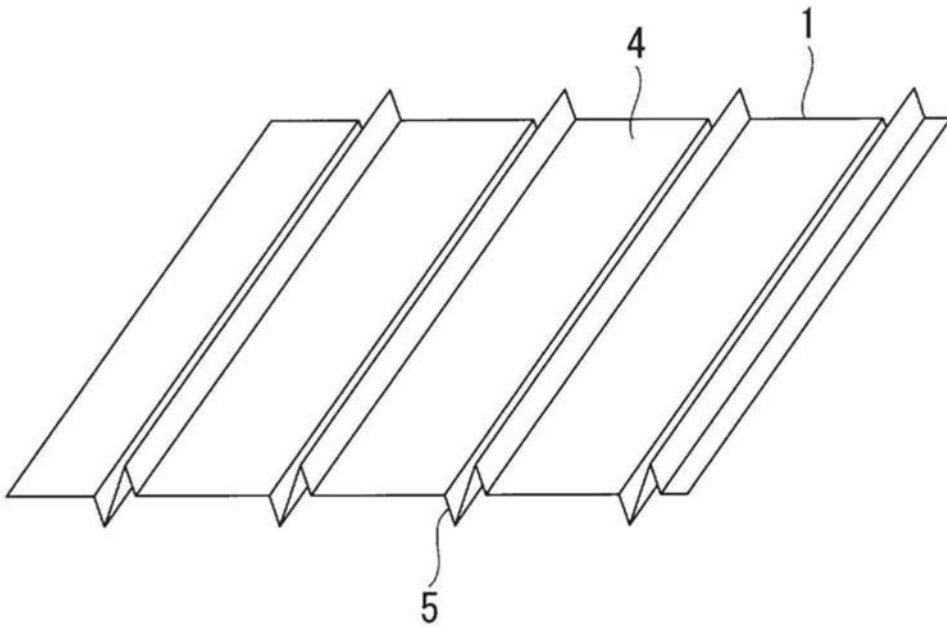


图2

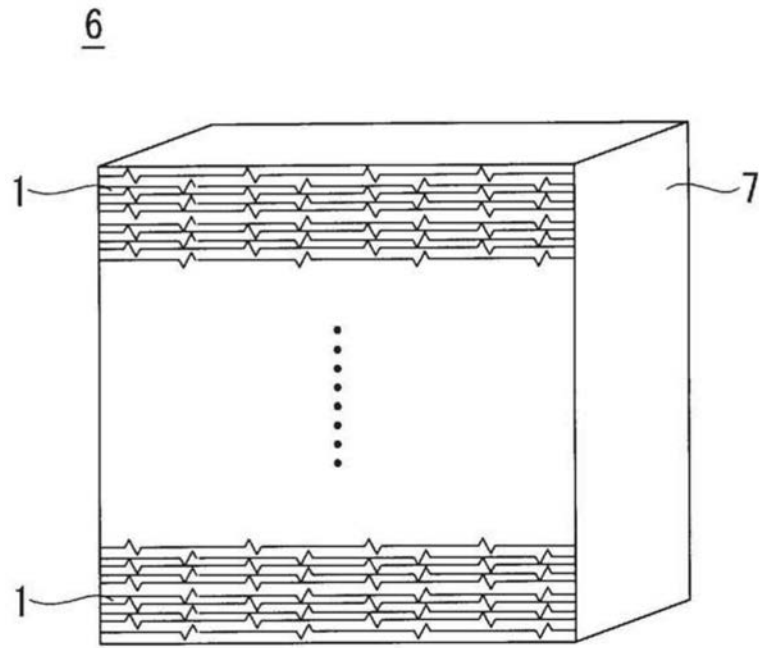


图3

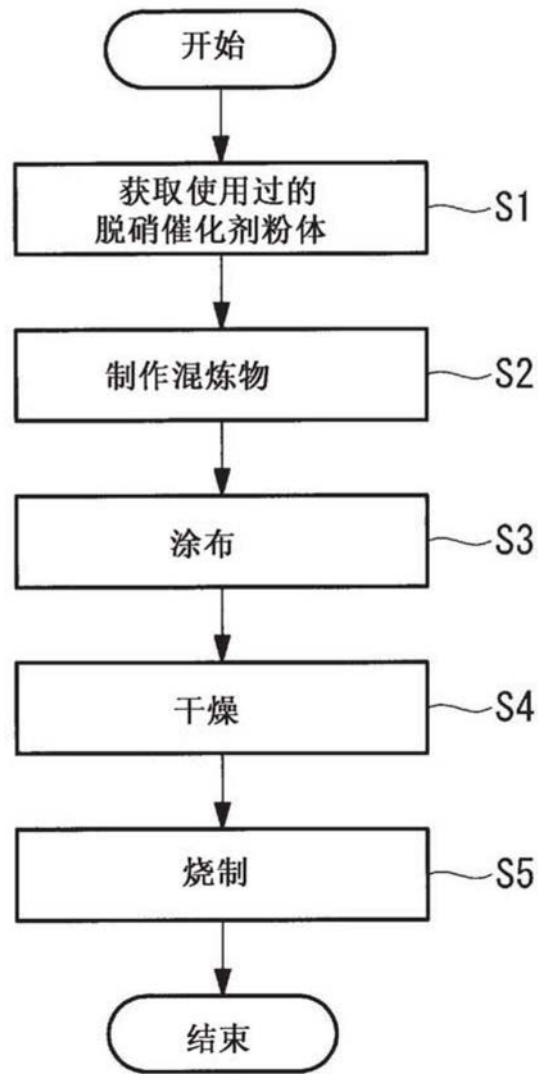


图4

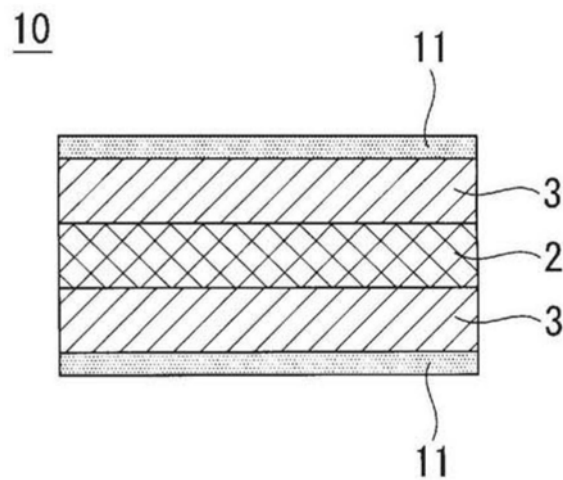


图5

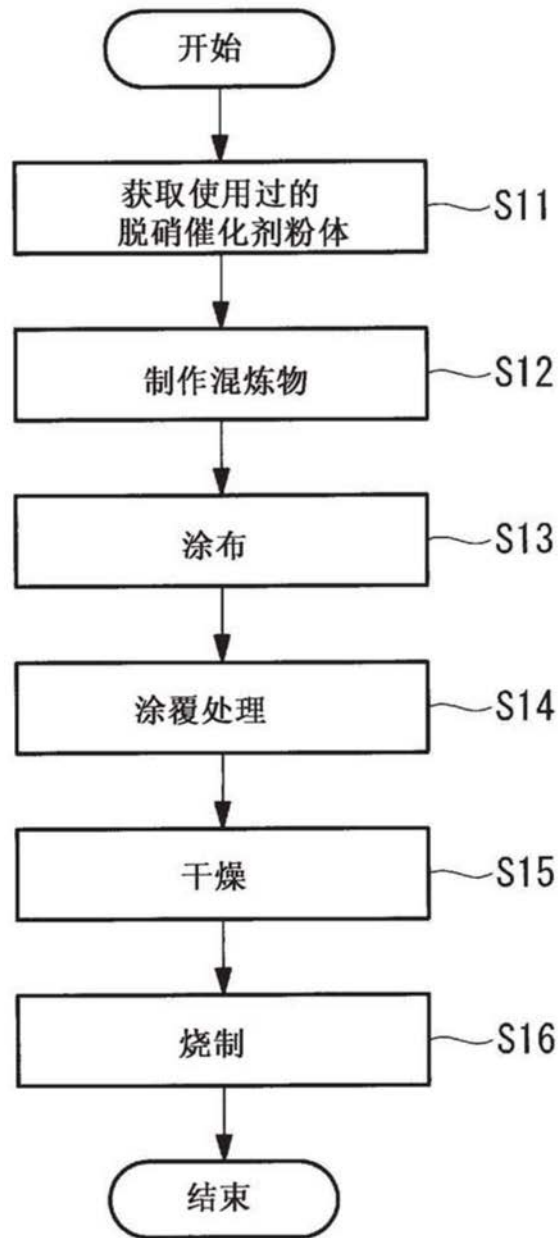


图6

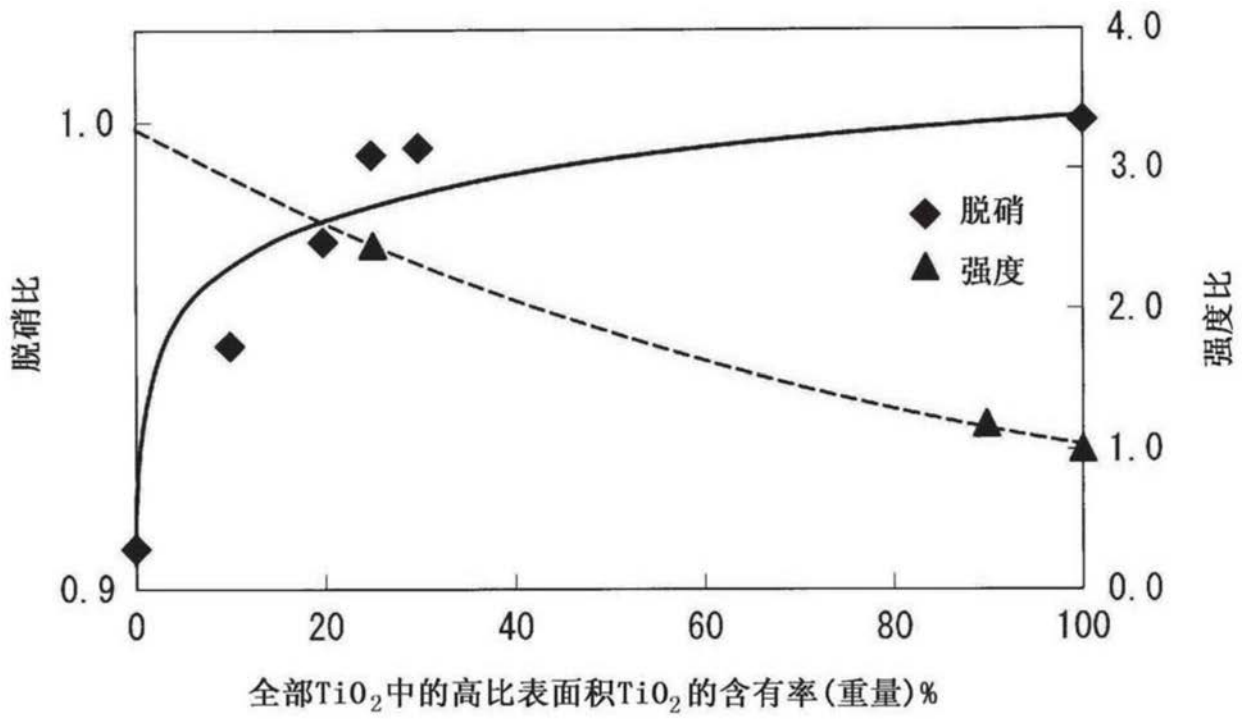


图7

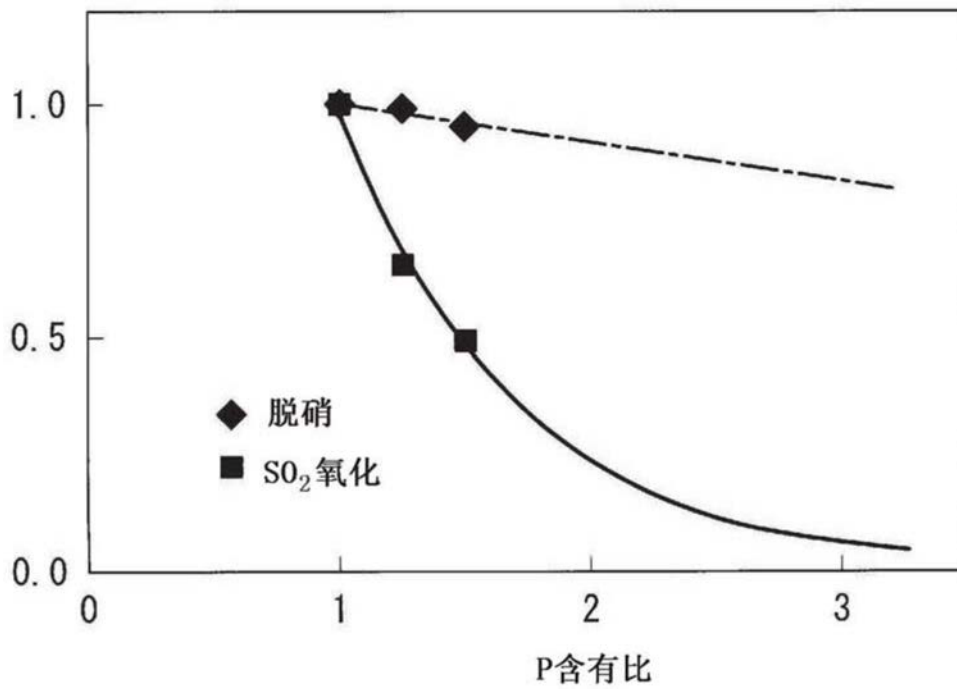


图8

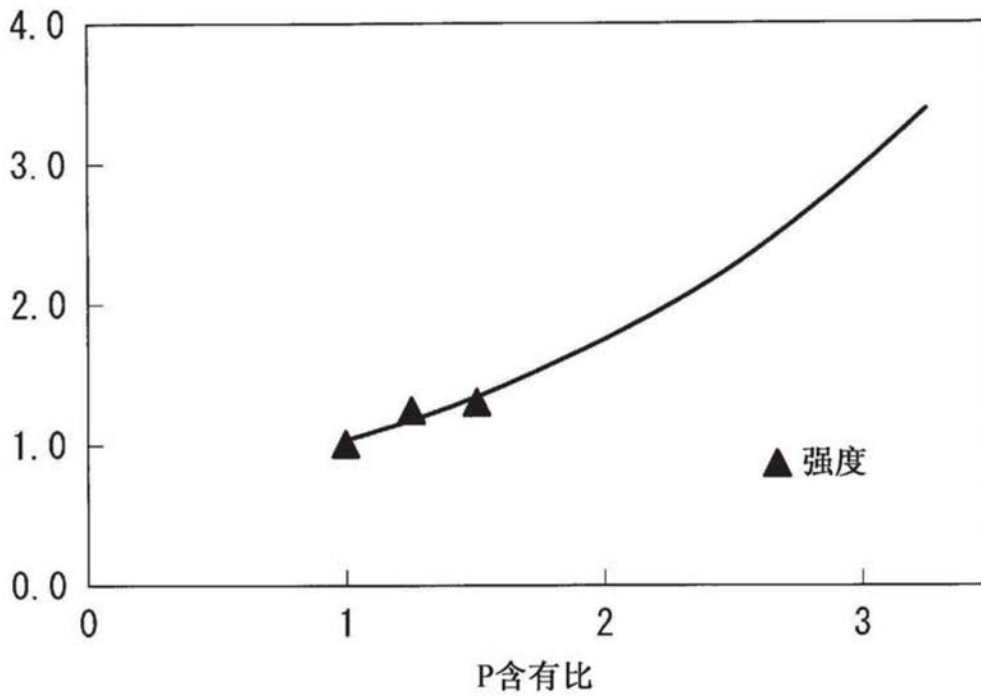


图9

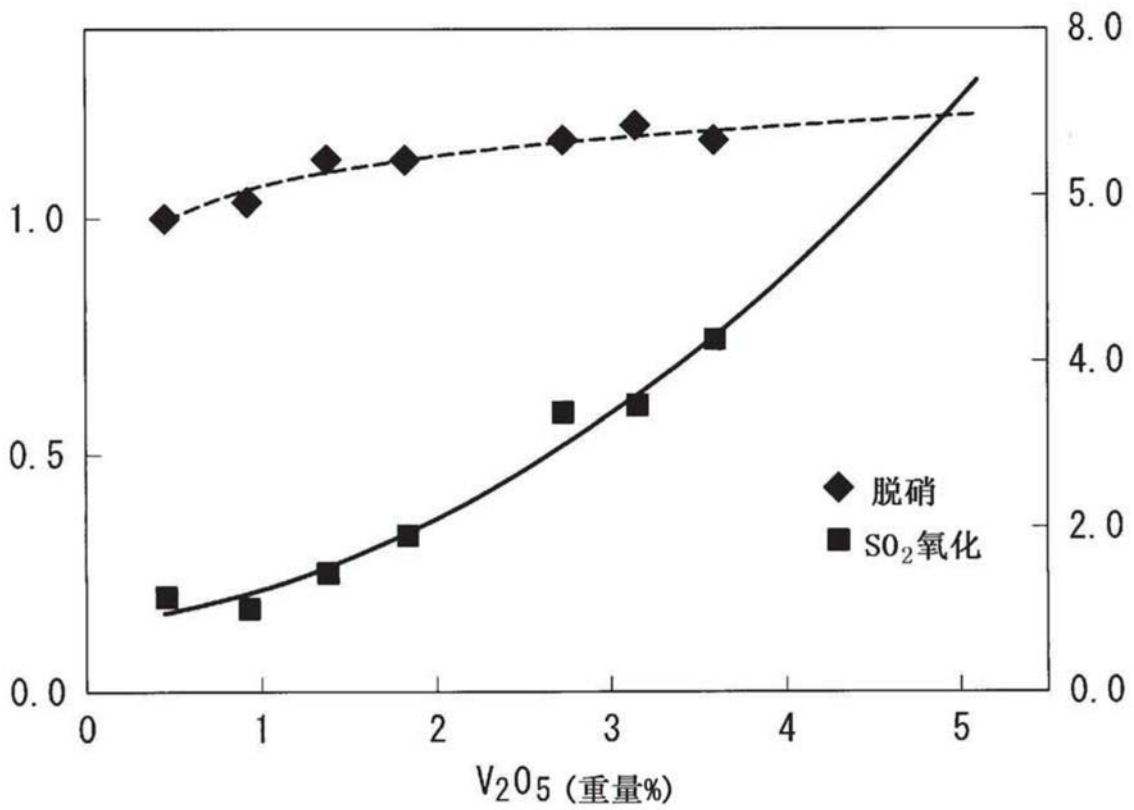


图10

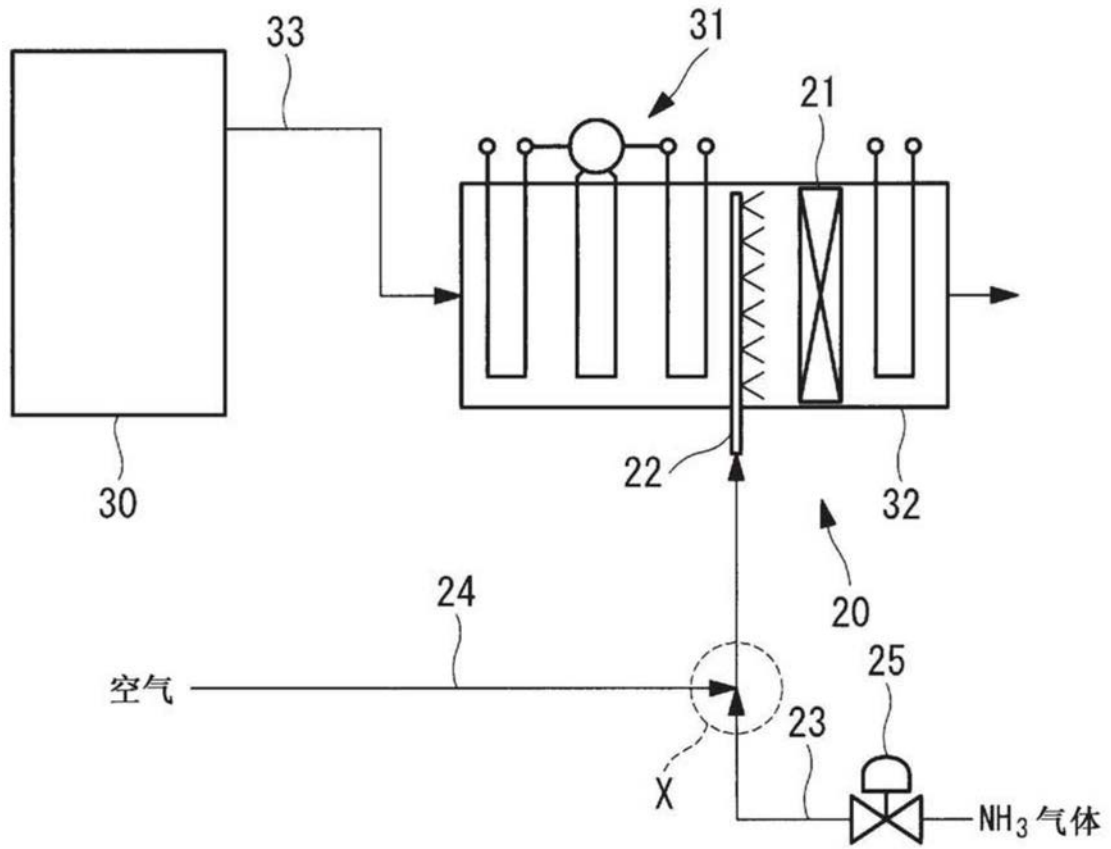


图11