(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 103781549 B
(45)授权公告日 2016.05.04

(21)申请号 201280042765.0
(22)申请日 2012.09.05
(30)优先权数据
2011-197361 2011.09.09 JP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2014.03.03
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2012/072622 2012.09.05
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2013/035743 JA 2013.03.14
(73)专利权人 三菱重工业株式会社
地址 日本东京
(72)发明人 野地胜己 清泽正志
(74)专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公司 11021
代理人 雒运朴
(51)Int.Cl.
B01J 38/64(2006.01)
B01D 53/94(2006.01)
B01D 53/96(2006.01)
B01J 23/30(2006.01)
B01J 23/92(2006.01)
B01J 38/60(2006.01)
(56)对比文件
EP 0353467 A1,1990.02.07,
JP 平2-293051 A,1990.12.04,
JP 特开2005-74408 A,2005.03.24,
EP 1946838 A2,2008.07.23,
审查员 张腾

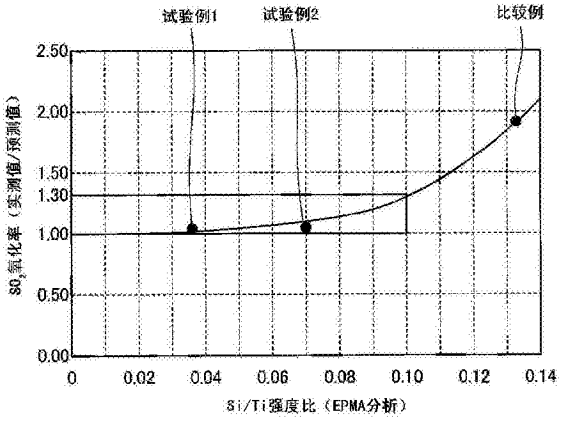
权利要求书1页 说明书6页 附图1页

(54)发明名称

减小脱硝催化剂的SO_2氧化率升高的方法

(57)摘要

本发明提供一种催化剂，其是用于除去燃烧废气中的氮氧化物的脱硝催化剂，在成为SO_2氧化率升高的主要因素的阻碍物质即二氧化硅(Si)成分积聚在该催化剂表面的情况下，会溶解已经积聚在催化剂表面的二氧化硅成分，使催化剂再生。由此可以除去覆盖在脱硝催化剂表面的二氧化硅成分等阻碍物质，使再生脱硝催化剂的SO_2氧化率不会升高。



CN 103781549 B

1.一种减小脱硝催化剂的SO_2氧化率升高的方法,其特征在于,包括以下工序:

碱处理工序,在脱硝催化剂的再生时,用碱水溶液洗涤并除去成为SO_2氧化率升高的主要因素的阻碍物质;和

活化处理工序,在该碱处理工序之后,用酸水溶液进行催化剂的活化处理,

并且,所述脱硝催化剂的载体为氧化钛,阻碍物质为硅化合物,且求出所述脱硝催化剂表面的钛和硅的强度比即Si/Ti强度比,

在Si/Ti强度比超过0.1的阈值的情况下,再次进行碱处理工序和活化处理工序。

2.如权利要求1所述的减小脱硝催化剂的SO_2氧化率升高的方法,其特征在于,通过电子探针显微分析仪EPMA来进行所述钛和硅的强度比的测定。

3.如权利要求1所述的减小脱硝催化剂的SO_2氧化率升高的方法,其特征在于,所述碱水溶液为NaOH、KOH、Na_2CO_3、$NaHCO_3$或K_2CO_3的水溶液,且所述酸水溶液为HCl、HNO_3、HF或H_2SO_4的水溶液。

4.如权利要求1所述的减小脱硝催化剂的SO_2氧化率升高的方法,其特征在于,在用所述酸水溶液对脱硝催化剂进行活化处理后,使该脱硝催化剂浸渗并担载催化剂活性成分。

5.如权利要求1所述的减小脱硝催化剂的SO_2氧化率升高的方法,其特征在于,在用所述酸水溶液对脱硝催化剂进行活化处理后,粉碎该脱硝催化剂,制成脱硝催化剂的原料。

6.如权利要求1所述的减小脱硝催化剂的SO_2氧化率升高的方法,其特征在于,在用所述酸水溶液对脱硝催化剂进行活化处理后,在该脱硝催化剂的表面再次涂布脱硝催化剂的浆料状原料。

7.一种再生脱硝催化剂,其特征在于,使用权利要求1、2、6中任一方法减小了脱硝催化剂的SO_2氧化率升高。

减小脱硝催化剂的SO_2氧化率升高的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及减小脱硝催化剂的SO_2氧化率升高的方法。

背景技术

[0002] 近年来，从防止大气污染的观点来看，作为除去从锅炉、各种燃烧炉产生的氮氧化物(以下记为NO_x)的方法，已广泛使用的是将氨用作还原剂并通过催化剂催化分解为氮和水的氨催化还原方式。对于现在实际应用的NO_x除去催化剂而言，为了防止由于废气中的粉尘造成的堵塞，也为了扩大气体接触面积，具有正方形的孔形状的蜂窝状催化剂成为主流。另外，就催化剂成分而言，以氧化钛作为主要成分的催化剂较为优异，一般使用含有钒、钨等作为活性成分的催化剂，主要使用二元系的TiO_2-WO_3催化剂或TiO_2-MoO_3催化剂、以及三元系的TiO_2-V_2O_5-WO_3催化剂或TiO_2-V_2O_5-MoO_3催化剂等。

[0003] 燃煤锅炉废气中，主要是废气中的粉尘所含的钙成分附着在催化剂表面，生成废气中所含的无水硫酸钙，覆盖催化剂表面，妨碍NO和NH_3气体向催化剂内部扩散，使催化剂的性能降低。以往，已知在使由这些劣化原因所致的性能降低的催化剂再生时利用水和盐酸水溶液的洗涤是有效的。

[0004] 此外，提出了以下技术，即，在因存在于废气中的砷(As_2O_3)的积聚而降低了脱硝性能的脱硝催化剂的再生时，在用碱水溶液洗涤并除去催化剂积聚物质后，用酸水溶液进行催化剂的活化处理(专利文献1)。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1：日本特开2000-037634号公报

发明内容

[0008] 发明要解决的课题

[0009] 但是，本发明人等确认到：在进行用于燃煤锅炉废气的脱硝催化剂的再生试验的过程中，通过以往的洗涤工序几乎看不到SO_2氧化率的再生效果。特别是在对按上述方法再生的脱硝催化剂浸渗或涂布了例如含有钒等的催化剂活性成分的情况下，存在SO_2氧化率升高的问题。

[0010] 对该问题的原因进行调查研究的结果表明：该原因在于存在附着于脱硝催化剂的二氧化硅。

[0011] 这是由于，在以往的锅炉燃烧中，空气相对于燃料的比率高，而且燃烧在火炉容量也有富余的大型锅炉设备内进行，因此能够确保作为燃料的煤的完全燃烧，但近年的锅炉中空气的比率低，而且燃烧在小型锅炉设备内进行，因此变成比以往更接近还原气氛的条件下的燃烧，煤的未燃烧部分增多，该未燃烧部分中以高温的蒸气状态存在的二氧化硅等阻碍因素覆盖脱硝催化剂的表面，无法良好地进行脱硝催化剂的再生处理。

[0012] 结果产生如下问题：即使对脱硝催化剂实施再生工序，也无法良好地进行再生，而

且成为脱硝催化剂的SO_2氧化率升高的主要原因。

[0013] 本发明的课题在于，鉴于上述问题而提供一种减小脱硝催化剂的SO_2氧化率升高的方法，其除去附着于脱硝催化剂的二氧化硅等硅化合物的阻碍因素。

[0014] 用于解决课题的手段

[0015] 用于解决上述课题的本发明的第1发明为一种减小脱硝催化剂的SO_2氧化率升高的方法，其特征在于，包括以下工序：碱处理工序，在脱硝催化剂的再生时，用碱水溶液洗涤并除去成为SO_2氧化率升高的主要因素的阻碍物质；和活化处理工序，在该碱处理工序之后，用酸水溶液进行催化剂的活化处理，并且所述脱硝催化剂的载体为氧化钛，阻碍物质为硅化合物，且求出脱硝催化剂表面的钛和硅的强度比(Si/Ti强度比)，在Si/Ti强度比超过0.1的阈值的情况下，再次进行碱处理工序和活化处理工序。

[0016] 第3发明为如第1发明所述的减小脱硝催化剂的SO_2氧化率升高的方法，其特征在于，通过电子探针显微分析仪(EPMA)来进行所述钛和硅的强度比的测定。

[0017] 第4发明为如第1发明所述的减小脱硝催化剂的SO_2氧化率升高的方法，其特征在于，所述碱水溶液为NaOH、KOH、Na_2CO_3、$NaHCO_3$或K_2CO_3的水溶液，且所述酸水溶液为HCl、HNO_3、HF或H_2SO_4的水溶液。

[0018] 第5发明为如第1发明所述的减小脱硝催化剂的SO_2氧化率升高的方法，其特征在于，在洗涤脱硝催化剂后，使该脱硝催化剂浸渗并担载催化剂活性成分。

[0019] 第6发明为如第1发明所述的减小脱硝催化剂的SO_2氧化率升高的方法，其特征在于，在洗涤脱硝催化剂后，粉碎该脱硝催化剂，制成脱硝催化剂的原料。

[0020] 第7发明为如第1发明所述的减小脱硝催化剂的SO_2氧化率升高的方法，其特征在于，在洗涤脱硝催化剂后，在该脱硝催化剂的表面再次涂布脱硝催化剂的浆料状原料。

[0021] 发明效果

[0022] 根据本发明，可以提供一种催化剂，其通过利用碱水溶液的碱处理和利用酸水溶液的活化处理，能够除去覆盖脱硝催化剂表面的硅化合物等阻碍物质，再生脱硝催化剂的SO_2氧化率不会升高。另外，通过使催化剂再生并加以利用，从而有助于产业废弃物的减少，在环境方面也具有产业上的重大意义。

附图说明

[0023] 图1为以Si/Ti强度比为横轴、且以SO_2氧化率的实测值和预测值之比(实测值/预测值)为纵轴的图。

具体实施方式

[0024] 以下，参照附图对本发明进行详细说明。予以说明，本发明不受该实施例的限制，另外，在存在多个实施例的情况下，也包括将各实施例组合而构成的情况。此外，下述实施例中的构成要素包括本领域的技术人员容易想到或实质相同的构成要素。

[0025] 实施例1

[0026] 本发明的催化剂为用于除去燃烧废气中的氮氧化物的脱硝催化剂，在成为SO_2氧化率升高的主要因素的阻碍物质即二氧化硅成分(硅化合物)积聚在催化剂表面的情况下，会溶解已经积聚在催化剂表面的二氧化硅成分，使催化剂再生。

[0027] 此处，通过本发明所再生的脱硝催化剂以氧化钛为主要成分、并且含有钒、钨或钼等作为活性成分，具体而言，可列举：二元系的TiO_2-WO_3催化剂、TiO_2-MoO_3催化剂；或者三元系的TiO_2-V_2O_5-WO_3催化剂、TiO_2-V_2O_5-MoO_3催化剂等。

[0028] 而且，若按工序顺序表示本发明的再生处理方法，则本发明的再生处理方法是在碱处理工序之后经过活化处理工序的处理方法、并且是根据需要进一步适当经过的催化剂活性成分的浸渗担载工序的处理方法。

[0029] 另外，还包括用于判定在脱硝催化剂的表面不存在规定量的二氧化硅成分(硅化合物)等成为SO_2氧化率升高的主要因素的阻碍物质的判定工序。

[0030] <碱处理工序>

[0031] 首先，在碱处理工序中，对因积聚在脱硝催化剂表面的二氧化硅成分的积聚而降低了性能的脱硝催化剂通过碱水溶液进行洗涤，从该脱硝催化剂中除去作为阻碍物质的二氧化硅。

[0032] 洗涤方法没有特别限定，通过使脱硝催化剂与碱水溶液接触而达到洗涤的目的。

[0033] 具体而言，可列举：在碱水溶液中浸渍脱硝催化剂的方法；或者在硫酸水溶液或氨水溶液中静置脱硝催化剂的方法或在静置脱硝催化剂产生起泡空气或强制对流而促进液体更新的方法等。

[0034] 另外，在该碱处理工序中，作为碱水溶液，使用强碱性物质的碱水溶液，作为具有除去二氧化硅的能力的物质，适合使用生成钠化合物或钾化合物之类的化合物。

[0035] 作为用于本发明的碱水溶液，具体而言，可列举例如NaOH、KOH、Na_2CO_3、$NaHCO_3$或K_2CO_3的水溶液等中的任意一种。

[0036] 而且，在使用所述NaOH、KOH、Na_2CO_3、$NaHCO_3$或K_2CO_3的水溶液作为碱水溶液的情况下，通常有效的是：水溶液中的碱浓度设定为0.05～20重量%的范围，且作为洗涤液的碱水溶液的温度设定为10～90℃的范围。

[0037] 这是由于：在碱水溶液的浓度低于0.05重量%、或者洗涤液的温度低于10℃时，有时使洗涤效果不充分，相反，在碱水溶液的浓度大于20重量%、或者洗涤液的温度高于90℃的范围时，产生处理设备的成本升高的情况。

[0038] <活化处理工序>

[0039] 在该活化处理工序中，对于用之前的碱处理工序处理后的洗涤过的脱硝催化剂，使用酸水溶液进行活化处理。

[0040] 即，通过所述碱处理工序可以从脱硝催化剂中洗涤并除去二氧化硅，但由于用于洗涤除去的碱成分残留于催化剂中，因此会因碱而使脱硝催化剂发生催化剂中毒。对于碱金属而言，由于其本身就是可能导致脱硝催化剂劣化的物质，因此，即使在该状态下能够避免因二氧化硅成分(硅化合物)的积聚所致的性能降低，也会发生由于碱金属所致的劣化。

[0041] 因此，在本发明中，通过在碱洗涤后进行使用了酸水溶液的活化处理，从而除去催化剂上的碱，从脱硝催化剂中完全除去催化剂中毒物。

[0042] 此外，在该活化处理工序中，作为酸水溶液，考虑使用有机酸或无机酸的酸水溶液，但是考虑到后处理的负担等，优选使用采用了无机酸的酸水溶液。而且，只要是可以与钠、钾进行离子交换的无机酸，则强酸、弱酸均可使用。

[0043] 作为本发明中使用的酸水溶液，具体而言，可列举例如HCl、HNO_3、HF或H_2SO_4等中的

任一者的水溶液。而且，在使用所述HCl、HNO_3、HF或H_2SO_4的水溶液作为酸水溶液的情况下，通常有效的是：水溶液中的酸浓度设定为0.1～25重量%的范围，且水溶液的温度设定为10～90℃的范围。这是由于：在酸水溶液的浓度低于0.1重量%、或水溶液的温度低于10℃时，有时使离子交换不充分，相反，在酸水溶液的浓度大于20重量%、或水溶液的温度高于90℃的范围时，产生处理设备的成本升高的情况。

[0044] 在本发明中，经过上述碱处理工序和活化处理工序后，根据需要进一步经过以下所示的催化剂活性成分的浸渗担载工序，从而可以使脱硝催化剂再生。在进行上述碱处理和利用酸的活化处理时，有时因作为催化剂的活性成分的钒、钨从催化剂中溶出而使催化剂中的活性成分浓度降低，由此引起脱硝性能降低。因此，在本发明中，也可以在洗涤并除去二氧化硅成分(硅化合物)、并且经水洗、干燥后浸渗并担载钒和/或钨，使催化剂中的活性成分浓度与再生前相同。作为钒的担载法，可列举在将五氧化二钒、偏钒酸铵、硫酸氧钒等钒化合物溶解于水、有机酸、胺溶液而成的水溶液中浸渍催化剂的方法。作为钨的担载法，可列举在将仲钨酸铵、偏钨酸铵、三氧化钨、氯化钨等钨化合物溶解于水、盐酸、胺溶液、有机酸而成的水溶液中浸渍催化剂的方法。

[0045] 如以上所述，根据本发明的再生处理方法，首先，在碱处理工序中，对积聚在催化剂的二氧化硅成分(硅化合物)利用碱水溶液进行洗涤，从而可以除去积聚在催化剂表面的二氧化硅成分(硅化合物)。

[0046] 另一方面，在该处理二工序之后，Na^+离子有可能残留在催化剂中。因此，在紧接上述工序之后的活化处理工序中，使用HCl等的酸水溶液对可能残留在催化剂上而成为催化剂中毒物的Na^+离子进行离子交换。由此，将Na^+离子变换成H^+离子，从催化剂上除去Na^+离子，从而可以恢复脱硝催化剂的活性。

[0047] 另外，如上所述，通过利用碱水溶液的碱处理和利用酸水溶液的活化处理，虽然能够增大二氧化硅成分(硅化合物)的洗涤效果，但是作为脱硝催化剂的活性成分的钒等大量溶出，会使残留在催化剂中的活性成分浓度降低。在此，尽管已除去性能降低的原因物质即二氧化硅成分(硅化合物)，但外观上脱硝性能也已无法恢复，因此在根据洗涤条件而使催化剂中的活性成分大量溶出的情况下，有效的是：适宜通过使脱硝催化剂浸渗并担载作为催化剂活性成分的例如钒(V)等，从而实现催化剂性能的恢复。

[0048] 此外，也有效的是：在洗涤脱硝催化剂后，粉碎该脱硝催化剂，制成脱硝催化剂的原料。

[0049] 此外，还有效的是：在洗涤脱硝催化剂后，在该脱硝催化剂的表面再次涂布脱硝催化剂的浆料状原料。

[0050] 以上，根据本发明，可以提供一种催化剂，其在锅炉燃烧时未燃烧部分中的以高温蒸气状态存在于废气中的气体状二氧化硅(例如有机性二氧化硅等硅化合物)等阻碍因素覆盖脱硝催化剂的表面而无法良好地进行脱硝催化剂的再生处理的情况下，通过利用碱水溶液的碱处理和利用酸水溶液的活化处理，能够除去覆盖脱硝催化剂表面的二氧化硅成分等(硅化合物)阻碍物质，再生脱硝催化剂的SO_2氧化率不会升高。另外，通过使催化剂再生并加以利用，从而有助于产业废弃物的减少，在环境方面也具有产业上的重大意义。

[0051] <判定工序>

[0052] 该判定工序是用于判定再生处理后的脱硝催化剂中在脱硝催化剂的表面不存在

规定量的二氧化硅成分的工序。

[0053] 在该判定工序中测定脱硝催化剂的表面的钛和硅的强度比。该测定优选基于电子探针显微分析仪(EPMA:Electron Probe Micro Analyser)来进行。

[0054] 除EPMA之外,还可以通过荧光X射线分析(X-ray Fluorescence Analysis:XRF)来测定强度比。

[0055] 在测量再生后的脱硝催化剂表面的钛和二氧化硅(硅)时,在存在构成催化剂的玻璃纤维的情况下,优选对不存在该玻璃纤维的位置照射电子射线,检测所产生的特性X射线。

[0056] 由此对没有玻璃纤维的影响的Si/Ti强度比进行定量。

[0057] 此处,在利用EPMA进行测定时,优选的是:对再生后的脱硝催化剂表面的多个位置进行测量,求出其平均值,从而求出强度比。

[0058] 作为该Si/Ti强度比,例如为0.1以下较佳,更优选为0.08以下。

[0059] 若在该范围内,则脱硝催化剂的SO_2氧化率的实测值和预测值之比(实测值/预测值)优选处于1.00～1.30的范围。

[0060] 这是由于:在实测值/预测值超过1.30时,SO_2氧化率的升高显著增大,脱硝催化剂的再生变得不充分,不能再利用。

[0061] 因此,在Si/Ti强度比超过规定阈值(例如0.1)的情况下,再次进行碱处理工序和活化处理工序,除去成为SO_2氧化率升高的主要因素的阻碍物质即二氧化硅(硅化合物),再次通过判定工序进行判定,确认是否为可再利用的脱硝催化剂。

[0062] 由此,在载体Ti的表面可靠地担载例如钒(V)等催化剂活性成分,使催化剂活性良好。

[0063] 即,在Si/Ti强度比超过规定阈值(例如0.1)的情况下,在载体钛(Ti)的表面覆盖有二氧化硅成分(硅化合物),在这种情况下,即使担载活性成分钒(V),在钛的表面可以直接担载的钒的比例也会减少,结果使钒的催化剂活性不充分,成为SO_2氧化率升高的主要因素。

[0064] 例如,在碱处理工序中,在利用40℃的1N-NaOH进行碱洗涤时,有时会再生变得不充分(Si/Ti强度比为0.10以上)。在该情况下,只要将利用1N-NaOH的碱洗涤条件升温到60℃进行洗涤即可。

[0065] 根据以上方式,进行利用碱水溶液的碱处理和利用酸水溶液的活化处理,并确认到Si/Ti强度比不超过规定阈值(例如0.1),从而可以提供覆盖脱硝催化剂表面的二氧化硅成分(硅化合物)等成为SO_2氧化率升高的主要因素的阻碍物质的残留率减少、SO_2氧化率不会升高的再生脱硝催化剂。

[0066] [试验例]

[0067] 以下,通过试验例更详细地说明本发明,但本发明不限于这些实施例。

[0068] 作为使用过的脱硝催化剂,准备了在催化剂表面堆积有二氧化硅(硅化合物)的使用过的脱硝催化剂(6孔×7孔×900mm的蜂窝催化剂)。

[0069] 使用该使用过的脱硝催化剂进行碱洗涤和活性处理,实施再生处理。

[0070] 对处理后的再生脱硝催化剂的表面的Si/Ti强度比进行EPMA分析。

[0071] 在EPMA分析时,用电子显微镜(SEM),避开存在于该表面的玻璃纤维,照射电子射

线。

[0072] EPMA分析中使用了X射线显微分析仪(日本电子公司制“XA-8900RL(商品名)”。

[0073] 试验例1和2是经充分碱洗涤后的脱硝催化剂,比较例是碱洗涤不充分的脱硝催化剂。

[0074] 此外,关于SO_2氧化率的升高,测量再生后的脱硝催化剂的入口和出口处的SO_3,确认其升高,由实测值和预测值求出SO_2氧化率的实测值和预测值之比(实测值/预测值)。

[0075] 予以说明,关于使用的催化剂,在试验例1中,TiO_2为91.4重量%,WO_3为8.0重量%,V_2O_5为0.63重量%。

[0076] 予以说明,关于使用的催化剂,在试验例2中,TiO_2为91.4重量%,WO_3为8.0重量%,V_2O_5为0.59重量%。

[0077] 予以说明,关于使用的催化剂,在比较例中,TiO_2为91.2重量%,WO_3为8.0重量%,V_2O_5为0.83重量%。

[0078] 图1为以Si/Ti强度比为横轴、且以SO_2氧化率的实测值和预测值之比(实测值/预测值)为纵轴的图。

[0079] 将试验例1和2、比较例的SO_2氧化率的实测值和预测值之比(实测值/预测值)示于表1。

[0080] [表1]

[0081]

	试验例1	试验例2	比较例
SO_2氧化率预测值	0.59%	0.55%	0.79%
SO_2氧化率实测值	0.61%	0.58%	1.53%
实测值/预测值	1.03	1.05	1.94

[0082] 如图1和表1所示,试验例1的催化剂的Si/Ti强度比为0.036,试验例2的催化剂的Si/Ti强度比为0.072,各SO_2氧化率的实测值和预测值之比(实测值/预测值)低于1.3,分别为1.03和1.05,接近1.0,与新鲜(fresh)催化剂相比,SO_2氧化率略微升高。

[0083] 与此相对,比较例的催化剂的Si/Ti强度比为0.132,大幅地超出0.1,SO_2氧化率的实测值和预测值之比(实测值/理想值)为1.94而超出1.3,与新鲜催化剂相比,SO_2氧化率大幅地升高。

[0084] 由此确认到:通过使Si/Ti强度比为0.1以下,从而可以形成与新鲜催化剂相比SO_2氧化率不会升高的再生催化剂。

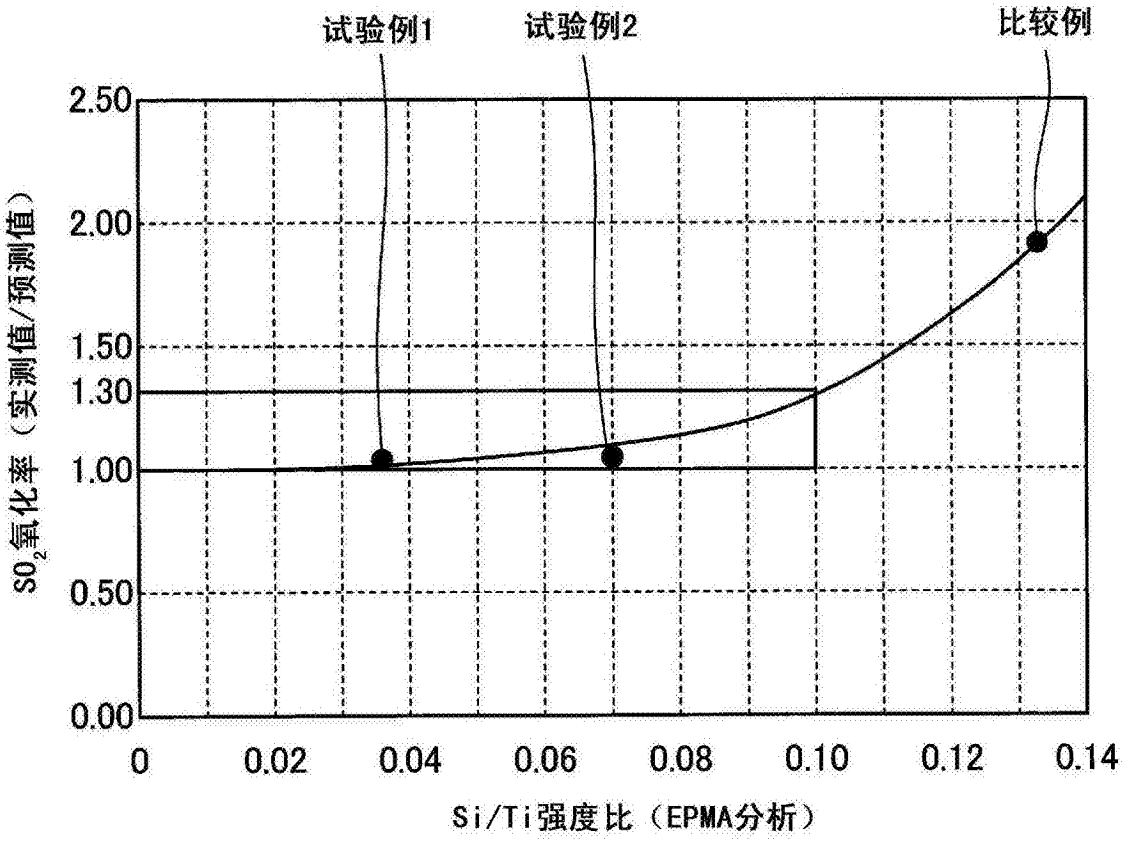

试验例1
试验例2
比较例
2.50
2.00
1.50
1.30
1.00
0.50
0.00
SO2氧化率（实测值/预测值）
0
0.02
0.04
0.06
0.08
0.10
0.12
0.14
Si/Ti强度比（EPMA分析）

图1