



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106999846 B

(45)授权公告日 2020.03.20

(21)申请号 201580066574.1

(73)专利权人 三菱重工业株式会社

(22)申请日 2015.09.16

地址 日本东京

(65)同一申请的已公布的文献号

(72)发明人 胜木将利 藤井秀治 西泽和树

申请公布号 CN 106999846 A

(74)专利代理机构 中科专利商标代理有限责任  
公司 11021

(43)申请公布日 2017.08.01

代理人 雉运朴

(30)优先权数据

(51)Int.CI.

2014-251062 2014.12.11 JP

B01D 53/86(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

B01J 23/68(2006.01)

2017.06.07

F23G 7/07(2006.01)

(86)PCT国际申请的申请数据

审查员 王如军

PCT/JP2015/076322 2015.09.16

(87)PCT国际申请的公布数据

W02016/092931 JA 2016.06.16

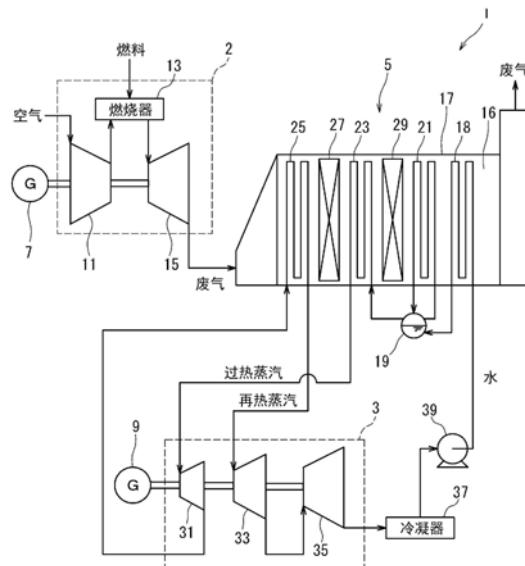
权利要求书1页 说明书11页 附图5页

(54)发明名称

废气处理装置、燃气轮机联合循环发电系统、燃气发动机发电系统和废气处理方法

(57)摘要

能处理燃气轮机或燃气发动机的废气的废气处理装置具备包含钙钛矿型复合氧化物的废气处理用催化剂，所述钙钛矿型复合氧化物在A位点至少含有Ag和Dy、且在B位点至少含有Mn。



1.一种燃气轮机联合循环发电系统,其特征在于,具备:

  燃气轮机、

  蒸汽轮机、

  能利用所述燃气轮机和所述蒸汽轮机的动力发电的至少1个发电机、和

  能处理所述燃气轮机的废气的废气处理装置,

  所述废气处理装置具有:

  废气处理用催化剂,其包含在A位点至少含有Ag和Dy、且在B位点至少含有Mn的钙钛矿型复合氧化物,所述钙钛矿型复合氧化物具有通式: $Ag_aDy_{1-a}MnO_3$ 所示的组成,其中, $0.01 \leq a \leq 0.20$ ,和

  热交换器,其在所述废气的流动方向上配置在所述废气处理用催化剂的上游,能在供给于所述废气和所述蒸汽轮机的蒸汽之间实行热交换。

2.一种燃气发动机发电系统,其特征在于,具备:

  燃气发动机、

  能利用所述燃气发动机的动力发电的发电机、

  能将供给于所述燃气发动机的空气压缩的涡轮增压器、和

  能处理所述燃气发动机的废气的废气处理装置,

  所述废气处理装置具有包含钙钛矿型复合氧化物的废气处理用催化剂,所述钙钛矿型复合氧化物在A位点至少含有Ag和Dy、且在B位点至少含有Mn,所述钙钛矿型复合氧化物具有通式: $Ag_aDy_{1-a}MnO_3$ 所示的组成,其中, $0.01 \leq a \leq 0.20$ ,

  所述涡轮增压器的排气涡轮配置于所述燃气发动机和所述废气处理装置之间延伸的废气流路中。

## 废气处理装置、燃气轮机联合循环发电系统、燃气发动机发电 系统和废气处理方法

### 技术领域

[0001] 本公开涉及废气处理装置、燃气轮机联合循环发电系统、燃气发动机发电系统和废气处理方法。

### 背景技术

[0002] 如专利文献1记载那样,作为用于从燃气轮机、燃气发动机的废气中氧化除去作为燃料的未燃烧产物的醛类(主要为甲醛)的催化剂,正在使用在氧化铝上担载有Pt的催化剂。

[0003] 另一方面,作为将内燃机的废气中所含的颗粒、高沸点的烃等所含物质氧化的氧化催化剂,专利文献1公开了一种具有通式: $Y_{1-x}Ag_xMnO_3$  ( $0.01 \leq x \leq 0.15$ ) 所示的组成的氧化催化剂。

[0004] 同样地,作为将内燃机的废气中所含的颗粒氧化的氧化催化剂,专利文献3公开了一种由具有通式: $Y_{0.95}Ag_{0.05}MnO_3$  所示的组成的复合金属氧化物和氧化锆的混合物的多孔体构成的催化剂。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:日本特开2005-319393号公报

[0008] 专利文献2:日本专利第4689574号公报

[0009] 专利文献3:日本专利第5095538号公报

### 发明内容

[0010] 发明要解决的课题

[0011] 在氧化铝上担载有Pt的催化剂由于Pt的价格高而较为昂贵,期望开发出能除去甲醛等VOC(挥发性有机化合物)的其它催化剂。

[0012] 关于这一点,在专利文献2、专利文献3中对于包含Y和Ag的复合氧化物的甲醛除去性能没有任何记载。

[0013] 本发明的至少一个实施方式的目的在于,提供VOC的除去性能优异的废气处理装置、燃气轮机联合循环发电系统、燃气发动机发电系统和废气处理方法。

[0014] 用于解决课题的手段

[0015] 本发明人等为了开发VOC、特别是甲醛的氧化性能优异的新的废气处理用催化剂反复进行了各种研究,获知Ag(银)和Dy(镝)有望作为A位点的元素,从而想到了本发明。

[0016] (1) 本发明的至少一实施方式的废气处理装置为能处理燃气轮机或燃气发动机的废气的废气处理装置,

[0017] 具备包含钙钛矿型复合氧化物的废气处理用催化剂,所述钙钛矿型复合氧化物在A位点至少含有Ag和Dy、且在B位点至少含有Mn。

[0018] 上述构成(1)的废气处理装置具有包含钙钛矿型复合氧化物的废气处理用催化剂,所述钙钛矿型复合氧化物在A位点至少含有Ag和Dy、且在B位点至少含有Mn,因此甲醛等VOC的氧化除去性能优异。

[0019] 特别是在A位点至少含有Ag和Dy、且在B位点至少含有Mn的钙钛矿型复合氧化物与在氧化铝上担载有Pt的催化剂相比,低温下的VOC除去性能优异,根据上述构成(1)的废气处理装置,即使废气温度低,也可以高效地除去VOC。因此,在燃气轮机、燃气发动机启动时,与此前相比,可以更高效地除去VOC。

[0020] 另一方面,虽然Ag也是贵金属,但Ag的价格比Pt低,为70分之一左右。因此,上述构成(1)的废气处理装置比主要含有Pt作为贵金属的废气处理装置更廉价。特别是当燃气轮机、燃气发动机为发电用大型设备时,废气处理装置需要大量的贵金属,因此使用Ag而不是Pt作为贵金属时价格优势极大。

[0021] (2)对几个实施方式而言,在上述构成(1)中,

[0022] 前述废气处理装置还具备能回收前述燃气轮机的废气的热量的热交换器。

[0023] 根据上述构成(2),通过利用热交换器回收废气的热量,可以有效活用废气的热量。特别是在A位点至少含有Ag和Dy、且在B位点至少含有Mn的钙钛矿型复合氧化物具有优异的低温活性,因此位于废气处理用催化剂的上游的热交换器中的废气温度降低也可以比以前更大。因此,可以一边利用高温的废气高效率地加热蒸汽,一边从变为低温的废气中高效地除去VOC。

[0024] (3)对几个实施方式而言,在上述构成(1)或(2)中,

[0025] 前述钙钛矿型复合氧化物具有通式: $Ag_aDy_{1-a}MnO_3$  ( $0.01 \leq a \leq 0.20$ ) 所示的组成。

[0026] (4)在几个实施方式中,在上述构成(3)中,

[0027] 前述钙钛矿型复合氧化物具有通式: $Ag_{0.12}Dy_{0.88}MnO_3$  所示的组成。

[0028] (5)本发明的至少一个实施方式的燃气轮机联合循环发电系统具备:

[0029] 燃气轮机、

[0030] 蒸汽轮机、

[0031] 能利用前述燃气轮机和前述蒸汽轮机的动力发电的至少1个发电机、和

[0032] 能处理前述燃气轮机的废气的废气处理装置,

[0033] 前述废气处理装置具有:

[0034] 废气处理用催化剂,其包含在A位点至少含有Ag和Dy、且在B位点至少含有Mn的钙钛矿型复合氧化物,和

[0035] 热交换器,其在前述废气的流动方向上配置在前述废气处理用催化剂的上游,能在供给于前述废气和前述蒸汽轮机的蒸汽之间实行热交换。

[0036] 在上述构成(5)的燃气轮机联合循环发电系统中,通过废气处理装置除去废气中的VOC,另一方面将废气的热量提供给蒸汽,从而可以利用蒸汽轮机的动力进行发电。

[0037] 特别是,废气处理装置的钙钛矿型复合氧化物具有优异的低温活性,因此即使燃气轮机联合循环发电系统启动时废气为低温,也可以高效除去VOC。另外,在A位点至少含有Ag和Dy、且在B位点至少含有Mn的钙钛矿型复合氧化物具有优异的低温活性,因此在废气的流动方向上位于废气处理用催化剂的上游的热交换器中的废气温度降低也可以比以前更大。因此,可以一边利用高温的废气高效率地加热蒸汽,一边从变为低温的废气中高效地除

去VOC。

[0038] 其结果是,就上述构成(5)的燃气轮机联合循环发电系统而言,从废气处理装置排出的废气中所含的VOC少,同时热效率高,对环境友好。

[0039] (6)本发明的至少一个实施方式的燃气发动机发电系统具备:

[0040] 燃气发动机、

[0041] 能利用前述燃气发动机的动力发电的发电机、

[0042] 能将供给于前述燃气发动机的空气压缩的涡轮增压器、和

[0043] 能处理前述燃气发动机的废气的废气处理装置,

[0044] 前述废气处理装置具有包含钙钛矿型复合氧化物的废气处理用催化剂,所述钙钛矿型复合氧化物在A位点至少含有Ag和Dy、且在B位点至少含有Mn,

[0045] 前述涡轮增压器的排气涡轮配置于前述燃气发动机和前述废气处理装置之间延伸的废气流路中。

[0046] 在上述构成(6)的燃气发动机发电系统中,通过废气处理装置除去废气中的VOC。特别是,钙钛矿型复合氧化物具有优异的低温活性,因此即使在燃气发动机发电系统启动时废气温度低,也可以高效地除去VOC。另一方面,在A位点至少含有Ag和Dy、且在B位点至少含有Mn的钙钛矿型复合氧化物具有优异的低温活性,因此涡轮增压器中的废气温度降低也可以比以前更大。因此,可以一边通过涡轮增压器将高温的废气的热能高效地转变为动力,一边从变为低温的废气中高效地除去VOC。

[0047] 其结果是,就上述构成(6)的燃气发动机发电系统而言,从废气处理装置排出的废气中所含的VOC少,同时热效率高,对环境友好。

[0048] (7)本发明的至少一个实施方式的废气处理方法具备使从燃气轮机或燃气发动机排出的废气与废气处理用催化剂接触的废气处理工序,所述废气处理用催化剂包含在A位点至少含有Ag和Dy、且在B位点至少含有Mn的钙钛矿型复合氧化物。

[0049] 上述构成(7)的废气处理方法使废气与包含在A位点至少含有Ag和Dy、且在B位点至少含有Mn的钙钛矿型复合氧化物的废气处理用催化剂接触,因此甲醛等VOC的氧化除去性能优异。

[0050] 特别是,在A位点至少含有Ag和Dy、且在B位点至少含有Mn的钙钛矿型复合氧化物与在氧化铝上担载有Pt的催化剂相比,低温下的VOC除去性能优异,根据上述构成(7)的废气处理方法,即使废气温度低,也可以高效地除去VOC。因此,在燃气轮机、燃气发动机启动时,与此前相比,可以更高效地除去VOC。

[0051] (8)在几个实施方式中,在上述构成(7)中,

[0052] 废气处理方法在前述废气处理工序之前,还具备使从前述燃气轮机排出的废气与热交换器接触从而回收前述废气的热量的热交换工序。

[0053] 在上述构成(8)的废气处理方法中,在A位点至少含有Ag和Dy、且在B位点至少含有Mn的钙钛矿型复合氧化物具有优异的低温活性,因此热交换工序中的废气温度降低也可以比以前更大。因此,根据上述构成(8)的废气处理方法,可以一边从高温的废气中高效率地回收热量,一边从变为低温的废气中高效地除去VOC。

[0054] (9)在几个实施方式中,上述构成(7)中,

[0055] 废气处理方法在前述废气处理工序之前,还具备利用从前述燃气发动机排出的废

气使涡轮增压器的排气涡轮旋转，并利用前述涡轮增压器的压缩机将供给于前述燃气发动机的空气压缩的增压工序。

[0056] 在上述构成(9)的废气处理方法中，在A位点至少含有Ag和Dy、且在B位点至少含有Mn的钙钛矿型复合氧化物具有优异的低温活性，因此增压工序中的废气温度降低也可以比以前更大。因此，根据上述构成(9)的废气处理方法，可以一边通过涡轮增压器将高温废气的热能高效地转变为动力，一边从变为低温的废气中高效地除去VOC。

[0057] 发明效果

[0058] 根据本发明的几个实施方式，提供VOC的除去性能优异的废气处理装置、燃气轮机联合循环发电系统、燃气发动机发电系统和废气处理方法。

## 附图说明

[0059] 图1为简要示出本发明的一个实施方式的GTCC发电系统的构成的图。

[0060] 图2为简要示出图1的GTCC发电系统的废热回收锅炉中进行的废气处理方法的步骤的一例的流程图。

[0061] 图3为简要示出本发明的一个实施方式的燃气发动机发电系统的构成的图。

[0062] 图4为简要示出图3的燃气发动机发电系统中进行的废气处理方法的步骤的一例的流程图。

[0063] 图5为简要示出钙钛矿型复合氧化物的制造方法的步骤的一例的流程图。

[0064] 图6为示出实施例和比较例中的HCHO除去率的温度依赖性的图表。

[0065] 图7为示出实施例和比较例中的NO<sub>2</sub>生成率的温度依赖性的图表。

## 具体实施方式

[0066] 以下参照附图来说明本发明的几个实施方式。但是，作为实施方式而记载的或图中示出的构成部件的尺寸、材质、形状、其相对的配置等的主旨并不在于将本发明的范围限定于此，只不过是单纯的说明例而已。

[0067] 其中，“在某一方向上”、“沿着某一方向”、“平行”、“正交”、“中心”、“同心”或“同轴”等表示相对的或绝对的配置的表述不仅是严格地表示这样的配置，而且还表示带有公差、或可得到相同的功能的程度的角度、距离而相对位移的状态。

[0068] 例如，“相同”、“相等”和“均质”等表示事物处于同等状态的表述不仅是严格地表示同等的状态，而且还表示存在公差的状态、或存在可得到相同功能的程度的差异的状态。

[0069] 例如，四边形、圆筒形等表示形状的表述不仅表示几何学上严格意义上的四边形、圆筒形等形状，而且还表示在可得到相同效果的范围内包括凹凸部、倒角部等的形状。

[0070] 另一方面，“备有”、“具有”、“具备”、“包含”、或“含有”一个构成要素之类的表述并非排除其它构成要素的存在的排他性表述。

[0071] 图1为简要示出本发明的一个实施方式的GTCC(燃气轮机联合循环)发电系统的构成的图。

[0072] GTCC发电系统1为复合发电系统，具备：燃气轮机2、蒸汽轮机3、废热回收锅炉5和发电机7、9。

[0073] GTCC发电系统可以为企业用，也可以为家用。

[0074] 燃气轮机2具备压缩机11、燃烧器13和涡轮机15。压缩机11利用涡轮机15的部分输出将空气压缩,压缩后的空气被供给到燃烧器13。向燃烧器13供给压缩空气和燃料,从而使燃料燃烧。燃料燃烧所产生的燃烧气体被供给到涡轮机15,涡轮机15利用燃烧气体而输出动力。涡轮机15与发电机7连接,发电机7利用涡轮机15的部分动力而进行发电。

[0075] 在涡轮机15中做功的燃烧气体(以下,也称为废气)被供给到废热回收锅炉5中。废热回收锅炉5为用于对废气进行处理、净化的废气处理装置,同时也是利用废气的热量(废热)而产生蒸汽的热交换装置。

[0076] 例如,废热回收锅炉5具有:内部具有废气流路16的壳体17、节能器18、集管(header)19、蒸发器21、过热器23、和再热器25。节能器18、蒸发器21、过热器23和再热器25配置在废气流路16中,是在废气和水(蒸汽)之间实行热交换的热交换器。水通过节能器18、蒸发器21和过热器23而被加热,由此得到过热蒸汽。

[0077] 另外,废热回收锅炉5作为用于净化在废气流路16中流动的废气的废气处理装置,具有分别配置在壳体17内的废气流路16中氧化催化剂装置27和脱硝装置29。脱硝装置29包含SCR催化剂(选择还原催化剂),具有除去废气中所含的NO<sub>x</sub>的功能。关于氧化催化剂装置27将在后边进行叙述。

[0078] 通过废热回收锅炉5而生成的过热蒸汽被供给到蒸汽轮机3。蒸汽轮机3连接至发电机9,蒸汽轮机3利用蒸汽而输出动力,发电机9利用蒸汽轮机3的动力来进行发电。

[0079] 例如,蒸汽轮机3具有高压涡轮机31、中压涡轮机33和低压涡轮机35,高压涡轮机31、中压涡轮机33和低压涡轮机35各自利用蒸汽而输出动力。过热蒸汽在高压涡轮机31中做功后,暂时返回废热回收锅炉5中并供给到再热器25。再热器25将蒸汽加热,加热后的蒸汽被供给到蒸汽轮机3的中压涡轮机33。

[0080] 冷凝器37连接至低压涡轮机35,从蒸汽轮机3的低压涡轮机35排出的蒸汽通过冷凝器37而凝结成水。冷凝器37经由冷凝泵39而与废热回收锅炉5连接,通过冷凝泵39,冷凝器37中得到的水被供给到废热回收锅炉5的节能器18。

[0081] 这里,上述废热回收锅炉的氧化催化剂装置27例如配置于再热器25和过热器23之间延伸的废气流路16的部分。氧化催化剂装置27具有载体和保持在载体上的催化剂(以下,也称为氧化催化剂或废气处理用催化剂),例如,载体由金属制或陶瓷制的蜂窝构成。

[0082] 氧化催化剂包含在A位点至少含有Ag(银)和Dy(镝)、且在B位点至少含有Mn(锰)的钙钛矿型复合氧化物。钙钛矿型复合氧化物的晶系为立方晶系时,A位点位于晶胞的角部,B位点位于晶胞的体心,氧位于晶胞的面心。但是,晶系并不限于立方晶系。

[0083] 上述GTCC发电系统1的作为废气处理装置的废热回收锅炉5具有包含钙钛矿型复合氧化物的废气处理用催化剂,所述钙钛矿型复合氧化物在A位点至少含有Ag和Dy、且在B位点至少含有Mn,因此甲醛等VOC的氧化除去性能优异。

[0084] 特别是,在A位点至少含有Ag和Dy、且在B位点至少含有Mn的钙钛矿型复合氧化物与在氧化铝上担载有Pt的催化剂相比,低温下的VOC除去性能优异,根据废热回收锅炉5,即使废气温度低,也可以高效地除去VOC。因此,燃气轮机2启动时,与此前相比,可以更高效地除去VOC。

[0085] 另一方面,Ag虽然也是贵金属,但Ag的价格比Pt低,为70分之一左右。因此,废热回收锅炉5比主要含有Pt作为贵金属的废气处理装置更廉价。特别是当燃气轮机2为发电用的

大型设备时,废热回收锅炉5需要大量的贵金属,因此使用Ag而不是Pt作为贵金属时价格优势极大。

[0086] 另外,上述废热回收锅炉5通过利用热交换器回收废气的热量,可以有效地活用废气的热量。特别是,在A位点至少含有Ag和Dy、且在B位点至少含有Mn的钙钛矿型复合氧化物具有优异的低温活性,因此在废气的流动方向上位于氧化催化剂装置27的上游的热交换器中的废气温度降低也可以比以前更大。因此,可以一边利用高温的废气高效率地加热蒸汽,一边从变为低温的废气中高效地除去VOC。

[0087] 其结果是,就GTCC发电系统1而言,从废热回收锅炉5排出的废气中所含的VOC少,同时热效率高,对环境友好。

[0088] 需要说明的是,在图1的废热回收锅炉5中,氧化催化剂装置27被配置于再热器25和过热器23之间延伸的废气流路16的部分,但氧化催化剂装置27也可以配置于过热器23和蒸发器21之间延伸的废气流路16的部分。

[0089] 在此,图2是简要示出图1的GTCC发电系统1的废热回收锅炉5中进行的废气处理方法的步骤的一例的流程图。

[0090] 如图2所示,废气处理方法具有:使废气与作为热交换器的再热器25接触从而回收废气的热量的热交换工序S1;以及,在热交换工序S1之后,使废气与包含在A位点至少含有Ag和Dy、且在B位点至少含有Mn的钙钛矿型复合氧化物的废气处理用催化剂接触的废气处理工序S3。

[0091] 上述废气处理方法由于使废气与包含在A位点至少含有Ag和Dy、且在B位点至少含有Mn的钙钛矿型复合氧化物的废气处理用催化剂接触,因此甲醛等VOC的氧化除去性能优异。

[0092] 特别是,在A位点至少含有Ag和Dy、且在B位点至少含有Mn的钙钛矿型复合氧化物与在氧化铝上担载有Pt的催化剂相比,低温下的VOC除去性能优异,根据上述废气处理方法,即使废气温度低,也可以高效地除去VOC。因此,燃气轮机2启动时,与此前相比,可以更高效地除去VOC。

[0093] 另外,在上述废气处理方法中,在A位点至少含有Ag和Dy、且在B位点至少含有Mn的钙钛矿型复合氧化物具有优异的低温活性,因此,热交换工序S1中的废气温度降低也可以比以前更大。因此,根据上述废气处理方法,可以一边从高温的废气中高效率地回收热量,一边从变为低温的废气中高效地除去VOC。

[0094] 图3为简要示出本发明的一个实施方式的燃气发动机发电系统的构成的图。

[0095] 如图3所示,燃气发动机发电系统50具备:燃气发动机52、发电机54、气体压缩机56、涡轮增压器58和废气处理装置60。

[0096] 燃气发动机52为例如以天然气等气体为燃料进行工作的发动机,具有:汽缸体62、汽缸盖63和飞轮64,发电机54连接至飞轮64。发电机54能利用燃气发动机52所输出的动力进行发电。

[0097] 各汽缸盖63的给气入口经由给气支管65和给气管66连接至涡轮增压器58的压缩机67。给气管66中插入有用于冷却给气的给气冷却器68。因此,用压缩机67压缩后的空气在用给气冷却器68冷却后,通过汽缸盖63的给气入口供给到设置在汽缸体62内的汽缸中。

[0098] 另外,气体压缩机56通过气体供给支管69连接至给气支管65,燃料气体通过气体

压缩机56供给到汽缸中。

[0099] 另一方面,各汽缸盖63中设置有具有副燃烧室的点火装置70,燃料气体通过副室用燃料气体供给管72供给到副燃烧室中。通过点火装置70而使副燃烧室内的燃料气体燃烧时,利用该燃烧,汽缸内的燃料气体发生燃烧,汽缸内的活塞进行往复移动。活塞的往复运动经由曲柄机构转变为旋转运动而作为动力输出。

[0100] 另一方面,在汽缸盖63的排气出口分别连接有排气支管74,排气支管74经由排气管75连接至涡轮增压器58的排气涡轮76。因此,在燃气发动机52的动作中,涡轮增压器58能利用从汽缸排出的废气将空气压缩。

[0101] 需要说明的是,为了允许废气在规定期间内在排气涡轮76中迂回,涡轮增压器58可以具有旁流路和插入在旁流路中的废气旁通阀77。

[0102] 排气涡轮76经由废气出口管80连接至废气处理装置60,在排气涡轮76中做功后的废气被供给到废气处理装置60中。

[0103] 废气处理装置60具有:内部具有废气流路82的壳体84,以及配置在废气流路82中的脱硝装置86和氧化催化剂装置88。脱硝装置86和氧化催化剂装置88的构成与GTCC发电系统1的脱硝装置29和氧化催化剂装置27实质相同。

[0104] 上述废气处理装置60具有包含钙钛矿型复合氧化物的废气处理用催化剂,所述钙钛矿型复合氧化物在A位点至少含有Ag和Dy、且在B位点至少含有Mn,因此甲醛等VOC的氧化除去性能优异。

[0105] 特别是,在A位点至少含有Ag和Dy、且在B位点至少含有Mn的钙钛矿型复合氧化物与在氧化铝上担载有Pt的催化剂相比,低温下的VOC除去性能优异,根据废气处理装置60,即使废气温度低,也可以高效地除去VOC。因此,燃气发动机52启动时,与此前相比,可以更高效地除去VOC。

[0106] 另一方面,虽然Ag也为贵金属,但Ag的价格比Pt低,为70分之一左右。因此,上述废气处理装置60比主要含有Pt作为贵金属的废气处理装置更廉价。特别是当燃气发动机52为发电用的大型设备时,废气处理装置60需要大量的贵金属,因此使用Ag而不是Pt作为贵金属时价格优势极大。

[0107] 另外,在上述燃气发动机发电系统50中,在A位点至少含有Ag和Dy、且在B位点至少含有Mn的钙钛矿型复合氧化物具有优异的低温活性,因此涡轮增压器58中的废气温度降低也可以比以前更大。因此,可以一边通过涡轮增压器58将高温的废气的热能高效地转换为动力,一边从变为低温的废气中高效地除去VOC。

[0108] 其结果是,就上述燃气发动机发电系统50而言,从废气处理装置60排出的废气中所含的VOC少,同时热效率高,对环境友好。

[0109] 需要说明的是,在废气处理装置60中,在废气的流动方向上,脱硝装置86被配置在氧化催化剂装置88的上游,但氧化催化剂装置88也可以配置在脱硝装置86的上游。

[0110] 在此,图4为简要示出在图3的燃气发动机发电系统50中进行的废气处理方法的步骤的一例的流程图。

[0111] 如图2所示,废气处理方法具有:通过从燃气发动机52排出的废气而使涡轮增压器58的排气涡轮76旋转,通过涡轮增压器58的压缩机67将供给于燃气发动机52的空气压缩的增压工序S5;以及使废气与包含在A位点至少含有Ag和Dy、且在B位点至少含有Mn的钙钛矿

型复合氧化物的废气处理用催化剂接触的废气处理工序S7。

[0112] 上述废气处理方法由于使废气与包含在A位点至少含有Ag和Dy、且在B位点至少含有Mn的钙钛矿型复合氧化物的废气处理用催化剂接触,因此甲醛等VOC的氧化除去性能优异。

[0113] 特别是,在A位点至少含有Ag和Dy、且在B位点至少含有Mn的钙钛矿型复合氧化物与在氧化铝上担载有Pt的催化剂相比,低温下的VOC除去性能优异,根据上述废气处理方法,即使废气温度低,也可以高效地除去VOC。因此,燃气发动机52启动时,与此前相比,可以更高效地除去VOC。

[0114] 另外,在上述废气处理方法中,在A位点至少含有Ag和Dy、且在B位点至少含有Mn的钙钛矿型复合氧化物具有优异的低温活性,因此增压工序S5中的废气温度降低也可以比以前更大。因此,根据上述废气处理方法,可以一边通过涡轮增压器58将高温的废气的热能高效地转变为动力,一边从变为低温的废气中高效地除去VOC。

[0115] 在几个实施方式中,钙钛矿型复合氧化物具有通式: $Ag_aDy_{1-a}MnO_3$  ( $0.01 \leq a \leq 0.20$ ) 所示的组成。

[0116] 根据上述构成,废气处理用催化剂包含具有通式: $Ag_aDy_{1-a}MnO_3$  ( $0.01 \leq a \leq 0.20$ ) 所示的组成的钙钛矿型复合氧化物,因此VOC、特别是甲醛的氧化性能优异。

[0117] 在几个实施方式中,钙钛矿型复合氧化物具有通式: $Ag_{0.12}Dy_{0.88}MnO_3$  所示的组成。

[0118] 根据上述构成,废气处理用催化剂包含具有通式: $Ag_{0.12}Dy_{0.88}MnO_3$  所示的组成的钙钛矿型复合氧化物,因此VOC、特别是甲醛的氧化性能优异。

[0119] 以下说明上述钙钛矿型复合氧化物的制造方法。图5简要示出钙钛矿型复合氧化物的制造方法的步骤的一例的流程图。

[0120] 如图5所示,钙钛矿型复合氧化物的制造方法具有:原料准备工序S10、原料混合甘氨酸添加工序S12、溶解工序S14、浓缩工序S16、干燥工序S18、混合工序S20和烧成工序S22。

[0121] 原料准备工序S10中,准备原料。即,准备含有构成A位点的金属原子的金属盐类、和含有构成B位点的金属原子的金属盐类。金属盐类为例如硝酸盐、草酸盐等,可以是水溶液的状态。

[0122] 原料混合甘氨酸添加工序S12中,将所准备的原料混合。具体而言,按照多种金属盐类中所含金属原子的原子数比率对应于所得的钙钛矿型复合氧化物的组成的方式,将多种金属盐类以规定的比率混合。

[0123] 另外,原料混合甘氨酸添加工序S12中,在所准备的原料的混合之间添加甘氨酸。例如,相对于所得到的钙钛矿型复合氧化物1摩尔添加16摩尔的甘氨酸。

[0124] 溶解工序S14中,在原料和甘氨酸的混合物中加入适量的溶剂,从而使混合物溶解。溶剂为例如纯水。

[0125] 浓缩工序S16中,一边将溶解工序S14所得到的含有混合物的溶液加热,一边搅拌,从而进行浓缩。

[0126] 干燥工序S18中,将浓缩工序S16所得到的浓缩物在100℃~230℃的温度下干燥、固化。

[0127] 混合工序S20中,将干燥工序S18所得到的固态物粉碎混合。

[0128] 烧成工序S22中,将混合工序S20所得到的颗粒状物质在例如500℃以上且900℃以

下的温度下烧成4小时左右,由此得到钙钛矿型复合氧化物。

[0129] [实施例]

[0130] 1. 催化剂的制作

[0131] • 实施例1

[0132] 使用图5的制造方法,制作包含具有通式: $\text{Ag}_{0.12}\text{Dy}_{0.88}\text{MnO}_3$ 所示的组成的钙钛矿型复合氧化物的废气处理用催化剂。此时,作为原料,使用了硝酸银水溶液、硝酸镝水溶液和硝酸锰水溶液。

[0133] • 比较例1

[0134] 准备在 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粉末上担载有2重量%的Pt的废气处理用催化剂(2wt% Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ )。

[0135] 2. 废气处理用催化剂的评价

[0136] (1) HCHO(甲醛)除去性能试验

[0137] 将实施例1和比较例1的废气处理用催化剂的各粉末成型为含有0.5mm~1mm的催化剂颗粒的1g的颗粒状的氧化催化剂。然后准备以下成分的试验用气体。

[0138] 试验用气体成分

[0139]  $\text{N}_2$ :基础

[0140]  $\text{O}_2$ :10%

[0141]  $\text{CO}_2$ :5%

[0142]  $\text{H}_2\text{O}$ :5%

[0143] NO:400ppm

[0144] CO:200ppm

[0145]  $\text{CH}_2\text{O}$ :100ppm

[0146] 然后,一边改变试验用气体的温度一边使其以约4500Ncc/min的流量流过各氧化催化剂,测定通过氧化催化剂装置后的试验用气体中所含的HCHO浓度。然后,由通过氧化催化剂装置前后的HCHO浓度的变化算出HCHO的除去率。图6中示出在200~500的温度范围内的、通过氧化催化剂装置后的试验用气体的温度与HCHO的除去率( $\eta_{\text{HCHO}}$ )的关系。需要说明的是,升温速度为20°C/min。

[0147] 如图6所示,在约200~500的温度范围内,实施例1的HCHO的除去率高于比较例1。由此可知,包含具有 $\text{Ag}_{0.12}\text{Dy}_{0.88}\text{MnO}_3$ 所示的组成的钙钛矿型复合氧化物的废气处理用催化剂与在氧化铝上担载有Pt的催化剂相比,HCHO的氧化除去性能优异。

[0148] 并且,根据实施例1与比较例1的比较结果,在相同条件下制造具有同程度的HCHO除去性能的废热回收锅炉时,实施例1的氧化催化剂的成本为比较例1的氧化催化剂成本的约61%,可以使催化剂原料的成本降低39%。

[0149] 同样,根据实施例1与比较例1的比较结果,在相同条件下制造具有同程度的HCHO除去性能的用于燃气轮机的废气处理装置时,实施例1的氧化催化剂的成本为比较例1的氧化催化剂的约35%,可以使催化剂原料的成本降低65%。

[0150] (2)  $\text{NO}_2$ (二氧化氮)生成性能试验

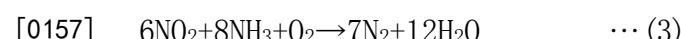
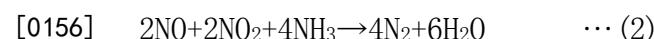
[0151] 与HCHO除去性能试验同样地,一边改变试验用气体的温度一边使其以约4500Ncc/min的流量流过各氧化催化剂,测定通过氧化催化剂后的试验用气体中所含的 $\text{NO}_2$ 浓度。然后,由通过氧化催化剂装置前后的NO(一氧化氮)算出 $\text{NO}_2$ 的生成率(转化率)。图7中示出通

过氧化催化剂装置后的试验用气体的温度与NO<sub>2</sub>的生成率(ηNO<sub>2</sub>)的关系。

[0152] 如图7所示,在高于约300℃的高温下,实施例1的NO<sub>2</sub>的生成率高于比较例1。由此可知,包含具有Ag<sub>0.12</sub>Dy<sub>0.88</sub>MnO<sub>3</sub>所示的组成的钙钛矿型复合氧化物的氧化催化剂与在氧化铝上担载有Pt的催化剂相比,NO<sub>2</sub>的生成率或NO<sub>x</sub>的氧化性能优异。

[0153] 在此,构成脱硝装置29、86的SCR催化剂在氨存在下将NO和NO<sub>2</sub>还原,NO<sub>2</sub>的浓度越高则还原效率越高。

[0154] 具体而言,NO<sub>x</sub>的除去反应通过以下3个反应式(1)、(2)、(3)来表示,基于反应式(2)的除去反应最快速。



[0158] 因此,通过利用氧化催化剂将NO氧化为NO<sub>2</sub>,基于SCR催化剂的NO<sub>x</sub>的除去得以促进。

[0159] 这样,为了促进基于SCR催化剂的NO<sub>x</sub>的除去,在废气处理装置60中,可以将氧化催化剂装置88配置在脱硝装置86的上游。

[0160] 本发明不受上述几个实施方式和实施例限定,对上述几个实施方式加以变更而成的方式、以及将这些方式适当组合而成的方法也包含在本发明中。

[0161] 符号说明

[0162] 1 燃气轮机联合循环(GTCC)发电系统

[0163] 2 燃气轮机

[0164] 5 废热回收锅炉(废气处理装置)

[0165] 7,9 发电机

[0166] 11 压缩机

[0167] 13 燃烧器

[0168] 15 涡轮机

[0169] 16 废气流路

[0170] 17 壳体

[0171] 18 节能器

[0172] 19 集管

[0173] 21 蒸发器

[0174] 23 过热器

[0175] 25 再热器

[0176] 27 氧化催化剂装置

[0177] 29 脱硝装置

[0178] 31 高压涡轮机

[0179] 33 中压涡轮机

[0180] 35 低压涡轮机

[0181] 37 冷凝器

[0182] 39 冷凝泵

[0183] 50 燃气发动机发电系统

- [0184] 52 燃气发动机
- [0185] 54 发电机
- [0186] 56 气体压缩机
- [0187] 58 涡轮增压器
- [0188] 60 废气处理装置
- [0189] 62 汽缸体
- [0190] 63 汽缸盖
- [0191] 64 飞轮
- [0192] 65 给气支管
- [0193] 66 给气管
- [0194] 67 压缩机
- [0195] 68 给气冷却器
- [0196] 69 气体供给支管
- [0197] 70 点火装置
- [0198] 72 副室用燃料气体供给管
- [0199] 74 排气支管
- [0200] 75 排气管
- [0201] 76 排气涡轮
- [0202] 77 废气旁通阀
- [0203] 80 排气出口管
- [0204] 82 废气流路
- [0205] 84 壳体
- [0206] 86 氧化催化剂装置
- [0207] 88 脱硝装置

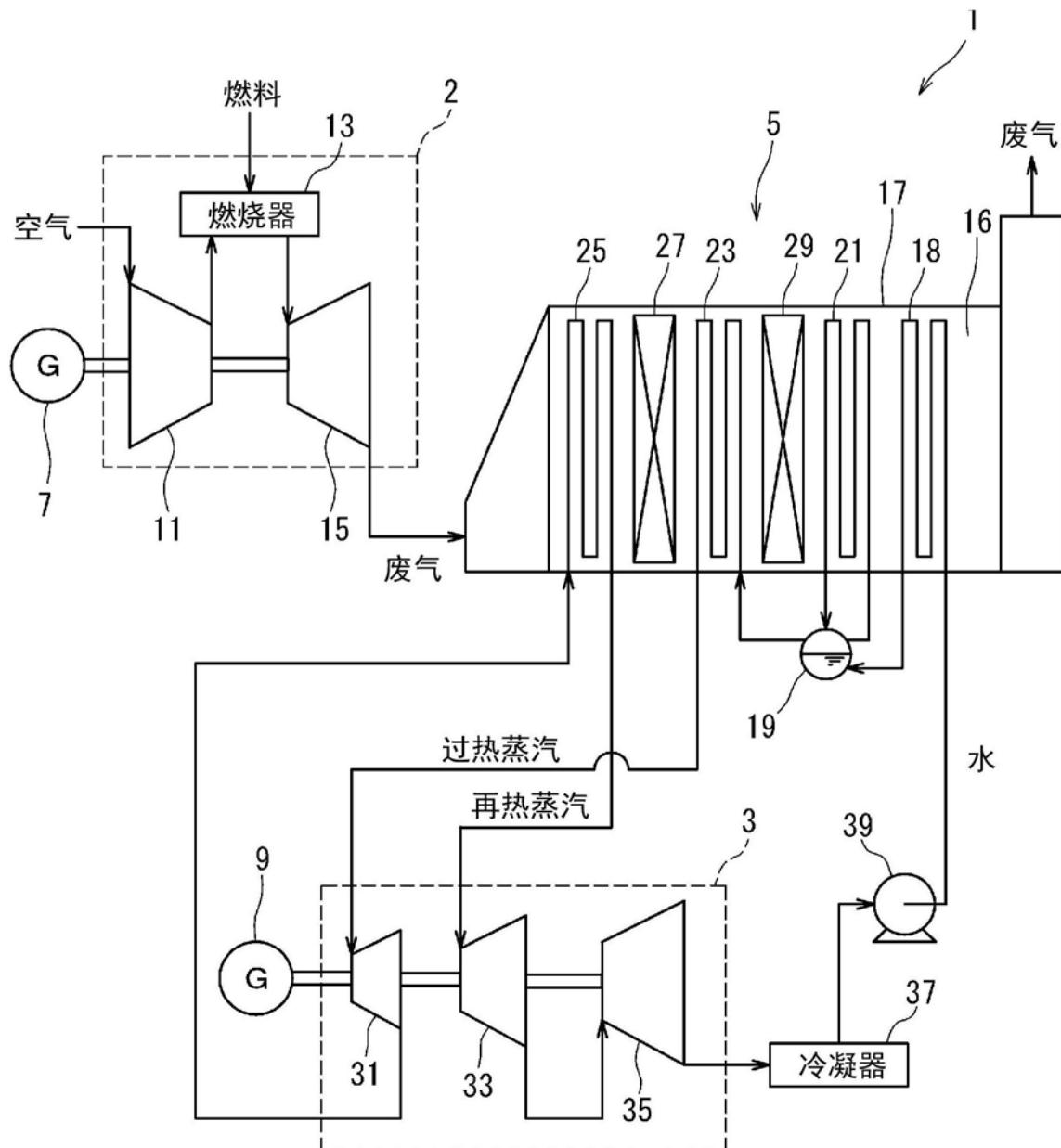


图1

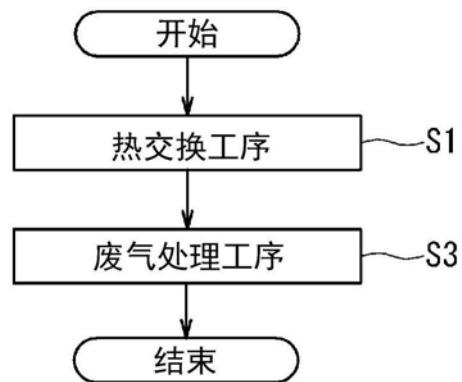


图2

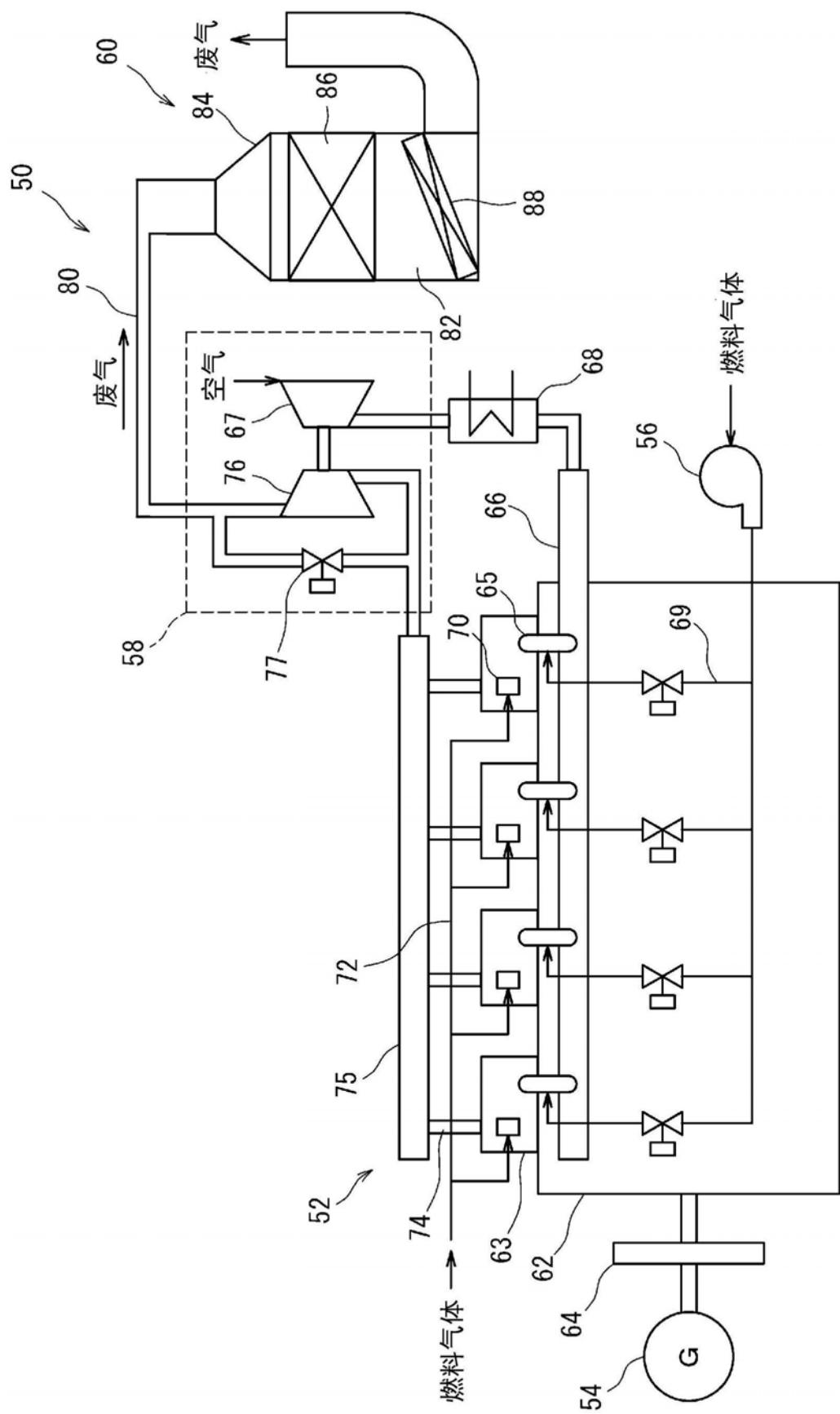


图3

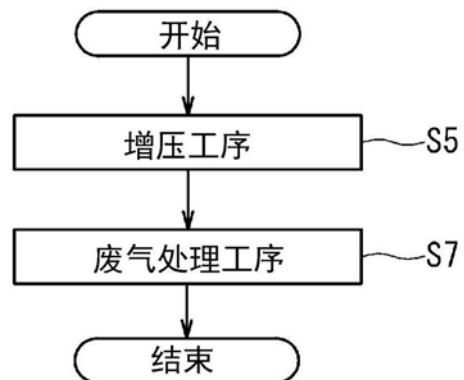


图4

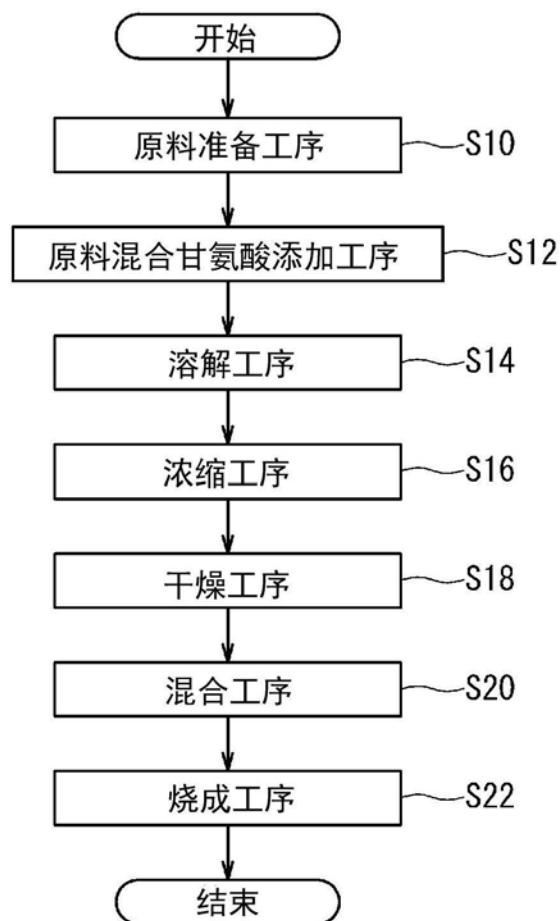


图5

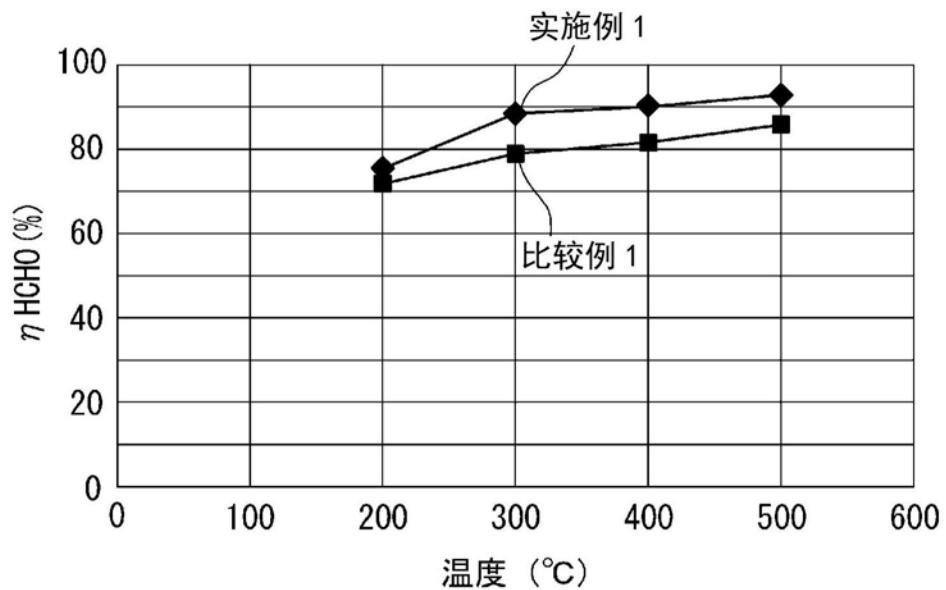


图6

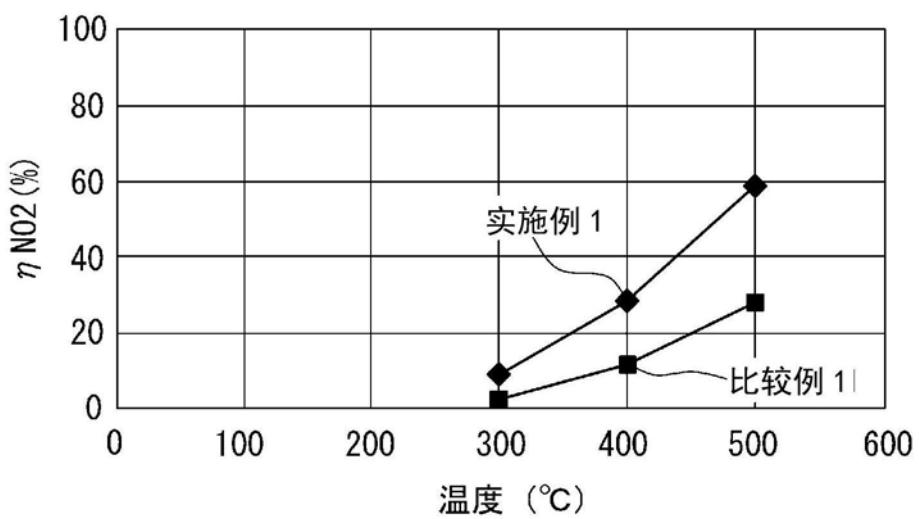


图7