



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104955567 B

(45)授权公告日 2018.08.28

(21)申请号 201380071657.0

(72)发明人 日数谷进 日野尚荣

(22)申请日 2013.10.31

(74)专利代理机构 北京路浩知识产权代理有限公司 11002

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104955567 A

代理人 谢顺星 张晶

(43)申请公布日 2015.09.30

(51)Int.Cl.

(30)优先权数据

2013-014366 2013.01.29 JP

B01J 27/199(2006.01)

B01D 53/86(2006.01)

B01J 27/198(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2015.07.28

(56)对比文件

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2013/079511 2013.10.31

JP 特开2012-35208 A, 2012.02.23,

JP 特开2005-342710 A, 2005.12.15,

JP 特开2010-94668 A, 2010.04.30,

US 5877330 A, 1999.03.02,

WO 96/41678 A1, 1996.12.27,

CN 102159314 A, 2011.08.17,

(87)PCT国际申请的公布数据

W02014/119067 JA 2014.08.07

审查员 游震亚

(73)专利权人 日立造船株式会社

地址 日本大阪府

权利要求书1页 说明书6页 附图1页

(54)发明名称

氨分解用催化剂

(57)摘要

本发明提供了一种氨分解用催化剂,该氨分解用催化剂在对船舶用柴油发动机等内燃机的废气等进行净化处理时,在使用了氨类还原剂的脱硝催化系统之后,即使在废气中含有高浓度的 SO_x (SO_2 及 SO_3),也具有稳定的氨分解性能。对废气中的氨进行分解的催化剂为以担载有氧化钛和氧化钒的脱硝催化剂为催化剂基体,或者以担载有氧化钛、氧化钒和氧化钨的脱硝催化剂为催化剂基体,进一步在其中担载作为催化活性成分的锌、钙及磷的催化剂。此时废气为船舶用柴油发动机等内燃机的废气中含有氨及硫氧化物的气体。

1. 一种氨分解用催化剂,该氨分解用催化剂为在使用了氨类还原剂的脱硝催化系统之后,通过与氧气反应对废气中的氨进行分解的催化剂,其特征在于,以担载有氧化钛和氧化钒的脱硝催化剂为催化剂基体,进一步在其中担载作为催化活性成分的锌、钙及磷各自的氧化物形态。

2. 一种氨分解用催化剂,该氨分解用催化剂为在对船舶用柴油发动机内燃机的废气进行净化处理时,在将废热回收用热交换器设置于使用了氨类还原剂的脱硝催化系统的下游的情况下,在使用了氨类还原剂的脱硝催化系统之后,通过与氧气反应对废气中的氨进行分解的催化剂,其特征在于,以担载有氧化钛、氧化钒和氧化钨的脱硝催化剂为催化剂基体,进一步在其中担载作为催化活性成分的锌、钙及磷各自的氧化物形态。

3. 根据权利要求1或2所述的氨分解用催化剂,其特征在于,废气为含有氨及硫氧化物的内燃机废气。

氨分解用催化剂

技术领域

[0001] 本发明涉及一种氨分解用催化剂,更具体而言,涉及即使在诸如船舶用柴油发动机等内燃机的废气等含有高浓度的硫氧化物(SO_x)的废气中,也具有稳定的氨分解性能的氨分解用催化剂。

背景技术

[0002] 通常,船舶等中所用的发动机包括船舶推进用发动机、发电机辅机用发动机、焚化炉,来自于上述2种发动机的废气量多,作为发动机,以化石燃料、特别是硫含量多的A重油、C重油为燃料的柴油发动机是主流,废气中的氮氧化物(NO_x)为监管对象。

[0003] 作为船舶用柴油发动机等内燃机的废气中的氮的氧化物的去除方法,如下述专利文献1及2所记载,有在废气中添加氨类还原剂、使其与脱硝催化剂接触的方法。而且在这种情况下,脱硝催化剂的设置位置有在增压器前或后等各种方式。

[0004] 此外,虽然有时将对船舶用柴油发动机等内燃机的废热进行回收的热交换器设置于增压器下游,但若在使用了氨类还原剂的脱硝催化系统的下游设置热交换器,就会在热交换器中堆积来源于发动机燃料、润滑油、还原剂的物质,导致热交换器的堵塞,从而出现连续的脱硝系统无法运行的问题。

[0005] 此时,堆积于热交换器中的物质有来源于燃料和润滑油的煤烟、硫酸钙,除此之外,还检测到硫酸铵及/或硫酸氢铵。此外,确认到这些堆积物产生于添加氨类还原剂的情况下。

[0006] 为了防止热交换器中的堆积,需要抑制硫酸铵、硫酸氢铵的生成。有效抑制硫酸铵、硫酸氢铵的生成的是降低废气中的硫氧化物(SO_x)浓度或氨浓度。

[0007] 作为降低SO_x(SO₂及SO₃)浓度的方法,有用碱性水溶液等吸收的方法和使用硫含量少的燃料的方法。前者由于废气温度降低而导致热交换器的热回收效率降低,因而不优选。后者由于导致燃料费的增加而不优选。因此,作为减少SO_x的方法,迄今为止尚未发现有效的方法。

[0008] 另一方面,作为减少氨的技术,有使用利用了氨氧化催化剂的氨分解装置的方法。下述专利文献3及4中,作为氨氧化催化剂,示出了在载铜(Cu)催化剂、钛(Ti)与硅(Si)的复合氧化物中担载钒(V)、钨(W)及铂(Pt)的催化剂,对含SO_x的废气也是有效果的。然而,在专利文献3及4的说明书的各实施例中,仅记载了在不存在硫氧化物(SO_x)的条件下的实验结果,且没有关于催化剂的长期稳定性的记载。

[0009] 现有技术文献

[0010] 专利文献

[0011] 专利文献1:特开第2011-149329号公报

[0012] 专利文献2:特开第2012-82804号公报

[0013] 专利文献3:特开平7-91644号公报

[0014] 专利文献4:特开平7-289897号公报

发明内容

[0015] 本发明要解决的技术问题

[0016] 通常,氨分解催化剂会因 SO_x 而性能大幅降低,迄今为止尚未发现可适用于含 SO_x 废气的氨分解催化剂。

[0017] 本发明的目的在于,提供一种解决了上述现有技术问题,即使在船舶用柴油发动机等内燃机的废气等的硫氧化物浓度高的废气中,也具有稳定的氨分解性能的氨分解用催化剂,进而提供一种氨分解用催化剂,该氨分解用催化剂在对船舶用柴油发动机等内燃机的废气等进行净化处理时,即使在将废热回收用热交换器设置于使用了氨类还原剂的脱硝催化系统的下游的情况下,也能抑制来源于还原剂的硫酸铵及/或硫酸氢铵的生成,并能阻止这些物质在热交换器中的堆积,因此不会导致热交换器的堵塞,并使连续的废气脱硝系统的运行成为可能。

[0018] 解决技术问题的技术手段

[0019] 本发明的发明人鉴于上述问题进行了深入研究,结果发现,对船舶用柴油发动机等内燃机的废气等进行净化处理时,在使用了氨类还原剂的脱硝催化系统之后,作为对硫氧化物(SO_x)浓度高的废气中所含有的氨进行分解的催化剂,使用以担载氧化钛和氧化钒、或者氧化钛、氧化钒和氧化钨的脱硝催化剂为催化剂基体,在其中进一步担载作为催化活性成分的锌、钙及磷的催化剂,由此使得废气中即使含有高浓度的 SO_x ,也可以发挥稳定的氨分解性能,从而完成了本发明。

[0020] 为了实现上述目的,权利要求1的发明为对废气中的氨进行分解的催化剂,其特征在于,以担载有氧化钛和氧化钒的脱硝催化剂为催化剂基体,进一步在其中担载作为催化活性成分的锌、钙及磷。

[0021] 权利要求2的发明为对废气中的氨进行分解的催化剂,其特征在于,以担载有氧化钛、氧化钒和氧化钨的脱硝催化剂为催化剂基体,进一步在其中担载作为催化活性成分的锌、钙及磷。

[0022] 权利要求3的发明为在权利要求1或2中记载的氨分解用催化剂,其特征在于,废气为含有氨及硫氧化物的内燃机废气。

[0023] 发明效果

[0024] 根据权利要求1及2的发明,其效果在于,对船舶用柴油发动机等内燃机的废气等进行净化处理时,在使用了氨类还原剂的脱硝催化系统之后,即使废气中含有高浓度的 SO_x (SO_2 及 SO_3),也可以发挥稳定的氨分解性能,进而在对船舶用柴油发动机等内燃机的废气等进行净化处理时,即使在将废热回收用热交换器设置于使用了氨类还原剂的脱硝催化系统的下游的情况下,也能抑制来源于还原剂的硫酸铵及/或硫酸氢铵的生成,并能阻止这些物质在热交换器中的堆积,因此不会导致热交换器的堵塞,并使连续的废气脱硝系统的运行成为可能。

附图说明

[0025] 图1为用于评价本发明的氨分解催化剂的性能的氨分解实验装置的工艺图。

具体实施方式

[0026] 接着对本发明的实施方式进行了说明,但本发明并不局限于此。

[0027] 本发明为在对诸如船舶用柴油发动机等内燃机废气等进行净化处理时,在使用了氨类还原剂的脱硝催化系统之后,对含有高浓度的 SO_x (SO_2 及 SO_3) 废气中的氨进行分解的催化剂,其特征在于,以担载有氧化钛和氧化钒的脱硝催化剂为催化剂基体,进一步在其中担载作为催化活性成分的锌(Zn)、钙(Ca)及磷(P)。

[0028] 此外,本发明为同一对废气中的氨进行分解的催化剂,其特征在于,以担载有氧化钛、氧化钒和氧化钨的脱硝催化剂为催化剂基体,进一步在其中担载作为催化活性成分的锌(Zn)、钙(Ca)及磷(P)。

[0029] 在此,在配制由有效成分为氧化钛和氧化钒、或者氧化钛、氧化钒和氧化钨的脱硝催化剂形成的催化剂基体时,作为钒的前驱体,优选使用偏钒酸铵(以下称为AMV)粉末。而且,偏钒酸铵粉末优选以累积含量计含有20%以上、优选25%以上的粒径为 $10\mu\text{m}$ 以下的粒子。通过使用更细粒径的AMV粉末,使吸附于二氧化钛的偏钒酸铵粉末粒子的尺寸变小,分散性变佳,因而认为催化性能提高。此外,作为粒径小的AMV粉末,优选使用来自于诸如重油灰等石油类燃烧灰的再利用物。由此不仅使粉碎工序得到节省,由于是回收再利用物,使得催化剂的制造成本非常低廉,因而优选。

[0030] 另一方面,作为钨的前驱体,优选使用偏钨酸铵(以下称为AMT)粉末。

[0031] 并且,例如首先以特定比例向硅溶胶和水的混合液中添加二氧化钛(氧化钛)粉末,配制为浆料。接着,以特定比例向该浆料中添加粒径小的偏钒酸铵/AMV粉末,搅拌后静置,使偏钒酸铵吸附到二氧化钛上。接着,以特定比例向该浆料中添加偏钨酸铵(以下称为AMT)的水溶液,配制为浆料。在这样配制的浆料中,浸渍例如由波板(波形板)和平板交替层积而成的蜂窝结构体,在蜂窝结构体中担载浆料中的催化剂前驱体物质,从浆料中取出蜂窝结构体进行干燥,接着进行烧制,制备波状/蜂窝结构型催化剂基体。

[0032] 这样,作为由担载有氧化钛和钒的氧化物、或者担载有氧化钛、钒的氧化物和钨的氧化物的波状/蜂窝结构型脱硝催化剂形成的催化剂基体,为了进一步向其中担载作为催化活性成分的锌、钙及磷,例如按照下述方式进行实施。

[0033] 即,将由上述脱硝催化剂形成的催化剂基体浸渍于硝酸锌 $[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2]$ 水溶液后,取出,例如在 110°C 下进行干燥后,在 400°C 的空气中进行烧制,由此担载锌的氧化物(ZnO)。接着将催化剂基体浸渍于硝酸钙 $[\text{Ca}(\text{NO}_3)_2]$ 水溶液后,取出,例如在 110°C 下进行干燥后,在 400°C 的空气中进行烧制,由此担载钙的氧化物(CaO)。进一步将催化剂基体浸渍于磷酸水溶液后,取出,例如在 110°C 下进行干燥后,在 400°C 的空气中进行烧制,由此担载磷的氧化物(P_2O_3)。

[0034] 相对于由担载有氧化钛和氧化钒、或者担载有氧化钛、氧化钒和氧化钨的脱硝催化剂形成的催化剂基体,如上所述得到的本发明的废气中的氨分解用催化剂的各催化活性成分的担载量,以元素换算:锌(Zn)为0.01~5.0重量%,优选为0.05~1.0重量%;钙(Ca)为0.01~5.0重量%,优选为0.05~1.0重量%,磷(P)为0.01~5.0重量%,优选为0.05至1.0重量%。

[0035] 根据本发明的废气中的氨分解用催化剂,通过使用以担载有氧化钛和氧化钒、或

者担载有氧化钛、氧化钒和氧化钨的脱硝催化剂为催化剂基体,在其中进一步担载作为催化活性成分的锌(Zn)、钙(Ca)及磷(P)的催化剂,在对船舶用柴油发动机等内热机的废气等进行净化处理时,在使用了氨类还原剂的脱硝催化系统之后,即使在废气中含有高浓度的 SO_x (SO_2 及 SO_3),也可以发挥稳定的氨分解性能。

[0036] 实施例

[0037] 接下来对本发明的实施例和比较例同时进行说明,但本发明并不局限于这些实施例。

[0038] (实施例1)

[0039] 按以下步骤制备基于本发明的废气中的氨分解用催化剂。

[0040] (1) 首先,作为充当催化剂基体的脱硝催化剂,使用了担载有氧化钛、氧化钒和氧化钨的市售波状“蜂窝结构型脱硝催化剂(商品名:NOXNON700,日立造船社制)。

[0041] (2) 将上述充当催化剂基体的脱硝催化剂浸渍于硝酸锌 $[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2]$ 水溶液中10分钟之后,取出,在 110°C 下进行干燥后,在 400°C 的空气中进行烧制,由此担载氧化锌。

[0042] (3) 接着,将该充当催化剂基体的脱硝催化剂浸渍于硝酸钙 $[\text{Ca}(\text{NO}_3)_2]$ 水溶液10分钟之后,取出,在 110°C 下进行干燥后,在 400°C 的空气中进行烧制,由此担载氧化钙。

[0043] (4) 进一步,将该充当催化剂基体的脱硝催化剂浸渍于磷酸 $[\text{H}_3\text{PO}_4]$ 水溶液10分钟之后,取出,例如在 110°C 下进行干燥后,在 400°C 的空气中进行烧制,由此担载氧化磷。

[0044] (5) 相对于由担载有氧化钛、氧化钒和氧化钨的脱硝催化剂形成的催化剂基体,充当催化剂基体的脱硝催化剂所担载的氨分解用催化剂的各催化活性成分的担载量以元素换算:锌(Zn)为0.2重量%、钙(Ca)为0.7重量%、磷(P)为0.6重量%。

[0045] (实施例2)

[0046] 以与实施例1的情况相同的方式,制备根据本发明的废气中的氨

[0047] 分解用催化剂,与实施例1的情况的不同之处在于,作为充当催化剂基体的脱硝催化剂,使用担载有氧化钛和氧化钒的市售波状“蜂窝结构型脱硝催化剂(商品名:NOXNON700,日立造船社制)。

[0048] 充当催化剂基体的脱硝催化剂所担载的氨分解用催化剂的各催化活性成分的担载量以元素换算:锌(Zn)为0.22重量%、钙(Ca)为0.78重量%、磷(P)为0.67重量%。

[0049] (性能试验)

[0050] 为了对在实施例1和2中制备的根据本发明的废气中的氨分解用催化剂的性能进行评价,使用图1所示实验装置进行下述试验(图1中的MF是指质量流量控制器)。

[0051] 作为废气,如下表1所示,将分别含有13.8的氧气(O_2)(体积%-干)、4.95的水(H_2O)(体积%-湿)、1020的氮氧化物(NO_x)(ppmvd)、850的氨气(NH_3)(ppmvd)、600的硫氧化物(SO_x)(ppmvd)的合成气体在 370°C 的温度下作为废气供给,进行氨分解处理工序。

[0052] [表1]

[0053]

气体种类	含有量	单位
NO _x	1020	ppmvd
SO _x	600	ppmvd
NH ₃	850	ppmvd
O ₂	13.8	体积%-干
H ₂ O	4.95	体积%-湿
气体温度: 370℃		

[0054] 然后,在图1所示实验装置的氨分解反应器中,分别填充在实施例1和2中制备的基于本发明的废气中的氨分解用催化剂。

[0055] 此外,作为比较,在比较例1中填充在氧化钛中担载有钒的氧化物及钨的氧化物的市售波状/蜂窝结构型脱硝催化剂(商品名:NOXNON700,日立造船社制),在比较例2中填充市售的由担载铂的氧化铝形成的氨分解用催化剂(商品名:DASH20M,N.E.CHEMCAT社制)。

[0056] 如下述表2所示,将实验装置的氨分解反应器中的面积速度设为50 (m/h),反应温度设为420℃。

[0057] 在本文中,面积速度为每单位蜂窝型催化剂的气体接触面积的气体处理量,由下式表示。

[0058] 面积速度=气体处理量(Nm³/h)/气体接触面积(m²)

[0059] 然后,对于填充有各催化剂的氨分解反应器,测定SO_x添加前的氨分解率(%) 和SO_x添加500小时后的氨分解率(%),所得结果一起记于下下述表2中。

[0060] [表2]

[0061]

	面积速度 (m/h)	反应温度 (℃)	氨分解率(%)	
			SO _x 添加前	SO _x 添加 500 小时后
实施例 1	50	420	40	40
实施例 2	50	420	42	42
比较例 1	50	420	0	0
比较例 2	50	420	95	10

[0062] 从表2的结果可以清楚的确认,通过将本发明的实施例1及实施例2与比较例1相比较,通过以担载有氧化钛、氧化钒和氧化钨、或者担载有氧化钛和氧化钒的脱硝催化剂为催化剂基体,进一步在其中担载作为催化活性成分的锌(Zn)、钙(Ca)及磷(P),能够获得氨分解性能。

[0063] 此外,通过实施例1与比较例2的比较,可以明确本发明的实施例1的氨分解用催化剂在SO_x添加后也能获得稳定的氨分解率。

[0064] 由以上结果可以确认,根据本发明的废气中的氨分解用催化剂,在对船舶用柴油发动机等内燃机的废气等进行净化处理时,在使用了氨类还原剂的脱硝催化系统之后,即使在废气中含有高浓度的SO_x(SO₂及SO₃),也可以发挥稳定的氨分解性能,进而在对船舶用柴油发动机等内燃机的废气等进行净化处理时,即使在将废热回收用热交换器设置于使用了氨类还原剂的脱硝催化系统的下游的情况下,也能抑制来源于还原剂的硫酸铵及/或硫

酸氢铵的生成,并能阻止这些物质在热交换器中的堆积,因此不会导致热交换器的堵塞,并使连续的废气脱硝系统的运行成为可能。

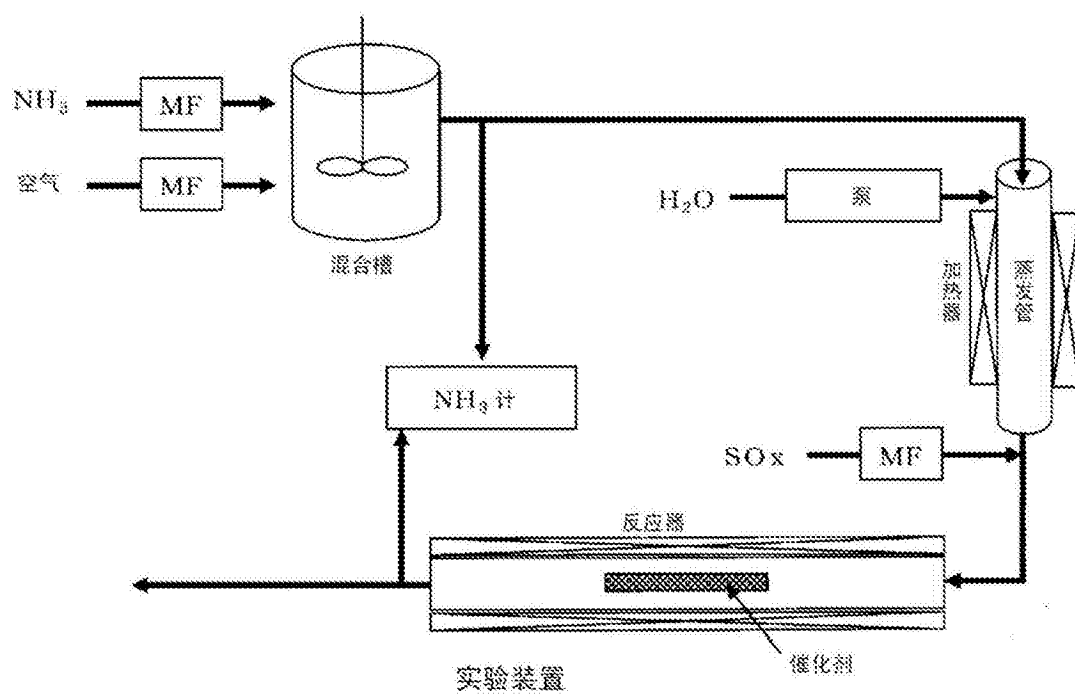


图1