(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 105764607 B
(45)授权公告日 2019.05.21

(21)申请号 201480056199.8
(22)申请日 2014.11.17
(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 105764607 A
(43)申请公布日 2016.07.13
(30)优先权数据
2013-237922 2013.11.18 JP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2016.04.12
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2014/080370 2014.11.17
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2015/072567 JA 2015.05.21
(73)专利权人 日立造船株式会社
地址 日本大阪府
(72)发明人 日数谷进 日野尚荣 山本诚吾
(74)专利代理机构 北京路浩知识产权代理有限公司 11002
代理人 谢顺星 张晶
(51)Int.Cl.
B01J 23/30(2006.01)
B01D 53/94(2006.01)
B01J 23/22(2006.01)
B01J 37/02(2006.01)
(56)对比文件
CN 101912775 A,2010.12.15,
US 6025298 A,2000.02.15,
JP 特开2004-298728 A,2004.10.28,
审查员 马芳

权利要求书1页 说明书9页 附图2页

(54)发明名称

脱硝催化剂及其制造方法

(57)摘要

本发明提供一种脱硝催化剂,其是关于来自燃煤锅炉等的燃烧排气的脱硝处理中使用的脱硝催化剂,具有能够保持催化剂形状的充分的机械性强度,而且相较于以往的具有氧化锆结晶的脱硝催化剂,不但催化剂性能优异,而且制造成本更低。将由无机纤维片材构成的蜂窝结构体作为基材的脱硝催化剂,是在蜂窝结构体上担载有二氧化钛、氧化钒及/或氧化钨、及作为形状维持粘合剂的锆化合物(结晶性的二氧化锆除外)。

CN 105764607 B

1.一种脱硝催化剂,其特征在于,将由无机纤维片材构成的蜂窝结构体作为基材,在蜂窝结构体上担载二氧化钛、氧化钒及/或氧化钨、及作为唯一的形状维持粘合剂的锆化合物,该锆化合物以非晶质的锆化合物的状态进行担载,且其在催化剂中的元素比例,以氧化物换算为1～20重量%。

2.根据权利要求1所述的脱硝催化剂,其特征在于,无机纤维片材为玻璃纤维片材或陶瓷纤维片材。

3.一种脱硝催化剂的制造方法,其特征在于,将由无机纤维片材构成的蜂窝结构体作为基材,向使二氧化钛微粒在锆盐水溶液中悬浊而成的浆料中添加偏钒酸铵粉末,或者偏钒酸铵粉末及偏钨酸铵粉末,在得到的浆料中浸渍由无机纤维片材构成的蜂窝结构体,在将该蜂窝结构体从浆料中取出后,进行干燥并以550℃以下进行烧结。

4.一种脱硝催化剂的制造方法,其特征在于,将由无机纤维片材构成的蜂窝结构体作为基材,向使二氧化钛微粒在锆盐水溶液中悬浊而成的浆料中添加偏钒酸铵粉末,或者偏钒酸铵粉末及偏钨酸铵粉末,在得到的浆料中浸渍无机纤维片材,在将该无机片材从浆料中取出后进行干燥,或者,在无机纤维片材上涂布该浆料,接着,由得到的平板状的含有催化剂的纤维片材的一部分,通过成型工序来制作波板状的含有催化剂的纤维片材,并将平板状及波板状的含有催化剂的纤维片材以550℃以下进行烧结,将烧结后的平板状及波板状的烧结的含有催化剂的纤维片材交替层叠,形成催化剂担载蜂窝结构体。

5.根据权利要求3或4所述的脱硝催化剂的制造方法,其特征在于,以300～550℃进行烧结。

6.根据权利要求3或4所述的脱硝催化剂的制造方法,其特征在于,锆盐水溶液为乙酸氧锆、氯化锆或硝酸锆的水溶液。

脱硝催化剂及其制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种对例如来自燃煤锅炉等的燃烧排气进行脱硝处理中使用的脱硝催化剂及其制造方法。

背景技术

[0002] 通常，应用于燃煤锅炉排气的脱硝催化剂劣化的主要原因在于煤中所含的微量重金属或砷的附着、以及因煤灰所导致的堵塞。因此近年来，将经年劣化的脱硝催化剂进行再生处理并再次使用的例子逐渐增加。

[0003] 而且，作为对脱硝催化剂进行再生处理的方法，已知在去除附着在脱硝催化剂上的重金属时，利用酸来冲洗的效果好，在去除砷或煤灰时，利用碱冲洗更有效。

[0004] 另一方面，通过下述专利文件1或专利文件2等所记载的现有方法制造的脱硝催化剂，使用硅溶胶作为用于维持催化剂形状的粘合剂，但由于硅溶胶的耐碱性较差，因此在为了使经年劣化的脱硝催化剂性能再生而实施的碱处理中，作为粘合剂的二氧化硅会熔出而无法维持形状，因此存在不能进行再生处理的问题。

[0005] 在下述专利文件3中，提出了使用氧化锆作为硅溶胶以外的无机粘合剂的方案。此外，在下述专利文件4中，提出了使用氧化锆溶胶作为无机粘合剂材料的方案。

[0006] 现有技术文献

[0007] 专利文献

[0008] 专利文献1：日本专利第4881716号公报

[0009] 专利文献2：日本专利第5022697号公报

[0010] 专利文献3：日本专利公开昭和61-234935号公报

[0011] 专利文献4：日本专利公开平成11-216370号公报

发明内容

[0012] (一)要解决的技术问题

[0013] 然而，在上述专利文件3中，存在如下问题：若通过烧结来形成锆结晶，并对脱硝催化剂进行高温处理，则会产生作为催化剂成分的二氧化钛的烧结(シンタリング)以及钒的聚集，因此催化剂活性显著降低。此外上述专利文件4中存在用作无机粘合剂材料的氧化锆溶胶成为成本上升的主要原因的问题。

[0014] 本发明的目的在于，解决上述现有技术问题，提供一种脱硝催化剂及其制造方法，在为使经年劣化的脱硝催化剂的性能再生而实施的碱处理中，具有能够保持催化剂形状的充分的机械性强度，而且相较于以往的具有氧化锆结晶的脱硝催化剂，不但催化剂性能优异，而且使制造成本更低。

[0015] (二)技术方案

[0016] 本发明人等鉴于上述问题进行了深入研究，探讨了在为使经年劣化的催化剂性能再生而实施的碱处理中，能够不熔出粘合剂而维持形状的方法，结果发现使用水溶性的锆

化合物来制备含有二氧化钛及偏钒酸铵的浆料，将该浆料涂布到无机纤维片材或由其构成的蜂窝结构体上，或者在浸渍/干燥后进行烧结，由此能够以低成本得到满足要求的脱硝催化剂，从而完成了本发明。

[0017] 为了实现上述目的，技术方案1的发明的特征在于，是将由无机纤维片材构成的蜂窝结构体作为基材的脱硝催化剂，在蜂窝结构体上担载二氧化钛、氧化钒及/或氧化钨、及作为形状维持粘合剂的锆化合物(结晶性的二氧化锆除外)。

[0018] 技术方案2的发明是技术方案1所述的脱硝催化剂，其特征在于，作为形状维持粘合剂的锆化合物(结晶性的二氧化锆除外)在催化剂中的元素比例，以氧化物换算为1～20重量％。

[0019] 技术方案3的发明是技术方案1所述的脱硝催化剂，其特征在于，无机纤维片材为玻璃纤维片材或陶瓷纤维片材。

[0020] 技术方案4的发明的特征在于，是将由无机纤维片材构成的蜂窝结构体作为基材的脱硝催化剂的制造方法，向使二氧化钛微粒在锆盐水溶液中悬浊而成的浆料中添加偏钒酸铵粉末，或者偏钒酸铵粉末及偏钨酸铵粉末，在得到的浆料中浸渍由无机纤维片材构成的蜂窝结构体，在将该蜂窝结构体从浆料中取出后，进行干燥并以550℃以下进行烧结。

[0021] 技术方案5的发明的特征在于，是将由无机纤维片材构成的蜂窝结构体作为基材的脱硝催化剂的制造方法，向使二氧化钛微粒在锆盐水溶液中悬浊而成的浆料中添加偏钒酸铵粉末，或者偏钒酸铵粉末及偏钨酸铵粉末，在得到的浆料中浸渍无机纤维片材，在将该无机片材从浆料中取出后进行干燥，或者，在无机纤维片材上涂布该浆料，接着，由得到的平板状的含有催化剂的纤维片材的一部分，通过成型工序来制作波板状的含有催化剂的纤维片材，并将平板状及波板状的含有催化剂的纤维片材以550℃以下进行烧结，将烧结后的平板状及波板状的烧结的含有催化剂的纤维片材交替层叠，形成催化剂担载蜂窝结构体。

[0022] 技术方案6的发明是技术方案4或5所述的脱硝催化剂的制造方法，其特征在于，以300～550℃进行烧结。

[0023] 技术方案7的发明是技术方案4或5所述的脱硝催化剂的制造方法，其特征在于，锆盐水溶液为乙酸氧锆、氯化锆或硝酸锆的水溶液。

[0024] (三)有益效果

[0025] 根据本发明的脱硝催化剂，实现如下效果：关于例如燃煤锅炉等的燃烧排气的脱硝处理中使用的脱硝催化剂，在为使经年劣化的脱硝催化剂性能再生而实施的碱处理中，具有能够保持催化剂形状的充分的机械性强度，而且，与以往的具有氧化锆结晶的脱硝催化剂相比，催化剂性能更优异。

[0026] 根据本发明的脱硝催化剂的制造方法，实现如下效果：能够制造出如上述的具有充分的机械性强度且催化剂性能优异的脱硝催化剂，而且，由于不使用以往作为氧化锆材料的氧化锆溶胶，因此使脱硝催化剂的制造成本降低。

附图说明

[0027] 图1为表示本发明的脱硝催化剂的性能试验装置的流程图。

[0028] 图2为表示脱硝催化剂的X射线衍射分析结果的图表。

具体实施方式

[0029] 接下来，对本发明的实施方式进行说明，但本发明并不限定于此。

[0030] 本发明的脱硝催化剂的特征在于，将由无机纤维片材构成的蜂窝结构体作为基材，在蜂窝结构体上担载二氧化钛、氧化钒及/或氧化钨、及作为形状维持粘合剂的锆化合物(结晶性的二氧化锆除外)。

[0031] 即，本发明的锆化合物的特征在于，如后述的图2的X射线衍射分析所示，不具有结晶性的二氧化锆的结晶结构。因此，在本说明书中的说明中，“锆化合物(结晶性的二氧化锆除外)”是指实质上不含有结晶性的二氧化锆的结构。在本发明中，尤其是以非晶质的锆化合物的状态进行担载较好。具体来说，优选以非晶质的氧化锆、非晶质的乙酸氧锆、非晶质的氯化锆、非晶质的硝酸锆的状态担载于脱硝催化剂。

[0032] 作为形状维持粘合剂的锆化合物(结晶性的二氧化锆除外)在催化剂中的元素比例，以氧化物换算优选为1～20重量％。这里，若锆化合物(结晶性的二氧化锆除外)在催化剂中的元素比例以氧化物换算为不足1重量％，则难以维持形状，此外，由于磨损强度也会降低，故不优选。此外若锆化合物(结晶性的二氧化锆除外)在催化剂中的元素比例以氧化物换算超过20重量％，则催化剂成分量减少且活性降低，故不优选。

[0033] 此外，更加优选地，作为形状维持粘合剂的锆化合物(结晶性的二氧化锆除外)在催化剂中的元素比例以氧化物换算为12～18重量％。这里，若锆化合物(结晶性的二氧化锆除外)在催化剂中的元素比例以氧化物换算为12重量％以上，则能够更加良好地维持形状。此外若锆化合物(结晶性的二氧化锆除外)在催化剂中的元素比例以氧化物换算为18重量％以下时，经济性良好。

[0034] 在本发明的脱硝催化剂中，无机纤维片材优选为玻璃纤维片材或陶瓷纤维片材。

[0035] 本发明的脱硝催化剂的制造方法的特征在于，将由无机纤维片材构成的蜂窝结构体作为基材，向使二氧化钛微粒在锆盐水溶液中悬浊而成的浆料中添加偏钒酸铵粉末、或者偏钒酸铵粉末及偏钨酸铵，在得到的浆料中浸渍由无机纤维片材构成的蜂窝结构体，在将该蜂窝结构体从浆料中取出后，进行干燥并以550℃以下进行烧结。

[0036] 更具体地，在本发明的脱硝催化剂的制造方法中，可以列举以下两种方法。首先第一种方法为：本发明的脱硝催化剂的制造方法将由无机纤维片材构成的蜂窝结构体作为基材，向使二氧化钛微粒在锆盐水溶液中悬浊而成的浆料中添加偏钒酸铵粉末并搅拌，在得到的浆料中浸渍由无机纤维片材构成的蜂窝结构体，在将该蜂窝结构体从浆料中取出后，进行干燥并以550℃以下进行烧结，在蜂窝结构体上担载二氧化钛和氧化钒、以及作为形状维持粘合剂的锆化合物(结晶性的二氧化锆除外)。

[0037] 接着，第二种方法为：本发明的脱硝催化剂的制造方法将由无机纤维片材构成的蜂窝结构体作为基材，向使二氧化钛微粒在锆盐水溶液中悬浊而成的浆料中添加偏钒酸铵粉末及偏钨酸铵，在该浆料中浸渍由无机纤维片材构成的蜂窝结构体，在将该蜂窝结构体从浆料中取出后，进行干燥并以550℃以下进行烧结，在蜂窝结构体上担载二氧化钛、氧化钒、以及氧化钨、和作为形状维持粘合剂的锆化合物(结晶性的二氧化锆除外)。

[0038] 在本发明的脱硝催化剂的制造方法中，优选以300～550℃进行1～4小时的条件下烧结。

[0039] 若在该烧结条件下，则能够不降低脱硝催化剂活性地进行均匀的烧结。此外，若以

不足300℃进行烧结，则由于作为形状维持粘合剂的锆化合物不会起到粘合剂的作用，因此不能维持形状。进而，已知若以超过550℃进行烧结，则锆化合物会被结晶为结晶性的二氧化锆。

[0040] 在本发明的脱硝催化剂的制造方法中，优选锆盐水溶液为乙酸氧锆($ZrO(C_2H_3O_2)_2$)、氯化锆($ZrO(Cl_2)\cdot H_2O$)、或硝酸锆($ZrO(NO_3)_2$)的水溶液。

[0041] 在本发明的脱硝催化剂的制造方法中，蜂窝(蜂巢)结构体是指，由通过隔壁划分且使排气能够流通的多个贯通孔(单元)及该隔壁构成的一体形状的结构体，上述贯通孔的截面形状(单元的截面形状)并没有特别限定，可以列举例如圆形、圆弧形、四方形、长方形、六角形。

[0042] 并且，在本发明的脱硝催化剂的制造方法中，对于将蜂窝结构体浸渍到上述含有催化剂成分的浆料中，有如下两种方法：方法(A)，将预先在蜂窝(蜂巢)结构中组装有无机纤维片材的蜂窝结构体进行浸渍；方法(B)，将作为蜂窝结构体材料的无机纤维片材保持片状状态不变地进行浸渍。

[0043] 在上述方法(A)中，向使二氧化钛微粒在锆盐水溶液中悬浊而成的浆料中添加偏钒酸铵粉末并搅拌，在得到的浆料中浸渍预先在蜂窝结构中组装有无机纤维片材的蜂窝形状的结构体，在将该结构体从浆料中取出后，在以100～200℃且1～2小时的条件下进行干燥，进而在以300～550℃且1～4小时的条件下进行烧结，在蜂窝结构体上担载二氧化钛和氧化钒、以及作为形状维持粘合剂的锆化合物(结晶性的二氧化锆除外)，由此来制造脱硝催化剂。

[0044] 此外，向使二氧化钛微粒在锆盐水溶液中悬浊而成的浆料中添加偏钒酸铵粉末以及偏钨酸铵，在该浆料中浸渍预先在蜂窝结构中组装有无机纤维片材的蜂窝形状的结构体，在将该结构体从浆料中取出后，在以100～200℃且1～2小时的条件下进行干燥，进而在以300～550℃且1～4小时的条件下进行烧结，在蜂窝结构体上担载二氧化钛、氧化钒、氧化钨、以及作为形状维持粘合剂的锆化合物(结晶性的二氧化锆除外)，由此来制造脱硝催化剂。

[0045] 上述方法(A)的情况下，无机纤维片材优选为玻璃纤维片材或陶瓷纤维片材。

[0046] 与此相对，上述方法(B)是将由玻璃纤维片材构成的蜂窝结构体作为基材的脱硝催化剂的制造方法，向使二氧化钛微粒在锆盐水溶液中悬浊而成的浆料中添加偏钒酸铵粉末并搅拌，在所得到的浆料中浸渍玻璃纤维片材，在将该片材从浆料中取出后，在以100～200℃且1～2小时的条件下进行干燥，或者，在玻璃纤维片材上涂布含有催化剂的浆料，然后通过波形赋予模具和挤压治具来使涂布有含有催化剂的浆料的玻璃纤维片材成型，并将成型的波板状的涂布有含有催化剂的浆料的玻璃纤维片材在以100～200℃且1～2小时的条件下进行干燥，并从模具上剥离，另一方面，将未成型为波板状的平板状的涂布有催化剂浆料的玻璃纤维片材在以100～200℃且1～2小时的条件下进行干燥，将波板状的涂布有含有催化剂的浆料的玻璃纤维片材以及平板状的涂布有催化剂的浆料的玻璃纤维片材在以300～550℃且1～4小时的条件下进行烧结，形成担载有二氧化钛和氧化钒、以及作为形状维持粘合剂的锆化合物(结晶性的二氧化锆除外)的催化剂担载平板状玻璃纤维片材及催化剂担载波板状玻璃纤维片材，将烧结后的催化剂担载平板状玻璃纤维片材及催化剂担载波板状玻璃纤维片材层叠，形成催化剂担载蜂窝结构体，由此来制造脱硝催化剂。

[0047] 此外，向使二氧化钛微粒在锆盐水溶液中悬浊而成的浆料中添加偏钒酸铵粉末并搅拌，向得到的浆料中进一步添加偏钨酸铵或其水溶液，然后在该浆料中浸渍玻璃纤维片材，在将玻璃纤维片材从浆料中取出后，在以100～200℃且1～2小时的条件下进行干燥，或者，在玻璃纤维片材上涂布含有催化剂的浆料，然后通过波形赋予模具和挤压治具使涂布有含有催化剂的浆料的玻璃纤维片材成型，将成型的波板状的涂布有含有催化剂的浆料的玻璃纤维片材在以100～200℃且1～2小时的条件下进行干燥，从模具上剥离，另一方面，将未成型为波板状的平板状的涂布有催化剂浆料的玻璃纤维片材在以100～200℃且1～2小时的条件下进行干燥，将波板状的涂布有含有催化剂浆料的玻璃纤维片材、以及平板状的涂布有催化剂浆料的玻璃纤维片材在以300～550℃且1～4小时的条件下进行烧结，形成担载有二氧化钛、氧化钒、氧化钨、以及作为形状维持粘合剂的锆化合物(结晶性的二氧化锆除外)的催化剂担载平板状玻璃纤维片材及催化剂担载波板状玻璃纤维片材，再将烧结后的催化剂担载平板状玻璃纤维片材及催化剂担载波板状玻璃纤维片材层叠，形成催化剂担载蜂窝结构体，由此来制造脱硝催化剂。

[0048] 实施例

[0049] 接下来，对本发明的实施例与比较例一起进行说明，但本发明并不限定于这些实施例。

[0050] (实施例1)

[0051] 如下所述那样来制造本发明的脱硝催化剂。首先，向使二氧化钛微粒在20重量％的乙酸氧锆($ZrO(C_2H_3O_2)_2$)(商品名称：JIRUKOZO-RU(ジルコゾール)ZA-20，第一稀元素化学工业公司制)的水溶液中悬浊而成的浆料(乙酸氧锆与二氧化钛的重量比为20:80)中，每1kg浆料添加10g偏钒酸铵粉末，整体搅拌1小时。在上述浆料中浸渍预先在蜂窝结构上组装有陶瓷纤维片材的蜂窝形状的结构体，在将该结构体从浆料中取出后，以110℃干燥1小时，进而以400℃烧结1小时，从而使蜂窝结构体担载二氧化钛和氧化钒、以及作为形状维持粘合剂的锆化合物(结晶性的二氧化锆除外)，由此得到本发明的脱硝催化剂。

[0052] (实施例2)

[0053] 如下所述那样制造本发明的脱硝催化剂。首先，向使二氧化钛微粒在20重量％的乙酸氧锆($ZrO(C_2H_3O_2)_2$)水溶液中悬浊而成的浆料(乙酸氧锆与二氧化钛的重量比为20:80)中，每1kg浆料添加10g偏钒酸铵粉末，整体搅拌1小时。在上述浆料中进一步以每1kg浆料添加28ml的偏钨酸铵水溶液(3.88mol/l)，整体搅拌1小时。在上述浆料中浸渍预先在蜂窝结构上组装有陶瓷纤维片材的蜂窝形状的结构体，在将该结构体从浆料中取出后，以110℃干燥1小时，进而以400℃烧结1小时，从而使蜂窝结构体上担载二氧化钛、氧化钒、氧化钨、以及作为形状维持粘合剂的锆化合物(结晶性的二氧化锆除外)，由此得到本发明的脱硝催化剂。

[0054] (实施例3)

[0055] 如下所述那样制造本发明的脱硝催化剂。首先，向使二氧化钛微粒在20重量％的乙酸氧锆($ZrO(C_2H_3O_2)_2$)水溶液中悬浊而成的浆料(乙酸氧锆与二氧化钛的重量比为20:80)中添加每1kg浆料10g的偏钒酸铵粉末，整体搅拌1小时。向上述浆料中进一步以每1kg浆料添加28ml的偏钨酸铵水溶液(3.88mol/l)，整体搅拌1小时。将上述浆料涂布到平板状的玻璃纤维片材上，对涂布有含有催化剂浆料的玻璃纤维片材进行波形赋予处理后，以110℃

进行干燥，再以400℃烧结1小时，由此得到担载有二氧化钛、氧化钒、氧化钨、以及作为形状维持粘合剂的锆化合物(结晶性的二氧化锆除外)的催化剂担载波板状玻璃纤维片材。另一方面，将上述浆料涂布到平板状的玻璃纤维片材上后，以110℃进行干燥，再以400℃烧结1小时，由此得到担载有二氧化钛、氧化钒、氧化钨、以及作为形状维持粘合剂的锆化合物(结晶性的二氧化锆除外)的催化剂担载平板状玻璃纤维片材。将上述烧结后的催化剂担载平板状玻璃纤维片材及催化剂担载波板状玻璃纤维片材与波板催化剂及平板催化剂彼此层叠，由此得到本发明的脱硝催化剂。

[0056] (实施例4)

[0057] 实施例3中，除使用氧氯化锆($ZrOCl_2 \cdot H_2O$(商品名称：氧氯化锆(八水合物)，岸田化学公司(キシダ化学社)制)代替乙酸氧锆以外，通过与实施例3同样的方法来得到本发明的脱硝催化剂。

[0058] (实施例5)

[0059] 实施例3中，除了使用硝酸锆($ZrO(NO_3)_2$)(商品名称：硝酸氧锆(IV)，三津和化学药品公司制)来代替乙酸氧锆以外，通过与实施例3同样的方法来得到本发明的脱硝催化剂。

[0060] (实施例6)

[0061] 除了将实施例1中使二氧化钛微粒在20重量％的乙酸氧锆($ZrO(C_2H_3O_2)_2$)(商品名称：ジルコゾールZA-20，第一稀元素化学工业公司制)的水溶液中悬浊而成的浆料中的乙酸氧锆与二氧化钛的重量比变更为5:80以外，通过与实施例1同样的方法来得到本发明的脱硝催化剂。

[0062] (实施例7)

[0063] 除了将实施例1中使二氧化钛微粒在20重量％的乙酸氧锆($ZrO(C_2H_3O_2)_2$)(商品名称：ジルコゾールZA-20，第一稀元素化学工业公司制)水溶液中悬浊而成的浆料中的乙酸氧锆与二氧化钛的重量比变更为1.25:80以外，通过与实施例1同样的方法来得到本发明的脱硝催化剂。

[0064] (比较例1)

[0065] 为了进行比较，如下所述那样制造脱硝催化剂。首先，向使二氧化钛微粒在20重量％的硅溶胶中悬浊而成的浆料(二氧化硅与二氧化钛的重量比为20:80)中以每1kg浆料添加10g的偏钒酸铵粉末，整体搅拌1小时。在上述浆料中浸渍预先在蜂窝结构中装配有陶瓷纤维片材的蜂窝形状的结构体，在将该结构体从浆料中取出后，以110℃进行1小时干燥，再以400℃进行1小时烧结，由此得到用于比较的脱硝催化剂。

[0066] (比较例2)

[0067] 除了将实施例3中的烧结温度设为600℃以外，通过与实施例3同样的方法，得到用于比较的脱硝催化剂。另外，该情况下，由于烧结温度高，可以得到在蜂窝结构体上担载有二氧化钛、氧化钒、氧化钨、及结晶性的锆化合物的比较用脱硝催化剂。

[0068] (评价)

[0069] 通过荧光X射线分析仪(商品名称SEA1200VX，精工电子公司(セイコーインスツルメンツ社)制)来测定本发明的实施例1～7以及比较例1和2的各脱硝催化剂中锆含量(利用荧光X射线分析仪以氧化物计的测定结果)。此外各脱硝催化剂的结晶结构的分析是使用X射线衍射分析仪(商品名称：MALTIFLEX，理学公司(リガク社)制)来进行的。将得到的结果总

结表示在下述表1中。

[0070] 接下来，对本发明的实施例1～7以及比较例1和2的各脱硝催化剂的脱硝性能进行测定，将得到的结果一起表示在下述表1中。另外，关于各脱硝催化剂的脱硝性能，通过将比较例1的催化剂脱硝性能设为1时的脱硝性能比来表示。

[0071] 这里，使用图1中流程图所示的脱硝催化剂性能试验装置，以下述表2所示条件进行催化剂的脱硝性能试验。另外，下述表2中“Balance”表示以使气体组成总计达到100％的方式来进行添加，除NH_3、NO、H_2O以外的气体组成通过空气(表中表示为Air)来填充。

[0072] 进而，通过判断各脱硝催化剂浸渍到1N的NaOH水溶液中1小时后的形状，来进行本发明的实施例1～7以及比较例1和2的各脱硝催化剂的形状维持特性的试验测定，将得到的结果一并表示在下述表1中。

[0073] 此外，向各脱硝催化剂以粉尘浓度为1000g/h吹送平均粒径为84μm的燃煤锅炉灰1小时，测定吹送后的催化剂的被削减的磨损深度(mm)，由此来进行本发明的实施例1～7以及比较例1和2的各脱硝催化剂的磨损强度的试验测定，将得到的结果一并表示在下述表1中。

[0074]

（表1）

催化剂	锆含量（以氧化物换算：重量%）	结晶结构	性能比（将比较例1的脱硝性能设为1时的比率）	形状维持	磨损深度（mm）
实施例1	16.1	TiO_2（锐钛矿）	1.0	○	7.0
实施例2	15.5	TiO_2（锐钛矿）	1.0	○	7.5
实施例3	15.5	TiO_2（锐钛矿）	1.0	○	8.5
实施例4	12.9	TiO_2（锐钛矿）	1.0	○	8.0
实施例5	15.2	TiO_2（锐钛矿）	1.0	○	8.3
实施例6	4.2	TiO_2（锐钛矿）	1.0	○	8.1
实施例7	1.1	TiO_2（锐钛矿）	1.0	○	9.0
比较例1	16.1	TiO_2（锐钛矿）	1.0	×	9.3
比较例2	15.5	TiO_2（锐钛矿）+ZrO_2（四方晶）	0.7	○	8.7

[0075] (表2)

[0076]

温度	350℃

入口的NOx浓度	100ppm
NH_3/NO	1.0
H_2O	10vol%
Balance	Air

[0077] 从上述表1的结果可知，本发明的实施例1～7中得到的脱硝催化剂，在碱处理(浸渍于1N的NaOH水溶液中)中，将保持催化剂形状，此外在向本发明的实施例1～7中得到的各脱硝催化剂吹送燃煤锅炉灰后的催化剂磨损深度试验中，也具备充分的磨损耐性，因此可知，关于例如燃煤锅炉等燃烧排气的脱硝处理中使用的脱硝催化剂，在为使经年劣化的脱硝催化剂性能再生而实施的碱处理中，具有能够保持催化剂形状的充分的机械性强度。

[0078] 与此相对，使用了硅溶胶的现有的脱硝催化剂在碱处理中会熔出二氧化硅，不能保持催化剂形状。

[0079] 接着，将本发明的实施例1的脱硝催化剂和比较例2的脱硝催化剂的X射线衍射分析结果的图表一并表示在图2中。

[0080] 由该图2的结果可知，在本发明的实施例1中得到的脱硝催化剂中，作为形状维持粘合剂的锆化合物为锆化合物(结晶性的二氧化锆除外)，因此只得到属于锐钛型TiO_2(二氧化钛)的峰值，但在比较例2中得到的比较用脱硝催化剂中，作为形状维持粘合剂的锆化合物为结晶性的锆氧化物，因此可得到属于四方晶ZrO_2(氧化锆)的峰值(2θ＝30附近)，该用于比较的脱硝催化剂的脱硝性能为，在将比较例1的催化剂脱硝性能设定为1时的脱硝性能比为0.7，从而脱硝性能较差。

[0081] 另外，即使本发明的实施例2～7中得到的脱硝催化剂也可得到属于锐钛型TiO_2(二氧化钛)的峰值，而不会得到属于四方晶ZrO_2(氧化锆)的峰值。

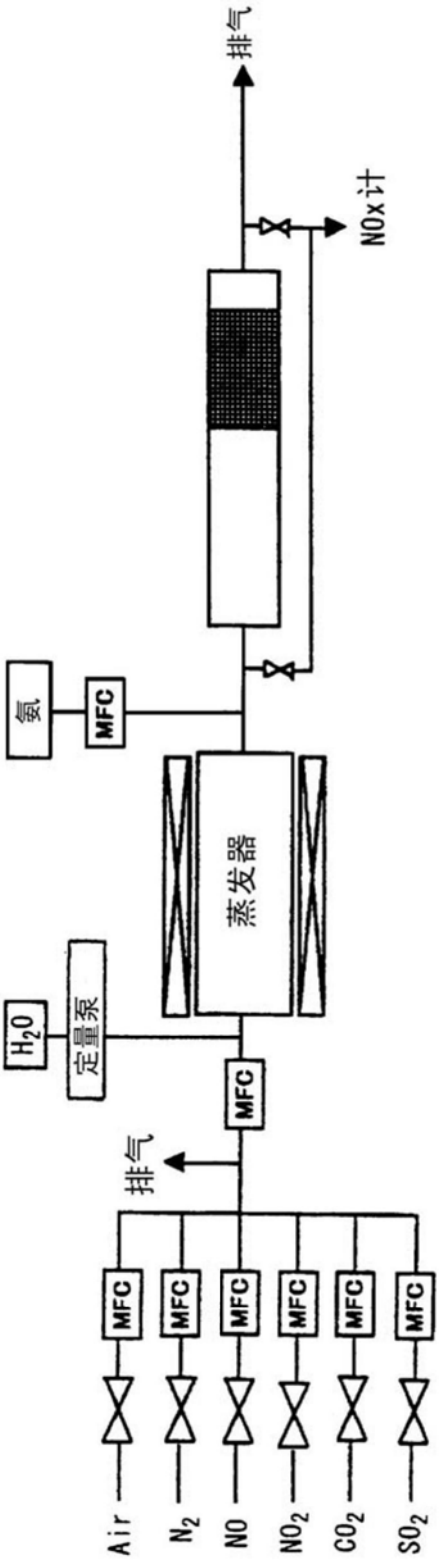
排气
NOx计
氨
MFC
蒸发器
H_2O
定量泵
MFC
排气
MFC
MFC
MFC
MFC
MFC
MFC
Air
N_2
NO
NO_2
CO_2
SO_2

图1

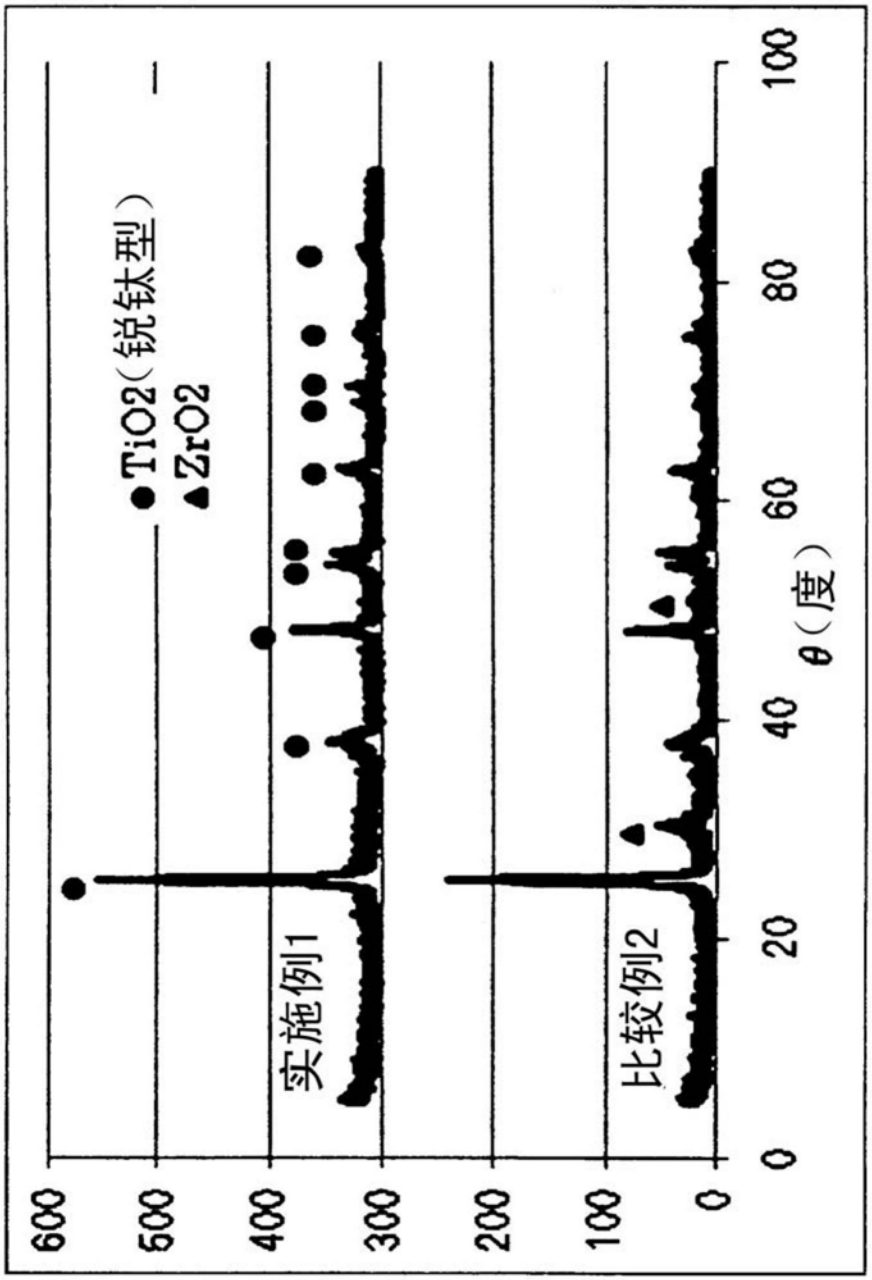
●TiO2(锐钛型)
▲ZrO2
实施例1
比较例2
θ(度)
600
500
400
300
200
100
0
0
20
40
60
80
100

图2