

# 發明專利說明書

(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：97124259

※申請日期：97年06月27日

※IPC分類：

## 一、發明名稱：

(中) 使用過之觸媒的再生方法  
(英)

## 二、申請人：(共 1 人)

1. 姓名：(中) 巴布考克日立股份有限公司  
(英) BABCOCK-HITACHI KABUSHIKI KAISHA

代表人：(中) 1. 脇野哲郎  
(英) 1. WAKINO, TETSURO

地址：(中) 日本國東京都千代田區外神田四丁目一四番一號  
(英) 14-1, Sotokanda 4-chome, Chiyoda-ku, Tokyo 101-0021 Japan

國籍：(中英) 日本 JAPAN

B01J 38/48 (2006.01)

B01J 2/6 (2006.01)

B01J 2/20 (2006.01)

B01J 38/60 (2006.01)

B01J 38/62 (2006.01)

B01D 53/86 (2006.01)

B01D 53/94 (2006.01)

B01D 53/96 (2006.01)

## 三、發明人：(共 1 人)

1. 姓名：(中) 加藤泰良  
(英) KATO, YASUYOSHI

國籍：(中) 日本  
(英) JAPAN

## 四、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家(地區)申請專利  主張國際優先權：

【格式請依：受理國家(地區)；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 日本 ; 2007/06/27 ; 2007-168546  有主張優先權

# 發明專利說明書

(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：97124259

※申請日期：97年06月27日

※IPC分類：

B01J 38/48 (2006.01)

B01J 2/16 (2006.01)

B01J 2/20 (2006.01)

B01J 38/60 (2006.01)

B01J 38/62 (2006.01)

B01D 53/86 (2006.01)

B01D 53/94 (2006.01)

B01D 53/96 (2006.01)

## 一、發明名稱：

(中) 使用過之觸媒的再生方法  
(英)

## 二、申請人：(共 1 人)

1. 姓名：(中) 巴布考克日立股份有限公司  
(英) BABCOCK-HITACHI KABUSHIKI KAISHA

代表人：(中) 1. 脇野哲郎  
(英) 1. WAKINO, TETSURO

地址：(中) 日本國東京都千代田區外神田四丁目一四番一號  
(英) 14-1, Sotokanda 4-chome, Chiyoda-ku, Tokyo 101-0021 Japan

國籍：(中英) 日本 JAPAN

## 三、發明人：(共 1 人)

1. 姓名：(中) 加藤泰良  
(英) KATO, YASUYOSHI

國籍：(中) 日本  
(英) JAPAN

## 四、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家(地區)申請專利  主張國際優先權：

【格式請依：受理國家(地區)；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 日本 ; 2007/06/27 ; 2007-168546  有主張優先權

## 九、發明說明

### 【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種使用過之觸媒的再生方法，其為使以氧化鈦為主成分之使用過之脫硝觸媒，尤其使因氧化鐵之附著而二氧化硫(SO<sub>2</sub>)之氧化活性上升的脫硝觸媒的SO<sub>2</sub>氧化率，有效地減低的同時，用以賦予該觸媒高的金屬水銀之氧化活性的使用過之觸媒的再生方法。

### 【先前技術】

近年來，對地球環境之保全或資源的有效利用之關心高漲，於工業製品之領域亦進行循環再利用(recycle)或朝重複使用(reuse)努力。排煙脫硝觸媒亦不例外，已知有將劣化之使用過之觸媒以各種藥液予以洗淨而再行利用的方法、或從使用過之觸媒回收有用元素的方法等之種種努力。

現今，對於作為排煙脫硝觸媒被廣泛使用的氧化鈦，以釩(V)、鉬(Mo)、鎢(W)等之氧化物作為活性成分所附載之觸媒的劣化中，係有以下情形：含有氣體中含鉀、鈉等的鹼金屬元素，鈣等的鹼土類金屬元素之粉塵(dust)成分的附著；因砷、鉛、磷等之揮發性化合物附著之脫硝活性的降低；因熱之二氧化鈦(TiO<sub>2</sub>)或因活性成分之結晶成長的脫硝活性點的惰性化；因活性成分與SO<sub>x</sub>反應而硫酸鹽化的劣化等，故研討因應彼等劣化原因的再生方法而發明本發明。

脫硝觸媒不能再使用的原因係與上述之觸媒的劣化不同，其原因係可列舉如因排氣中所含有之 V 或鐵 (Fe) 的化合物附著於觸媒表面、或因金屬基板腐蝕所引起，因 Fe 離子朝觸媒中的移動，而觸媒的 SO<sub>2</sub> 氧化活性上升。排氣中之 SO<sub>2</sub> 被 SO<sub>3</sub> 氧化的比例，即所謂 SO<sub>2</sub> 氧化率高，則朝尾流 (slipstream) 的空氣預熱器的酸性硫酸銨析出量增大而招致壓力損失之上升成爲 SO<sub>3</sub> 從煙囪排出，且爲紫色的煙霧或二次公害的原因，故期望在脫硝活性降低前先檢測 SO<sub>2</sub> 氧化率之上升後而進行觸媒交換。近年來，以美國爲主進行設置朝焚燒 S 分與 Fe 分高的低質碳之鍋爐 (boiler) 的排煙脫硝裝置，藉由因 Fe 分之附著而 SO<sub>2</sub> 氧化率上升，被交換之觸媒的盒增大，期盼可有效地減低使用過之觸媒之上升的 SO<sub>2</sub> 氧化率之觸媒的再生方法之實現。

一方面，除對上述脫硝觸媒之 SO<sub>2</sub> 氧化率的減低之期望之外，提高對脫硝觸媒之金屬水銀之氧化活性的期望增高。近年來，在美國或歐洲從火力發電廠所排出的排氣中之微量成分的排出規制被強制規化。尤其水銀 (Hg) 因對乳幼兒的腦或神經的發育給予不良的影響，故現爲必需抑制在極低的程度。作爲防止此水銀的排出方法，目前著眼在將蒸氣壓之高的金屬金銀以脫硝觸媒予以氧化成蒸氣壓低的水銀化合物而回收的方法。從此背景來看，除前述 SO<sub>2</sub> 氧化率之減低之外，亦一併使觸媒之 Hg 氧化活性提高，對高度的觸媒再生技術之期望升高。

以往之脫硝觸媒的再生方法係主要以 Fe 或 S 分少的

良質碳焚燒排氣的脫硝裝置中所使用的使用過之脫硝觸媒作為對象，多為主要以恢復脫硝性能為目的。此等方法係為恢復脫硝活性的結果，而主要目的不是減低  $\text{SO}_2$  氧化率。作為此種習知之使用過之脫硝觸媒的再生方法，係已知有將使用過之脫硝觸媒浸漬於三氧化鉬等的鉬化合物的水溶液、或含有草酸及鎢酸之銨鹽的水溶液後，進行乾燥之方法(專利文獻 1 及 2)。

專利文獻 1：日本特開 2004-298760

專利文獻 2：日本特開 2004-267897

焚燒美國的東部碳所代表之高 S 碳之鍋爐排氣係含有超過 3000ppm 的  $\text{SO}_2$ ， $\text{SO}_2$  氧化率即使為 1% 亦產生超過 30ppm 的  $\text{SO}_3$ 。因此對於此種觸媒的再生，係有效地減低上昇之  $\text{SO}_2$  氧化率至極低的程度為止是為重要的，且若脫硝活性之恢復需為二次的話，則依情形亦可允許有若干地降低。

## 【發明內容】

發明所欲解決之課題

本發明所欲解決之課題係鑒於對上述之高 S 碳焚燒鍋爐排氣之脫硝，朝需要之再生方法的要求，而提供一種使用過之脫硝觸媒的再生方法，其係使因 Fe 或 V 等之化合物而上升的使用過之脫硝觸媒的  $\text{SO}_2$  氧化率，減低至極低的程度為止的同時，亦一併使觸媒之金屬水銀的氧化活性提高而得之使用過之脫硝觸媒的再生方法。

欲解決課題之手段

為達成上述課題，本申請所申請專利之發明係如下述

。

(1)一種觸媒的再生方法，其特徵為含有對以氧化鈦為主成分之使用過之脫硝觸媒，浸滲含磷酸離子之水溶液後進行乾燥之步驟。

(2)一種觸媒的再生方法，其特徵為含有對以氧化鈦為主成分之使用過之脫硝觸媒，浸滲(a)、(b)或(c)之水溶液後，進行乾燥之步驟，其中(a)為含有磷酸離子與1種以上選自釩(V)、鉬(Mo)及鎢(W)之元素的含氧酸離子所成的混合水溶液、(b)為磷與1種以上選自V、Mo及W之元素所成的雜多酸化合物水溶液、(c)為磷酸化合物與氧釩化合物所成的混合水溶液。

(3)一種觸媒的再生方法，其特徵為將以氧化鈦為主成分之使用過之觸媒，以含有有機酸或礦酸之水溶液洗淨處理後，以(1)或(2)記載之方法進行處理。

(4)一種觸媒的再生方法，其特徵為將以氧化鈦( $TiO_2$ )為主成分之使用過之脫硝觸媒，以(1)或(2)記載之方法處理後，進而浸漬於含有由 $TiO_2$ 與1種以上選自V、Mo及W之元素的氧化物所成之觸媒成分的淤漿中，於使用過之觸媒表面形成新的觸媒成分層。

(5)一種觸媒的再生方法，其特徵為將以氧化鈦為主成分之使用過之觸媒，以含有有機酸或礦酸之水溶液洗淨

處理後，以(1)或(2)記載之方法進行處理，其後進而浸漬於含有由  $\text{TiO}_2$  與 1 種以上選自 V、Mo 及 W 之元素的氧化物所成之觸媒成分的淤漿中，於使用過之觸媒表面形成新的觸媒成分層。

(6)如(2)記載之觸媒的再生方法，其中前述(a)之混合水溶液為磷酸或其銨鹽與示性式為  $(\text{NH}_4)_3\text{Mo}_2\text{V}_3\text{O}_{15}$  之化合物的混合水溶液；前述(c)之混合水溶液為磷酸與硫酸氧釩的混合水溶液。

本發明人等係使為同時兼具減低使用過之脫硝觸媒之上昇的  $\text{SO}_2$  氧化活性、維持或提高觸媒之脫硝活性、及大幅改善水銀的氧化活性，而反覆進行種種研究的結果，發現各種磷酸化合物具有如下述之特性，且藉由應用彼等特性遂至完成本發明。

(i)藉由為  $\text{SO}_2$  氧化率上升之主因的金屬支持體之 Fe 化合物與含有磷酸離子的溶液反應而生成之磷酸鐵、或其類似物，係對觸媒之  $\text{SO}_2$  氧化活性、脫硝活性、及水銀之氧化活性的影響極低，可當做惰性物質。

(ii)V、Mo、W 等之觸媒的活性成分與磷酸離子反應的結果，生成之化合物，係幾乎沒有  $\text{SO}_2$  氧化活性，且可維持中等程度之脫硝活性與高水銀的氧化活性。

因此，如上述(1)之記載，藉由對使用過之觸媒使附載含有磷酸離子的溶液，可使 Fe 或 V 之  $\text{SO}_2$  氧化活性完全地失活，藉此脫硝活性雖稍微降低，但維持著高水銀氧化活性，可再生幾乎不具  $\text{SO}_2$  氧化活性的觸媒。

又，如上述(2)之記載，將 V、Mo、W 等之化合物與磷酸或磷酸鹽所成的混合物藉由附載於使用過之觸媒，不僅可使附著的 Fe 或 V 為惰性化且降低 SO<sub>2</sub> 氧化率，且附載具脫硝活性及高水銀氧化活性的磷酸離子與 V、Mo、W 等的化合物，可實現脫硝活性及水銀氧化活性之大幅地改善。

本發明方法係將含有磷酸或磷酸鹽水溶液等之磷酸離子的溶液附載於使用過之觸媒，因使該觸媒上附著或生成之 Fe 或 V 之析出物與磷酸反應，上述析出物之附著量多則於反應時附載需要之磷酸離子為困難，且多半的觸媒之細孔堵塞，而其附載係變為困難。此種情形時，如上述(3)之記載，以含有草酸等的有機酸、或硝酸等的礦酸的水溶液洗淨觸媒以去除析出物，進行使恢復細孔容積之操作後，藉由進行上述(1)或(2)記載之操作，可有效地使磷酸離子之作用發揮。

又，被附載之磷酸離子係除與 Fe 或 V 等的化合物反應之外，因強烈地被 TiO<sub>2</sub> 吸附，故一旦乾燥後溶出物少。因此，經過上述(1)~(3)中記載之處理後，如上述(4)之記載，於使觸媒成分粒子分散的淤漿中浸漬觸媒，藉由所謂洗塗法(wash coating method)法，可於觸媒表面形成活性高的觸媒成分層。藉由如此而形成的觸媒成分層，可有效地彌補觸媒之脫硝活性或水銀之氧化活性，且使使用過之觸媒具脫硝性能及水銀氧化性能優異，可再生成 SO<sub>2</sub> 氧化率之低的觸媒。



進而，如上述(6)之記載，藉由含有磷酸離子的化合物、與氧釩化合物或前述特定之 Mo-V 化合物所成的組合，兩化合物以任意之比率可得含有高濃度的溶液，且以一次之浸漬操作可得需要之組成的再生觸媒。此方法係處理溶液不易沈澱且殘留之溶液可供反覆浸漬之操作，於成本面而言亦有利的。

應特別描述本發明之再生法的要點，係若朝觸媒之附著物量不多，則可以浸漬操作或洗塗法等、對觸媒使浸滲含有磷酸離子的溶液等的操作則可僅以乾燥操作進行觸媒之再生，因此，基本上不需要產生大量廢液的洗淨操作。藉此，可為不需要廢水處理的直接生產(on site)之再生，且同時可大幅地減低廢水處理所需要之成本。

#### 發明效果

若依據本發明，可大幅地減低 Fe 或 V 之附著、或因金屬製觸媒基材之腐蝕等而增大之脫硝觸媒的 SO<sub>2</sub> 氧化活性，且尤其要求低 SO<sub>2</sub> 氧化率之以美國為首的高 S 碳焚燒鍋爐的排氣脫硝中所使用之使用過之觸媒的再生。又，SO<sub>2</sub> 氧化活性雖為低，但藉由新追加與 Hg 氧化活性高的磷酸離子反應的 V 化合物，可一邊維持低 SO<sub>2</sub> 氧化率，一邊提高 Hg 氧化活性成為更新之產品。

#### 欲實施發明之最佳形態

作為本發明中之含有磷酸離子的溶液，係可使用正磷

酸、縮合磷酸、或彼等之銨鹽等的鹽類的水溶液。強鹼的鹽類係因有溶解度低，且反應性亦不高的傾向，故以酸之溶液者可容易賦予好結果。然而，本發明之想法亦清楚地，在觸媒的使用環境下若形成磷酸離子即可，不需要於觸媒上以漸階地附載磷酸離子，故亦可使用亞磷酸或過磷酸等。

本發明中之含有 1 種以上選自本發明之 V、Mo 及 W 之元素的含氧酸離子的溶液，係意指含有釩酸離子、鉬酸離子、鎢酸離子等的含氧酸離子、或其縮合離子的水溶液，使該含氧酸、或其鹽類溶解於水而得。一般，以銨鹽可給予好的結果，但由於釩酸或其鹽係溶解度低，故以溶解硫酸氧釩、草酸氧釩等之溶解度高的氧釩化合物者可給予好的結果。又，藉由將 P 之含氧酸與 1 種以上選自 V、Mo 及 W 之元素的含氧酸所成之經縮合的雜多酸溶解，亦可作為單一化合物的溶液使用。

磷酸離子朝觸媒的附載量係亦根據 Fe 或 V 的附著量，但一般為對於觸媒中之  $V_2O_5$  量之於 0.1~10 重量%的範圍。過少則抑制  $SO_2$  氧化效果低，而過多則會使細孔堵塞。以 1~8 重量%的範圍可容易給予好的結果。

與磷酸離子同時所附載之活性成分的附載量，係以該氧化物換算為超過 0 且於 20 重量%以下，一般以 10%以下可給予好的結果。活性成分之附載量過多，則與磷酸離子的情形相同，係引起細孔堵塞且使脫硝活性或水銀之氧化活性降低。

如申請專利範圍 3 中記載，將以氧化鈦為主成分之使用過之觸媒以含有有機酸或礦酸的水溶液洗淨的步驟，係如前述地，目的為使堵塞之細孔恢復，故不需要嚴密的處理。亦根據使之堵塞的成分，而可採用浸漬觸媒於草酸、檸檬酸等的有機酸、或硝酸、硫酸等的礦酸之 1~20 重量 % 水溶液中，經數分鐘~數小時洗淨的方法。從各種金屬氧化物或硫酸鈣的溶解等來看，以使用草酸或硝酸的洗淨可給予好的結果。

如申請專利範圍 4 中記載，為求得觸媒淤漿之觸媒成分的調製條件係無特別限制，但以公知之觸媒調製法所求得之 Ti/Mo/V 觸媒、或 Ti/W/V 觸媒可容易給予好的結果，且 Mo 或 W 之氧化物為 1~10 原子%、V 為 1~10 原子%為佳，尤其 V 之含量為 3~7 原子%者可得塗覆層薄且高活性而為最好。又，若以本發明想法來看，觸媒淤漿亦可含有含磷酸離子的化合物這點係不言自明。

含有磷酸離子(磷的含氧酸離子)的化合物與 Mo 或 W 的含氧酸化合物，係指經混合亦不產生沈澱且可容易獲得安定的混合溶液，但 V 化合物係與磷酸離子反應容易產生沈澱。為儘可能的不取出廢液，而得脫硝或金屬水銀之氧化活性高的 V 化合物與磷酸離子所成之安定的混合溶液，故以浸漬操作使可附載為重要。因此，以申請專利範圍 6 中所示之化合物的組合可給予好的結果。此係為本發明人發明之示性式  $(\text{NH}_4)_3\text{Mo}_2\text{V}_3\text{O}_{15}$  之化合物(日本特開 2000-308832 號公報、特許 3765942 號)、或者是硫酸氧鈳

或草酸氧釩等的氧釩化合物、與磷酸或磷酸銨所成的組合，從以一般的工業試藥可易製得高濃度之任意組成的溶液之點而言為最好。

## 【實施方式】

以以下具體例詳細說明本發明。

### 再生用觸媒之調製

將由氧化鈦( $\text{TiO}_2$ )、氧化鎢( $\text{WO}_3$ )及氧化釩( $\text{V}_2\text{O}_5$ )而成，且含有 Ti/W/V 原子比為 95.5/5/0.5 的觸媒成分、與相對於觸媒成分之矽鋁系無機纖維 15 重量%、作為結合劑之  $\text{SiO}_2$  8 重量%所成的組成物，附載於使厚度 0.2mm 之 SUS430 製鋼板經金屬格網(metal lath)加工為厚度 0.7mm 的基材上而成板狀觸媒，於美國東部碳焚燒鍋爐排氣之脫硝處理使用約 2 年者選擇作為使用過之觸媒，供予再生試驗。稱本觸媒為再生用觸媒 I。

與此不同地，將由氧化鈦( $\text{TiO}_2$ )、氧化鉬( $\text{MoO}_3$ )及氧化釩( $\text{V}_2\text{O}_5$ )而成，且含有 Ti/W/V 原子比為 94/5/1 的觸媒成分、與相對於觸媒成分之矽鋁系無機纖維 15 重量%、作為結合劑之  $\text{SiO}_2$  8 重量%所成的組成物，附載於使厚度 0.2mm 之 SUS430 製鋼板經金屬格網加工為厚度 0.7mm 的基材上而成板狀觸媒，於混燒石油焦與美國東部碳的鍋爐之排氣的脫硝處理使用約 2 年者選擇作為使用過之觸媒，供予再生試驗。稱本觸媒為再生用觸媒 II。

藉由螢光 X 線分析測定本觸媒之表面附著的污染物質，於再生試驗之前後比較其主要物。與此一併地使用切取  $20 \times 100 \text{ mm}$  之大小的觸媒之試驗片，以表 1~3 的條件測定觸媒之脫硝性能、 $\text{SO}_2$  氧化率、水銀氧化率，在再生試驗之前後比較的結果彙整示於表 4。

## 實施例 1 及 2

於 85 重量%磷酸 13g 及 26g 中各加入水使成 100g，調製磷酸附載用溶液。

將上述再生用觸媒 I 切取為  $100 \times 100 \text{ mm}$  之大小，且浸漬於上述溶液中，以  $120^\circ\text{C}$  進行乾燥而得再生觸媒。此時之磷酸附載量係作為  $\text{P}_2\text{O}_5$  為 4 重量%及 8 重量%。

## 實施例 3 及 4

使用上述再生用觸媒 II，進行與實施例 1 及 2 同樣的處理。

## 比較例 1 及 2

除將實施例 1 及 3 之再生法中的磷酸變為純水以外，其餘同樣地進行而得比較例之觸媒。

## 實施例 5

除將實施例 1 之磷酸變為磷酸二氫銨以外，其餘同樣地進行而得再生觸媒。

實施例 6

依據日本特開 2000-308832 號公報中所揭示之方法，調製含有示性式為  $(\text{NH}_4)_3\text{Mo}_2\text{V}_3\text{O}_{15}$  之化合物的溶液，於此中加入磷酸及水，作成含有磷酸 10 重量%、 $(\text{NH}_4)_3\text{Mo}_2\text{V}_3\text{O}_{15}$  為 10 重量%的溶液。於本液中浸漬再生用觸媒 I 後，瀝掉液體而以 120℃ 進行乾燥得到再生觸媒。

實施例 7

使用水 80g 中溶解有 85 重量%磷酸 12g 與硫酸氧釩 8g 的溶液，且與實施例 6 同樣地進行處理而得再生觸媒。

實施例 8

使用水 84g 中溶解有 85 重量%磷酸 6g 與鉬酸鉍 10g 的溶液，且與實施例 6 同樣地進行處理而得再生觸媒。

比較例 3~5

除將實施例 6~8 中的磷酸變為純水以外，其它同樣地處理而得比較例之觸媒。

實施例 9

將上述再生用觸媒 I 切取為 100×100mm 之大小，且

浸漬於加溫在 60℃ 的 5% 草酸溶液 200ml 中，有時予以搖晃且進行 1 小時洗淨，其後以 120℃ 進行乾燥。所得之洗淨後觸媒以與實施例 6 同樣的方法進行調製後，浸漬於含有磷酸 6 重量%、及  $(\text{NH}_4)_3\text{Mo}_2\text{V}_3\text{O}_{15}$  為 7.5 重量% 的溶液後，以 120℃ 進行乾燥而得再生觸媒。

#### 比較例 6

只進行實施例 9 中的洗淨處理，求得比較例之觸媒。

#### 比較例 7

將經實施例 9 中的洗淨處理後的觸媒浸漬於只含有 7.5 重量% 之  $(\text{NH}_4)_3\text{Mo}_2\text{V}_3\text{O}_{15}$  的溶液中，其餘同樣地進行而得比較例的觸媒。

#### 實施例 10

於氧化鈦粉末 20kg 加入鉬酸銨  $(\text{NH}_4)_6 \cdot \text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  之 2.48g、偏釩酸銨 1.97kg、草酸 3.0kg、及水比例為 34%，以捏和機進行混練，所得之糊狀物造粒為 3mm  $\phi$  之柱狀，於流動層乾燥器進行乾燥，以 500℃ 進行 2 小時燒成後，以錘磨機予以粉碎而得 1 $\mu\text{m}$  以下 50% 以上之觸媒粉末 (V 含量：6 atom%)。於此 3kg 粉末中加入二氧化矽溶膠 ( $\text{SiO}_2$  含量 20%) 3kg，於水 6kg 中進行攪拌，調製塗覆用淤漿。

於此淤漿中浸漬於實施例 1 求得之再生觸媒後，垂直

拉起且瀝掉液體後，在大氣中 1 小時，接著以 120℃ 乾燥 1 小時而得本發明之再生觸媒。

[試驗例]

對實施例 1~10、比較例 1~7 之觸媒以表 1~3 之條件，測定脫硝率、SO<sub>2</sub> 氧化率、及 Hg 之氧化活性。所得之結果彙整示於第 5 表。

由實施例 1~5 與比較例 1 及 2 的比較係清楚地，為本發明之再生法的觸媒係具有極低的 SO<sub>2</sub> 氧化率，且同時維持著高脫硝活性、及 Hg 氧化率。又，與附載磷酸離子與觸媒活性成分的實施例 6~10、僅附載觸媒活性成分的比較例 3~5、以及比較例 7 進行比較，則可知若依據本發明之再生法，可維持著低的 SO<sub>2</sub> 氧化率且大幅改善脫硝性能及 Hg 氧化率。

又，觀看相當於習知之以藥液洗淨之再生的比較例 6 的方法，雖 SO<sub>2</sub> 氧化率才是降低於一定限之下，但只能獲得脫硝性能及 Hg 氧化率為極低者。又，相當於以組合藥液洗淨與活性成分之附載之再生的比較例 7，雖可獲得高脫硝性能與水銀氧化率，但卻得到 SO<sub>2</sub> 氧化率亦大為增加的結果。

如此進行地，本發明之使用過之觸媒的再生方法係知為不只可大幅減低 SO<sub>2</sub> 氧化率，且藉由再生處理可賦予使用過之觸媒高脫硝性能的同時，賦予高 Hg 氧化性能之優異的方法。



[表 1]

項目	值
1.氣體組成	
NO <sub>x</sub>	200 ppm
NH <sub>3</sub>	240 ppm
SO <sub>2</sub>	500 ppm
O <sub>2</sub>	3 %
CO <sub>2</sub>	12 %
H <sub>2</sub>	12 %
2.氣體流量	3 升/分鐘
3.溫度	350°C
4.觸媒填充量	20mm 寬×100mm(全長)・1 片

[表 2]

項目	值
1.組成	
SO <sub>2</sub>	500 ppm
O <sub>2</sub>	3 %
2.氣體流量	1.2 升/分鐘
3.溫度	380°C
4.觸媒填充量	20mm 寬×100mm(全長)・3 片

[表 3]

項目	值
1.氣體組成	
NO <sub>x</sub>	300 ppm
NH <sub>3</sub>	300 ppm
SO <sub>2</sub>	1000 ppm
O <sub>2</sub>	3 %
CO <sub>2</sub>	12 %
H <sub>2</sub> O	12 %
Hg	10ng/升
HCl	30 ppm
2.氣體流量	3 升/分鐘
3.溫度	350°C
4.觸媒填充量	20mm 寬×100mm(全長)·3 片

[表 4]

名稱	區分	觸媒表面之主要的附著物(wt%)				性能(%)		
		Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	CaO	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SO <sub>2</sub> 氧化率	脫硝率	Hg 氧化率
再生用 觸媒 I	初期	0.1	0.7	—	—	0.6	62	55
	使用後	4.3	0.4	3.1	2.9	4.3	54	45
再生用 觸媒 II	初期	0.1	1.4	—	—	1.1	68	63
	使用後	1.8	3.7	2.2	1.2	5.4	73	72

[表 5]

區分	使用過之觸媒	處理	觸媒性能(%)		
			SO <sub>2</sub> 氧化率	脫硝率	Hg 氧化率
實施例 1	再生用觸媒 I	浸滲 11%磷酸	0.6	54	46
實施例 2	"	浸滲 22%磷酸	0.5	53	43
實施例 3	再生用觸媒 II	浸滲 11%磷酸	1.1	63	61
實施例 4	"	浸滲 22%磷酸	0.7	59	58
實施例 5	再生用觸媒 I	13%磷酸二氫鉍	0.9	55	46
實施例 6	"	10%磷酸 + 10%Mo · V 化合物	0.9	63	79
實施例 7	"	10%磷酸 + 8%硫酸氧釩	0.8	60	78
實施例 8	"	浸滲 5%磷酸 + 10%鉬酸鉍	1.1	56	55
實施例 9	"	以 5%草酸洗淨後，6%磷酸 + 7.5% Mo · V 化合物	0.7	64	79
實施例 10	"	實施例 1 + 觸媒塗覆	1.2	71	80
比較例 1	再生用觸媒 I	浸滲純水	6.1	55	44
比較例 2	再生用觸媒 II	浸滲純水	4.9	72	69
比較例 3	再生用觸媒 I	浸滲 10% Mo · V 化合物	8.2	67	81
比較例 4	"	浸滲 8%硫酸氧釩	6.2	69	77
比較例 5	"	浸滲 10%鉬酸鉍	5.7	59	56
比較例 6	"	僅以 5%草酸洗淨	2.1	33	35
比較例 7	"	以 5%草酸洗淨 + 浸滲 10% Mo · V 化合物	5.3	74	83

### 五、中文發明摘要

發明之名稱：使用過之觸媒的再生方法

[課題]本發明係提供一種觸媒的再生方法，其為使因 Fe 或 V 等之化合物而上升的脫硝觸媒的 SO<sub>2</sub> 氧化率，減低至極低的程度為止的同時，亦藉由再生處理使觸媒之金屬水銀的氧化活性提高而得之觸媒的再生方法。

[解決手段]一種觸媒的再生方法，其為由對以氧化鈦為主成分之使用過之脫硝觸媒浸滲 (a)含有磷酸離子與 1 種以上選自釩 (V)、鉬 (Mo)及鎢 (W)之元素的含氧酸離子所成的混合水溶液、(b)磷與 1 種以上選自 V、Mo 及 W 之元素所成的雜多酸化合物水溶液、或 (c)磷酸化合物與氧釩化合物所成的混合水溶液後，進行乾燥之步驟而成。

### 六、英文發明摘要

發明之名稱：

## 十、申請專利範圍

1. 一種觸媒的再生方法，其特徵為含有對以氧化鈦為主成分之使用過之脫硝觸媒，浸滲含磷酸離子之水溶液後進行乾燥之步驟。

2. 一種觸媒的再生方法，其特徵為含有對以氧化鈦為主成分之使用過之脫硝觸媒，浸滲(a)、(b)或(c)之水溶液後，進行乾燥之步驟，其中

(a)為含有磷酸離子與1種以上選自釩(V)、鉬(Mo)及錳(W)之元素的含氧酸離子所成的混合水溶液、

(b)為磷與1種以上選自V、Mo及W之元素所成的雜多酸化合物水溶液、

(c)為磷酸化合物與氧釩化合物所成的混合水溶液。

3. 一種觸媒的再生方法，其特徵為將以氧化鈦為主成分之使用過之觸媒，以含有有機酸或礦酸之水溶液洗淨處理後，以申請專利範圍第1項或第2項之方法進行處理。

4. 一種觸媒的再生方法，其特徵為將以氧化鈦( $TiO_2$ )為主成分之使用過之脫硝觸媒，以申請專利範圍第1項或第2項之方法處理後，進而浸漬於含有由 $TiO_2$ 與1種以上選自V、Mo及W之元素的氧化物所成之觸媒成分的淤漿中，於使用過之觸媒表面形成新的觸媒成分層。

5. 一種觸媒的再生方法，其特徵為將以氧化鈦為主成分之使用過之觸媒，以含有有機酸或礦酸之水溶液洗淨處理後，以申請專利範圍第1項或第2項之方法進行處理，其後進而浸漬於含有由 $TiO_2$ 與1種以上選自V、Mo及W

之元素的氧化物所成之觸媒成分的淤漿中，於使用過之觸媒表面形成新的觸媒成分層。

6.如申請專利範圍第 2 項之觸媒的再生方法，其中前述 (a) 之混合水溶液為磷酸或其銨鹽與示性式為  $(\text{NH}_4)_3\text{Mo}_2\text{V}_3\text{O}_{15}$  之化合物的混合水溶液；前述 (c) 之混合水溶液為磷酸與硫酸氧釩的混合水溶液。

七、指定代表圖：

(一) 本案指定代表圖為：無

(二) 本代表圖之元件符號簡單說明：

無

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：無