

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5495001号
(P5495001)

(45) 発行日 平成26年5月21日(2014.5.21)

(24) 登録日 平成26年3月14日(2014.3.14)

(51) Int. Cl.

F I

| | | | |
|--------------------|------------------|-------------|---------|
| BO1J 38/48 | (2006.01) | BO1J 38/48 | C |
| BO1J 23/20 | (2006.01) | BO1J 23/20 | Z A B A |
| BO1J 27/199 | (2006.01) | BO1J 27/199 | A |
| BO1J 38/60 | (2006.01) | BO1J 38/60 | |
| BO1J 38/62 | (2006.01) | BO1J 38/62 | |

請求項の数 5 (全 10 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2007-168546 (P2007-168546)
 (22) 出願日 平成19年6月27日(2007.6.27)
 (65) 公開番号 特開2009-6226 (P2009-6226A)
 (43) 公開日 平成21年1月15日(2009.1.15)
 審査請求日 平成22年6月23日(2010.6.23)

(73) 特許権者 000005441
 バブコック日立株式会社
 東京都千代田区外神田四丁目14番1号
 (74) 代理人 100076587
 弁理士 川北 武長
 (72) 発明者 加藤 泰良
 広島県呉市宝町5番3号 バブコック日立
 株式会社 呉研究所内

審査官 西山 義之

(56) 参考文献 特開2004-195420 (JP, A)
)
 特表2006-505386 (JP, A)
)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 触媒の再生方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

酸化チタンを主成分とし、かつ鉄化合物を含む使用済脱硝触媒に、リン酸イオンを含む水溶液を含浸させて、鉄化合物をリン酸イオンと反応させ、リン酸鉄として触媒に担持した後、乾燥する工程を含むことを特徴とする触媒の再生方法。

【請求項2】

前記リン酸イオンを含む水溶液が、(a)リン酸水溶液、(b)リン酸イオンと、バナジウム(V)、モリブデン(Mo)およびタングステン(W)から選ばれた1種以上の元素のオキソ酸イオンを含む混合水溶液、(c)リンと、V、MoおよびWから選ばれた1種以上の元素とのヘテロポリ酸化合物水溶液、または(d)リン酸化合物とバナジル化合物との混合水溶液である請求項1に記載の方法。

【請求項3】

酸化チタンを主成分とする使用済触媒を、有機酸または鉱酸を含む水溶液で洗浄処理後、請求項1または2記載の方法で処理することを特徴とする触媒の再生方法。

【請求項4】

酸化チタン(TiO_2)を主成分とする使用済触媒を請求項1ないし3のいずれかに記載の方法で処理後、 TiO_2 と、V、MoおよびWから選ばれた1種以上の元素の酸化物とからなる触媒成分を含むスラリーに浸漬し、使用済触媒表面に新しい触媒成分層を形成することを特徴とする触媒の再生方法。

【請求項5】

10

20

前記(b)リン酸イオンと、V、MoおよびWから選ばれた1種以上の元素のオキソ酸イオンとを含む混合水溶液、(d)リン酸化合物とバナジル化合物との混合水溶液が、次の組合せの水溶液であることを特徴とする請求項2ないし4のいずれかに記載の方法。

(1)リン酸またはそのアンモニウム塩と示性式 $(\text{NH}_4)_3\text{Mo}_2\text{V}_3\text{O}_{15}$ なる化合物

(2)リン酸と硫酸バナジル

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は触媒の再生方法に係り、酸化チタンを主成分とする使用済触媒、特に酸化鉄の付着などにより二酸化イオウ(SO_2)酸化活性が上昇した脱硝触媒の SO_2 酸化活性を効果的に低減すると共に、該触媒に高い金属水銀の酸化活性を付与するための触媒の再生方法に関する。

10

【背景技術】

【0002】

近年、地球環境の保全や資源の有効利用への関心が高まり、工業製品の分野でもリサイクル、リユースへの努力が進められている。排煙脱硝触媒も例外ではなく、劣化した使用済み触媒を各種薬液で洗浄して再利用する方法や、使用済み触媒から有用元素を回収する方法など、種々の努力がなされている。

【0003】

現在、排煙脱硝触媒として広く使用されている酸化チタンにバナジウム(V)、モリブデン(Mo)、タングステン(W)などの酸化物を活性成分として担持された触媒の劣化には、ガス中に含まれるカリウム、ナトリウムなどのアルカリ金属元素、カルシウムなどのアルカリ土類金属元素を含むダスト成分の付着、あるいはヒ素、鉛、リンなどの揮発性化合物の付着による脱硝活性の低下、熱による二酸化チタン(TiO_2)や活性成分の結晶成長による脱硝活性点の不活性化、活性成分が SO_x と反応し硫酸塩化することによる劣化などがあり、それら劣化原因に応じた再生方法が検討されてきた。

20

【0004】

脱硝触媒が使用できなくなる原因には、上記した触媒の劣化とは別に、排ガス中に含まれるVや鉄(Fe)の化合物が触媒表面に付着したり、金属基板の腐食によるFeイオンの触媒中への移動によって触媒の SO_2 酸化活性が上昇することが挙げられる。 SO_2 が SO_3 に酸化される割合、所謂 SO_2 酸化率が高いと、後流にある空気予熱器への酸性硫安析出量が増大して圧損上昇を招いたり、煙突から SO_3 として排出され、紫煙や二次公害の原因になるため、脱硝活性の低下する前に SO_2 酸化率の上昇によって触媒交換を行なうことが望ましい。近年、米国を中心にS分とFe分の高い低質炭を焚くボイラへの排煙脱硝装置の設置が進み、Fe分の付着による SO_2 酸化率の上昇によって触媒が交換されるケースが増大し、上昇した SO_2 酸化率を効果的に低減できる触媒の再生方法の実現が望まれている。

30

【0005】

一方、上記 SO_2 酸化率の低減に対する要望に加え、脱硝触媒の金属水銀酸化活性を高めるための需要が増大している。近年、米国や欧州で火力発電所から排出される排ガス中の微量成分の排出規制が強化されている。特に水銀(Hg)は乳幼児の脳や神経の発育に悪影響を与えるため、極めて低いレベルに抑えることが必要になっている。この水銀の排出を防止する方法として、蒸気圧の高い金属水銀を脱硝触媒で蒸気圧の低い水銀化合物に酸化して回収する方法が注目が集まっている。こうした背景から、触媒のHg酸化活性をも併せて向上させる、高度な触媒再生技術への要望が高まっている。

40

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

従来の脱硝触媒の再生方法は、主に日本国内のFeやS分の少ない良質炭焚排ガスの脱硝装置に用いられた脱硝触媒を対象にしており、脱硝性能回復が主目的にしたものが多い。このため SO_2 酸化率の低減に関しては、「 SO_2 酸化率の上昇を招かないで脱硝活性を回復さ

50

せる」あるいは「脱硝活性の回復の副産物としてSO₂酸化率が低減される」などとして扱われている。

【0007】

ところが米国の東部炭で代表される高S炭を焚くボイラ排ガスでは3000ppmを越すSO₂を含有し、SO₂酸化率が1%でも、30ppmを超えるSO₃を発生する。このため触媒再生法には、上昇したSO₂酸化率を極めて低いレベルまで効果的に下げられることが必要であり、脱硝活性の回復は二の次であるか、場合によっては若干低下することも容認されうる。

【0008】

本発明の解決しようとする課題は、上記の従来技術の限界と高S炭焚ボイラ排ガスの脱硝に必要な再生方法への要求を鑑み、FeやVなどの化合物により上昇した脱硝触媒のSO₂酸化率を、極めて低いレベルにまで低減すると共に、再生処理により触媒の金属水銀の酸化活性をも向上させ得る触媒の再生方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0009】

上記の課題を達成するため、本願で特許請求される発明は、以下のとおりである。

(1) 酸化チタンを主成分とし、かつ鉄化合物を含む使用済脱硝触媒に、リン酸イオンを含む水溶液を含浸させて、鉄化合物をリン酸イオンと反応させ、リン酸鉄として触媒に担持した後、乾燥する工程を含むことを特徴とする触媒の再生方法。

(2) 前記リン酸イオンを含む水溶液が、(a)リン酸水溶液、(b)リン酸イオンと、バナジウム(V)、モリブデン(Mo)およびタングステン(W)から選ばれた1種以上の元素のオキソ酸イオンとを含む混合水溶液、(c)リンと、V、MoおよびWから選ばれた1種以上の元素とのヘテロポリ酸化合物水溶液、または(d)リン酸化合物とバナジル化合物との混合水溶液である(1)に記載の方法。

(3) 酸化チタンを主成分とする使用済触媒を、有機酸または鉱酸を含む水溶液で洗浄処理後、(1)または(2)記載の方法で処理することを特徴とする触媒の再生方法。

(4) 酸化チタン(TiO₂)を主成分とする使用済触媒を(1)ないし(3)のいずれかに記載の方法で処理後、TiO₂と、V、MoおよびWから選ばれた1種以上の元素の酸化物とからなる触媒成分を含むスラリーに浸漬し、使用済触媒表面に新しい触媒成分層を形成することを特徴とする触媒の再生方法。

(5) 前記(b)リン酸イオンと、V、MoおよびWから選ばれた1種以上の元素のオキソ酸イオンとを含む混合水溶液、(d)リン酸化合物とバナジル化合物との混合水溶液が、次の組合せの水溶液であることを特徴とする(2)ないし(4)のいずれかに記載の方法。

- (1)リン酸またはそのアンモニウム塩と示性式(NH₄)₃Mo₂V₃O₁₅なる化合物
- (2)リン酸と硫酸バナジル

【0010】

本発明者らは、上昇したSO₂酸化活性の低減と、触媒の脱硝活性の維持・向上、及び水銀の酸化活性の大幅な改善とを並立させるため種々研究を重ねた結果、各種リン酸化合物に次のような特徴があることを見出し、それを応用することにより本発明を完成するに至ったものである。

【0011】

(1)SO₂酸化率上昇の主因であるFe化合物と、リン酸イオン含む溶液の金属支持体への担持により生成したリン酸鉄、またはその類似物は、SO₂酸化活性、脱硝活性、および水銀の酸化活性は極めて低く、不活性物質とみなせる。

(2)V、Mo、Wなどの活性成分とリン酸イオンとの反応の結果生成する化合物は、SO₂酸化活性はほとんど無いが、中程度の脱硝活性と高い水銀の酸化活性は維持している。

【0012】

従って請求項1記載の発明のように使用済触媒へのリン酸イオンを含む溶液の担持により、FeやVのSO₂酸化活性を完全に失活させることができ、それにより脱硝活性はやや低下するものの、高い水銀酸化活性を維持したままSO₂酸化活性を殆ど持たない触媒にすること

10

20

30

40

50

が可能になる。

【0013】

また請求項2記載の発明のようにV、Mo、Wなどの化合物とリン酸やリン酸塩との混合溶液の形で劣化触媒に担持することにより、付着していたFeやVが不活性化してSO₂酸化率を下げることができるのみならず、脱硝活性及び高い水銀酸化活性をもつリン酸イオンとV、Mo、Wなどの化合物が担持されて、脱硝活性および水銀酸化活性の大幅な改善をも実現できる。

【0014】

本発明方法は、リン酸やリン酸塩水溶液などのリン酸イオンを含む溶液を使用済み触媒に担持し、付着または生成したFeやVの化合物とリン酸イオンを反応させるので、付着量が多いと反応に必要なリン酸イオンを担持することが難しかったり、触媒の細孔の大半が閉塞していると担持そのものが困難になることがある。このような場合には、請求項3記載の発明のように蔭酸などの有機酸や、硝酸などの鉍酸を含む水溶液で洗浄して析出物を除いたり、細孔容積を回復させる操作を行った後、請求項1や2の操作を行なうことによりリン酸イオンの作用を効果的に発揮させることができる。

【0015】

また、担持されたリン酸イオンはFeやVなどの化合物と反応する他、TiO₂に強く吸着されるため一旦乾燥後は、溶出することが少ない。このため、請求項1～3の処理を経た後、請求項4記載の発明のように触媒成分粒子を分散させたスラリに触媒を浸漬する、所謂ウォッシュコーティング法により活性の高い触媒成分層を触媒表面に形成することができる。このように形成した触媒成分層により脱硝活性または水銀の酸化活性を効果的に補うことができ、使用済み触媒を、脱硝性能および水銀酸化性能に優れた、SO₂酸化率の低い触媒として再生することが可能になる。

【0016】

更に、請求項5に示すリン酸イオンを含む化合物とVなどの活性成分との組み合わせによれば、両化合物を任意の比率で、かつ高濃度で含む溶液が得られ、一回の含浸操作で必要な組成の再生触媒を得られる。この方法は、沈殿ができにくく、残った溶液を繰り返し含浸操作に供することができるので、コスト面からも有利である。

【0017】

本発明の再生法の特筆すべき点は、触媒への付着物が大量でなければ、含浸操作あるいはウォッシュコーティングなど触媒に担持する操作と乾燥操作のみで触媒の再生を行うことができ、このため、廃液を大量に発生する洗浄操作を基本的には必要としないことである。これにより、廃水処理の無いオンサイト再生が可能になると共に、廃水処理に必要なコストを大きく低減することができる。

【発明の効果】

【0018】

本発明によれば、FeやVの付着、あるいは金属製触媒基材の腐食などにより増大した脱硝触媒のSO₂酸化活性を大幅に低減することができ、特に低SO₂の酸化率の要求されている米国を始めとする高S炭焚ボイラ排ガス脱硝に用いられた触媒の再生が可能になる。また、SO₂酸化活性は低い、Hg酸化活性は高いリン酸イオンと反応したV化合物を新たに追加することにより、低SO₂酸化率を維持しつつ、Hg酸化活性を新品以上に高くすることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0019】

本発明におけるリン酸イオンを含む溶液としては、正リン酸、縮合リン酸、あるいはそれらのアンモニウム塩などの塩類の水溶液を使用できる。強塩基との塩類は溶解度が低く、反応性も高く無い傾向があるため、酸の溶液の方が好結果を与え易い。しかしながら、本発明の思想からも明らかなように、触媒の使用環境下でリン酸イオンを形成すれば良く、触媒に担持する段階でリン酸イオンである必要は無いため、亜リン酸や過リン酸なども使用することができる。

【0020】

本発明におけるV、MoおよびWから選ばれた1種以上の元素のオキソ酸イオンを含む溶液とは、バナジン酸イオン、モリブデン酸イオン、タングステン酸イオンなどのオキソ酸イオンやその縮合イオンを含む水溶液を意味し、該当するオキソ酸、あるいはその塩類を水に溶解させて得られる。一般には、アンモニウム塩が好結果を与えるが、バナジン酸あるいはその塩は溶解度が低いため、硫酸バナジル、蔞酸バナジルなどの溶解度が高いバナジル化合物を溶解したもののほうが好結果を与える。また、Pのオキソ酸とV、MoおよびWから選ばれる1種以上の元素のオキソ酸とが縮合したヘテロポリ酸を溶解することにより、単一化合物の溶液として用いることも可能である。

【0021】

リン酸イオンの触媒への担持量は、FeやVの付着量にもよるが、通常、触媒中のV₂O₅量に対して0.1~10重量%の範囲である。少なすぎるとSO₂酸化抑制効果が低く、多すぎると細孔を閉塞させることがある。1~8重量%の範囲が好結果を与え易い。

リン酸イオンと共に担持される活性成分の担持量は、該当する酸化物換算で0を越えて20重量%以下、通常10%以下で好結果を与える。活性成分の担持量が多すぎると、リン酸イオンの場合と同様、細孔閉塞を引き起こし、脱硝活性や水銀の酸化活性を低下させる。

【0022】

請求項3の発明における酸化チタンを主成分とする使用済触媒を有機酸または鉍酸を含む水溶液で洗浄する工程は、前述のように閉塞した細孔を回復させることが目的であり、厳密な処理は必要としない。閉塞させている成分にもよるが蔞酸、クエン酸などの有機酸、あるいは硝酸、硫酸などの鉍酸の1~20重量%水溶液に触媒を浸漬し、数分~数時間洗浄する方法が採られる。各種金属酸化物や硫酸カルシウムの溶解などから、蔞酸や硝酸での洗浄が好結果を与える。

【0023】

請求項4の発明における触媒スラリを得るための触媒成分の調製条件は特に制限がないが、公知の触媒調製法で得られるTi/Mo/V触媒、またはTi/W/V触媒が好結果を与え易く、MoまたはWの酸化物が1~10原子%、Vが1~10原子%が好ましく、特にVの含有量が3~7原子%のものが、コーティング層が薄くても高活性が得られるため好都合である。なお、本発明思想からすれば、触媒スラリがリン酸イオンを含む化合物を含有してもよいことは言うまでもない。

【0024】

リン酸イオン(リンのオキソ酸イオン)を含む化合物とMoやWのオキソ酸化合物とは、混合しても沈殿を生成することなく、安定な混合溶液として得やすいが、V化合物はリン酸イオンと反応して沈殿を生成し易い。廃液を可及的に出さないためには、脱硝や金属水銀の酸化活性の高いV化合物とリン酸イオンとの安定な混合溶液を得て、含浸操作で担持できるようにすることが重要である。このためには請求項5に示した化合物の組合せが好結果を与える。これには本発明者の発明になる示性式(NH₄)₃Mo₂V₃O₁₅(特開2000-308832号公報)の化合物、または硫酸バナジルや蔞酸バナジルなどのバナジル化合物とリン酸あるいはリン酸アンモニウムとの組み合わせが、一般的な工業試薬から高濃度の任意組成の溶液が得易い点で好都合である。

【実施例】

【0025】

以下具体例を用いて本発明を詳細に説明する。

[再生用触媒例]

酸化チタン(TiO₂)、酸化タングステン(WO₃)及び酸化バナジウム(V₂O₅)からなり、Ti/W/V原子比が95.5/5/0.5なる触媒成分と、シリカアルミナ系無機繊維を触媒成分に対し15重量%、結合剤としてSiO₂を8%とを含有する組成物が、厚さ0.2mmのSUS430製鋼板をメタルラス加工した厚さ0.7mmの基材に担持されてなる板状触媒を、米国東部炭焚ボイラ排ガスに約2年間使用したのを選び、再生試験に供した。本触媒を再生用触媒Iと呼ぶ。

【0026】

これとは別に、酸化チタン (TiO_2)、酸化モリブデン (MoO_3) 及び酸化バナジウム (V_2O_5) からなり、Ti/W/V原子比が94/5/1なる触媒成分と、シリカアルミナ系無機繊維を触媒成分に対し15重量%、結合剤として SiO_2 を8%とを含有する組成物が、厚さ0.2mmのSUS430製鋼板をメタルラス加工した厚さ0.7mmの基材に担持されてなる板状触媒を、石油コークスと米国東部炭とを混焼するボイラ排ガスに約2年間使用したものを選び、再生試験に供した。本触媒を再生用触媒IIと呼ぶ。

【0027】

本触媒の表面に付着した不純物を蛍光X線分析により測定し、その主なものを使用前後で比較した。これと併せて、 $20 \times 100\text{mm}$ の大きさに切り出したテストピースを用いて脱硝性能、 SO_2 酸化率、水銀酸化率を表1~3の条件で測定し使用前後で比較した。結果を表4にまとめて示した。

10

【0028】

(実施例1及び2)

85%リン酸13g及び26gに各々水を加えて100gにし、リン酸担持用溶液を調製した。

上記再生用触媒Iを $100 \times 100\text{mm}$ の寸法に切り出し、上記溶液に浸漬後120 で乾燥して再生触媒を得た。

この場合のリン酸担持量は P_2O_5 として4重量%と8重量%である。

(実施例3~4)

上記再生用触媒IIを用い、実施例1及び2と同様の処理を行った。

【0029】

20

(比較例1及び2)

実施例1及び3の再生法におけるリン酸を純水に変え、他は同様方法で処理を行った。

(実施例5)

実施例1のリン酸をリン酸二水素アンモニウムに替え同様の試験を行った。

(実施例6)

特開2000-308832号公報に開示された方法により示性式 $(\text{NH}_4)_3\text{Mo}_2\text{V}_3\text{O}_{15}$ なる化合物を含有する溶液を調製し、これにリン酸、及び水を加えてリン酸10wt%、 $(\text{NH}_4)_3\text{Mo}_2\text{V}_3\text{O}_{15}$ が10重量%含まれる溶液を作成した。本液中に再生用触媒Iを浸漬後、液切り、120 で乾燥した。

【0030】

30

(実施例7)

85%リン酸12gと硫酸バナジル8gとを水80gに溶解した溶液を用い、実施例6と同様の処理を行った。

(実施例8)

85%リン酸6gとモリブデン酸アンモニウム10gとを水84gに溶解した溶液を用い、実施例6と同様の処理を行った。

(比較例3~5)

実施例6~8におけるリン酸を純水に変え、他は同様の方法で処理した。

【0031】

(実施例9)

40

再生用触媒Iを $100 \times 100\text{mm}$ の寸法に切り出し、60 に加温した5%蔞酸溶液200ml中に浸漬し、時々揺り動かしながら1時間洗浄、その後120 で乾燥した。得られた洗浄後触媒を実施例6と同様の方法で調製したリン酸6重量%、 $(\text{NH}_4)_3\text{Mo}_2\text{V}_3\text{O}_{15}$ が7.5重量%含有される溶液に浸漬後120 で乾燥して再生触媒を得た。

(比較例6)

実施例9における洗浄処理だけを行った。

(比較例7)

実施例9における洗浄処理後の触媒に、 $(\text{NH}_4)_3\text{Mo}_2\text{V}_3\text{O}_{15}$ だけが7.5重量%含有される溶液を担持した触媒を調製した。

【0032】

50

(実施例10)

酸化チタン粉末20kgにモリブデン酸アンモニウム($(\text{NH}_4)_6 \cdot \text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)を2.48kg、メタバナジン酸アンモニウム 1.97kg、蔞酸3.0kg、及び水を34%になるように加えてニーダで混練し、得られたペーストを3mm の柱状に造粒、流動層乾燥器で乾燥、500 で2時間焼成後、ハンマーミルで粉砕して1 μm 以下50%以上の触媒粉末を得た(V含有量:6atom%)。この粉末3kgにシリカゾル(SiO_2 含有量20%)3kgを水6kgに加えて攪拌し、コーティング用スラリを調製した。

このスラリ中に実施例1で得られた触媒を浸漬後、垂直に引き上げて液切り後、大気中で1時間、続いて120 で1時間乾燥し、本発明の再生触媒を得た。

【0033】

10

[試験例]

実施例1~10、比較例1~7の触媒について、表1~3の条件で脱硝率、 SO_2 酸化率、及びHgの酸化活性を測定した。得られた結果を第5表にまとめて示した。

実施例1~5と、及び比較例1及び2との比較から明らかのように、本発明の再生法になる触媒は極めて低い SO_2 酸化率を有しながら、高い脱硝活性、及びHg酸化率を維持している。また、リン酸イオンと触媒活性成分とを担持した実施例6~10、触媒活性成分のみを担持した比較例3~5、及び7とを比較すると、本発明の再生法によれば、低い SO_2 酸化率のままで、脱硝性能及びHg酸化率を大幅に改善できることが分る。

【0034】

また、従来の薬液洗浄再生に相当する比較例6の方法をみると、 SO_2 酸化率こそ一定限下がっているが、脱硝性能及びHg酸化率は極めて低いものしか得られていない。また、薬液洗浄と活性成分の担持とを組み合わせた再生に相当する比較例7では、高い脱硝性能と水銀酸化率が得られているが、 SO_2 酸化率も大きく増大するという結果が得られた。

20

【0035】

このように本発明の使用済触媒の再生方法は、 SO_2 酸化率を大幅に低減できるだけでなく、再生処理により使用済触媒に高い脱硝性能と、同時に高いHg酸化性能とを付与することができる優れた方法であることが分る。

【0036】

【表1】

| 項目 | 値 |
|-----------------|----------------------|
| 1. ガス組成 | |
| NO _x | 200 ppm |
| NH ₃ | 240 ppm |
| SO ₂ | 500 ppm |
| O ₂ | 3 % |
| CO ₂ | 12 % |
| H ₂ | 12 % |
| 2. ガス流量 | 3 ㎥/分 |
| 3. 温度 | 350℃ |
| 4. 触媒充填量 | 20mm 幅×100mm(全長)・1 枚 |

30

40

【0037】

【表 2】

| 項目 | 値 |
|--|----------------------|
| 1. 組成 SO ₂ O ₂ | 500 ppm 3 % |
| 2. ガス流量 | 1.2 ㊦/分 |
| 3. 温度 | 380℃ |
| 4. 触媒充填量 | 20mm 幅×100mm(全長)・3 枚 |

10

【 0 0 3 8 】

【表 3】

| 項目 | 値 |
|---|--|
| 1. ガス組成 NO _x NH ₃ SO ₂ O ₂ CO ₂ H ₂ O Hg HC l | 300 ppm 300 ppm 1000 ppm 3 % 12 % 12 % 10 ng/㊦ ³ 30ppm |
| 2. ガス流量 | 3 ㊦/分 |
| 3. 温度 | 350℃ |
| 4. 触媒充填量 | 20mm 幅×100mm(全長)・3 枚 |

20

30

【 0 0 3 9 】

【表 4】

| 名称 | 区分 | 触媒表面の主な付着物 (wt%) | | | | 性能 (%) | | |
|--------------|-----|--------------------------------|-------------------------------|-----|--------------------------------|---------------------|-----|-------|
| | | Fe ₂ O ₃ | V ₂ O ₅ | CaO | As ₂ O ₃ | SO ₂ 酸化率 | 脱硝率 | Hg酸化率 |
| 再生用 触媒 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 触媒 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 |

40

【 0 0 4 0 】

【表 5】

| 区分 | 使用済み触媒 | 処理 | 触媒性能(%) | | |
|--------|----------|-----------------------------|---------------------|-----|-------|
| | | | SO ₂ 酸化率 | 脱硝率 | Hg酸化率 |
| 実施例 1 | 再生用触媒 I | 11%リン酸含浸 | 0.6 | 54 | 46 |
| 実施例 2 | " | 22%リン酸含浸 | 0.5 | 53 | 43 |
| 実施例 3 | 再生用触媒 II | 11%リン酸含浸 | 1.1 | 63 | 61 |
| 実施例 4 | " | 22%リン酸含浸 | 0.7 | 59 | 58 |
| 実施例 5 | 再生用触媒 I | 13%リン酸二水素アンモニウム | 0.9 | 55 | 46 |
| 実施例 6 | " | 10%リン酸+10%Mo-V 化合物 | 0.9 | 63 | 79 |
| 実施例 7 | " | 10%リン酸+8%硫酸バナジル | 0.8 | 60 | 78 |
| 実施例 8 | " | 5%リン酸+10%モリブデン酸アンモニウム含浸 | 1.1 | 56 | 55 |
| 実施例 9 | " | 5% 蔘酸洗浄後、6%リン酸+7.5%Mo-V 化合物 | 0.7 | 64 | 79 |
| 実施例 10 | " | 実施例 1+触媒コーティング | 1.2 | 71 | 80 |
| 比較例 1 | 再生用触媒 I | 純水含浸 | 6.1 | 55 | 44 |
| 比較例 2 | 再生用触媒 II | 純水含浸 | 4.9 | 72 | 69 |
| 比較例 3 | 再生用触媒 I | 10%Mo-V 化合物含浸 | 8.2 | 67 | 81 |
| 比較例 4 | " | 8%硫酸バナジル含浸 | 6.2 | 69 | 77 |
| 比較例 5 | " | 10%モリブデン酸アンモニウム含浸 | 5.7 | 59 | 56 |
| 比較例 6 | " | 5%蔘酸洗浄のみ | 2.1 | 33 | 35 |
| 比較例 7 | " | 5%蔘酸洗浄+10%Mo-V 化合物含浸 | 5.3 | 74 | 83 |

10

20

フロントページの続き

| | | | | |
|----------------------|------------------|---------------|---------|---|
| (51)Int.Cl. | | F I | | |
| B 0 1 D 53/86 | (2006.01) | B 0 1 D 53/36 | | Z |
| B 0 1 D 53/94 | (2006.01) | B 0 1 D 53/36 | | D |
| B 0 1 D 53/96 | (2006.01) | B 0 1 D 53/36 | | K |
| | | B 0 1 D 53/36 | 1 0 2 E | |

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B名)

B 0 1 J 2 1 / 0 0 - 3 8 / 7 4

B 0 1 D 5 3 / 8 6

B 0 1 D 5 3 / 9 4