

焦化厂失活低温 SCR 催化剂再生性能研究

唐 萌, 刘文杰, 龙一飞, 纪明轩, 陈颖慧, 胡将军*

(武汉大学资源与环境科学学院, 湖北 武汉 430079)

摘要:对国内某焦化厂商用失活 $V_2O_5-MoO_3/TiO_2$ 低温选择性催化还原法(SCR)催化剂进行了失活原因分析,并对其再生处理最佳条件进行了探究。结果表明,硫酸盐与炭黑覆盖堵塞造成了低温催化剂的中毒失活,采用“热再生+酸洗再生”联合工艺再生效果良好,当热再生温度为 $300^\circ C$ 、稀盐酸浓度为 0.8 mol/L 时,再生效果最佳,再生催化剂最佳脱硝效率提升至 88.8% ;表征分析结果表明,再生催化剂氧化性能和表面酸度增强,催化剂吸附能力和活性得到恢复,具有良好的工业应用潜力。

关键词:焦化厂;低温 SCR 催化剂;烟气脱硝;再生

中图分类号:TQ426

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2023)08-0198-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2023.08.037

Regeneration of deactivated low temperature SCR catalyst in coking plant

TANG Meng, LIU Wen-jie, LONG Yi-fei, JI Ming-xuan, CHEN Ying-hui, HU Jiang-jun*

(School of Resource and Environmental Sciences, Wuhan University, Wuhan 430079, China)

Abstract: The reason for deactivation of $V_2O_5-MoO_3/TiO_2$, a low temperature SCR catalyst used by a coking plant, is found, and the optimal conditions for the regeneration of the deactivated catalyst are explored. The results show that the deactivation is caused by the coverings of sulfate and carbon black. A combined regeneration method of “thermal+pickling regeneration” can lead to a good regeneration effect. The regeneration effect is the best when the thermal regeneration temperature is $300^\circ C$, and the concentration of dilute hydrochloric acid is $0.8\text{ mol}\cdot L^{-1}$. The best denitration efficiency of the regenerated catalyst rises to 88.8% . It is verified by the characterization that the oxidation performance and surface acidity of the regenerated catalyst are enhanced, and the adsorption capacity and activity are restored. The regeneration method has a good industrial application potential.

Key words: coking plant; low temperature SCR catalyst; flue gas denitration; regeneration

工业尾气中的氮氧化物(NO_x)会造成光化学烟雾、酸雨污染等环境问题^[1]。除传统电力(热力)行业和机动车外,玻璃、焦化、水泥和工业窑炉等非电力行业中氮氧化物的排放量也不容忽视,与此同时,国家对于非电力行业氮氧化物排放标准也逐步提高。选择性催化还原法(Selective Catalytic Reduction, SCR)是目前应用最广泛的脱硝方法,其脱硝效率可达 95% 以上,可以很好地适应焦化烟气污染物的治理^[2-3]。SCR 催化剂是烟气脱硝技术的关键,将直接影响整个系统的脱硝效率。已经得到广泛商用的是钒基 SCR 催化剂,其最佳活性温度窗口一般在 $320\sim 430^\circ C$ 间,而焦炉烟道气温度一般在 $300^\circ C$ 以下,若将电厂使用的钒基催化剂直接用于其他非电力行业,将难以高效发挥脱硝活性且易失活^[4]。

中低温 SCR 脱硝催化剂的使用化学寿命一般在 $1\sim 3a$,催化剂脱硝效率会随着使用寿命的延长而逐渐降低,直到催化剂最终由于活性过低而废

弃^[5],直接更换新鲜催化剂不仅费用昂贵,而且更换下来的失活催化剂由于存在大量 V 等有毒元素而给其后续处理带来了很大困难。选择对失活 SCR 催化剂进行再生处理以恢复其活性符合经济效益和环境效益的要求。现有的再生技术包括水洗再生技术、热还原再生技术、酸洗再生技术等^[6]。有研究表明,经过再生的脱硝催化剂的活性可恢复至初始性能的 $90\%\sim 105\%$,化学使用寿命及机械性能与新鲜催化剂相当^[7]。因此,再生技术可以延长催化剂的使用寿命,但对不同来源的失效催化剂,其再生方法或工艺也有所不同^[8]。催化剂的再生需要根据催化剂的中毒失活原因针对性地进行选择,同时,在实际工况中催化剂的失活原因不是单一情况,考虑复合多种工艺更有利于恢复其活性水平。

笔者针对国内某焦化厂失活商业低温 SCR 催化剂进行分析,以研究其失活的主要原因,并根据低温催化剂的失活原因选择“热再生+酸洗再生”联合

收稿日期:2022-09-01;修回日期:2023-05-26

作者简介:唐萌(1999-),女,硕士研究生,研究方向为烟气脱硝脱汞,tmmt1999666@163.com;胡将军(1963-),男,博士,教授,研究方向为烟气脱硝脱汞,通讯联系人,jjhu1963@outlook.com。

工艺进行再生,结合再生前后催化剂的活性评价和一系列的表征手段进行分析。

1 实验方法

1.1 失活催化剂的准备

实验所用的失活商业低温 SCR 催化剂为 V_2O_5 - MoO_3/TiO_2 催化剂,取自国内某焦化厂。新鲜催化剂在实际工况 250~300℃ 左右可达到 90% 以上的脱硝效率。

将失活脱硝催化剂裁接为半径 50 mm、长度 200 mm 的蜂窝圆柱体单元,预处理使用吹风机将催化剂孔间的飞灰粉尘吹扫干净。

1.2 催化活性评价

催化剂性能测试装置由配气系统、反应系统和检测系统构成,如图 1 所示。

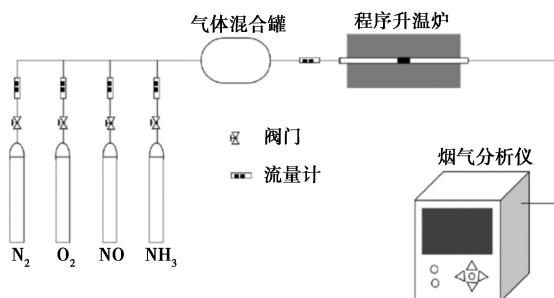


图 1 SCR 催化剂活性测试装置

各种气体组分采用高压钢瓶配气,通过气体流量计进行控制,所有实验空速设置为 $10\ 000\ h^{-1}$ 。 N_2 作为平衡气体,与 O_2 、 NO 、 NH_3 和 SO_2 经过气体混合罐均匀混合后通过管式炉反应。SCR 催化剂位于管式炉石英层的中间,在预定温度下进行脱硝反应,利用烟气分析仪在线连续检测反应器前后烟气中的 NO 的浓度。

实验模拟烟气各组分含量为: $NO\ 500\ \mu L/L$ 、 $NH_3\ 500\ \mu L/L$ 、5% O_2 、 N_2 为平衡气。 NO 转化率计算式为:

$$\eta = [(c_0 - c_1)/c_0] \times 100\% \quad (1)$$

式中: η 为 NO 脱除效率; c_0 为入口处 NO 浓度; c_1 为出口处 NO 浓度。

1.3 表征分析方法

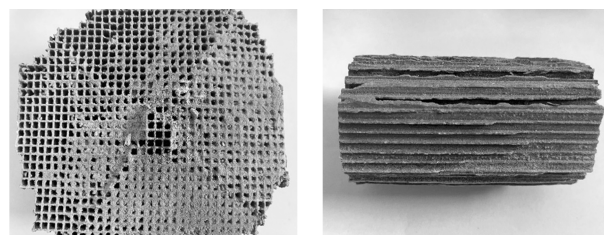
X 射线荧光光谱分析(XRF)采用的是荷兰帕纳科 panalytical Axios 系列的顺序式波长色散型 X 射线荧光光谱仪。氮气吸附实验(BET)采用的是麦克默瑞提克公司生产的 ASAP2460 快速比表面积与孔隙度分析仪。催化剂的晶相分析(XRD)采用的是荷兰帕纳科公司生产的 XPert Pro 型 X 射线衍射

仪。催化剂的表面形貌和微观区域元素分布分析采用日立生产的 Regulus8230 型扫描电子显微镜(SEM+EDS)。X 射线光电子能谱分析(XPS)采用的是美国 ThermoFischer 公司生产的 ESCALAB 250Xi 型 X 射线光电子能谱仪。

2 分析与讨论

2.1 催化剂失活原因分析

失活低温催化剂实物横纵截面图如图 2 所示。从图 2(a)中可以看出,催化剂的孔道堵塞情况严重,堵塞率在 50% 以上。从图 2(b)中可以看出,催化剂表面覆盖大量炭黑物质,这是由于焦化厂的烟气中含有煤焦油,此类芳香烃物质在低温燃烧不充分的情况下会生成炭黑固体颗粒,吸附在催化剂的表面占据活性位,覆盖催化剂微孔结构,阻碍气固相催化反应的进行,导致催化性能下降。



(a) 横截面图

(b) 纵截面图

图 2 失活低温催化剂实物横纵截面图

为更好地分析失活脱硝催化剂性能下降的原因,进行了 X 射线荧光光谱分析(XRF),结果如表 1 所示。从表 1 中可以看出,失活催化剂中除了 V 、 Mo 、 Ti 之外,还包括 S 、 Ca 、 Si 、 Mg 等元素,其中硫酸化物质量分数较高的原因是在实际工况使用过程中表面产生了 $(NH_4)_2SO_4$ 和 NH_4HSO_4 等硫酸盐,这些具有粘性的硫酸铵盐与烟气中飞灰共同作用造成了催化剂的孔内堵塞。

表 1 失活低温 SCR 催化剂的 XRF 分析

成分	TiO_2	SO_3	MoO_3	V_2O_5	CaO	SiO_2	MgO
质量分数/%	69.5	13.2	6.7	3.5	2.5	2.0	1.0

2.2 低温失活催化剂的再生

根据催化剂失活原因选择热再生法和酸洗再生法联合工艺进行再生。热再生法是通过加热分解催化剂表面的硫酸铵盐,再通过降温处理的方式暴露出活性位点^[9],同时升高至一定温度可以灰化表面炭黑物质;酸洗再生法对于去除催化剂孔道中沉积盐类物质等以及改善催化剂碱金属中毒方面具有很

好的效果^[10]。选择热再生法和酸洗再生法联合工艺进行失活低温催化剂的再生,可以很好地结合二者的优点,再生工艺流程如图 3 所示。

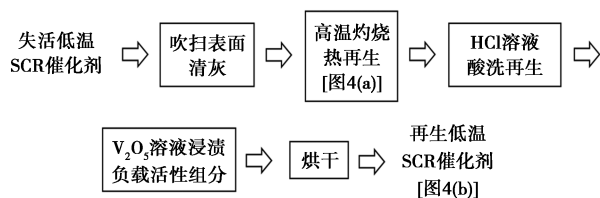
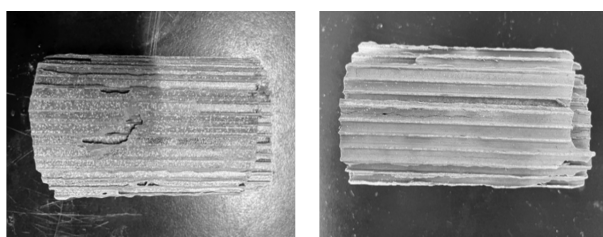


图 3 失活低温催化剂再生工艺流程

失活催化剂单元在高温炉内高温灼烧 1 h, 得到热再生催化剂, 如图 4(a) 所示。由于 NH_4HSO_4 等硫酸铵盐的热分解温度在 200°C 左右, 炭黑等物质燃烧灰化温度在 $300\sim 400^\circ\text{C}$ 之间, 选择 $250\sim 400^\circ\text{C}$ 的温度区间对失活催化剂进行灼烧热再生处理, 不同温度处理的热再生催化剂在 250°C 条件下的脱硝效率如图 5 所示。在 $250\sim 350^\circ\text{C}$ 之间, 脱硝效率随着热再生温度上升而上升, 说明热再生能有效恢复催化剂活性。当灼烧温度上升至 400°C , 热再生催化剂的脱硝效率略微下降, 这是由于高温条件会导致催化剂烧结现象的产生, 从而影响催化剂的活性, 降低脱硝效率。考虑到能源消耗, 选择 300°C 作为最佳热再生温度。



(a) 热再生催化剂 (b) 热再生+酸洗再生催化剂

图 4 再生后催化剂实物图

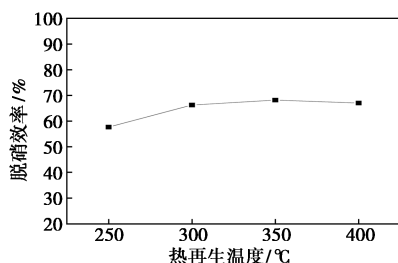


图 5 不同温度热再生催化剂的脱硝效率

将热再生催化剂单元在盐酸溶液内浸泡 30 min 以进行酸洗, 酸洗后在偏钒酸铵溶液中浸渍 2 h 进行活性组分再负载, 最后进行烘干干燥处理, 结果如图 4(b) 所示。不同盐酸浓度酸洗再生的催化剂在 250°C 条件下的脱硝效率如图 6 所示。从图 6 中可

以看出, 当盐酸浓度低于 0.8 mol/L 时, 催化剂再生效果随盐酸浓度的增加而得到强化, 最高可达 84.5% ; 继续提升酸浓度, 催化剂脱硝效率基本保持不变, 考虑到经济效益以及过高浓度的盐酸对于催化剂机械性能的损害^[11], 确定 0.8 mol/L 盐酸为最优酸洗浓度。

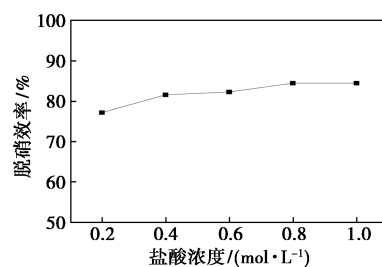
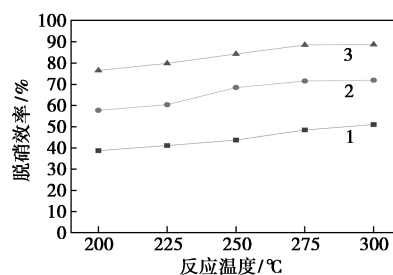


图 6 不同浓度盐酸酸洗再生催化剂的脱硝效率

再生前后催化剂的脱硝效率随温度变化的关系曲线如图 7 所示。



1—失活催化剂; 2—热再生催化剂; 3—热再生+酸洗再生催化剂

图 7 再生前后催化剂在不同温度下的脱硝效率

从图 7 中可知, 未经再生处理的失活脱硝催化剂, NO_x 的转化率在 $40\%\sim 50\%$ 之间, 经过灼烧热再生后的 SCR 催化剂脱硝效率得到明显提升, 在 $200\sim 275^\circ\text{C}$ 的温度区间内, 热再生前后催化剂的脱硝效率都随温度升高而升高, 这是由于灼烧热再生后表面覆盖物质减少后活性位点得到恢复, 同时高温也能够加快分子之间的热运动, 在 275°C 的条件下, 脱硝效率从 51.0% 升高至 71.6% 。但是超过 275°C 后上升趋势明显变缓, 此时温度对催化剂脱硝效率的影响开始减弱。热再生后进行酸洗再生的催化剂脱硝效率进一步升高, 在 300°C 的条件下脱硝效率升高至 88.8% 。

再生前后催化剂的活性测试结果和 X 射线荧光光谱分析结果如表 2 所示。由表 2 中可以看出, 热再生过程能够去除表面炭黑物质以及部分硫酸盐, 但是催化剂表面沉积的钙盐镁盐含量变化不大; 酸洗再生则可以去除大部分的硫酸盐、钙盐镁

盐,但酸洗后活性组分 V 再负载后 Mo 和 V 的质量分数仍因流失而有所下降;热再生和酸洗再生联合再生的催化剂脱硝活性能够恢复至新鲜催化剂效率的 90%,实现催化剂的良好再生效果。

表 2 再生前后低温 SCR 催化剂的 XRF 分析

催化剂种类	失活催化剂	热再生催化剂	热再生+酸洗再生催化剂
$w(\text{TiO}_2)/\%$	69.5	69.56	65.63
$w(\text{SO}_3)/\%$	13.2	9.76	2.99
$w(\text{MoO}_3)/\%$	6.7	5.53	3.65
$w(\text{V}_2\text{O}_5)/\%$	3.5	2.97	2.93
$w(\text{CaO})/\%$	2.5	2.83	1.50
$w(\text{SiO}_2)/\%$	2.0	4.13	3.74
$w(\text{MgO})/\%$	1.0	0.82	0.39

2.3 表征分析结果

2.3.1 BET 分析

对再生前后的催化剂进行了 BET 测试,比表面积是衡量催化剂性能的一个关键因素。失活低温 SCR 催化剂再生前后的孔结构性质如表 3 所示。

表 3 再生前后的低温 SCR 催化剂孔结构性质

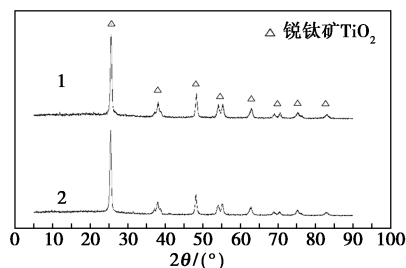
催化剂种类	比表面积/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	孔容/ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	平均孔径/ nm
失活催化剂	35.38	0.18	20.99
热再生催化剂	41.75	0.21	20.63
热再生+酸洗再生催化剂	51.05	0.22	15.37

从表 3 中可以看出,再生催化剂的比表面积从 $35.38 \text{ m}^2/\text{g}$ 提升至 $41.75 \text{ m}^2/\text{g}$,说明失活催化剂经过再生处理后,平均孔径下降,比表面积得到扩大,再生催化剂活性位点与烟气的有效接触面积增加,吸附性能得到一定程度的恢复。

2.3.2 XRD 分析

再生前后的催化剂的 XRD 谱图如图 8 所示。从图 8 中可以看出,仅出现了催化剂载体 TiO_2 的锐钛矿晶型的特征衍射峰,而没有出现 V_2O_5 、 MoO_3 或者 S、K、Ca 等元素化合物的特征峰,说明再生处理不会造成催化剂上锐钛矿晶型的改变,同时也说明 V、Mo 仍以无定型或高分散的形式存在于 TiO_2 载体表面^[12]。相较于再生催化剂,失活催化剂晶体结构的完整性为失活催化剂的再生提供了条件^[13],衍射峰更尖并且强度也略强,说明再生催化剂颗粒尺寸

更小、比表面积更大,有利于脱硝反应的进行^[14]。

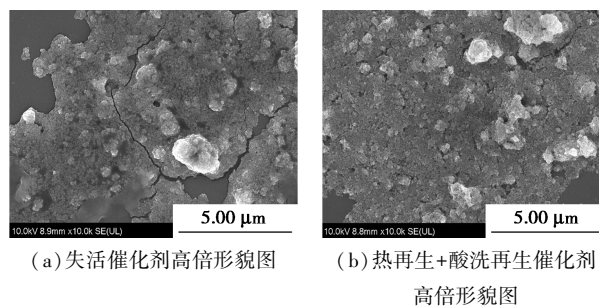


1—失活催化剂;2—热再生+酸洗再生催化剂

图 8 再生前后催化剂 XRD 谱图

2.3.3 SEM 分析

再生前后的催化剂的 SEM 图如图 9 所示。从图 9 中可以看出,催化剂经过长时间连续工作而失活之后,表面形貌存在细小裂缝,并且存在十分严重的颗粒团聚现象^[15]。表面覆盖的黑色物质为炭黑,炭黑会导致催化剂活性位点与烟气的有效接触面积减少,降低催化剂活性,从而造成物理性失活。再生处理后,催化剂的表面变得更加平整,结构变得更加紧密,说明再生催化剂表面活性组分分散度更好,可以为脱硝反应提供更多的活性位点^[16]。



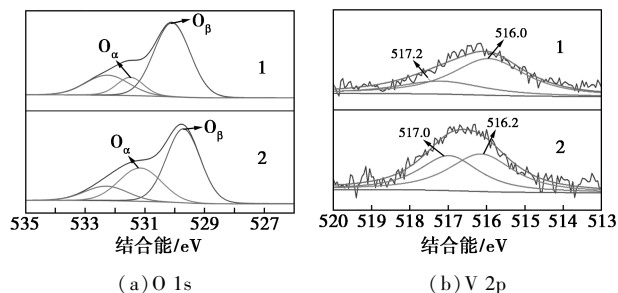
(a) 失活催化剂高倍形貌图

(b) 热再生+酸洗再生催化剂高倍形貌图

图 9 再生前后催化剂 SEM 图谱

2.3.4 催化剂的表面化学形态(XPS)

对失活催化剂和经过再生之后催化剂的 XPS 光谱进行分析,以研究催化剂中不同元素的价态以及不同形态之间的电子传导的变化趋势,结果如图 10 所示。



(a) O 1s

(b) V 2p

1—失活催化剂;2—热再生+酸洗再生催化剂

图 10 再生前后催化剂 XPS 能谱分析

从图 10(a)中可以看出,531.1~531.4 eV 归属于化学吸附氧 (O_{α}) 的特征峰,而晶格氧 (O_{β}) 和化学吸附水 (O_{γ}) 的特征峰分别位于 530.1 eV 和 532.4~532.8 eV。研究表明, O_{α} 由于其良好的迁移性而在脱硝反应中发挥着主导作用。热还原再生后, O_{α} 占比由 12.6% 上升至 30.6%,表明催化剂活性明显增强,更加有利于脱硝反应的进行^[17]

由图 10(b)可知, V^{4+} 与 V^{5+} 的结合能分别位于 516.0~516.3 eV 和 517.0~517.2 eV^[18]。经过热还原再生之后, V^{5+} 占比从 29.5% 增加至 46.2%。 V^{5+} 属于酸性物质,是 SCR 催化剂表面酸性位点的主要活性组分^[19],随着 V^{5+} 质量分数的增加,表面酸性位点增加,催化剂表面酸度也会增强,氨气作为碱性气体还原剂在催化剂表面吸附作用增强,促进 NO_x 还原成 N_2 ,提升催化剂的脱硝效率。

3 结论

(1) 焦化厂低温失活催化剂失活的主要原因是表面硫酸盐与烟气中飞灰共同作用造成了催化剂孔道堵塞;同时表面覆盖大量的炭黑固体颗粒,造成有效比表面积下降。

(2) 热再生和酸洗再生联合工艺再生催化剂脱硝活性均得到大幅度上升。热再生可提高 20% 左右的脱硝活性,热再生后酸洗可继续提升 20% 左右的脱硝活性;再生催化剂脱硝效率在 300℃ 可达到 88.8%。

(3) 表征分析结果表明,低温 SCR 催化剂经过联合工艺再生后催化剂的表面更加平整、结构更加紧密。再生后催化剂表面化学吸附氧和 V^{5+} 质量分数明显增加,从而增强催化剂的氧化性能以及表面酸度,提升催化剂脱硝性能。

参考文献

- [1] Liu W, Long Y, Liu S, *et al.* Promotional effect of Ce in NH_3 -SCR and NH_3 -SCR reactions over Cu-Ce/SCR catalysts [J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2022, 107: 197-206.
- [2] 刘利, 母玉敏, 曹文平. 低温工况下 SCR 催化剂中毒的分析 [J]. *能源研究与管理*, 2021, (3): 70-73.
- [3] 张亦弛, 于洪涛, 徐铁君. 焦炉烟气二氧化硫和氮氧化物污染防治技术 [J]. *燃料与化工*, 2019, 50(1): 64-66.
- [4] 王淑勤, 刘丽凤, 程伟良. 低温 SCR 脱硝催化技术的应用进展 [J]. *能源与环境*, 2021, (2): 65-69.
- [5] Peng Y, Li J, Si W, *et al.* Deactivation and regeneration of a commercial SCR catalyst: Comparison with alkali metals and arsenic [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2015, 168: 195-202.
- [6] 刘显丽. 燃煤电厂 SCR 脱硝催化剂的失活与再生 [J]. *化工管理*, 2021, (35): 159-160.
- [7] Lisi L, Lasorella G, Malloggi S, *et al.* Single and combined deactivating effect of alkali metals and HCl on commercial SCR catalysts [J]. *Applied Catalysis B: Environ*, 2004, 50(4): 251-258.
- [8] 何发泉, 王宝冬, 马少丹, 等. 生物质电厂 SCR 脱硝催化剂失效及再生研究 [J]. *现代化工*, 2017, 37(8): 72-76.
- [9] Yu Y, Wang J, Chen J, *et al.* Regeneration of commercial selective catalyst reduction catalysts deactivated by Pb and other inorganic elements [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2016, 47: 100-108.
- [10] Chen W, Li Z, Hu F, *et al.* In-situ DRIFTS investigation on the selective catalytic reduction of NO with NH_3 over the sintered ore catalyst [J]. *Applied Surface Science*, 2018, 439: 75-81.
- [11] Uddin M A, Shimizu K, Ishibe K, *et al.* Characteristics of the low temperature SCR of NO_x with NH_3 over TiO_2 [J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2009, 309: 178-183.
- [12] 唐云, 杨凤林, 刘冰. $\gamma-Al_2O_3$ 负载 Mn 基催化剂低温催化臭氧氧化 NO [J]. *环境工程学报*, 2018, 12(9): 2540-2547.
- [13] 王夫美, 白鹏飞, 王志, 等. 燃煤电商业用 SCR 脱硝催化剂的失活机理及再生 [J]. *环境工程*, 2019, 37(6): 16-21.
- [14] Zheng Y, Jensen A D, Johnsson J E. Deactivation of $V_2O_5-WO_3-TiO_2$ SCR catalyst at a biomass-fired combined heat and power plant [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2005, 60: 253-264.
- [15] Zong L, Dong F, Zhang G, *et al.* Highly efficient mesoporous V_2O_5/WO_3-TiO_2 catalyst for selective catalytic reduction of NO_x : Effect of the valence of V on the catalytic performance [J]. *Catalysis Surveys from Asia*, 2017, 21: 103-113.
- [16] 官建敏, 李徐, 汪远, 等. 失活商业 SCR 催化剂在线维护技术 [J]. *环境工程学报*, 2019, 13(7): 1678-1686.
- [17] Qing M X, Su S, Wang L L, *et al.* Getting insight into the oxidation of SO_2 to SO_3 over $V_2O_5-WO_3/TiO_2$ catalysts: Reaction mechanism and effects of NO and NH_3 [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 361: 1215-1224.
- [18] Chen C, Cao Y, Liu S, *et al.* SCR catalyst doped with copper for synergistic removal of slip ammonia and elemental mercury [J]. *Fuel Processing Technology*, 2018, 181: 268-278.
- [19] Zhu M, Lai J K, Tumuluri U, *et al.* Nature of active sites and surface intermediates during SCR of NO with NH_3 by supported $V_2O_5-WO_3/TiO_2$ catalysts [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2017, 139: 15624-15627. ■