



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104815707 A

(43) 申请公布日 2015. 08. 05

(21) 申请号 201510229425. 4

*B01D 53/86*(2006. 01)

(22) 申请日 2015. 05. 07

(71) 申请人 中国华能集团清洁能源技术研究院  
有限公司

地址 102209 北京市昌平区北七家镇未来科  
技城华能创新基地实验楼 A 楼

(72) 发明人 闫巍 周扬 王磊 郜时旺  
许世森 冯向程

(74) 专利代理机构 西安智大知识产权代理事务  
所 61215

代理人 贾玉健

(51) Int. Cl.

*B01J 38/64*(2006. 01)

*B01J 23/30*(2006. 01)

*B01J 35/10*(2006. 01)

*B01D 53/56*(2006. 01)

权利要求书1页 说明书5页

(54) 发明名称

一种失活钒钛基蜂窝状脱硝催化剂低温改性  
再生液及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种失活钒钛基蜂窝状脱硝催  
化剂低温改性再生液及其制备方法,改性再生液  
由活性恢复液、低温改性液和去离子水组成,其  
中,活性恢复液由偏钒酸铵、草酸和去离子水组  
成;低温改性液由硝酸铈、钼酸铵和去离子水组  
成,将活性恢复液和低温改性液按一定质量比混  
合均匀,即得到低温改性再生液;采用本发明的  
改性再生液再生后的失活钒钛基蜂窝状脱硝催  
化剂,在恢复其高温下脱硝活性的同时,拓宽了脱  
硝反应的温度窗口,使催化剂在 200-400℃的宽温  
范围内脱硝效率均可达到 80%以上,满足了低温  
烟气脱硝的要求,经济环保,适合工业推广。

1. 一种失活钒钛基蜂窝状脱硝催化剂低温改性再生液,其特征在于,由以下组分组成:

活性恢复液      20wt%~50wt%;  
低温改性液      20wt%~40wt%;  
去离子水          余量。

2. 根据权利要求1所述失活钒钛基蜂窝状脱硝催化剂低温改性再生液,其特征在于,所述的活性恢复液由以下组分组成:

偏钒酸铵      1wt%~2wt%;  
草酸            1wt%~5wt%;  
去离子水      余量。

3. 根据权利要求1所述失活钒钛基蜂窝状脱硝催化剂低温改性再生液,其特征在于,所述低温改性液由以下组分组成:

硝酸铈          2wt%~4wt%;  
钼酸铵          0.5wt%~1.5wt%;  
去离子水      余量。

4. 权利要求1所述失活钒钛基蜂窝状脱硝催化剂低温改性再生液的制备方法,其特征在于,将活性恢复液和低温改性液按比例加入到去离子水中,机械搅拌30min~90min,使其混合均匀,静置陈化1~2h即得。

5. 根据权利要求4所述失活钒钛基蜂窝状脱硝催化剂低温改性再生液的制备方法,其特征在于,所述活性恢复液的制备过程为:

按比例称取1wt%~2wt%的偏钒酸铵,1wt%~5wt%的草酸,同时溶于余量的去离子水中,机械搅拌40min~80min,使其完全溶解即得。

6. 根据权利要求4所述失活钒钛基蜂窝状脱硝催化剂低温改性再生液的制备方法,其特征在于,所述低温改性液的制备过程为:

按比例称取2wt%~4wt%的硝酸铈,0.5wt%~1.5wt%的钼酸铵,同时溶于余量的去离子水中,机械搅拌10min~30min,使其完全溶解即得。

## 一种失活钒钛基蜂窝状脱硝催化剂低温改性再生液及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于化工技术领域,特别涉及一种失活钒钛基蜂窝状脱硝催化剂低温改性再生液及其制备方法。

### 背景技术

[0002] 我国的能源消耗以煤炭为主,电力生产主要来源于火电厂中煤的直接燃烧。火电厂排放的污染物包括可吸入固体颗粒物、二氧化碳、二氧化硫和氮氧化物( $\text{NO}_x$ )等。氮氧化物作为主要大气污染物之一,由于会引起酸雨、光污染、全球变暖以及削减臭氧层等,已经引起人们的广泛关注。随着经济的发展,环保需求日益高涨,我国对燃煤电厂氮氧化物排放浓度限制的不断加强,对火电厂烟气中的氮氧化物进行排放控制是继烟气脱硫后国家控制火电厂污染物排放的又一个重点举措。

[0003]  $\text{NO}_x$ 的控制主要分燃烧前和燃烧后两种,燃烧前控制主要有低氮燃烧、再燃烧技术;燃烧后控制主要分湿法和干法两种,其中干法中的选择性催化还原(SCR)法因低价和高效而倍受青睐,是目前工业应用最多的方法。其原理为在催化剂的作用下,用还原剂(常用 $\text{NH}_3$ 和尿素等)选择性地将氮氧化物还原为氮气。催化剂是整个SCR脱硝系统的核心,其性能的好坏直接关系到整体脱硝效率的高低。目前广泛应用于燃煤电厂的SCR脱硝催化剂是 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$ 体系催化剂,一个50MW机组需要催化剂 $100\text{m}^3$ 左右,约为人民币600万元,价格昂贵。电厂中SCR脱硝催化剂通常反应温度 $300\sim 500^\circ\text{C}$ ,布置在空气预热器和电除尘器上游(高灰侧),因此催化剂很容易受到灰分、碱金属、碱土金属、砷、二氧化硫等堵塞和中毒的影响而失活。如果将失活的SCR催化剂直接废弃,不仅浪费资源,还会导致重金属二次污染等问题。因此,研究SCR催化剂的再生工艺,对于降低脱硝系统的运行成本,缓解废弃催化剂的环境危害等具有重要意义。

[0004] 另外,近些年来低温脱硝的发展越来越受到重视,一些行业的工业锅炉,比如焦化锅炉、水泥玻璃窑炉、冶金钢铁烧结炉、部分化工厂锅炉等,由于不能直接使用高温脱硝技术而面临巨大环保压力。这些行业的烟气温度处于 $120^\circ\text{C}\sim 300^\circ\text{C}$ 范围内,远低于电厂SCR催化剂活性温度区间( $350^\circ\text{C}\sim 400^\circ\text{C}$ ),而我国目前尚没有成熟的低温SCR治理技术,因此这些行业面临着艰巨的 $\text{NO}_x$ 减排困难。低温脱硝相对于高温脱硝的核心就是催化剂,低温SCR脱硝法的关键仍是开发适用于低温烟气的SCR脱硝催化剂。

### 发明内容

[0005] 为了克服上述现有技术的缺点,本发明的目的在于提供一种失活钒钛基蜂窝状脱硝催化剂低温改性再生液及其制备方法,在恢复催化剂高温脱硝活性的基础上,通过添加 $\text{CeO}_2$ 和 $\text{MoO}_3$ 改性助剂,使再生后的失活钒钛基蜂窝状脱硝催化剂恢复高温脱硝活性的同时,拓宽了脱硝反应的温度窗口,使其在 $200\sim 300^\circ\text{C}$ 低温下仍然具有较高的脱硝活性。

[0006] 为了实现上述目的,本发明采用的技术方案是:

- [0007] 一种失活钒钛基蜂窝状脱硝催化剂低温改性再生液,由以下组分组成:
- [0008] 活性恢复液 20wt%~50wt% ;
- [0009] 低温改性液 20wt%~40wt% ;
- [0010] 去离子水 余量。
- [0011] 所述的活性恢复液由以下组分组成:
- [0012] 偏钒酸铵 1wt%~2wt% ;
- [0013] 草酸 1wt%~5wt% ;
- [0014] 去离子水 余量。
- [0015] 所述低温改性液由以下组分组成:
- [0016] 硝酸铈 2wt%~4wt% ;
- [0017] 钼酸铵 0.5wt%~1.5wt% ;
- [0018] 去离子水 余量。
- [0019] 本发明还提供了所述失活钒钛基蜂窝状脱硝催化剂低温改性再生液的制备方法,将活性恢复液和低温改性液按比例加入到去离子水中,机械搅拌 30min~90min,使其混合均匀,静置陈化 1~2h 即得。
- [0020] 其中所述活性恢复液的制备过程为:
- [0021] 按比例称取 1wt%~2wt%的偏钒酸铵,1wt%~5wt%的草酸,同时溶于余量的去离子水中,机械搅拌 40min~80min,使其完全溶解即得。
- [0022] 所述低温改性液的制备过程为:
- [0023] 按比例称取 2wt%~4wt%的硝酸铈,0.5wt%~1.5wt%的钼酸铵,同时溶于余量的去离子水中,机械搅拌 10min~30min,使其完全溶解即得。
- [0024] 与现有技术相比,本发明通过在再生后的失活钒钛基蜂窝状脱硝催化剂中添加助剂  $\text{CeO}_2$  和  $\text{MoO}_3$ ,提高了催化剂的脱硝活性并拓宽催化活性的温度窗口和抗  $\text{SO}_2$  中毒能力,通过  $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{WO}_3$ 、 $\text{CeO}_2$ 、 $\text{MoO}_3$  之间的相互作用,使催化剂在 150~400℃ 的宽温范围内都表现出较高的催化活性。

## 具体实施方式

- [0025] 下面结合实施例详细说明本发明的实施方式。
- [0026] 实施例 1
- [0027] 本实施例一种失活钒钛基蜂窝状脱硝催化剂低温改性再生液,由 25wt%的活性恢复液、25wt%的低温改性液以及余量的去离子水组成。其中活性恢复液由 1wt%的偏钒酸铵、1.2wt%的草酸以及余量的去离子水组成。低温改性液由 2.5wt%的硝酸铈、0.5wt%的钼酸铵以及余量的去离子水组成。
- [0028] 该失活钒钛基蜂窝状脱硝催化剂低温改性再生液的制备过程如下:
- [0029] 1. 配制活性恢复液:按比例称取 1wt%的偏钒酸铵、1.2wt%的草酸,同时溶于余量的去离子水中,机械搅拌 40min,使其完全溶解。
- [0030] 2. 配制低温改性液:按比例称取 2.5wt%的硝酸铈、0.5wt%的钼酸铵,同时溶于余量的去离子水中,机械搅拌 10min,使其完全溶解。
- [0031] 3. 依次将 25wt%的活性恢复液和 25wt%的低温改性液加入到余量的去离子水

中,机械搅拌 30min,使其混合均匀,静置陈化 1h,得到低温改性再生液。

[0032] 改性再生液配制完成后,采用某电厂失活了的钒钨钛型蜂窝状 SCR 脱硝催化剂为实验原料,催化剂截面尺寸 150mm×150mm,切取 30mm×30mm×50mm 的小块进行再生。

[0033] 催化剂脱硝效率评价条件和计算如下:

[0034] 将再生后的催化剂粉碎、过筛,得到粒径为 40~60 目之间的颗粒,取 0.308ml 颗粒放入催化剂活性评价装置中。催化剂活性评价试验在内径为 6mm 石英玻璃固定床反应器中进行。模拟气体以 N<sub>2</sub> 气为载气,其中含 NO:499.55mg/Nm<sup>3</sup>、NH<sub>3</sub>:283.08mg/Nm<sup>3</sup>、O<sub>2</sub> 为 3.4%,氨氮摩尔比 1.03,空速为 360000h<sup>-1</sup>。进入反应器之前,气体先在气体混合器内混合,再经过预热器预热。

[0035] 脱硝效率  $\delta$  (NO<sub>x</sub>) 定义为:

[0036]

$$\delta(\text{NO}_x) = \frac{\varphi(\text{NO}_x)_{\text{IN}} - \varphi(\text{NO}_x)_{\text{OUT}}}{\varphi(\text{NO}_x)_{\text{IN}}} \times 100\%$$

[0037] 式中, (NO<sub>x</sub>)<sub>IN</sub>、(NO<sub>x</sub>)<sub>OUT</sub> 分别为进、出口 NO<sub>x</sub> 的体积分数。

[0038] 利用上述检测方法和实验条件评价本专利中某电厂失活的催化剂实验原料得: 350℃ 条件下,失活催化剂脱硝效率为 43.96%,同条件下的未失活催化剂脱硝效率为 97.32%。

[0039] 再生后的催化剂脱硝脱汞性能评价结果如下表:

[0040] 表 1 实施例 1 各温度下脱硝效率

[0041]

|          | 反应温度 (°C) |       |       |       |       |
|----------|-----------|-------|-------|-------|-------|
|          | 200       | 250   | 300   | 350   | 400   |
| 脱硝效率 (%) | 84.36     | 85.19 | 87.33 | 90.65 | 90.88 |

[0042] 实施例 2

[0043] 本实施例一种失活钒钛基蜂窝状脱硝催化剂低温改性再生液,由 35wt% 的活性恢复液、25wt% 的低温改性液以及余量的去离子水组成。其中活性恢复液由 1wt% 的偏钒酸铵、1.2wt% 的草酸以及余量的去离子水组成。低温改性液由 2.5wt% 的硝酸铈、0.5wt% 的钼酸铵以及余量的去离子水组成。

[0044] 该失活钒钛基蜂窝状脱硝催化剂低温改性再生液的制备过程如下:

[0045] 1. 配制活性恢复液:按比例称取 1wt% 的偏钒酸铵、1.2wt% 的草酸,同时溶于余量的去离子水中,机械搅拌 50min,使其完全溶解。

[0046] 2. 配制低温改性液:按比例称取 2.5wt% 的硝酸铈、0.5wt% 的钼酸铵,同时溶于余量的去离子水中,机械搅拌 15min,使其完全溶解。

[0047] 3. 依次将 35wt% 的活性恢复液和 25wt% 的低温改性液加入到余量的去离子水中,机械搅拌 50min,使其混合均匀,静置陈化 1h,得到低温改性再生液。

[0048] 改性再生液配制完成后,同样采用实施例 1 中某电厂失活了的钒钨钛型蜂窝状 SCR 脱硝催化剂为实验原料,切取其中 30mm×30mm×50mm 的小块进行再生。再生后催化剂脱硝效率的评价条件和计算同实施例 1,结果如下。

[0049] 表 2 实施例 2 各温度下脱硝效率

[0050]

|          | 反应温度 (°C) |       |       |       |       |
|----------|-----------|-------|-------|-------|-------|
|          | 200       | 250   | 300   | 350   | 400   |
| 脱硝效率 (%) | 82.97     | 86.77 | 89.91 | 92.55 | 91.67 |

[0051] 实施例 3

[0052] 本实施例一种失活钒钛基蜂窝状脱硝催化剂低温改性再生液,由 40wt% 的活性恢复液、40wt% 的低温改性液以及余量的去离子水组成。其中活性恢复液由 2wt% 的偏钒酸铵、2wt% 的草酸以及余量的去离子水组成。低温改性液由 3.5% 的硝酸铈、1wt% 的钼酸铵以及余量的去离子水组成。

[0053] 该失活钒钛基蜂窝状脱硝催化剂低温改性再生液的制备过程如下:

[0054] 1. 配制活性恢复液:按比例称取 2wt% 的偏钒酸铵、2wt% 的草酸,同时溶于余量的去离子水中,机械搅拌 60min,使其完全溶解。

[0055] 2. 配制低温改性液:按比例称取 3.5wt% 的硝酸铈、1wt% 的钼酸铵,同时溶于余量的去离子水中,机械搅拌 20min,使其完全溶解。

[0056] 3. 依次将 40wt% 的活性恢复液和 40wt% 的低温改性液加入到余量的去离子水中,机械搅拌 60min,使其混合均匀,静置陈化 1.5h,得到低温改性再生液。

[0057] 改性再生液配制完成后,同样采用实施例 1 中某电厂失活了的钒钨钛型蜂窝状 SCR 脱硝催化剂为实验原料,切取其中 30mm×30mm×50mm 的小块进行再生。再生后催化剂脱硝效率的评价条件和计算同实施例 1,结果如下。

[0058] 表 3 实施例 3 各温度下脱硝效率

[0059]

|          | 反应温度 (°C) |       |       |       |       |
|----------|-----------|-------|-------|-------|-------|
|          | 200       | 250   | 300   | 350   | 400   |
| 脱硝效率 (%) | 88.54     | 91.66 | 95.54 | 96.77 | 96.98 |

[0060] 实施例 4

[0061] 本实施例一种失活钒钛基蜂窝状脱硝催化剂低温改性再生液,由 50wt% 的活性恢复液、30wt% 的低温改性液以及余量的去离子水组成。

[0062] 其中活性恢复液由 2wt% 的偏钒酸铵、2wt% 的草酸以及余量的去离子水组成。低温改性液由 3.5% 的硝酸铈、1wt% 的钼酸铵以及余量的去离子水组成。

[0063] 该失活钒钛基蜂窝状脱硝催化剂低温改性再生液的制备过程如下:

[0064] 1. 配制活性恢复液:按比例称取 2wt% 的偏钒酸铵、2wt% 的草酸,同时溶于余量的去离子水中,机械搅拌 80min,使其完全溶解。

[0065] 2. 配制低温改性液:按比例称取 3.5wt% 的硝酸铈、1wt% 的钼酸铵,同时溶于余量的去离子水中,机械搅拌 30min,使其完全溶解。

[0066] 3. 依次将 50wt% 的活性恢复液和 30wt% 的低温改性液加入到余量的去离子水中,机械搅拌 90min,使其混合均匀,静置陈化 2h,得到低温改性再生液。

[0067] 改性再生液配制完成后,同样采用实施例 1 中某电厂失活了的钒钨钛型蜂窝状 SCR 脱硝催化剂为实验原料,切取其中 30mm×30mm×50mm 的小块进行再生。再生后催化剂脱硝效率的评价条件和计算同实施例 1,结果如下。

[0068] 表 4 实施例 4 各温度下脱硝效率

[0069]

|          | 反应温度 (°C) |       |       |       |       |
|----------|-----------|-------|-------|-------|-------|
|          | 200       | 250   | 300   | 350   | 400   |
| 脱硝效率 (%) | 89.64     | 92.17 | 95.55 | 96.87 | 97.90 |

[0070] 由以上实施例实验结果可以看出,采用本专利中的低温改性再生液对失活催化剂再生后,催化剂脱硝效率得到明显恢复,基本可以达到新鲜催化剂的 NO<sub>x</sub> 脱除效果,并且在恢复其高温下脱硝活性的同时,拓宽了脱硝反应的温度窗口,使催化剂在 200-400°C 的宽温范围内脱硝效率均可达到 80% 以上,实现了较高的低温脱硝效率,大大提高了再生后 SCR 脱硝催化剂的适用范围,满足了低温烟气脱硝的要求,经济环保,适合工业推广。

[0071] 以上详细描述了本发明的优选实施方式,但是,本发明并不限于上述实施方式中的具体细节,在本发明的技术构思范围内,可以对本发明的技术方案进行多种简单变型,这些简单变型均属于本发明的保护范围。