



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104941655 B

(45)授权公告日 2017. 10. 17

(21)申请号 201510296300.3

B01D 53/56(2006.01)

(22)申请日 2015.06.02

(56)对比文件

(65)同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 104941655 A

CN 103877986 A,2014.06.25,

CN 103170346 A,2013.06.26,

(43)申请公布日 2015.09.30

N.Apostolescu.Selective catalytic reduction of nitrogen oxides by ammonia on iron oxide catalysts.《Applied Catalyst B:Environmental》.2005,第62卷(第1期),

(73)专利权人 清华大学  
地址 100084 北京市海淀区100084信箱82  
分箱清华大学专利办公室

审查员 谢仁峰

(72)发明人 李俊华 李想 刘帅 郝吉明

(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 23/888(2006.01)

B01D 53/90(2006.01)

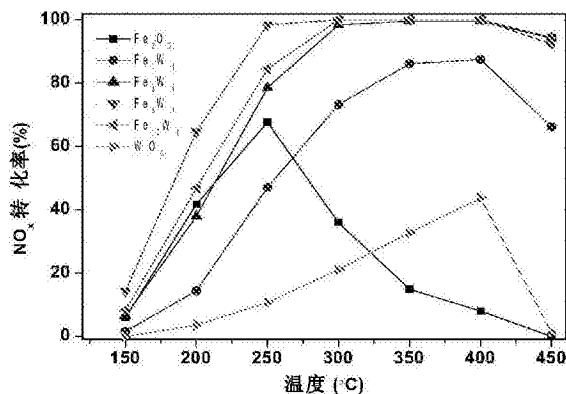
权利要求书1页 说明书4页 附图2页

(54)发明名称

一种新型铁钨复合氧化物脱硝催化剂及其制备和应用

(57)摘要

本发明公开了一种新型铁钨复合氧化物脱硝催化剂及其制备和应用,属于环境科学与技术领域,通过将铁盐和钨盐分别溶于去离子水中,混合均匀后加入到铵溶液中,通过搅拌、抽滤、干燥、焙烧后制得,其优点在于采用共沉淀方法使得铁和钨的氧化物混合均匀,两种组分的协同效应保证了催化剂具有较高的NO<sub>x</sub>转化率和较宽的温度窗口,N<sub>2</sub>的选择性在整个温度窗口内高于90%,而且其在200ppm SO<sub>2</sub>和5%的H<sub>2</sub>O存在的情况下仍具有很高的活性,本发明具有良好的催化活性和优异的抗水抗硫性,可应用于固定源烟气及柴油车尾气中NO<sub>x</sub>的高效净化。



1. 一种制备新型铁钨复合氧化物脱硝催化剂的方法,所述催化剂以 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 和 $\text{WO}_3$ 为活性组分,化学式为 $\text{Fe}_x\text{W}_y$ ,其中 $x/y=1\sim 10$ ,其特征在于,制备方法包括如下步骤:

(1) 按照 $\text{Fe}/\text{W}$ 摩尔比 $1\sim 10$ 的比例称取铁盐和钨盐混合,溶于30mL去离子水,用磁子进行搅拌,充分溶解得到水溶液;

(2) 将步骤(1)中制得的水溶液在室温下搅拌30~60min;

(3) 在磁子的搅拌下,向步骤(2)中混合所得的溶液中逐滴加入铵溶液,直至沉淀完毕,pH到达8;

(4) 将步骤(3)制得的物质进行抽滤,然后在 $100^\circ\text{C}$ 的烘箱内干燥3~4h,得到半成品;

(5) 将步骤(4)中得到的半成品放入马弗炉内,以 $2^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速率升温至 $400\sim 600^\circ\text{C}$ ,然后保温焙烧3~6h,最后炉内自然冷却,制得新型铁钨复合氧化物脱硝催化剂。

2. 根据权利要求1所述制备新型铁钨复合氧化物脱硝催化剂的方法,其特征在于,所述的铁盐为硫酸铁、硝酸铁、三氯化铁或硫酸铁铵。

3. 根据权利要求1所述制备新型铁钨复合氧化物脱硝催化剂的方法,其特征在于,所述的钨盐为偏钨酸铵。

4. 根据权利要求1所述制备新型铁钨复合氧化物脱硝催化剂的方法,其特征在于,所述钨盐在搅拌时加入,目的是加快钨盐的溶解,保证铁盐和钨盐混合均匀。

5. 根据权利要求1所述制备新型铁钨复合氧化物脱硝催化剂的方法,其特征在于,所述铵溶液为氨水、碳酸氢铵或碳酸铵。

6. 根据权利要求1所述制备新型铁钨复合氧化物脱硝催化剂的方法,其特征在于,所述 $\text{Fe}/\text{W}$ 摩尔比为 $1:1$ 、 $3:1$ 、 $5:1$ 或 $10:1$ 。

7. 根据权利要求1所述制备新型铁钨复合氧化物脱硝催化剂的方法,其特征在于,所述保温焙烧温度为 $500^\circ\text{C}$ ,时间为3h。

8. 根据权利要求1所述制备方法制备得到的新型铁钨复合氧化物脱硝催化剂。

9. 权利要求1所述制备方法得到的新型铁钨复合氧化物脱硝催化剂应用于净化固定源烟气中的 $\text{NO}_x$ 。

10. 根据权利要求9所述应用,其特征在于,包括以下步骤:

(1) 新型铁钨复合氧化物脱硝催化剂装入微型固定床反应器中,反应温度控制在 $150\sim 450^\circ\text{C}$ 之间;

(2) 氨气作为还原剂,控制气体的流量为 $200\text{mL}/\text{min}$ ,并控制空速为 $60000\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ 。

## 一种新型铁钨复合氧化物脱硝催化剂及其制备和应用

### 技术领域

[0001] 本发明属于环保中氮氧化物选择性还原催化剂制备技术领域,涉及固定源烟气和稀燃汽车尾气中氮氧化物的净化,具体涉及一种新型铁钨复合氧化物脱硝催化剂及其制备和应用。

### 背景技术

[0002] 氮氧化物( $\text{NO}_x$ )作为引起酸雨、光化学烟雾、臭氧层破坏等一系列生态环境问题的重要前驱体,严重威胁着人体健康和生态平衡。当前,消除固定源和移动源尾气产生的氮氧化物已成为环保领域的研究热点。其中氨气选择性催化还原(SCR)氮氧化物以其高效、成熟的优点成为主流的脱硝技术。当前已工业化的SCR催化剂是以 $\text{TiO}_2$ 作为载体,以 $\text{V}_2\text{O}_5$ 为主要的活性组份, $\text{WO}_3$ 或 $\text{MoO}_3$ 为助剂制备而成。然而,该类催化剂活性窗口较窄、起活温度高且活性组分 $\text{V}_2\text{O}_5$ 高温下易液化,毒性较大。因此,开发新型脱硝催化剂很有必要。

[0003] 铁基氧化物具有良好的脱硝催化性能和抗硫抗水能力,因此受到研究人员的广泛关注。但纯 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 的SCR活性不高,需要掺杂一定量其它原子形成复合氧化物,通过它们之间的协同效应提高其催化活性。目前,常见的铁基复合氧化物有 $\text{Fe-Mn}$ 、 $\text{Fe-Ce}$ 、 $\text{Fe-Ti}$ 、 $\text{Fe-Zr}$ 、等。它作为环境友好型非钒基SCR催化剂的一种,已成为学术界和产业界的一个研究热点。

### 发明内容

[0004] 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新型铁钨复合氧化物脱硝催化剂及其制备和应用,用于固定源的脱硝,该催化剂具有高活性、高选择性、无毒性和抗水抗硫性等优点,能很好的消除 $\text{NO}_x$ 。

[0005] 为了实现上述目的,本发明采用的技术方案是:

[0006] 一种新型铁钨复合氧化物脱硝催化剂,以 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 和 $\text{WO}_3$ 为活性组分,催化剂的化学式为 $\text{Fe}_x\text{W}_y$ ,其中 $x/y=1\sim 10$ 。

[0007] 该新型铁钨复合氧化物脱硝催化剂的制备方法,包括如下步骤:

[0008] (1) 按照 $\text{Fe}/\text{W}$ 摩尔比 $1\sim 10$ 的比例称取铁盐和钨盐混合,溶于30mL去离子水,用磁子进行搅拌,充分溶解得到水溶液;

[0009] (2) 将步骤(1)中制得的水溶液在室温下搅拌30~60min;

[0010] (3) 在磁子的搅拌下,向步骤(2)中混合所得的溶液中逐滴加入铵溶液,直至沉淀完毕,pH到达8;

[0011] (4) 将步骤(3)制得的物质进行抽滤,然后在 $100^\circ\text{C}$ 的烘箱内干燥3~4h,得到半成品;

[0012] (5) 将步骤(4)中得到的半成品放入马弗炉内,以 $2^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速率升温至 $400\sim 600^\circ\text{C}$ ,然后保温焙烧3~6h,最后炉内自然冷却,制得新型铁钨复合氧化物脱硝催化剂。

[0013] 所述的铁盐可以为硫酸铁、硝酸铁、三氯化铁或硫酸铁铵,钨盐可以为偏钨酸铵,钨盐在搅拌时加入,目的是加快钨盐的溶解,保证铁盐和钨盐混合均匀。

[0014] 所述铵溶液可以为氨水、碳酸氢铵或碳酸铵。

[0015] 所述Fe/W的摩尔比优选为1:1、3:1、5:1或10:1。

[0016] 本发明新型铁钨复合氧化物脱硝催化剂可应用于净化固定源烟气中的NO<sub>x</sub>,具体包括以下步骤:

[0017] (1) 新型铁钨复合氧化物脱硝催化剂装入微型固定床反应器中,反应温度控制在150~450℃之间;

[0018] (2) 氨气作为还原剂,控制气体的流量为200mL/min,并控制空速为60000mL·g<sup>-1</sup>·h<sup>-1</sup>。

[0019] 与现有技术相比,本发明的有益效果是:

[0020] 本发明与钒基催化剂相比,具有高活性、高选择性、无毒性和抗水抗硫性等优点,通过铁和钨的协同效应很好的提高了催化剂的催化活性和抗水抗硫性。本发明的铁钨复合氧化物在200-450℃温度区间内的脱除率达90%以上。

### 附图说明

[0021] 图1为制备的铁钨复合氧化物催化剂上NO<sub>x</sub>的转化率与反应温度的关系图。

[0022] 图2为制备的铁钨复合氧化物催化剂的N<sub>2</sub>选择性与反应温度的关系图。

[0023] 图3为实施例2制备的Fe<sub>5</sub>W<sub>1</sub>催化剂在350℃条件下,通入200ppm二氧化硫和5%水蒸气后NO<sub>x</sub>的转化率与时间的关系图。

### 具体实施方式

[0024] 下面结合附图和实施例详细说明本发明的实施方式。

[0025] 实施例1 Fe<sub>1</sub>W<sub>1</sub>样品的制备

[0026] (1) 称取6.1911g Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O和2.0659g (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>W<sub>7</sub>O<sub>24</sub>·6H<sub>2</sub>O混合,溶于30mL去离子水溶液,用磁子进行搅拌,充分溶解;

[0027] (2) 将步骤(1)中制得的水溶液在室温下搅拌30min;

[0028] (3) 在磁子的搅拌下,向步骤(2)中混合所得的溶液中逐滴加入氨水溶液,直至沉淀完毕(pH到达8);

[0029] (4) 将步骤(3)制得的物质进行抽滤,然后在100℃的烘箱内干燥3~4h,得到半成品;

[0030] (5) 将步骤(4)中得到的半成品放入马弗炉内,以2℃·min<sup>-1</sup>的速率升温至500℃,再在500℃下保温3h,最后炉内自然冷却,制得新型铁钨复合氧化物脱硝催化剂。

[0031] 该催化剂在500ppm NO,500ppm NH<sub>3</sub>,3%O<sub>2</sub>,剩余气体为N<sub>2</sub>的反应条件下,催化剂的用量为0.2g,反应空速为60000mL·g<sup>-1</sup>·h<sup>-1</sup>。采样温度点分别为:150、200、250、300、350、400和450℃,催化剂上NO<sub>x</sub>的转化率见图1,N<sub>2</sub>选择性见图2。可以看出350-400度活性在80%以上,N<sub>2</sub>选择性大于95%。

[0032] 实施例2 Fe<sub>3</sub>W<sub>1</sub>样品的制备

[0033] (1) 称取10.2291g Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O和1.1377g (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>W<sub>7</sub>O<sub>24</sub>·6H<sub>2</sub>O混合,溶于30mL去离子水溶液,用磁子进行搅拌,充分溶解;

[0034] (2) 将步骤(1)中制得的水溶液在室温下搅拌30min;

[0035] (3) 在磁子的搅拌下,向步骤(2)中混合所得的溶液中逐滴加入氨水溶液,直至沉淀完毕(pH到达8);

[0036] (4) 将步骤(3)制得的物质进行抽滤,然后在100℃的烘箱内干燥3~4h,得到半成品;

[0037] (5) 将步骤(4)中得到的半成品放入马弗炉内,以 $2^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速率升温至500℃,再在500℃下保温3h,最后炉内自然冷却,制得新型铁钨复合氧化物脱硝催化剂。

[0038] 该催化剂在500ppm NO,500ppm NH<sub>3</sub>,3%O<sub>2</sub>,剩余气体为N<sub>2</sub>的反应条件下,催化剂的用量为0.2g,反应空速为 $60000\text{ml}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ 。采样温度点分别为:150、200、250、300、350、400和450℃,催化剂上NO<sub>x</sub>的转化率见图1,N<sub>2</sub>选择性见图2。可以看出300-450度范围内脱硝活性在80%以上,N<sub>2</sub>选择性大于95%。

[0039] 实施例3 Fe<sub>5</sub>W<sub>1</sub>样品的制备

[0040] (1) 称取11.7637g Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O和0.7850g(NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>W<sub>7</sub>O<sub>24</sub>·6H<sub>2</sub>O混合,溶于30mL去离子水溶液,用磁子进行搅拌,充分溶解;

[0041] (2) 将步骤(1)中制得的水溶液在室温下搅拌30min;

[0042] (3) 在磁子的搅拌下,向步骤(2)中混合所得的溶液中逐滴加入氨水溶液,直至沉淀完毕(pH到达8);

[0043] (4) 将步骤(3)制得的物质进行抽滤,然后在100℃的烘箱内干燥3~4h,得到半成品;

[0044] (5) 将步骤(4)中得到的半成品放入马弗炉内,以 $2^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速率升温至500℃,再在500℃下保温3h,最后炉内自然冷却,制得新型铁钨复合氧化物脱硝催化剂。

[0045] 该催化剂在500ppm NO,500ppm NH<sub>3</sub>,3%O<sub>2</sub>,剩余气体为N<sub>2</sub>的反应条件下,催化剂的用量为0.2g,反应空速为 $60000\text{ml}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ 。采样温度点分别为:150、200、250、300、350、400和450℃,催化剂上NO<sub>x</sub>的转化率见图1,N<sub>2</sub>选择性见图2。催化剂在350℃条件下,通入200ppm二氧化硫和5%水蒸气后NO<sub>x</sub>的转化率与反应时间的关系见图3。可以看出250-450度范围内脱硝活性均在90%以上,N<sub>2</sub>选择性大于95%。

[0046] 实施例4 Fe<sub>10</sub>W<sub>1</sub>样品的制备

[0047] (1) 称取13.2550g Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O和0.4423g(NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>W<sub>7</sub>O<sub>24</sub>·6H<sub>2</sub>O混合,溶于30mL去离子水溶液,用磁子进行搅拌,充分溶解;

[0048] (2) 将步骤(1)中制得的水溶液在室温下搅拌30min;

[0049] (3) 在磁子的搅拌下,向步骤(2)中混合所得的溶液中逐滴加入氨水溶液,直至沉淀完毕(pH到达8);

[0050] (4) 将步骤(3)制得的物质进行抽滤,然后在100℃的烘箱内干燥3~4h,得到半成品;

[0051] (5) 将步骤(4)中得到的半成品放入马弗炉内,以 $2^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速率升温至500℃,再在500℃下保温3h,最后炉内自然冷却,制得新型铁钨复合氧化物脱硝催化剂。

[0052] 该催化剂在500ppm NO,500ppm NH<sub>3</sub>,3%O<sub>2</sub>,剩余气体为N<sub>2</sub>的反应条件下,催化剂的用量为0.2g,反应空速为 $60000\text{ml}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ 。采样温度点分别为:150、200、250、300、350、400和450℃,催化剂上NO<sub>x</sub>的转化率见图1,N<sub>2</sub>选择性见图2。可以看出250-450度范围内脱硝活性均在80%以上,N<sub>2</sub>选择性大于95%。

[0053] 实施例5  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 样品的制备

[0054] (1) 将15.1792g  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 溶于30mL去离子水溶液,用磁子进行搅拌,充分溶解;

[0055] (2) 将步骤(1)中制得的水溶液在室温下搅拌30min;

[0056] (3) 在磁子的搅拌下,向步骤(2)中混合所得的溶液中逐滴加入氨水溶液,直至沉淀完毕(PH到达8);

[0057] (4) 将步骤(3)制得的物质进行抽滤,然后在100℃的烘箱内干燥3~4h,得到半成品;

[0058] (5) 将步骤(4)中得到的半成品放入马弗炉内,以 $2^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速率升温至500℃,再在500℃下保温3h,最后炉内自然冷却,制得 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 氧化物脱硝催化剂。可以看出250度是脱硝活性最高(65%左右), $\text{N}_2$ 选择性均低于80%。

[0059] 该催化剂在500ppm  $\text{NO}$ ,500ppm  $\text{NH}_3$ ,3% $\text{O}_2$ ,剩余气体为 $\text{N}_2$ 的反应条件下,催化剂的用量为0.2g,反应空速为 $60000\text{ml} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ 。采样温度点分别为:150、200、250、300、350、400和450℃,催化剂上 $\text{NO}_x$ 的转化率见图1, $\text{N}_2$ 选择性见图2。

[0060] 实施例6  $\text{WO}_3$ 样品的制备

[0061] (1) 将3.4858g  $(\text{NH}_4)_6\text{W}_7\text{O}_{24} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶于30mL去离子水溶液,用磁子进行搅拌,充分溶解;

[0062] (2) 将步骤(1)中制得的水溶液在室温下搅拌30min;

[0063] (3) 在磁子的搅拌下,向步骤(2)中混合所得的溶液中逐滴加入氨水溶液,直至沉淀完毕(pH到达8);

[0064] (4) 将步骤(3)制得的物质进行抽滤,然后在100℃的烘箱内干燥3~4h,得到半成品;

[0065] (5) 将步骤(4)中得到的半成品放入马弗炉内,以 $2^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速率升温至500℃,再在500℃下保温3h,最后炉内自然冷却,制得 $\text{WO}_3$ 氧化物脱硝催化剂。

[0066] 催化剂在500ppm  $\text{NO}$ ,500ppm  $\text{NH}_3$ ,3% $\text{O}_2$ ,剩余气体为 $\text{N}_2$ 的反应条件下,催化剂的用量为0.2g,反应空速为 $60000\text{ml} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ 。采样温度点分别为:150、200、250、300、350、400和450℃,催化剂上 $\text{NO}_x$ 的转化率见图1, $\text{N}_2$ 选择性见图2。可以看出200-450度范围内脱硝活性小于40%, $\text{N}_2$ 选择性小于95%。

[0067] 综上,利用本发明催化剂,可保证有较高的 $\text{NO}_x$ 转化率和较宽的温度窗口, $\text{N}_2$ 的选择性在整个温度窗口内高于90%。而且其在200ppm  $\text{SO}_2$ 和5%的 $\text{H}_2\text{O}$ 存在的条件下仍具有很高的活性。

[0068] 申请人声明,本发明通过上述实施例来说明本发明的详细方法,但本发明并不局限于上述详细方法,即不意味着本发明必须依赖上述详细方法才能实施。所属技术领域的技术人员应该明了,对本发明的任何改进,对本发明产品各原料的等效替换及辅助成分的添加、具体方式的选择等,均落在本发明的保护范围和公开范围之内。

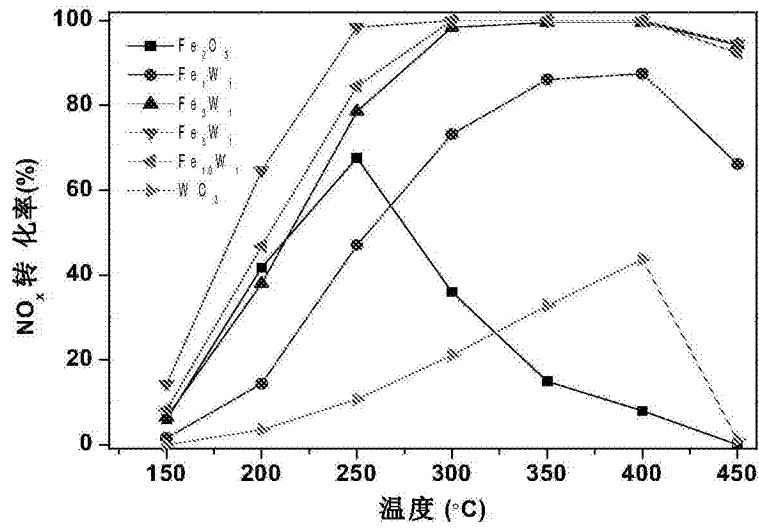


图1

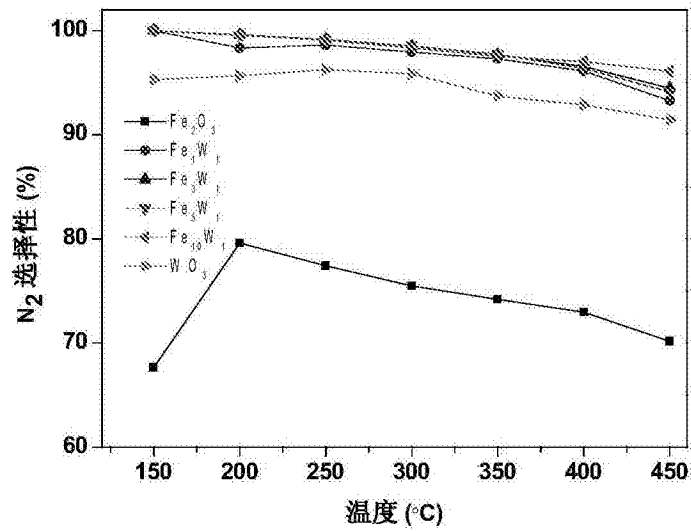


图2

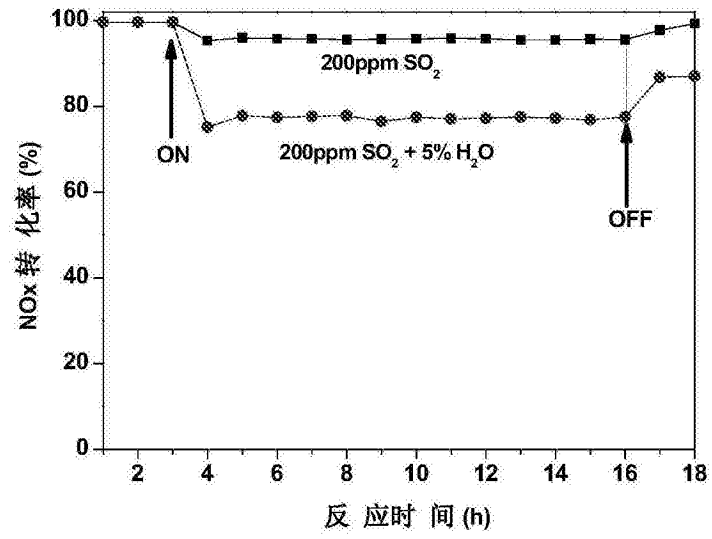


图3