



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 112427040 B

(45) 授权公告日 2022.12.20

(21) 申请号 202011287431.2

B01D 53/86 (2006.01)

(22) 申请日 2020.11.17

B01D 53/56 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

审查员 孙丹

申请公布号 CN 112427040 A

(43) 申请公布日 2021.03.02

(73) 专利权人 北京科技大学

地址 100083 北京市海淀区学院路30号

专利权人 北京科技大学顺德研究生院

(72) 发明人 张柏林 张深根

(74) 专利代理机构 北京金智普华知识产权代理

有限公司 11401

专利代理师 皋吉甫

(51) Int.Cl.

B01J 23/887 (2006.01)

B01J 23/888 (2006.01)

权利要求书1页 说明书13页

(54) 发明名称

一种负载型钒铁耦合全温域脱硝催化剂及其制备方法

(57) 摘要

本发明涉及一种负载型钒铁耦合全温域脱硝催化剂及其制备方法,属于烟气脱硝及资源循环利用领域。所述催化剂包括载体、催化助剂与活性组分,以质量分数计,所述催化剂中载体占75-95份,催化助剂占0-8份,活性组分占1-20份;所述的活性组分为 FeVO_4 、 FeV_2O_6 、 V_2O_5 、 Fe_2O_3 和 FeO ,以摩尔比计,所述活性组分中 $\text{V}:\text{Fe}=1:(0.5-10)$ 。所述制备方法可采用新鲜原料和废脱硝催化剂为原料制备,包括一次混练、二次混练、成型和煅烧工艺。

1. 一种负载型钒铁耦合全温域工业烟气脱硝催化剂的制备方法, 其特征在于, 包括以下步骤:

(1) 破碎、研磨: 将废脱硝催化剂破碎, 并通过磁选法去除废催化剂中 $\geq 90\%$ 的金属铁, 进一步将其研磨至平均粒径 $\leq 50\mu\text{m}$, 得到粉料;

(2) 一次混练: 在所述粉料中加入去离子水、草酸、无机强酸和催化助剂前驱体进行混练并升温至 $80-120^\circ\text{C}$, 混练均匀后保温 $4-12\text{h}$;

(3) 二次混练: 在一次混练后的泥料中加入Fe的前驱体进行搅拌后, 最后加入V前驱体进行二次混练并升温至 $60-160^\circ\text{C}$, 混练均匀后保温 $6-24\text{h}$; 钒的前驱体在加入前先溶于柠檬酸溶液, 使柠檬酸与V酸根离子络合, 减缓Fe离子与V酸根离子的剧烈反应, 进一步抑制钒酸铁在载体外结合, 形成团聚态的 FeVO_4 和 FeV_2O_6 组分; 柠檬酸的物质的量为V元素的物质的量的 $0.5-2$ 倍;

(4) 成型: 在二次混练后的泥料中加入成型助剂, 将泥料制成蜂窝状、板状或三叶草状;

(5) 煅烧: 将成型后的坯料干燥, 并在 $400-700^\circ\text{C}$ 煅烧 $2-8\text{h}$, 得到负载型钒铁耦合全温域脱硝催化剂;

所述催化剂包括载体、催化助剂和活性组分;

所述载体为 TiO_2 、 SiO_2 和 Al_2O_3 中的一种或一种以上; 所述催化助剂为 WO_3 和 MoO_3 中的一种或两种; 所述活性组分包括 FeVO_4 、 FeV_2O_6 、 V_2O_5 、 Fe_2O_3 和 FeO ;

以质量份数计, 所述催化剂中载体占 $75-95$ 份, 催化助剂占 $0-8$ 份, 活性组分占 $1-20$ 份; 以摩尔比计, 所述活性组分中 $\text{V} : \text{Fe} = 1 : (0.5-10)$;

所述废脱硝催化剂为废平板式脱硝催化剂、废蜂窝式脱硝催化剂及废波纹板式脱硝催化剂中的一种或一种以上, 且在所述废脱硝催化剂中, 控制所述废平板式脱硝催化剂的质量分数 $\geq 50\%$ 。

2. 根据权利要求1所述的一种负载型钒铁耦合全温域工业烟气脱硝催化剂的制备方法, 其特征在于, 步骤(1)中, 所述无机强酸为硫酸和硝酸中的一种或一种以上;

所述催化助剂前驱体为 $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_4$ 、 $(\text{NH}_4)_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{41}$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ 、 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ 中的一种或一种以上;

所述V前驱体为 NH_4VO_3 、 VOCl_2 中的一种或一种以上;

所述Fe前驱体为 $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 、 $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ 、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ 、 FeSO_4 中的一种或一种以上。

一种负载型钒铁耦合全温域脱硝催化剂及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种负载型钒铁耦合全温域脱硝催化剂及其制备方法,属于烟气脱硝及资源循环利用领域。

背景技术

[0002] 氮氧化物(NO_x)是我国首要大气污染物,可造成多种形式的大气污染。选择性催化还原(SCR)技术是实现工业烟气 NO_x 超低排放最主要的技术,主要使用钒基脱硝催化剂。钒基催化剂工作温度高,不能适应多行业不同烟气温度条件下的脱硝需求。因此,研发全温域脱硝催化剂以适应多行业不同烟气温度条件下的脱硝,以及电力行业不同负荷条件下烟气温度变化差异大的脱硝需求,具有重要的经济价值和节能环保效益。

[0003] 铁氧化物具有良好的中、低温段(120-300℃)脱硝活性,而钒氧化物具有优异的高温段(300-420℃)脱硝活性,因此钒铁耦合可实现全温域(120-420℃)高效脱硝。钒铁复合脱硝催化剂制备工艺及钒铁耦合结构决定了催化剂的脱硝性能,但现有钒铁复合基催化剂未实现高、中、低温性能的耦合,且未利用钒氧化物稳定的理化特性增强铁氧化物抗中毒性能。专利CN103157480A公开了一种氧化钒/铁氧化物脱硝催化剂及其制备方法,在纳米铁氧化物负载纳米钒氧化物,其中铁氧化物主要采用针铁矿制备,该催化剂铁氧化物主要作为催化剂的载体而非活性组分,相比于 TiO_2 载体成本更低,但该催化剂尚未充分发挥钒铁耦合催化作用。专利CN108465467A公开了一种应用于中低温烟气的高效 NH_3 -SCR脱硝催化剂,采用尿素将钒酸铵与硝酸铁在溶液中共同沉淀,获得 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和 FeVO_4 复合的脱硝催化剂。该工艺采用沉淀工艺制备,不仅产生大量废水,而且不利于工业化生产,同时采用油浴锅加热反应,存在效率低和风险高等问题。专利CN110801848A公开了一种平板式宽温抗硫SCR脱硝催化剂,采用钛铈复合氧化物空心球负载 Fe_2O_3 、 MoO_3 和 BaSO_4 ,经成型、干燥后再负载 V_2O_5 ,可制得宽温域脱硝催化剂。该方法同样使用了Fe和V组分,但主要以V为活性组分,而Fe的作用在于与Mo形成强烈的静电效应,以阻断或削弱 NH_4^+ - HSO_4^- 之间的离子作用力,而未利用V、Fe的耦合作用提高催化剂在全温域的脱硝活性。

发明内容

[0004] 针对上述问题,本发明提供一种负载型钒铁耦合全温域脱硝催化剂及其制备方法,利用铁氧化物良好的中、低温段脱硝活性和钒氧化物优异的高温段脱硝活性,通过特定的制备工艺耦合获得高效的全温域脱硝性能,且该催化剂的制备可通过新鲜原料或废脱硝催化剂制备,可获得大体一致的全温域脱硝性能。

[0005] 本发明是通过以下技术方案实现的:

[0006] 一种负载型钒铁耦合全温域脱硝催化剂,所述的催化剂包括载体、催化助剂与活性组分,所述的载体为 TiO_2 、 SiO_2 和 Al_2O_3 中的一种或一种以上;所述的催化助剂为 WO_3 和 MoO_3 中的一种或一种以上;所述的活性组分为 FeVO_4 、 FeV_2O_6 、 V_2O_5 、 Fe_2O_3 和 FeO ,其中 FeVO_4 、 FeV_2O_6 的形成将对有害物质敏感的Fe嵌入稳定的V-O晶体结构中,有效的阻断了有害物质对Fe组

分的毒化作用。

[0007] 以质量份数计,所述催化剂中载体占75-95份,催化助剂占0-8份,活性组分占1-20份;以摩尔比计,所述活性组分中V:Fe=1:(0.5-10)。

[0008] 一种负载型钒铁耦合全温域脱硝催化剂的制备方法,包括以下步骤:

[0009] (1) 一次混练:在载体中加入催化助剂前驱体进行混练,混练均匀后加入铁的前驱体继续混练,混练均匀后陈化30-120min;

[0010] (2) 二次混练:在一次混练后的泥料中加入钒的前驱体并升温至60-160℃继续混练,混练均匀后保温6-24h;

[0011] (3) 成型:在二次混练后的泥料中加入成型助剂,将泥料制成蜂窝状、板状或三叶草状;

[0012] (4) 煅烧:将成型后的坯料干燥,并在400-700℃煅烧2-8h,得到负载型钒铁耦合全温域脱硝催化剂。

[0013] 其中一次混练后陈化30-120min,可使Fe的前驱体充分扩散至载体的微观表面和微孔,提高活性组分的分散程度。一次混练后再加入V的前驱体,避免了Fe与V在负载前发生沉淀反应,并保证了Fe充分分散后再与V结合并形成钒酸铁组分,则在煅烧后可形成 FeVO_4 和 FeV_2O_6 组分,并充分分散在载体的微观表面和微孔,而避免了团聚态的 FeVO_4 和 FeV_2O_6 组分的形成,使活性组分充分分散,从而提高全温域脱硝活性。

[0014] 进一步地,所述载体为 TiO_2 、 SiO_2 和 Al_2O_3 纳米粉末中的一种或一种以上。

[0015] 所述催化助剂前驱体为 $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_4$ 、 $(\text{NH}_4)_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{41}$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ 、 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ 中的一种或一种以上;

[0016] 所述V前驱体为 NH_4VO_3 、 VOCl_2 中的一种或一种以上;

[0017] 所述Fe前驱体为 $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 、 $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ 、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ 、 FeSO_4 中的一种或一种以上。

[0018] 进一步地,所述V的前驱体在加入前先溶于柠檬酸溶液,所述柠檬酸的物质的量为V元素的物质的量的0.5-2倍。柠檬酸的加入并提前与V前驱体共同溶解,使柠檬酸与V酸根离子络合,减缓Fe离子与V酸根离子的剧烈反应,可进一步抑制钒酸铁在载体外结合,形成团聚态的 FeVO_4 和 FeV_2O_6 组分。

[0019] 一种负载型钒铁耦合全温域脱硝催化剂的制备方法,包括以下步骤:

[0020] (1) 破碎、研磨:将废脱硝催化剂破碎,并通过磁选法去除废催化剂中 $\geq 90\%$ 的金属铁,进一步将其研磨至平均粒径 $\leq 50\mu\text{m}$,得到粉料;

[0021] (2) 一次混练:在所述粉料中加入去离子水、草酸、无机强酸和催化助剂前驱体进行混练并升温至80-120℃,混练均匀后保温4-12h;

[0022] (3) 二次混练:在一次混练后的泥料中加入Fe的前驱体进行搅拌后,最后加入V前驱体进行二次混练并升温至60-160℃,混练均匀后保温6-24h;

[0023] (4) 成型:在二次混练后的泥料中加入成型助剂,将泥料制成蜂窝状、板状或三叶草状;

[0024] (5) 煅烧:将成型后的坯料干燥,并在400-700℃煅烧2-8h,得到负载型钒铁耦合全温域脱硝催化剂。

[0025] 进一步地,所述废脱硝催化剂为废平板式脱硝催化剂、废蜂窝式脱硝催化剂及废波纹板式脱硝催化剂中的一种或一种以上,且在所述废脱硝催化剂中,控制所述废平板式

脱硝催化剂的质量分数 $\geq 50\%$ 。平板式脱硝催化剂是将活性组分涂覆于铁丝网而成,失活后回收V等活性组分时会带入大量Fe组分,除Fe工艺复杂、难以除尽,且极大地增加了成本。为此,本发明利用铁氧化物的中、低温脱硝活性,通过特定制备工艺将其制备成全温域脱硝催化剂,避免了除Fe过程,且充分利用了Fe的优势。

[0026] 进一步地,所述无机强酸为硫酸和硝酸中的一种或一种以上;

[0027] 所述催化助剂前驱体为 $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_4$ 、 $(\text{NH}_4)_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{41}$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ 、 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ 中的一种或一种以上;

[0028] 所述V前驱体为 NH_4VO_3 、 VOCl_2 中的一种或一种以上;

[0029] 所述Fe前驱体为 $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 、 $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ 、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ 、 FeSO_4 中的一种或一种以上。

[0030] 所述钒的前驱体在加入前先溶于柠檬酸溶液,所述柠檬酸的物质的量为V元素的物质的量的0.5-2倍。柠檬酸的加入并提前与V前驱体共同溶解,使柠檬酸与V酸根离子络合,减缓Fe离子与V酸根离子的剧烈反应,可进一步抑制钒酸铁在载体外结合,形成团聚态的 FeVO_4 和 FeV_2O_6 组分。

[0031] 本发明的有益技术效果是:

[0032] (1) 本发明所提供的一种负载型钒铁耦合全温域脱硝催化剂,该催化剂复合了铁氧化物的中、低温脱硝活性和钒氧化物的高温脱硝活性,可在全温域实现高效脱硝,满足火电行业不同负荷条件下的脱硝及非电行业不同烟气温度下的脱硝需求;

[0033] (2) 本发明所提供的一种负载型钒铁耦合全温域脱硝催化剂制备方法,通过控制制备工艺中的步骤顺序及具体工艺参数,避免了团聚态的 FeVO_4 和 FeV_2O_6 组分的形成,使活性组分充分分散,并将Fe嵌入稳定的V-O晶体结构阻断了有害物质对Fe组分的毒化作用,延长催化剂使用寿命;

[0034] (3) 本发明所提供的一种负载型钒铁耦合全温域脱硝催化剂方法,不仅可采用新鲜原料制备,而且可以采用废脱硝催化剂制备,解决了平板式脱硝催化剂回收过程Fe组分难以去除的难题。

具体实施方式

[0035] 为了使本发明的目的、技术方案及优点更加清楚明白,以下结合具体实施例,对本发明进行进一步详细描述。应当理解,此处所描述的具体实施例仅用于解释本发明,并不用于限定本发明,对本领域技术人员来说没有这些细节部分的描述也可以完全理解本发明。本发明涵盖任何由权利要求定义的在本发明的精髓和范围上做的替代、修改、等效方法以及方案。

[0036] 实施例1

[0037] 一种负载型钒铁耦合全温域脱硝催化剂,载体为 TiO_2 ,催化助剂为 WO_3 ,活性组分包括 FeVO_4 、 FeV_2O_6 、 V_2O_5 、 Fe_2O_3 和 FeO ;以质量份数计,催化剂中载体占75份,催化助剂占8份,活性组分占17份;以摩尔比计,活性组分中V:Fe=1:10。该催化剂制备方法如下:

[0038] (1) 一次混练:在 TiO_2 纳米粉末中加入 $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_4$ 进行混练,混练均匀后加入 $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 继续混练,混练均匀后陈化30min;

[0039] (2) 二次混练:在一次混练后的泥料中加入 NH_4VO_3 并升温至 160°C 继续混练,混练均匀后保温6h; NH_4VO_3 在加入前先溶于柠檬酸溶液,柠檬酸的物质的量为V元素的物质的量的

0.5倍。

[0040] (3) 成型:在二次混练后的泥料中加入成型助剂,将泥料制成蜂窝状;

[0041] (4) 煅烧:将成型后的坯料干燥,并在400℃煅烧8h,得到负载型钒铁耦合全温域脱硝催化剂。

[0042] 实施案例2

[0043] 一种负载型钒铁耦合全温域脱硝催化剂,载体为 SiO_2 ,催化助剂为 MoO_3 ,活性组分包括 FeVO_4 、 FeV_2O_6 、 V_2O_5 、 Fe_2O_3 和 FeO ;以质量份数计,催化剂中载体占80份,催化助剂占7份,活性组分占13份;以摩尔比计,活性组分中 $\text{V}:\text{Fe}=1:8.5$ 。该催化剂制备方法如下:

[0044] (1) 一次混练:在 SiO_2 纳米粉末中加入 $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ 进行混练,混练均匀后加入 $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ 继续混练,混练均匀后陈化40min;

[0045] (2) 二次混练:在一次混练后的泥料中加入 VOC_2O_4 并升温至150℃继续混练,混练均匀后保温8h; VOC_2O_4 在加入前先溶于柠檬酸溶液,柠檬酸的物质的量为V元素的物质的量的1倍。

[0046] (3) 成型:在二次混练后的泥料中加入成型助剂,将泥料制成板状;

[0047] (4) 煅烧:将成型后的坯料干燥,并在450℃煅烧6h,得到负载型钒铁耦合全温域脱硝催化剂。

[0048] 实施案例3

[0049] 一种负载型钒铁耦合全温域脱硝催化剂,载体为 Al_2O_3 ,催化助剂为 WO_3 和 MoO_3 ,活性组分包括 FeVO_4 、 FeV_2O_6 、 V_2O_5 、 Fe_2O_3 和 FeO ;以质量份数计,催化剂中载体占85份,催化助剂占6份,活性组分占9份;以摩尔比计,活性组分中 $\text{V}:\text{Fe}=1:7$ 。该催化剂制备方法如下:

[0050] (1) 一次混练:在 Al_2O_3 纳米粉末中加入 $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_4$ 和 $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ 进行混练,混练均匀后加入 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ 继续混练,混练均匀后陈化50min;

[0051] (2) 二次混练:在一次混练后的泥料中加入 NH_4VO_3 、 VOC_2O_4 并升温至140℃继续混练,混练均匀后保温10h; NH_4VO_3 、 VOC_2O_4 在加入前先溶于柠檬酸溶液,柠檬酸的物质的量为V元素的物质的量的1.5倍。

[0052] (3) 成型:在二次混练后的泥料中加入成型助剂,将泥料制成三叶草状;

[0053] (4) 煅烧:将成型后的坯料干燥,并在500℃煅烧4h,得到负载型钒铁耦合全温域脱硝催化剂。

[0054] 实施案例4

[0055] 一种负载型钒铁耦合全温域脱硝催化剂,载体为 TiO_2 和 Al_2O_3 ,催化助剂为 WO_3 ,活性组分包括 FeVO_4 、 FeV_2O_6 、 V_2O_5 、 Fe_2O_3 和 FeO ;以质量份数计,催化剂中载体占90份,催化助剂占5份,活性组分占5份;以摩尔比计,活性组分中 $\text{V}:\text{Fe}=1:5.5$ 。该催化剂制备方法如下:

[0056] (1) 一次混练:在 TiO_2 和 Al_2O_3 纳米粉末中加入 $(\text{NH}_4)_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{41}$ 进行混练,混练均匀后加入 FeSO_4 继续混练,混练均匀后陈化60min;

[0057] (2) 二次混练:在一次混练后的泥料中加入 NH_4VO_3 并升温至130℃继续混练,混练均匀后保温12h; NH_4VO_3 在加入前先溶于柠檬酸溶液,柠檬酸的物质的量为V元素的物质的量的2倍。

[0058] (3) 成型:在二次混练后的泥料中加入成型助剂,将泥料制成蜂窝状;

[0059] (4) 煅烧:将成型后的坯料干燥,并在550℃煅烧2h,得到负载型钒铁耦合全温域脱

硝催化剂。

[0060] 实施案例5

[0061] 一种负载型钒铁耦合全温域脱硝催化剂,载体为 SiO_2 和 Al_2O_3 ,催化助剂为 MoO_3 ,活性组分包括 FeVO_4 、 FeV_2O_6 、 V_2O_5 、 Fe_2O_3 和 FeO ;以质量份数计,催化剂中载体占95份,催化助剂占4份,活性组分占1份;以摩尔比计,活性组分中 $\text{V}:\text{Fe}=1:4$ 。该催化剂制备方法如下:

[0062] (1) 一次混练:在 SiO_2 和 Al_2O_3 纳米粉末中加入 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ 进行混练,混练均匀后加入 $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 和 $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ 继续混练,混练均匀后陈化70min;

[0063] (2) 二次混练:在一次混练后的泥料中加入 VOC_2O_4 并升温至 120°C 继续混练,混练均匀后保温14h; VOC_2O_4 在加入前先溶于柠檬酸溶液,柠檬酸的物质的量为V元素的物质的量的0.5倍。

[0064] (3) 成型:在二次混练后的泥料中加入成型助剂,将泥料制成板状;

[0065] (4) 煅烧:将成型后的坯料干燥,并在 600°C 煅烧7h,得到负载型钒铁耦合全温域脱硝催化剂。

[0066] 实施案例6

[0067] 一种负载型钒铁耦合全温域脱硝催化剂,载体为 TiO_2 和 SiO_2 ,催化助剂为 WO_3 ,活性组分包括 FeVO_4 、 FeV_2O_6 、 V_2O_5 、 Fe_2O_3 和 FeO ;以质量份数计,催化剂中载体占76份,催化助剂占5份,活性组分占19份;以摩尔比计,活性组分中 $\text{V}:\text{Fe}=1:2.5$ 。该催化剂制备方法如下:

[0068] (1) 一次混练:在 TiO_2 和 SiO_2 纳米粉末中加入 $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_4$ 和 $(\text{NH}_4)_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{41}$ 进行混练,混练均匀后加入 $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ 和 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ 继续混练,混练均匀后陈化80min;

[0069] (2) 二次混练:在一次混练后的泥料中加入 NH_4VO_3 、 VOC_2O_4 并升温至 110°C 继续混练,混练均匀后保温16h; NH_4VO_3 、 VOC_2O_4 在加入前先溶于柠檬酸溶液,柠檬酸的物质的量为V元素的物质的量的1倍。

[0070] (3) 成型:在二次混练后的泥料中加入成型助剂,将泥料制成三叶草状;

[0071] (4) 煅烧:将成型后的坯料干燥,并在 650°C 煅烧5h,得到负载型钒铁耦合全温域脱硝催化剂。

[0072] 实施案例7

[0073] 一种负载型钒铁耦合全温域脱硝催化剂,载体为 TiO_2 、 SiO_2 和 Al_2O_3 ,催化助剂为 WO_3 ,活性组分包括 FeVO_4 、 FeV_2O_6 、 V_2O_5 、 Fe_2O_3 和 FeO ;以质量份数计,催化剂中载体占81份,催化助剂占2份,活性组分占17份;以摩尔比计,活性组分中 $\text{V}:\text{Fe}=1:1$ 。该催化剂制备方法如下:

[0074] (1) 一次混练:在 TiO_2 、 SiO_2 和 Al_2O_3 纳米粉末中加入 $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_4$ 进行混练,混练均匀后加入 $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 和 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ 继续混练,混练均匀后陈化90min;

[0075] (2) 二次混练:在一次混练后的泥料中加入 NH_4VO_3 并升温至 100°C 继续混练,混练均匀后保温18h; NH_4VO_3 在加入前先溶于柠檬酸溶液,柠檬酸的物质的量为V元素的物质的量的1.5倍。

[0076] (3) 成型:在二次混练后的泥料中加入成型助剂,将泥料制成蜂窝状;

[0077] (4) 煅烧:将成型后的坯料干燥,并在 700°C 煅烧3h,得到负载型钒铁耦合全温域脱硝催化剂。

[0078] 实施案例8

[0079] 一种负载型钒铁耦合全温域脱硝催化剂,载体为 TiO_2 ,催化助剂为 MoO_3 ,活性组分包括 FeVO_4 、 FeV_2O_6 、 V_2O_5 、 Fe_2O_3 和 FeO ;以质量份数计,催化剂中载体占86份,催化助剂占1份,活性组分占13份;以摩尔比计,活性组分中 $\text{V}:\text{Fe}=1:9.5$ 。该催化剂制备方法如下:

[0080] (1) 一次混练:在 TiO_2 纳米粉末中加入 $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ 进行混练,混练均匀后加入 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ 和 FeSO_4 继续混练,混练均匀后陈化100min;

[0081] (2) 二次混练:在一次混练后的泥料中加入 VOCl_2 并升温至 90°C 继续混练,混练均匀后保温20h; VOCl_2 在加入前先溶于柠檬酸溶液,柠檬酸的物质的量为V元素的物质的量的2倍。

[0082] (3) 成型:在二次混练后的泥料中加入成型助剂,将泥料制成板状;

[0083] (4) 煅烧:将成型后的坯料干燥,并在 420°C 煅烧8h,得到负载型钒铁耦合全温域脱硝催化剂。

[0084] 实施案例9

[0085] 一种负载型钒铁耦合全温域脱硝催化剂,载体为 SiO_2 ,催化助剂为 WO_3 和 MoO_3 ,活性组分包括 FeVO_4 、 FeV_2O_6 、 V_2O_5 、 Fe_2O_3 和 FeO ;以质量份数计,催化剂中载体占91份,催化助剂占8份,活性组分占1份;以摩尔比计,活性组分中 $\text{V}:\text{Fe}=1:8$ 。该催化剂制备方法如下:

[0086] (1) 一次混练:在 SiO_2 纳米粉末中加入 $(\text{NH}_4)_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{41}$ 和 $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ 进行混练,混练均匀后加入 $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 、 $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ 、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ 和 FeSO_4 继续混练,混练均匀后陈化110min;

[0087] (2) 二次混练:在一次混练后的泥料中加入 NH_4VO_3 、 VOCl_2 并升温至 80°C 继续混练,混练均匀后保温22h; NH_4VO_3 、 VOCl_2 在加入前先溶于柠檬酸溶液,柠檬酸的物质的量为V元素的物质的量的0.5倍。

[0088] (3) 成型:在二次混练后的泥料中加入成型助剂,将泥料制成三叶草状;

[0089] (4) 煅烧:将成型后的坯料干燥,并在 470°C 煅烧6h,得到负载型钒铁耦合全温域脱硝催化剂。

[0090] 实施案例10

[0091] 一种负载型钒铁耦合全温域脱硝催化剂,载体为 Al_2O_3 ,催化助剂为 WO_3 ,活性组分包括 FeVO_4 、 FeV_2O_6 、 V_2O_5 、 Fe_2O_3 和 FeO ;以质量份数计,催化剂中载体占77份,催化助剂占7份,活性组分占16份;以摩尔比计,活性组分中 $\text{V}:\text{Fe}=1:6.5$ 。该催化剂制备方法如下:

[0092] (1) 一次混练:在 Al_2O_3 纳米粉末中加入 $(\text{NH}_4)_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{41}$ 进行混练,混练均匀后加入 $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 继续混练,混练均匀后陈化120min;

[0093] (2) 二次混练:在一次混练后的泥料中加入 NH_4VO_3 并升温至 70°C 继续混练,混练均匀后保温24h; NH_4VO_3 在加入前先溶于柠檬酸溶液,柠檬酸的物质的量为V元素的物质的量的1倍。

[0094] (3) 成型:在二次混练后的泥料中加入成型助剂,将泥料制成蜂窝状;

[0095] (4) 煅烧:将成型后的坯料干燥,并在 520°C 煅烧4h,得到负载型钒铁耦合全温域脱硝催化剂。

[0096] 实施案例11

[0097] 一种负载型钒铁耦合全温域脱硝催化剂,载体为 TiO_2 和 Al_2O_3 ,催化助剂为 MoO_3 ,活性组分包括 FeVO_4 、 FeV_2O_6 、 V_2O_5 、 Fe_2O_3 和 FeO ;以质量份数计,催化剂中载体占82份,催化助剂占6份,活性组分占12份;以摩尔比计,活性组分中 $\text{V}:\text{Fe}=1:5$ 。该催化剂制备方法如下:

[0098] (1) 一次混练:在 TiO_2 和 Al_2O_3 纳米粉末中加入 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ 进行混练,混练均匀后加入 $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ 继续混练,混练均匀后陈化35min;

[0099] (2) 二次混练:在一次混练后的泥料中加入 VOC_2O_4 并升温至 60°C 继续混练,混练均匀后保温24h; VOC_2O_4 在加入前先溶于柠檬酸溶液,柠檬酸的物质的量为V元素的物质的量的1.5倍。

[0100] (3) 成型:在二次混练后的泥料中加入成型助剂,将泥料制成板状;

[0101] (4) 煅烧:将成型后的坯料干燥,并在 570°C 煅烧2h,得到负载型钒铁耦合全温域脱硝催化剂。

[0102] 实施案例12

[0103] 一种负载型钒铁耦合全温域脱硝催化剂,载体为 SiO_2 和 Al_2O_3 ,催化助剂为 WO_3 和 MoO_3 ,活性组分包括 FeVO_4 、 FeV_2O_6 、 V_2O_5 、 Fe_2O_3 和 FeO ;以质量份数计,催化剂中载体占87份,催化助剂占5份,活性组分占8份;以摩尔比计,活性组分中 $\text{V}:\text{Fe}=1:3.5$ 。该催化剂制备方法如下:

[0104] (1) 一次混练:在 SiO_2 和 Al_2O_3 纳米粉末中加入 $(\text{NH}_4)_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{41}$ 和 $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ 进行混练,混练均匀后加入 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ 继续混练,混练均匀后陈化45min;

[0105] (2) 二次混练:在一次混练后的泥料中加入 NH_4VO_3 、 VOC_2O_4 并升温至 155°C 继续混练,混练均匀后保温7h; NH_4VO_3 、 VOC_2O_4 在加入前先溶于柠檬酸溶液,柠檬酸的物质的量为V元素的物质的量的2倍。

[0106] (3) 成型:在二次混练后的泥料中加入成型助剂,将泥料制成三叶草状;

[0107] (4) 煅烧:将成型后的坯料干燥,并在 620°C 煅烧7h,得到负载型钒铁耦合全温域脱硝催化剂。

[0108] 实施案例13

[0109] 一种负载型钒铁耦合全温域脱硝催化剂,载体为 TiO_2 和 SiO_2 ,催化助剂为 WO_3 ,活性组分包括 FeVO_4 、 FeV_2O_6 、 V_2O_5 、 Fe_2O_3 和 FeO ;以质量份数计,催化剂中载体占92份,催化助剂占4份,活性组分占4份;以摩尔比计,活性组分中 $\text{V}:\text{Fe}=1:2$ 。该催化剂制备方法如下:

[0110] (1) 一次混练:在 TiO_2 、 SiO_2 和 Al_2O_3 纳米粉末中加入 $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_4$ 和 $(\text{NH}_4)_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{41}$ 进行混练,混练均匀后加入 FeSO_4 继续混练,混练均匀后陈化55min;

[0111] (2) 二次混练:在一次混练后的泥料中加入 NH_4VO_3 并升温至 145°C 继续混练,混练均匀后保温9h; NH_4VO_3 在加入前先溶于柠檬酸溶液,柠檬酸的物质的量为V元素的物质的量的0.5倍。

[0112] (3) 成型:在二次混练后的泥料中加入成型助剂,将泥料制成蜂窝状;

[0113] (4) 煅烧:将成型后的坯料干燥,并在 670°C 煅烧5h,得到负载型钒铁耦合全温域脱硝催化剂。

[0114] 实施案例14

[0115] 一种负载型钒铁耦合全温域脱硝催化剂,载体为 TiO_2 、 SiO_2 和 Al_2O_3 ,催化助剂为 MoO_3 ,活性组分包括 FeVO_4 、 FeV_2O_6 、 V_2O_5 、 Fe_2O_3 和 FeO ;以质量份数计,催化剂中载体占78份,催化助剂占3份,活性组分占19份;以摩尔比计,活性组分中 $\text{V}:\text{Fe}=1:0.5$ 。该催化剂制备方法如下:

[0116] (1) 一次混练:在 TiO_2 、 SiO_2 和 Al_2O_3 纳米粉末中加入 $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ 和 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ 进行

混练,混练均匀后加入 $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 和 $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ 继续混练,混练均匀后陈化65min;

[0117] (2) 二次混练:在一次混练后的泥料中加入 VOC_2O_4 并升温至 135°C 继续混练,混练均匀后保温11h; VOC_2O_4 在加入前先溶于柠檬酸溶液,柠檬酸的物质的量为V元素的物质的量的1倍。

[0118] (3) 成型:在二次混练后的泥料中加入成型助剂,将泥料制成板状;

[0119] (4) 煅烧:将成型后的坯料干燥,并在 440°C 煅烧3h,得到负载型钒铁耦合全温域脱硝催化剂。

[0120] 实施案例15

[0121] 一种负载型钒铁耦合全温域脱硝催化剂,载体为 TiO_2 ,催化助剂为 WO_3 ,活性组分包括 FeVO_4 、 FeV_2O_6 、 V_2O_5 、 Fe_2O_3 和 FeO ;以质量份数计,催化剂中载体占83份,催化助剂占2份,活性组分占15份;以摩尔比计,活性组分中 $\text{V}:\text{Fe}=1:8$ 。该催化剂制备方法如下:

[0122] (1) 一次混练:在 TiO_2 纳米粉末中加入 $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_4$ 进行混练,混练均匀后加入 $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ 和 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ 继续混练,混练均匀后陈化75min;

[0123] (2) 二次混练:在一次混练后的泥料中加入 NH_4VO_3 、 VOC_2O_4 并升温至 125°C 继续混练,混练均匀后保温13h; NH_4VO_3 、 VOC_2O_4 在加入前先溶于柠檬酸溶液,柠檬酸的物质的量为V元素的物质的量的1.5倍。

[0124] (3) 成型:在二次混练后的泥料中加入成型助剂,将泥料制成三叶草状;

[0125] (4) 煅烧:将成型后的坯料干燥,并在 490°C 煅烧8h,得到负载型钒铁耦合全温域脱硝催化剂。

[0126] 实施案例16

[0127] 一种负载型钒铁耦合全温域脱硝催化剂,载体为 TiO_2 ,催化助剂为 WO_3 ,活性组分包括 FeVO_4 、 FeV_2O_6 、 V_2O_5 、 Fe_2O_3 和 FeO ;以质量份数计,催化剂中载体占88份,催化助剂占1份,活性组分占11份;以摩尔比计,活性组分中 $\text{V}:\text{Fe}=1:6.5$ 。该催化剂制备方法如下:

[0128] (1) 一次混练:在 TiO_2 纳米粉末中加入 $(\text{NH}_4)_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{41}$ 进行混练,混练均匀后加入 $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 继续混练,混练均匀后陈化85min;

[0129] (2) 二次混练:在一次混练后的泥料中加入 NH_4VO_3 并升温至 115°C 继续混练,混练均匀后保温15h; NH_4VO_3 在加入前先溶于柠檬酸溶液,柠檬酸的物质的量为V元素的物质的量的2倍。

[0130] (3) 成型:在二次混练后的泥料中加入成型助剂,将泥料制成蜂窝状;

[0131] (4) 煅烧:将成型后的坯料干燥,并在 540°C 煅烧6h,得到负载型钒铁耦合全温域脱硝催化剂。

[0132] 实施案例17

[0133] 一种负载型钒铁耦合全温域脱硝催化剂,载体为 TiO_2 ,催化助剂为 MoO_3 ,活性组分包括 FeVO_4 、 FeV_2O_6 、 V_2O_5 、 Fe_2O_3 和 FeO ;以质量份数计,催化剂中载体占93份,催化助剂占5份,活性组分占2份;以摩尔比计,活性组分中 $\text{V}:\text{Fe}=1:5$ 。该催化剂制备方法如下:

[0134] (1) 一次混练:在 TiO_2 纳米粉末中加入 $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ 进行混练,混练均匀后加入 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ 和 FeSO_4 继续混练,混练均匀后陈化95min;

[0135] (2) 二次混练:在一次混练后的泥料中加入 VOC_2O_4 并升温至 105°C 继续混练,混练均匀后保温17h; VOC_2O_4 在加入前先溶于柠檬酸溶液,柠檬酸的物质的量为V元素的物质的量的

0.5倍。

[0136] (3) 成型:在二次混练后的泥料中加入成型助剂,将泥料制成板状;

[0137] (4) 煅烧:将成型后的坯料干燥,并在590℃煅烧4h,得到负载型钒铁耦合全温域脱硝催化剂。

[0138] 实施案例18

[0139] 一种负载型钒铁耦合全温域脱硝催化剂,载体为 SiO_2 ,催化助剂为 WO_3 和 MoO_3 ,活性组分包括 FeVO_4 、 FeV_2O_6 、 V_2O_5 、 Fe_2O_3 和 FeO ;以质量份数计,催化剂中载体占79份,催化助剂占7份,活性组分占14份;以摩尔比计,活性组分中 $\text{V}:\text{Fe}=1:3.5$ 。该催化剂制备方法如下:

[0140] (1) 一次混练:在 SiO_2 纳米粉末中加入 $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_4$ 和 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ 进行混练,混练均匀后加入 $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 、 $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ 、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ 和 FeSO_4 继续混练,混练均匀后陈化105min;

[0141] (2) 二次混练:在一次混练后的泥料中加入 NH_4VO_3 、 VOCl_2 并升温至95℃继续混练,混练均匀后保温19h; NH_4VO_3 、 VOCl_2 在加入前先溶于柠檬酸溶液,柠檬酸的物质的量为V元素的物质的量的1倍。

[0142] (3) 成型:在二次混练后的泥料中加入成型助剂,将泥料制成三叶草状;

[0143] (4) 煅烧:将成型后的坯料干燥,并在640℃煅烧2h,得到负载型钒铁耦合全温域脱硝催化剂。

[0144] 实施案例19

[0145] 一种负载型钒铁耦合全温域脱硝催化剂,载体为 Al_2O_3 ,催化助剂为 WO_3 ,活性组分包括 FeVO_4 、 FeV_2O_6 、 V_2O_5 、 Fe_2O_3 和 FeO ;以质量份数计,催化剂中载体占84份,催化助剂占6份,活性组分占10份;以摩尔比计,活性组分中 $\text{V}:\text{Fe}=1:2$ 。该催化剂制备方法如下:

[0146] (1) 一次混练:在 Al_2O_3 纳米粉末中加入 $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_4$ 进行混练,混练均匀后加入 $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 继续混练,混练均匀后陈化115min;

[0147] (2) 二次混练:在一次混练后的泥料中加入 NH_4VO_3 并升温至85℃继续混练,混练均匀后保温21h; NH_4VO_3 在加入前先溶于柠檬酸溶液,柠檬酸的物质的量为V元素的物质的量的1.5倍。

[0148] (3) 成型:在二次混练后的泥料中加入成型助剂,将泥料制成蜂窝状;

[0149] (4) 煅烧:将成型后的坯料干燥,并在690℃煅烧7h,得到负载型钒铁耦合全温域脱硝催化剂。

[0150] 实施案例20

[0151] 一种负载型钒铁耦合全温域脱硝催化剂,载体为 TiO_2 ,催化助剂为 MoO_3 ,活性组分包括 FeVO_4 、 FeV_2O_6 、 V_2O_5 、 Fe_2O_3 和 FeO ;以质量份数计,催化剂中载体占89份,催化助剂占8份,活性组分占3份;以摩尔比计,活性组分中 $\text{V}:\text{Fe}=1:0.5$ 。该催化剂制备方法如下:

[0152] (1) 一次混练:在 TiO_2 纳米粉末中加入 $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ 进行混练,混练均匀后加入 $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ 继续混练,混练均匀后陈化32min;

[0153] (2) 二次混练:在一次混练后的泥料中加入 VOCl_2 并升温至75℃继续混练,混练均匀后保温23h; VOCl_2 在加入前先溶于柠檬酸溶液,柠檬酸的物质的量为V元素的物质的量的2倍。

[0154] (3) 成型:在二次混练后的泥料中加入成型助剂,将泥料制成蜂窝状;

[0155] (4) 煅烧:将成型后的坯料干燥,并在460℃煅烧5h,得到负载型钒铁耦合全温域脱

硝催化剂。

[0156] 实施案例21

[0157] 一种负载型钒铁耦合全温域脱硝催化剂,载体为 TiO_2 ,催化助剂为 WO_3 ,活性组分包括 FeVO_4 、 FeV_2O_6 、 V_2O_5 、 Fe_2O_3 和 FeO ;以质量份数计,催化剂中载体占94份,催化助剂占4份,活性组分占2份;以摩尔比计,活性组分中 $\text{V}:\text{Fe}=1:10$ 。该催化剂制备方法如下:

[0158] (1) 破碎、研磨:将废平板式脱硝催化剂破碎,并通过磁选法去除废催化剂中90%的金属铁,进一步将其研磨至平均粒径 $50\mu\text{m}$,得到粉料;

[0159] (2) 一次混练:在粉料中加入去离子水、草酸、硫酸、硝酸和 $(\text{NH}_4)_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{41}$ 进行混练并升温至 80°C ,混练均匀后保温12h;

[0160] (3) 二次混练:在一次混练后的泥料中加入 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ 进行搅拌后,最后加入 NH_4VO_3 和 VOCl_2 进行二次混练并升温至 65°C ,混练均匀后保温22h; NH_4VO_3 和 VOCl_2 在加入前先溶于柠檬酸溶液,柠檬酸的物质的量为V元素的物质的量的0.5倍。

[0161] (4) 成型:在二次混练后的泥料中加入成型助剂,将泥料制成蜂窝状;

[0162] (5) 煅烧:将成型后的坯料干燥,并在 510°C 煅烧3h,得到负载型钒铁耦合全温域脱硝催化剂。

[0163] 实施案例22

[0164] 一种负载型钒铁耦合全温域脱硝催化剂,载体为 TiO_2 ,催化助剂为 MoO_3 ,活性组分包括 FeVO_4 、 FeV_2O_6 、 V_2O_5 、 Fe_2O_3 和 FeO ;以质量份数计,催化剂中载体占90份,催化助剂占5份,活性组分占5份;以摩尔比计,活性组分中 $\text{V}:\text{Fe}=1:6$ 。该催化剂制备方法如下:

[0165] (1) 破碎、研磨:将废平板式脱硝催化剂和废蜂窝式脱硝催化剂破碎,并通过磁选法去除废催化剂中93%的金属铁,进一步将其研磨至平均粒径 $49\mu\text{m}$,得到粉料;废催化剂中废平板式脱硝催化剂的质量分数50%;

[0166] (2) 一次混练:在粉料中加入去离子水、草酸、硫酸、硝酸和 $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ 进行混练并升温至 90°C ,混练均匀后保温11h;

[0167] (3) 二次混练:在一次混练后的泥料中加入 FeSO_4 进行搅拌后,最后加入 NH_4VO_3 进行二次混练并升温至 98°C ,混练均匀后保温12h; NH_4VO_3 在加入前先溶于柠檬酸溶液,柠檬酸的物质的量为V元素的物质的量的1倍。

[0168] (4) 成型:在二次混练后的泥料中加入成型助剂,将泥料制成蜂窝状;

[0169] (5) 煅烧:将成型后的坯料干燥,并在 560°C 煅烧8h,得到负载型钒铁耦合全温域脱硝催化剂。

[0170] 实施案例23

[0171] 一种负载型钒铁耦合全温域脱硝催化剂,载体为 TiO_2 ,催化助剂为 WO_3 ,活性组分包括 FeVO_4 、 FeV_2O_6 、 V_2O_5 、 Fe_2O_3 和 FeO ;以质量份数计,催化剂中载体占86份,催化助剂占2份,活性组分占12份;以摩尔比计,活性组分中 $\text{V}:\text{Fe}=1:4.5$ 。该催化剂制备方法如下:

[0172] (1) 破碎、研磨:将废平板式脱硝催化剂和废波纹板式脱硝催化剂破碎,并通过磁选法去除废催化剂中95%的金属铁,进一步将其研磨至平均粒径 $48\mu\text{m}$,得到粉料;废催化剂中废平板式脱硝催化剂的质量分数55%;

[0173] (2) 一次混练:在粉料中加入去离子水、草酸、硫酸、硝酸和 $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_4$ 进行混练并升温至 100°C ,混练均匀后保温10h;

[0174] (3) 二次混练:在一次混练后的泥料中加入 $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 和 $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ 进行搅拌后,最后加入 VOC_2O_4 进行二次混练并升温至 94°C ,混练均匀后保温10h; VOC_2O_4 在加入前先溶于柠檬酸溶液,柠檬酸的物质的量为V元素的物质的量的1.5倍。

[0175] (4) 成型:在二次混练后的泥料中加入成型助剂,将泥料制成蜂窝状;

[0176] (5) 煅烧:将成型后的坯料干燥,并在 610°C 煅烧6h,得到负载型钒铁耦合全温域脱硝催化剂。

[0177] 实施案例24

[0178] 一种负载型钒铁耦合全温域脱硝催化剂,载体为 TiO_2 ,催化助剂为 MoO_3 ,活性组分包括 FeVO_4 、 FeV_2O_6 、 V_2O_5 、 Fe_2O_3 和 FeO ;以质量份数计,催化剂中载体占85份,催化助剂占1份,活性组分占14份;以摩尔比计,活性组分中 $\text{V}:\text{Fe}=1:3$ 。该催化剂制备方法如下:

[0179] (1) 破碎、研磨:将废平板式脱硝催化剂、废蜂窝式脱硝催化剂和废波纹板式脱硝催化剂破碎,并通过磁选法去除废催化剂中96%的金属铁,进一步将其研磨至平均粒径 $47\mu\text{m}$,得到粉料;废催化剂中废平板式脱硝催化剂的质量分数60%;

[0180] (2) 一次混练:在粉料中加入去离子水、草酸、硫酸、硝酸和 $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ 进行混练并升温至 110°C ,混练均匀后保温8h;

[0181] (3) 二次混练:在一次混练后的泥料中加入 $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 和 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ 进行搅拌后,最后加入 NH_4VO_3 和 VOC_2O_4 进行二次混练并升温至 90°C ,混练均匀后保温8h; NH_4VO_3 和 VOC_2O_4 在加入前先溶于柠檬酸溶液,柠檬酸的物质的量为V元素的物质的量的2倍。

[0182] (4) 成型:在二次混练后的泥料中加入成型助剂,将泥料制成三叶草状;

[0183] (5) 煅烧:将成型后的坯料干燥,并在 660°C 煅烧4h,得到负载型钒铁耦合全温域脱硝催化剂。

[0184] 实施案例25

[0185] 一种负载型钒铁耦合全温域脱硝催化剂,载体为 TiO_2 ,催化助剂为 WO_3 和 MoO_3 ,活性组分包括 FeVO_4 、 FeV_2O_6 、 V_2O_5 、 Fe_2O_3 和 FeO ;以质量份数计,催化剂中载体占90份,催化助剂占8份,活性组分占2份;以摩尔比计,活性组分中 $\text{V}:\text{Fe}=1:1.5$ 。该催化剂制备方法如下:

[0186] (1) 破碎、研磨:将废平板式脱硝催化剂破碎,并通过磁选法去除废催化剂中98%的金属铁,进一步将其研磨至平均粒径 $46\mu\text{m}$,得到粉料;

[0187] (2) 一次混练:在粉料中加入去离子水、草酸、硫酸、硝酸和 $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_4$ 和 $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ 进行混练并升温至 120°C ,混练均匀后保温4h;

[0188] (3) 二次混练:在一次混练后的泥料中加入 $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 进行搅拌后,最后加入 NH_4VO_3 进行二次混练并升温至 86°C ,混练均匀后保温6h; NH_4VO_3 在加入前先溶于柠檬酸溶液,柠檬酸的物质的量为V元素的物质的量的0.5倍。

[0189] (4) 成型:在二次混练后的泥料中加入成型助剂,将泥料制成蜂窝状;

[0190] (5) 煅烧:将成型后的坯料干燥,并在 480°C 煅烧2h,得到负载型钒铁耦合全温域脱硝催化剂。

[0191] 实施案例26

[0192] 一种负载型钒铁耦合全温域脱硝催化剂,载体为 TiO_2 ,催化助剂为 MoO_3 ,活性组分包括 FeVO_4 、 FeV_2O_6 、 V_2O_5 、 Fe_2O_3 和 FeO ;以质量份数计,催化剂中载体占95份,催化助剂占4份,活性组分占1份;以摩尔比计,活性组分中 $\text{V}:\text{Fe}=1:7$ 。该催化剂制备方法如下:

[0193] (1) 破碎、研磨：将废平板式脱硝催化剂和废蜂窝式脱硝催化剂破碎，并通过磁选法去除废催化剂中92%的金属铁，进一步将其研磨至平均粒径40 μm ，得到粉料；废催化剂中废平板式脱硝催化剂的质量分数65%；

[0194] (2) 一次混练：在粉料中加入去离子水、草酸、硫酸、硝酸和 $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ 进行混练并升温至80 $^\circ\text{C}$ ，混练均匀后保温6h；

[0195] (3) 二次混练：在一次混练后的泥料中加入 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ 进行搅拌后，最后加入 VOC_2O_4 进行二次混练并升温至90 $^\circ\text{C}$ ，混练均匀后保温12h； VOC_2O_4 在加入前先溶于柠檬酸溶液，柠檬酸的物质的量为V元素的物质的量的1倍。

[0196] (4) 成型：在二次混练后的泥料中加入成型助剂，将泥料制成蜂窝状；

[0197] (5) 煅烧：将成型后的坯料干燥，并在530 $^\circ\text{C}$ 煅烧7h，得到负载型钒铁耦合全温域脱硝催化剂。

[0198] 实施案例27

[0199] 一种负载型钒铁耦合全温域脱硝催化剂，载体为 TiO_2 ，催化助剂为 WO_3 ，活性组分包括 FeVO_4 、 FeV_2O_6 、 V_2O_5 、 Fe_2O_3 和 FeO ；以质量份数计，催化剂中载体占76份，催化助剂占6份，活性组分占18份；以摩尔比计，活性组分中V:Fe=1:5.5。该催化剂制备方法如下：

[0200] (1) 破碎、研磨：将废平板式脱硝催化剂和废波纹板式脱硝催化剂破碎，并通过磁选法去除废催化剂中94%的金属铁，进一步将其研磨至平均粒径35 μm ，得到粉料；废催化剂中废平板式脱硝催化剂的质量分数70%；

[0201] (2) 一次混练：在粉料中加入去离子水、草酸、硫酸、硝酸和 $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_4$ 进行混练并升温至85 $^\circ\text{C}$ ，混练均匀后保温8h；

[0202] (3) 二次混练：在一次混练后的泥料中加入 $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ 进行搅拌后，最后加入 NH_4VO_3 和 VOC_2O_4 进行二次混练并升温至78 $^\circ\text{C}$ ，混练均匀后保温10h； NH_4VO_3 和 VOC_2O_4 在加入前先溶于柠檬酸溶液，柠檬酸的物质的量为V元素的物质的量的1.5倍。

[0203] (4) 成型：在二次混练后的泥料中加入成型助剂，将泥料制成板状；

[0204] (5) 煅烧：将成型后的坯料干燥，并在580 $^\circ\text{C}$ 煅烧5h，得到负载型钒铁耦合全温域脱硝催化剂。

[0205] 实施案例28

[0206] 一种负载型钒铁耦合全温域脱硝催化剂，载体为 TiO_2 ，催化助剂为 MoO_3 ，活性组分包括 FeVO_4 、 FeV_2O_6 、 V_2O_5 、 Fe_2O_3 和 FeO ；以质量份数计，催化剂中载体占91份，催化助剂占5份，活性组分占4份；以摩尔比计，活性组分中V:Fe=1:4。该催化剂制备方法如下：

[0207] (1) 破碎、研磨：将废平板式脱硝催化剂、废蜂窝式脱硝催化剂和废波纹板式脱硝催化剂破碎，并通过磁选法去除废催化剂中95%的金属铁，进一步将其研磨至平均粒径30 μm ，得到粉料；废催化剂中废平板式脱硝催化剂的质量分数75%；

[0208] (2) 一次混练：在粉料中加入去离子水、草酸、硫酸、硝酸和 $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ 和 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ 进行混练并升温至90 $^\circ\text{C}$ ，混练均匀后保温7h；

[0209] (3) 二次混练：在一次混练后的泥料中加入 $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 和 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ 进行搅拌后，最后加入 NH_4VO_3 进行二次混练并升温至90 $^\circ\text{C}$ ，混练均匀后保温6h； NH_4VO_3 在加入前先溶于柠檬酸溶液，柠檬酸的物质的量为V元素的物质的量的2倍。

[0210] (4) 成型：在二次混练后的泥料中加入成型助剂，将泥料制成蜂窝状；

[0211] (5) 煅烧:将成型后的坯料干燥,并在630℃煅烧3h,得到负载型钒铁耦合全温域脱硝催化剂。

[0212] 实施案例29

[0213] 一种负载型钒铁耦合全温域脱硝催化剂,载体为 TiO_2 ,催化助剂为 WO_3 ,活性组分包括 $FeVO_4$ 、 FeV_2O_6 、 V_2O_5 、 Fe_2O_3 和 FeO ;以质量份数计,催化剂中载体占86份,催化助剂占7份,活性组分占7份;以摩尔比计,活性组分中 $V:Fe=1:2.5$ 。该催化剂制备方法如下:

[0214] (1) 破碎、研磨:将废平板式脱硝催化剂破碎,并通过磁选法去除废催化剂中97%的金属铁,进一步将其研磨至平均粒径 $35\mu m$,得到粉料;

[0215] (2) 一次混练:在粉料中加入去离子水、草酸、硫酸、硝酸和 $(NH_4)_2WO_4$ 进行混练并升温至 $95^\circ C$,混练均匀后保温5h;

[0216] (3) 二次混练:在一次混练后的泥料中加入 $FeSO_4$ 进行搅拌后,最后加入 $VOCl_2$ 进行二次混练并升温至 $80^\circ C$,混练均匀后保温12h; $VOCl_2$ 在加入前先溶于柠檬酸溶液,柠檬酸的物质的量为V元素的物质的量的0.5倍。

[0217] (4) 成型:在二次混练后的泥料中加入成型助剂,将泥料制成蜂窝状;

[0218] (5) 煅烧:将成型后的坯料干燥,并在 $680^\circ C$ 煅烧8h,得到负载型钒铁耦合全温域脱硝催化剂。

[0219] 实施案例30

[0220] 一种负载型钒铁耦合全温域脱硝催化剂,载体为 TiO_2 ,催化助剂为 MoO_3 ,活性组分包括 $FeVO_4$ 、 FeV_2O_6 、 V_2O_5 、 Fe_2O_3 和 FeO ;以质量份数计,催化剂中载体占91份,催化助剂占3份,活性组分占6份;以摩尔比计,活性组分中 $V:Fe=1:9$ 。该催化剂制备方法如下:

[0221] (1) 破碎、研磨:将废平板式脱硝催化剂和废蜂窝式脱硝催化剂破碎,并通过磁选法去除废催化剂中91%的金属铁,进一步将其研磨至平均粒径 $30\mu m$,得到粉料;废催化剂中废平板式脱硝催化剂的质量分数80%;

[0222] (2) 一次混练:在粉料中加入去离子水、草酸、硫酸、硝酸和 $(NH_4)_2MoO_4$ 进行混练并升温至 $90^\circ C$,混练均匀后保温6h;

[0223] (3) 二次混练:在一次混练后的泥料中加入 $Fe(NO_3)_2$ 进行搅拌后,最后加入 NH_4VO_3 进行二次混练并升温至 $95^\circ C$,混练均匀后保温8h; NH_4VO_3 在加入前先溶于柠檬酸溶液,柠檬酸的物质的量为V元素的物质的量的1倍。

[0224] (4) 成型:在二次混练后的泥料中加入成型助剂,将泥料制成蜂窝状;

[0225] (5) 煅烧:将成型后的坯料干燥,并在 $550^\circ C$ 煅烧6h,得到负载型钒铁耦合全温域脱硝催化剂。