



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108745364 A

(43)申请公布日 2018.11.06

(21)申请号 201810459688.8

(22)申请日 2018.05.15

(71)申请人 昆明理工大学

地址 650093 云南省昆明市五华区学府路
253号

(72)发明人 马丽萍 王倩倩 王立春 王东冬

(51) Int. Cl.

B01J 23/83(2006.01)

B01J 23/78(2006.01)

B01J 23/34(2006.01)

B01D 53/86(2006.01)

B01D 53/56(2006.01)

权利要求书1页 说明书6页 附图1页

(54)发明名称

一种用于催化氧化NO的钙钛矿催化剂的制备方法

(57)摘要

本发明涉及一种用于催化氧化NO的钙钛矿催化剂的制备方法,属于催化剂技术领域。本发明采用熔融盐法,在 NaNO_3 和 KNO_3 熔融盐体系中焙烧制备纳米规则形貌的钙钛矿催化剂 ABO_3 ,其中A为La、Ce、Nd、Gd、Ca、Sr或Ba,B为过渡金属元素Co、Fe、Ni、Cu或Mn。钙钛矿催化剂 ABO_3 在较低的温度和较宽的温度范围内可高效地将一氧化氮催化氧化为二氧化氮,钙钛矿催化剂 ABO_3 中引入了微量的K、Na组分,强化钙钛矿催化剂 ABO_3 对NO氧化成 NO_2 的氧化性能,提高催化氧化性能。

1. 一种用于催化氧化NO的钙钛矿催化剂的制备方法,其特征在于,具体步骤如下:

(1) 将A盐和B盐加入到无水乙醇中研磨至溶解得到乙醇金属盐溶液,其中A盐为La、Ce、Nd、Gd、Ca、Sr或Ba的硝酸盐,B为过渡金属元素Co、Fe、Ni、Cu或Mn的硝酸盐;

(2) 在步骤(1)所得乙醇金属盐溶液、硝酸钾和硝酸钠混合均匀,干燥挥发乙醇得到混合盐;

(3) 步骤(2)所得混合盐以2~10°C/min的升温速率匀速升温至400~800°C并焙烧3~10h,然后以2~3°C/min的降温速率匀速降温至室温;

(4) 将步骤(3)所得焙烧产物采用去离子水洗涤2~3次,然后干燥即得双钙钛矿催化剂 ABO_3 。

2. 根据权利要求1所述用于催化氧化NO的钙钛矿催化剂的制备方法,其特征在于:A盐和B盐的总摩尔量与硝酸钾和硝酸钠的总摩尔量的比为1:(20~60)。

3. 根据权利要求1所述用于催化氧化NO的钙钛矿催化剂的制备方法,其特征在于:A盐和B盐的摩尔比为1:1。

4. 根据权利要求1所述用于催化氧化NO的钙钛矿催化剂的制备方法,其特征在于:硝酸钾与硝酸钠的摩尔比为1:(1~1.5)。

一种用于催化氧化NO的钙钛矿催化剂的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种用于催化氧化NO的钙钛矿催化剂的制备方法,属于催化剂技术领域。

背景技术

[0002] 在汽车尾气净化技术方面,NO被催化氧化为NO₂不仅作为关键步骤,而且具有重要意义:在LNT(Lean-burn NOX Trap)阶段,NO被氧化为更容易储存的NO₂;在SCR(Selective Catalytic Reduction)阶段,NO:NO₂的比为1:1催化效率最优;微粒捕集器DPF中NO₂的存在能够显著降低soot的起燃温度。目前普遍使用催化氧化NO的催化剂主要是以Pt为活性中心负载在Al₂O₃等载体上,其中贵金属的负载量为2%~3%。这种催化剂的使用成本较高,且贵金属在高温催化反应中会发生团聚而使催化性能下降。

[0003] 与Pt、Ru、Pd等贵金属催化剂相比,钙钛矿材料具备价格低廉、结构稳定、催化活性良好及高温下热力学性能稳定等特点,在尾气催化净化领域具有良好的发展潜力。但是,由于其低温起燃的特性不佳、比表面积低以及成分复杂难以批量制备的不足,限制了钙钛矿材料优势的发挥和实际的应用。

发明内容

[0004] 针对上述现有技术存在的问题及不足,本发明提供一种用于催化氧化NO的钙钛矿催化剂的制备方法,本发明钙钛矿催化剂的化学通式为ABO₃,其中A为La、Ce、Nd、Gd、Ca、Sr或Ba,B为过渡金属元素Co、Fe、Ni、Cu或Mn。双钙钛矿催化剂可在较低的温度下和较宽的温度范围内高效地将一氧化氮催化氧化为二氧化氮,其成本低,对一氧化氮催化氧化的转化率可达到80%以上,更适应高温下NO的催化氧化。

[0005] 一种用于催化氧化NO的钙钛矿催化剂的制备方法,具体步骤如下:

(1) 将A盐和B盐加入到无水乙醇中研磨至溶解得到乙醇金属盐溶液,其中A盐为La、Ce、Nd、Gd、Ca、Sr或Ba的硝酸盐,B为过渡金属元素Co、Fe、Ni、Cu或Mn的硝酸盐;

(2) 在步骤(1)所得乙醇金属盐溶液、硝酸钾和硝酸钠混合均匀,干燥挥发乙醇得到混合盐;

(3) 步骤(2)所得混合盐以2~10°C/min的升温速率匀速升温至400~800°C并焙烧3~10h,然后以2~3°C/min的降温速率匀速降温至室温;

(4) 将步骤(3)所得焙烧产物采用去离子水洗涤2~3次,然后干燥即得双钙钛矿催化剂ABO₃;

进一步地,所述A盐和B盐的总摩尔量与硝酸钾和硝酸钠的总摩尔量的比为1:(20~60);

进一步地,所述A盐和B盐的摩尔比为1:1;

进一步地,所述硝酸钾与硝酸钠的摩尔比为1:(1~1.5);

所述步骤(4)中去离子水为室温去离子水。

[0006] 本发明的熔盐体系选取NaNO₃-KNO₃二元混合盐体系,标准气压下,NaNO₃的熔点为

308℃, KNO_3 的熔点为344℃, 在 NaNO_3 与 KNO_3 的最低共熔点的配比组成摩尔分数 $\text{NaNO}_3/(\text{NaNO}_3 + \text{KNO}_3)$ 为47%时的最低共熔点为225℃, 即在温度为225℃时开始形成熔盐共熔物, NaNO_3 - KNO_3 二元混合盐体系不溶于无水乙醇, 不干扰其他金属混合盐在无水乙醇中混合均匀; 在高温熔盐状态下, 使双钙钛矿催化剂的固相合成反应在熔盐共熔物分解的部分氧气氧化气氛中进行, 有利于金属氧化物的形成, 固相合成反应结束后, NaNO_3 - KNO_3 二元混合盐体系组分易溶于水, 可快速清除掉绝大部分双钙钛矿催化剂的熔融盐体系组分, 在双钙钛矿催化剂 ABO_3 中引入微量K和Na组分, 微量K和Na组分与双钙钛矿催化剂 ABO_3 共同作用可强化双钙钛矿催化剂 ABO_3 将NO氧化成 NO_2 的氧化性能。

[0007] 双钙钛矿催化剂可用于催化氧化NO, 可以在较低的温度下和较宽的温度范围内高效地将一氧化氮催化氧化为二氧化氮, 具有很好的热稳定性, 能长时间保持较高的催化活性, 明显提高汽车尾气中氮氧化物的去除效率。

[0008] 本发明的有益效果是:

(1) 本发明方法采用硝酸钾和硝酸钠作为混合熔融盐, 在混合熔融盐中焙烧即得双钙钛矿催化剂 ABO_3 , 其制备方法简单, 易于操作, 适合大规模工业化应用;

(2) 本发明双钙钛矿催化剂为双钙钛矿型结构, 结构稳定, 不易相变, 因而具有优异的热稳定性, 寿命长, 能长时间保持较高的催化活性;

(3) 本发明双钙钛矿催化剂可用于催化氧化NO, 可以在较低的温度下和较宽的温度范围内高效地将一氧化氮催化氧化为二氧化氮, 具有很好的热稳定性, 能长时间保持较高的催化活性, 明显提高汽车尾气中氮氧化物的去除效率;

(4) 本发明双钙钛矿催化剂中引入了微量K和Na组分, 微量K和Na组分与双钙钛矿催化剂 ABO_3 共同作用可强化双钙钛矿催化剂 ABO_3 将NO氧化成 NO_2 的氧化性能。

附图说明

[0009] 图1为实施例1 LaMnO_3 钙钛矿催化剂的XRD图谱;

图2为实施例1~2双钙钛矿催化剂催化氧化一氧化氮的转化率-温度变化曲线。

具体实施方式

[0010] 下面结合具体实施方式, 对本发明作进一步说明。

[0011] 实施例1: 本实施例双钙钛矿催化剂为 LaMnO_3 ;

一种用于催化氧化NO的钙钛矿催化剂的制备方法, 具体步骤如下:

(1) 将A盐(A盐为硝酸镧)和B盐(B盐为硝酸锰)加入到无水乙醇中研磨至溶解得到乙醇金属盐溶液, 其中A盐(硝酸镧)和B盐(硝酸锰)的摩尔比为1:1;

(2) 在步骤(1)所得乙醇金属盐溶液、硝酸钾和硝酸钠混合均匀, 干燥挥发乙醇得到混合盐; 其中A盐(硝酸镧)和B盐(硝酸锰)的总摩尔量与硝酸钾和硝酸钠的总摩尔量的比为1:30; 硝酸钾和硝酸钠的摩尔比为1:1;

(3) 步骤(2)所得混合盐以2℃/min的升温速率匀速升温至700℃并焙烧6h, 然后以2℃/min的降温速率匀速降温至室温;

(4) 采用去离子水洗涤2次步骤(3)所得焙烧产物, 然后干燥即得 LaMnO_3 双钙钛矿催化剂;

本实施例的LaMnO₃双钙钛矿催化剂的XRD图谱如图1所示,从图1可知,纯相的LaMnO₃的谱图,在2θ为23°、32°、40°、47°、52°、58°、68°和78°处出现了钙钛矿结构的特征衍射峰,没有杂相峰的出现,证明形成了单相的稀土双钙钛矿复合金属氧化物结构;根据德拜谢乐公式(Debye-Scherrer equation),可以算出纳米样品的平均晶粒尺寸,德拜谢乐公式的具体表达式为: $D=k\lambda/(\beta\cos\theta)$,其中k为谢乐常数,数值为0.89,λ为入射X射线的波长,β为衍射峰的半高全宽(FWHM),θ为衍射角;计算得到LaMnO₃双钙钛矿催化剂的平均晶粒尺寸为14nm;

本实施例的LaMnO₃双钙钛矿催化剂的NO催化氧化活性评价实验在自制的圆柱状的反应器中进行,其中圆柱状的反应器的直径为6 mm,长度为550 mm,将500mg的LaMnO₃双钙钛矿催化剂置于反应器中心位置,两端用石英棉塞住;在进行催化反应之前,将催化剂在10% O₂/N₂ (500mL/min)气氛下升温至温度为300℃稳定1h,然后在相同气氛下降温至温度为100℃,待温度稳定后,通入总流量为500 mL/min的含有500 ppm NO、10%O₂的N₂平衡气,空速(GHSV)为30000 h⁻¹;在温度为150℃下稳定30~60min至出口NO浓度不再变化为止;在相同气氛下,将催化剂以10℃/min的升温速率升至温度为450℃,初始浓度测定后,调节温控仪设定值,使反应器达到所需的试验温度,测试温度范围为150℃~400℃,每隔25℃取一个测试点,在每个测试点各保持15分钟,出口NO_x (NO、NO₂)浓度由42i-HL型高浓度氮氧化物分析仪分析;LaMnO₃双钙钛矿催化剂催化NO氧化成NO₂的转化率如图2所示,从图2可知,LaMnO₃双钙钛矿催化剂的最高转化率为84%,最高转化率所对应的温度为308℃。该双钙钛矿催化剂对NO的催化氧化性能完全符合热力学平衡,即热力学平衡下NO氧化成NO₂的转化率达到最大值以后,随着温度的升高,转化率逐渐降低,故存在最高转化率;

本实施例的LaMnO₃双钙钛矿催化剂EDX元素的含量图可知,La,Mn,O,K和Na元素组分的定量原子百分比分别为12.15%,15.64%,68.50%,0.53%和3.15%,LaMnO₃双钙钛矿催化剂引入了微量K和Na元素,微量K和Na组分与双钙钛矿催化剂LaMnO₃共同作用可强化双钙钛矿催化剂LaMnO₃将NO氧化成NO₂的氧化性能。

[0012] 实施例2:本实施例双钙钛矿催化剂为LaCoO₃;

一种用于催化氧化NO的钙钛矿催化剂的制备方法,具体步骤如下:

(1)将A盐(A盐为硝酸镧)和B盐(B盐为硝酸钴)加入到无水乙醇中研磨至溶解得到乙醇金属盐溶液,其中A盐(硝酸镧)和B盐(硝酸钴)的摩尔比为1:1;

(2)在步骤(1)所得乙醇金属盐溶液、硝酸钾和硝酸钠混合均匀,干燥挥发乙醇得到混合盐;其中A盐(硝酸镧)和B盐(硝酸钴)的总摩尔量与硝酸钾和硝酸钠的总摩尔量的比为1:30;硝酸钾和硝酸钠的摩尔比为1:1.1;

(3)步骤(2)所得混合盐以3℃/min的升温速率匀速升温至800℃并焙烧4h,然后以2.5℃/min的降温速率匀速降温至室温;

(4)采用去离子水洗涤3次步骤(3)所得焙烧产物,然后干燥即得LaCoO₃双钙钛矿催化剂;

本实施例的LaCoO₃双钙钛矿催化剂的NO催化氧化活性评价实验与实施例1相同,LaCoO₃双钙钛矿催化剂的催化NO氧化成NO₂的转化率如图2所示,从图2可知,LaCoO₃双钙钛矿催化剂的最高转化率为95%,最高转化率所对应的温度为300℃;

从本实施例的LaCoO₃双钙钛矿催化剂EDX元素的含量图可知,La,Co,O,K和Na元素组分的定量原子百分比分别为13.75%,14.52%,68.84%,0.75%和2.14%,LaCoO₃双钙钛矿催化剂

引入了微量K和Na元素,微量K和Na组分与双钙钛矿催化剂 LaCoO_3 共同作用可强化双钙钛矿催化剂 LaCoO_3 将NO氧化成 NO_2 的氧化性能。

[0013] 实施例3:本实施例双钙钛矿催化剂为 BaCoO_3 ;

一种用于催化氧化NO的钙钛矿催化剂的制备方法,具体步骤如下:

(1)将A盐(A盐为硝酸钡)和B盐(B盐为硝酸钴)加入到无水乙醇中研磨至溶解得到乙醇金属盐溶液,其中A盐(硝酸钡)和B盐(硝酸钴)的摩尔比为1:1;

(2)在步骤(1)所得乙醇金属盐溶液、硝酸钾和硝酸钠混合均匀,干燥挥发乙醇得到混合盐;其中A盐(硝酸钡)和B盐(硝酸钴)的总摩尔量与硝酸钾和硝酸钠的总摩尔量的比为1:40;硝酸钾和硝酸钠的摩尔比为1:1.2;

(3)步骤(2)所得混合盐以 $4^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率匀速升温至 800°C 并焙烧4h,然后以 $3^\circ\text{C}/\text{min}$ 的降温速率匀速降温至室温;

(4)采用去离子水洗涤2次步骤(3)所得焙烧产物,然后干燥即得 BaCoO_3 双钙钛矿催化剂;

本实施例的 BaCoO_3 双钙钛矿催化剂的NO催化氧化活性评价实验与实施例1相同,从 BaCoO_3 双钙钛矿催化剂催化NO氧化成 NO_2 的转化率可知, BaCoO_3 双钙钛矿催化剂的最高转化率为82%,最高转化率所对应的温度为 310°C ;

从本实施例的 BaCoO_3 双钙钛矿催化剂EDX元素的含量图可知,Ba,Co,O,K和Na元素组分的定量原子百分比分别为10.50%,16.12%,67.87%,1.20%和4.31%, BaCoO_3 双钙钛矿催化剂引入了微量K和Na元素,微量K和Na组分与双钙钛矿催化剂 BaCoO_3 共同作用可强化双钙钛矿催化剂 BaCoO_3 将NO氧化成 NO_2 的氧化性能。

[0014] 实施例4:本实施例双钙钛矿催化剂为 CeMnO_3 ;

一种用于催化氧化NO的钙钛矿催化剂的制备方法,具体步骤如下:

(1)将A盐(A盐为硝酸铈)和B盐(B盐为硝酸锰)加入到无水乙醇中研磨至溶解得到乙醇金属盐溶液,其中A盐(硝酸铈)和B盐(硝酸锰)的摩尔比为1:1;

(2)在步骤(1)所得乙醇金属盐溶液、硝酸钾和硝酸钠混合均匀,干燥挥发乙醇得到混合盐;其中A盐(硝酸铈)和B盐(硝酸锰)的总摩尔量与硝酸钾和硝酸钠的总摩尔量的比为1:20;硝酸钾和硝酸钠的摩尔比为1:1.2;

(3)步骤(2)所得混合盐以 $4^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率匀速升温至 800°C 并焙烧4h,然后以 $3^\circ\text{C}/\text{min}$ 的降温速率匀速降温至室温;

(4)采用去离子水洗涤3次步骤(3)所得焙烧产物,然后干燥即得 CeMnO_3 双钙钛矿催化剂;

本实施例的 CeMnO_3 双钙钛矿催化剂的NO催化氧化活性评价实验与实施例1相同,从 CeMnO_3 双钙钛矿催化剂催化NO氧化成 NO_2 的转化率可知, BaCoO_3 双钙钛矿催化剂的最高转化率为85%,最高转化率所对应的温度为 297°C ;

从本实施例的 CeMnO_3 双钙钛矿催化剂EDX元素的含量图可知,Ce,Mn,O,K和Na元素组分的定量原子百分比分别为16.51%,14.89%,65.00%,1.01%和2.59%, CeMnO_3 双钙钛矿催化剂引入了微量K和Na元素,微量K和Na组分与双钙钛矿催化剂 CeMnO_3 共同作用可强化双钙钛矿催化剂 CeMnO_3 将NO氧化成 NO_2 的氧化性能。

[0015] 实施例5:本实施例双钙钛矿催化剂为 NdMnO_3 ;

用于催化氧化NO的钙钛矿催化剂的制备方法,具体步骤如下:

(1)将A盐(A盐为硝酸钆)和B盐(B盐为硝酸锰)加入到无水乙醇中研磨至溶解得到乙醇金属盐溶液,其中A盐(硝酸钆)和B盐(硝酸锰)的摩尔比为1:1;

(2)在步骤(1)所得乙醇金属盐溶液、醋酸钾和醋酸钠混合均匀,干燥挥发乙醇得到混合盐;其中A盐(硝酸钆)和B盐(硝酸锰)的总摩尔量与与硝酸钾和硝酸钠的总摩尔量的比为1:35;硝酸钾和硝酸钠的摩尔比为1:1.2;

(3)步骤(2)所得混合盐以2℃/min的升温速率匀速升温至400℃并焙烧10h,然后以3℃/min的降温速率匀速降温至室温;

(4)采用去离子水洗涤2次步骤(3)所得焙烧产物,然后干燥即得NdMnO₃双钙钛矿催化剂;

本实施例的NdMnO₃钙钛矿催化剂的NO催化氧化活性评价实验与实施例1相同,NdMnO₃钙钛矿催化剂的催化性能的最高转化率为87%,最高转化率所对应的温度为315℃;

从本实施例的NdMnO₃双钙钛矿催化剂EDX元素的含量图可知,Nd,Mn,O,K和Na元素组分的定量原子百分比分别为18.23%,16.59%,60.87%,0.56%和3.75%,NdMnO₃双钙钛矿催化剂引入了微量K和Na元素,微量K和Na组分与双钙钛矿催化剂NdMnO₃共同作用可强化双钙钛矿催化剂NdMnO₃将NO氧化成NO₂的氧化性能。

[0016] 实施例6:本实施例双钙钛矿催化剂为GdFeO₃;

一种用于催化氧化NO的钙钛矿催化剂的制备方法,具体步骤如下:

(1)将A盐(A盐为硝酸钆)和B盐(B盐为硝酸铁)加入到无水乙醇中研磨至溶解得到乙醇金属盐溶液,其中A盐(硝酸钆)和B盐(硝酸铁)的摩尔比为1:1;

(2)在步骤(1)所得乙醇金属盐溶液、醋酸钾和醋酸钠混合均匀,干燥挥发乙醇得到混合盐;其中A盐(硝酸钆)和B盐(硝酸铁)的总摩尔量与与硝酸钾和硝酸钠的总摩尔量的比为1:40;硝酸钾和硝酸钠的摩尔比为1:1.3;

(3)步骤(2)所得混合盐以5℃/min的升温速率匀速升温至400℃并焙烧10h,然后以2℃/min的降温速率匀速降温至室温;

(4)采用去离子水洗涤3次步骤(3)所得焙烧产物,然后干燥即得GdFeO₃双钙钛矿催化剂;

本实施例的GdFeO₃钙钛矿催化剂的NO催化氧化活性评价实验与实施例1相同,GdFeO₃钙钛矿催化剂的催化性能的最高转化率为84%,最高转化率所对应的温度为320℃;

从本实施例的GdFeO₃双钙钛矿催化剂EDX元素的含量图可知,Gd,Fe,O,K和Na元素组分的定量原子百分比分别为11.36%,13.95%,68.70%,1.34%和4.65%,GdFeO₃双钙钛矿催化剂引入了微量K和Na元素,微量K和Na组分与双钙钛矿催化剂GdFeO₃共同作用可强化双钙钛矿催化剂GdFeO₃将NO氧化成NO₂的氧化性能。

[0017] 实施例7:本实施例双钙钛矿催化剂为CeNiO₃;

一种用于催化氧化NO的钙钛矿催化剂的制备方法,具体步骤如下:

(1)将A盐(A盐为硝酸铈)和B盐(B盐为硝酸镍)加入到无水乙醇中研磨至溶解得到乙醇金属盐溶液,其中A盐(硝酸铈)和B盐(硝酸镍)的摩尔比为1:1;

(2)在步骤(1)所得乙醇金属盐溶液、醋酸钾和醋酸钠混合均匀,干燥挥发乙醇得到混合盐;其中A盐(硝酸铈)和B盐(硝酸镍)的总摩尔量与与硝酸钾和硝酸钠的总摩尔量的比为

1:50;硝酸钾和硝酸钠的摩尔比为1:1.4;

(3) 步骤(2)所得混合盐以2°C/min的升温速率匀速升温至500°C并焙烧10h,然后以3°C/min的降温速率匀速降温至室温;

(4) 采用去离子水洗涤2次步骤(3)所得焙烧产物,然后干燥即得CeNiO₃钙钛矿催化剂;

本实施例的CeNiO₃钙钛矿催化剂的NO催化氧化活性评价实验与实施例1相同,CeNiO₃钙钛矿催化剂的催化性能的最高转化率为83%,最高转化率所对应的温度为323°C;

从本实施例的CeNiO₃双钙钛矿催化剂EDX元素的含量图可知,Ce,Ni,O,K和Na元素组分的定量原子百分比分别为14.88%,13.52%,65.07%,0.86%和5.67%,CeNiO₃双钙钛矿催化剂引入了微量K和Na元素,微量K和Na组分与双钙钛矿催化剂CeNiO₃共同作用可强化双钙钛矿催化剂CeNiO₃将NO氧化成NO₂的氧化性能。

[0018] 以上对本发明的具体实施方式作了详细说明,但是本发明并不限于上述实施方式,在本领域普通技术人员所具备的知识范围内,还可以在不脱离本发明宗旨的前提下作出各种变化。

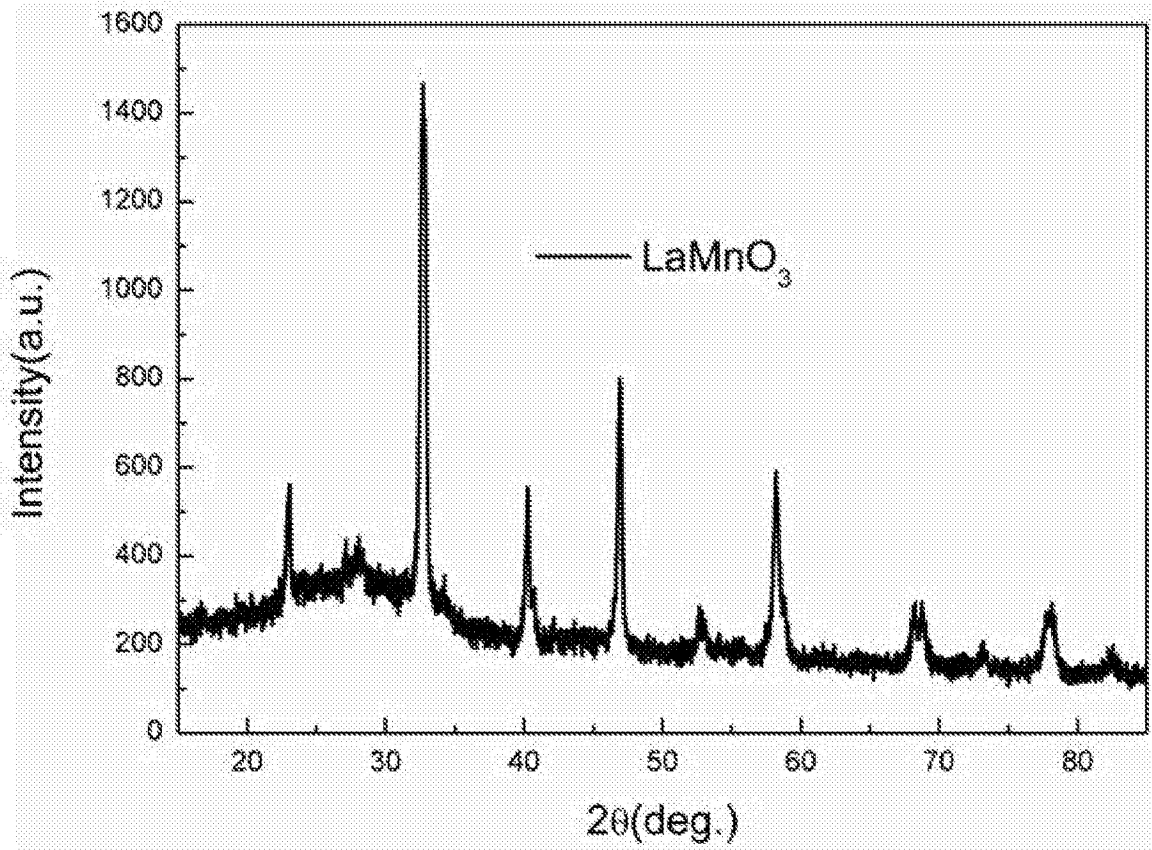


图 1

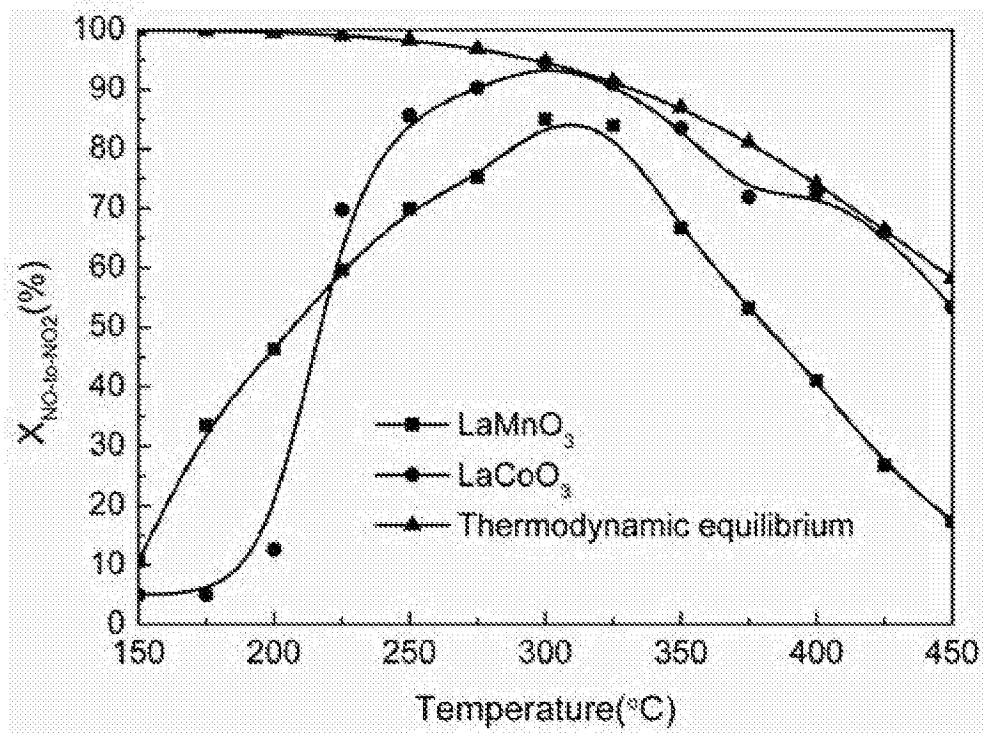


图 2