

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200510124033.8

[51] Int. Cl.

B01D 53/56 (2006.01)

B01D 53/86 (2006.01)

B01D 53/94 (2006.01)

B01J 23/00 (2006.01)

[43] 公开日 2007年6月6日

[11] 公开号 CN 1973962A

[22] 申请日 2005.11.28

[21] 申请号 200510124033.8

[71] 申请人 中国科学院生态环境研究中心

地址 100085 北京市海淀区双清路18号

[72] 发明人 贺泓 温雨鑫 张长斌 余运波
王少莘

权利要求书1页 说明书4页 附图1页

[54] 发明名称

一种新型的应用于一氧化氮氧化的稀土钙钛矿型催化剂

[57] 摘要

本发明提供了一种用于催化氧化一氧化氮为二氧化氮的稀土钙钛矿型催化剂，其特征在于，所述的催化剂包含下述通式所示的钙钛矿型活性组分： $A_{1-x}A'_x B_{1-y}B'_y O_3$ 式中A代表稀土金属元素La，A'包括Zr、Ce、Sr、Ca、Ba、Pr；B和B'代表过渡金属元素Fe、Co、Ni、Mn、Cu和Ti； $0 \leq x \leq 0.9$ ； $0 \leq y \leq 1.0$ 。本发明的催化剂制备工艺简单，成本低。本发明的催化剂在300℃对一氧化氮的氧化活性最高，可达到80%。可替代贵金属催化剂用于稀燃尾气氮氧化物净化过程之前，把一氧化氮预氧化为二氧化氮，来提高氮氧化物的去除效率。

1. 一种用于催化氧化一氧化氮的稀土钙钛矿型催化剂，能替代贵金属催化剂用于稀燃尾气氮氧化物净化过程之前，把一氧化氮预氧化为二氧化氮，来提高氮氧化物的去除效率。
2. 如权利要求 1 所述的催化剂，其特征在于所述的催化剂包含下述钙钛矿型通式所示的活性组分：
$$A_{1-x}A'_x B_{1-y}B'_y O_3$$
式中 A 代表稀土金属元素 La，A' 包括 Zr、Ce、Sr、Ca、Ba、Pr；B 和 B' 代表过渡金属元素 Fe、Co、Ni、Mn、Cu 和 Ti； $0 \leq x \leq 0.9$ ； $0 \leq y \leq 1.0$ 。
3. 如前述权利要求 1 所述的催化剂，能通过共沉淀法、直接蒸发法、机械合成法、水热合成法、溶胶凝胶法进行合成。
4. 如前述权利要求 1 所述的催化剂颗粒是粉末状，具有 10~30 平方米/克的比表面积，平均粒径在 100 纳米以下。
5. 如前述权利要求 1 所述的催化剂，能附载在多孔分子筛、三氧化二铝、二氧化硅、氧化锆、氧化铈和活性炭上。
6. 如前述权利要求 1 所述的催化剂，根据不同的需要，能涂覆在陶瓷蜂窝结构、金属制成的筛网结构、开孔泡沫体的壁表面上。

一种新型的应用于一氧化氮氧化的稀土钙钛矿型催化剂

技术领域

本发明涉及一种用于催化氧化一氧化氮为二氧化氮的稀土钙钛矿型催化剂。

技术背景

由于经济发展与工业化的结果，大气污染日益严重，尤其是城市的空气质量严重恶化。各种空气污染物中，氮氧化物（NO_x）是排放量很大的一类污染物，是形成酸雨与光化学烟雾的重要因素，对整个环境和人体健康有害。氮氧化物主要来源于燃料的燃烧。随着世界各国对大气污染物排放控制力度的日益加强，针对氮氧化物的数种尾气处理技术已经被开发出来，包括氮氧化物储存还原技术（NSR: the technique of NO_x storage and reduction）、氮氧化物与颗粒物同时去除技术（CRT: the continuously regenerated trap technology for the simultaneous NO_x and soot removal）、氮氧化物的选择性催化还原技术（SCR: the selective catalytic reduction of NO_x）以及针对固定源的湿式氮氧化物吸收技术等。NO₂作为NO被O₂氧化的产物，在上述工艺中往往比NO更易被有效去除，例如，在湿式吸收技术中，NO性质稳定，不易溶于水，氧化为NO₂的话，则溶解效率大大提高；在NSR工艺中，NO也必须首先被氧化为NO₂，才能在催化剂表面以硝酸盐的形式得到储存；在CRT工艺中，NO₂比O₂的氧化性更强，首先把NO氧化为NO₂的话，碳烟颗粒更易被氧化生成二氧化碳，而NO_x还原为N₂，达到同时去除；在SCR过程中，NO氧化为NO₂也是反应机理中必不可少的一个步骤，NO₂代替NO为反应物的话，可大大提高还原剂的利用效率。

然而在典型的柴油车尾气中，NO₂占总NO_x的比重很小，约为5~10%。要得到更多的NO₂，一种能高效氧化NO的催化剂是必须的。目前普遍使用的一氧化氮氧化催化剂多以贵金属Pt为活性组分，负载在Al₂O₃等载体上，贵金属的负载量一般为2~3%，成本昂贵，而其他诸如Fe负载在分子筛上的催化剂则不能承受高温，以上缺点限制了一氧化氮氧化催化剂在实际条件下的更多应用。

发明内容

本发明针对上述问题，提供了一种稀土钙钛矿型复合氧化物催化剂，通过对某种稀土钙钛矿型复合氧化物进行A位和B位的部分取代获得。本发明是在充分考虑到以往的研究结果的基础上，进行了大量研究的结果。所提供的催化剂可以在较宽的温度范围内高效的催化氧化一氧化氮为二氧化氮。

所述的催化剂包含下述通式所示的钙钛矿型活性组分：



式中 A 代表稀土金属元素 La, A'包括 Zr、Ce、Sr、Ca、Ba、Pr; B 和 B'代表过渡金属元素 Fe、Co、Ni、Mn、Cu 和 Ti; $0 \leq x \leq 0.9$; $0 \leq y \leq 1.0$ 。

本发明设计的钙钛矿型复合氧化物催化剂可通过多种方法进行合成,例如共沉淀法、直接蒸发法、机械合成法、水热合成法、溶胶凝胶法。共沉淀法可以选择 Na_2CO_3 、氨水、尿素等不同沉淀剂。比如使用一种属于溶胶凝胶法的柠檬酸络合法时,可将选定的金属元素以可溶化合物水溶液形式按设计化学剂量比与柠檬酸溶液混合,经充分搅拌,在 $60\sim 80^\circ\text{C}$ 下减压旋转蒸发,得到的粘稠物在 120°C 下烘干,发生自燃烧反应后的产物干粉经研磨混匀,在 $600\sim 750^\circ\text{C}$ 下煅烧 1~3 个小时,即得到钙钛矿型复合氧化物催化剂。本发明涉及的钙钛矿型催化剂,具有 $10\sim 30$ 平方米/克的比表面积,平均粒径在 100 纳米以下。

前述的催化剂,可以附载在多孔分子筛、三氧化二铝、二氧化硅、氧化锆、氧化铈和活性炭上。根据不同的需要,还可以制成各种结构,如涂覆在陶瓷蜂窝结构或金属制成的筛网结构的壁表面上,或开孔泡沫体也可以用作催化剂的结构性载体。

本发明制备过程简单,操作方便。同现有一氧化氮氧化催化剂相比,本发明具有如下优点:

- 1) 主要采用稀土金属和过渡金属,原料丰富,无需贵金属,制造成本低。
- 2) 极好的热稳定性。
- 3) 优秀的催化一氧化氮氧化活性,在 300°C 左右的活性可达到 80%,达到一氧化氮氧化反应热动力学的极限。

为了更清楚地说明本发明,列举以下实施例,但其对本发明的范围无任何限制。

实施例 1

将硝酸镧 $[\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 43.3 克 (0.100 摩尔)、硝酸钴 $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 29.1 克 (0.100 摩尔) 溶于 200 毫升去离子水中,充分搅拌。将柠檬酸 $[\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ 42.0 克 (0.200 摩尔) 溶于 100 毫升去离子水溶液中充分搅拌,然后缓慢倒入金属盐溶液中,搅拌半个小时,倒入梨形玻璃烧瓶内,在 $60\sim 80^\circ\text{C}$ 下减压旋转蒸发,将水分蒸干,得到粘稠络合物。将该前驱体移至蒸发皿,于 120°C 下烘干过夜,得到膨胀了的具有强烈吸湿性的干粉,经研磨后,在 700°C 下煅烧 2 个小时,得到黑色粉末样品。

从粉末 X 射线衍射分析结果鉴定,该粉体是由 LaCoO_3 的钙钛矿型结构的复合氧化物构成的单一结晶物。其比表面积为 10 平方米/克。

实施例 2

将硝酸镧 $[\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 34.6 克 (0.080 摩尔)、硝酸铈 $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 8.7 克 (0.020 摩尔)、硝酸钴 $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 29.1 克 (0.100 摩尔) 溶于 200 毫升去离子水中,充分搅拌。其他与实施例 1 同样操作,得到黑色粉末样品。

从粉末 X 射线衍射分析结果鉴定,该粉体是由 $\text{La}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{CoO}_3$ 的钙钛矿型结构的复合氧化物以及少量 CeO_2 和 CoO_x 构成的混合物。比表面积为 13 平方米/克。

实施例 3

将硝酸镧 $[\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 26.0 克(0.060 摩尔)、硝酸铈 $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 17.4 克(0.040 摩尔)、硝酸钴 $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 14.6 克(0.050 摩尔)、硝酸镍 $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 14.5 克(0.050 摩尔)溶于 200 毫升去离子水中,充分搅拌。其他与实施例 1 同样操作,得到黑色粉末样品。

从粉末 X 射线衍射分析结果鉴定,该粉体是由 $\text{La}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_3$ 的钙钛矿型结构的复合氧化物以及少量 CeO_2 、 NiO_x 和 CoO_x 构成的混合物。比表面积为 12 平方米/克。

实施例 4

将硝酸镧 $[\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 26.0 克(0.060 摩尔)、硝酸铈 $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 17.4 克(0.040 摩尔)、硝酸钴 $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 14.6 克(0.050 摩尔)、硝酸镍 $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 14.5 克(0.050 摩尔)溶于 200 毫升去离子水中,充分搅拌。将 1 摩尔/升浓度的氨水逐滴地加入金属盐溶液中,直至完全沉淀。所得前驱体在 100°C 下过夜, 700°C 煅烧 2 个小时,得到黑色粉末样品。

从粉末 X 射线衍射分析结果鉴定,该粉体是由 $\text{La}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_3$ 的钙钛矿型结构的复合氧化物以及较多量 CeO_2 、 NiO_x 和 CoO_x 构成的混合物。比表面积为 10 平方米/克。

比较例 1

取 100 克 γ -三氧化二铝粉末浸泡于所定浓度的氯铂酸水溶液中,搅拌 1 小时,在 90°C 过夜干燥后,在空气中阶段性地从 100°C 升温至 500°C ,保持 3 小时,降至室温。制成品催化剂的铂组分负载量为 2.0% (金属元素重量换算值)。

比较例 2

将硝酸钴 $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 58.2 克(0.200 摩尔)溶于 200 毫升去离子水中,充分搅拌。将柠檬酸 $[\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ 42.0 克(0.400 摩尔)溶于 100 毫升去离子水溶液中充分搅拌,然后缓慢倒入金属盐溶液中,得到混合溶液。其他操作同实施例 1。所得粉末为 Co_3O_4 。

将以上实施例和比较例所制得催化剂各取 2.0 克,放置于管式固定床反应器中分别进行催化剂活性评价实验,实验条件如下所示:

体积组成: 氧气: 8%, 一氧化氮: 800 ppm, 氮气: 平衡气, 总流量: 1250ml/min;
反应的 W/F: 0.096 g·s/ml。

活性评价结果如图 1 所示。由图中结果可知:

- 1) 所有实施例所得催化剂都能达到和比较例 1 相似的催化活性,其中实施例 2 所得催化剂活性最高。本发明的稀土钙钛矿型催化剂可用于替代相应负载量的贵金属催化剂。

- 2) 比较例 2 所得催化剂 Co_3O_4 的催化活性远低于上述所有实施例的催化剂的活性。
- 3) 实施例 2 由于在 A 位添加了适量的铈，活性较实施例 1 有较大提高。
- 4) 即便是在 A 位添加了更多量铈的情况下，实施例 2 的活性仍高于实施例 3，说明 B 位上钴的活性好于镍。
- 5) 比较实施例 3 和 4 可知，催化剂制备方法对活性也有一定影响，柠檬酸络合法优于使用氨水为沉淀剂的共沉淀法。

附图说明

图 1 实施例和比较例所述催化剂的活性评价结果。

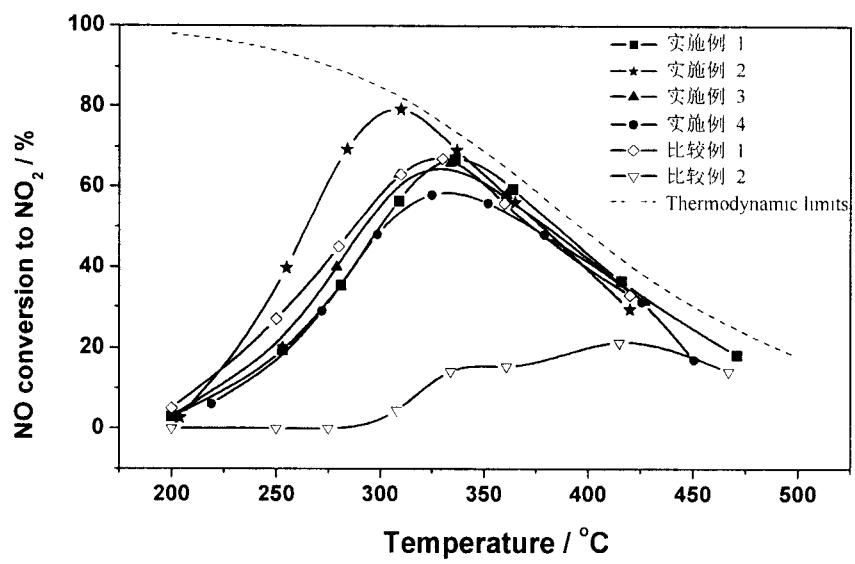


图 1