

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl<sup>7</sup>

B01J 23/83

B01D 53/56 B01D 53/86

B01D 53/94



# [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 02146051.5

[43] 公开日 2003 年 3 月 26 日

[11] 公开号 CN 1404921A

[22] 申请日 2002.10.28 [21] 申请号 02146051.5

[71] 申请人 中国科学院长春应用化学研究所

地址 130022 吉林省长春市人民大街 159 号

[72] 发明人 杨向光 朱君江 李 静 肖德海

吴 越

权利要求书 1 页 说明书 8 页

[54] 发明名称 在有氧条件下催化分解氮氧化物的  
催化剂

[57] 摘要

本发明属于在有氧条件下催化分解氮氧化物的催化剂的制备方法。选择以 La, Ce, Sr, Ni 四种元素作为催化剂的基本组成成分；分子式为  $La_{1-x}Ce_xSrNiO_4$ ，其中  $x = 0 - 0.9$ ；按摩尔数称取各组份并加水搅拌溶解，加入上述四种元素总摩尔数的 1.5 倍的柠檬酸，用水溶解后，加入到上述四种元素的溶液中；络合，蒸发，搅拌，爆炸；把爆炸后的产物放于马弗炉中 500 - 600℃ 焙烧 1 - 2 小时，取出，压片，再于马弗炉中 850 - 950℃ 焙烧 4 - 6 小时，即得催化剂； $La_{1-x}Ce_xSrNiO_4$  在有氧条件下催化分解氮氧化物，温度范围为 700 - 850℃；空速范围为  $W/F = 0.75 - 1.5 (g. s. cm^{-3})$ ；氧气的体积百分含量为 0 - 6mol%。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一种在有氧条件下催化分解氮氧化物的催化剂，其特征在于分子式为：



镧为硝酸镧，铈为硝酸铈或硝酸亚铈，锶为硝酸锶，镍为硝酸镍。

2. 一种在有氧条件下催化分解氮氧化物的催化剂的制备方法，其特征在于选择以 La, Ce, Sr, Ni 四种元素作为催化剂的基本组成成分；分子式为  $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{SrNiO}_4$ ，其中  $x = 0-0.9$ ；镧为硝酸镧，铈为硝酸铈或硝酸亚铈，锶为硝酸锶，镍为硝酸镍，按摩尔数称取各组份并加水搅拌溶解，再称取摩尔数为上述四种元素总摩尔数的 1.5 倍的柠檬酸，用水溶解后，在搅拌的条件下加入到上述四种元素的溶液中；络合 10—30 分钟后，进行蒸发，搅拌，爆炸；把爆炸后的产物放于马弗炉中 500—600℃ 焙烧 1—2 小时，取出，压片，再于马弗炉中 850—950℃ 焙烧 4—6 小时，即得催化剂；在有氧条件下催化分解氮氧化物，温度范围为 700—850℃；空速范围为  $W/F = 0.75-1.5 \text{ (g. s. cm}^{-3}\text{)}$ ；氧气的体积百分含量为 0—6mol%。

## 在有氧条件下催化分解氮氧化物的催化剂

### 技术领域

本发明属于在有氧条件下直接催化分解氮氧化物的方法。

### 背景技术

由于氮氧化物对环境和人体的极大伤害，它的消除引起了人们的高度重视，急需研发一种有效的催化剂来对其进行消除。

氮氧化物主要来自于两个途径，一个是固定源，如：燃煤企业和硝酸工厂等，此时氮氧化物主要是由于煤的高温燃烧以及制硝酸时的原料和副产物引起的；另一个是流动源，如：汽车，它是由于内燃机里的高温燃烧使空气中的氮气变成氮氧化物所致。

虽然氮氧化物在热力学上很不稳定，但在动力学上它却难以分解成氮气和氧气。目前消除氮氧化物的方法主要采用催化的方法，有两种可行的工艺，一种是直接催化分解消除，一种是催化还原消除。工业上氮氧化物的消除主要是以催化还原法进行。

对于固定源氮氧化物的催化还原消除，主要是以  $\text{NH}_3$  作为还原剂，以  $\text{V}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$  为催化剂主体来对氮氧化物进行催化还原消除。Engelhard W. R. Grace 和 Norton 生产的催化剂的组成是： $\text{V}_2\text{O}_5-\text{WO}_3-\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ ，重量百分含量为：1%：10%：9%：80%， $\text{V}_2\text{O}_5$  为活性相，在  $\text{NO}_x$  被  $\text{NH}_3$  还原的同时，也将  $\text{SO}_2$  氧化成  $\text{SO}_3$ 。这种催化剂

在应用于催化还原消除氮氧化物时，一般  $V_2O_5$  的含量较低，特别是含硫量较高的情况下要控制其在 1% 以下。 $WO_3$  用以解决催化剂的热稳定性， $SiO_2$  是结构助剂。

以  $V_2O_5-WO_3-SiO_2/TiO_2$  为催化剂对氮氧化物进行消除要求使用无  $H_2O$  的  $NH_3$  气；传输过程复杂；未反应的  $NH_3$  及  $NH_3$  泄漏会造成二次污染；在含硫情况下，当温度低于  $350^\circ C$  时， $SO_2$  被氧化成  $SO_3$  后，将形成硫酸铵堵塞下游设备以及  $NH_3$  价格昂贵等缺点而限制了其推广。另外，以  $NH_3$  为还原剂时，该催化剂需在较高温度  $T > 350^\circ C$  下操作，以避免烟气中的  $SO_2$  与  $NH_3$  反应生成的  $NH_4HSO_4$  对催化剂孔结构堵塞。另外，由于该反应需要外加  $NH_3$  的通入，因此，它难以用于流动源中氮氧化物的消除。

对于流动源中氮氧化物的消除，目前一般用所谓的“三效催化剂”来进行消除。它不是通过外加还原气，而是利用汽车尾气本身中的一氧化碳和烃类对氮氧化物进行催化还原消除。该催化剂的主体是  $Rh-Pt-Pd$ ，其中， $Rh$  用于促进  $NO$  还原成  $N_2$ ， $Pd$  和  $Pt$  用于将  $CO$  和烃氧化。一般在该催化剂中还需添加一些其他的助剂如： $CeO_2$  来提高其活性。使用“三效催化剂”来对氮氧化物进行消除时，必须使用无铅汽油作燃料，并保持一定的空/燃比，使  $O_2$ ， $NO_x$  等氧化性气体与  $CO$ ， $H_2$ ，烃类等还原性气体正好等当量反应生成无害的  $CO_2$ ， $H_2O$ ， $N_2$ 。然而，为了提高燃料利用率，要采用稀薄燃烧的方式。此时“三效催化剂”不能足够有效地控制  $NO_x$  的排放。另外，近十年来不断发展的  $Disel-Engine$ ，其工作温度为  $150^\circ C-500^\circ C$  要求使用大的空/燃比，

同时排放出较高浓度的  $\text{SO}_2/\text{SO}_3$  和烟灰。由于大量过剩氧的存在，原来的三效催化剂也不再适用。

上面用于氮氧化物消除的催化剂，其原理都是要通过还原剂来对氮氧化物进行还原消除。因此，这些催化剂的使用条件不可避免的或多或少要受还原剂的制约。所以，开发一种不受还原气制约，特别是在有氧条件下能直接分解氮氧化物的催化剂是具有十分重大的意义的。

#### 发明内容

本发明的目的是提供一种在有氧条件下催化分解氮氧化物的催化剂。

本发明的另一目的是提供一种能在有氧条件下催化分解氮氧化物的催化剂的制备方法。

$\text{LaSrNiO}_4$  具有很高的 NO 分解活性，其中，采用半径较大的稀土元素 La 作为骨架元素以使起获得较大的空间结构，半径几乎相同的低价碱土金属 Sr 取代 La 以获得更多的氧空位，在这个结构中，Ni 对 NO 的分解活性比其他任何元素都要高。另外，由于  $\text{CeO}_2$  具有很好的储氧和放氧性能，并且它的存在有利于产生部分晶格氧离子  $\text{O}^-$ 。本发明选择以  $\text{LaSrNiO}_4$  为母体，通过掺入不同含量的  $\text{CeO}_2$  来调节其催化性能。结果表明，这种调节具有非常好的效果，不仅能提高该催化剂对 NO 的分解活性，而且还能大大增强它对  $\text{O}_2$  抵抗能力。

本发明选择以 La, Ce, Sr, Ni 四种元素作为催化剂的基本组成成分；分子式为  $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{SrNiO}_4$ ，其中  $x = 0-0.9$ ；镧为硝酸镧，铈为硝

酸铈或硝酸亚铈，铈为硝酸铈，镍为硝酸镍，按摩尔数称取各组份并加水搅拌溶解，再称取摩尔数为上述四种元素总摩尔数的 1.5 倍的柠檬酸，用水溶解后，在搅拌的条件下加入到上述四种元素的溶液中；络合 10—30 分钟后，进行蒸发，搅拌，爆炸；把爆炸后的产物放于马弗炉中 500—600℃ 焙烧 1—2 小时，取出，压片，再于马弗炉中 850—950℃ 焙烧 4—6 小时，即得催化剂；

$\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{SrNiO}_4$  在有氧条件下催化分解氮氧化物，温度范围为 700—850℃；空速范围为  $W/F = 0.75 - 1.5$  ( $\text{g. s. cm}^{-3}$ )；氧气的体积百分含量为 0—6mol%。

本发明制备的催化剂，在  $x=0.1$  时，催化剂活性达到最大值，当氧气的体积百分含量分别为 0mol%，1.0mol%，6.0mol% 时，氮氧化物的最高有效转化率分别为 85.24%，82.60%，55.22%。且该催化剂在催化分解氮氧化物的过程中无副产物  $\text{N}_2\text{O}$  生成。

本发明中，组成催化剂的金属元素价格便宜，而且该催化剂即使在有氧条件下还能保持相当高的活性；寿命比较长，在对氮氧化物进行分解的过程中活性未见下降；稳定性相当好，即使在 1000℃ 也能保持原来的结构而不发生坍塌现象。另外，它能够重复多次的使用，且还能保持相当好的活性。和其他催化剂相比，有氮氧化物 ( $\text{NO}_x$ ) 的转化率高，抗氧性能强，稳定性高，寿命长，目的产物 ( $\text{N}_2$ ) 的选择性高，无副产物如： $\text{N}_2\text{O}$  等优点。可望取代目前用于催化还原消除氮氧化物的催化剂，而进行直接催化分解来消除氮氧化物。

具体实施方式

### 实施例 1

以  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  为母体,用柠檬酸络合 10 分钟,蒸发、搅拌、爆炸后,于马弗炉中  $500^\circ\text{C}$  焙烧 2 小时,取出,压片后,再于马弗炉中  $900^\circ\text{C}$  焙烧 5.5 小时,取出催化剂后,碾碎,过筛到 40-80 目,精确称取 0.5 克催化剂  $\text{La}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{SrNiO}_4$  于传统的固定床反应器中,通入原料气 1.0mol%  $\text{NO} + \text{He}$ ,流速为 20ml/min,在温度为  $700^\circ\text{C}$ ,  $800^\circ\text{C}$ ,  $850^\circ\text{C}$  下各反应 2 小时,使反应达到平衡后测量数据,得到  $\text{NO}$  的有效转化率分别为 54.43%, 65.06%, 85.24%。(理论量为 100%)。

### 实施例 2

以  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  为母体,用柠檬酸络合 10 分钟,蒸发、搅拌、爆炸后,于马弗炉中  $500^\circ\text{C}$  焙烧 2 小时,取出,压片后,再于马弗炉中  $900^\circ\text{C}$  焙烧 5.5 小时,取出催化剂后,碾碎,过筛到 40-80 目,精确称取催化剂 0.8 克于传统的固定床反应器中,通入原料气 2.0mol%  $\text{NO} + \text{He}$  和 2.0mol%  $\text{O}_2 + \text{He}$ ,  $\text{NO}$  和  $\text{O}_2$  的流速都为 16ml/min,在温度为  $700^\circ\text{C}$ ,  $800^\circ\text{C}$ ,  $850^\circ\text{C}$  下各反应 2 小时,使反应达到平衡后测量数据,得到  $\text{NO}$  的有效转化率分别为 11.69%, 39.21%, 82.60%。(理论量为 100%)。

### 实施例 3

以  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  为母体,用柠檬酸络合 10 分钟,蒸发、搅拌、爆炸后,于马弗炉中  $500^\circ\text{C}$  焙烧 2 小时,取出,压片后,再于马弗炉中  $900^\circ\text{C}$  焙烧 5.5 小

时,取出催化剂后,碾碎,过筛到40-80目,精确称取催化剂0.8克于传统的固定床反应器中,通入原料气2.0mol% NO + He 和12.0mol% O<sub>2</sub> + He, NO 和 O<sub>2</sub> 的流速都为16ml/min,在温度为700℃,800℃,850℃下各反应2小时,使反应达到平衡后测量数据,得到NO的有效转化率分别为10.33%, 38.49%, 55.22%。

#### 实施例4

以在实施例2中用过的催化剂再重复进行实施例2的反应,其他反应条件相同,在温度为700℃,800℃,850℃时,NO的有效转化率分别为11.38%, 38.64%, 81.53%。(理论量为100%)。

#### 实施例5

以 La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 6H<sub>2</sub>O, Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> · 6H<sub>2</sub>O, Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O 为母体,用柠檬酸络合20分钟,蒸发、搅拌、爆炸后,于马弗炉中550℃焙烧1.5小时,取出,压片后,再于马弗炉中850℃焙烧6小时,取出催化剂后,碾碎,过筛到40-80目,精确称取催化剂0.8克于传统的固定床反应器中,通入原料气2.0mol% NO + He 和2.0mol% O<sub>2</sub> + He, NO 和 O<sub>2</sub> 的流速分别都为32ml/min.,在温度为700℃,800℃,850℃时,NO的有效转化率分别为11.24%, 37.70%, 79.42%。(理论量为100%)。

#### 实施例6

以 La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 6H<sub>2</sub>O, Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> · 6H<sub>2</sub>O, Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O 为母体,用柠檬酸络合30分钟,蒸发、搅拌、爆炸后,于马弗炉中600℃焙烧1小时,取出,压片后,再于马弗炉中950℃焙烧5小时,



取出催化剂后，碾碎，过筛到 40-80 目，精确称取催化剂 0.8 克于传统的固定床反应器中，通入原料气 2.0mol% NO + He 和 2.0mol% O<sub>2</sub> + He，NO 和 O<sub>2</sub> 的流速分别都为 20ml/min，在温度为 700℃，800℃，850℃时，NO 的有效转化率分别为 10.13%，37.74%，54.14%（理论量为 100%）。

### 实施例 7

以 La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O，Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>，Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O 为母体，用柠檬酸络合 10 分钟，蒸发、搅拌、爆炸后，于马弗炉中 500℃焙烧 2 小时，取出，压片后，再于马弗炉中 900℃焙烧 5 小时，取出催化剂后，碾碎，过筛到 40-80 目，精确称取催化剂 0.8 克于传统的固定床反应器中，通入原料气 2.0mol% NO + He 和 2.0mol% O<sub>2</sub> + He，NO 和 O<sub>2</sub> 的流速分别都为 20ml/min.，在温度为 700℃，800℃，850℃下各反应 2 小时，使反应达到平衡后测量数据，得到 NO 的有效转化率分别为 14.63%，28.01%，58.3%。（理论量为 100%）。

### 实施例 8

以 La<sub>0.5</sub>Ce<sub>0.5</sub>SrNiO<sub>4</sub> 为催化剂，La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O，Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O，Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>，Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O 为母体，用柠檬酸络合 10 分钟，蒸发、搅拌、爆炸后，于马弗炉中 500℃焙烧 2 小时，取出，压片后，再于马弗炉中 900℃焙烧 5 小时，取出催化剂后，碾碎，过筛到 40-80 目，精确称取催化剂 0.8 克于传统的固定床反应器中，通入原料气 2.0mol% NO + He 和 2.0mol% O<sub>2</sub> + He，NO 和 O<sub>2</sub> 的流速分别都为 20ml/min.，在温度为 700℃，800℃，850℃时，NO 的有效转化率分别为 8.33%，

18.84%, 49.09%。(理论量为 100%)。

### 实施例 9

以  $\text{La}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{SrNiO}_4$  为催化剂,  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  为母体, 用柠檬酸络合 10 分钟, 蒸发、搅拌、爆炸后, 于马弗炉中  $500^\circ\text{C}$  焙烧 2 小时, 取出, 压片后, 再于马弗炉中  $900^\circ\text{C}$  焙烧 5 小时, 取出催化剂后, 碾碎, 过筛到 40-80 目, 精确称取催化剂 0.8 克于传统的固定床反应器中, 通入原料气 2.0mol%  $\text{NO} + \text{He}$  和 2.0mol%  $\text{O}_2 + \text{He}$ ,  $\text{NO}$  和  $\text{O}_2$  的流速分别都为 20ml/min., 在温度为  $700^\circ\text{C}$ ,  $800^\circ\text{C}$ ,  $850^\circ\text{C}$  时,  $\text{NO}$  的有效转化率分别为 10.11%, 26.29%, 56.53%。(理论量为 100%)。