



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 89105063.9

[51]Int.Cl⁵

B01J 23 / 74

[45]授权公告日 1994年6月29日

[24]颁证日 94.5.22

[21]申请号 89105063.9

[22]申请日 89.4.21

[73]专利权人 中国科学院大连化学物理研究所

地址 辽宁省大连市中山路161号

[72]发明人 李北芦 李时瑶

[74]专利代理机构 中国科学院沈阳专利事务所

B01D 53 / 36

代理人 汪惠民

说明书页数:

附图页数:

[54]发明名称 具有双层孔结构氧化铝涂层的催化剂

[57]摘要

一种具有双层孔结构氧化铝涂层的排气催化剂，它由蜂窝状陶瓷质材料和氧化铝涂层为复合载体，非贵金属元素锆、钴、铁、镍、锰、铜、铬的氧化物中的两种或几种的混合物，氧化铈或含铈元素>35%的混合稀土元素的氧化物为活性组分，且活性组分占催化剂重2~25%。催化剂的双层孔结构是由具有表面积 $80\sim 150\text{m}^2/\text{g}$ 及 $10\sim 70\text{m}^2/\text{g}$ 的两种氧化铝构成的。该催化剂其耐热稳定性好，氧化铝涂层不易脱落，净化效果好。

权利要求书

1.一种用于汽车排气净化催化剂,它由蜂窝状陶瓷质材料和氧化铝涂层为复合载体,非贵金属元素和稀土金属元素的氧化物为活性组份两部分组成,本发明的特征在于作为载体的氧化铝是具有双层孔结构的改性氧化铝,即具有表面积 $80\sim 150\text{m}^2/\text{g}$ 的高表面积与表面积为 $10\sim 70\text{m}^2/\text{g}$ 的低表面积的氧化铝,且高表面积孔结构的氧化铝占氧化铝涂层的 $30\sim 50\%$;非贵金属元素钴、钼、铁、镍、锰、铜、铬的氧化物中的两种或几种的混合物,稀土金属元素为氧化铈或含有铈元素 $>35\%$ 的混合稀土元素的氧化物,且活性组份按重量百分比占催化剂的 $3\sim 25\%$ 。

2.按照权利要求1所述的催化剂,其特征在于氧化铝中混有钡、镁、钾、锆中至少两种以上元素的氧化物作为添加剂的改性氧化铝。

本发明是一种气体净化用的催化剂,特别是用于汽车排出尾气的净化。该催化剂也适用于任何含有一氧化碳、烃类化合物及氮氧化物的工业废气的净化过程。

随着现代工业的发展和日益增加的汽车数量,工业废气和汽车排出的尾气对环境的污染变得越来越严重,特别是这些气体中,除含有可燃性的一氧化碳、烃类化合物及其衍生物之外,尚含有危害大、又不易被除掉的氮氧化物,例如: NO 、 NO_2 等,为消除这些有毒气体,特别是其中可燃性气体,通常利用催化氧化的方法,例如西德专利 2,513,942;日本专利昭和 60-141,667、昭和 59-98,737、昭和 59-32950;美国专利 3,956,189、3,947,380 以及中国专利 85109694 等所采用的技术。

在已有的方法中,较多采用贵金属,例如铂、钯、铑作为催化剂的活性组份。虽然含贵金属的催化剂具有较高的活性和选择性,而且对氮氧化物的消除也具有一定的作用,但催化剂的制作成本昂贵,很难广泛被使用。与本发明的技术比较接近的中国专利 85109694,采用类似的蜂窝状陶瓷和氧化铝作为载体,氧化铝涂层中加有稀土氧化物,其选用催化剂的活性组分为非贵金属铜、钒、锰、

钴、镍的氧化物同时加入稀土元素氧化物。该催化剂的制备时选用较低的温度下 (500°C) 进行焙烧,催化剂的耐热温度较低 (700°C),此外,该技术主要用于催化燃烧法,使有害气体中的可燃气体 CO 和有机物氧化而除掉。因此,发展一种非贵金属催化剂,能同时除去工业废气及汽车排气中 CO ,有机烃类及氮氧化物,并且催化剂能耐高温,以适应实用化的需要,成为目前工业尚待解决的问题。

本发明的催化剂,采用蜂窝状陶瓷质材料,和活性氧化铝作为复合载体,作为载体基础的蜂窝陶瓷体,具有任意孔道形状及外形尺寸,陶瓷体以 $200\sim 400$ 孔/英寸² 为宜。陶瓷体可以是堇青石质或氧化铝质也可以是由金属薄片制成的多孔蜂窝体,活性氧化铝涂在陶瓷体中的孔道内壁上,氧化铝中含有 Ba 、 Mg 、 Zr 、 K 中至少两种以上元素的硝酸盐、碳酸盐、氯化物、氢氧化物及氧化物作为添加剂,且添加剂的氧化物按重量百分比应占氧化铝的 $2\sim 40\%$ 。为使复合载体具有稳定性和提供足够的表面积,涂有活性氧化铝的复合载体,按一定制备过程,并于 $700\sim 1100^\circ\text{C}$ 温度下在空气中焙烧 $3\sim 15$ 小时,经过处理后的活性氧化铝涂层含有双涂层双层孔结构,其表面积为 $80\sim 150\text{m}^2/\text{g}$ 的高表面积及表面积为 $10\sim 70\text{m}^2/\text{g}$ 低表面积。这种双层孔结构是靠活性氧化铝的制备过程中加入一定比例的表面积不同的氧化铝粉于三水氢氧化铝、拟薄水铝石或硝酸铝溶液中混合制成浆液,在浆液中加入上述含 Ba 、 Mg 、 Zr 、 K 元素的添加剂后混合均匀,用浸渍法涂在蜂窝体孔道内,经过泥浆沥除后,干燥、焙烧而成。其中高表面积孔结构的活性氧化铝涂层占活性氧化铝涂层的 $30\sim 50\%$ 。同时活性氧化铝涂层在一立升体积的蜂窝陶瓷体中达到 $100\sim 200$ 克为宜。

本发明催化剂的活性组份为 Co 、 Fe 、 Zr 、 Ni 、 Mn 、 Cu 、 Cr 的氧化物或上述几种组成的氧化物及助催化剂稀土铈或含有铈元素 $>3.5\%$ 的混合稀土元素的混合氧化物。催化剂的活性组份占催化剂的重量百分比为 $3\sim 25\%$ 。

催化剂的活性组份按下列步骤浸渍在复合载体上。

1、在制备好的复合载体上首先浸渍铈或含有铈的稀土混合物的硝酸盐或氯化物的水溶液,沥除

孔中多余液体后,在 100~150℃干燥 3~12 小时,在 700~1100℃下焙烧 3~12 小时;

2、浸渍铈或者含铈稀土的载体上,用含有 Fe、Co、Ni、Zr、Mn、Cu、Cr 元素的两种或几种元素的混合盐溶液进行第二次浸渍,沥除孔中多余液体后,在 100~150℃下干燥 3~12 小时,700℃~1000℃下焙烧 3~12 小时;

3、上述制得的催化剂在 200~350℃下,用含有 H₂、CO、烃类化合物的还原性气体进行处理 0.5~3 小时,即得到本发明的催化剂。

本发明较佳的制备方法和应用通过实施例给予进一步的说明。

实例 1: 催化剂的制备

蜂窝陶瓷体直径 100mm,长 150mm,每平方英寸 400 孔,将氢氧化铝 700 克,硝酸铝 90 克、硝酸钡 50 克、碳酸钾 20 克,表面积为 100~150m²/g 的氧化铝粉 300 克,铈镧混合稀土胶 100g,脱离子水 2000 克,磨炼成为氧化铝胶液。再将表面积为 30~50m²/g 的氧化铝代替上述的氧化铝,其它成份不变,磨炼成第二种氧化铝胶液。将蜂窝陶瓷先浸入第一种胶液中 10 分钟,取出沥除孔中多余胶液,150℃干燥 3 小时,700℃焙烧 5 小时,再浸入第二种胶液中 10 分钟,经沥除干燥后,1000℃焙烧 5 小时。然后用含有 10%Ce 的硝酸铈的水溶液浸渍一小时,干燥后 800℃下焙烧三小时。再用 654 克 Co(NO₃)₂·6H₂O、250 克 Cu(NO₃)₂·6H₂O,425 克 Fe(NO₃)₃·9H₂O,327 克 Ni(NO₃)₂·6H₂O,215 克 50%Mn(NO₃)₂ 溶液, H₂O 1000 克的溶液浸渍半小时干燥后于 800℃焙烧三小时,再在 250℃下用含有 H₂ 的 N₂ 气流处理 2 小时,即得本发明的催化剂 A。

实例 2:

依照实例 1 的制备方法,用 50 克氢氧化锆、20 克硝酸镁代替硝酸钡及碳酸钾,其余不变,制备出催化剂 B。

实例 3:

依照实例 1 的制备方法,在用 10%CeO 的混合稀土水溶液浸渍经干燥焙烧后,再用含有 21%CuO 的硝酸铜水溶液,28%FeO 的硝酸铁水溶液,15%Cr₂O₃ 的硝酸铬水溶液,等体积混合液浸渍,其余同实例 1,制备出催化剂 C。

对比例 1

依照实例 1 的制备方法,蜂窝陶瓷只浸入第一种浆液,涂层中 Al₂O₃ 量与实例 1 总量相同,得催化剂 A₁。

对比例 2

依照实例 1 的制备方法,蜂窝陶瓷只浸第二种浆液,涂层中 Al₂O₃ 总量与实例 1 同,其余不变,得催化剂 A₂。

实例 4: 催化剂的评价

将上述催化剂 A、B、C 及对对比催化剂 A₁、A₂ 在 450℃下评价,评价用排气组成为 CO1.3%,H₂O0.3%,HC320ppm、NO×900ppmO₂ 在 0.4~1.2%变动,H₂O13%,CO₂12%其余为 N₂ 气。

在空速为 20,000 及 2000,000 时⁻¹条件下,O₂ 含量在 0.9%时(相当于空燃比 A/F=14.6),其转化率数据如表 1。

表 1 见文后

由表 1 催化剂在 160,000~200,000 高空速下仍可保持较高转化率,其净化效能明显。而单涂层高温处理后催化剂净化效能较低特别是消除 NO_x 的效能明显下降。

利用本发明提供的催化剂用于汽车排气净化,其耐热稳定性好,氧化铝涂层不易脱落,功率损失小,催化剂的寿命长,在高空燃比情况下也可作为对一氧化碳,HC 催化燃烧的二次催化剂使用。

表1

催化剂	空速时 ⁻¹	CO(%)	HC(%)	NO _x (%)
A	20,000	98	97	96.5
A	200,000	85.1	79.5	83.0
B	20,000	96	98	99.2
B	160,000	90.2	92	90
C	20,000	95	96.2	98.3
C	40,000	94	92	92
C	160,000	80	80.1	82.0
A1	20,000	92	89	88
A2	20,000	90	90	83