

催化净化译文集

(一)

北 京 工 业 大 学

1980.11

催化净化译文集(一)

目 录

编号	译文名称	作 者	译 者	校对者	页次
1	金属氧化物的催化组成	Winston A Douglas W. J. Shine	刘长林	李 婉	1
2	金属为载体的贵金属催化剂	A. B. Pratt J. A. Cairns	刘长林	徐锦航	24
3	催化剂结构	BARBARA A. LOCKWOOD	徐锦航	阎志騫	35
4	发动机废气处理催化剂的制备方法	Takamachi Kanagawa-Ku Yokohama-City	徐锦航	阎志騫	39
5	净化工业废气中有机化合物的催化剂	Т. Г. АЛАНОВА Т. Я. МИХ ЕЕВА В. Л. БАЛАЗАНОВ	徐锦航	彭天杰	41
6	合成脂肪酸生产废气的催化净化	Т. Г. А АНОВА Л. М. БАБИЧОВИЧ Т. Я. МИХЕЕВА Л. Л. МАРТЫЦЕВА	徐锦航	彭天杰	49
7	链霉素生产废气的催化净化	Т. Г. АЛАНОВА А. А. МЯГКОВА В. Н. КУЛИКОВА	徐锦航	彭天杰	51
8	有机化合物完全氧化催化剂和它的作用	山中 龙雄	郑菁英	周汝忠	53
9	氮氧化物的催化处理	山中 龙雄	郑菁英	周汝忠	67
10	催化剂床装置	小栗 武治	高再励	李永安	78
11	对流型催化反应器	杉原邦彦 高木靖雄	高再励	李永安	81

金属氧化物的催化组成

Winston A. Douglas W. J. Shine

摘 要

具有钙钛矿 ABO_3 结构的化合物可以用做氧化反应和还原反应的催化剂，特别适宜做内燃机排气净化的催化剂。其中，B位置上的阳离子有1~20%是钨或者铂，而其余则主要是钴，最好有一部分是四价钴；通常占据A位置的是镧系离子及在周期表中IA，IIA，IVA族。离子半径为0.9~1.65Å的离子混合物。

7项申请，两张图形。

本发明的背景

1. 本发明的范围

本发明涉及到的是：具有钙钛矿结构的含有钴和钨或者铂的新型复合金属氧化物，可以用做催化剂。

2. 以前的技术

近几年来，在化学反应，特别是在空气中挥发的含碳化合物在部分氧化或者完全氧化方面以及用氢、CO及其它含碳化合物还原氮的氧化物(NO_x)成氮的方面，寻找及改善多相催化剂的工作上花费了巨大的精力。这些努力的目的是已经指明发展具有更高效率的催化剂来制造有机化合物和用于减少来自工业生产的大气污染物。此外，还有很大一部分工作致力于减少内燃机排气对大气的污染。在这些过程中，所应用的催化剂应该是价钱低廉，在相当低温下有较好的氧化和或还原反应的选择性；在使用温度下及有偶然出现在反应中的物质存在时，寿命长；较易制造成有着高催化活性的适宜形状；当催化剂的单位重量比表面积比较低时，仍然具有活性；并且在技术上还有其它人们所公认的性质。

Ltbb指出，镧辉钴矿，铈辉钴矿，镨辉钴矿及与辉钴矿相似的稀土离子混合物都是顺式2-丁烯加氢和加氢裂解反应比较活泼的多相催化剂。他还指出，这些物质及与它们相似的钙钛矿结构的掺杂有

其它价态的金属离子(是 $\text{SrO}_2\text{La}_{0.08}\text{CoO}_3$)可以用做汽车排气净化催化剂。

Balgord 及其同事指出, 镧辉钴矿可以作为用一氧化碳(CO)还原 NO_x 为氮的催化剂。还指出, 凡是化合价态易于变化的, 热稳定性较好的及氧的分压可以在广泛范围内调整的晶体金属氧化物都有可能用做这个反应比较活泼的催化剂。

Voorhoeve 及其同事指出, 镧辉钴矿, 钴辉钴矿是用氧来氧化CO比较活泼的催化剂。还指出这些氧化物可以促使用含CO、 H_2 和水汽的混和物将 NO_x 还原成氮(主要付产物为 N_2O , 而不是氨)。又指出, 这些氧化物在排气净化之中, 既可以使 NO_x 还原又可以使碳化合物氧化。

最近由 Libby, Voorhoeve 等提出的稀土元素辉钴矿及其它具有类似组成的作为汽车排气净化催化剂比早期提出来的物质要优越。就须要有某种催化组成来讲, 具有这些及其它更高些的长处, 特别是在整个使用期间所经受的条件下有比较高的催化活性和稳定性。这些改进后的组成长期处于内燃机排气中, 接触各种经常存在的物质如燃料中含有抗震剂四乙基铅及润滑油中含硫、磷等元素的添加剂, 仍应有较长的寿命。

前面段落中提到的一些作者提出将稀土元素辉钴矿用于排气氧化或还原催化剂为具有钙钛矿结构的金属氧化物和烧绿石, 尖晶石, 钛铁矿, 萤石, 金红石, 二氧化钛等无机矿物大不相同, 这一点已被 Libby 及其作者所公认。

本发明摘要

本发明所用的是组成为 ABO_3 的钙钛矿结构, 其中, B位置上的阳离子有1~20%是钨或者钼离子, 其余的阳离子主要是钴离子。A位置上的阳离子主要是原子序数为57~71的镧系离子及至少有这样一种离子, 即在周期表内IA, IIA, IVA族, 离子半径为0.9~1.65 Å金属离子。阳离子A按比例配合使不多于5%的钴离子是四价的, 其余则是三价的。最好的是至少有5%钴离子是四价的。

图1表明,用例2中的催化剂处理内燃机排气时, NO_x 催化还原及 CO 氧化转化率百分数与过量的 CO 和过量 O_2 的函数关系。

图2表明,用例2中的催化剂, NO_x 和 CO 的转化率与时间的函数关系。

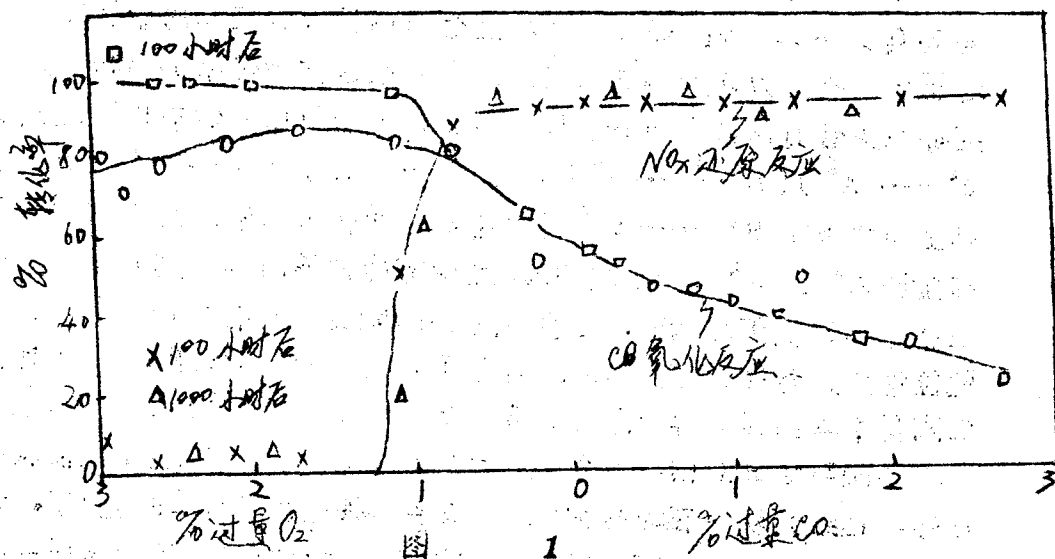


图 1

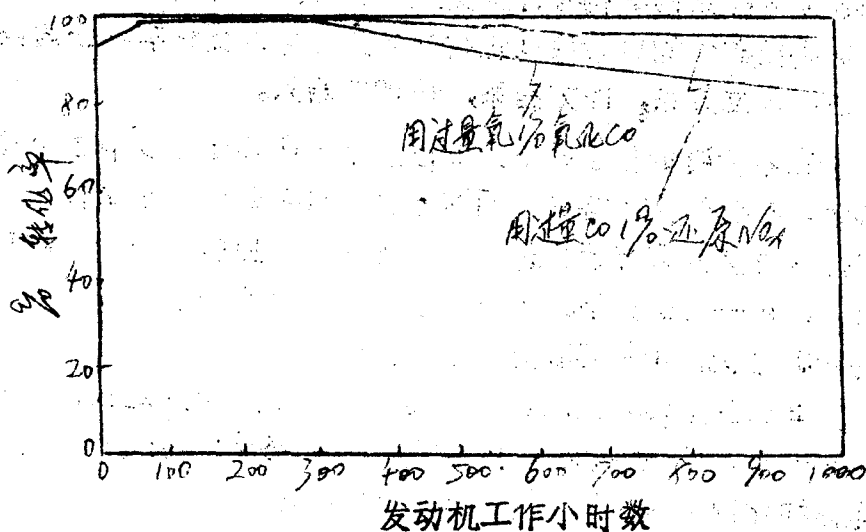


图 2

本发明的详细说明

本发明提出的具有钙钛矿结构的金属氧化物的新型组成,其特点是,在B位置上的阳离子主要是三价的钴离子,最好是掺杂一些四价的钴离子,此外,还有少量的金属钨和/或铂离子。

这里叙述的金属氧化物化合物一般通式为 ABO_3 (与它相当是 $A_2B_2O_6$, $A:B:O_3$ 等),实际上含有两种数目相等的金属阳离子,这里分别称之为A型和B型金属,而且在这两种类型的金属中,每一类都至少含有两种不同的金属。这样,它们可以着做有以下通式 $[A^1 A^2 \dots A^i] [B^1 B^2 \dots B^j] O_3$ 。其中, $A^1, A^2 \dots A^i$ 离子总数大体上等于 $B^1, B^2 \dots B^j$ 离子总数,而在A型中,至少有两种不同的金属 A^1, A^2 ,在B型中,至少有两种不同的金属 B^1, B^2 。在理想的钙钛矿结构中,这些氧化物的阳离子具有适宜的相对大小和配位性质,并属于立方晶系。每个个单元立方晶体的棱角上都是较大的阳离子A占据(每一个与12个氧原子配位),而立方体的中心为较小的阳离子B(与6个氧原子配位),立方体的表面上被氧原子占据。已经发现,在通称为钙钛矿或类似钙钛矿结构的物质中,这些基础立方晶系的结构有许多变更和变形。与正常的立方晶系钙钛矿或类似钙钛矿结构的金属氧化物的立方晶体的变种有,三角晶系,斜方晶系,伪立方系,四方晶系,伪四方晶系。

在本发明的化合物中,B位置上的阳离子至少有1%是钨或者铂离子。在钙钛矿晶格中,钨有能力占据全部阳离子B位置。然而,当占据B位置的钨离子超过20%时,已无更多的好处。铂离子大于钨离子,在一般情况下,B位置上的铂离子不多于10%,方可保持其钙钛矿结构。铂和钨都是四价的。

B位置上的其余阳离子主要是钴离子,至少是三价钴离子。最好有5~50%是四价钴离子。钴离子的价态可以通过A位置上阳离子的选择和比例来确定,这些在后将会明白。

本发明的化合物,对A位置上阳离子的要求没有B位置阳离子那样严格,最主要的因素是离子半径。离子半径对钙钛矿存在的影响已经有许多作者讨论过……。假定晶体结构是由球形离子堆积而成,当

$R_A + R_B = t\sqrt{2(R_B + R_O)}$ 时, 就可以形成这种结构。

R_A , R_B 和 R_O 分别是金属 A, B 和氧离子半径, t 为容差限度。一个简单的三元化合物, 如果 $t = 0.9 \sim 1.0$, 一般都能形成纯粹的钙钛矿结构。当 $t = 0.8 \sim 0.9$ 时, 即形成一种变形的钙钛矿结构。本发明的化合物比较复杂会与理想的钙钛矿结构有略大些的偏离。特别是当尺寸与理想数值有差别的离子含量很少时, 会是如此。通常, A 离子半径应为 $0.9 \sim 1.65 \text{ \AA}$, 最好都是单一的化合价态。可供选择的离子有 I A, II A, III A 类和镧系金属 (即原子序数为 $57 \sim 71$ 元素)。最好的阳离子 A 有钾、铷、铯、铅, 至少与上述一个镧系金属离子混和应用, 特别是镧。

另外, 要求阳离子 A 的总数等于阳离子 B 的总数, 同时还要求阳离子 A, B 的电荷总数等于氧原子的电荷总数。

适当选择 A 位置上阳离子的种类和比例。B 位置上的钴离子可以是呈现为两种价态的混和物, 这种组成形式为 $[Sr_{0.2}La_{0.8}][Co_{0.9}Ru_{0.1}]O_3$ 可以改写为如下形式 $[Sr_{0.2}La_{0.8}][Co(M)_{0.8}Co(N)_{0.1}Ru_{0.1}]O_3$ 。

最好的组成可以用通式 $[Sr_xLa_{1-x}][Co_{1-y}M_y]O_3$ 表示。其中, M 代表铂 (Pt) 或者钨 (Ru); 当 M 代表 Ru 时, $y = 0.01 \sim 0.2$; 当 M 为 Pt 时, $y = 0.01 \sim 0.1$ 。选择 x 数以使四价的钴离子大约占 $5 \sim 50\%$ 。按照电中性要求 $(1-x) = (1-y)(1-f)$, 其中 f 为四价钴离子的分数。有了这种限制, 则 $(1-x) = 0.95(1-y)$ 到 $0.5(1-y)$ 。

本发明的化合物, 可以通过灼烧以下物质的混和物而制得。如金属的氧化物, 氢氧化物。金属和/或金属盐类, 并且在这些化合物的自然生成有限的温度下灼烧足够的时间。欲灼烧的混合物最好在灼烧之前充分研细、混和, 并且在灼烧过程中, 再用普通的技术多次进行严格的粉碎, 混和。因为在许多情况下, 这类物质是通过原子扩散而生成的, 无论是原料或是可能生成的中间产物都没有熔融, 并且未反应的颗粒易于被反应产物所覆盖。为了生成足够数量的这类催化性物质, 所须灼烧时间和温度取决于所要生成的特定组成。通常, 高温下

灼烧时间要短。为了生成这类催化物质，适宜的灼烧条件为：温度高于 900°C ，灼烧时间为几个小时到几天，并且在此期间还要多次进行粉碎、混和，但也可以在 $1000^{\circ}\sim 1500^{\circ}\text{C}$ 下灼烧。

在生成本发明的催化物质过程中，化学计量的原料混和物，最好在空气中或在其它含氧气体混和物中灼烧。

用于法制备本发明化合物所用的原料，可以是经长时间在含氧气氛中及可形成这种组成所需的温度下灼烧，能够转化成氧化物的任何一种盐类。例如，可以用碳酸盐，羧酸盐（例如，乙酸盐，草酸盐，

石酸盐等）各种含硫的盐类（例如，硫化物，亚硫酸盐，硫酸盐等）能转化成氧化物而本身又不挥发的卤酸盐（例如，氯化钨，氯酸铈，过氯酸钡等），含氮的盐类（例如，硝酸盐，亚硝酸盐等）。最好是碳酸盐，硝酸盐或硫酸盐。在以氧化物或碳酸盐为主体的混和物中，存在着少量其它这类酸的盐类通常不是严重有害的，因为这些盐类，在灼烧成这催化组成的条件下能转化成氧化物。

本发明的催化剂据推测主要是在表面上显示其催化作用，因此，最好是这种催化组成有足够的表面积。用灼烧混和物的方法制得的化合物，其面积可以通过粉碎和其它普通的技术而增加。有催化活性的化合物表面积为 $0.1\sim 10\text{米}^2/\text{克}$ （BET方法测定）是比较容易得到的。表面积大于 $1\text{米}^2/\text{克}$ 为最好。由于这种化合物的组成及其结构在高温下的稳定性，因此，这些催化剂在使用过程中，其表面积相对来说来保持不变。

这里叙述的化合物可以是自由流动状态的粉末为催化剂，例如，可用于流动床反应体系也可做成有利于催化剂与反应物有效相接触的定型结构。在其结构之中也可含有少量（例如小于 50% ），或者大量（例如从 50% 以上到 98% ）无催化活性的物质。这些惰性物质可以是多孔性的，也可以是无孔隙的固体。那些催化活性组分主要是在惰性物质的表面上，或是或多或少地均匀地分散在惰性物质之中。

例如，粉末状的化合物可以用普通的技术——压片，压挤及滚轧等做成多孔性的小球。其中催化组分是均匀分布的，最好是在这种小球中，含有适宜的分散剂，润滑剂和/或粘合剂。大陆石油公司

(Continental Oil Co.) 出售的商品名为 *Dispal* 高纯度的含有一个结晶水分子的 $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$ 是这里所说的催化组成在挤压成小球时，特别有用的分散剂——粘合剂。这种物质是白色的，自由流动的晶粒很细的粉末。比表面积是 $200 \text{米}^2/\text{克}$ 左右，堆积密度 $45 \sim 50 \text{磅}/\text{呎}^3$ 。这种高纯度 $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$ 在水中含量为 $3 \sim 30\%$ ，形成摇溶分散体。在所用的水中还含有 Al_2O_3 重量 $4 \sim 6\%$ 的商业浓盐酸 (37%)。这种分散体放置时变浓。这种浓分散体系内，每 100 克比表面积为 $2 \text{米}^2/\text{克}$ 的催化物质中，含有 $20 \sim 30$ 份 Al_2O_3 —水合物， $100 \sim 150$ 份经酸化的水，可以通过一个小孔挤压成一定形状。这种形状在湿润时保持不变，当干燥时则除去大量水份，并在 $500 \sim 900^\circ\text{C}$ 灼烧至少除去 Al_2O_3 中一部分结晶水之后仍有足够的强度。

本发明的物质用做催化剂时，最好是把它涂覆到适当的耐火载体上。这些载体可以做成任何适宜的形状，包括粉末、颗粒、球形、环形、片形、丸形、棒形、管形、挤压形、卷形、螺旋形、网形、小球形以及其它各种精制的形状（如皱纹形、平板形、蜂窝状等）。在制造时，可以用不同的方法和现代有效的技术。

比较适宜的载体全部是或者主要是由二氧化硅及陶瓷材料。这种物质的软化点或者熔点高于其成形温度和将那些催化物质涂覆到这种载体上的温度。还可用天然的硅酸盐，如硅藻土，浮石及刚铝石， Al_2O_3 ，碳化硅，二氧化钛，二氧化锆等类似的耐火材料。

Talsma 在美国专利 3, 255, 027 ; 2, 338, 995 ; 3, 397, 154 所叙述的 Al_2O_3 —陶瓷体是特别好的有用的耐火载体。也可以这样制备：将铝箔压成最后所需的形状，将助熔剂涂覆其上，灼烧，将铝转化成纯净的 $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$ 。适宜的助熔剂有碱金属和碱土金属的氧化物以及在灼烧温度下能够转化成这种氧化物的其它物质。例如，硅酸钠。助熔剂的用途在于防止由于在铝的表面上生成的氧化性浮渣而有碍于铝的进一步氧化。有一种这样的 Al_2O_3 中还含有少量的铝酸镁和硅酸铝。从 *Talsma* 在专利中披露来看，蜂窝结构的制法是：将波纹状涂有助熔物质的铝板波节与波节相交地放在一起，后

灼烧。另一种方法也可以得到类似的结构，即将 Al_2O_3 粉末，粘合剂、助熔剂和液体载体一起施加到皱纹蜂窝状纸片上，而后在氧化性气氛中烧去纸片，同时将铝氧化成 Al_2O_3 。这种含有 Al_2O_3 成分的蜂窝结构也可以从……公司购进，商品名为 *Tovvex*。最好的结构是蜂窝孔尺寸为 $1/16 \sim 1/4$ 吋。

将催化物质施加到载体上有若干方法。例如，选择一种熔点足够高的惰性载体，浸渍一种适宜的盐类混合物水溶液之中。干燥，灼烧这种浸渍过的载体。灼烧温度和时间以足以形成催化剂结构为宜。或者，将预先制成的催化组成以糊浆形状施加到载体上，该糊浆中可以含有适量的稀释剂，后者也可以是催化活性物质。一种特别好的用做糊浆涂复过程中的分散体——粘合剂是上又提到的用做抗硫催化剂的分散体——粘合剂的 *Dispel*，即含有一个结晶水分子的 $\alpha-Al_2O_3$ 。一种典型的制法是：在已经酸化的分散体中，含有 4~10% $\alpha-Al_2O_3$ 一水合物和适量的粉末状催化组成，放置过夜使之变稠，用这种分散体涂在一块块载体上，这种涂块干燥之后，再于一定温度灼烧一定时间（例如， $500 \sim 900^\circ C$ 灼烧 2~24 小时），借以除去 $\alpha-Al_2O_3$ 一水合物中至少一部分结晶水。与粘合剂 $\alpha-Al_2O_3$ 一水合物一起灼烧时，这些催化物质是怎样涂复到载体上的，精确的机理尚不清楚，可能是在催化物质、 $\alpha-Al_2O_3$ 和载体之间发生表面相互作用。用做本发明的化合物有用的和有效的载体其它物质和把催化物质施加到载体上的技术，已经由 *Sowards*、*Stiles* 在美国专利 3,518,206 和 *Aorons* 在美国专利 3,554,929 中做了叙述。

本发明的金属氧化物，在高温下是稳定的耐久的。可以用做 CO 和 HC 氧化反应的催化剂，也可用做 CO 和 NO_x 之间反应生成 N_2 和 CO_2 的催化剂。在用有铅汽油操作的内燃机排气中，本发明的催化剂不被铅化物所毒害。因此，本发明催化剂的一个重要应用是除去内燃机排气中的有害成份。为了这个目的，催化物质最好是涂复在有一定形状的 Al_2O_3 载体上，虽然，在排气的操作温度下，其它的惰性载体也能应用。

本发明的物质通过半融和粉碎而得到了晶体粉末。当把这种物质涂覆到 Al_2O_3 载体上时，用来处理用有铅汽油操作的内燃机排气净化催化剂是特别有效的和耐用的。所应用的载体 Al_2O_3 最好是上述蜂窝状的商标为 Torvex Al_2O_3 。催化粉末和粘合剂应当同时施加到载体的表面上，其用量应是以覆盖载体的整个表面，通常为载体重量的 2~25%。

本发明的催化剂也可以用于与内燃机排气净化过程所发生的反应相似的其它反应。对于这些应用，因为不存在着含铅化合物，可以使用更多种类的载体，如球形或其它形状的富铅红柱石，蓝青石和二氧化硅等。

本发明可以通过以下的特别例子进一步加以说明，但这些例子不应当做本发明范围内的充分描述。

例 1

催化组成的制备

为制备额定形式为 $[Sr_{0.2}La_{0.8}][Co_{0.8}Ru_{0.2}]O_3$ 的金属氧化物，其方法如下：称取 10.96 克 La_2O_3 ，2.48 克 $SrCO_3$ ，8.00 克 $CoCO_3$ ，2.24 克 RuO_3 ，粉碎混和成均匀状态，将该混合物装在铂皿中，在空气中灼烧，放在商标为 VyCOR 的石英管内，用玻璃棉封住，于 950~1000°C 灼烧 4 天左右，在此期间还要不时将混和物进行再粉碎。再混和。在混和物加热期间，没有充足的 RuO_3 挥发了，也没有发现在石英管的冷却部分或者玻璃基子一端有 RuO_3 冷凝下来。烧成后，粉碎并使其通过 325 目 Tyler 标准筛。

将催化成分施加到载体上

一克商标为 Dispocim Al_2O_3 分散剂和粘合剂与 1.7 毫升其中有三滴商品浓盐酸的水混和。再用这个混和物中加入 7.5 克上述催化成分 $[Sr_{0.2}La_{0.8}][Co_{0.8}Ru_{0.2}]O_3$ 做成一种稳定的摇溶糊浆。把一个有直孔的商标为 Torvex 的 Al_2O_3 陶瓷蜂窝园柱体浸入水中，该园柱体重 5.77 克，直径和厚度均为 2.5 cm，蜂窝孔的尺寸为 1/16 吋，壁厚为 0.018 吋，开口面积占 50%，每平方吋有 253 个六角形孔，额定几何面积为 462 呎²/呎³。把用水润湿过的园柱

(3)

体浸渍到含有催化组成的糊浆之中，用吹送空气的办法，将圆柱体上过量糊浆除去，干燥圆柱体。将涂有催化成分和粘合剂的圆柱体在马弗炉内于 700°C 灼烧半小时。将之放冷后，再浸入糊浆中，吹去自由剩余之糊浆，干燥，再于马弗炉内 650°C 灼烧两小时。涂覆有催化成分和粘合剂的载体重 7.74 克，即比干燥的未涂覆的载体增重 25.5% 以上，每平方厘米的几何面积上大约有 0.016 克催化成分和粘合剂。

在用 CO 还原 NO 反应中的催化活性

将涂有 $[\text{Sr}_{0.2}\text{La}_{0.8}](\text{Co}_{0.8}\text{Ru}_{0.2})\text{O}_3$ 和粘合剂的 *Torvex* 蜂窝陶瓷体装入不锈钢反应室内。该反应室公称直径 2.5cm 高 2.5cm ，体积 12.3cm^3 。将含有 2000 PPM NO ， 10000 PPM CO 的氮气以空速 40000 小时^{-1} ，通过反应室。原料气表压为 1 磅/吋^2 ，催化室用程序升温方式加热，使气体进入反应室的温度在大约 90 分钟内从 60°C 升到 600°C ，在反应室的入口和出口处周期性地抽取气体样品。在这些样品中 NO 被氧化成 NO_2 ，所得到的混和气体用 *Saltzman* 叙述的比色法进行检测。通过催化反应室，气体 NO 被还原的百分率是：当催化反应器进口温度为 200°C 时，为零； 300°C 时，为 14.3% ； 400°C 时，为 97.1% ； 500°C 时，为 98.6% ； 600°C 时，为 98.6% 。当气体进入反应室为 600°C 时，催化剂层温度为 660°C 。用这些点作一条平滑的曲线，从这条曲线上估计 NO 的转化率为： 315°C 为 25% ， 340°C 为 50% ， 390°C 为 90% ，“起始温度” (*Light-off*) 为 280°C (在 NO 转化率与温度变化的曲线上，从变化较快的那一段外推与温度轴的相交处)。涂有催化成分的蜂窝圆柱体在 900°C 灼烧 116 小时及 216 小时之后，“起始温度”，转化率 25% ， 50% ， 90% 的温度列于表 I 中，将例 2 ~ 9 叙述的化合物所得到的催化活性的相似数据也列入该表中。

CO 氧化的催化活性

上述 *Torvex* 圆柱体上涂以 $[\text{Sr}_{0.2}\text{La}_{0.8}](\text{Co}_{0.8}\text{Ru}_{0.2})\text{O}_3$ 的催化剂，用于 CO 氧化的催化活性，用相似的设备和相似的步骤进行测定。载气氮中含有 10000 PPM CO 和 10000 PPM O_2 ，使之

通过催化剂室。进出口的气体混合物都用气相色谱进行分析。在色谱中填充“Linde” 13x 分子筛颗粒。测得 CO 转化率是：当催化箱进口温度为 140°C 时，转化率为 6.6%，200°C 为 7.1%，245°C 为 54%，275°C 和 305°C 均为 100%。催化剂室进口温度为 275°C 时，催化床层则为 330°C。用这些数据做一条平滑的曲线，从中估计出 CO 转化率为 25%，50%，90% 的反应温度分别是 250°C，260°C，270°C，“起始温度”为 245°C。将涂有催化成分的蜂窝圆柱体在 900°C 灼烧 116 小时和 216 小时以后，再测定其“起始温度”转化率 25%，50%，90% 的反应温度列于表 I 中。该表中还列入了例 2-10 叙述的其它成分催化剂的催化活性的估计数字。

丙烷氧化的催化活性

上述 Torvex 陶瓷蜂窝圆柱体涂以 $[Sr_{0.2}La_{0.8}][Co_{0.8}Ru_{0.2}]O_3$ 和粘合剂，在马弗炉内于 900°C 灼烧 116 小时，而后，用相似的设备和手续测定丙烷氧化的催化活性。载气氮中含有 1300 PPM 丙烷，880 PPM O_2 ，使之通过反应器。进出口气体混合物用气相色谱法进行测定。柱子内装有 80~100 目的“Poropak”Q。催化反应器进口温度与转化率的关系是：190°C 为 7.9%，285°C 为 8.9%，385°C 为 29.9%，505°C 为 78%，600°C 为 94.6%。反应器进口温度为 505°C 时，催化床层为 605°C。用这些数据做一条平滑的曲线，从中估计出丙烷的转化率为 25%，50%，90% 时，反应温度分别为 250°C，415°C，565°C。涂有催化成分的蜂窝体在 900°C 下灼烧 216 小时后，其“起始温度”，转化率 25%，50%，90% 的温度列于表 I 中。表 I 还列有例 2~10 叙述的其它成分的催化剂的催化活性的估计数字。

例 2

催化成分的制备

额定组成为 $[Sr_{0.2}La_{0.8}][Co_{0.9}Ru_{0.1}]O_3$ 的金属氧化物制法如下：在 4 升水中溶解 351.8 克 $La(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ ，44.5 克 $Sr(NO_3)_2$ ，275.5 克 $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ，快速搅拌下同其中加入在 2 升水中含有 402.5 克 K_2CO_3 溶液。分离所得到的混和沉淀碳酸

盐，120℃下干燥过夜，再加入14.0克 RuO_3 ，充分混合后，在马弗炉内1000℃灼烧1小时，再粉碎混和至均匀，再于950℃下灼烧4天，并在灼烧期间再粉碎混和三次。将上述得到的黑色物质粉碎，过325目Tyler标准筛。用 x -射线荧光光谱测定其中含 Ru 为4.0%，此值与按分子式计算值4.22%，和制备时所用的相一致。

其它制备与此相同化合物的方法有：在上澄清液中，未与所沉淀出的碳酸盐混合物分离出之前，把 RuO_3 加入沉淀混和物之中。

上述催化成分 $[Sr_{0.2}La_{0.8}][Co_{0.9}Ru_{0.1}]O_3$ 的 x -衍射图表明其结构为单一相的，具有 $LaCoO_3$ 的钙钛矿结构相似。在该图中，由于存在着宽阔的和/或微弱线条的干扰，计算出该图的晶胞体积的精确度下降了以及因有少量 Sr ， Ru 进入 $LaCoO_3$ 中的结果。从 x -射线图案的一些线条计算出的晶胞体积为 $56.39\text{\AA}^3$ ，这与已知钙钛矿结构的相应大小是很不一致的。例如， $LaCoO_3$ 晶胞体积为 $55.960\text{\AA}^3$ ，然而， $Sr_{0.2}La_{0.8}CoO_3$ 为 $56.13\text{\AA}^3$ ， $SrRuO_3$ 为 $60.54\text{\AA}^3$ 。这些晶胞体积的差别表明，当向 $Sr_{0.2}La_{0.8}CoO_3$ 结构中进入少量的 Ru 到 CoO 中时，其晶胞扩大了。

施加到载体上

上述催化成分 $[Sr_{0.2}La_{0.8}][Co_{0.9}Ru_{0.1}]O_3$ 施加到Torvex Al_2O_3 陶瓷蜂窝体上的方法基本上如例1所叙述。利用一种浓的摇溶糊浆，其组成是53克Dispalc M Al_2O_3 分散体和粘合剂，3毫升商品浓盐酸，20克催化剂的组成于453毫升水中。陶瓷蜂窝体有两种类型：一类与例1所述相似。另一类取六块，每块直径5.0cm，高2.5cm，重约34克，标准蜂窝孔尺寸为1/8吋，壁厚0.03吋，开口面积60%，大约每个六角形孔面积为0.01吋²，几何表面积为384呎²/呎³。干燥和灼烧涂覆后的样品，其重量比干燥未涂覆的样品重20%以上，每平方厘米几何表面积上较大的样品含有0.127克，较小的样品含有0.0107克催化成分。

用CO还原NO的催化活性

上述Torvex Al_2O_3 陶瓷蜂窝圆柱体涂以催化成分 $[Sr_{0.2}$

$\text{La}_{0.8}(\text{Co}_{0.9}\text{Ru}_{0.1})\text{O}_3$ 和粘合剂，用于 CO 还原 NO 及 CO 氧化反应，其催化活性测定方法基本上已在例 1 中做了叙述。“起始温度”及转化率 25%，50%，90% 的反应温度已列于表 I 中。

汽车排气净化的催化活性

那六块较大的 *Torvex* Al_2O_3 陶瓷蜂窝体涂以催化成分 $(\text{Sm}_{0.2}\text{La}_{0.8})(\text{Co}_{0.9}\text{Ru}_{0.1})\text{O}_3$ 和粘合剂之后，总重量 246 克装入绝缘的不锈钢反应室内，再将它接到“Kohlar Model K91”型单缸汽油发动机的排气管上（排容 8.86 吋³，额定功率为 4 马力）。该发动机装有电火花点燃装置及有较大的风扇。这台发动机转速为 3000 转/分，空燃比约为 13.9，用无铅高级汽油操作，在其中加入 2 克/加仑通称为“四乙基液”的四乙基铅的抗爆剂，含有通常数量的净化剂二氯乙烷和二溴乙烷及市售的商标为 SAE 40 号高级润滑油其中有含硫和磷化物的典型添加剂。发动机每隔 300 小时仔细检查一次在这些操作条件下，排气温度为 690~750°C（典型的 720°C），排气通过催化剂室的空速为 18000 小时⁻¹，排气组成为 CO 2.3%， NO_x 0.1%， O_2 0.9%。 O_2 和 NO_x 的百分含量按例 1 方法测定。 O_2 和 CO 用色谱法测定，但宜在测定之前使排气予先用冰浴冷却的冷阱冷却，以冷凝出大部分水份，并且使余下的气体通过微孔过滤器，以除去夹带过采的水和颗粒状物质。

在这些操作条件下，稳定运行 100 小时之后增加空燃比，使排气中 O_2 过量 3%，所谓过量氧的意思是：过量氧% = 测定氧(%) - 0.5 测定 CO(%)。发动机和催化剂达到温度平衡，并测定 NO_x 和 CO 转化率。重复以上步骤，每次逐步减少空燃比，使排气中 CO 过量 3%，其定义是过量 CO% = 测定 CO% - 2 倍测定 O_2 %。当发动机运行 100 小时和 1000 小时之后，不同组成的排气中 NO_x 和 CO 转化率如图 1 所示。从类似于图 2 的图形中得到的每隔 100 小时之后， NO_x 和 CO 转化率列于表 II 和图 2 中。稳定操作时，催化剂的温度一般典型是 820°C。使用 1000 小时之后，催化剂重 223 克，表示在反应室内净损失 23 克。在 1000 小时实验过程中，消耗掉的汽油中含铅量为 468 克。在实验过程中，添加到曲轴箱内配制油 3075 克。

例3

催化成分的制备

另一个额定形式为 $(Sr_{0.2}La_{0.8})(Co_{0.9}Ru_{0.1})O_3$ 的金属氧化物制法如下：溶解 441.2 克 $La(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ ，53.9 克 $Sr(NO_3)_2$ ，335.3 克 $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ，30 克 $RuCl_3 \cdot 2H_2O$ (含 Ru 41.5%) 于 4 升水中，在快速搅拌下缓缓加入 509.1 克 K_2CO_3 溶于 1700 毫升水中所得到的溶液，分离出沉淀的碳酸盐混合物，在减压下于 $120^\circ C$ 干燥， $1000^\circ C$ 灼烧 1 小时，充分粉碎，混和再于 $1000^\circ C$ 灼烧 3 天。在此过程中，组分的堆体积由原来的 1200 毫升减少到 300 毫升左右。粉碎所得到的黑色混和物，过 325 目筛。这个催化成分的 x -射线衍射图表明具有例 2 的组成，并在 $900^\circ C$ 再灼烧 100 小时，没有多大变化。

催化成分施加到载体上

上述催化成分 $(Sr_{0.2}La_{0.8})(Co_{0.9}Ru_{0.1})O_3$ 用例 2 叙述的大体相似于实施加到上述两种 *Torvex* 规格的陶瓷蜂窝体上。这种涂有催化成分的圆柱体比干燥的未涂层的圆柱体重 15.2% ~ 18.2% 以上。

载体上催化成分的催化活性

上述涂有催化成分 $(Sr_{0.2}La_{0.8})(Co_{0.9}Ru_{0.1})O_3$ 和粘合剂的 Al_2O_3 陶瓷蜂窝体催化活性，对于用 CO 还原 NO 反应和丙烷氧化反应的催化活性的测定方法已在例 1 中做了叙述。“起始温度”及转化率 25%，50%，90% 的反应温度已列入表 I 中。

用于汽车排气的载体上成分的催化活性

上述涂在 Al_2O_3 陶瓷蜂窝圆柱体的催化剂与例 2 中的催化剂，其活性大体相同，也可以用于汽车排气净化中。用 CO 还原 NO_x 的还原反应和 CO 氧化反应，经 1000 小时寿命实验之后与例 2 的结果非常一致。表 II 中包括了，在这个实验过程中每隔 10 小时得到的 NO_x 和 CO 转化率。

制备挤压型催化成分

一种粘稠的糊状物，其中含有 50 克上述催化成分 $(Sr_{0.2}$

$\text{La}_{0.8}](\text{Co}_{0.9}\text{Ru}_{0.1})\text{O}_3$, 42.5克 *Dispocel* Al_2O_3 分散体和粘合剂。加入12.5滴商品浓盐酸, 62.5毫升水, 在压力下挤压通过直径0.125吋小孔, 在减压下, 120℃干燥这种成型物, 切割成长0.25吋小块, 900℃下灼烧100小时。

挤压型成分的催化活性

这些挤压成型的催化剂, 含有催化成分为 $[\text{Sr}_{0.2}\text{La}_{0.8}](\text{Co}_{0.9}\text{Ru}_{0.1})\text{O}_3$ 和粘合剂。将这种成品催化剂装入长3.0 cm, 直径1.5 cm的反应管中。该催化成分在900℃再灼烧220小时之后, 在空速50000小时⁻¹下, 按例2所述测定用CO还原 NO_x 的还原反应和CO, 丙烷氧化反应的催化活性。“起始温度”和转化率25%, 50%, 90%的反应温度列入表I中。

例4

催化成分的制备

测定组成分 $[\text{Sr}_{0.2}\text{La}_{0.8}](\text{Co}_{0.9}\text{Ru}_{0.1})\text{O}_3$ 的金属氧化物制备方法如下: 溶解50克 $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 6.11克 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 38.0克 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 3.4克 $\text{RuCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (内含Ru 41.5%) 于500毫升水中, 在快速搅拌下缓缓加入由57.7克 K_2CO_3 溶解在200毫升水所形成的溶液, 分离出沉淀的碳酸盐混和物, 在减压下于120℃干燥, 再于马弗炉内于1000℃灼烧1小时, 粉碎、混和, 最后在1000℃下灼烧3天, 并经常粉碎、混和。将得到的催化成分粉碎过325目筛。在过滤出碳酸盐混和物的母液中只含有少量金属钇, 该催化成分的x-射线衍射图(用经Ni滤过的辐射线)有以下晶胞面间距($\text{\AA}$)和相对强度的线条, 即3.86为18%, 2.73为100%, 2.23为15%, 2.20为6%, 1.92为32%, 1.72为36%, 1.36为8%, 1.53为7%。

将催化成分施加到载体上

应用例1相似的方法, 将上述催化成分为 $[\text{Sr}_{0.2}\text{La}_{0.8}](\text{Co}_{0.9}\text{Ru}_{0.1})\text{O}_3$ 涂布在两种规格的 *Torrex* Al_2O_3 陶瓷蜂窝体上, 已涂有催化成分的 *Torrex* 比干燥的未涂过催化成分重19.4%和21.9%以上。