

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.



# [12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200410034260.7

*B01J 21/04 (2006.01)*  
*B01J 23/70 (2006.01)*  
*B01J 37/03 (2006.01)*  
*B01D 53/86 (2006.01)*

[45] 授权公告日 2007年7月18日

[11] 授权公告号 CN 1326607C

[22] 申请日 2004.4.5

[21] 申请号 200410034260.7

[73] 专利权人 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 郝郑平 蒋政 李进军 侯红霞  
胡春

[56] 参考文献

JP1985202742A 1985.10.14

JP1997086928A 1997.3.31

JP1994226099A 1994.8.16

JP1986161114A 1986.7.21

审查员 刘克宽

[74] 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公  
司  
代理人 周国城

权利要求书2页 说明书10页 附图2页

[54] 发明名称

过渡金属取代型六铝酸盐天然气燃烧催化剂  
的制备工艺

[57] 摘要

本发明为高比表面积高稳定性六铝酸盐催化剂的制备方法, 该类催化剂可长期运行于天然气高温催化燃烧环境; 本催化剂的制备方法工艺简单, 重现性好, 活性组分可以为铁, 钴, 镍, 铜, 锰, 钛, 锆等过渡金属取代的六铝酸盐, 该类催化剂采用简单的硝酸盐、氯化物、醋酸盐等无机盐前身化合物制备六铝酸盐的前驱物, 典型催化剂经1200℃/4h焙烧后比表面接近80m<sup>2</sup>/g。本发明制备的催化剂可在GHSV=48000h<sup>-1</sup>, CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>=1:4:95的条件下, 实现天然气低温起燃(470℃~600℃), 高温安全运行, 尾气中一氧化碳, 氧化氮(NO<sub>x</sub>)的浓度远低于10ppm, 经200h水热稳定性考察, 催化剂未见失活现象。

1. 一种过渡金属取代型六铝酸盐天然气燃烧催化剂的制备工艺，采用共沉淀法，水热法，溶胶凝胶法或反胶束法，其特征在于包括以下步骤：
- a) 首先，分别制备过渡金属和六铝酸盐的前身化合物溶液或者反胶束溶液，其中溶液适用于共沉淀法、水热法、溶胶凝胶法，反胶束溶液适用于反胶束法；
  - b) 另外配置合适沉淀剂的水溶液或者反胶束溶液，其中溶液适用于共沉淀法、水热法、溶胶凝胶法，反胶束溶液适用于反胶束法；
  - c) 将 a)、b) 两步所得溶液混合，得到沉淀，经过洗涤，干燥得到六铝酸盐前驱物；
  - d) 再将 c) 步获得的六铝酸盐前驱物经过 500°C、800°C、1100°C 和 1200°C 四步分步焙烧处理，即得到高比表面积的六铝酸盐 ( $Ba_xLa_{1-x}M_yAl_{12-y}O_{19-\delta}$ ,  $Ba_xLa_{1-x}M_yM'_zAl_{12-y-z}O_{19-\delta}$ ) 催化剂。
2. 如权利要求 1 所述的催化剂的制备工艺，其特征在于：所述过渡金属前身化合物为硝酸盐，醋酸盐或者氯化物。
3. 如权利要求 1 所述的催化剂的制备工艺，其特征在于：所述过渡金属和六铝酸盐的前身化合物溶液，其酸碱度为 pH=1。
4. 如权利要求 1 所述的催化剂的制备工艺，其特征在于：所述沉淀剂，是  $(NH_4)_2CO_3$ ， $Na_2CO_3$ ， $NaHCO_3$  或  $K_2CO_3$  的盐溶液。
5. 如权利要求 1、2 或 3 所述的催化剂的制备工艺，其特征在于：所述过渡金属，为铁(Fe)，钴(Co)，镍(Ni)，铜(Cu)，锰(Mn)，钛(Ti)，锆(Zr) 或其组合，在一个催化剂体系中，铁(Fe)，钴(Co)，镍(Ni)，铜(Cu)，锰(Mn) 的相对含量在 0.1%-50%之间。
6. 如权利要求 1 所述的催化剂的制备工艺，其特征在于：所述催化剂的活性组分 M 和 M' 为铁(Fe)，钴(Co)，镍(Ni)，铜(Cu)，锰(Mn)，钛(Ti)，锆(Zr) 的晶格取代成分，调整过渡金属在六铝酸盐中的组合方式，可以最大程度的提高催化剂的低温起燃活性，其中  $x \leq 1$ ,  $y+z \leq 5$ 。

7. 如权利要求 1 所述的催化剂的制备工艺, 其特征在于: 所述过渡金属部分取代型六铝酸盐催化剂, 在六铝酸盐晶格中 A 位同时存在钡(Ba)和镧(La)阳离子, 二者在六铝酸盐中与过渡金属存在良好的协同作用, 使起燃温度降低, 高温稳定性提高, 降低催化剂的成相温度。

5        8. 如权利要求 1 所述的催化剂的制备工艺, 其特征在于: 所述用水热法制备六铝酸盐催化剂, 在 d) 步中, 将 c) 步获得的六铝酸盐前驱物沉淀于高压釜中经过 110~120°C 水热处理, 再经过 500°C、800°C、1100°C 和 1200°C 四步分步焙烧处理。

10       9. 如权利要求 1 所述的催化剂的制备工艺, 其特征在于: 所述用溶胶凝胶法制备六铝酸盐催化剂, 在于采用向过渡金属前身化合物水溶液中添加柠檬酸或者甘油溶液, 经过 80°C 恒温旋转蒸发干燥得到六铝酸盐前驱物, 再经过 500°C、800°C、1100°C 和 1200°C 四步分步焙烧处理, 从而降低六铝酸盐成相温度。

15       10. 如权利要求 1 所述的催化剂的制备工艺, 其特征在于: 所述用反胶束法, 在 c) 步获得的六铝酸盐前驱物, 通过表面活性剂和水形成反胶束, 反胶束包围的水核作为反应器, 实现成核与晶化分离, 达到六铝酸盐低温成相, 高温大比表面的目的。

20       11. 如权利要求 1 所述的催化剂的制备工艺, 其特征在于: 所述过渡金属部分取代型六铝酸盐催化剂, 经过挤压成形或者作为活性成分涂覆整体式陶瓷表面, 制备各种蜂窝结构的整体式陶瓷催化剂, 用于工业生产与实际应用。

## 过渡金属取代型六铝酸盐天然气燃烧催化剂的制备工艺

### 5 技术领域

本发明涉及天然气燃烧催化剂技术领域，是关于六铝酸盐型天然气催化燃烧催化剂的组成和制备方法，研制的催化剂可以提高天然气的利用效率，可稳定安全长期运行于高温水热条件下，有效降低燃烧尾气中一氧化碳（CO），未完全燃烧烃类化合物（UHCs）的排放量，尤其是氧化氮（ $\text{No}_x$ ）达到超低甚至零排放。

### 背景技术

21 世纪，天然气将成为世界第一大能源。作为未来替代煤和石油的重要化工原料，目前天然气的研究主要涉及甲烷催化燃烧、氧化偶联、催化重整、部分氧化制合成气等高温催化反应，尤其是催化燃烧由于其稳定、高效、清洁燃烧的特点，引起了人们的广泛关注，而在反应条件下，催化剂的低温起燃活性、高温稳定性和催化性能的失活成为制约天然气工业应用的瓶颈。

负载型贵金属催化剂是研究的最为广泛的燃烧催化材料，常以过渡态氧化铝作为载体，然而在高于  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  的条件下，由于贵金属挥发、烧结，且大部分过渡态氧化铝不可逆的转化为  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ，表面积急剧减少，活性组分还会和过渡态氧化铝相互作用，导致材料催化活性降低和丧失，加上贵金属价格昂贵，限制了贵金属类天然气催化材料的高温应用。

钙钛矿结构的复合氧化物催化剂是另一类研究的比较广泛的燃烧催化剂，但仍存在比表面较低和高温烧结的问题。向过渡态氧化铝结构中引入稀土或碱土金属等金属离子可生成六铝酸盐类型无机材料，六铝酸盐具有  $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$  或磁铅石型独特层状结构，可在较宽的范围发生离子替代，该类材料在  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  -  $1500\text{ }^\circ\text{C}$  下仍能维持较高表面积，保持稳定结构，在高温催化反应中表现出优良的抗烧结和抗热冲击性能，被认为是最富有前景

的高温催化材料。六铝酸盐的制备一般比较困难，制备方法与工艺对催化剂的性能至关重要，通常采用的制备方法为 sol-gel 和共沉淀法；最近，J. Y. Ying 等发展了反相微乳液法制备高比表面积六铝酸盐类催化剂 (Ying J Y, Zarur A, US 6, 413, 489 B1. 1998)，制备的锰(Mn)-BHA 和 Ce-BHA 的起燃温度接近 400 °C (CH<sub>4</sub>/Air=1: 99)，但是该法工艺复杂，成本昂贵不适合工业化生产与应用。

过渡金属铁(Fe)，钴(Co)，镍(Ni)，铜(Cu)，锰(Mn)，钛(Ti)，锆(Zr)等形成的负载型氧化物催化剂对催化燃烧具有良好的低温活性，但是由于高温抗烧结能力有限，难以达到实际应用的要求。六铝酸盐类催化剂具有更高的耐高温和抗水热冲击的能力，但是必须克服工艺复杂，降低催化材料生产成本。

## 发明内容

本发明的目的是将过渡金属铁(Fe)，钴(Co)，镍(Ni)，铜(Cu)，锰(Mn)，钛(Ti)，锆(Zr)等引入六铝酸盐晶格，一方面可以降低催化剂的成相温度，另一方面可以极大的提高催化剂的低温活性和过渡金属的高温稳定性，充分发挥过渡金属和六铝酸盐各自的优点，克服相应的缺点。

本发明的另一目的在于以简单的合成工艺制备性能优良的天然气高温燃烧催化材料，简化制备工艺，降低生产成本，以实现天然气催化燃烧快速起燃，高温稳定安全，环保经济的目的，并具有抗热震荡，长寿命，所得催化剂适合高温燃烧器应用的特点。

为达到上述目的，本发明的技术解决方案是提供一种过渡金属取代型六铝酸盐天然气燃烧催化剂的制备工艺，采用共沉淀法，水热法，溶胶凝胶法或反胶束法，其包括以下步骤：

- a) 首先，分别制备过渡金属和六铝酸的前身化合物溶液或者反胶束溶液，其中，溶液适用于共沉淀法、水热法、溶胶凝胶法，反胶束溶液适用于反胶束法；
- b) 另外配置合适沉淀剂的水溶液或者反胶束溶液，其中，溶液适用于共沉淀法、水热法、溶胶凝胶法，反胶束溶液适用于反胶束法；
- c) 将 a)、b) 两步所得溶液混合，得到沉淀，经过洗涤，干燥得到六铝

酸盐前驱物；

d) 再将 c) 步获得的六铝酸盐前驱物经过 500℃、800℃、1100℃ 和 1200℃ 四步分步焙烧处理，即得到高比表面积六铝酸盐 ( $Ba_xLa_{1-x}M_yAl_{12-y}O_{19-\delta}$ ,  $Ba_xLa_{1-x}M_yM'_zAl_{12-y-z}O_{19-\delta}$ ) 催化剂。

5 所述的催化剂的制备工艺，其所述过渡金属前身化合物，为无机盐类，为硝酸盐，醋酸盐或者氯化物。

所述的催化剂的制备工艺，其所述过渡金属和六铝酸的前身化合物溶液，其酸碱度为 pH=1。

10 所述的催化剂的制备工艺，其所述沉淀剂，是  $(NH_4)_2CO_3$ ， $Na_2CO_3$ ， $NaHCO_3$  或  $K_2CO_3$  的盐溶液。

所述的催化剂的制备工艺，其所述过渡金属，为铁(Fe)，钴(Co)，镍(Ni)，铜(Cu)，锰(Mn)，钛(Ti)，锆(Zr) 或其组合，在一个催化剂体系中，铁(Fe)，钴(Co)，镍(Ni)，铜(Cu)，锰(Mn) 的相对含量在 0.1%~50% 之间。

15 所述的催化剂的制备工艺，其所述催化剂的活性组分 M 和 M' 为铁(Fe)，钴(Co)，镍(Ni)，铜(Cu)，锰(Mn)，钛(Ti)，锆(Zr) 的晶格取代成分，调整过渡金属在六铝酸盐中的组合方式，可以最大程度的提高催化剂的低温起燃活性，其中  $x \leq 1$ ,  $y+z \leq 5$ 。

20 所述的催化剂的制备工艺，其所述过渡金属部分取代型六铝酸盐催化剂，在六铝酸盐晶格中 A 位同时存在钡(Ba) 和镧(La) 阳离子，二者在六铝酸盐中与过渡金属存在良好的协同作用，使起燃温度降低，高温稳定性提高，降低催化剂的成相温度。

25 所述的催化剂的制备工艺，其所述用水热法制备六铝酸盐催化剂，在 d) 步中，将 c) 步获得的六铝酸盐前驱物，沉淀于高压釜中经过 110~120℃ 水热处理，再经过 500℃、800℃、1100℃ 和 1200℃ 四步分步焙烧处理。

30 所述的催化剂的制备工艺，其所述用溶胶凝胶法制备六铝酸盐催化剂，在于采用向过渡金属前身化合物水溶液中添加柠檬酸或者甘油溶液，经过 80℃ 恒温旋转蒸发干燥得到六铝酸盐前驱物，再经过 500℃、800℃、1100℃ 和 1200℃ 四步分步焙烧处理，从而降低六铝酸盐成相温度。

所述的催化剂的制备工艺，其所述用反胶束法，在 c) 步获得的六铝酸盐前驱物，通过表面活性剂和水形成反胶束，反胶束包围的水核作为反应器，实现成核与晶化分离，达到六铝酸盐低温成相，高温大比表面的目的。

- 5 所述的催化剂的制备工艺，其所述过渡金属部分取代型六铝酸盐催化剂，经过挤压成形或者作为活性成分涂覆整体式陶瓷表面，制备各种蜂窝结构的整体式陶瓷催化剂，用于工业生产与实际应用。

本发明的制备工艺简单，成本低廉，合成了通常难以合成的过渡金属取代型六铝酸盐高温大比表面催化剂。焙烧后，较好的催化剂比表面接近  $80\text{m}^2/\text{g}$ ，可以在  $\text{GHSV}=48000\text{h}^{-1}$ ， $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2=1:4:95$  的条件下，实现甲烷于  $470^\circ\text{C}$  起燃， $610^\circ\text{C}$  全转化，尾气中一氧化碳(CO)，氧化氮( $\text{NO}_x$ ) 的浓度低于  $10\text{ppm}$ ，经 200h 水热稳定性考察，催化剂未见失活现象。

10

## 附图说明

- 15 图 1 本发明典型六铝酸盐 ( $1200^\circ\text{C}/4\text{h}$  焙烧) 样的氮气吸脱附曲线和孔分布曲线图。

图 2 本发明典型六铝酸盐 ( $1200^\circ\text{C}/4\text{h}$  焙烧) 样的 SEM 照片。

## 具体实施方式

- 20 本发明采用共沉淀法，水热法，溶胶凝胶法或反胶束法，向六铝酸盐前驱物结构中引入过渡金属，经高温焙烧形成过渡金属部分取代型六铝酸盐 ( $\text{Ba}_x\text{La}_{1-x}\text{M}_y\text{Al}_{12-y}\text{O}_{19-\delta}$ ， $\text{Ba}_x\text{La}_{1-x}\text{M}_y\text{M}'_z\text{Al}_{12-y-z}\text{O}_{19-\delta}$ ) 催化材料。本发明所用过渡金属前身化合物均为无机盐类，如其硝酸盐，醋酸盐或者氯化物。首先，分别制备过渡金属和六铝酸的前身化合物溶液 ( $\text{pH}=1$ ) 或者反胶束溶液，其中溶液适用于共沉淀法、水热法、溶胶凝胶法，反胶束溶液适用于反胶束法；另外配置合适沉淀剂的水溶液或者反胶束溶液，其中溶液适用于共沉淀法、水热法、溶胶凝胶法，反胶束溶液适用于反胶束法，然后将二者混合得到沉淀，经过洗涤，干燥得到六铝酸盐前驱物，其中水热法需要
- 25 需要将前驱物沉淀于高压釜中经过  $110^\circ\text{C}$  水热处理；溶胶凝胶法的创新之

处在于采用向过渡金属前身化合物水溶液中添加柠檬酸或者甘油溶液，经过 80℃恒温旋转蒸发干燥得到前驱物；将上述各类方法获得前驱物分别经过 500℃、800℃、1100℃和 1200℃分步焙烧处理即可得到高比表面积六铝酸盐催化剂。

5 本发明的活性元素为过渡金属铁(Fe)，钴(Co)，镍(Ni)，铜(Cu)，锰(Mn)等及其不同的配比组合，采用共沉淀法，水热法，溶胶凝胶法，反胶束法等向六铝酸盐结构中引入过渡金属形成过渡金属铁(Fe)，钴(Co)，镍(Ni)，铜(Cu)，锰(Mn)，钛(Ti)，锆(Zr)部分取代型六铝酸盐( $Ba_xLa_{1-x}M_yAl_{12-y}O_{19-\delta}$ ， $Ba_xLa_{1-x}M_yM'_zAl_{12-y-z}O_{19-\delta}$ )催化材料，在  $GHSV=48000h^{-1}$ ， $CH_4/O_2/N_2=1:4:95$  的典型高温天然气燃烧器反应条件下，实现甲烷于 450℃-700℃完全氧化，尾气中一氧化碳(CO)的浓度低于 10ppm，且无积碳，能源利用率提高，整个燃烧过程没有氧化氮( $NO_x$ )产生，环境效益良好。催化剂经长期稳定性考察，无失活现象。

15 本发明所用过渡金属铁(Fe)，钴(Co)，镍(Ni)，铜(Cu)，锰(Mn)等来源于其硝酸盐或氯化物溶液，沉淀剂可以是  $(NH_4)_2CO_3$ ， $Na_2CO_3$ ， $NaHCO_3$ ， $K_2CO_3$  等的盐溶液。

本发明所用制备方法可以是共沉淀法、水热法、溶胶凝胶法、反胶束法等。

20 共沉淀法制备过程为：过渡金属铁(Fe)，钴(Co)，镍(Ni)，铜(Cu)，锰(Mn)，锆(Zr)等的硝酸盐或两两组合的混合溶液与  $Ba(NO_3)_2$  溶液，或  $La(NO_3)_3$  溶液，或  $Ba(NO_3)_2$  与  $La(NO_3)_3$  的混合溶液均匀混合，反应温度为 60℃，快速倾入沉淀剂，如  $(NH_4)_2CO_3$  溶液， $NH_4HCO_3$  溶液，尿素溶液， $Na_2CO_3$  溶液， $NaHCO_3$  溶液， $K_2CO_3$  等的盐溶液，恒温 60℃，剧烈搅拌，静置老化，分离，干燥，焙烧即可得到所需催化剂。对钴(Co)，镍(Ni)，铜(Cu) 25 所选沉淀剂不得含有  $NH_4^+$ 。氯化物溶液方法与此类似。

共沉淀-水热法制备过程为：过渡金属铁(Fe)，钴(Co)，镍(Ni)，铜(Cu)，锰(Mn)等的硝酸盐或两两组合的混合溶液与  $Ba(NO_3)_2$  溶液，或  $La(NO_3)_3$  溶液，或  $Ba(NO_3)_2$  与  $La(NO_3)_3$  的混合溶液均匀混合，反应温度为 60℃，剧烈搅拌下，快速倾入沉淀剂，如  $(NH_4)_2CO_3$  溶液， $NH_4HCO_3$  溶液，尿素溶液， 30  $Na_2CO_3$  溶液， $NaHCO_3$  溶液， $K_2CO_3$  等的盐溶液；60℃恒温，剧烈搅拌 3h，



60 °C恒温静置老化，分离，干燥，焙烧即可得到所需催化剂。对钴(Co)，镍(Ni)，铜(Cu)所选沉淀剂不得含有  $\text{NH}_4^+$ 。氯化物溶液方法与此类似。

**水热法制备过程为：**过渡金属铁(Fe)，钴(Co)，镍(Ni)，铜(Cu)，锰(Mn)等的硝酸盐或两两组合的混合溶液与  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  溶液，或  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$  溶液，  
5 或  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  与  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$  的混合溶液均匀混合，反应温度为 60 °C，剧烈搅拌下，快速倾入沉淀剂，如  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  溶液， $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  溶液，尿素溶液， $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液， $\text{NaHCO}_3$  溶液， $\text{K}_2\text{CO}_3$  等的盐溶液；将所得浆液转入高压釜，恒温 120 °C，静置老化，分离，干燥，焙烧即可得到所需催化剂。对钴(Co)，镍(Ni)，铜(Cu)所选沉淀剂不得含有  $\text{NH}_4^+$ 。

10 **溶胶凝胶法制备过程为：**过渡金属铁(Fe)，钴(Co)，镍(Ni)，铜(Cu)，锰(Mn)等的硝酸盐或两两组合的混合溶液与  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  溶液，或  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$  溶液，或  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  与  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$  的混合溶液均匀混合，反应温度为 80 °C，剧烈搅拌下，快速倾入过量柠檬酸的稀溶液或聚乙二醇(PEG)与过量柠檬酸的稀溶液，将所得浆液恒温 80 °C，搅拌加速脱水形成凝胶，所得凝胶经  
15 500 °C空气中焙烧，燃烧除去有机成分并分解硝酸根，再经高温焙烧(1200 °C以上)即可得到所需催化剂。

**反胶束法(reverse micro-emulsion)制备过程：**

按照十六烷基溴化铵(CTAB):2-辛醇(2-octanol)=1:2-1:6(质量比)配置混合液 A，剧烈搅拌 60 min；按照目标产物的化学剂量比配置 0.4  
20 mol/L 的铁(Fe)，钴(Co)，镍(Ni)，铜(Cu)，锰(Mn)等的混合硝酸盐溶液 B，稀硝酸调节 pH=1 左右；按照目标产物的化学剂量比配置 1 mol/L 的钡(Ba)，镧(La)等的混合硝酸盐溶液 C，稀硝酸调节 pH=1 左右；配置饱和氨水溶液 D，按照 A:B 和 A:C=2.5:1 的比例混合两溶液，剧烈搅拌 2 h 分别表示为 E, F；将 E, F 两液等量混合，加入过量 D，反应 30min，  
25 离心分离 30 min (4000r/min)，用无水乙醇洗涤 5-8 次，室温阴干，110 °C 干燥，将以上样品分别于 500 °C，800 °C，1100 °C，1200 °C 焙烧 3 h。将所得催化剂分别标记为  $\text{BF}_i\text{A}_n-t$ ，式中 A, B, F, I, t 分别表示铝(Al)，钡(Ba)，铁(Fe)原子，i 表示铁(Fe)的原子数，n 表示铝(Al)原子数，t 标记焙烧温度，未标出 t 者为氧化物。镧(La)掺杂样品标记为  $\text{B}_x\text{L}_y\text{F}_z\text{A}_n-t$ ，  
30 式中 x, y, z, n 表示钡(Ba)，镧(La)，铁(Fe)，铝(Al)的原子数。

与已有技术相比, 本发明的实质性特点是: (1) 工艺简单, 原料低廉易得, 催化剂相均匀单一, 机械性能与催化稳定性好; (2) 可以在 400-700 °C 温度范围内将甲烷全部转化为二氧化碳 (CO<sub>2</sub>) 和水 (H<sub>2</sub>O), 能源利用率高, 环保经济; (3) 比表面积高, 可以有效的降低高温燃烧的传质限制, 有效控制反应速度与程度; (4) 燃烧混合气体中甲烷含量低, 燃烧充分, 远离爆炸极限, 降低爆炸的危险, 提高操作安全性; (5) 所制备催化剂可以根据需要, 加工成各种形状, 适合燃烧器的应用。

### 实施例

#### 10 例 1. 采用上述共沉淀法制备 Ba<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub> Fe<sub>y</sub>Al<sub>12-y</sub>O<sub>19-δ</sub>:

配置系列化学计量的 Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 和 Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 混合溶液, 稀硝酸调节 pH=1 左右, 另外配置饱和 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 溶液。将混合盐溶液迅速倒入饱和 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 溶液, 剧烈搅拌, 体系的温度控制在 60 °C, pH 值控制在 7.5—8.0, 将所得棕色浆液继续剧烈搅拌 2 h, 60 °C 陈化处理 3 h; 15 洗涤除去 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, 所得滤饼于 60 °C 烘干, 120 °C 干燥。将以上样品分别于 500 °C, 800 °C, 1100 °C, 1200 °C 焙烧 3 h。将所得催化剂分别标记为 BF<sub>i</sub>A<sub>n</sub>-t, 式中 A, B, F, I, t 分别表示铝 (Al), 钡 (Ba), 铁 (Fe) 原子, i 表示铁 (Fe) 的原子数, n 表示铝 (Al) 原子数, t 标记焙烧温度, 未标出 t 者为氧化物。La 掺杂样品标记为 B<sub>x</sub>L<sub>y</sub>F<sub>z</sub>A<sub>n</sub>-t, 式中 x, y, z, n 表示钡 (Ba), 20 镧 (La), 铁 (Fe), 铝 (Al) 的原子数。其中最佳实现例为: BF<sub>3</sub>Al<sub>9</sub>-1100, 起燃温度 515 °C, 710 °C 全转化, 高温 100 h 无失活。

表 1. 共沉淀制备的典型六铝酸盐催化剂的甲烷燃烧活性

| Catalysts  | T <sub>10</sub> (°C) | T <sub>50</sub> (°C) | T <sub>90</sub> (°C) | SSA(m <sup>2</sup> /g) |
|--|----------------------|----------------------|----------------------|------------------------|
| BA <sub>12</sub> -1200                                   | 660                  | 815                  | 875                  | 14.5                   |
| BFA <sub>11</sub> -1200                                  | 550                  | 675                  | 770                  | 17.6                   |
| BF <sub>1.5</sub> Al <sub>10.5</sub> -1200               | 570                  | 660                  | 725                  | 18.5                   |
| BF <sub>2</sub> Al <sub>10</sub> -1200                   | 525                  | 640                  | 705                  | 13.4                   |
| BF <sub>3</sub> Al <sub>9</sub> -1200                    | 515                  | 610                  | 710                  | 18.6                   |
| BF <sub>3.5</sub> A <sub>8.5</sub> -1200                 | 515                  | 615                  | 777                  | 9.2                    |
| B <sub>0.5</sub> L <sub>0.5</sub> FA <sub>11</sub> -1200 | 560                  | 670                  | 750                  | 18.4                   |

**例 2. 采用上述共沉淀-水热法制备  $Ba_{1-x}La_xFe_yAl_{12-y}O_{19-\delta}$  :**

配置系列化学计量的  $Fe(NO_3)_3$  和  $Al(NO_3)_3$ ,  $Ba(NO_3)_2$  混合溶液, 稀硝酸调节  $pH=1$  左右, 另外配置饱和  $(NH_4)_2CO_3$  溶液或者饱和尿素溶液。将混合盐溶液迅速倒入饱和  $(NH_4)_2CO_3$  溶液或者过量的饱和尿素溶液, 剧烈搅拌, 体系的温度控制在  $60\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $pH$  值控制在  $7.5-8.0$ , 将所得棕色浆液  $60\text{ }^\circ\text{C}$  陈化处理  $3\text{ h}$ , 转入反应釜  $120\text{ }^\circ\text{C}$  处理  $3\text{ h}$ ; 所得沉淀洗涤除去  $NO_3^-$ , 所得滤饼于  $120\text{ }^\circ\text{C}$  干燥。将以上样品分别于  $500\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $800\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $1100\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  焙烧  $3\text{ h}$ 。将所得催化剂分别标记为  $BF_iA_n-t$ , 式中  $A$ ,  $B$ ,  $F$ ,  $I$ ,  $t$  分别表示铝 ( $Al$ ), 钡 ( $Ba$ ), 铁 ( $Fe$ ) 原子,  $i$  表示铁 ( $Fe$ ) 的原子数,  $n$  表示铝 ( $Al$ ) 原子数,  $t$  标记焙烧温度, 未标出  $t$  者为氧化物。镧 ( $La$ ) 掺杂样品标记为  $B_xL_yF_zA_n-t$ , 式中  $x$ ,  $y$ ,  $z$ ,  $n$  表示钡 ( $Ba$ ), 镧 ( $La$ ), 铁 ( $Fe$ ), 铝 ( $Al$ ) 的原子数。

**例 3. 采用上述水热法制备  $Ba_{1-x}La_xFe_yAl_{12-y}O_{19-\delta}$  :**

配置系列化学计量的  $Fe(NO_3)_3$  和  $Al(NO_3)_3$ ,  $Ba(NO_3)_2$  混合溶液, 稀硝酸调节  $pH=1$  左右, 另外配置饱和  $(NH_4)_2CO_3$  溶液或者饱和尿素溶液。将混合盐溶液迅速倒入饱和  $(NH_4)_2CO_3$  溶液或者过量的饱和尿素溶液, 剧烈搅拌, 体系的温度控制在  $60\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $pH$  值控制在  $7.5-8.0$ , 将所得棕色浆液转入反应釜  $120\text{ }^\circ\text{C}$  处理  $3\text{ h}$ ; 所得沉淀洗涤除去  $NO_3^-$ , 所得滤饼于  $60\text{ }^\circ\text{C}$  烘干,  $120\text{ }^\circ\text{C}$  干燥。将以上样品分别于  $500\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $800\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $1100\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  焙烧  $3\text{ h}$ 。将所得催化剂分别标记为  $BF_iA_n-t$ , 式中  $A$ ,  $B$ ,  $F$ ,  $I$ ,  $t$  分别表示铝 ( $Al$ ), 钡 ( $Ba$ ), 铁 ( $Fe$ ) 原子,  $i$  表示铁 ( $Fe$ ) 的原子数,  $n$  表示铝 ( $Al$ ) 原子数,  $t$  标记焙烧温度, 未标出  $t$  者为氧化物。镧 ( $La$ ) 掺杂样品标记为  $B_xL_yF_zA_n-t$ , 式中  $x$ ,  $y$ ,  $z$ ,  $n$  表示钡 ( $Ba$ ), 镧 ( $La$ ), 铁 ( $Fe$ ), 铝 ( $Al$ ) 的原子数。其中最佳实现例为:  $B_{0.2}L_{0.8}FA11$ , 起燃温度为  $470\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $616\text{ }^\circ\text{C}$  实现全转化。 $800\text{ }^\circ\text{C}$  原位反应  $100\text{ h}$  无失活现象, 其氮气吸脱附和孔分布曲线见附图 1, 符合 Langmuir-IV 型吸脱附特征, 孔分布呈典型的中孔分布特征, 主要孔径集中在  $5-40\text{ nm}$  之间。其 SEM 照片如图 2 所示。

**表 2. 水热法制备的典型六铝酸盐催化剂的甲烷燃烧活性**

| Catalysts                                       | Formula 钛<br>(Ti) on   | T <sub>10</sub> | T <sub>50</sub> | T <sub>90</sub> | SSA(m <sup>2</sup> /<br>g) |
|---|--|-----------------|-----------------|-----------------|----------------------------|
| BFA11-1200                                      | Ba FeAl <sub>11</sub> O <sub>19-δ</sub>                                  | 515             | 677             | 775             | 18.6                       |
| B <sub>0.8</sub> L <sub>0.2</sub> FA11-1<br>200 | Ba <sub>0.8</sub> La <sub>0.2</sub> FeAl <sub>11</sub> O <sub>19-δ</sub> | 533             | 674             | 752             | 17.9                       |
| B <sub>0.5</sub> L <sub>0.5</sub> FA11-1<br>200 | Ba <sub>0.5</sub> La <sub>0.5</sub> FeAl <sub>11</sub> O <sub>19-δ</sub> | 558             | 672             | 746             | 18.5                       |
| B <sub>0.2</sub> L <sub>0.8</sub> FA11-1<br>200 | Ba <sub>0.2</sub> La <sub>0.8</sub> FeAl <sub>11</sub> O <sub>19-δ</sub> | 472             | 569             | 616             | 37.2                       |
| LFA11-1200                                      | LaFeAl <sub>11</sub> O <sub>19-δ</sub>                                   | 471             | 599             | 664             | 30                         |
| LA11-1200                                       | LaAl <sub>11</sub> O <sub>19-δ</sub>                                     | 500             | 625             | 700             | 72                         |

#### 例 4. 溶胶凝胶法 (sol-gel) 制备 Ba<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>Fe<sub>y</sub>Al<sub>12-y</sub>O<sub>19-δ</sub>:

过渡金属铁(Fe)，钴(Co)，镍(Ni)，铜(Cu)，锰(Mn)等的硝酸盐或两两组合的混合溶液与 Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 溶液，或 La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 溶液，或 Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 与 La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 的混合溶液均匀混合，在 80 °C 恒温，剧烈搅拌下，快速倾入过量柠檬酸的稀溶液或聚乙二醇(PEG)与过量柠檬酸的稀溶液，将所得浆液恒温 80 °C，搅拌加速脱水形成凝胶，所得凝胶经 500 °C 空气中焙烧，燃烧除去有机成分并分解硝酸根，将以上样品分别于 500 °C，800 °C，1100 °C，1200 °C 焙烧 3 h。将所得催化剂分别标记为 BF<sub>i</sub>A<sub>n</sub>-t，式中 A，B，F，I，t 分别表示铝(Al)，钡(Ba)，铁(Fe)原子，i 表示铁(Fe)的原子数，n 表示铝(Al)原子数，t 标记焙烧温度，未标出 t 者为氧化物。镧(La)掺杂样品标记为 B<sub>x</sub>L<sub>y</sub>F<sub>z</sub>A<sub>n</sub>-t，式中 x，y，z，n 表示钡(Ba)，镧(La)，铁(Fe)，铝(Al)的原子数。

#### 15 例 5. 反胶束法 (reverse micro-emulsion) 制备 Ba<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>Fe<sub>y</sub>Al<sub>12-y</sub>O<sub>19-δ</sub>:

按照十六烷基溴化铵(CTAB):2-辛醇(2-octanol)=1:2-1:6 (质量比)配置混合液 A，剧烈搅拌 60 min；按照目标产物的化学剂量比配置 0.4 mol/L 的铁(Fe)，钴(Co)，镍(Ni)，铜(Cu)，锰(Mn)等的混合硝酸盐溶液 B，稀硝酸调节 pH=1 左右；按照目标产物的化学剂量比配置 1 mol/L 的

钡 (Ba), 镧 (La) 等的混合硝酸盐溶液 C, 稀硝酸调节 pH=1 左右; 配置饱和氨水溶液 D, 按照 A:B 和 A:C=2.5:1 的比例混合两溶液, 剧烈搅拌 2 h 分别表示为 E, F; 将 E, F 两液等量混合, 加入过量 D, 反应 30min, 离心分离 30 min (4000r/min), 用无水乙醇洗涤 5-8 次, 室温阴干, 110 °C 干燥, 将以上样品分别于 500 °C, 800 °C, 1100 °C, 1200 °C 焙烧 3 h。将所得催化剂分别标记为  $BF_iA_n-t$ , 式中 A, B, F, t 分别表示铝 (Al), 钡 (Ba), 铁 (Fe) 原子, i 表示铁 (Fe) 的原子数, n 表示铝 (Al) 原子数, t 标记焙烧温度, 未标出 t 者为氧化物。镧 (La) 掺杂样品标记为  $B_xL_yF_zA_n-t$ , 式中 x, y, z, n 表示钡 (Ba), 镧 (La), 铁 (Fe), 铝 (Al) 的原子数。

10

#### 例 6. 整体式催化剂的制备:

将以上催化剂与陶瓷材料混合后挤压成型, 做成蜂窝陶瓷体, 直接应用于催化燃烧器, 在同等空速下, 活性和粉末样结果接近。

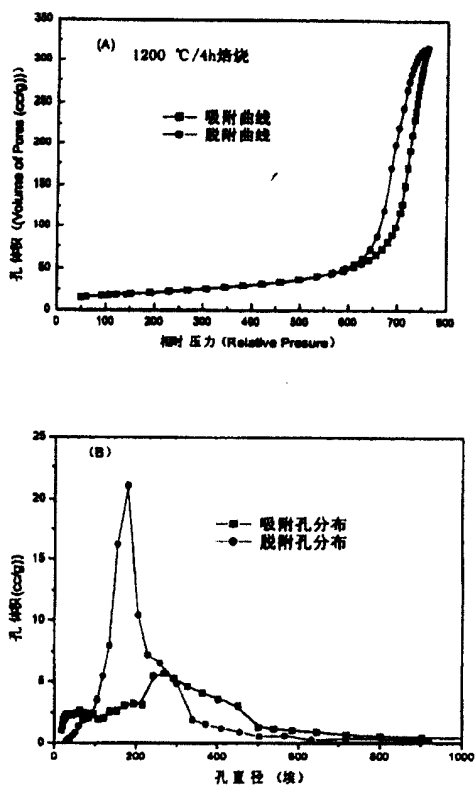


图 1



图 2