



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101018604 B

(45) 授权公告日 2010.12.08

(21) 申请号 200580030495.1

B01J 29/46 (2006.01)

(22) 申请日 2005.07.15

B01J 37/04 (2006.01)

(30) 优先权数据

208279/2004 2004.07.15 JP

(56) 对比文件

JP 9299461 A, 1997.11.25, 说明书 [0006]-[0013], 说明书摘要.

(85) PCT 申请进入国家阶段日

2007.03.12

CN 1227136 A, 1999.09.01, 权利要求 1, 说明书第 4 页 1-11 行.

(86) PCT 申请的申请数据

PCT/JP2005/013171 2005.07.15

JP 3485350 B2, 2003.10.24, 全文.

JP 6000334 A, 1994.01.11, 全文.

(87) PCT 申请的公布数据

W02006/006702 JA 2006.01.19

R.Q. Long, R.T. Yang. Selective Catalytic Oxidation(SCO) of Ammonia to Nitrogen over Fe-Exchanged Zeolites. Journal of Catalysis 201. 2001, 201146-147.

(73) 专利权人 日挥通用株式会社

地址 日本东京都

审查员 王祖鹁

(72) 发明人 生驹知央 樱井孝信 中野美树

(74) 专利代理机构 北京银龙知识产权代理有限公司

公司 11243

代理人 钟晶

(51) Int. Cl.

B01J 29/24 (2006.01)

B01D 53/86 (2006.01)

B01J 29/26 (2006.01)

权利要求书 1 页 说明书 20 页 附图 3 页

(54) 发明名称

含有有机氮化合物废气的净化用催化剂及该废气的净化方法

(57) 摘要

本发明提供催化剂组合物、含有该催化剂组合物的催化剂、该催化剂的制造方法以及含有该催化剂的废气净化装置,其可以在净化含有有机氮化合物的废气(氮系废气)时,在较低温度下将该化合物分解,转化成 N_2 ,进行无害化。通过使用由混合铜氧化物粒子和沸石粒子而形成的催化剂组合物,可以高选择性地将有有机氮化合物和/或氨转化为 N_2 。本发明的催化剂组合物还可以含有锰氧化物和/或贵金属。

1. 用于净化含有有机氮化合物、氨或者这些的组合的废气的催化剂组合物,其特征为,含有 (a1) 铜氧化物粒子和, (a2) 沸石粒子和, (a3) 从 Pt、Pd、Ru、Rh、Ir 和这些合金所组成的组中选择的一种以上的贵金属,

(b) 相对于该铜氧化物粒子和该沸石粒子的重量之和,铜氧化物粒子的重量为 0.1wt%~40wt%的范围,

(c) 该沸石粒子的 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比为 3~70,且是质子型沸石和/或金属取代型沸石或它们的组合,所述金属取代型沸石的取代金属是从第 8 族金属、第 9 族金属、第 10 族元素组成的组中选择的 1 种以上的金属,

(d) 该贵金属由从氧化硅和氧化钛组成的组中选择的至少 1 种的无机氧化物粒子所担载,而且,

(e) 将该铜氧化物粒子和该沸石粒子和担载了该贵金属的无机氧化物粒子混合。

2. 根据权利要求 1 所述的催化剂组合物,其特征在于:所述沸石是丝光沸石、MFI、 β 型的任何一种或 2 种以上。

3. 根据权利要求 1~2 任何一项所述的催化剂组合物,其特征在于:所述金属取代型沸石粒子的取代金属是 Fe、Ni、Co 的任一种或 2 种以上的组合。

4. 根据权利要求 1~2 任何一项所述的催化剂组合物,其特征在于:所述沸石是质子型沸石。

5. 根据权利要求 1 或 2 所述的催化剂组合物,其特征在于:进一步含有锰氧化物。

6. 根据权利要求 5 所述的催化剂组合物,其特征在于:相对于铜氧化物粒子和沸石粒子的重量之和,锰氧化物的重量为 0.1wt%~10wt%的范围。

7. 根据权利要求 1 或 2 所述的催化剂组合物,其特征在于:相对于该铜氧化物粒子和沸石粒子的重量之和,该贵金属的重量比例为 1ppm 以上 1000ppm 以下。

8. 根据权利要求 1 或 2 所述的催化剂组合物,其特征在于:该无机氧化物粒子担载的贵金属的重量相对于该无机氧化物粒子的重量,贵金属为 0.01 重量%~2.0 重量%。

9. 根据权利要求 1 或 2 所述的催化剂组合物,其特征在于:所述沸石粒子的 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比为 5~50。

10. 催化剂,其为用于净化含有有机氮化合物、氨或者这些的组合的废气的催化剂,其含有:催化剂支持体;

和在该催化剂支持体上形成的、含有权利要求 1~9 任何一项所述的催化剂组合物的催化剂层。

11. 含有有机氮化合物、氨或者这些的组合的废气的处理方法,其含有:将含有有机氮化合物、氨或者这些的组合的废气在 250~600℃下与含权利要求 1~9 任何一项所述的催化剂组合物的催化剂相接触,使有机氮化合物和/或氨转化成 N_2 的工序。

12. 根据权利要求 11 所述的含有有机氮化合物、氨或者这些的组合的废气的处理方法,其特征在于:在 250~400℃下接触。

含有有机氮化合物废气的净化用催化剂及该废气的净化方法

技术领域

[0001] 本发明涉及用于将含有有机氮化合物、氨或者这些的组合的废气直接转化为 N_2 来进行净化的催化剂组合物、含有该催化剂组合物的催化剂,以及该废气的处理方法。

[0002] 背景技术

[0003] 含有有机氮化合物、氨的废气(以下称为氮系废气)多具有恶臭,也多对人体有害,因此要求对其进行处理。

[0004] 以往在氮系废气的处理中,使用白金或钯等贵金属催化剂。尽管这些催化剂对于有机氮化合物和氨的分解活性高,但由于其对于 NO 、 NO_2 等的 NO_x 具有高选择性,生成的 NO_x 还需要进一步的脱硝催化剂来还原成 N_2 。

[0005] 作为 N_2 选择性高的催化剂,有以下的报告例。首先,报告了在硅石载体上担载硫酸化后的 Cu 等金属的催化剂(参照专利文献 1)。但是,这种催化剂,为了在反应中保持金属被硫酸化的状态,需要在废气中添加挥发性的硫化合物。

[0006] 其次,曾经报告了在氧化钛和/或氧化钛-氧化硅上担载钒氧化物、钨氧化物和钼的催化剂,也有文献记载可以使用铜化合物来代替钒氧化物和钨氧化物(专利文献 2)。但是,如果使用铜化合物,则活性会劣化,仍然需要改良。

[0007] 还有,有文献记载在 Al_2O_3 和沸石等载体上担载 Cu 化合物的催化剂(专利文献 3)。该催化剂能够在高的选择率下将丙烯腈转化为 N_2 ,但仍需要具有更高的 N_2 选择率且可以以简单方法来制造的催化剂。

[0008] 此外,还报告了用于对柴油引擎的废气的 NO_x 的处理的,含有氧化铜和 ZSM5 和/或沸石 β 以及至少一种选自镁、钙和银的元素的氧化物的 NO_x 净化用催化剂(参照专利文献 4)。如果将该催化剂用于有机氮化合物的分解处理,则存在增加了作为副产品的 CO 和 NH_3 的生成,向 N_2 的转化率低的问题。

[0009] 专利文献 1:特开平 8-173766 号公报

[0010] 专利文献 2:特开 2001-293480 号公报

[0011] 专利文献 3:特开 2004-58019 号公报

[0012] 专利文献 4:特开 2004-167306 号公报

发明内容

[0013] 鉴于上述情况,本发明提供高 N_2 选择性的催化剂组合物,即在氮系废气的净化中,在较低温度下分解有机氮化合物、氨等含氮化合物,在抑制 NO_x 、 HCN 、 NH_3 、 CO 等副产品的生成的同时,选择性地转化为 N_2 的催化剂组合物,以及含有该催化剂组合物的催化剂以及废气处理方法。

[0014] 本发明人等为了解决这些课题进行了认真的研究,结果发现,通过使用混合铜氧化物粒子和沸石粒子而形成的催化剂组合物,可以获得高的 N_2 选择性,从而完成本发明。

[0015] 即,本发明提供如下组合物和方法:

[0016] (1) 用于净化含有有机氮化合物、氨或者这些的组合的废气的、含有铜氧化物和沸石的催化剂组合物。

[0017] (2) 用于净化含有有机氮化合物、氨或者这些的组合的废气的、由将铜氧化物粒子和沸石粒子混合而形成的催化剂组合物。

[0018] (3) 如 (1) 或 (2) 所述的催化剂组合物, 其中, 相对于铜氧化物和沸石的重量之和, 铜氧化物的重量为 0.1wt% ~ 40wt% 的范围。

[0019] (4) 如 (1) ~ (3) 任何一项所记载的催化剂组合物, 进一步含有锰氧化物。

[0020] (5) 如 (4) 所述的催化剂组合物, 其中, 相对于铜氧化物和沸石的重量之和, 锰氧化物的重量为 0.1wt% ~ 10wt% 的范围。

[0021] (6) 如 (1) ~ (5) 任何一项所记载的催化剂组合物, 进一步含有从 Pt、Pd、Ru、Rh、Ir 和这些的合金所组成的组中选择的一种以上的贵金属。

[0022] (7) 如 (6) 所述的催化剂组合物, 其中, 相对于铜氧化物和沸石的重量之和, 从 Pt、Pd、Ru、Rh、Ir 和这些的合金所组成的组中选择的一种以上的贵金属的重量之和为 1ppm ~ 500ppm 的范围。

[0023] (8) 如 (6) 或 (7) 所述的催化剂组合物, 由混合选自氧化硅、氧化钛、氧化铝的无机氧化物粒子来形成, 其中, 所述的无机氧化物粒子搭载了从 Pt、Pd、Ru、Rh、Ir 和这些的合金所组成的组中选择的一种以上的贵金属。

[0024] (9) 如 (1) ~ (8) 任何一项所记载的催化剂组合物, 其中, 沸石的 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比为 3 ~ 70, 该沸石是质子型或者是由第 8 族金属、第 9 族金属、第 10 族金属、第 11 族金属中任何一种进行离子交换的沸石的一种或 2 种以上。

[0025] (10) 如 (1) ~ (9) 任何一项所记载的催化剂组合物, 其中, 沸石的 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比为 5 ~ 50。

[0026] (11) 如 (1) ~ (10) 任何一项所记载的催化剂组合物, 其中, 沸石是质子型的, 是丝光沸石、MFI、 β 型的任何一种或 2 种以上。

[0027] (12) 催化剂, 其是用于净化含有有机氮化合物、氨或者这些的组合的废气的催化剂, 其含有催化剂支持体和在该支持体上形成的、含有 (1) ~ (11) 任何一项所述的催化剂组合物的催化剂层。

[0028] (13) 催化剂组合物的制造方法, 该催化剂组合物是用于净化含有有机氮化合物、氨或者这些的组合的废气的催化剂组合物, 所述方法包括混合氧化铜粒子和沸石粒子的工序。

[0029] (14) 催化剂的制造方法, 该催化剂是用于净化含有有机氮化合物、氨或者这些的组合的废气的催化剂, 所述方法包括:

[0030] 将搭载了从 Pt、Pd、Ru、Rh、Ir 和这些的合金所组成的组中选择的一种以上的贵金属的氧化硅粒子和 / 或氧化钛粒子与氧化铜粒子和沸石粒子相混合而形成混合物的工序;

[0031] 将该混合物调制成浆料的工序;

[0032] 将该浆料涂布在催化剂支持体上的形成催化剂层的工序。

[0033] (15) 废气的处理方法, 其含有: 将含有有机氮化合物、氨或者这些的组合的废气在 250 ~ 600℃ 下与催化剂相接触而转化成 N_2 的工序, 其中的催化剂含有通过将搭载了从 Pt、Pd、Ru、Rh、Ir 和这些的合金所组成的组中选择的一种以上的贵金属的氧化硅粒子和 /

或氧化钛粒子与铜氧化物粉末和沸石粉末相混合而形成的催化剂组合物。

附图说明

[0034] 图 1 表示本发明的催化剂 I、II 和 VII 以及比较例的催化剂 A 和 F 在反应温度 300 ~ 450℃ 下的 N₂ 收率。

[0035] 图 2 表示本发明的催化剂 IX 和比较例的催化剂 E 在 300 ~ 450℃ 下的 N₂ 收率。

[0036] 图 3 表示本发明的催化剂 II、XI 和 XII 在 300 ~ 400℃ 下的由氨而来的 N₂ 收率。

具体实施方式

[0037] 本发明的催化剂组合物含有铜氧化物和沸石，优选由铜氧化物粒子和沸石粒子相混合而形成。通过使用预先准备的铜氧化物粒子，使得容易控制铜氧化物粒子的平均粒径和粒度分布等的粉体特性成为可能，从而可以提高催化剂的性能。除此之外，与含浸法、共沉法等通常使用的方法等相比，可以以简便的方法来制造具有同等或者更高性能的催化剂。

[0038] 本说明书中，铜氧化物是指含铜的氧化物，包括含铜的复合氧化物。例如例举由 CuO_x (0.45 ≤ x ≤ 1.1) 的组成式表示的氧化铜，典型的是 CuO 和 Cu₂O。也可以组合使用多种组成的铜氧化物。铜氧化物可以使用市售产品，也可以使用含有铜氧化物的氧化物的混合物。例如可以使用霍加拉特 (hopcalite) 中的 CuO。

[0039] 对本发明中所使用的铜氧化物粒子的形状没有特别限制，包括球形、半球形、立方体、鳞片状等。该铜氧化物的平均粒径从催化剂性能的角度考虑为平均粒径 0.01 μm 以上，优选 0.05 μm 以上，优选 5 μm 以下。除非有特别说明，本说明书中的平均粒径是指 2 次粒子的平均粒径。不受任何理论的限制，可以认为通过改变铜氧化物粒子的平均粒径来控制与沸石粒子的接触状态，能够抑制 NO_x、N₂O、HCN、NH₃ 和 CO 等不希望的成分的生成，同时实现高的 N₂ 选择率。

[0040] 对本发明中所使用的沸石没有特别限制，可以是天然的，也可以是合成的。例如，作为天然沸石，可以例举丝光沸石、毛沸石、镁碱沸石和菱沸石。作为人造沸石，可以例举 X 型沸石、Y 型沸石、ZSM-5 等 MFI 型沸石、L 型沸石、A 型沸石、β 型沸石。作为代表的沸石，例如有如 UOP 社生产的 LZY-84 的 HY 型沸石、如 UOP 社生产的 MFI-40 的硅沸石 (silicalite)、如 UOP 社生产的 BETA-ZEOLITE 沸石的 β 型沸石、如 UOP 社生产的丝光沸石。这些沸石中，如果使用的沸石是丝光沸石、MFI 型和 β 型沸石，且其构成成分的氧化硅和氧化铝的摩尔比 (SiO₂/Al₂O₃ 摩尔比) 为 3 以上，优选 5 ~ 70，更优选 5 ~ 50，特别优选 5 ~ 30，则可以得到有机氮化合物的分解率高，NO_x、N₂O、NH₃ 和 CO 生成少，转化为 N₂ 的转化率高的催化剂。

[0041] 本发明中所使用的沸石可以是质子型的，也可以是下述的取代型的。也可以使用质子型沸石和取代型沸石的混合物来作为沸石。这里所述的质子型沸石是指至少部分可以进行离子交换的阳离子位置被 H⁺ 所占据，例如丝光沸石的质子型表示为 H-丝光沸石，MFI 型之一的 ZSM-5 的质子型表示为 H-ZSM5，β 型沸石表示为 H-β 沸石。离子交换的 Na 离子或者 K 离子 (用 M 表示这些碱金属元素) 的含量相对于 SiO₂ 含量的摩尔比 (氧化物的摩尔比，即 M₂O/SiO₂) 为 0 ~ 0.1，优选为 0 ~ 0.05，更优选为 0 ~ 0.03 的质子型沸石，由于可以提高 N₂ 的选择率，因而作为本发明的催化剂成分特别优选使用。

[0042] 取代型沸石是指至少部分可以进行离子交换的阳离子位置被质子以外的阳离子（取代阳离子），例如 NH_4^+ 或者金属阳离子所占据的沸石。以下，当取代阳离子为金属阳离子时，称为金属取代沸石。本说明书中，质子型 Y 型沸石称为 HY 型沸石，Fe 阳离子占据阳离子位置的 Y 型沸石称为 Fe-Y 型沸石， NH_4^+ 占据阳离子位置的 Y 型沸石称为 NH_4 -Y 型沸石。其他的沸石也同样表示。此外由 Fe 阳离子取代的沸石都称为 Fe-沸石。同样，Cu、Co 阳离子取代的沸石均分别表示为 Cu-沸石、Co-沸石。

[0043] 对金属取代型沸石的占据可以进行离子交换的阳离子位置的取代金属没有特别限定，可以例举 Fe 等的 8 族金属，Co 和 Rh 等的 9 族金属，Ni 和 Pd 等的 10 族金属，Cu 和 Ag 等的 11 族元素。优选的取代金属是 Fe、Cu、Ni、Co 以及这些的组合。

[0044] 本发明中，金属取代沸石中，使用 Na、K 等的碱金属取代沸石或者 Mg、Ca 等的碱土金属取代沸石的催化剂，与使用 Fe、Cu、Co、Ni 的金属取代沸石相比，由于有机氮化合物的 N_2 转化率低，这些碱金属或者碱土金属取代沸石，作为氧化物，相对于催化剂组合物优选限制为 1.0 重量%以下，优选 0 ~ 0.5 重量%，更优选 0 ~ 0.3 重量%。

[0045] 因此，作为本发明优选使用的金属取代型沸石，例如为 Fe、Cu、Ni、Co 中任何一种所取代的沸石，这些沸石可以单独使用，也可以组合使用。Fe、Cu、Ni、Co 中任何一种的取代金属离子的量，根据沸石的 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比而适度选择，一般而言，取代离子的总量相对于沸石的重量为 1 ~ 6wt% 的范围。

[0046] 本发明所使用的沸石粒子的平均粒径，当铜氧化物粒子的平均粒径为 0.01 ~ 1 μm 的范围时，典型的为 1 μm 以上，优选为 2 μm 以上，50 μm 以下，优选 30 μm 以下。（沸石粒子的平均粒径）/（铜氧化物粒子的平均粒径）之比没有限制，典型的为 10 以上，优选为 20 以上，200 以下，优选为 100 以下。选择该平均粒径之比要使得能够促进催化剂层中沸石粒子和铜氧化物粒子的接触。

[0047] 本发明的催化剂组合物中，相对于铜氧化物和沸石的重量之和的铜氧化物的重量，只要能获得本发明的效果则没有特别限定，为 0.1wt% 以上，优选 0.5wt% 以上，更优选 1.0wt% 以上，进一步优选 2.0wt% 以上，为 40wt% 以下，优选 30wt% 以下。如果小于上述范围，会发生作为本发明目的的有机氮化合物、氨的分解活性不充分或者 N_2 的转化不充分的情况。如果超过该范围，会产生促进 NO_x 的生成而导致 N_2 的转化不充分的情况。

[0048] 本发明的催化剂组合物还可以含有一种以上的贵金属。贵金属可以例举 Pt、Pd、Ru、Rh、Ir，这些的合金或者这些的混合物。

[0049] 对催化剂组合物或者催化剂中的贵金属的形态没有特别限制，可以担载在铜氧化物和 / 或沸石上，或者，也可以是上述金属粒子担载于氧化硅、氧化铝、氧化硅·氧化铝、氧化钛等耐热型无机氧化物粒子，以与沸石粒子相混合的状态存在。

[0050] 这些耐热无机氧化物粒子为球状或者半球状，平均粒径优选为 1 ~ 30 μm ，担载的上述贵金属作为金属份优选为 0.01 ~ 2.0wt% 的范围。

[0051] 本发明的催化剂组合物中的贵金属的重量比例，相对于铜氧化物和沸石的重量总和为 1ppm 以上，优选为 2ppm 以上，更优选 5ppm 以上，为 1000ppm 以下，优选 500ppm，更优选 200ppm。

[0052] 在上述范围内含有贵金属成分的本发明的催化剂组合物，在 250 ~ 600℃，优选 300 ~ 500℃，更优选 300 ~ 450℃，进一步优选 300 ~ 400℃ 的温度范围内，对于以高选择

率将废气中含有的有机氮化合物和 / 或氨转化为 N_2 , 同时, 防止含碳的未燃烧成分或者焦油等高沸点成分在催化剂上残留, 且抑制烃成分由来的中间产物 (例如 CO 等) 的副产物的生成来说是有用的。而且, 含有该贵金属成分的催化剂组合物, 在处理含有 1 ~ 200ppm 左右的 SO_2 等酸性成分的废气时, 能抑制长期使用中产生的因催化剂劣化而引起的 CO、 NH_3 等副产物的生成增加的倾向, 抑制有机氮化合物、氨向 N_2 转化率的降低, 即特别有效地抑制活性的降低。

[0053] 可以使用各种公知的方法来向催化剂组合物中添加贵金属。例如, 可以在铜氧化物和沸石混合后来负载贵金属。其他的模式中, 也可以预先在铜氧化物上负载贵金属之后, 再将其与沸石粒子混合。还有其他的模式, 可以在沸石上负载贵金属之后, 再将沸石与铜氧化物粒子混合。还有其他的模式, 可以在铜氧化物和沸石以外的物质上负载贵金属之后, 将该物质与铜氧化物和沸石相混合。负载贵金属的物质也可以具有对有机氮化合物或者氨的催化剂活性, 也可以没有, 但优选具有耐热性。这样的物质可以例举出氧化硅、氧化铝、氧化硅·氧化铝、氧化钛等。其中, 负载 Pt 或者 Ru 的氧化硅或者氧化钛粒子与铜氧化物和沸石粒子相混合而形成的催化剂组合物, 特别对于有机氮化合物几乎完全分解, 并且高比例地转化为 N_2 , 效果优良。

[0054] 作为本发明的催化剂组合物的另一种方式, 可以含有锰氧化物。通过添加锰氧化物, 可以抑制 CO 的生成。本发明的催化剂组合物含有锰氧化物时, 相对于铜氧化物和沸石的重量总和, 锰氧化物的重量优选为 0.1wt% 以上, 10wt% 以下。如果不足上述范围, 会有难以检测出锰氧化物的效果的情况, 如果超出上述范围, 会促进 NO_x 、 N_2O 的生成。这里所述的锰氧化物是指含锰的氧化物, 包括含有锰的复合氧化物。作为锰氧化物可以例举由组成式 MnO_x ($0.9 \leq x \leq 2.1$) 来表示的氧化锰, 例如 MnO 、 Mn_2O_3 、 MnO_2 。也可以组合使用多种锰氧化物。对锰氧化物的平均原子价没有特别限制, 典型的为 2.5 以上, 优选 2.9 以上, 4.1 以下。锰氧化也可以与其他金属的氧化物的混合物的形态来供给。例如可以使用霍加拉特中的 MnO_2 来作为锰氧化物。

[0055] 本发明的催化剂组合物, 以铜氧化物和沸石为必须成分, 在不妨碍目标催化作用的限度内, 还可以进一步含有除此以外的成分, 例如氧化硅、氧化铝、氧化钛、氧化锆等耐火性无机氧化物。另一方面, 含有 Na_2O 、 K_2O 、 CaO 、 MgO 等碱金属氧化物或者碱土金属氧化物, 会降低有机氮化合物的分解率, 进而在长期使用中, 因活性降低而成为 CO 的升高的原因, 因此作为氧化物优选限制于 1.0 重量% 以下, 更优选 0 ~ 0.5 重量%, 进一步优选 0 ~ 0.3 重量%。

[0056] 以下说明本发明的催化剂组合物的示例的组成。

[0057] 本发明的一个方式中, 本发明的催化剂组合物含有铜氧化物和质子型沸石, 相对于铜氧化物和质子型沸石的重量之和, 铜氧化物的重量为 2.0 ~ 20wt% 的范围。

[0058] 其他方式中, 本发明的催化剂组合物含有铜氧化物、质子型沸石和贵金属, 相对于铜氧化物和质子型沸石的重量之和, 铜氧化物的重量为 0.5 ~ 10wt% 的范围, 贵金属的重量之和为 2 ~ 500ppm 的范围。

[0059] 其他方式中, 本发明的催化剂组合物含有铜氧化物、 SiO_2/Al_2O_3 摩尔比为 5 ~ 50 的质子型沸石和贵金属, 相对于铜氧化物和质子型沸石的重量之和, 铜氧化物的重量为 2 ~ 30wt% 的范围, 贵金属的重量之和为 2 ~ 500ppm 的范围。

[0060] 其他方式中,本发明的催化剂组合物含有铜氧化物、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比为 5 ~ 50 的丝光沸石、MFI、 β 型中任何一种或两种以上的质子型沸石和贵金属,相对于铜氧化物和质子型沸石的重量之和,铜氧化物的重量为 2 ~ 30wt% 的范围,贵金属的重量之和为 2 ~ 500ppm 的范围。

[0061] 其他方式中,本发明的催化剂组合物含有铜氧化物、质子型沸石和贵金属,相对于铜氧化物和质子型沸石的重量之和,铜氧化物的重量为 1.0 ~ 10wt% 的范围,贵金属的重量之和为 2 ~ 500ppm 的范围。贵金属担载在氧化硅粒子、氧化钛粒子、氧化铝粒子或者这些的混合物上,该粒子与铜氧化物粒子和质子型沸石粒子相混合。

[0062] 其他方式中,本发明的催化剂组合物含有铜氧化物、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比为 5 ~ 50 的丝光沸石、MFI、 β 型中任何一种或两种以上的质子型沸石和贵金属,相对于铜氧化物和质子型沸石的重量之和,铜氧化物的重量为 1.0 ~ 30wt% 的范围,贵金属的重量之和为 2 ~ 500ppm 的范围。贵金属为 Pt 或 Ru,担载在氧化硅粒子、氧化钛粒子或者这些的混合物上,该粒子与铜氧化物粒子和质子型沸石粒子相混合。

[0063] 其他方式中,本发明的催化剂组合物含有铜氧化物和 Fe、Cu、Ni、Co 中的一种以上的金属取代型沸石,相对于铜氧化物和金属取代型沸石的重量之和,铜氧化物的重量为 1.0 ~ 15wt% 的范围。

[0064] 其他方式中,本发明的催化剂组合物含有铜氧化物和 Fe、Cu、Ni、Co 中的一种以上的金属取代型沸石和贵金属,相对于铜氧化物和金属取代型沸石的重量之和,铜氧化物的重量为 1.0 ~ 10wt% 的范围,贵金属的重量之和为 2 ~ 500ppm 的范围。贵金属担载在氧化硅粒子、氧化钛粒子、氧化铝粒子或者这些的混合物上,该粒子与铜氧化物粒子和质子型沸石粒子相混合。

[0065] 其他方式中,本发明的催化剂组合物含有铜氧化物和 Fe、Cu、Ni、Co 中的一种以上的金属取代型沸石和贵金属,相对于铜氧化物和金属取代型沸石的重量之和,铜氧化物的重量为 1.0 ~ 30wt% 的范围,金属取代型沸石的 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比为 5 ~ 50,贵金属的重量之和为 2 ~ 500ppm 的范围。贵金属担载在氧化硅粒子、氧化钛粒子、氧化铝粒子或者这些的混合物上,该粒子与铜氧化物粒子和金属取代型沸石粒子相混合。

[0066] 其他方式中,本发明的催化剂组合物含有铜氧化物和 Fe、Cu、Ni、Co 中的一种以上的金属取代型沸石和 MnO_2 ,相对于铜氧化物和金属取代型沸石的重量之和,铜氧化物的重量为 1.0 ~ 10wt% 的范围,锰氧化物的重量为 0.5 ~ 10wt% 的范围。

[0067] 进一步的其他方式中,本发明的催化剂组合物含有铜氧化物和 Fe、Cu、Ni、Co 中的一种以上的金属取代型沸石和 MnO_2 ,相对于铜氧化物和金属取代型沸石的重量之和,铜氧化物的重量为 1.0 ~ 10wt% 的范围,锰氧化物的重量为 0.5 ~ 10wt% 的范围。上述的铜氧化物和锰氧化物是霍加拉特的成分。

[0068] 本发明的催化剂组合物通过将铜氧化物粒子和沸石粒子相混合来制造。对于混合的方法没有特别限制,可以使用干式混合和湿式混合等任意公知的方法。通过采用干式混合,可以制造粉体状的催化剂组合物,通过采用湿式混合,可以制造浆料状的催化剂组合物。混合时,也可以同时混合铜氧化物和沸石以外的其他成分,也可以在铜氧化物和沸石粒子混合之后再混合其他成分。作为其他成分可以例举粘合剂成分、担载贵金属的氧化硅粒子、担载贵金属的氧化钛粒子、担载贵金属的氧化铝粒子。这些担载贵金属的粒子的平均粒

径一般为 $0.5 \sim 20 \mu\text{m}$ 的范围。作为粘合剂,可以采用各种公知的粘合剂,例如可以例举硅溶胶、氧化铝溶胶、硅酸溶胶、勃姆石。因此,本发明的催化剂组合物可以是粉末状,也可以是颗粒状,也可以是浆状。

[0069] 本发明涉及在催化剂支持体(称为结构体)上形成含有上述催化剂组合物的催化剂层而形成的催化剂。典型的催化剂的样式是在催化剂支持体的表面上,使用含有铜氧化物和沸石的催化剂组合物形成催化剂层。所以,该催化剂层中,铜氧化物粒子和沸石粒子以混合状态而存在,粒子之间以及粒子和支持体之间采用适当的粘合剂来固定。催化剂层的厚度,大约为 $10 \sim 1000 \mu\text{m}$ 的范围。对所使用的催化剂支持体的形状没有特别限定,优选气体流通时产生的差压小、与气体的接触面积大的形状。优选的形状包括蜂窝状、皱褶、发泡金属、板状、网状、管状、过滤器。对支持体的材质没有特别限定,可以例举霍加拉特、堇青石、氧化铝、氧化硅·氧化铝、碳纤维、金属纤维、玻璃纤维、陶瓷纤维、不锈钢等金属。优选耐蚀性和耐热性优良的材料作为支持体的材质。

[0070] 以下说明本发明的催化剂的示例的制造方法。首先形成铜氧化物粒子和沸石粒子的混合物。当上述的催化剂组合物为粉末状时,可以以该催化剂组合物来作为该混合物。在该混合物中添加水以及根据需要添加粘合剂,进行混练,成为浆料。上述催化剂组合物为浆状时,可以将该催化剂组合物作为该浆状用于后续的工序。此外,可以将铜氧化物粒子和沸石粒子的混合工序和浆料化工序可以先后进行,也可以连续进行,还可以同时进行。根据需要,可以在混合工序和/或浆料化工序中添加锰氧化物和/或贵金属。将该浆料涂布在催化剂支持体上,干燥。对涂布的方法没有特别限定,可以使用包括洗涂(wash coating)或者浸渍的公知方法。根据需要可以重复这些操作,来调整催化剂层的厚度。

[0071] 本发明涉及使用上述催化剂的废气净化装置。本废气净化装置,具有废气流路,该流路中,具有容纳本发明的催化剂的第一催化剂区域和容纳担载贵金属的催化剂的第二催化剂区域,第二催化剂区域(后段)位于第一催化剂区域(前段)的下游。该流路中,还可以进一步设置其他催化剂区域。作为在第二催化剂区域中容纳的担载贵金属的催化剂,可以使用各种公知的催化剂,例如在氧化铝上担载白金的催化剂(表示为 $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$)。优选该担载贵金属的催化剂具有氧化烃的能力。通过在后段设置担载贵金属的催化剂,可以将由前段流入的未反应的烃和/或 CO 氧化,防止有害成分的排出。

[0072] 还可以在比容纳本发明的催化剂的区域更上游的流路中设置一个区域,用来容纳将废气中的毒化催化剂的成分捕获或分解的吸收剂或分解催化剂。例如,在处理同时含有有机氮化合物和有机硅的废气时,通过在比本发明的催化剂更上游处,设置含有 $1:99 \sim 70:30$ (重量比)的担载贵金属的氧化铝粒子和沸石粒子的混合物的催化剂,可以显著提高本发明的催化剂的寿命。

[0073] 本发明的催化剂可以处理的有机氮化合物,可以例举,乙腈、丙烯腈等腈,甲酰胺、二甲基甲酰胺等酰胺,甲胺、乙胺、二甲胺、二乙胺、三甲胺、三乙胺等胺,蛋白质,氨基酸,乙醇胺等链烷醇胺,吡咯、咪唑、吡唑、吡啶、吡嗪、嘧啶、哒嗪、吡咯烷酮等杂环化合物,季铵化合物等的铵化合物,可以用于纤维成分或涂料成分的酰亚胺化合物或聚氨酯化合物。其中,有机氮化合物是指分子中至少含有一个氮原子的化合物。

[0074] 含有有机氮化合物和/或氨的废气,产生于这些化合物的制造工序、使用这些化合物作为原料、溶剂的各种工序以及这些化合物作为副产品的各种工序中。例如,该废气会

在咖啡焙制,废水处理,动植物的处理加工,食品加工,以腈作为聚合单位的合成纤维、合成橡胶、合成树脂的制造,使用将有机氮化合物作为溶剂或者涂料成分的涂料的涂布工序,聚酰亚胺或丙烯酸系涂料等的涂装工序(例如电沉积工序)或者烘焙工序中产生。任一种废气中,通常还会共存有机氮化合物以外的有机溶剂或其他有机溶剂或者热分解生成物。例如从咖啡焙制中产生的废气中,除了蛋白质、氨基酸、这些的热变性成分等有机氮化合物之外,还混合有纤维素、半纤维素、脂肪酸、咖啡因等有机化合物。本发明的催化剂,还可以用于处理除了这些有机氮化合物和/或氨之外还含有其他有机化合物成分的废气。

[0075] 本发明的催化剂不仅对于小的空间速度(例如 SV 为 3000hr^{-1} , SV 是单位时间内通过气体相对于催化剂体积的体积比),而且对于大的空间速度(例如 $SV = 50000 \sim 100000\text{hr}^{-1}$)都表现出有机氮化合物和/或氨的高分解率和高 N_2 选择性,并能够降低 NO 、 NO_2 、 NH_3 、 HCN 含氮中间体(例如胺、亚胺、酰亚胺等)以及不需要的 CO 等副产品的生成。如果是蜂窝状催化剂,SV 是 1 小时内所通过的废气相对于包括该蜂窝体的空间部分的体积的体积比。此外,如果是填充了挤压成型品等粒状催化剂的催化剂层时,SV 就是 1 小时内所通过的废气相对于填充层体积的体积比。

[0076] 为了将由本发明的催化剂处理的废气中的有机成分氧化成为 CO_2 而除去,优选废气中含有至少氧化反应所必需的氧。

[0077] 本发明的催化剂在 250°C 以上,优选 300°C 以上,更优选 300°C 以上 600°C 以下,优选 500°C 以下,更优选 450°C 以下,进一步优选在 $300 \sim 400^\circ\text{C}$,在与含有 $1 \sim 1000$ 重量 ppm 的有机氮化合物和/或氨作为氮成分的废气相接触时,能够有效分解这些成分,并可以获得高的 N_2 选择率。

[0078] 实施例

[0079] 以下,基于实施例详细说明本发明,但本发明并不限于下述实施例。

[0080] NH_4 -丝光沸石(NH_4 -SCM5)的制备

[0081] 将 Na 型丝光沸石(UOP 公司生产的 SCM-5, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比为 10.7,平均粒径 $5.6\ \mu\text{m}$)600g、氯化氨 300g 和去离子水 2300g 相混合,在 80°C 搅拌 3 小时,然后进行抽滤,由水进行 2 次洗净,每次用水 1 升,然后回收的过滤物在干燥器中 150°C 下干燥 5 小时,得到 NH_4 -丝光沸石(NH_4 -SCM5)。

[0082] 金属取代沸石的制备

[0083] Fe-丝光沸石的制备

[0084] 将 42.7g 的氯化铁四水合物溶解于 1557g 的去离子水中,再加入 404g 的 NH_4 -丝光沸石(上述的 NH_4 -SCM5)。一边搅拌一边向其中加入 28% 的氨水,同时监测 pH,使 pH 为 8.0,继续搅拌后,进行抽滤。将过滤后的固体由去离子水洗净后,在 150°C 干燥 5 小时,再在马弗炉中的空气中 500°C 烧成 2 小时,得到 Fe-丝光沸石。

[0085] Cu-丝光沸石的制备

[0086] 将 1.4g 的硝酸铜三水合物溶解于 389g 的去离子水中,再加入 28% 的氨水将 pH 调整到 10.5 ~ 11。向其中加入 101g 的 NH_4 -丝光沸石(上述的 NH_4 -SCM5)并搅拌后,进行抽滤。将过滤后的固体由去离子水洗净后,在 150°C 干燥 5 小时,再在马弗炉中的空气中 500°C 烧成 2 小时,得到 Cu-丝光沸石。

[0087] Cu-ZSM5 的制备

[0088] 醋酸铜 4.0g 溶解于 500cc 水中,保持 80℃,向其中加入 $\text{NH}_4\text{-MFI-40}$ (UOP 公司生产的沸石, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比为 40) 29g,搅拌 3 小时,进行过滤和洗净。将回收的过滤物在 150℃干燥 3 小时。将回收的粉末以上述相同的溶液和 方法进行再度的离子交换。2 次离子交换后,在 500℃烧成 4 小时,制备成 Cu-ZSM5。

[0089] 催化剂的制造

[0090] 实施例

[0091] 催化剂 I

[0092] 将上述的 $\text{NH}_4\text{-SCM5}$ 粉末 25g 和 CuO 粉末 (ケミライト公司生产,平均粒径 0.52 μm) 0.56g 在研钵中混合均匀,所得到的混合物中加入粘合剂氧化铝溶胶 28g 和去离子水 26g,充分混练,得到浆料。在皱纹状的蜂窝支持体 (霓佳斯 (ニチアス, nichias) 公司生产,直径 $21\Phi \times$ 长 50mm,小室数 200 孔 / 平方英寸) 上洗涂该浆料,在干燥机中 150℃干燥 2 小时,再在马弗炉中的空气中 500℃烧成 1 小时,得到催化剂 I。

[0093] 催化剂 I 的 CuO 的比例 (以下,如无特别说明,各成分的比例都表示为相对于 (CuO 的重量 + 沸石的重量) 之和的比例) 为 2.2wt%,其中 CuO 的比例由

[0094] $(\text{CuO 的重量}) / (\text{CuO 的重量} + \text{沸石的重量}) \times 100\%$ 来表示。

[0095] 催化剂 II 和 III

[0096] 除了按使得 CuO 的比例为 6.9wt% (催化剂 II) 和 12.3wt% (催化剂 III) 来选择上述的 $\text{NH}_4\text{-SCM5}$ 和 CuO 粉末的量之外,与催化剂 I 同样制造催化剂 II 和 III。

[0097] 催化剂 IV

[0098] 由 25.2g 的 Fe-丝光沸石粉末 (平均粒径 4.2 μm) 代替 $\text{NH}_4\text{-SCM5}$, CuO 粉末的量为 0.52g,除此之外与催化剂 I 同样制造催化剂 IV。催化剂 IV 的 CuO 的比例为 2.2wt%。

[0099] 催化剂 V

[0100] 使用 0.19g 霍加拉特粉末代替 CuO 粉末,Fe-丝光沸石的量为 25.5g,除此之外,与催化剂 IV 同样制造催化剂 V。催化剂 V 的 CuO 的比例为 0.2wt%。其中使用的霍加拉特由ブードケミー公司生产,其组成如下所示,平均粒径为 7.3 μm 。

[0101] MnO_2 : 72.6wt%, CuO : 21.1wt%, K_2O : 3.7wt%

[0102] 催化剂 VI

[0103] 霍加拉特粉末的量为 0.56g,使用 25.2g Cu-丝光沸石代替 25.5g Fe-丝光沸石,除此之外,与催化剂 V 同样来制造催化剂 VI,催化剂 VI 中的 CuO 的比例为 0.5wt%。

[0104] 催化剂 VII

[0105] 按使得 CuO 的比例为 0.8wt% 来选择 Cu-丝光沸石的量,除此之外与催化剂 V 同样来制造催化剂 VII。

[0106] 催化剂 VIII

[0107] 使用 487g 上述 $\text{NH}_4\text{-SCM5}$ 、CuO 粉末 10.5g、担载 Pt 的 SiO_2 粉末 (Pt 担载量 : 0.04wt%) 17.5g、氧化铝溶胶 525g 和去离子水 460g 制成浆料。使用该浆料,与催化剂 I 同样制造催化剂 VIII。

[0108] 催化剂 IX

[0109] 采用 H-ZSM5 (UOP 公司生产, H-MFI40, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比为 40 (H-ZSM5 的等同品), 平均粒径 2.8 μm) 代替 $\text{NH}_4\text{-SCM5}$, 硅溶胶代替氧化铝溶胶,按使得催化剂中的 CuO 的比例为

6.0wt%来选择 H-ZSM5 和 CuO 的重量,除此之外,与催化剂 I 同样制造催化剂 IX。

[0110] 催化剂 X

[0111] 选择 CuO 粉末、氧化锰粉末(カラス公司生产)和上述 $\text{NH}_4\text{-SCM5}$ 的量,使得 CuO 比例为 6.3wt%,氧化锰的比例为 0.7wt%,与催化剂 V 同样制造催化剂 X。

[0112] 催化剂 XI

[0113] 选择上述 Fe-丝光沸石、上述霍加拉特的量,使得 CuO 的比例为 1.7wt%,使用 32g 硅溶胶代替氧化铝溶胶作为粘合剂,除此之外,与催化剂 V 同样制造催化剂 XI。

[0114] 催化剂 XII

[0115] 使用 105g 上述 $\text{NH}_4\text{-SCM5}$ 、CuO 粉末 14.0g、担载 Pt 的 TiO_2 粉末(Pt 担载量:0.04wt%)35g、氧化铝溶胶 105g 和去离子水 240g 制成浆料。使用该浆料,与催化剂 I 同样制造催化剂 XII。

[0116] 催化剂 XIII

[0117] 在 CuO 的比例为 24wt%, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比为 18 的 H 型丝光沸石(UOP 公司生产, LZM8) 为 76wt%的比例下,选择 CuO 粉末和质子型沸石的量,除此之外,与催化剂 I 同样制造催化剂 XIII。

[0118] 催化剂 XIV

[0119] 在 CuO 的比例为 13wt%,使用与催化剂 XIII 相同的 H 型丝光沸石(UOP 公司生产, LZM8)87wt%的比例下,选择 CuO 粉末和质子型沸石的量,除此之外,与催化剂 I 同样制造催化剂 XIV。

[0120] 催化剂 XV

[0121] 采用与催化剂 XIV 同样比例的 CuO 粉末和上述 H 型丝光沸石(UOP 公司生产, LZM8),在其中进一步添加担载 Pt 的 TiO_2 粉末(Pt 担载量:0.04wt%),除此之外,与催化剂 XIV 同样制造催化剂 XV。

[0122] 催化剂 XVI

[0123] 采用担载 Pt 的 SiO_2 粉末(Pt 担载量:0.04wt%)代替担载 Pt 的 TiO_2 粉末,除此之外,与催化剂 XV 同样制造催化剂 XVI。

[0124] 催化剂 XVII

[0125] 以同样比例采用 CuO 粉末和上述 H 型丝光沸石(UOP 公司生产, LZM8),在其中进一步添加担载 Pd 的 Al_2O_3 粉末(Pt 担载量:0.04wt%),除此之外,与催化剂 XV 同样制造催化剂 XVII。

[0126] 催化剂 XVIII

[0127] 使用 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比为 25 的 β 型沸石(UOP 公司生产,沸石 β)代替催化剂 XV 中的 H 型丝光沸石,除此之外,与催化剂 XVII 同样制造催化剂 XVIII。

[0128] 催化剂 XIX

[0129] 由 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比为 30 的 MFI 型沸石(ゼオリスト公司生产, CBV-3020)代替催化剂 XV 中的 H 型丝光沸石,除此之外,与催化剂 XV 同样制造催化剂 XIX。

[0130] 催化剂 XX

[0131] 由 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比为 50 的 MFI 型沸石(ゼオリスト公司生产, CBV-5524)代替催化剂 XV 中的 H 型丝光沸石,除此之外,与催化剂 XV 同样制造催化剂 XIX。

[0132] 对于催化剂 I ~ XX, 在如下的表 1 中表示各组成。各成分的比例以相对于 CuO 和沸石的重量之和的 wt% 来表示。

[0133] 表 1 催化剂组成 (实施例)

催化剂	CuO 的重量	沸石的种类(上一行)和重量 (下一行)	沸石中的 SiO ₂ /Al ₂ O ₃ 比 (摩尔)	CuO 和沸石以外的活性成分的种类(上一行) 和重量(下一行)
I	2.2	H-丝光沸石 97.8	10.7	-
II	6.9	H-丝光沸石 93.1	10.7	-
III	12.3	H-丝光沸石 87.7	10.7	-
IV	2.2	Fe-丝光沸石 97.8	10.7	-
V	0.2	Fe-丝光沸石 99.8	10.7	MnO ₂ 0.5
VI	0.5	Cu-丝光沸石 99.5	10.7	MnO ₂ 1.6
VII	0.8	Fe-丝光沸石 99.2	10.7	MnO ₂ 2.7
VIII	2.2	H-丝光沸石 97.8	10.7	Pt/SiO ₂ 0.01
IX	6.0	H-ZSM5 94.0	40.0	-
X	6.3	H-丝光沸石 93.7	10.7	MnO ₂ 0.7
XI	1.7	Fe-丝光沸石 98.3	10.7	MnO ₂ 6.0
XII	11.7	H-丝光沸石 88.3	10.7	Pt/TiO ₂ 0.014
XIII	24.0	H-丝光沸石 76.0	18	-
XIV	13.0	H-丝光沸石 87.0	18	-
XV	13.0	H-丝光沸石 87.0	18	Pt/TiO ₂ 0.014
XVI	13.0	H-丝光沸石 87.0	18	Pt/SiO ₂ 0.014
XVII	13.0	H-丝光沸石 87.0	18	Pt/Al ₂ O ₃ 0.014
XVIII	13.0	H-β 沸石 87.0	25	Pt/TiO ₂ 0.014
XIX	13.0	H-ZSM 87.0	30	Pt/TiO ₂ 0.014
XX	13.0	H-ZSM 87.0	50	Pt/TiO ₂ 0.014

[0135] * 各成分的重量均表示为相对于 CuO 和沸石的重量和的比例 (%)。

[0136] * 催化剂 V ~ VII 和 XI 中的 MnO₂ 是以霍加拉特的成分存在。

- [0137] 比较例
- [0138] 催化剂 A
- [0139] 除了由 Fe- 丝光沸石代替全部 CuO 之外,与催化剂 IV 同样制造催化剂 A。
- [0140] 催化剂 B
- [0141] 除了由霍加拉特代替全部 Fe- 丝光沸石之外,与催化剂 V 同样制造催化剂 B。
- [0142] 催化剂 C
- [0143] 使用市售的脱硝催化剂(触媒化成公司生产)的粉碎品 25.6g、霍加拉特 2.1g、硅溶胶 32g 和水 20g 的浆料,与催化剂 V 同样制造催化剂 C。
- [0144] 催化剂 D
- [0145] 由 MnO₂ 粉末 1.3g、25g 的 NH₄-SCM5、氧化铝溶胶 28g 和水 26g 制成浆料,与催化剂 I 同样制造催化剂 D。
- [0146] 催化剂 E
- [0147] 除了由 Cu-ZSM5 代替全部的 Fe- 丝光沸石之外,与催化剂 A 同样制造催化剂 E。
- [0148] 催化剂 F
- [0149] 除了使用担载 Pt 的氧化铝催化剂代替 Cu- 丝光沸石之外,与催化剂 D 同样制造催化剂 F。
- [0150] 催化剂 G
- [0151] 除了使用 SiO₂/Al₂O₃ 摩尔比为 240(东曹(toSoh)公司生产,HSZ-690H0A)的 H 型丝光沸石代替催化剂 XV 的 H 型丝光沸石之外,与催化剂 XV 同样制造催化剂 G。
- [0152] 催化剂 H
- [0153] 除了使用 SiO₂/Al₂O₃ 摩尔比为 18(東ソー公司生产,HSZ-642NAA)的 Na 型丝光沸石代替催化剂 XV 的 H 型丝光沸石之外,与催化剂 XV 同样制造催化剂 H。
- [0154] 催化剂 I
- [0155] 在硝酸铜 20.0g 和硝酸镁 14.0g 溶解于去离子水 100g 的溶液中,加入 H-ZSM5 沸石(UOP 公司生产,H-MFI40, SiO₂/Al₂O₃ 摩尔比为 40)粉末 61g 和 β 型沸石(ゼオリスト公司生产,CBV-3020, SiO₂/Al₂O₃ 摩尔比为 30)粉末 22.6g,充分搅拌后,在干燥机中 120℃干燥 10 小时。所得的粉末由玛瑙研钵进一步粉碎,所得的粉末在空气中 500℃烧成 2 小时,得到含有 CuO 和 MgO 的沸石粉末。将所得粉末 21.6g 和 25.9g 氧化硅粘合剂加入到 31g 去离子水中,制成浆料。将该浆料在与催化剂 I 的制造中使用的相同皱褶状蜂窝体上洗涂,在 150℃干燥 2 小时后,在空气中 500℃烧成 1 小时,得到催化剂 I。
- [0156] 所得的蜂窝体担载催化剂(催化剂 I)的每升的组成如下所示:CuO :6.3g, MgO :2.1g, 沸石 80.4g(其中,H-ZSM5 :63.5g, β :16.9g),CuO : 沸石(重量比) = 7.3 : 92.7, MgO 含量(相对于 CuO 和沸石的合计的重量%)为 2.4%。
- [0157] 催化剂 A ~ I 的组成如表 2 所示。
- [0158] 表 2 催化剂组成(比较例)
- [0159]

催化剂	CuO 的重量	沸石的种类(上一行)和重量(下一行)	沸石中的 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比(摩尔)	CuO 和沸石以外的活性成分的种类(上一行)和重量(下一行)
A	-	Fe-丝光沸石 100	10.7	-
B	100	-		MnO_2 346
C	100	-		WO_x , VO_x , MnO_2
D	-	H-丝光沸石 100	10.7	MnO_2 5.2
E	-	Cu-ZSM5 100	40	-
F	-	-		Pt/ Al_2O_3
G	13	H-丝光沸石 87	240	Pt/ TiO_2
H	13	Na-丝光沸石 87	18	Pt/ TiO_2
I	7.3	H-ZSM5+ β 沸石 92.7	约 35	MgO 2.4

[0160] * 催化剂 A ~ C 中, 各成分的重量均表示为相对于 CuO 和沸石的重量和的比例(%), 催化剂 D 和 E 中, 各自仅使用 Cu-ZSM5 和 Pt/ Al_2O_3 作为活性成分。

[0161] * 催化剂 B 和 C 中的 MnO_2 是以霍加拉特的成分存在。

[0162] 评价例 1

[0163] 上述的各蜂窝型催化剂中流通过含有二甲基甲酰胺的气体, 评价催化剂活性。所使用的气体的组成如下所示。

[0164] 二甲基甲酰胺 (DMF) 3000ppm

[0165] O_2 10mol%

[0166] 水 1mol%

[0167] 氮 余量

[0168] SV 为 10000hr^{-1} , 反应温度为 300°C 、 350°C 、 400°C 、 450°C 。

[0169] 详细的测定条件如下所示。首先, 在反应器里填充催化剂, 在流通 N_2 下加热到规定温度。调整气体的各成分的流量, 当达到规定的气体组成时开始测定。从反应器的入口和出口进行取样。各种成分的定量各自采用了以下方法。

[0170] NO 和 NO_2 : 化学发光法

[0171] CO: 控制电位电解法

[0172] NH_3 、 CO_2 和 N_2O : 气相色谱 (TCD)

[0173] DMF 和其他生成物: 气相色谱 (FID)

[0174] DMF 的分解率、DMF 向 N_2 的转化率以及各生成物的收率, 由以下式来求出。其中, 如果没有特别说明, 分解率、残存率、收率、选择率都表示为 mol%。

[0175] 数 1

[0176]

$$\text{DMF 分解率 (\%)} = \left(1 - \frac{\text{出口 DMF 浓度}}{\text{入口 DMF 浓度}} \right) \times 100$$

[0177] 数 2

[0178]

$$\text{DMF 残存率 (\%)} = \frac{\text{出口 DMF 浓度}}{\text{入口 DMF 浓度}} \times 100$$

[0179] 数 3

[0180]

$$\text{CO 收率 (\%)} = \frac{\text{出口 CO 浓度}}{\text{入口 DMF 浓度} \times 3} \times 100$$

[0181] 数 4

[0182]

$$\text{CO}_2 \text{ 收率 (\%)} = \frac{\text{出口 CO}_2 \text{ 浓度}}{\text{入口 DMF 浓度} \times 3} \times 100$$

[0183] 数 5

[0184]

$$\text{NH}_3 \text{ 收率 (\%)} = \frac{\text{出口 NH}_3 \text{ 浓度}}{\text{入口 DMF 浓度}} \times 100$$

[0185] 数 6

[0186]

$$\text{NO 收率 (\%)} = \frac{\text{出口 NO 浓度}}{\text{入口 DMF 浓度}} \times 100$$

[0187] 数 7

[0188]

$$\text{NO}_2 \text{ 收率 (\%)} = \frac{\text{出口 NO}_2 \text{ 浓度}}{\text{入口 DMF 浓度}} \times 100$$

[0189] 数 8

[0190] $\text{NO}_x \text{ 收率 (\%)} = \text{NO 收率} + \text{NO}_2 \text{ 收率}$

[0191] 数 9

[0192]

$$\text{N}_2\text{O 收率 (\%)} = \frac{\text{出口 N}_2\text{O 浓度} \times 2}{\text{入口 DMF 浓度}} \times 100$$

[0193] 通过反应器后的气体中所含有的 NH_3 、 NO_x 、 N_2O 以外的含氮有机化合物（称为“其他含氮成分”）的生成量，由以下方法算出。首先，在催化剂出口进一步设置 Pt 催化剂，使本发明的通过催化剂后的气体中残存的 DMF、生成的 NH_3 和其他含氮成分，转化为 N_2 、 NO_x 和 N_2O 。由上述方法对通过该 Pt 催化剂后的气体进行分析，求出 NO_x 收率和 N_2O 收率。以下，以 NO_x 收率 (Pt) 和 N_2O 收率 (Pt) 表示该收率。 NO_x 收率 (Pt) 和 N_2O 收率 (Pt) 中，除了由本发明的催化剂生成的 NO_x 和 N_2O 之外，还包括借助 Pt 催化剂由 DMF、 NH_3 和其他含氮成分

生成的 NO_x 和 N_2O 。

[0194] 数 10

[0195] NO_x 收率 (Pt) + N_2O 收率 (Pt) (%)

[0196] = (NO_x 收率 + N_2O 收率) + (以 Pt 催化剂生成的 NO_x 收率 + 以 Pt 催化剂生成的 N_2O 收率)

[0197] 其中,假定通过 Pt 催化剂, DMF、 NH_3 和其他含氮成分的氮中的 80% 转化成 N_xO 和 N_2O , 20% 转化成 N_2 。

[0198] 数 11

[0199] 以 Pt 催化剂生成的 NO_x 收率 + 以 Pt 催化剂生成的 N_2O 收率 (%)

[0200] = (DMF 残存率 + NH_3 收率 + 其他含氮成分收率) $\times 0.8$

[0201] 根据上述两式,其他含氮成分的收率由下式算出。

[0202] 数 12

[0203] 其他含氮成分收率 (%)

[0204] = {(NO_x 收率 (Pt) + N_2O 收率 (Pt)) - (NO_x 收率 + N_2O 收率)} / 0.8 - (DMF 残存率 + NH_3 收率)

[0205] N_2 收率由下式求出。

[0206] 数 13

[0207] N_2 收率 (%) = 100 - (NO_x 收率 + N_2O 收率 + NH_3 收率 + DMF 残存率 + 其他含氮成分收率)

[0208] 评价的结果显示于以下的表 3 和表 4。此外,本发明的催化剂 I、II、VII 和 VIII 以及比较例的催化剂 A 和 F 在 300 ~ 450°C 下的 N_2 收率表示在图 1 中。

[0209] 表 3 对于含 DMF 的气体,催化剂反应中氮系生成物的收率 (反应温度 350°C)

[0210]

催化剂	收率 (%)				
	N ₂	NO _x	N ₂ O	NH ₃	其它含氮成分
I	98.3	0.7	0.7	0.3	0.0
II	96.8	0.5	2.7	0.0	0.0
III	94.9	0.7	4.4	0.0	0.0
IV	99.2	0.0	0.0	0.3	0.5
V	84.9	1.0	4.4	9.3	0.4
VI	89.0	0.2	10.8	0.0	0.0
VII	94.4	0.0	5.6	0.0	0.0
VIII	79.6	11.6	8.7	0.1	0.0
IX	97.7	0.6	1.6	0.1	0.0
X	93.0	1.8	5.2	0.0	0.0
XI	91.4	2.2	6.4	0.0	0.0
XII	94.9	0.1	5.0	0.0	0.0
XIII	94.9	0.7	4.4	0.0	0.0
XIV	95.3	0.2	4.5	0.0	0.0
XV	94.7	0.2	5.1	0.0	0.0
XVI	91.8	0.7	7.5	0.0	0.0
XVII	81.5	15.4	3.1	0.0	0.0
XVIII	92.4	0.1	7.1	0.0	0.4
XIX	95.4	0.5	4.1	0.0	0.0
XX	94.2	1.0	4.8	0.0	0.0
A	31.7	0.4	0.0	32.8	35.1
B	58.3	15.1	26.6	0.0	0.0
C	79.4	3.5	9.8	7.3	0.0
D	78.1	10.4	11.5	0.0	0.0
E	49.7	2.4	1.3	10.6	34.8
F	28.0	39.0	33.0	0.0	0.0
G	69.1	22.8	8.1	0.0	0.0
H	63.1	29.0	7.9	0.0	0.0
I	74.3	3.9	3.2	13.5	4.1

[0211] [0210] 表 4 对于含 DMF 的气体, 催化剂反应中氮系生成物的收率 (反应温度 400℃)

[0212]

催化剂	收率 (%)				
	N ₂	NO _x	N ₂ O	NH ₃	其它含氮成分
I	98.5	0.4	1.1	0.0	0.0
II	93.7	1.3	5.0	0.0	0.0
III	88.6	3.9	7.5	0.0	0.0
IV	100.0	0.0	0.0	0.0	0.0
V	99.8	0.1	0.0	0.1	0.0
VI	90.4	0.4	9.2	0.0	0.0
VII	96.7	1.3	2.0	0.0	0.0
VIII	88.7	0.4	1.9	0.0	0.0
IX	96.0	0.8	3.2	0.0	0.0
X	93.3	0.3	6.4	0.0	0.0
XI	93.7	3.3	3.0	0.0	0.0
XII	90.9	1.6	7.5	0.0	0.0
XIII	88.6	3.9	7.5	0.0	0.0
XIV	90.5	2.0	7.5	0.0	0.0
XV	89.6	2.6	7.8	0.0	0.0
XVI	88.9	3.0	8.1	0.0	0.0
XVII	78.4	19.4	2.2	0.0	0.0
XVIII	88.8	1.2	10.0	0.0	0.0
XIX	94.7	1.4	3.9	0.0	0.0
XX	91.0	4.2	4.8	0.0	0.0
A	63.1	0.2	0.0	36.7	0.0
B	44.4	26.5	29.1	0.0	0.0
C	72.3	10.8	12.7	0.3	3.9
D	66.1	22.9	11.0	0.0	0.0
E	99.2	0.7	0.0	0.1	0.0
F	26.0	55.0	19.0	0.0	0.0
G	62.2	29.5	8.3	0.0	0.0
H	58.8	33.7	7.5	0.0	0.0
I	95.5	1.3	2.7	0.0	0.5

[0213] 由表 3、表 4 和图 1 可知,含有铜氧化物和沸石的本发明的催化剂,在 350 ~ 450℃ 下,几乎 100%分解 DMF,同时抑制 NH₃、NO_x、N₂O 其他含氮成分以及 CO 的生成,是向 N₂ 的转化率极高的催化剂。例如,催化剂 I ~ IV、VII、IX ~ XI 的转化成 N₂ 的转化率都在 90% 以上。

[0214] 与此相比,不含铜氧化物而仅有沸石的催化剂(催化剂 A 和 D),在 350℃ 时大量形成 NH₃ 或者含氮成分,N₂ 的选择性极低。不含沸石的铜氧化物系催化剂(催化剂 B 和 C)以及贵金属系催化剂(催化剂 F),NO_x 和 / 或 N₂O 的选择率高,N₂ 的选择率低。此外,含有 MgO 的比较例的催化剂 I 在 350℃ 时生成大量 NH₃,N₂ 收率低。

[0215] 所以,本发明的催化剂可以说在处理氮系废气方面表现出优良的性能。

[0216] 对混合铜氧化物和沸石的本发明催化剂(催化剂 IX)的评价结果与由 Cu 进行离子交换的比较例的催化剂(催化剂 E)的评价结果相比较(表 5 和图 2)。

[0217] 表 5 对于含有 DMF 的气体,催化剂性能的评价结果

[0218] CuO+H-沸石(催化剂 IX)与 Cu 取代沸石(催化剂 E)的对比

[0219]

催化剂	反应温度	DMF 分解率	收率(%)					
	℃	(%)	N ₂	NH ₃	NO _x	N ₂ O	其他含氮成分	CO
IX	300	100	76.2	14.6	0.5	0.2	8.5	6.8
	350	100	97.7	0.1	0.6	1.6	0	2.5
	400	100	96.0	0.0	0.8	3.2	0	0
	450	100	95.8	0.0	0.7	3.5	0	0
E	300	79	37.2	8.2	1.4	0	39.9	14.4
	350	98.8	31.7	10.6	0.4	1.3	34.8	28.1
	400	100	63.1	0.1	0.2	0	0	0
	450	100	99.2	0.0	0.2	0	0	0

[0220] 首先,混合了铜氧化物和沸石的本发明的催化剂(催化剂 IX)在 300℃的 DMF 分解率为 100%,与此相比,由 Cu 进行离子交换的沸石的 Cu-ZSM5(催化剂 E)为 79%,可知本发明的催化剂的活性高。而且,本发明的催化剂 IX 的 300 ~ 350℃的 N₂ 选择率为 76 ~ 98%,与此相比,比较例的催化剂 E 为 32 ~ 47%,可知本发明的催化剂的选择性优良。对于因 DMF 的烃成分引起的 CO 选择率,本发明的催化剂 IX 在 300 ~ 350℃约为 2 ~ 7%,与此相对,比较例的催化剂 E 为 18 ~ 28%。由此结果可知,使用本发明的催化剂还可抑制 CO 的产生。

[0221] 由以上结果可知,本发明的催化剂在有机氮化合物的分解率几乎为 100%的条件下,NO_x、N₂O、CO 的生成量极低,可以高选择率地转化为 N₂。

[0222] 评价例 2

[0223] 将含氨气体在上述催化剂中流通,评价催化剂活性。使用的气体的组成如下所示:

[0224] 氨 5000ppm

[0225] O₂ 10mol%

[0226] 水 2mol%

[0227] 氮 余量

[0228] 测定条件与评价例 1 相同。

[0229] 催化剂 II、XI 和 XII 的评价结果如以下表 6 和图 3 所示。

[0230] 表 6 对于含有 NH₃ 的气体,催化剂性能的评价结果

[0231]

催化剂	温度	NH ₃ 的分解率 (%)	收率 (%)		
	°C		N ₂	NO _x	N ₂ O
II	350	99.7	98.3	0.0	1.4
	400	99.9	99.9	0.0	0.0
XI	350	99.3	82.0	0.0	17.3
	400	99.9	93.6	0.0	6.3
XII	350	100	98.6	0.1	1.3
	400	100	99.2	0.0	0.8

[0232] 由表 6 和图 3 可知,本发明的催化剂以极高的选择率将氨转化为 N₂。

[0233] 改变了沸石种类的催化剂组成的 DMF 分解性的比较结果如表 7 所示。

[0234] 表 7 对于含 DMF 的气体,催化剂性沸石种类

[0235]

催化剂	沸石种类 SiO ₂ /Al ₂ O ₃ 比	反应温度	DMF 分解率	收率 (%)					
		°C	%	N ₂	NH ₃	NO _x	N ₂ O	其它含氮成分	CO
XII	H-丝光沸石 10.7	300	100	97.1	1.5	0	1.4	0	0
		350	100	94.9	0	0.1	5	0	0
		400	100	90.9	0	1.6	7.5	0	0
		450	100	84.2	0	6.1	9.7	0	0
XV	H-丝光沸石 18	300	100	97.5	0.1	0	1.8	0.8	0.6
		350	100	94.7	0	0.2	5.1	0.4	0.1
		400	100	89.6	0	2.6	7.8	0	0
		450	100	84.2	0	5.8	10	0	0
XVI	β 25	300	100	84.87	0.5	0.1	4.1	0.5	0.7
		350	100	92.7	0	0.1	7.1	0.1	0
		400	100	88.8	0	1.2	10	0	0
		450	100	83	0	7.8	9.2	0	0
XIX	H-ZSM 30	300	100	95.9	0	0.1	4	0	0.1
		350	100	95.4	0	0.5	4.1	0	0
		400	100	94.7	0	1.4	3.9	0	0
		450	100	93.5	0	3.4	3.1	0	0
XX	H-ZSM 50	300	100	94.4	0	0.3	4.8	0	0.1
		350	100	94.2	0	1	4.8	0	0
		400	100	81	0	4.2	4.8	0	0
		450	100	82.6	0	12.6	4.8	0	0
G	H-丝光沸石 240	300	100	76.9	0	16.1	7	0	6.8
		350	100	69.1	0	22.8	8.1	0	2.6
		400	100	62.2	0	29.5	8.3	0	1
		450	100	53.2	0	39.3	7.5	0	0.3
H	Na-丝光沸石 18	300	100	71.8	0	21	7.2	0	1.6
		350	100	63.1	0	29	7.9	0	0.3
		400	100	58.8	0	33.7	7.5	0	0.1
		450	100	52.6	0	41.3	6.1	0	0.1

[0236] 使用 H-丝光沸石 (SiO₂/Al₂O₃ 的摩尔比为 10.7) 的催化剂 XII 在 300 ~ 450°C 使 DMF 100% 分解, 将其 84.2 ~ 97.1% 转化为 N₂, 与此相对, 使用 Na-丝光沸石 (SiO₂/Al₂O₃ 的摩尔比为 10.7) 的催化剂 H, 尽管使 DMF 100% 分解, 但向 N₂ 的转换率为 52.6 ~ 71.8%, 且 NO_x 和 N₂O 的收率增加。

[0237] 另一方面,使用 β 型沸石的催化剂 XVIII、使用 H-ZSM 的催化剂 XIX 和催化剂 XX 表现出,向 N_2 的转化率高,100%分解有机氮化合物,而且几乎不生成 NH_3 、 NO_x 、 N_2O 、CO 等副产品,可以发挥高效率转换成 N_2 的性能。

[0238] 评价例 3:加速耐久试验

[0239] 对于催化剂 XIV 和 XV,进行如下评价:

[0240] 流通气体组成:

[0241] 二甲基甲酰胺 (DMF) 3000ppm

[0242] O_2 10mol%

[0243] 水 1mol%

[0244] SO_2 2ppm

[0245] 氮 余量

[0246] 将上述组成的气体在 $SV20000hr^{-1}$ 、温度 $350^\circ C$ 的催化剂中流通,对于运行了 500 小时后的催化剂,按照评价例 1 的条件,进行 DMF 的分解试验。500 小时后的催化剂的活性试验结果如下:

[0247] 注:上一行是 $300^\circ C$,下一行是 $350^\circ C$ 。

[0248] DMF 分解率 (%) N_2 收率 (%) CO 收率 (%)

[0249] 催化剂 XIV 49.8 32.9 2.7

[0250] 100 90.7 14.6

[0251] 催化剂 XV 100 86.6 0.6

[0252] 100 90.5 2.7

[0253] 可知,含有 Pt 的催化剂 XV 在 SO_2 存在下的活性降低很少,维持高的有机氮化合物的分解率, N_2 转化率的降低也少。特别是 $300^\circ C$ 的比较低温度下,Pt 的存在对于提高 N_2 收率且降低 CO 收率是有效的。

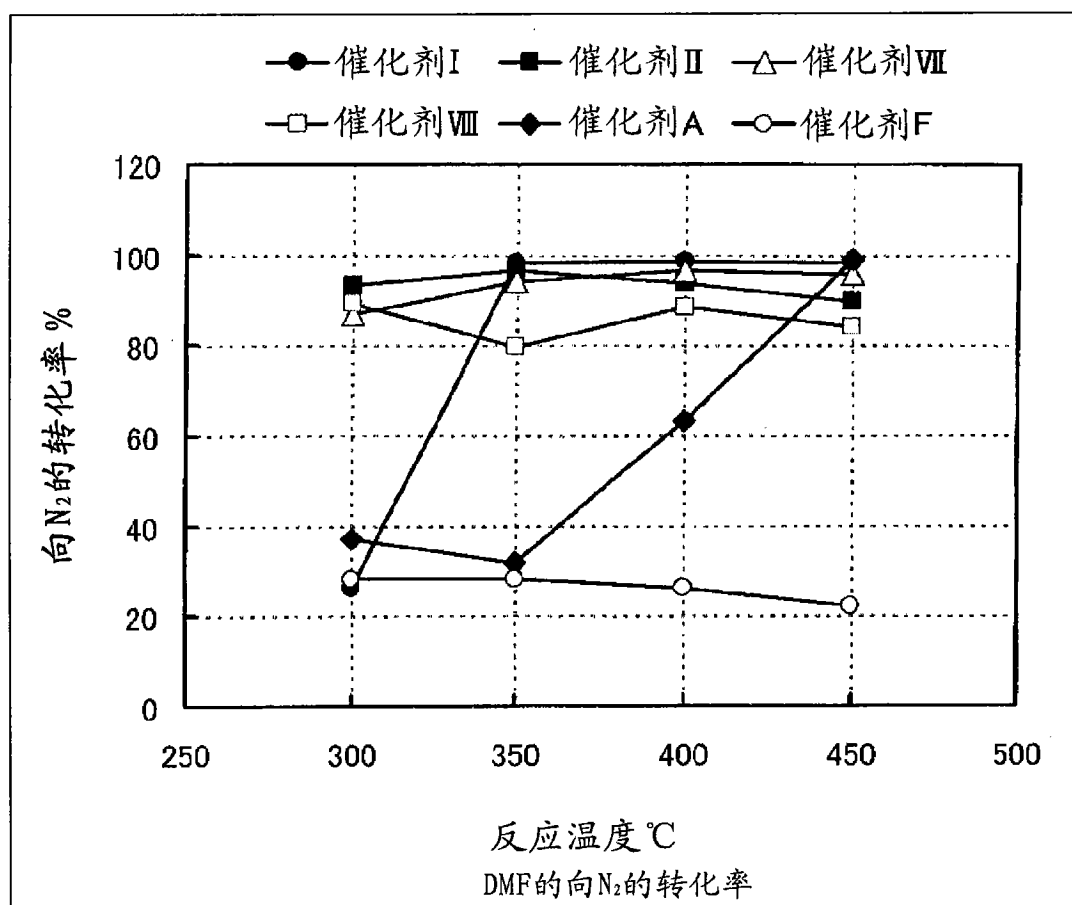


图 1

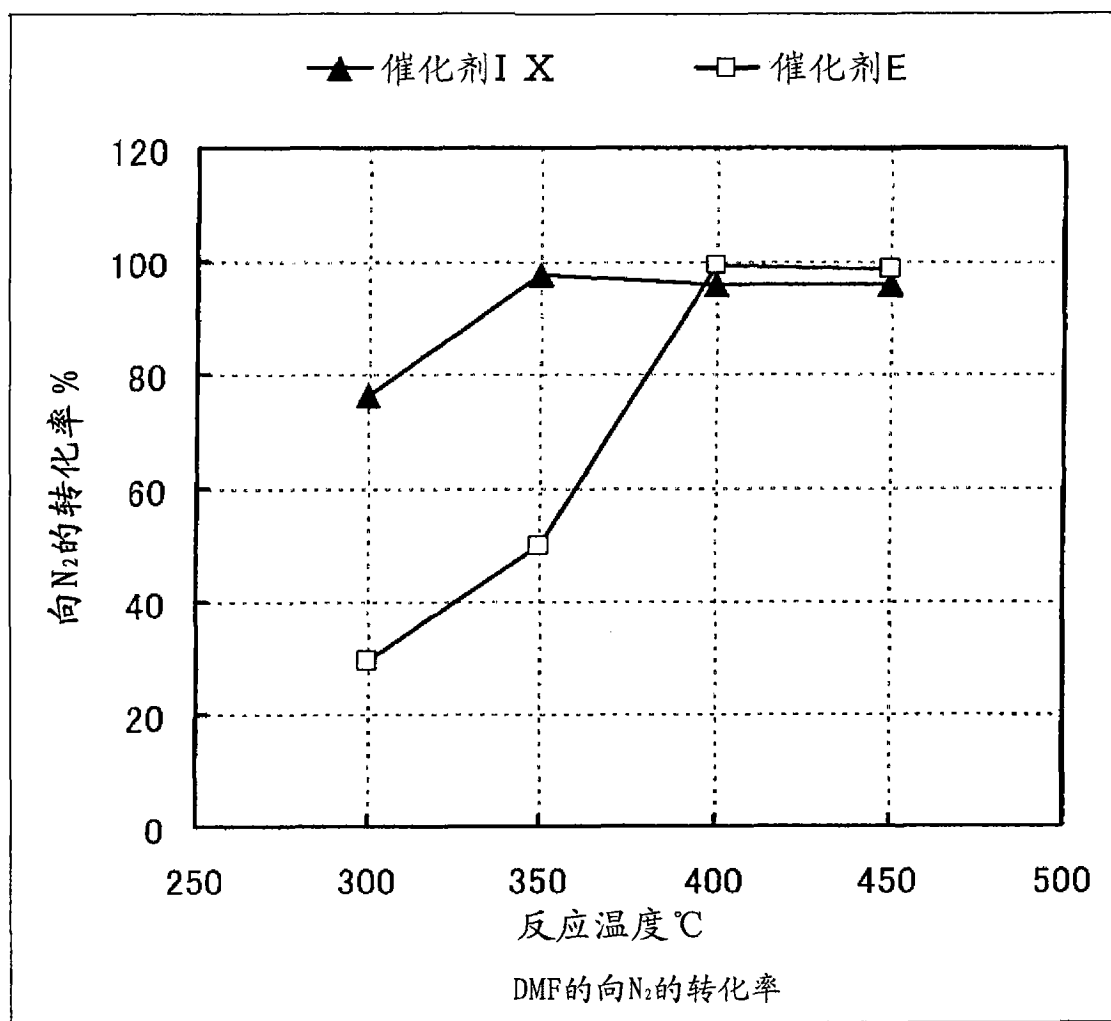


图 2

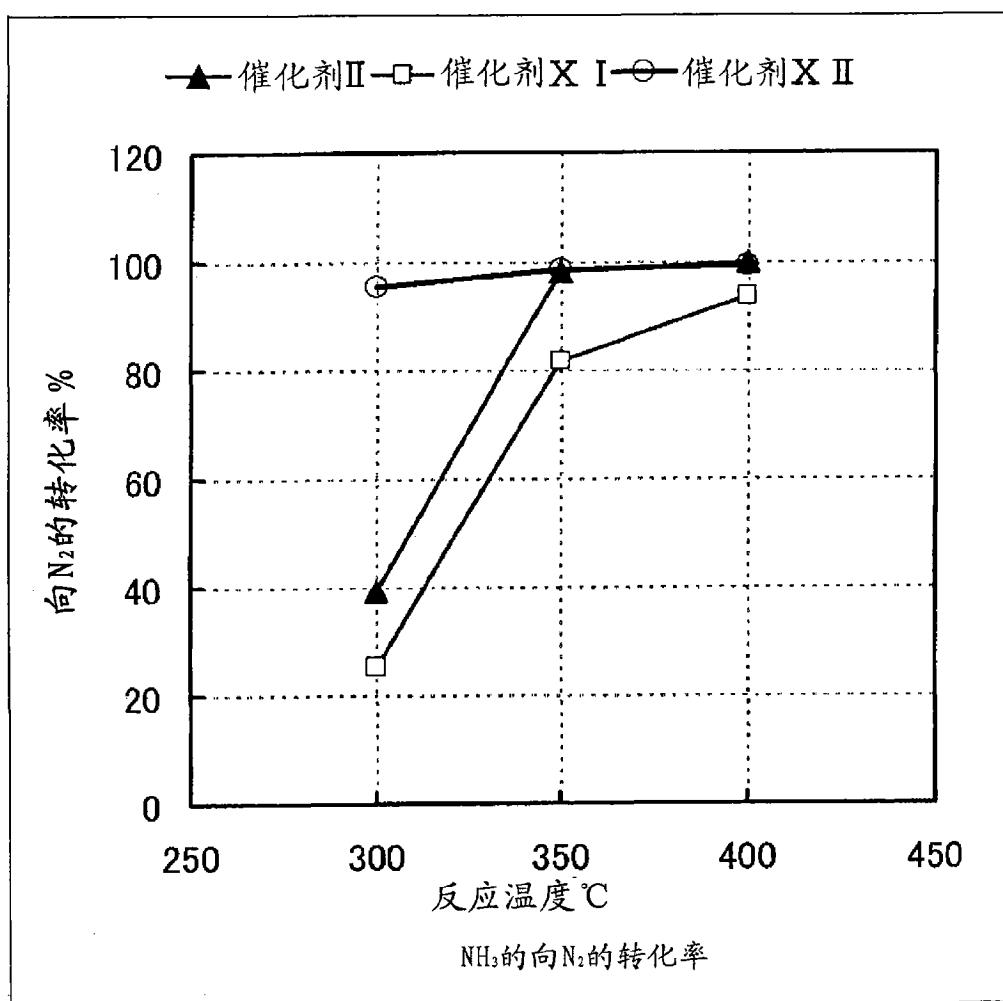


图 3