

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200480011447.3

[51] Int. Cl.

C01G 25/02 (2006.01)

B01J 21/06 (2006.01)

C04B 35/48 (2006.01)

[45] 授权公告日 2008 年 3 月 12 日

[11] 授权公告号 CN 100374376C

[22] 申请日 2004.4.29

[21] 申请号 200480011447.3

[30] 优先权

[32] 2003.4.30 [33] GB [31] 0309902.5

[86] 国际申请 PCT/GB2004/001840 2004.4.29

[87] 国际公布 WO2004/096713 英 2004.11.11

[85] 进入国家阶段日期 2005.10.28

[73] 专利权人 镁电子有限公司

地址 英国曼彻斯特

[72] 发明人 高尾保秀 科林·诺曼

加文·爱德华兹 伊恩·基塞姆

克莱尔·琼斯

[56] 参考文献

JP8-34613 1996.2.6

US 5840268 1998.11.24

审查员 穆森昌

[74] 专利代理机构 北京康信知识产权代理有限公司

代理人 章社杲 张 英

权利要求书 3 页 说明书 9 页

[54] 发明名称

铅基氧化物的制备方法和用途

[57] 摘要

本发明涉及不同存在形式的氧化铅，包括铅基混合氧化物的制备方法。本发明描述了在不存在铈盐的情况下氧化铅的制备方法，该方法包括：在存在受控量的硫酸根阴离子且温度不高于 50℃ 的条件下，通过与碱反应使氢氧化铅从铅盐水溶液中沉淀出来，然后煅烧该氢氧化物以形成氧化物，其中，由此形成的氧化物基本不含硫酸根。可以由具有改善的热稳定性和改善的可烧结性的氧化物产物分别制成催化剂和陶瓷。该氧化物产物的特殊用途是作为汽车排气系统的助催化剂或催化剂载体。

1. 一种在不存在铈盐的条件下用于制备铈基氧化物的方法,所述方法包括: 在存在受控量的硫酸根离子且温度不高于 50℃的条件下,通过与碱反应使铈基氢氧化物从铈基盐水溶液中沉淀出来,然后煅烧所述氢氧化物以形成氧化物,其中,加入碱以使 pH 升高至约 13 并且由此形成的所述氧化物基本不含硫酸根。
2. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述 SO_4^{2-} 的浓度为形成的所述氧化物重量的 0.1%或更低。
3. 根据权利要求 2 所述的方法,其中所述 SO_4^{2-} 的浓度为形成的所述氧化物重量的 0.07%或更低。
4. 权利要求 3 所述的方法,其中所述 SO_4^{2-} 的浓度为形成的所述氧化物重量的 0.05%或更低。
5. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述碱是在搅拌下加入的,以使 pH 持续上升并平稳地上升到大约 pH 为 13。
6. 根据权利要求 1-5 中任一项所述的方法,其中所述碱为氢氧化钠。
7. 根据权利要求 1-5 中任一项所述的方法,其中所述铈基盐水溶液包括选自下列金属的盐: 碱土金属、稀土金属、第一周期过渡金属、硅、铝、锡和铅、或其混合物。
8. 根据权利要求 7 所述的方法,其中所述过渡金属是钇或镧。

9. 根据权利要求 1-5 中任一项所述的方法,其中所述锆基盐水溶液包括不与任何其它成分反应的盐。
10. 根据权利要求 9 所述的方法,其中所述盐是氯化钠。
11. 根据权利要求 1-5 中任一项所述的方法,其中在所述氧化物产物中的所述氧化锆的量在重量上为 30%至小于 100%的范围内。
12. 根据权利要求 1-5 中任一项所述的方法,其中锆和任何出现在所述锆基盐水溶液中的所述金属的总浓度以各自的氧化物计至少为在加入所述碱之前的所述锆基盐水溶液重量的 5%。
13. 根据权利要求 12 所述的方法,其中所述浓度为在加入所述碱之前的所述锆基盐水溶液重量的 10%至 20%。
14. 根据权利要求 13 所述的方法,其中所述浓度为在加入所述碱之前的所述锆基盐水溶液重量的 15%。
15. 根据权利要求 1-5 中任一项所述的方法,其中所述锆基盐水溶液的温度低于 15℃。
16. 根据权利要求 15 所述的方法,其中所述温度低于 5℃。
17. 根据权利要求 1-5 中任一项所述的方法,其中所述 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Zr}^{4+}$ 的离子比率为大约 0.3/1 至 1.5/1。
18. 根据权利要求 17 所述的方法,其中所述离子比率为 0.45/1 至 1.25/1。
19. 根据权利要求 1-5 中任一项所述的方法,还包括在所述沉淀步骤过程中或所述沉淀步骤的最后加入过氧化氢的步骤。

-
20. 根据权利要求 1-5 中任一项所述的方法, 其中所述生成的氧化物在经过 1000℃ 的烧结后具有至少 40 m²/g 的表面积, 以及在经过 1100℃ 的烧结后具有至少 10 m²/g 的表面积。
 21. 根据权利要求 1-5 中任一项所述的方法, 其中所述生成的氧化物在不高于 1450℃ 及 8 小时内是可烧结的。
 22. 根据权利要求 21 所述的方法, 其中所述氧化物产物在不高于 1350℃ 及 8 小时内是可烧结的。
 23. 根据权利要求 1-5 中任一项所述的方法, 还包括在煅烧前所述氢氧化物的水热处理步骤。
 24. 根据权利要求 1-5 中任一项所述的方法, 还包括在煅烧前干燥所述氢氧化物的步骤。
 25. 根据权利要求 24 所述的方法, 其中所述干燥是通过喷雾干燥进行的。
 26. 含有通过前述任一权利要求所述的方法制成的氧化物的催化剂或陶瓷。

锆基氧化物的制备方法和用途

技术领域

本发明涉及用于制备各种形式的氧化锆，包括锆基混合氧化物的方法。将这些氧化物一起统称为“锆氧化物”。类似地，当提及“锆氢氧化物”和“锆盐”时，它们包括锆基混合氢氧化物和锆基混合盐。本发明的方法试图提供其性能比现有工艺路线制备的锆氧化物有所提高的锆氧化物。这些性能包括适于如催化应用的高度热稳定性和适于陶瓷制品应用的改善的烧结性能。锆氧化物这些性能的变化是通过对现有方法的改进和控制而实现的。

背景技术

锆氧化物在催化剂和制陶业中有很多应用。在其中的很多应用中，将锆掺杂其它金属氧化物而形成固体溶液和/或混合氧化物。可使用的掺杂物包括碱土金属、稀土金属，尤其是钇和镧、第一周期过渡金属、硅、铝、锡和铅。掺杂也被称为稳定或促进，其术语随着应用领域的不同而不同。所要求的氧化物的性能也随着应用的不同而不同。

在催化领域，除了用于催化作用所要求的锆氧化物的性能之外，它们在使用过程中不发生变化是非常重要的。在使用过程中劣化的主要原因是高温，高温引起表面积的损失。通过使用上述的掺杂物，也可以通过下文描述的本发明的改进方法来实现稳定性，从而防止这种劣化。

理想的锆基氧化物催化剂在经过 1000℃ 的烧结后应有至少 40m²/g 的表面积, 在经过 1100℃ 的烧结后应有至少 10 m²/g 的表面积。

在陶瓷制造中, 所期望的性能是以下性能(能力): 借助诸如粉浆浇铸工艺、注射成型和刮刀铸型(tape casting)技术, 在相对较低的温度下, 例如优选比那些目前用于锆基陶瓷的温度低 50℃ 或 100℃ 的温度下, 能够烧结成由粉末制成的形状。这可以通过控制粉末的性质, 诸如粒度、表面积和微晶大小而实现。本发明在下文中描述了用于控制这些变量的方法。理想的锆基氧化物陶瓷应该在不高于 1450℃ 及 8 小时内, 理想的是在 2 小时内, 优选在 1350℃ 及 12 小时内, 理想的是在 8 小时内是可以成功烧结的。

锆氧化物通常是通过在金属盐的水溶液中加入碱产生沉淀的方法制备的, 或者反之亦然。然而, 这种已知方法经常产生凝胶状沉淀物, 很难将它们与母液以及存在的各种抗衡离子(相反离子)分开。而且, 在干燥和煅烧这些沉淀的过程中会形成结块, 很难将其碾磨成适于加工的粉末。

在专利申请 WO03/037506 中描述了用于制备锆-铈基混合氧化物的方法(下文中称为“早期方法”), 该方法包括: 将碱与每摩尔锆阳离子含 0.42-0.7 摩尔硫酸根离子(SO₄²⁻)的锆盐水溶液在温度不高于 50℃、铈盐存在的条件下反应, 用以形成铈-锆混合氢氧化物, 然后将该铈-锆混合氢氧化物煅烧, 以形成混合氧化物。现在发现: 通过早期方法所能达到的对混合氧化物的改进并不仅限于那些含铈的氧化物。除了特别提到的之外, 早期方法中的优选特征也可用于本发明的方法。将专利申请 WO03/037506 的内容以引用方式结合于此作为参考。

发明内容

因此,本发明涉及在不存在铈盐的条件下用于制备氧化铈的方法,该方法包括:在存在受控量的硫酸根离子且温度不高于 50℃ 的条件下,通过与碱反应使铈氢氧化物(氢氧化铈)从铈盐水溶液中沉淀出来,然后煅烧该氢氧化物以形成氧化物,其中,由此形成的氧化物基本不含硫酸根。“基本不含硫酸根”是指在煅烧的氧化物中硫酸根的浓度足够小,以致于其根本不会明显影响在上述催化剂和陶瓷应用中的氧化物的理想性能。在本发明方法中,并不需要任何专门的去除硫酸根的步骤就能达到如此低水平的硫酸根离子。一般而言,SO₄²⁻的浓度为重量的 0.1%或更低,优选为重量的 0.07%或更低,更优选为重量的 0.05%或更低。

控制沉淀温度使氢氧化物的粉末特性得到了所期望的改善,同时通过避免不期望的凝胶状沉淀物的产生而保持了方法的简易性。通常是将碱加到铈盐中。通过控制加入来控制沉淀作用,并且最好是将碱,优选为氢氧化钠,在搅拌下加入,以使 pH 值持续上升,并平稳地上升到大约 pH 为 13。理想地,通过向铈盐中加入至少一种其它金属的盐,可以在铈氢氧化物(氢氧化铈)中掺杂一种或多种(除铈之外)的其它金属。优选地,铈盐和至少一种其它金属盐应该在反应温度下易溶于水。优选的盐为氯化物和硝酸盐。正如早期方法所描述的,煅烧之后,在氧化物产物(产品氧化物)中的氧化铈的量可以在重量为 30-100%的范围内。

为了使根据本发明方法所形成的氧化物产物的性能最优化,对以下参数进行控制是很重要的:

测得的金属氧化物在初始溶液中的浓度—为重量的至少 5%,优选为重量的 10-20%,更优选为重量的 15%;

起始温度—不高于 50℃，并且对于催化剂生产，优选低于 15℃，更优选低于 5℃；

硫酸根比率—大约为 0.3/1 至 1.5/1，优选为 0.45/1 至 1.25/1；

碱浓度和碱加入速率—在不断搅拌反应混合物的同时一起加以控制，以确保均匀性，以使随着碱的加入 pH 值平稳上升。

通过这些控制手段，可以使锆盐经过中间体氢氧化物/硫酸盐复合物平稳地转化成它的氢氧化物，而不形成不期望的凝胶状沉淀物。

向起始混合物中加入不进行反应形成沉淀的其它的盐如氯化钠，通过在反应溶液中将其作为离子强度调节剂也能够使氧化物产物的性能得到改善。这些额外加入的盐的量可以达到该金属盐存在的量。

如在专利申请 WO03/037506 中所描述的，在沉淀之后，生产氧化物产物的其它步骤包括：洗涤、干燥、水热处理、以及煅烧和碾磨，或者单独进行或者联合进行。

与在有关早期方法中讨论的内容是类似的，对于本发明方法的产品应用来说，重要的粉末性质是：粒度、粒度分布、孔径和孔径分布、晶相纯度、微晶大小、表面积和表面积稳定性、以及可烧结性。

同样地，在本发明方法的沉淀步骤的最后可选加入过氧化氢，通过将其作为比所形成的金属氢氧化物更好的硫酸根离子的配体，而得到改进的去除硫酸根的效果，该金属氢氧化物是在本方法的溶液在占优势的 pH 值（通常为大约 13）条件下形成的。

具体实施方式

现在通过例举的方式引用下面的实施例来说明本发明。

实施例 1

将 1784 g 的二氯化锆水溶液 (21.3 wt% 的 ZrO_2 , Cl/Zr 的摩尔比为 2) 与 95.69 g 的硝酸钆水溶液 (20.9 wt% 的 Nd_2O_3) 的混合物冷却至 4.3°C 。单独将 599.87 g 的去离子水和 187.06 g 浓度为 77 wt% 的硫酸水溶液 (对应的 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Zr}^{4+} = 0.48/1$) 混合, 并且冷却到 4.3°C 。将这两种经冷却的溶液混合, 然后一边搅拌一边向混合物中滴加 10 wt% 的 NaOH 水溶液。当 pH 值达到大约为 1.5 时形成白色沉淀。

在持续搅拌并保持反应体系温度在 40°C 或更低的同时, 连续滴加 10 wt% 的 NaOH 水溶液直到 pH 变为大约 8。此时用 30 wt% 的 NaOH 水溶液代替 10 wt% 的 NaOH 水溶液, 然后继续一边搅拌一边滴加, 直到 pH 值变为大约 13。此后在该 pH 值下再继续搅拌 1 小时。

通过过滤收集由此得到的沉淀, 并用 12 升去离子水在 60°C 下洗涤, 从而得到经洗涤的锆-钆混合氢氧化物的滤饼。

将经洗涤的滤饼干燥并在 700°C 煅烧 4 小时, 然后使其冷却至室温, 得到 400 g 锆-钆基混合氧化物粉末。该氧化物产物的硫酸根含量低于重量的 0.05%。

实施例 2

将 51.64 kg 的二氯化锆水溶液 (19.8 wt% 的 ZrO_2 , Cl/Zr 的摩尔比为 2) 与 8.38 kg 的硝酸钆水溶液 (21.2 wt% 的 Nd_2O_3) 的

混合物冷却至 2.0℃。单独将 14.95 kg 的去离子水和 5.03 kg 浓度为 77 wt% 的硫酸水溶液（对应的 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Zr}^{4+} = 0.48/1$ ）混合，并且冷却到 1.4℃。将这两种经冷却的溶液混合，然后一边搅拌一边向混合物中滴加 10 wt% 的 NaOH 水溶液。当 pH 值达到大约为 1.5 时形成白色沉淀。

在持续搅拌并保持反应体系温度在 40℃ 或更低的同时，连续滴加 10wt% 的 NaOH 水溶液直到 pH 变为大约 8。此时用 28 wt% 的 NaOH 水溶液代替 10 wt% 的 NaOH 水溶液，然后继续一边搅拌一边滴加，直到 pH 值变为大约 13。此后在该 pH 值下再继续搅拌 1 小时。

通过过滤收集由此得到的沉淀，然后洗涤，从而得到经洗涤的锆-钽混合氢氧化物的滤饼。

将经洗涤的滤饼干燥并在 850℃ 煅烧 2 小时，然后使其冷却至室温，得到 12 kg 的锆-钽基混合氧化物粉末。分析 SO_4^{2-} 的含量，得到小于重量的 0.01% 的值。

对由此得到的锆-钽基混合氧化物的热稳定性进行测定，将在 850℃ 煅烧 2 小时的样品进行进一步热处理：（a）在 1000℃ 处理 2 小时；然后（b）在 1100℃ 处理 2 小时。根据 JIS R 1626 的规定测定的 BET 表面积分别为：（a） $54\text{m}^2/\text{g}$ 和（b） $21\text{m}^2/\text{g}$ 。

实施例 3

配制 2836 g 的二氯化锆水溶液（19.7 wt% 的 ZrO_2 ，Cl/Zr 的摩尔比为 2）与 171.81 g 的硝酸钽水溶液（18.2 wt% 的 Y_2O_3 ）的混合溶液。单独将 352.3 g 的去离子水和 573.01 g 浓度为 77 wt% 的硫酸水溶液（对应的 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Zr}^{4+} = 1/1$ ）混合。将这两种溶液混合，

并在 45℃ 的水浴中放置 1 小时，然后一边搅拌一边向混合溶液中滴加 10 wt% 的 NaOH 水溶液。形成了白色沉淀。

在持续搅拌的同时，继续滴加 10 wt% 的 NaOH 水溶液，直到 pH 变为大约 8。此时用 28 wt% 的 NaOH 水溶液代替 10 wt% 的 NaOH 水溶液，然后继续在搅拌下滴加，直到 pH 值变为大约 13。此后在该 pH 值下再继续搅拌 1 小时。

通过过滤收集由此得到的沉淀，然后用 12 升去离子水在 60℃ 下洗涤，从而得到经洗涤的锆 - 钇混合氢氧化物的滤饼。

将经洗涤的滤饼干燥并在 700℃ 煅烧 4 小时，然后使其冷却至室温，得到 400 g 锆 - 钇基混合氧化物粉末。粉末中硫酸根的含量小于重量的 0.05%。

实施例 4

重复实施例 3，形成了另一份沉淀样品。通过过滤收集得到的沉淀并洗涤，从而得到经洗涤的锆 - 钇混合氢氧化物的滤饼。

干燥经洗涤过的滤饼，并在 925℃ 煅烧 8 小时，然后使其冷却至室温，得到 590 g 锆 - 钇基混合氧化物粉末。

为了检测如此得到的锆 - 钇基混合氧化物的可烧结性，将已经在 925℃ 煅烧 8 小时的样品进行球磨，然后再喷雾干燥得到细微粒。通过对细微粒施压制成测试块（单轴压力/5g 粉末（直径为 2.5cm）为 2.0te 和 4.6te），将测试块在 1350℃ 烧结 8 小时，并在 1400℃ 烧结 8 小时，经烧结的测试块的密度（gcm⁻³）列在下表中。

压块的压力	焙烧温度	
	1350℃	1400℃
2.0te	6.03	6.07
4.6te	6.03	6.07

比较实施例 1

用以下方法进行制备锆-钽基混合氧化物的尝试,即,向二氯化锆水溶液、硝酸钽水溶液、去离子水和硫酸水溶液的混合液中滴加 10 wt%的 NaOH 水溶液,除了使用 709.0 g 的去离子水和 78.0g 浓度为 77 wt%的硫酸水溶液(对应的 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Zr}^{4+} = 0.20/1$)之外,其余与实施例 1 相同。

结果如下:形成的沉淀为凝胶状的,极难过滤和洗涤,而且该目标锆-钽基混合氧化物不能被制备成含有单一的纯单斜晶氧化锆的材料。

这种锆-钽基混合氧化物的热稳定性试验如下,将在 850℃煅烧 2 小时的样品进行进一步的热处理:(a)在 1000℃下 2 小时,然后(b)在 1100℃下 2 小时。按照 JIS R 1626 的规定测定的 BET 面积分别为:(a) 32 m²/g 和 (b) 7.7 m²/g。

比较实施例 2

用以下方法进行制备锆-钽基混合氧化物的尝试,即,向二氯化锆水溶液、硝酸钽水溶液、去离子水和硫酸水溶液的混合液中滴加 10 wt%的 NaOH 水溶液,除了使用 7.0 g 的去离子水和 780.0g 浓度为 77 wt%的硫酸水溶液(对应的 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Zr}^{4+} = 2.0/1$)之外,其余与实施例 1 相同。

经过(a) 1000℃下热处理 2 小时,然后(b) 1100℃下热处理 2 小时后得到的锆-钽基混合氧化物表现出较差的 BET 表面积(JIS R 1626),分别为(a) 24 m²/g 和 (b) 6.1 m²/g。该目标锆-钽基混合氧化物不能被制备成含有单一的纯单斜晶氧化锆的材料。

比较实施例 3

如实施例 1 进行制备锆-钽基混合氧化物的尝试,使用同样的反应物,不同的是将二氯化锆水溶液和硝酸钽水溶液的混合液加热到 55℃,并将去离子水和硫酸水溶液的混合液也单独加热到 55℃。

经过 (a) 1000℃ 下热处理 2 小时,然后 (b) 1100℃ 下热处理 2 小时后得到的锆-钽基混合氧化物表现出较差的 BET 表面积(JIS R 1626),分别为 (a) 31 m²/g 和 (b) 4.9 m²/g。

比较实施例 4

如实施例 1 进行制备锆-钽基混合氧化物的尝试,不同的是在 pH 值大约为 10 而不是在 pH 值为 13 时停止滴加 30% 的 NaOH 水溶液。

对在 850℃ 煅烧 2 小时后得到的样品测定 SO₄²⁻ 水平,其值为重量的 6.4%。