



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 99111648.8

[45] 授权公告日 2004 年 9 月 15 日

[11] 授权公告号 CN 1166441C

[22] 申请日 1999.8.24 [21] 申请号 99111648.8

[30] 优先权

[32] 1998.8.24 [33] DE [31] 19838282.0

[71] 专利权人 德古萨股份公司

地址 德国杜塞尔多夫

[72] 发明人 沃尔夫冈·施特雷劳

乌尔里希·格贝尔 洛塔尔·穆斯曼

雷纳·多姆斯勒

审查员 巩克栋

[74] 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

代理人 过晓东

权利要求书 3 页 说明书 26 页 附图 9 页

[54] 发明名称 氮氧化物贮存材料及由其制得的氮氧化物贮存催化剂

[57] 摘要

本发明涉及一种氮氧化物贮存材料，其包含至少一种氮氧化物贮存成份，该氮氧化物贮存成分为在载体材料上的碱土金属镁、钙、锶和钡以及碱金属钾和铯的氧化物、碳酸盐或氢氧化物，其中载体材料选自经掺杂的氧化铈、铈/锆混合氧化物、钛酸钙、钛酸锶、钛酸钡、锡酸钡、锆酸钡、氧化镁、氧化镧、氧化镨、氧化钆、氧化钪、氧化钇、铜酸钡钪、钛酸钪、钛酸铈、钛酸镧、钛酸铈和铜酸钡或其混合物。

1、一种氮氧化物贮存材料，其包含至少一种氮氧化物贮存成份，该氮氧化物贮存成分为在载体材料上的碱土金属镁、钙、锶和钡以及碱金属钾和铯的氧化物、碳酸盐或氢氧化物颗粒，其特征在于，以贮存材料总重量为基准，载体材料承载 10 至 45wt% 的贮存成分，而载体材料的比表面积大于 $10 \text{ m}^2/\text{g}$ ，并且由孔径为 2 - 30 nm 的孔和孔径为大于 30 nm 的孔构成的总孔值大于 0.1 ml/g ，以及，

所述载体材料选自经掺杂的氧化铈、铈/锆混合氧化物、钛酸钙、钛酸锶、钛酸钡、锡酸钡、锆酸钡、氧化镁、氧化镧、氧化锆、氧化钆、氧化钇、氧化钕、氧化钐、铜酸钡钕、钛酸铅、钛酸锡、钛酸铋、钴酸镧、锰酸镧和铜酸钡或其混合物，而且所述氮氧化物贮存成分颗粒的平均粒径为小于 $1.5 \mu\text{m}$ 。

2、如权利要求 1 所述的氮氧化物贮存材料，其中，采用掺杂氧化铈作为所述载体材料，而以贮存材料的总重计，通过采用共沉淀、共热水解、浸渍或沉淀法，将选自硅、钪、钇和稀土金属的元素的氧化物或这些元素氧化物的混合物以 1 至 20 wt% 的用量掺杂至所述氧化铈中。

3、如权利要求 1 所述的氮氧化物贮存材料，其中，以混合氧化物的总重计，使用氧化锆的含量在 7 至 25 wt% 之间的铈/锆混合氧化物作为所述载体材料。

4、如权利要求 1 所述的氮氧化物贮存材料，其中，以贮存材料的总重计，通过采用共沉淀、共热水解、浸渍或沉淀法，将选自硅、钪、钇和稀土金属的元素的氧化物或这些元素氧化物的混合物以 1 至 20 wt% 的用量掺杂至铈/锆混合氧化物中。

5、一种制备如权利要求 1 所述之贮存材料的方法，其特征在于贮存成分通过浸渍其水溶性前体化合物、然后干燥并进行煅烧来沉积到载体材料上，该煅烧时的 300—800℃温度和持续时间的选择应使所述贮存成分颗粒的粒径保持在低于 1.5 μm 。

6、一种制备如权利要求 1 所述之贮存材料的方法，其特征在于，贮存成分利用沉淀剂沉淀在存在于水分散体中的载体材料上、然后干燥并进行煅烧来制备，该煅烧时的 300—800℃温度和持续时间的选择应使所述贮存成分颗粒的粒径保持在低于 1.5 μm 。

7、一种制备如权利要求 1 所述之贮存材料的方法，其特征在于，贮存材料利用共沉淀含有载体材料和贮存成分之前体化合物的水溶液、然后干燥并进行煅烧来制备，该煅烧时的 300—800℃温度和持续时间的选择应使所述贮存成分颗粒的粒径保持在低于 1.5 μm 。

8、一种氮氧化物贮存器，其包含以涂层形式处于陶瓷或金属制惰性蜂窝状结构之通道表面上的贮存材料，其特征在于，所述贮存材料选自权利要求 1 至 4 之一所述的材料。

9、如权利要求 8 所述的氮氧化物贮存器，其中，所述涂层含有另外的处于氧化铝之上的贮存成分。

10、如权利要求 8 所述的氮氧化物贮存器的应用，其是通过周期性选取稀混合气操作和浓混合气操作处理稀混合气内燃机的废气，其中包含在废气中的氮氧化物在稀混合气之废气的条件下被氮氧化物贮存材料贮存，而在浓混合气之废气的条件下氮氧化物被重新释放。

11、一种氮氧化物贮存催化剂，其至少包含一种氮氧化物贮存材料和至少一种以下金属：铂、钯、铑和铱，它们为在惰性支持结构上的涂层形式，其特征在于，所述贮存材料选自权利要求 1 至 4 之一所述的材料。

12、如权利要求 8 所述的氮氧化物贮存催化剂，其进一步包含氧化铝以及至少一种基于氧化铈的氧贮存材料。

13、如权利要求 12 所述的氮氧化物贮存催化剂，其中，所述金属沉积在氧化铝上。

14、如权利要求 13 所述的氮氧化物贮存催化剂，其中，所述贮存成分也沉积在氧化铝以及氧贮存材料上。

15、如权利要求 11 所述的氮氧化物贮存催化剂的应用，其是通过周期性选取稀混合气操作和浓混合气操作处理稀混合气内燃机的废气，其中包含在废气中的氮氧化物在稀混合气之废气的条件下被氮氧化物贮存催化剂贮存，而在浓混合气之废气的条件下氮氧化物被重新释放，并在催化活性成分上借助于废气中所含的还原成分而被大部分还原为氮气。

氮氧化物贮存材料及由其制得的氮氧化物贮存催化剂

技术领域

本发明涉及一种氮氧化物贮存材料，其包含至少一种氮氧化物贮存成份，该氮氧化物贮存成分为在载体材料上的碱土金属镁、钙、锶和钡以及碱金属钾和铯的氧化物、碳酸盐或氢氧化物。

背景技术

对于汽油发动机来说，为降低燃料消耗已经开发出所谓的稀混合气发动机。当不进行满载运转时，这些发动机利用稀薄空气/燃料混合物进行工作。稀薄空气/燃料混合物中氧气的含量要比燃料充分燃烧所需的量更高。在相应的废气中，氧化性成分氧气（O₂）和氮氧化物（NO_x）要比还原性成分一氧化碳（CO）、氢气（H₂）和碳氢化合物（HC）更高。稀混合气之废气中通常含有3至15vol.%的氧气。但当在满载或相对满载情况下运转时，甚至稀混合气运转的汽油发动机也具有化学计量或甚至是不到化学计量的空气/燃料组成，即浓厚的空气/燃料组成。

而与燃料相比，柴油发动机在所有情况下空气量均高于化学计量。

由于稀混合气发动机或柴油发动机废气具有高的氧气含量，故不能象采用化学计量的空气/燃料工作的汽油发动机那样降低其中氮氧化物的含量，后者采用所谓的三元催化转化器，同时利用碳氢化合物和一氧化碳的氧化使氮氧化物转化成氮气。

为从这些废气中去除氮氧化物，已经制出了氮氧化物贮存催化剂，其将稀混合气之废气中的氮氧化物以硝酸盐形式进行贮存。

氮氧化物贮存催化剂的工作方式在SAE 950809中已有详述。氮氧化物贮存催化剂由催化剂材料组成，通常将其以涂层形式涂于由陶瓷

或金属构成的惰性蜂窝状结构上，即所谓的支持结构。该催化剂材料含有氮氧化物贮存材料和催化活性成分。因此，氮氧化物贮存材料由以高度分散形式沉积于载体材料之上的实际氮氧化物贮存成分构成。

碱金属、碱土金属和稀土金属的碱性氧化物，特别是氧化钡，被用作与二氧化氮反应生成相应硝酸盐的贮存成分。众所周知这些氧化物材料是大量存在的，当有空气存在时，它们以碳酸盐和氢氧化物形式存在。这些化合物也适于贮存氮氧化物。因此在本发明的上下文中，碱性贮存氧化物也包含相应的碳酸盐和氢氧化物。

通常采用铂族贵金属作为催化活性成分，它们通常与贮存成分一起沉积在载体材料之上。通常采用活性、高表面积氧化铝作为载体材料。

催化活性成分的作用是将稀混合气之废气中的一氧化碳和碳氢化合物转化成二氧化碳和水。此外，它们氧化废气中所有的一氧化氮生成二氧化氮，从而与碱性贮存材料反应生成硝酸盐。随着贮存材料上氮氧化物结合量的增加，贮存材料的贮存容量将下降，故必须不时地进行材料的再生。为此，发动机短时间地采用化学计量的空气/燃料混合物或浓混合气之混合物工作。在浓混合气之废气的还原性条件下，采用一氧化碳、氢气和碳氢化合物作还原剂，将所生成的硝酸盐分解产生氮氧化物 NO_x 并将其还原成氮气，同时生成二氧化碳和水。在该操作阶段，贮存催化剂作为一种三元催化转化器进行工作。

贮存材料的主要问题是它们在高温下抗老化能力不强。如 SAE Technical Paper 970746 中所指出的那样，氮氧化物贮存材料老化的主要机制包括实际贮存成分与载体材料间发生反应。因此，当由处于氧化锆之上的氧化钡构成的贮存材料在 750°C 下老化 24 小时时，可观察到锆酸钡 BaZrO_3 的生成。而处于氧化钛之上的氧化钡则导致钛酸钡的

生成。在这两种情况下，贮存成分与载体材料间的反应引起氮氧化物贮存能力的明显下降。由于氧化锆和氧化钛在高温下使用时容易与氧化钡发生反应，故它们不适于作为碱金属和碱土金属贮存成分的载体。氧化铝作为载体材料性能要好一些，但长时间于高温下老化时仍会产生铝酸钡。

为解决老化问题，专利文献中已公开了多种形式的贮存成分与载体材料的组合。因此，EP 0 562 516 A1 公开了一种由处于载体材料之上的氧化钡、氧化镧和铂构成的催化剂，其中载体材料由氧化铝、沸石、氧化锆、硅酸铝或二氧化硅构成，至少一部分氧化钡和氧化镧构成混合氧化物。由于这种混合氧化物，导致催化剂老化的铝酸镧的生成被抑制。

为抑制贮存成分与由氧化铝组成的载体材料间的反应，EP 0 645 173 A2 建议将锂溶于载体材料中构成氧化铝和锂的固体溶液。

EP 0 653 238 A1 建议当氧化钛作为载体材料时，其中至少包含一种以固体溶液形式存在的选自碱金属、碱土金属和稀土金属的元素。

EP 0 657 204 A1 指出，混合氧化物 $\text{TiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZrO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ 可作为氮氧化物贮存催化剂的载体材料。此外， TiO_2 、 Al_2O_3 与碱土金属和稀土金属的混合氧化物，特别是 $\text{TiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Sc}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{La}_2\text{O}_3$ 和 $\text{TiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Nd}_2\text{O}_3$ 可作为载体材料。

EP 0 666 103 A1 描述了一种催化剂，其包含在多孔性载体材料上的氮氧化物贮存成分及贵金属。氧化铝、沸石、氧化锆、硅酸铝和二氧化硅被建议作为载体材料。氮氧化物贮存成份和贵金属被非常紧密缔合地一起沉积于这些载体材料之上。此外，该催化剂也可包含氧化铈作为氧贮存成分，其中氧化铈与贵金属保持分立，因此也与贮存成

分相分离。

EP 0 718 028 A1 中公开了一种耐热氮氧化物贮存材料。其高度的耐热性是通过将氮氧化物贮存成分高度分散于载体材料之上产生的。为此，将含至少一种碱金属、碱土金属和稀土金属化合物的溶液与含至少一种选自周期表IIIb、IVa 和VIb 的金属的氧化物溶胶混合，然后转化成胶体，干燥并煅烧。所得到的贮存材料为无定形的。在其实施例中，该贮存材料还与催化剂粉末混合，该催化剂含有处于高比表面铈/锆混合氧化物之上的铂。此时，铈/锆混合氧化物作为铂成分的载体材料。

EP 0 771 584 A1 也描述了一种承载催化剂的耐热载体材料，该材料也由无定形混合氧化物构成。该无定形混合氧化物由氮氧化物贮存成分和氧化铝以及至少一种选自氧化钛、氧化锆和二氧化硅的氧化物组成，所述氮氧化物贮存成分选自碱金属、碱土金属和稀土金属类。氧化铝是该无定形混合氧化物的主要成分，与贮存成分相比摩尔比例为 4 至 12。载体材料也可包含氧化铈作为氧气贮存材料。在载体材料中，氧化铈和氮氧化物贮存成分间的摩尔比例在 0.5 至 3 之间。根据 EP 0 771 584 A1 的数据，超过这一界限会使耐热性能下降。

WO 97/02886 中描述了一种氮氧化物贮存催化剂，其中贮存成分和催化活性成分相互分立但又相互靠近。为此将贮存成分和催化成分涂于支持结构的两层中。或者将贮存成分和催化成分沉积在不同的支持颗粒上，随后将支持颗粒混在一起构成支持结构上的涂层。文中指出金属氧化物、金属氢氧化物、金属碳酸盐和金属混合氧化物作为贮存材料。金属可以是锂、钠、钾、铷、铯、镁、钙、锶或钡。

WO 97/02886 中的贮存材料还含有硫吸收成分，优选为氧化铈，用于防止硫的毒化作用。氧化铈可以颗粒形式与贮存材料的颗粒并列，

也可分散在氮氧化物贮存成分之中。

现尚无经建议的解决方案使氮氧化物贮存材料具有适当的抗老化性能。此外，在所有已知的贮存材料之中，由于在较高温度 ($\geq 700^\circ\text{C}$) 下与载体材料发生不可逆反应生成相应的铝酸盐、锆酸盐、硅酸盐、钛酸盐等，使得贮存氮氧化物的碱金属和碱土金属氧化物失活。由于造成碱性下降，碱金属和碱土金属氧化物不再能贮存氮氧化物。与支持氧化物相比，通常贮存成分的摩尔数过量，故依赖于时间，废气组成和废气温度，贮存成分可与支持氧化物完全反应生成混合氧化物。

DE 197 13 432 A1 德国专利申请公开描述了用于废气清洁催化剂的催化基底材料，其是如下制得的：用包含钡的溶液浸渍氧化铈，然后在 $400-1000^\circ\text{C}$ 之间的温度下煅烧氧化铈颗粒，在氧化铈颗粒的表面形成氧化钡。根据该文献，氧化钡和氧化铈颗粒的混合物在较高温度下煅烧，以在氧化铈颗粒的表面产生粗氧化钡颗粒。为此， $800-1100^\circ\text{C}$ 的温度是非常有效的。优选的是，氧化铈颗粒在 900°C 下煅烧 24 小时。由此产生的氧化钡颗粒的粒径在 $7-14\ \mu\text{m}$ 之间。在 200°C 煅烧时，平均粒径仍为 $1.9\ \mu\text{m}$ 。

根据 DE 197 13 432 A1 的催化基底材料可用于制造对清洁稀混合气内燃机之废气特别有效的催化剂。因此，该催化剂是所谓的稀混合气- NO_x 催化剂，如果稀混合气之废气包含足够量的还原性废气成分（一氧化碳和碳氢化合物），其能够将该废气中的氮氧化物还原为氮气。据说该催化基底材料可增强催化剂的稳定性。但是在 DE 197 13 432 A1 中没有提到该催化基底材料的氮氧化物贮存能力。

发明内容

本发明的目的是提供一种氮氧化物贮存材料，其特征在于贮存效能高且具有明显改善的抗老化性能。本发明的其它目的是提供一种制

备所述贮存材料的方法及由该贮存材料制得的在惰性载体上的氮氧化物贮存器，通过组合使用贮存材料与铂族贵金属所制得的氮氧化物贮存催化剂。本发明还涉及一种氮氧化物贮存催化剂，其至少包含一种氮氧化物贮存材料和至少一种以下金属：铂、钯、铑和铱，它们为在惰性支持结构上的涂层形式，以及所述氮氧化物贮存器和贮存催化剂在处理稀混合气内燃机之废气中的应用。

采用包含至少一种氮氧化物贮存成分的氮氧化物贮存材料可达到该目标，其中贮存成分为在载体材料上的碱土金属镁、钙、锶和钡以及碱金属钾和铯的氧化物、碳酸盐或氢氧化物颗粒。氮氧化物贮存材料的特征在于载体材料选自掺杂的氧化铈、铈/锆混合氧化物、钛酸钙、钛酸锶、钛酸钡、锡酸钡、锆酸钡、氧化镁、氧化镧、氧化镨、氧化钆、氧化钇、氧化钕、氧化钐、铜酸钡钕、钛酸铅、钛酸锡，钛酸铋、钴酸镧、锰酸镧和铜酸钡或其混合物，而且氮氧化物贮存成分颗粒的平均粒径为小于 $1.5 \mu\text{m}$ 。

所采用的载体材料可分四类。第一类包括基于氧化铈的载体材料。它们可以是掺杂的氧化铈或铈/锆混合氧化物。与制造方式无关，这些材料具有大的晶体结构，因此不是无定形的。第二类包括按化学计量配制的混合氧化物，其含有贮存成分的氧化物和支持氧化物。钛酸钡可作为氧化钡和氧化钛混合氧化物的例子。因此，该类包括钛酸钙、钛酸锶、钛酸钡、锡酸钡和锆酸钡。第三类包括纯氧化物，氧化镁、氧化镧、氧化镨、氧化钆、氧化钇、氧化钕和氧化钐。第四类包括其它混合氧化物，铜酸钡钕、钛酸铅、钛酸锡、钛酸铋、钴酸镧、锰酸镧和铜酸钡。

已经发现当贮存成分的载体材料与贮存成分之间的反应性低或不发生反应，并且在稀混合气发动机稀混合气和浓混合气之废气组合物中均稳定时，即载体材料的比表面积在稀混合气发动机的实际废气环境中很稳定时，可获得有活性且抗老化的贮存材料。

况也是如此。为此，需要 0.5 至 20、优选为 5 至 10 wt% 的特定氧化物或氧化物混合物。这里所采用的浓度数据是以载体材料的总重进行计算得出的。可用已为人所熟知的方法，如共沉淀、共热水解、浸渍和沉淀法进行掺杂。

因此，可利用氧化铈和掺杂氧化物的前体化合物的水溶液经共沉淀制备掺杂氧化铈。例如，向硝酸铈和硝酸镨的水溶液中加入碳酸铵或草酸铵，使铈和镨以碳酸盐或草酸盐形式共沉淀，由此制备掺杂镨的氧化铈。经过滤和干燥后，用煅烧将沉淀物转化成相应的氧化物。此外，共沉淀也可在碱性介质中进行。

对于共热水解来说，经加热将由碱式硝酸铈和掺杂元素的碱式硝酸盐构成的溶胶中的水除去。碱式硝酸盐由此分解转化成相应的氧化物。在 WO98/16472 中描述有共热水解的实施例。

为经浸渍掺杂氧化铈，可将粉末状氧化铈浸在所需掺杂氧化物的前体化合物的溶液中。常采用所谓的孔体积浸渍法，其中将掺杂氧化物的前体化合物溶在相当于氧化铈粉末吸水容量的等体积的水中。

当采用沉淀掺杂氧化铈时，将粉末氧化铈分散在掺杂元素的前体化合物的溶液中。缓慢加入碱，使贮存成分以氢氧化物形式沉淀在载体材料上。

在上述方法中，共沉淀和共热水解法是最优选的。它们在氧化铈颗粒的整个截面上形成非常均匀的掺杂。

在上述四种方法中，均在高达 800°C 的温度下煅烧，使前体化合物或其几乎不溶的沉淀物转化成相应的氧化物。

对于贮存成分适用的载体材料还有铈/镨混合氧化物，但由于氧化镨可与氧化钡反应生成镨酸钡，仅采用氧化镨作载体材料是不可行的。但当其作为与氧化铈构成的混合氧化物中的一个成分时，由于氧化铈

掩蔽了氧化锆并因此大大抑制了氧化锆和氧化钡的反应，该反应被大大地削弱。

可直接买到宽混合比范围的各种铈/锆混合氧化物，如纯氧化铈一样，它们在常规三元催化转化器中也被广泛采用作为贮存材料。也可采用如机械混合或浸渍和共沉淀法制备铈/锆混合氧化物。在本发明中，这些材料作为载体材料的突出性能对贮存成分而言是重要的。而它们的贮氧能力则不很重要。

以混合氧化物的总重计，当混合氧化物中氧化锆的浓度不大于 25%、优选 20 wt% 时，铈/锆混合氧化物作为贮存成分的载体材料的性能尤为突出。为使氧化铈在还原性废气条件下保持适当的稳定性，混合氧化物中氧化锆的浓度应不小于 1 wt%。氧化锆浓度在 5 至 15 wt% 时特别有利。当氧化锆的浓度为 10 wt% 时，可得到非常好的效果。如果氧化锆的浓度大于 25%，氧化铈就不能屏蔽氧化锆与贮存成分在高温下进行的反应。因此在废气温度高的情况下，含 30 wt% 氧化锆的铈/锆混合氧化物就不再适于作为贮存成分的载体材料。

本发明一开始经常提及的现有技术也指出采用稀土金属氧化物作为氮氧化物贮存成分。但是已经发现用于本发明贮存材料中的氧化铈的贮存容量至多占贮存成分之贮存容量的一小部分，因此在本发明上下文中将氧化铈划分为载体材料。当讨论本发明的贮存材料时情况也是一样，与贮存成分相比，载体材料按摩尔计是大大过量的。

载体材料和贮存成分的摩尔比可采用 2: 1 至 25: 1。大于 25: 1 的摩尔比并不被看好，因为对于工业应用来说贮存材料的贮存容量太小。另一方面，当比例小于 2: 1 时，贮存材料不能有效地以高度分散形式沉积在载体材料上。因此，优选摩尔比为 3.5: 1 至 6: 1。

与纯氧化铈一样，掺杂选自硅、钪、钇和稀土金属（镧、铈、镨、

钹、铈、钇、铈、钒、钒、铈、铈、铈、铈、铈和铈) 的元素的氧化物或它们氧化物的混合物可进一步改善铈/铈混合氧化物的表面热稳定性。为此, 需要 0.5 至 20、优选 5 至 10 wt% 的特定氧化物或氧化物混合物。这里所采用的浓度数据是以载体材料的总重进行计算得出的。可用上述掺杂氧化铈的方法进行掺杂。

基于氧化铈的载体材料特别适用于制造用在废气中含有二氧化硫情况下的贮存材料。二氧化硫在被氧化成三氧化硫后和氮氧化物竞争地与氧化钡反应生成硫酸钡。硫酸钡要比硝酸钡热稳定得多, 因此不断降低贮存材料的贮存容量。因此必须周期性地对贮存材料进行脱硫。为此可采用少于化学计量的空气/燃料混合物 ($\lambda < 0.98$) 运转发动机并使废气温度升高。为使常规贮存材料——在氧化铝上的氧化钡 ($\text{BaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$) 脱硫, 要求温度高于 650°C 。现发现当氧化铈作为氧化钡的载体材料并与所生成的硫酸钡直接接触时, 氧化铈可明显促进氧化钡的脱硫。本发明对贮存材料——在氧化铈上的氧化钡 (BaO/CeO_2) 进行脱硫, 仅在 550°C 即可发生。由于可节省燃料, 出现这种结果是有益的。

为制备本发明的贮存材料, 将贮存成分以适当的方式加入或涂于载体材料上。可采用掺杂氧化铈中所描述的共沉淀、共热水解、浸渍和沉淀技术。优选利用贮存成分的可溶性前体浸渍载体材料, 然后干燥并在 300 至 800°C 下, 即在贮存成分的前体被转变成真正氧化物贮存成分的温度下煅烧, 由此可制备材料。如上所述, 当冷却至室温后, 贮存成分与空气中的二氧化碳和湿气反应, 使得材料中含有一定量的碳酸盐或氢氧化物。

根据本发明, 必须仔细进行选择, 使得所选的材料对载体/贮存成分不会形成混合氧化物。对共沉淀和共热水解法也是如此。在这两种

情况时，不适当地形成混合氧化物会导致形成主要由载体材料组成的区域和主要由贮存成分组成的区域。

煅烧经浸渍的载体材料在制造贮存材料中是非常重要的步骤。煅烧方式将大大影响颗粒的粒径或上述形成氧化钡或碳酸钡颗粒之区域的大小。所述粒径应小于 1.5、优选小于 $1\ \mu\text{m}$ ，以提供足够大的表面积使贮存成分与废气接触。小的粒径还可提高贮存和解吸氮氧化物和硫氧化物的动力学性质，这是因为反应剂在贮存成分的颗粒范围内仅扩散至非常小的距离。因此，在小贮存颗粒中贮存氮氧化物能够应付由于发动机负载的快速变化引起的废气组成的变化。

为将贮存成分的粒径限制在低于 $1-1.5\ \mu\text{m}$ 的范围，煅烧的温度和持续时间必须进行适当的选择。在 500°C 下煅烧 2 小时可制得低于 $1\ \mu\text{m}$ 的粒径。贮存颗粒的粒径可通过以下方法来检查：使用透射电子显微镜或估测 X-射线衍射分析中的衍射峰宽。

水溶性化合物可作为贮存成分的前体或前体化合物，如醋酸盐、硝酸盐、亚硝酸盐、氯化物、氢氧化物等。醋酸盐是优选的，其原因是：已证明醋酸盐可促进贮存成分之小颗粒的形成。

也可以水溶性前体形式将稳定载体材料的掺杂元素加到包含贮存成分之前体的浸渍溶液中，使得掺杂元素的掺杂和贮存成分的涂布在一道工序中得以完成。

可将贮存成分的水溶性化合物的溶液加到载体材料中，并通过加入沉淀剂使其沉淀于载体材料上，由此使贮存成分沉淀。适用于锶和钡离子的沉淀剂为碳酸铵和草酸铵。

可采用贮存材料制造氮氧化物贮存器。它们是由金属或陶瓷制成的惰性蜂窝状结构，其通道涂布有贮存材料。为涂布蜂窝结构，将粉末贮存材料制成水性涂布分散体，并用已知的方法涂布蜂窝结构，然

后干燥并煅烧。

在制造这些类型的氮氧化物贮存器时也可“原位”制备贮存材料，即采用未处理的载体材料制成水性涂布分散体。贮存成分和稳定成分以其可溶性前体形式加到这些涂布分散体中。然后用该涂布分散体涂布蜂窝结构，将涂层干燥并随后进行煅烧。因此，贮存材料的生成仅出现在涂布蜂窝结构的步骤中。采用这种方式可节省一步煅烧步骤。

此外也可制备仅含载体材料的涂布分散体。蜂窝结构用这种分散体涂布，干燥并煅烧。然后用贮存成分和任选的掺杂元素的可溶性前体浸渍已有涂层的蜂窝结构，干燥并煅烧，使涂布完成。在此情况下，贮存材料也是仅在涂布蜂窝结构的步骤中出现。也可采用上述制备方法的任意组合。

本发明的贮存材料与常规贮存材料复配特别有利。当该贮存材料与常规贮存材料混合时，例如含有在已知载体材料上的贮存成分的材料，如在 γ -氧化铝（活性氧化铝）上的氧化钡，可明显改善氮氧化物贮存器的热稳定性。上述的“原位”制备方法也可以任意组合的方式用于制备这种类型的混合贮存材料。

优选对本发明的贮存材料进行处理来制成氮氧化物贮存催化剂，这种催化剂由一种其通道涂有催化剂材料的惰性蜂窝材料组成。该催化剂材料由贮存材料和催化活性的金属成分组成。催化活性成分可在贮存材料本身之上或在一种分立的载体材料、优选氧化铝之上。为此优选采用稳定化的氧化铝。为进行稳定，常常用镧或钡掺杂氧化铝。这种类型的材料有现成的商品。

当制造氮氧化物贮存催化剂时，也可采用多种“原位”技术，其中贮存材料仅在最终煅烧有涂层的蜂窝结构时形成。

在以下实施例中将描述上述制备方法的一些实施例以及对比例。

附图说明

图 1: 氮氧化物贮存器上游和下游 NO_x 浓度的示意图, 用于测定贮存器的效能。

图 2 至 18: 以废气温度为函数, 图示出几个实施例和对比例中贮存催化剂之贮存氮氧化物的效能; 分别针对新制的催化剂和在发动机中已被老化的催化剂。

具体实施方式

预实验:

在空气中于 850°C 煅烧 24 小时, 测试不同载体材料与氮氧化物贮存成分之间发生反应的趋势。

采用氧化钾和氧化钡作为氮氧化物贮存成分, 并通过浸渍法分别沉积于载体材料上。每 100 g 载体材料涂布 20 g 钡或 20 g 钾的氧化物。

用 X-射线衍射法 (XRD) 测试经煅烧的贮存材料, 用以鉴别具体载体材料和贮存成分间是否反应生成混合氧化物。结果列于表 1 中。

除所测试载体材料的名称外, 表 1 还包含其在新制状态下的 BET 表面积及其组成。可在“混合氧化物”一栏中看出是否生成混合氧化物。

“最大反射”和“二级最大反射”栏包含可能产生的混合氧化物的二个最明显反射的衍射角。在其各自相邻的栏中定性给出反射强度。对于本发明来说, 适用的载体材料为那些仅与贮存成分反应性低的材料。如果反射强度为“检测不到”或强度仅为“弱”或“中等”时, 表明为适用的载体材料。但钛酸钡是一个特例, 由于它已经是一种氧化钡和氧化钛的混合氧化物, 故在煅烧过程中不再改变。

从表 1 中可以看出, 常规载体材料氧化锆、氧化钛、氧化铝和镁/铝尖晶石 (MgAl_2O_4) 在所选老化条件下显示出强烈的与氧化钡和氧化钾生成混合氧化物的趋势。氧化镁不和氧化钡构成混合氧化物。对于

氧化铈而言，观察不到理论上可能有的铈酸钡（ BaCeO_3 ）。随氧化锆浓度的增加，铈/锆混合氧化物有生成锆酸钡的趋势。但当铈/锆混合氧化物中氧化锆浓度达约 30 wt% 时，混合氧化物的生成量尚在允许范围内。硅酸锆也不与贮存成分反应。

根据本发明适用于氮氧化物贮存成分的载体材料应仅有低的与贮存成分反应生成混合氧化物的趋势，在内燃机的还原性和氧化性废气条件下比表面积保持适当的稳定性，而且其比表面积应大于 $10 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

虽然氧化铈完全满足第一和第三个条件，但由于在还原性废气条件下，如稀混合气运行的汽油发动机在高负载区时，其比表面积稳定性低，故氧化铈不适于作贮存成分的载体材料。对于硅酸锆，尽管不与贮存成分生成混合氧化物，但在新制状态下其比表面积太小而不能承载适当的处于高度分散形式的贮存成分。这需要对所用硅酸锆作特别的改造。但是利用一特别设计的制备方法也有可能使新制状态下的硅酸锆具有更大的表面积。在这种情况下，针对本发明的贮存材料它也可能适用作载体材料。

表 1: 所测试的载体材料及其与贮存成分生成混合氧化物的趋势

载体材料	BET 表面积 (m ² /g)	组成 (wt%)	混合氧化物	最大反射 2θ	最大反射强度	第二最大反射 2θ	第二最大反射 强度
氧化镁	59	>99 MgO	---	---	---	---	---
氧化铈	184	>99 CeO ₂	BaCeO ₃ K ₂ CeO ₃	28.59 29.76	检测不到 检测不到	41.09 34.48	检测不到 检测不到
铈/硅氧化物	220	99 CeO ₂ /1 SiO ₂	BaCeO ₃ K ₂ CeO ₃	28.59 29.76	检测不到 检测不到	41.09 34.48	检测不到 检测不到
铈/锆氧化物	87	90 CeO ₂ /10 ZrO ₂	BaZrO ₃	30.12	弱	53.49	弱
铈/锆氧化物	152	70 CeO ₂ /30 ZrO ₂	BaZrO ₃	30.12	中等	53.49	中等
铈/锆氧化物	128	93 CeO ₂ /7 ZrO ₂	BaZrO ₃	30.12	弱	53.49	弱
硅酸锆	4	>99 ZrSiO ₄	BaZrO ₃	30.12	弱	53.49	弱
氧化钇	14	>99 Y ₂ O ₃	---	---	---	---	---
铈/锆氧化物	151	88 CeO ₂ /12 Pr ₆ O ₁₁	BaCeO ₃	28.59	弱	41.9	弱
铈/钕氧化物	162	91 CeO ₂ /9 Nd ₂ O ₃	BaCeO ₃	28.59	弱	41.9	弱
钛酸钡	24	>99 BaTiO ₃	BaTiO ₃	31.57	不变	38.89	不变
氧化锆	33	>98 ZrO ₂	BaZrO ₃ K ₄ Zr ₁₁ O ₂₄	30.12 31.21	强 强	53.49 44.32	强 强
氧化钛	78	>98 TiO ₂	BaTiO ₃ K ₂ Ti ₆ O ₁₃	31.57 11.48	强 强	38.89 29.26	强 强
氧化铝	189	>98 Al ₂ O ₃	BaAl ₂ O ₄	28.28	强	34.32	中等
硅酸铝	300	95 Al ₂ O ₃ /5 SiO ₂	BaAl ₂ O ₄	28.28	强	34.32	中等
镁尖晶石	142	31MgO/69 Al ₂ O ₃	BaAl ₂ O ₄	28.28	强	34.32	强

NO_x 贮存催化剂及其 NO_x 贮存效能

在以下实施例中采用本发明的贮存材料制造多种氮氧化物催化剂，并将其氮氧化物贮存效能与其它不依照本发明的贮存催化剂作比较。

针对新制和老化的催化剂测定贮存效能。在制备催化剂时，有时将贵金属成分和贮存成分沉积在分立的支持颗粒上并以这种形式引入到催化剂配方中。而在另一些情况中，贵金属和贮存成分被沉积在相同的支持颗粒上并因此直接相互接触。实验表明本发明的贮存材料在这两种情况下均效果明显，而且并不依赖于例如贵金属和贮存成分的相对位置。

利用一个 2L 容量的发动机将各氮氧化物贮存催化剂在一发动机测试床上老化 50 小时。催化剂进口最大温度调为 750°C。由于在催化剂上发生放热反应，催化床温度增高至约 830°C。在还原性废气条件下进行老化，其中采用正常化的 $\lambda = 0.97$ 空气/燃料比，每隔 120 秒周期性切断燃料并持续 5 秒。在燃料被切断期间空气/燃料比突然从 0.97 变动至远大于 1。

在一个合成气体单元上测定催化剂的氮氧化物贮存效能。此时贮存催化剂在所谓的浓混合气/稀混合气循环下工作，其中催化剂在某一特定温度下周期性置于稀混合气，然后转到浓混合气的废气中。过添加氧并同时降低一氧化碳和氢浓度，由此产生稀混合气的废气组合物。按相反的程序生成浓混合气的废气组合物。

在稀混合气期间，氮氧化物被具体的催化剂贮存。在浓混合气期间则发生分解，并且氮氧化物与催化剂反应生成氮气，同时消耗在废气中的还原性成分——一氧化碳、氢气和碳氢化合物。

图 1 显示这种操作的理想模式。在测量期间，废气中含有恒定为 500

vppm（体积 ppm 浓度）的一氧化氮（NO）。图 1 中的虚直线显示进入贮存催化剂中的氮氧化物浓度（ $NO_x In$ ）。贮存器下游的氮氧化物浓度（ $NO_x Out$ ）一开始为零，因为在理想状态下新制贮存催化剂结合了废气中所有的氮氧化物。随时间的增加，贮存催化剂开始承载氮氧化物并且其贮存容量开始下降。因此，贮存催化剂结合氮氧化物的量逐渐减小，而在催化剂下游可测量的氮氧化物浓度在逐渐增加，当贮存催化剂被完全饱和后氮氧化物的浓度接近于其起始浓度。因此经过一段时间后（图 1 为 80 秒）就必须使贮存催化剂再生。采用浓混合气之废气进行这种操作，操作持续约 20 秒。这使得贮存的氮氧化物解析，并且在理想状态下在贮存催化剂上完全反应，使得再生期间在贮存催化剂的下游检测不到氮氧化物。然后稀混合气的废气又再一次通过该系统，并重新开始氮氧化物的贮存。

贮存催化剂的瞬间贮存效能用以下比例作定义：

$$\frac{NO_x In - NO_x Out}{NO_x In}$$

从图 1 中可以看出该效能是随时间而变动的。因此为评价贮存催化剂，将该特定的贮存阶段作积分并对 8 次贮存循环作平均，用于定义贮存效能 S：

$$S = \frac{1}{8} \sum_{i=1}^8 \int_{t=0}^{80} \frac{NO_x In - NO_x Out}{NO_x In} dt \times 100[\%]$$

因此贮存效能 S 实际上不是一个常数，它依赖于特定的浓混合气/稀混合气循环而定。为评价所制得的贮存催化剂，选择以下条件：

浓混合气/稀混合气循环的参数

空速:	50,000 h ⁻¹
温度范围:	150—500℃, 各温度间隔为 50℃
浓混合气/稀混合气循环次数:	每一温度下 8 次
稀混合气阶段持续时间:	80 秒
浓混合气阶段持续时间:	20 秒

废气的组成

稀混合气阶段		浓混合气阶段	
气体成分	浓度	气体成分	浓度
NO	500 vppm	NO	500 vppm
CO ₂	10.0 vol. %	CO ₂	10.0 vol. %
H ₂ O	10.0 vol. %	H ₂ O	10.0 vol. %
C ₃ H ₆	50 vppm	C ₃ H ₆	50 vppm
O ₂	8.0 vol.-%	O ₂	0.2 vol.-%
CO	0.0 vol.-%	CO	4.0 vol.-%
H ₂	0.0 vol.-%	H ₂	1.3 vol.-%

在图 2 至 16 中, 将此方式下测得的不同贮存催化剂的贮存效能相对于废气温度作图。

实施例 1

在该实施例中, 首先配制本发明的氮氧化物贮存材料和两种催化剂粉末, 然后处理三种粉末构成催化剂, 用以制备氮氧化物贮存催化

剂。

为制备贮存材料,用醋酸铈水溶液浸渍,然后干燥并在空气中于 500 °C 下煅烧,由此将 100 g 氧化钡涂于 550 g 的铈/锆混合氧化物(90 wt %氧化铈和 10 wt%氧化锆)之上,其中铈/锆混合氧化物在新锻制状态下 BET 表面积为 87 m²/g。煅烧持续时间为 2 小时。煅烧的结果是,可溶性醋酸钡以氧化钡和/或碳酸钡的形式固定于载体材料之上。这确保了在随后的制备步骤中醋酸钡不再进入溶液中。

借助透射电子显微镜分别检查所形成的氧化钡颗粒或碳酸钡颗粒的粒径。平均粒径低于 1 μm

为配制铂/氧化铝粉末,用硝酸四氨合铂水溶液浸渍,然后干燥并在空气中于 500 °C 下煅烧,由此将 15 g 铂沉积在 700 g 氧化铝之上,其中氧化铝在新锻制状态下 BET 比表面积为 210 m²/g。

为配制铑/氧化铝粉末,用硝酸铑水溶液浸渍,然后干燥并在空气中于 500 °C 下煅烧,由此将 1.5 g 铑沉积在 100 g 氧化铝之上,其中氧化铝在新锻制状态下 BET 比表面积为 142 m²/g,。

将所得的三种粉末搅拌构成水分散体,并研磨至粒径为 3 至 5 μm (d_{50})。采用浸涂法将分散体中的氧化物固体涂在堇青石制的商品蜂窝结构上。

于烘箱中在 120 °C 将涂布好的蜂窝结构干燥。重复进行浸涂和干燥操作,直到每升蜂窝结构承载 230 g 氧化物为止。然后将该涂布好的蜂窝结构在 500 °C 下煅烧 4 小时。最终所得的催化剂含有 15.9 g/l 氧化钡、87.2 g/l 铈/锆混合氧化物、126.9 g/l 氧化铝、2.4 g/l 铂和 0.24 g/l 铑。

对比例 1

按实施例 1 相同的方法制造催化剂,只是氧化钡不用在实施例 1

的铈/锆混合氧化物（含 90wt% CeO_2 ）之上，而是用在 BET 表面积为 $142 \text{ m}^2/\text{g}$ 的 γ -氧化铝之上。

对比例 2

按实施例 1 相同的方法制造另一催化剂，只是氧化钡不用在实施例 1 的铈/锆混合氧化物（含 90 wt% CeO_2 ）之上，而是用在 BET 表面积为 $78 \text{ m}^2/\text{g}$ 的氧化钛之上。

对比例 3

按实施例 1 相同的方法制造另一催化剂，只是氧化钡不用在实施例 1 的铈/锆混合氧化物（含 90 wt% CeO_2 ）之上，而是用在 BET 表面积为 $152 \text{ m}^2/\text{g}$ 并含 30%氧化锆的铈/锆混合氧化物之上。

对比例 4

按实施例 1 相同的方法制造另一催化剂，只是氧化钡不用在实施例 1 的铈/锆混合氧化物（含 90 wt% CeO_2 ）之上，而是用在 BET 表面积为 $184 \text{ m}^2/\text{g}$ 的纯氧化铈之上。

实施例 2

经浸渍醋酸锆水溶液、干燥并接着煅烧，在实施例 1 之催化剂的每升蜂窝结构上再加入 15 g 氧化锆。

实施例 3

经浸渍醋酸钪水溶液、干燥并接着煅烧，在实施例 1 之催化剂的每升蜂窝结构上再加入 15 g 氧化钪。

实施例 4

用 BET 表面积为 $59 \text{ m}^2/\text{g}$ 的氧化镁代替实施例 1 中所采用的铈/锆混合氧化物。

实施例 5

经浸渍醋酸钡水溶液、干燥并接着煅烧，在实施例 4 之催化剂的每升蜂窝结构上再加入 8 g 氧化钡。

实施例 6

按下列方式共沉淀作为载体材料的氧化镁和作为贮存成分的氧化钡，制备本发明的贮存材料：

经滴定管将 MgCl_2 (13.8 mol) 和 BaCl_2 (0.65 mol) 的水溶液逐滴加到 9.8 l 氨溶液中。剧烈搅拌该氨溶液并使其 pH 恒定为 11.0，温度保持为 60°C 。滤出所生成的沉淀并用去离子水清洗，于空气中在 120°C 下干燥，然后在 600°C 下煅烧 4 小时。

将由此所制得的 BaO/MgO 粉末按与实施例 1 之贮存材料（氧化钡处于铈/锆混合氧化物之上）相同的制备方法配到一完整的催化剂配方中。

实施例 7

按下列方式共沉淀作为载体材料的氧化镁和作为贮存成分的氧化钡，制备本发明的另一种贮存材料：

经滴定管将 MgCl_2 (13.8 mol) 和 BaCl_2 (0.65 mol) 的水溶液逐滴加到 9.8 l 的 1.5 mol 碳酸钠溶液中。剧烈搅拌该碳酸钠溶液并使温度保持为 60°C 。滤出所生成的沉淀并用去离子水清洗，于空气中在 120°C

°C下干燥，然后在 600°C下煅烧 4 小时。

将由此所制得的 BaO/MgO 粉末按与实施例 1 之贮存材料（氧化钡处于铈/锆混合氧化物之上）相同的制备方法配到一完整的催化剂配方中。

实施例 8

按下列方式共沉淀作为载体材料的氧化锆和作为贮存成分的氧化钡，制备本发明的另一种贮存材料：

经滴定管将 $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$ (3.2 mol) 和 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ (0.65 mol) 的水溶液逐滴加到 19.2 l 的 0.5 mol $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液中。剧烈搅拌该 $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液并使温度保持为 60°C。同时加入氨水使 pH 保持为 6.6。滤出所生成的沉淀并用去离子水清洗，于空气中在 120°C 下干燥，然后在 600°C 下煅烧 4 小时。

将由此所制得的 $\text{BaO}/\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ 粉末按与实施例 1 之贮存材料（氧化钡处于铈/锆混合氧化物之上）相同的制备方法配到一完整的催化剂配方中。

实施例 9

按下列方式共沉淀作为载体材料的氧化铈和氧化锆及作为贮存成分的氧化钡制备本发明的另一种贮存材料：

经滴定管将 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_4$ (2.8mol)、 $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$ (0.4mol) 和 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ (0.65mol) 的水溶液逐滴加到 19.2 l 的 0.5mol $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液中。剧烈搅拌该 $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液并使温度保持为 60°C。同时加入氨水使 pH 保持为 6.6。滤出所生成的沉淀并用去离子水清洗，于空气中在 120°C 下干燥，然后在 600°C 下煅烧 4 小时。

将由此所制得的 $\text{BaO/CeO}_x/\text{PrO}_y$ 粉末按与实施例 1 之贮存材料（氧化钡处于铈/锆混合氧化物之上）相同的制备方法配到一完整的催化剂配方中。

实施例 10

采用沉淀有 12 wt% 氧化镨而稳定化的氧化铈代替实施例 1 中所采用的铈/锆混合氧化物。该稳定化的氧化铈 BET 表面积为 $151 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

实施例 11

采用沉淀有 9 wt% 氧化钹而稳定化的氧化铈代替实施例 1 中所采用的铈/锆混合氧化物。该稳定化的氧化铈 BET 表面积为 $162 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

实施例 12

采用实施例 10 中用氧化镨稳定化的氧化铈作为贮存成分的载体材料。不同于实施例 10，该稳定化的氧化铈不用氧化钡浸渍，而是采用相同重量的氧化锆作为贮存成分。

实施例 13

经浸渍醋酸钡水溶液、干燥并接着煅烧，在实施例 10 的最终催化剂的每升蜂窝结构上再加入 8 g 氧化钡。

实施例 14

用 BET 表面积为 $219 \text{ m}^2/\text{g}$ 并经 1 wt% 氧化硅稳定化的氧化铈代替实施例 1 中所用的铈/锆混合氧化物。

实施例 15

首先按实施例 14 相同的方法制备 NO_x 贮存材料。此外，经浸渍硝酸钙水溶液、干燥并接着煅烧，在氧化硅稳定化的氧化铈上再加入 6 wt % 的氧化钙。

实施例 16

按实施例 1 中的重量数据配制催化剂，但对制造方法作修改。首先制备一种包含实施例 1 中描述的三种粉末的分散体，即 Pt-氧化铝、Rh-氧化铝和未处理的铈/锆混合氧化物（含 90 wt% 氧化铈和 10 wt% 氧化锆）。将分散体研磨后涂到堇青石制的蜂窝结构中。于空气中在 300 °C 下将涂层干燥后，蜂窝结构中涂料浓度为 210 g/l 蜂窝结构。然后经浸渍醋酸钡水溶液、干燥并接着于空气中在 500 °C 下煅烧，在催化剂上加入 25 g 氧化钡。

与其它实施例相比，在该实施例中贮存成分中氧化钡的浓度由 16 g/l 增至 25 g/l。由于本实施例所采用的制备方法，不仅本发明所采用的载体材料铈/锆混合氧化物，而且二种催化剂粉末（Pt- Al_2O_3 ）和（Rh- Al_2O_3 ）均涂有氧化钡。为对这种情况作适当补偿，将贮存催化剂上的氧化钡浓度提高。

实施例 17

按实施例 1 中相同的方法配制另一种催化剂。不同于实施例 1 的是贮存材料并不是经醋酸钡浸渍铈/锆混合氧化物而是利用碳酸铵的沉淀作用来制成的。为此，将 550 g 铈/锆混合氧化物（含 90 wt% 氧化铈和 10 wt% 氧化锆）分散在 700 ml 水和 166 g 醋酸钡中，相当于在其中添加 100 g 氧化钡。连续搅拌下将 63 g 碳酸铵和 300 ml 水配成的溶液

逐滴缓慢加到上述分散体中。钡以不溶性碳酸钡的形式沉淀到载体材料上。如实施例 1 所描述的那样加入 715 g 铂/氧化铝粉末和 101.5 g 铈/氧化铝粉末，进一步处理分散体，然后将其研磨、涂布并煅烧。

相对于实施例 1 中的方法，本实施例制备方法的优点在于为将醋酸钡转化成氧化钡而煅烧贮存材料的步骤可被省略。在沉淀过程中钡以碳酸钡形式直接固定在贮存材料上。

实施例 18

按实施例 17 所述相同的方法制备另一种催化剂。在本实施例中采用 81 g 草酸铵和 1800 ml 水配成的溶液作沉淀剂。

如图 1 至 16 所示，对比例 1 至 4 中的催化剂在新制状态下活性与本发明的催化剂相当。经老化后，对照催化剂的贮存效能，特别是在 200 至 350°C 温度范围内要比本发明催化剂明显下降。由于老化而造成的贮存效能的下降对于对照催化剂通常约 40 至 50%，而本发明催化剂效能的下降仅为 10 至 25%。

实施例 19

按实施例 1 所述相同的方法制备另一种催化剂。与实施例 1 不同之处在于，贮存成分的载体材料为由 90 wt% 氧化铈和 10 wt% 氧化镨组成的混合氧化物。该混合氧化物材料是通过共沉淀氧化铈和氧化镨前体来制备的。该载体材料的比表面积为 140 m²/g。

该催化剂材料的氮氧化物贮存效能见图 17，该图是新制和经发动机老化过的催化剂对废气温度所作的图。

对比例 5

按实施例 1 所述的相同方法制备另一种催化剂。根据 DE 197 13 432 A1 之有关催化基底材料的方法制备贮存材料。载体材料为比表面积为 $100 \text{ m}^2/\text{g}$ 的纯氧化铈。用醋酸钡浸渍后,干燥材料,然后如 DE 197 13 432 A1 所述在 900°C 下煅烧 24 小时。

该催化剂材料的氮氧化物贮存效能见图 18, 该图是新制和经发动机老化过的催化剂对废气温度所作的图。

图 18 表明, 根据 DE 197 13 432 A1 的催化基底材料在上述的内燃机废气老化条件下具有低温稳定性。新制的贮存材料在低于 250°C 时具有贮存效能, 该温度远低于本发明的贮存材料。在 250°C 以上时, 贮存效能快速降低。

贮存效能在高温时快速降低的原因是由于在 900°C 下煅烧 2 小时期间形成了大的氧化钡颗粒。显而易见的是, 大颗粒损坏了贮存过程的动力学性质。在高于 250°C 的温度时, 氮氧化物和一氧化氮之间的平衡向一氧化氮方向移动。因此, 只有通过于贮存成分的反应将催化剂产生的二氧化氮从氮氧化物之间的平衡中除去, 才有可能在高温时得到良好的贮存效能。但是, 大的氧化钡颗粒不具有此等作用。

NOx 贮存效能的测定

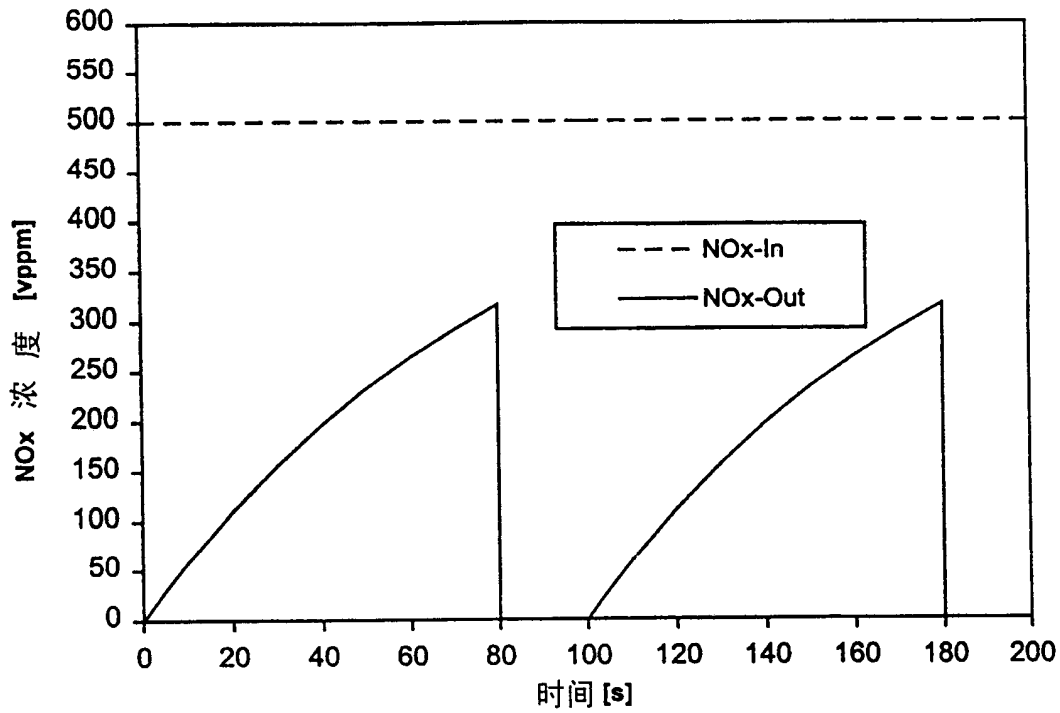


图1

实施例1的 NOx 贮存效能

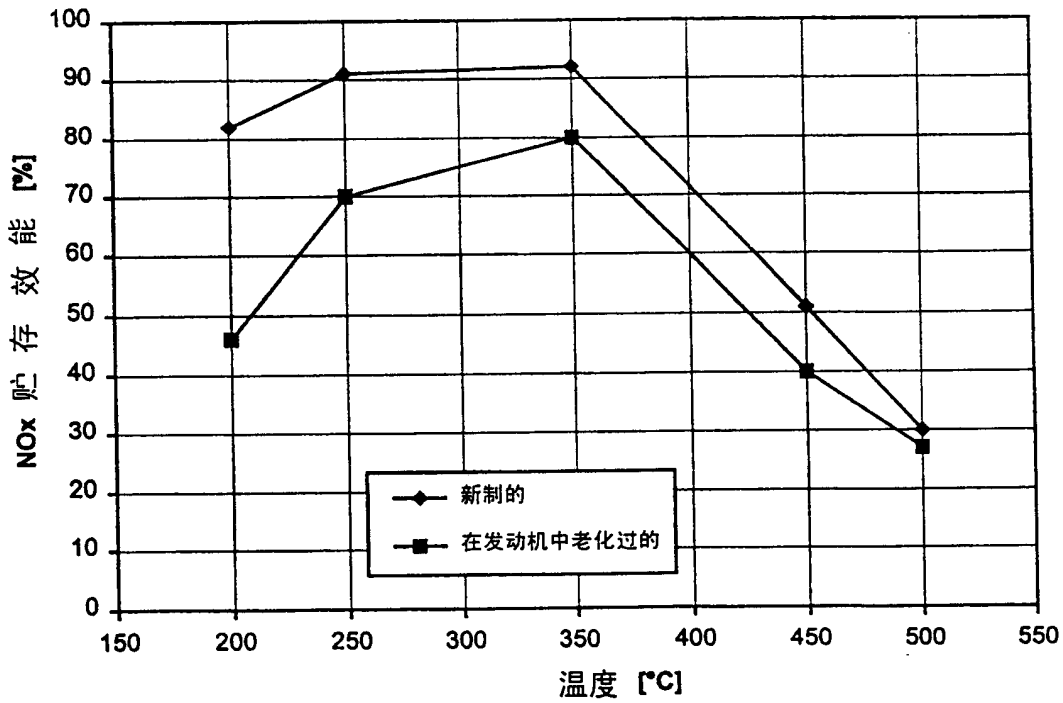


图2

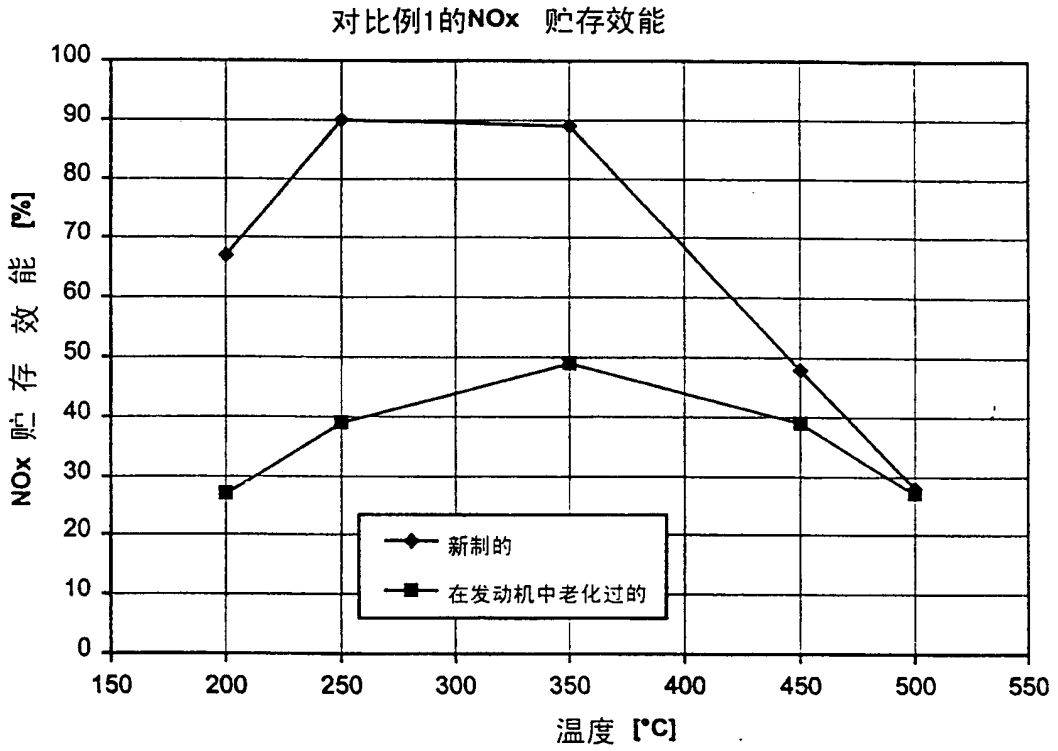


图3

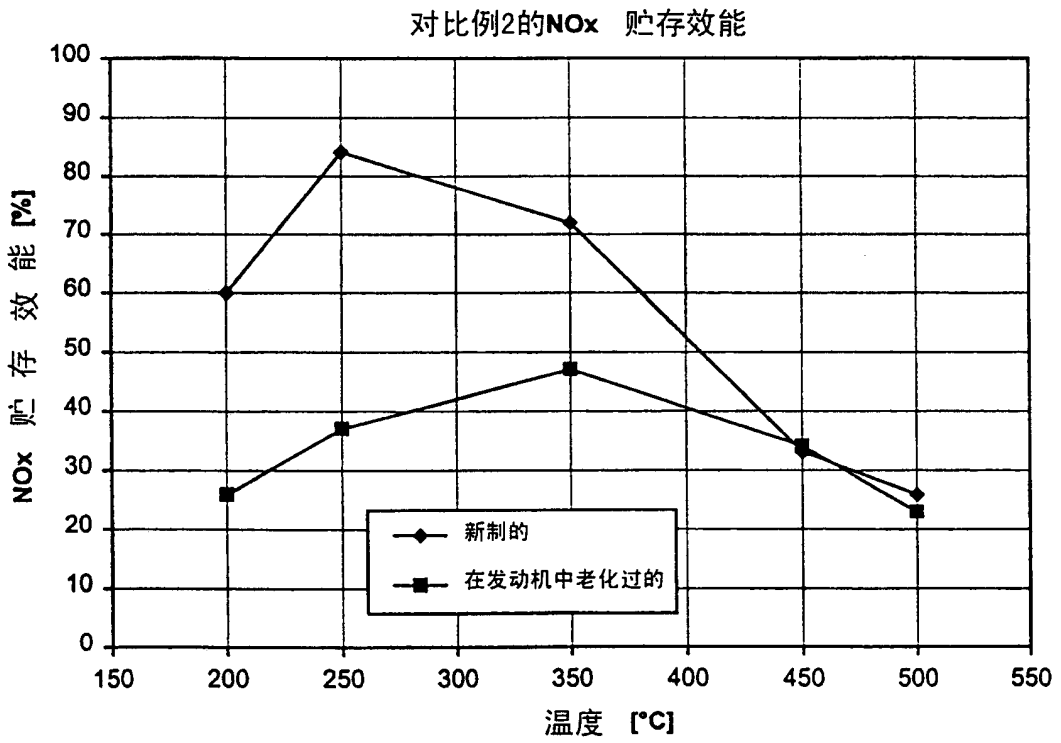


图4

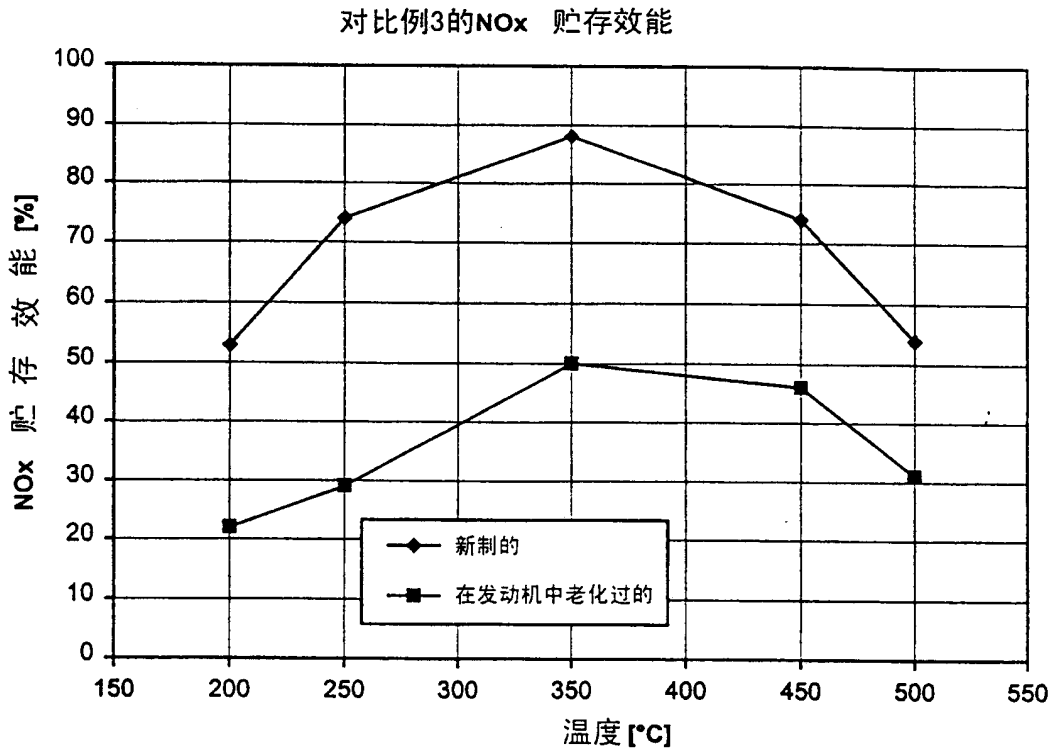


图5

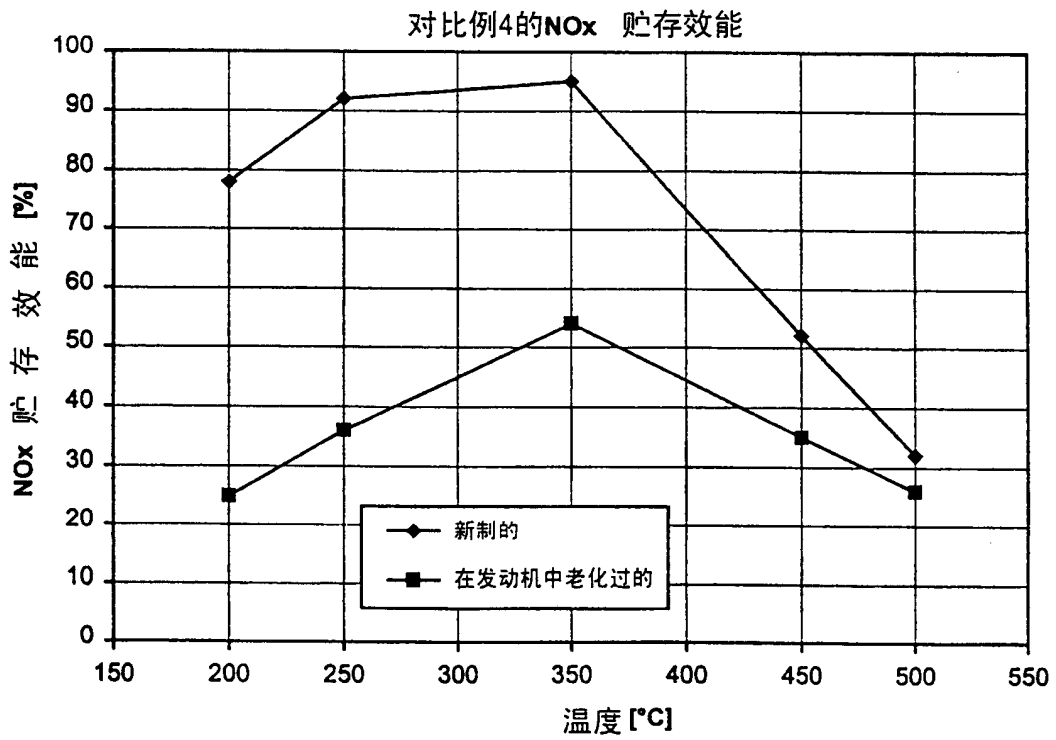


图6

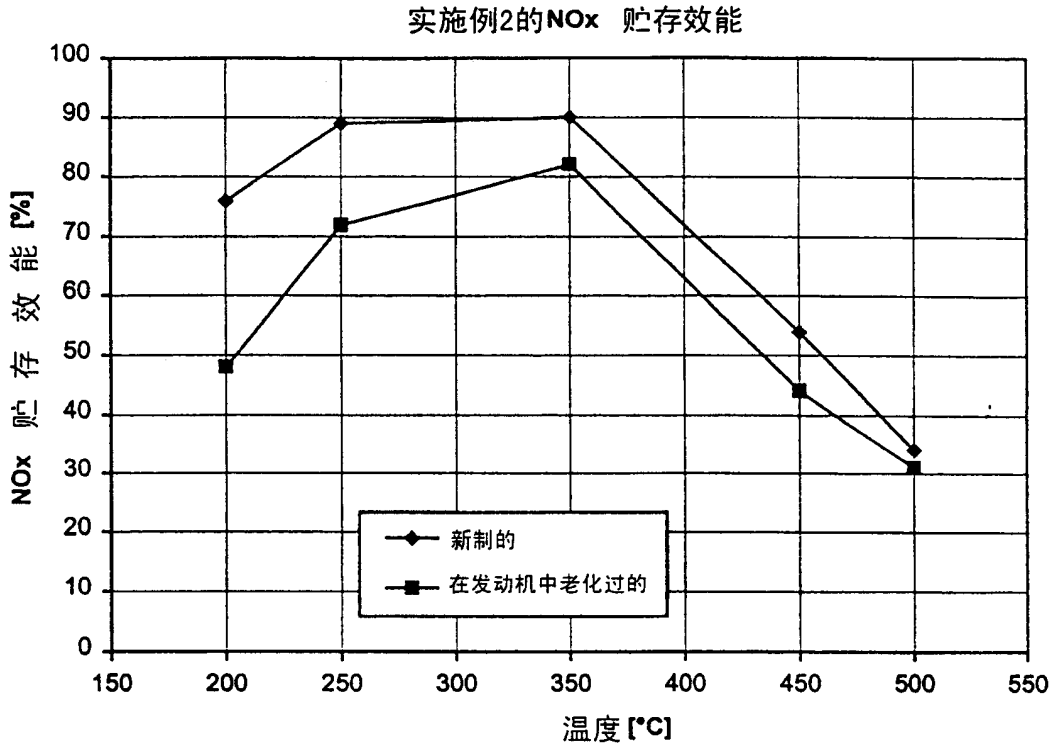


图7

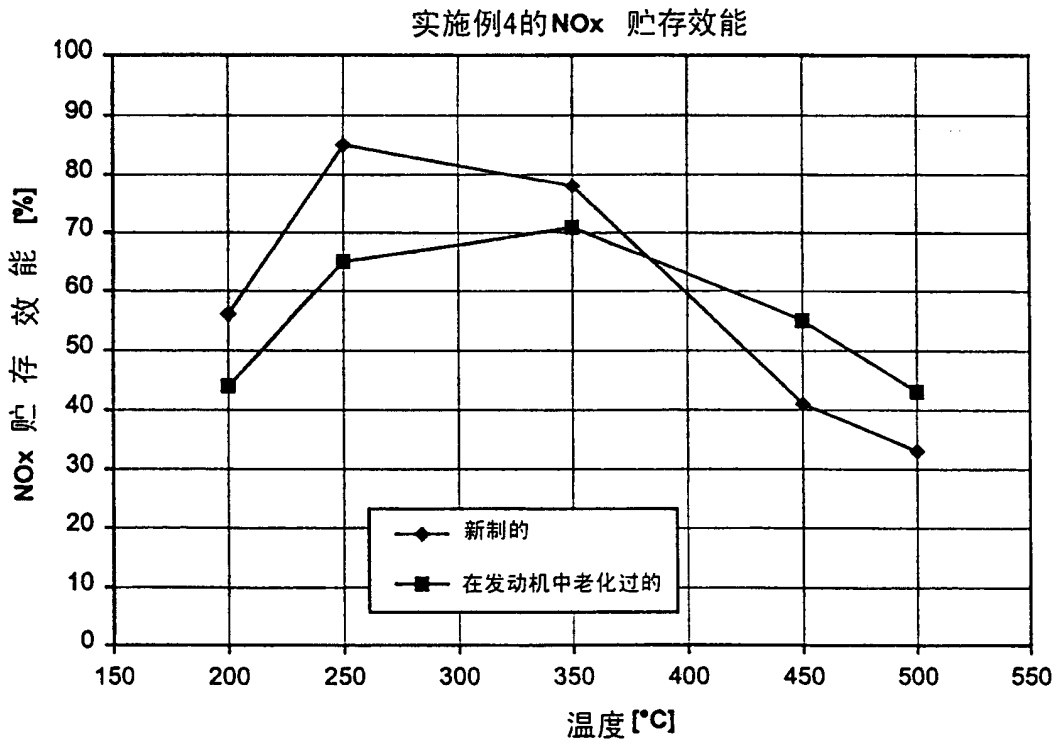


图8

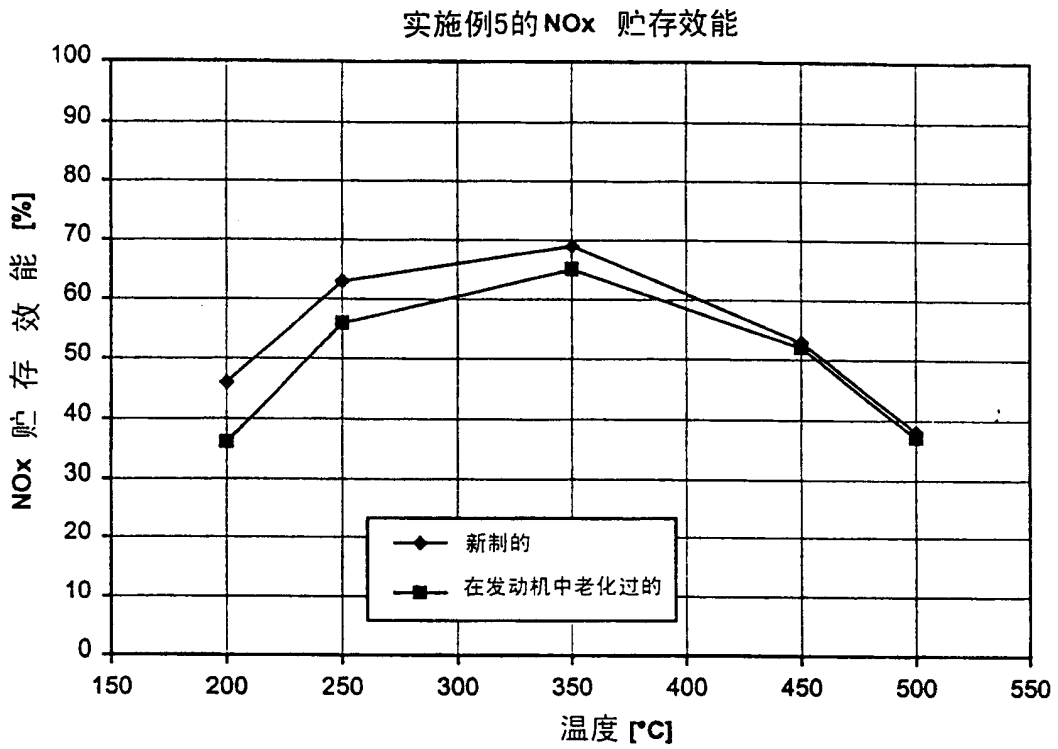


图9

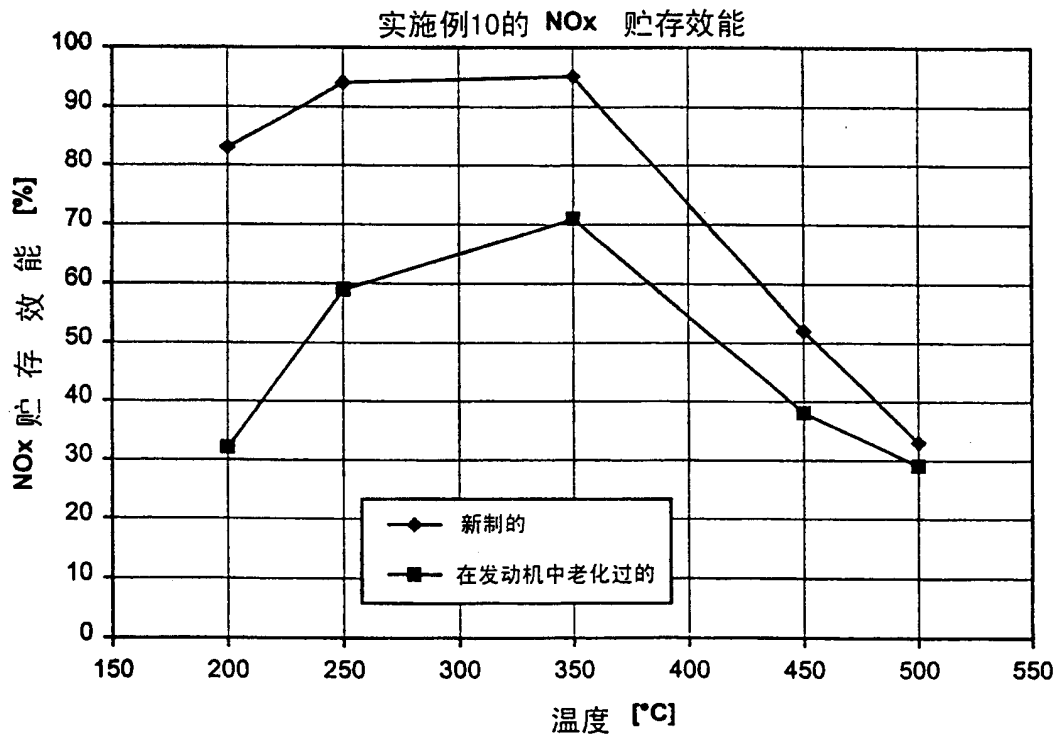


图10

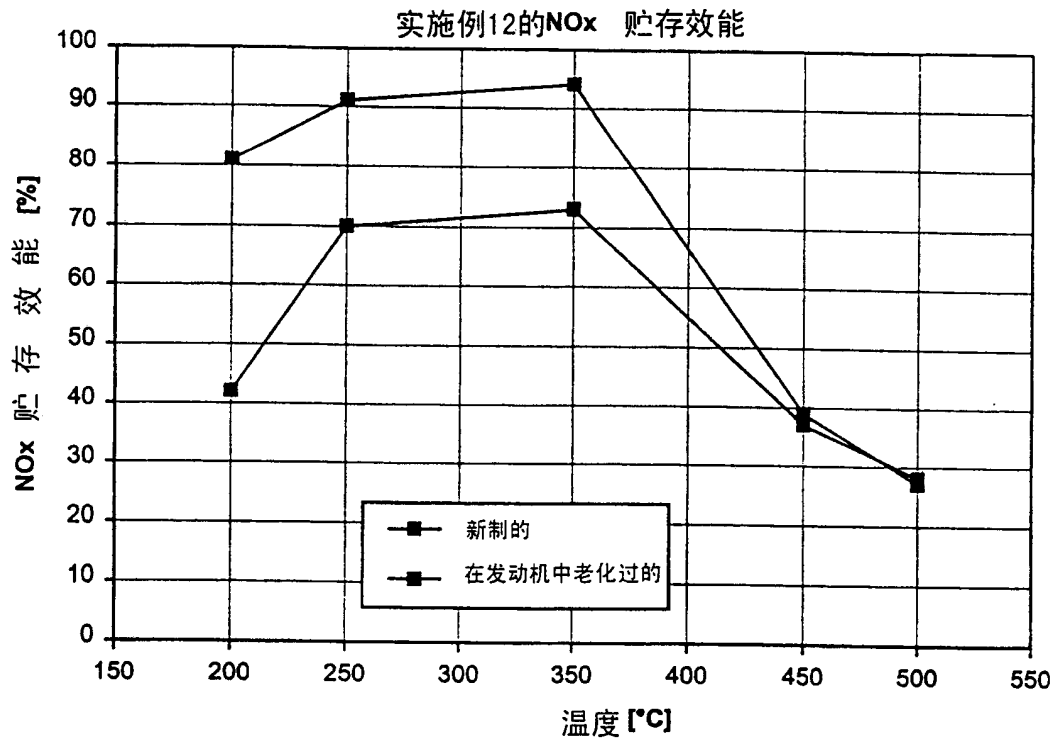


图11

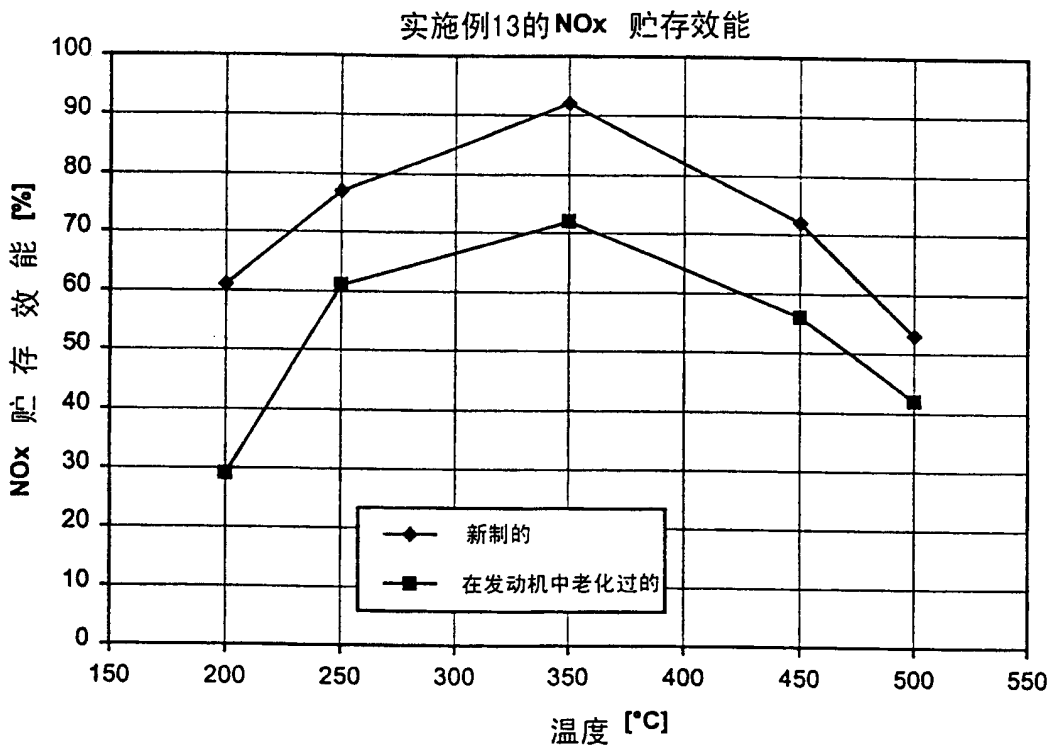


图12

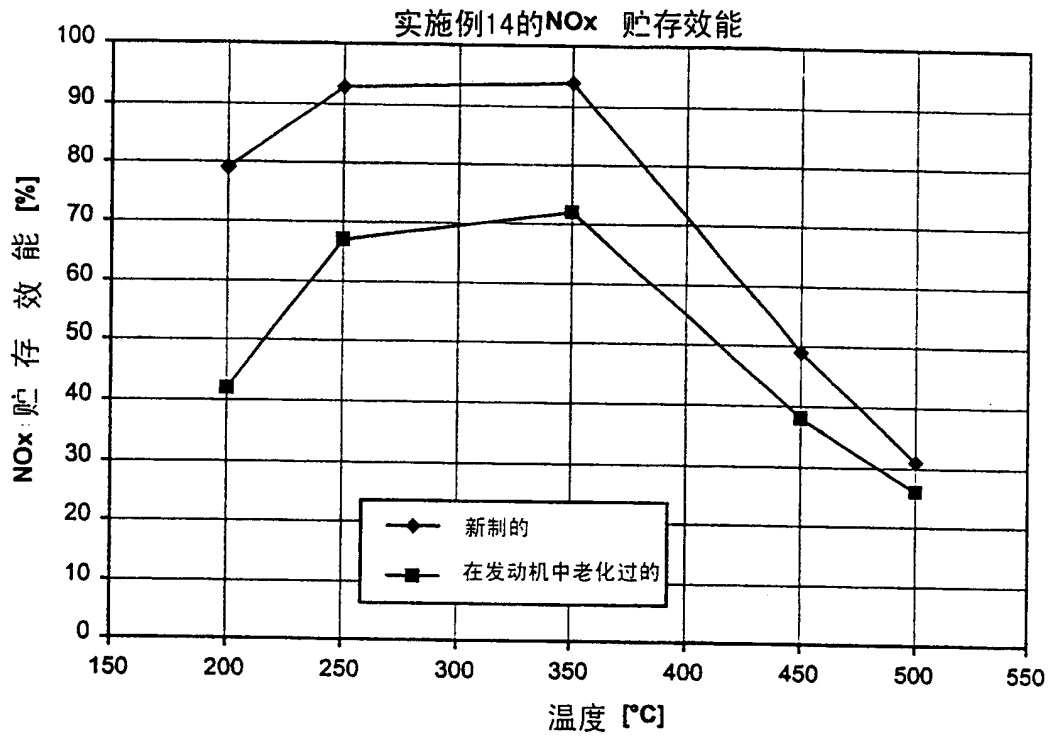


图13

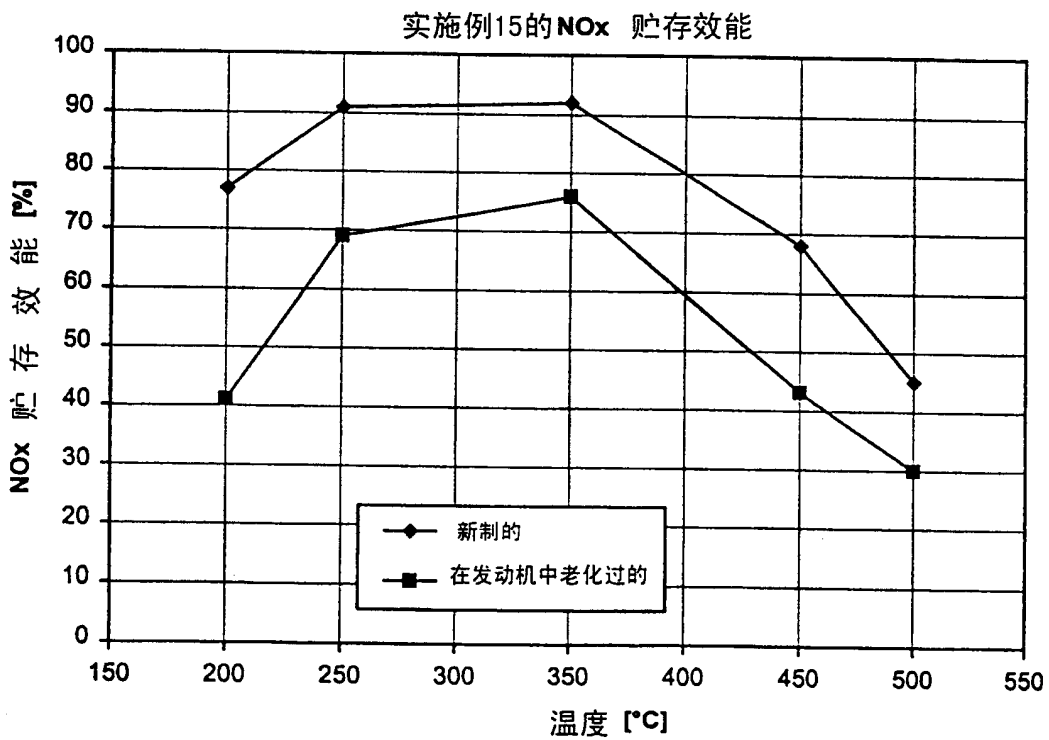


图14

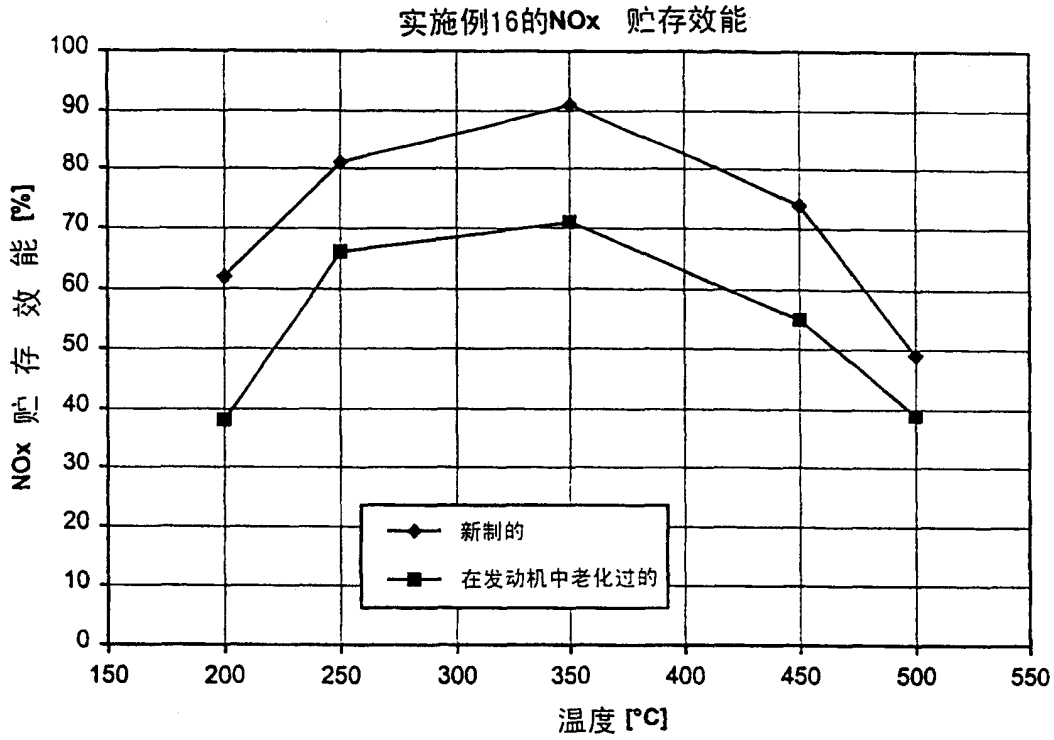


图15

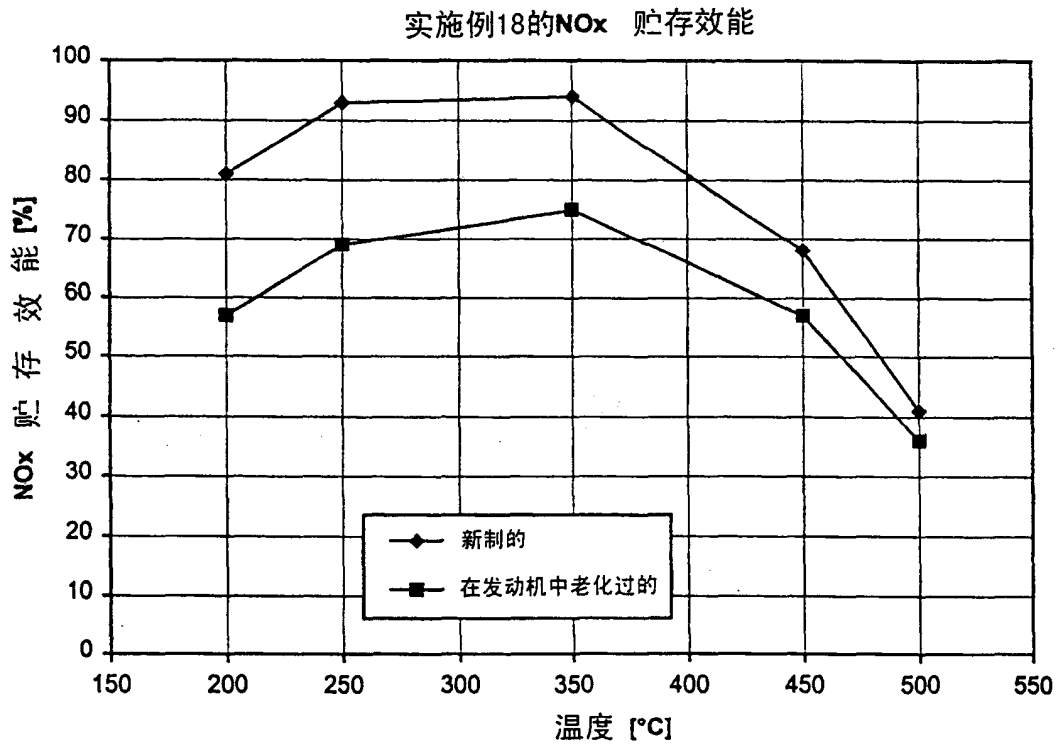


图16

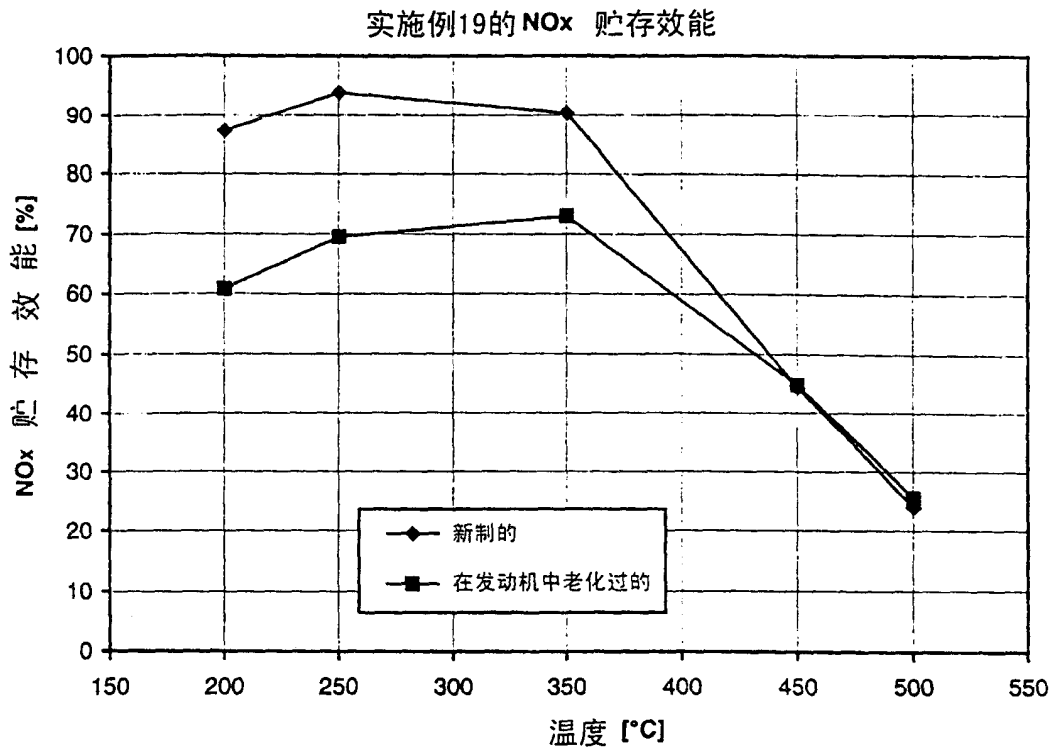


图17

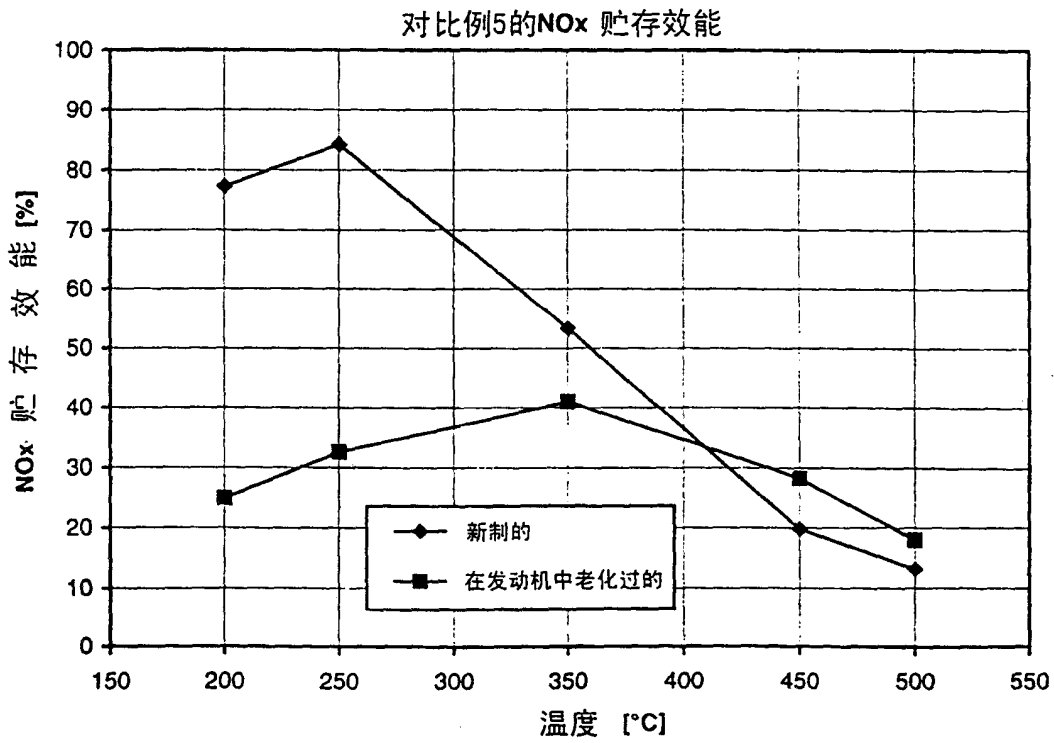


图18