



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 89103518.4

[51] Int.Cl.
B01J 23/40

[43] 公开日 1989年12月20日

[22] 申请日 89.4.14

[30] 优先权

[32]88.4.14 [33]JP [31]90310/88

[32]88.4.14 [33]JP [31]90311/88

[71] 申请人 日本触媒化学工业株式会社

地址 日本大阪府大阪市

[72] 发明人 大幡知久 土谷一雄 北口真也

[74] 专利代理机构 中国专利代理有限公司

代理人 杨松坚

B01J 23/74 B01D 53/34

说明书页数: 28 附图页数: 3

[54] 发明名称 用于净化排出气体的催化剂及其制备方法

[57] 摘要

一种净化排出气体的催化剂的制备: 将催化剂组合物涂于单体结构的蜂窝载体上, 该催化剂组合物由用 (a) 氧化锆或 (b) 氧化锆及氧化钇或氧化钙中至少一种来稳定的铈氧化物颗粒, 耐火无机氧化物颗粒, 占催化剂的 0.02 到 2% (重) 的铈以及催化剂组合物的 0 到 10% 的铂和钨组中至少一种铂族金属组成。

△
▽

1. 一种净化排放气体的催化剂，由在单体结构的蜂窝载体上涂覆一种催化剂组合物而制成，该催化剂组合物由 (a) 氧化锆或 (b) 氧化锆及氧化钇或氧化钙的任一种来稳定的铈氧化物颗粒，耐火无机氧化物颗粒，占催化剂组合物 0.02 到 2 % (重) 的铈和 0—10 % (重) 的至少一种铂族金属构成。

2. 按权利要求 1 的催化剂，其中稳定的铈氧化物颗粒通过将比表面积在 60 到 200 m^2/g 的锆氧化物或氢氧化物浸在 (i) 铈盐或 (ii) 铈盐及钇盐或钙盐的至少一种组成的溶液中，将浸后颗粒干燥后焙烧而获得。

3. 按权利要求 1 的催化剂，其中稳定的铈氧化物含浓度在 10 到 50 % (重) 的二氧化铈，且其 X 射线衍射谱无铈氧化物的结晶峰值。

4. 按权利要求 3 的催化剂，其中稳定的铈氧化物在 900 $^{\circ}C$ 下焙烧 10 小时后其 X 射线衍射谱有一个氧化锆正方结晶的峰值，所说铈氧化物以浓以固态溶液的形结合，且氧化锆的相转换被 (a) 二氧化铈或 (b) 二氧化铈和氧化钇或氧化钙的任一种以正方结晶形式所稳定。

5. 按权利要求 1 的催化剂，其中所说的催化剂组合物含 10 到 80 % (重) 的稳定的铈氧化物。

6. 按权利要求 1 的催化剂，其中铈至少附着于稳定的铈氧化物颗粒或耐火无机氧化物颗粒中的一种上。

7. 按权利要求 1 的催化剂，其中所说的耐火无机氧化物至少是活性氧化铝，二氧化硅，二氧化钛和氧化锆中的一种。

8. 按权利要求7的催化剂,其中所说耐火无机氧化物为活性氧化铝。

9. 按权利要求8的催化剂,其中所说活性氧化铝含有至少一种铈,钇,镧,铈,铁,钡,镍和钴的氧化物。

10. 按权利要求1的催化剂,其中所说的稳定的铈氧化物是由氧化锆来稳定的。

11. 按权利要求10的催化剂,其中所说的稳定的铈氧化物是通过将比表面积为60到200 m²/g的氧化锆浸入铈盐中,并焙烧浸后的氧化锆而得。

12. 按权利要求1的催化剂,其中选自铂和钯组的铂族金属含量占催化剂组合物的0.001到5%(重)。

13. 按权利要求6的催化剂,其中所说的铈占耐火无机氧化物的1到20%(重)。

14. 按权利要求1的催化剂,其中所说的催化剂组合物还包括不含铈的耐火无机氧化物。

15. 按权利要求1的催化剂,其中所说铂和钯组中的铂族金属附于带铈的耐火无机氧化物和稳定的铈氧化物中的至少一种成份上。

16. 按权利要求14的催化剂,其中所说的铂和钯组中的铂族金属附于带铈的耐火无机氧化物,稳定的铈氧化物和不带铈的耐火无机氧化物中的至少一种成份上。

17. 按权利要求14的催化剂,其中所说的不带铈的耐火无机氧化物至少为活性氧化铝或二氧化硅中的一种。

18. 按权利要求17的催化剂,其中所说的耐火无机氧化物是活性氧化铝。

19. 按权利要求18的催化剂,其中所说的活性氧化铝至少含铈,钇,铜,钨,铈,铁,钡,镍和钴的氧化物中的一种。

20. 按权利要求6的催化剂,其中所说的带铈的耐火无机氧化物以平均直径为0.5到20 μm 的聚合颗粒形式含于催化剂组合物中。

21. 按权利要求1的催化剂,其中所说催化剂组合物的量为每升载体含50到300g。

22. 一种制备净化排出气体催化剂的方法,它包括以下步骤,制备含带有占催化剂组合物0.02到2%(重)铈的耐火无机氧化物的催化剂组合物,用(a)氧化锆或(b)氧化锆及氧化钇和氧化钙的至少一种来稳定的铈氧化物颗粒,占催化剂组合物0到10%(重的耐火无机氧化物颗粒,至少一种选自铂和钨族的铂族金属,将催化剂组合物制成水浆料,将该水浆料涂在单体结构的蜂窝载体上,然后将该涂覆了的载体干燥。

用于净化排出气体的 催化剂及其制备方法

本发明涉及一种用于净化排出气体的催化剂及其制备方法。特别涉及这样一种催化剂，它通过同时除去汽车内燃机排出气中的诸如碳化氢(HC)，一氧化碳(CO)和氧化氮一类有害成份来净化排出气体，例如，特别涉及一种净化排出气体的催化剂，它即便在温度升高时的氧化气氛中这样的恶劣条件下仍能保持显著的耐用性，并且在低温状态下表现出对有害气体的高清除性能。

在本发明以前，已有许多种净化由汽车内燃机中排出气体的催化剂。目前，同时排除 CO，HC，NO_x的三用催化剂是净化排出气体用催化剂发展的主流。

上述三用催化剂通常这样制备，将铂(Pt)，钯(Pd)，铑(Rh)一类活性成份单独或一起沉积在粉末状耐火无机物上(例如氧化铝或氧化锆)，制备成催化剂组合物，并将催化剂组合物涂覆在单体堇青石一类的载体上。这些种三用催化剂(含有密集地分布于活性氧化铝中的包括铑在内的铂族金属以及含有混合在催化剂组合物内的氧化铈(二氧化铈))据称有显著的净化能力。

更进一步说，为促进及稳定作为催化剂活性成份的贵金属的催化活性，而在催化剂活性成份中增加选自稀土元素的Ⅷ组元素化合物，碱金属化合物，碱土金属化合物作为促进成份是一种时尚。特别是氧化铈(CeO₂) (一种稀土化合物)作为促进催化剂有着显著的作用及广泛的用途。

通常，铑是一种对净化 NO_x 废气及在低温下燃烧的催化剂能力

有很大影响的·贵金属成份。然而，众所周知，在温度升高的氧化气氛中这类不利的条件下，铈在氧化铝中扩散并因此失去活性（见J·Catal 50, 407 (1977)）且铈及二氧化铈会发生不希望的相互干扰。在日本专利公开昭61(1986)—11, 147中，公开了通过调整铈的粒子直径来减少铈与氧化铝相互干扰的情况。然而，就湿法还原而言，该方法步骤复杂。我们已经证实，该方法不能充分达到抑制铈和二氧化铈相互干扰的目的。有若干种将二氧化铈加入催化剂组合物中的方法是已知的，一种方法通过在二氧化铈溶液中浸入活性氧化铝使二氧化铈沉积在催化剂组合物上，另一种方法是将铈的氧化物，氢氧化物或碳酸盐加入催化剂组合物中。然而，当二氧化铈沉积在活性氧化铝上时，存在着二氧化铈的粒子易增大及缺乏热稳定性的缺点。在催化剂组合物中加入大量铈化合物使得二氧化铈的消耗过大，以致使产出的催化剂昂贵，而且，二氧化铈与铈之间的频繁接触增加了不希望有的干扰并使得活性丧失。日本专利公开昭60(1985)—171, 233和日本专利公开昭62(1987)—1681, 544中已公开了以下情况，就稳定铈的效果而言，所有稀土元素均与钇、钙及氧化镁一样有效。另外，将稀土元素用于催化剂中还有助于催化的维持。

在催化剂领域中，氧化锆的使用大多是为了稳定催化剂组合物比表面积和其它类似物理性能。例如在日本专利公开昭57(1982)—29, 215和公开昭57(1982)—153, 737中提出了几种关于氧化锆作为铂族金属的载体的应用。

氧化锆作为铂族金属的载体具有较理想的性能。然而，锆对热环境敏感且在升高的温度下长期使用时易丧失活性。例如，在日本专利

公开昭 57 (1982)—2 , 382 中公开了一项关于用氧化锆作为热稳定烧结产品的发明。这种氧化锆热稳定烧结产品与某些催化剂成份(如铂族金属及氧化铈)间缺少结合力且易于引起活性成份颗粒增长和结晶增长,其结果生产出的催化剂热稳定性低且不耐用。

本发明的一个目的是提供一种新的净化排出气体的催化剂及其制备方法。

本发明的另一目的是提供这样一种净化排出气体的催化剂,当它在氧化气氛中这样的恶劣条件下升温工作时具有显著的耐用性,并且在低温下对排出气体内的有害物质有很高的清除能力。

上述发明目的通过净化排出气体的催化剂来完成,所述催化剂通过将催化剂组合物附着在单体结构的蜂窝状载体上构成,其中催化剂组合物含有以(a)氧化锆或(b)氧化锆及氧化钇或氧化钙两种化合物中的至少一种来稳定的铈氧化物颗粒,耐火无机氧化颗粒,铈(其重为0.02—2%,占催化剂合成物量的百分比),以及至少一种选自铂和钯组的铂族金属(其重量为0到10%,占催化剂合成物的量的百分比)。

本发明通过把加入催化剂组合物的铈沉积在诸如氧化铝类的耐火无机氧化物的高聚颗粒上以及调整形成很大平均直径的聚合颗粒使铈的耐用性明显得到改善。

还可进一步看出,通过将沉积的二氧化铈散在高面积的氧化锆或氢氧化锆上使得非晶二氧化铈具有高的热稳定性及促进效果,并且非晶二氧化铈几乎不与铈相互干扰。此外含有根据前面叙述已得到的载铈的高聚无机氧化物和用氧化铈稳定的二氧化铈的催化组合物可抑制不希望出现的与铈的相互干扰,并且即便在遇到温度升高的氧化环境这样不利

的条件下仍保持显著的耐用性和低温活性。这些成果已被本发明所完成。

上述目的还通过一种生产净化排出气体的催化剂的方法来实现，该方法包括制备一种催化剂组合物，该催化剂组合物的构成如下，带有 0.02 到 2% 的铈（占催化剂合成物量的百分比）的耐火无机氧化物，以（a）氧化锆或（b）氧化锆及氧化钇或氧化钙两种化合物中的至少一种来稳定的氧化铈颗粒，载有 0 到 10% 的至少一种选自铂和钯组的铂族金属（占催化剂合成物的百分比）的耐火无机氧化颗粒，将催化剂组合物调成含水浆料，再将其附着于单体结构的蜂窝载体上，然后把载体烘干。

图 1 是本发明所涉及的典型催化剂的 X 射线衍射图。

图 2 到图 4 是用于比较的催化剂 X 射线衍射图。

图 5 是用 X 射线光电分光镜比较用于本发明催化剂中和一般催化剂中测定的二氧化铈 $Ce_{3d5/2}$ 结合能力的测定结果的图线。

本发明所用催化剂组合物由下列成份组成，由（a）氧化锆或（b）氧化锆及氧化钇和氧化钙中的至少一种来稳定的氧化铈颗粒，耐火无机氧化颗粒，铈及至少一种任选的铂和钯组的铂族金属。催化剂合成物中的铈单独或与铂族金属一起沉淀在耐火无机氧化物颗粒和/或稳定的铈氧化物颗粒上。

铈的重量占 0.02 到 2% 之间，最好是在 0.1 到 1% 之间（占催化剂合成物的量的百分比）。保持铈的最好方法是使耐火无机氧化物颗粒的保持浓度在 1—20%（重）之间。假如这个量小于 1%，则沉淀的铈呈现近似一般的离散状态，与诸如氧化铝类耐火无机氧化物产生严重的相互干扰，并且丧失所希望的耐久性。假如重量超过

20%，则初始性能低且铈的颗粒在使用中易增大。当制备的保持铈的耐火无机氧化物的合成物聚合颗粒在0.5到20 μm之间（最好在1到10 μm之间），并散在催化剂组合物之间时，有助于缓和铈与耐火无机氧化物或促进物质之间的相互干扰和反应，而不降低净化排出气体的反应。

耐火无机氧化物可采用氧化铝，二氧化硅，二氧化钛及氧化铈等。尤其理想的是γ，δ或θ形结晶的活性氧化铝。

包括铈在内的铂族金属的沉淀方法没有特殊的限定。例如，可采用普通的浸渍方法。这种组合物可通过充分搅拌铈盐的水溶液（例如硝酸铈、氯化铈或硫酸铈）和颗粒状的耐火无机氧化物获得，然后干燥及焙烧该混合物。焙烧温度在300℃到700℃之间，400℃到600℃是较佳选择。

以氧化锆来稳定的铈氧化组合物是本发明的第二个特征，它通过将氧化锆或非晶锆氢氧化物（例如具有60到200 m²/g，最好为80到200 m²/g的大比面积的氢氧化锆微粒）浸渍在铈盐水溶液中，然后把浸渍颗粒晾干，并在400℃到700℃下焙烧，最佳焙烧温度为500℃到600℃。铈盐可采用硝酸铈、氯化铈、硫酸铈以及乙二酸铈等。

以氧化锆来稳定的铈氧化组合物中二氧化铈的含量应在10到50%（重）之间，其中20到30%是较佳选择。当二氧化铈的含量优选在20到30%之间时，产生出的合成物为含二氧化铈的均匀固态溶液。

粉末状的，氧化锆稳定的铈氧化组合物可通过将铈盐及锆盐一同沉淀而得。

上述粉末状的，氧化锆稳定的铈氧化物通过X衍射线分析可见氧化锆的单体结晶结构。当该粉末在900℃空气中焙烧10小时，在X衍射线图上显示出氧化锆的四方晶体曲线，这表明氧化锆在四方晶体中被二氧化铈稳定（与不含二氧化铈的氧化锆粉末相比较）且可见一个单结晶的晶体峰。焙烧最好在400到700℃下进行。

更进一步，在900℃的空气中焙烧10小时后所测定的比表面积，不含二氧化铈的氧化锆粉末不大于 $10\text{ m}^2/\text{g}$ ，而含有10—50%二氧化铈的氧化锆稳定的铈氧化物粉末不小于 $30\text{ m}^2/\text{g}$ 。这较清楚地表明，二氧化铈有助于合成物的加热稳定。

当经过热处理后达到比表面积小于 $60\text{ m}^2/\text{g}$ 的氧化锆烧结产品被作为氧化锆源使用时，X衍射线显示的二氧化铈和氧化锆的结晶体表明不能得到固态溶液。

如果在粉末状氧化锆稳定的铈氧化物中的二氧化铈含量少于氧化锆重量的10%，则在950℃下焙烧10小时后局部出现一个氧化锆单结晶晶体峰。如果二氧化铈含量超过50%出现一个二氧化铈峰。

当氧化锆稳定的铈氧化物用氧化钇和/或氧化钙进一步稳定时，氧化锆稳定的铈氧化物粉末的效果更好。在被氧化锆，氧化钇和/或氧化钙稳定的铈氧化物中，氧化钇和/或氧化钙的含量在0.5—15%之间，其中1—5%之间是较佳选择。组合物的X衍射线显示出二氧化铈晶体无峰这一事实表明铈氧化物是稳定的。氧化钇和/或氧化钙的稳定通过在向氧化锆或锆的氢氧化物中浸渍铈盐的同时或之后浸渍钇盐和/或钙盐，再干燥并焙烧来实现。焙烧温度

为400℃—700℃，其中500℃—600℃为较佳选择。

本发明涉及的稳定的铈氧化物即便处在大于800℃的高温氧化环境中，其X衍射线也未显示二氧化铈和氧化钇的结晶有峰值，但显示出了氧化锆方结晶的峰值。二氧化铈及氧化钇在X衍射图上无峰值可以作出下述合乎逻辑的解释，我们假定铈和钇都已与氧化锆一起形成固态溶液，或被沉淀并扩散到氧化锆颗粒间的隙缝里。

钇和钙加到所述组合物中对于稳定氧化锆并同时改变二氧化铈的氧化条件是有效的，这已被我们证实。用X射线光电分光镜的方法检验的结果表明钇和钙的加入导致Ce的氧化值增加。这说明在二氧化铈的表面上已形成活性氧粒子。

所得稳定的铈氧化物含在催化剂组合物中，浓度为10—80（重）%，其中20—40%是较佳选择（占催化剂组合物的量的百分比）。稳定的铈氧化物与铂族金属的结合使用于净化内燃机排出气体的理想催化剂的制备成为可能。

铈附着于由单独的氧化锆或由氧化锆与氧化钇或氧化钙组合物所稳定的铈氧化合成物的颗粒上。没附着铈的耐火无机氧化物也可选择地附着在催化剂组合物中。当具有较大表面积的耐火无机氧化物（如活性氧化铝或二氧化硅）与催化剂结合时，可以使催化剂组合物具有象气体扩散一样的物理效果。当耐火无机氧化物含有一种稀土元素，一种基本金属元素（例如铁、铬、锰或镍），或一种除铈以外的铂族金属时，所产生的催化剂组合物的净化能力有进一步的改善。

当必要时，除铈以外的铂族金属可以沉淀到附有铈的耐火无机氧化物上，由氧化锆单独或由氧化锆与氧化钇和/或氧化钙结合稳定的铈氧化物上，或不带铈的耐火无机氧化物上。沉淀的铂族金属的量为

0—10% (重) 之间, 而 0.001—5% 之间较理想, 最理想的范围是 0.5 到 2%。沉淀方式与上述沉淀铈的方式相同。

由上述组合物, 通过下述过程制成精加工的催化剂, 用球磨机制成含水浆料, 将该浆料附着在单体结构的蜂窝形载体上, 再将其干燥, 对附着浆料的蜂窝状载体有选择地焙烧, 其焙烧温度在 100℃—700℃ 之间, 其中 150℃—500℃ 之间是较佳选择。

适用于本发明的单体结构的蜂窝状载体包括, 堇青石, 莫来石以及 α -氧化铝一类陶瓷物质, 以及不锈钢和 Fe—Cr—Al 合金钢等金属单载体。每升载体所带催化剂组合物的重量为 50—300 g 之间, 其中 100—250 g 为较佳选择。

下面根据实施例对本发明作进一步说明, 但应指出, 本发明并不限于这些实施例。

实施例 1:

将 50 g 具有 $92 \text{ m}^2 / \text{g}$ 比表面积氧化铈微粒 (由 Daiichi Kigenso K. K. 生产) 浸入 100 ml 含 50 g 硝酸铈 [$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$] 的水溶液中并混合。然后将浸渍的微粒彻底地干燥并在 500℃ 下焙烧 1 小时 (该产品称之为“试样 1”)。

对比实施例 1

按实施例 1 的方法, 用 $155 \text{ m}^2 / \text{g}$ 比表面积的氧化铝 (γ -氧化铝) 代替氧化铈, 获得试样 a。

对比实施例 2

按实施例 1 的方法, 换用具有 $45 \text{ m}^2 / \text{g}$ 比表面积的氧化铈, 获得试样 b。

实施例 2

按实施例 1 的方法，仅将硝酸铈含量变为 100 g 得试样 2。
对比实施例 3

按实施例 1 的方法，仅将硝酸铈含量变为 200 g 得试样 c。
实施例 3

在含 0.5 g 铈的氯化铈水溶液中浸入 5 g 比表面积为 $90 \text{ m}^2/\text{g}$ 的氧化铝 ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$)。然后把浸渍的氧化铝彻底干燥，在 500°C 的温度下焙烧一小时。

然后把 200 g 比表面积为 $155 \text{ m}^2/\text{g}$ 的氧化铝 ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) 浸入含 2.5 g 铂的氯化铂水溶液中得到含铂的氧化铝。将上述两种粉末与用实施例 1 中方法获得的 100 g 铈化合物加入到球磨机中湿磨 20 小时，得到一种含水的浆料。把横截面上每平方英寸大约有 400 个孔的堇青石单体载体 (长 76 mm，内径 76 mm) 浸入含水浆料中，从浆料取出，用压缩空气将孔中多余的浆料吹走并干燥，得到催化剂 3。对催化剂涂层上任意 300 个点照像放大 3000 倍，并用电子探测微量分析仪 (EPMA) 分析铂和铈的分布，可发现含铈的氧化铝以平均直径为 $3 \mu\text{m}$ 的颗粒状散布，而铂则绝不以颗粒形式聚集。通过荧光的 X 射线检验可知，催化剂 3 的每一个含 0.081 g 铂，0.016 g 铈以及 0.9 g CeO_2 。

实施例 4

含铈和铂的氧化铝的制备如下，把 10 g 比表面积为 $155 \text{ m}^2/\text{g}$ 的氧化铝 ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) 浸入氯化铈和氯化铂的混合溶液中 (其中含 0.5 g 铈和 2.5 g 铂)，将浸后的氧化铝干燥，然后在 500°C 下焙烧 1 小时。将 80 g 用实施例 2 方法获得的铈化合物和 210 g γ -氧化铝在球磨机中湿磨，得到含水浆料。然后按实施例

3 的步骤得到催化剂 4。通过 E P M A 的分析可知，催化剂涂层上含有铂和以 $5 \mu\text{m}$ 直径的颗粒形式散布的含铈氧化铝。催化剂含量见表 1。

对比实施例 4

用净化的水稀释含有 0.5 g 铈和 2.5 g 铂的氯化铈和氯化铂。然后将 220 g 比表面积为 $155 \text{ m}^2 / \text{g}$ 的 γ -氧化铝加入到稀释的水溶液中，干燥后在 500°C 下焙烧 1 小时得到粉末，将其在球磨机中与 80 g 市上可购到的铈氧化物湿磨，并用实施例 3 的方法处理得到催化剂 d。用 E P M A 检测催化剂涂层可见，铂和铈形成的颗粒的直径均不超过 $0.5 \mu\text{m}$ 。催化剂含量见表 1。

对比实施例 5

通过将 100 g γ -氧化铝加入到含 2.5 g 铂的氯化铂水溶液中，干燥并焙烧浸后的 γ -氧化铝得到含铂氧化铝。把其粉末与 80 g 市上可购到的铈氧化物加入球磨机中湿磨得到含水浆料把 120 g γ -氧化铝浸入含 0.5 g 铈的氯化铈水溶液中，并把其放入球磨机中研磨得到另一种含水浆料。在该含水浆料中的铈被通过含铈水浆料的硫化氢气固定。

将上述两种浆料的混合液附着于单体载体上，并将载体干燥后，在 400°C 下焙烧 1 小时，得到成品催化剂 e。用 E P M A 检测涂层可见所含的颗粒状铂和铈的直径小于 $0.5 \mu\text{m}$ 。催化剂成份含量见表 1。

实施例 5

将 5 g 比表面积为 $90 \text{ m}^2 / \text{g}$ 的 δ -氧化铝浸入含 0.3 g 铈的硝酸铈水溶液中，彻底干燥浸后的 δ -氧化铝，然后在 500°C 下

焙烧 1 小时，得到含铈氧化铝。把 100 g 以实施例 2 方法得到的铈化合物加到含 3.0 g 钯的硝酸钯水溶液中，然后干燥并在 500 °C 下焙烧 1 小时。

用得到的两种粉末和 200 g δ -氧化铝一起湿磨得到含水浆料，然后用实施例 3 中的方法处理得到催化剂 5。用 EPM A 检测其涂层可见，含铈氧化铝是以平均直径为 6 μm 的颗粒形式散布的。催化剂成份含量见表 1。

对比实施例 6

把 300 g 用对比实施例 1 方法得到的含二氧化铈氧化铝在球磨机中湿磨，制成含水浆料，然后用实施例 3 的方法处理，得到涂覆的单体载体。将载体在 500 °C 下焙烧 1 小时后，浸入氯化钯和氯化铈水溶液中，干燥后再在 500 °C 下焙烧，获得催化剂 f。用 EPM A 检测催化剂涂层可见，钯和铈颗粒直径均不超过 0.5 μm 。催化剂含量见表 1。

表 1

实施例号	催化剂号	Pt	Pd	Rh	CeC ₂
实施例 3	3	0.081	—	0.016	0.9
实施例 4	4	0.080	—	0.016	1.15
对比实施例 4	d	0.082	—	0.016	2.60
对比实施例 5	e	0.081	—	0.016	2.55
实施例 5	5	—	0.096	0.010	1.43
对比实施例 6	f	—	0.102	0.010	2.73

(g / Pc)

实施例 6

将实施例 1 到 2 及对比实施例 1 到 3 的试样以及在 1000℃ 下再焙烧 10 小时的同样试样用 X 衍射线检测，测得的峰值见表 2。

分别将实施例 1 和对比实施例 1 的试样与市场上可买到的二氧化铈(比表面积为 $70 \text{ m}^2 / \text{g}$) 在 1000℃ 下焙烧 10 小时，比较其氧的贮存能力。其结果见表 3。该测试的作法如下，用一普通的流体型装置，在 500℃ 下氢气中使试样还原，在连续流动的氮气中向试样供氧脉冲，从而确定试样的耗氧量。表 2 及 3 的结果表明，本发明涉及的二氧化铈化合物不会引起二氧化铈晶体的增大，并能保持理想的贮氧能力，即便在 1000℃ 氧化环境中亦如此。

表 2

试样号	CeO ₂ 含量 (%重)	500℃ 下焙烧 1 小时	1000℃ 下焙烧 10 小时
1	2.9	ZrO ₂ (单体)	ZrO ₂ (正方晶)
2	4.4	ZrO ₂ (单体)	ZrO ₂ (正方晶)
a	2.9	Al ₂ O ₃ (γ), CeO ₂	Al ₂ O ₃ (δ, θ, α), CeO ₂
b	2.9	ZrO ₂ (单体), CeO ₂	ZrO ₂ (单体), CeO ₂
c	6.1	ZrO ₂ (单体), CeO ₂	ZrO ₂ (正方晶), CeO ₂

表 3

试样号	氧耗量(mol) 每 mol 的 Ce
1	9.8×10^{-2}
a	0.1×10^{-2}
市上可购到 的二氧化铈	0.2×10^{-2}

实施例 7

为进行对比,将催化剂 3 到 5 及 d 到 f 在电炉中老化,然后检验催化性能。在电炉中老化过程在高温氧化环境的不利条件下进行(即在气温 900°C 下,进行 20 小时)。

催化性能的评价用一个电子控制发动机(4缸; 1800cc)来完成,催化剂入口气温由一热交换器由 200°C 变至 450°C ,以便找出除 CO, HC, NO_x 的比率。实际上,该发动机以 $90,000\text{hr}^{-1}$ 空速(SV)运转,且平均空气/燃料比率(A/F)为 14.6, 波动为 $\pm 0.5\text{A/F}$ 1 Hz。清除 CO, HC 和 NO_x 比率达 50% (T50)时,催化剂入口温度和该处温度为 450°C 时净化废气比率见表 4。

在发动机上经耐久试验后,再做类似的催化性能试验。在耐久性试验中,开动一电控发动机(8缸, $4,400\text{cc}$),平稳运行 60 秒,减速运行 6 秒(在此期间,切断燃料供应,且催化剂处在高温氧化环境中)。平稳运行时催化剂温度达 800°C ,在此条件下老化 50 小时。

在耐久性试验后,以同样方法用发动机对催化性能测定。结果见

表5。表4及表5表明，本发明涉及的催化剂不论在发动机正常工作条件下还是在高温氧化环境下均能减少退化并保持很理想的耐久性。

表 4

催化剂号	50%转换的温度(℃)			450℃下的净化率(%)		
	CO	HC	NO	CO	HC	NO
3	372	375	369	85	83	87
4	365	371	360	88	87	88
d	426	431	422	69	65	71
e	403	410	401	72	70	72
5	355	358	356	97	98	96
f	394	397	399	83	85	82

表 5

催化剂号	50%转换的温度(℃)			450℃下的净化率(%)		
	CO	HC	NO	CO	HC	NO
3	341	345	337	92	87	91
4	337	340	335	95	92	93
d	389	393	382	80	77	81
e	372	379	370	83	78	83
5	368	370	368	90	92	88
f	401	405	407	77	81	72

实施例 8

含 26 % (重) 的二氧化铈的氧化锆稳定铈氧化物 (以后称 “ $\text{Ce} - \text{ZrO}_2$ ”) 粉末的制备如下, 将硝酸铈水溶液与比表面积为 $82 \text{ m}^2 / \text{g}$ 的氧化锆混合, 干燥后, 在 500°C 下焙烧 2 小时。

然后, 将含 $20 \text{ g Ce} - \text{ZrO}_2$ 和 80 g 比表面积为 $100 \text{ m}^2 / \text{g}$ 的活性氧化铝混合粉末浸入含 0.1 g 铈的硝酸铈水溶液中, 干燥后在 500°C 下焙烧 2 小时, 制备出一种催化剂合成物。

将催化剂合成物制成浆料, 将其涂在外径 33 mm , 长 76 mm , 横截面上每平方英寸有大约 400 个气孔的圆柱形堇青石单体载体上, 在 130°C 下干燥 3 小时, 得到带 6.5 g 催化剂合成物的催化剂成品。

上述含 26 % 二氧化铈的 $\text{Ce} - \text{ZrO}_2$ 粉末在 900°C 下焙烧 10 小时, 用 X 射线衍射。X 衍射图表明, 氧化锆正方晶体仅有一个峰值 (如图 1 所示。焙烧过的 $\text{Ce} - \text{ZrO}_2$ 粉末比表面积为 $42 \text{ m}^2 / \text{g}$ 。

实施例 9

按实施例 8 的方法, 仅换用含 13 % 二氧化铈的 $\text{Ce} - \text{ZrO}_2$ 粉末, 且在 $50 \text{ g Ce} - \text{ZrO}_2$ 和 50 g 活性氧化铝混合粉末中加入铈, 得到一种催化剂成品。

对比实施例 7

用含 5.2 g 硝酸铈 (作为二氧化铈), 14.8 g 硝酸锆 (作为氧化锆) 和 0.1 g 硝酸铈 (作为铈), 在其水溶液中浸入 80 g 比表面积为 $100 \text{ m}^2 / \text{g}$ 的活性氧化铝, 将浸后的氧化铝干燥, 并在 500°C 下焙烧, 制备出一种催化剂组合物。

把催化剂组合物制成浆料。用实施例 8 的方法将浆料附于单体载

体上，得到带 6.5 g 催化剂组合物的催化剂成品。

对比实施例 8

将 10 g 比表面积为 $62 \text{ m}^2 / \text{g}$ 的氧化铈粉和 30 g 比表面积为 $100 \text{ m}^2 / \text{g}$ 的活性氧化铝粉和面积为 $82 \text{ m}^2 / \text{g}$ 的氧化锆粉的混合粉浸入含 0.1 g 硝酸铈(作为铈)的水溶液中。把浸后的粉末干燥后，在 500°C 下焙烧，得到一种催化剂组合物。按实施例 8 的方法将组合物制成带 6.5 g 催化剂合成物的催化剂成品。

对比实施例 9

按实施例 8 的方法，换用比表面积为 $38 \text{ m}^2 / \text{g}$ 的氧化锆，得到催化剂成品。

其中 $\text{Ce}-\text{ZrO}_2$ 粉在 90°C 下焙烧 10 小时，并受 X 射线衍射。X 衍射线表明一个氧化锆单晶峰值和一个二氧化铈峰值(见图 2)。焙烧后的粉末比表面积为 $9.8 \text{ m}^2 / \text{g}$ 。

对比实施例 10

按实施例 8 的方法，换用含 7% 二氧化铈的 $\text{Ce}-\text{ZrO}_2$ 粉，把铈加入 80 g $\text{Ce}-\text{ZrO}_2$ 和 20 g 活性氧化铝粉中，得到一种催化剂成品。

把含 7% 二氧化铈的 $\text{Ce}-\text{ZrO}_2$ 粉在 900°C 焙烧 10 小时，用 X 射线衍射，表明氧化锆单晶主峰值和其正方晶体主峰值(如图 3 所示)。焙烧后的粉末比表面积为 $28 \text{ m}^2 / \text{g}$ 。

对比实施例 11

用实施例 8 的方法，换用含 85% 二氧化铈的 $\text{Ce}-\text{ZrO}_2$ 粉，将铈加入由 15 g $\text{Ce}-\text{ZrO}_2$ 和 85 g 活性氧化铝组成的混合粉中，得到一种催化剂成品。

把含 85% 二氧化铈的 $\text{Ce}-\text{ZrO}_2$ 粉在 900°C 下焙烧 10 小时，使其受 X 射线衍射，结果表明二氧化锆正方晶体局部峰值和二氧化铈峰值（见图 4）。焙烧后的粉末比表面积为 $3.1\text{ m}^2/\text{g}$ 。

实施例 10

将硝酸铈的水溶液与比表面积为 $98\text{ m}^2/\text{g}$ 的氢氧化锆混合，然后干燥并在 500°C 下焙烧 2 小时，制成含 28%（重）二氧化铈（占氧化锆百分比）的 $\text{Ce}-\text{ZrO}_2$ 粉。

将 25 g $\text{Ce}-\text{ZrO}_2$ 粉，115 g 含 3%（重）二氧化铈及 1%（重）氧化物的活性氧化铝粉（比表面积为 $123\text{ m}^2/\text{g}$ ）的混合粉浸入含 0.2 g 硝酸铈（作为铈）和 1 g 硝酸钪（作为钪）的混合水溶液中。把浸后的粉末干燥后在 500°C 下焙烧，制备出一种催化剂组合物。

将该催化剂组合物制成浆料，用实施例 8 的方法涂于单体载体上，得到带 9.2 g 催化剂组合物的催化剂成品。

实施例 11

含 23%（重）二氧化铈的 $\text{Ce}-\text{ZrO}_2$ 粉的制备：将硝酸铈及锆的混合水溶液与液胺处理，使这些盐溶液沉淀，取出沉淀物，干燥并焙烧 2 小时（ 500°C ）。该 $\text{Ce}-\text{ZrO}_2$ 粉末比表面积为 $91\text{ m}^2/\text{g}$ 。

然后，按实施例 10 的方法换用由沉淀法制出的 $\text{Ce}-\text{ZrO}_2$ 粉，得到带 9.2 g 催化剂组合物的催化剂成品。

实施例 12

按实施例 10 的方法，换用比表面积为 $82\text{ m}^2/\text{g}$ 的非晶氧化锆作 $\text{Ce}-\text{ZrO}_2$ 粉的氧化锆源，得到一种催化剂成品。

对比实施例 1 2

按实施例 1 0 的方法, 换用浸过硝酸铈的比表面为 $42 \text{ m}^2 / \text{g}$ 的氧化锆粉以及含 28% (重) 二氧化铈 (占氧化锆的百分比) 的 $\text{Ce}-\text{ZrO}_2$ 粉, 得到一种催化剂成品。

对比实施例 1 3

催化剂组合物按以下步骤制备, 将下述成份混合: 115 g 含 5% (重) 二氧化铈及 1% (重) 铁氧化物, 比表面积为 $123 \text{ m}^2 / \text{g}$ 的活性氧化铝, 18 g 非晶氧化锆 (比表面积为 $82 \text{ m}^2 / \text{g}$), 7 g 硝酸铈 (作为铈), 0.2 g 硝酸铈 (作为铈) 以及 1 g 硝酸钪 (作为钪)。干燥上述混合物后在 500°C 下焙烧 2 小时。

将这种组合物按实施例 1 0 的方法涂于单体载体上得到有 9.2 g 催化剂组合物的催化剂成品。

实施例 8 到 1 2 及对比实施例 7 到 1 3 中催化剂成品中每升含催化剂组合物的量见表 6。

表 6

催 化 剂	每升催化剂成品含催化剂组成的量 (g/升)							总含量
	Pd	Rh	CeO ₂	ZrO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃		
实施例 8	—	0.1	5.2	14.8	—	8.0	100.1	
实施例 9	—	0.1	3.7	43.3	—	5.0	100.1	
对比实施例 7	—	0.1	5.2	14.8	—	8.0	100.1	
对比实施例 8	—	0.1	0.0	3.0	—	6.0	100.1	
对比实施例 9	—	0.1	1.9	14.8	—	8.0	100.1	
对比实施例 10	—	0.1	1.0	24.5	—	2.0	100.1	
对比实施例 11	—	0.1	12.7	2.3	—	8.5	100.1	
实施例 10	1.0	0.2	12.6	17.8	1.8	107.6	141.0	
实施例 11	1.0	0.2	11.5	18.9	1.8	107.6	141.0	
实施例 12	1.0	0.2	12.6	17.8	1.8	107.6	141.0	
对比实施例 12	1.0	0.2	12.6	17.8	1.8	107.6	141.0	
对比实施例 13	1.0	0.2	12.6	17.8	1.8	107.6	141.0	

实施例 1 3

实施例 8 到 1 2 和对比实施例 7 到 1 3 的催化剂在用发动机进行耐久性试验后，测试其催化活性。

用市上可买到的电控发动机(8 缸, 4, 400 c c), 及一个充满催化剂试样并连于发动机排放系统的多级变换器进行耐久性试验。发动机由一个电动机匀速驱动60秒, 减速6秒(在此期间, 燃料供应切断, 催化剂处于不利的高温氧化环境中), 以便当匀速驱动时, 催化剂在进气温度达 800 °C 下老化 50 小时。

通过一个市场上可买到的电控发动机(4 缸, 1,800 c c) 及一个充满催化剂试样并与发动机排气系统相连的多级转换器来进行对老化的催化剂催化活性的试验测定。这一测定在催化剂进气口温度为 450 °C 及 90, 000 hr⁻¹ 空速下进行。在此情况下, 由外部振荡器提供的一个 1 Hz 的正弦波形信号被输入发动机控制器中, 以实现平均空气/燃料比的均匀变换, 使空气/燃料比(A/F) 的变化幅度在 ±0.5 A/F 及 1 Hz 范围内。同时, 提取催化剂进出口的气体进行分析, 可知当平均空气/燃料比(A/F) 在 15.1 到 14.1 的范围内时 CO, HC 和 NO_x 的消除比率。

通过由上述入口空气/燃料比得到的 CO, HC, NO_x 清除率数据作图, 可得一三用特征曲线。通过该三用特征曲线, 按三用催化剂性能的评价准则可知 CO 和 NO_x 清除比率曲线相交处(称为“交点”) 的净化率, 以及 HC 在交点处 A/F 值的清除率。

催化剂在低温下净化能力的测定由以下过程来完成。操纵一个 A/F 平均值为 14.6, A/F 比率在 ±0.5 A/F 及 1 Hz 内波动的发动机, 通过一个置于发动机排放系统中催化剂转换器的热交

换器，将催化剂进气口温度在 200℃ 到 500℃ 之间连续改变，同时分析取自催化剂进出气口的气体，以确定 CO, HC 和 NO_x 的清除率。

最后将 CO, HC, NO_x 清除率数值及催化剂入口气温绘图。根据曲线及低温下催化剂净化能力的测定准则可找出净化率达 50% (R50) 时的催化剂入口温度。

按下述方法得到的催化剂性能测定结果见表 7。

表7 (在用发动机作耐久性试验后催化剂性能评价结果)

催 化 剂	三用性能		低温下净化能力		
	交 点		除CO率	除HC率	除NO _x 率
	清除CO和NO率(%)	清除HC率(%)	T 50 (°C)	T 50 (°C)	T 50 (°C)
实施例 8	96.5	92.6	345	349	343
实施例 9	95.8	91.6	351	357	349
对比实施例 7	50.8	51.2	428	425	436
对比实施例 8	60.5	58.6	415	416	424
对比实施例 9	45.6	48.2	424	418	415
对比实施例 1 0	72.5	65.8	408	412	401
对比实施例 1 1	61.8	57.4	414	417	409
实施例 1 0	98.1	95.3	342	341	330
实施例 1 1	98.8	98.2	328	334	319
实施例 1 2	99.2	96.8	336	343	321
对比实施例 1 2	82.8	83.5	421	427	409
对比实施例 1 3	85.6	82.1	404	406	409

由表7可见,本发明所涉及的催化剂包括含铂族金属及二氧化铈(以固态溶液形式加入浓度在10到50%(重)之间的氧化铈中)的二氧化铈—氧化铈化合物,它与普通二氧化铈和氧化铈催化剂相比,正如本发明所希望的那样,具有令人满意的催化性能。

由上述结果可见本发明所涉及的催化剂具有突出的净化能力,高耐久性,即使在高温氧化环境中亦如此。

实施例 14

在100 ml 水50 g 硝酸铈 [$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$] 溶液中加50 g 比表面积为 $97\text{ m}^2/\text{g}$ 的氧化铈微粒。将浸后颗粒彻底干燥,在500℃下焙烧1小时,(该产品称为试样6)。

实施例 15

在100 ml 水50 g 硝酸铈 [$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$] 和1.7 g 硝酸钇 [$\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$] 溶液中加50 g 与实施例14相同的氧化铈颗粒。将浸后颗粒彻底干燥,在500℃下焙烧1小时,(该产品称为试样7)。

实施例 16

在100 ml 水50 g 硝酸铈 [$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$] 及3.4 g 硝酸钇 [$\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$] 溶液中浸比表面积为 $97\text{ m}^2/\text{g}$ 的氧化铈颗粒,把浸后颗粒彻底干燥后在500℃下焙烧1小时(该产品称为试样8)

实施例 17

按实施例16的方法,其中把硝酸钇含量改为6.8 g 得到试样

实施例 18

按实施例16的方法,其中把硝酸钇换成8.4 g 硝酸钙

($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) 得试样 10。

实施例 19

在 100 ml 水 50 g 硝酸铈, 3.4 g 硝酸钇和 8.4 g 硝酸钙溶液中浸入与实施例 14 相同的氧化锆颗粒。把浸后颗粒彻底干燥后在 500 °C 下焙烧 1 小时(该产品称为试样 11)。

对比实施例 14

按实施例 16 的方法, 其中换用比表面积为 $40 \text{ m}^2 / \text{g}$ 的氧化锆得试样 g

对比实施例 15

按实施例 17 的方法, 其中略去附加的硝酸铈得到试样 h。

对比实施例 16

按实施例 16 的方法, 其中用 50 g 比表面积为 $150 \text{ m}^2 / \text{g}$ 的 γ -氧化铝代替氧化锆得试样 i。

实施例 20

(1) 将分别由实施例 14 到 19 和对比实施例 14 到 16 获得的试样 6 到 11 和 g 到 i 的含铈氧化物粉与市场上可买到的大比表面积 ($85 \text{ m}^2 / \text{g}$) 的二氧化铈一起在电炉内, 1000 °C 中处理 10 小时, 并用 X 射线衍射及作 BET 表面测试。其结果见表 8。

实施例 14 到 19 的含铈氧化物的粉末表明, 即便在高温处理后仍无 CeO_2 晶体增长, 且进一步表明因加入钇和/或钙 BET 表面积稳定。

(2) 对试样 8、9 和 i 及市场上可买到的铈氧化物作 XPS 检测, 其结果见图 5。由图 5 可见, 由本发明实施例获得的铈氧化物出现由普通 Ce 的 $3d$ 峰向低结合能量侧移动倾向。这表明 Ce 的氧化值增加了。因而可合乎逻辑地推论, 钇的增加使增强了氧化状态的 Ce 颗粒形成。

表 8

X射线衍射试验结果(1000°C下焙烧10小时)

试样	组合物	组份及结晶系统 最大X衍射线峰	B·E·T SA(m ² /g)
6	ZrO ₂ 50 : CeO ₂ 20	ZrO ₂ (正方晶)	12.6
7	ZrO ₂ 50 : CeO ₂ 20 : Y ₂ O ₃ 1	ZrO ₂ "	17.9
8	ZrO ₂ 50 : CeO ₂ 20 : Y ₂ O ₃ 2	ZrO ₂ "	23.1
9	ZrO ₂ 50 : CeO ₂ 20 : Y ₂ O ₃ 4	ZrO ₂ "	20.8
10	ZrO ₂ 50 : CeO ₂ 20 : — : CaO 2	ZrO ₂ "	18.4
11	ZrO ₂ 50 : CeO ₂ 20 : Y ₂ O ₃ 2 : CaO 2	ZrO ₂ "	22.5
g	ZrO ₂ 50 : CeO ₂ 20 : Y ₂ O ₃ 2	ZrO ₂ (单体) CeO ₂	5.4
h	ZrO ₂ 50 : — : Y ₂ O ₃ 4	ZrO ₂ (正方晶)	10.3
i	Al ₂ O ₃ 50 : CeO ₂ 20 : Y ₂ O ₃ 2	, Al ₂ O ₃ , CeO ₂	54.9
市上可购 到的CeO ₂	—	CeO ₂	3.4

实施例 2 1

把 200 g 比表面积为 $150 \text{ m}^2 / \text{g}$ 的活性氧化铝浸入含 1.5 g 铂的双硝基双苯胺硝酸铂水溶液和含有 0.3 g 铈的硝酸铈水溶液的混合液中,把浸后活性氧化铝彻底干燥后在 400°C 下焙烧 2 小时,得到含铂和铈的氧化铝粉。

而后在球磨机中把上述含铂族金属的氧化铝和 100 g 按实施例 1 4 的方法得到的含铈氧化物粉一起加水和硝酸研磨,得到一种含水浆料。

将该含水浆料涂于堇青石的单体载体(33 mm 直径, 110 mm 长)然后将该载体在 130°C 下干燥 3 小时,得到催化剂成品 1 2,涂在成品上的浆料量为 $150 \text{ g} / \text{升}$ 。

实施例 2 2 到 2 6 和对比实施例 1 7 到 1 9

催化剂成品 1 3 到 1 7 及 j 到 l 按实施例 2 1 的方法制备,其中实施例 1 5 到 1 9 及对比实施例 1 4 到 1 6 中的含铈氧化物粉末用表 8 中的量代替。

对比实施例 2 0

按实施例 2 1 的方法,其中换用 100 g 市场上可买到的二氧化铈($85 \text{ m}^2 / \text{g}$),得到催化剂成品。

实施例 2 0

用发动机对催化剂 1 2 到 1 7 和 j 到 m 作耐用性试验,然后用发动机作其催化性能试验。

用一电控发动机(8 缸, 4, 400 c c)作耐用性试验。使发动机以 60 秒匀速运转和 6 秒减速运转(在此期间切断燃料供应,且催化剂试样处在高温氧化环境中),催化剂在稳定运转,催化温度为

900℃条件下老化50小时。

用一电控发动机，通过用一热交换器，使之在200℃到450℃间不断改变温度，同时测定CO，HC和NO_x的清除率达50%（T50）时进气口温度及在450℃时的清除比，从而测定出催化剂性能。测定结果见表9。

由表9可知，本发明所涉及的催化剂即便在高温氧化环境的不利条件下，也因铈氧化物的稳定性而保持很理想的耐久性。

表 9

催化剂号	50%转换的温度(℃)			在450℃下净化率(%)		
	CO	HC	NO	CO	HC	NO
1 2	358	363	356	88	85	89
1 3	341	348	338	92	86	93
1 4	337	341	332	94	86	94
1 5	329	334	322	95	90	94
1 6	334	340	329	94	86	94
1 7	327	331	319	95	90	94
j	389	394	382	79	80	81
k	365	367	360	68	75	69
l	397	403	395	63	72	66
m	403	412	401	72	68	73

由发动机排出气体的空气/燃料比 $A/F = 14.6 \pm 0.5$,
 1 Hz 温度增高速度为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

图 1

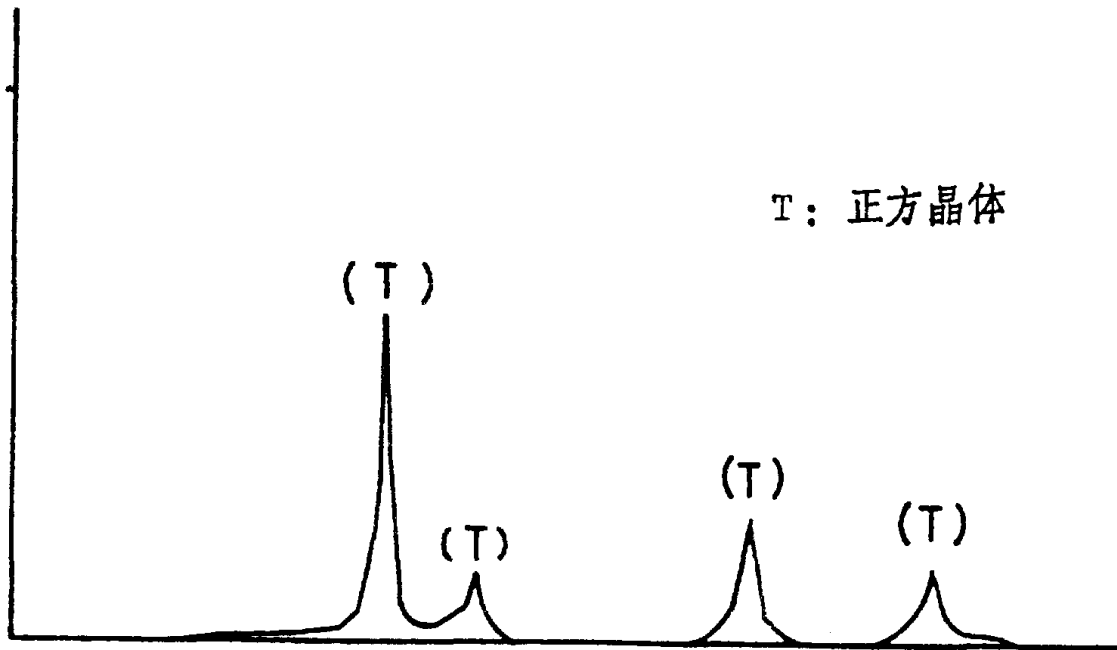


图 2

M: 单斜晶体

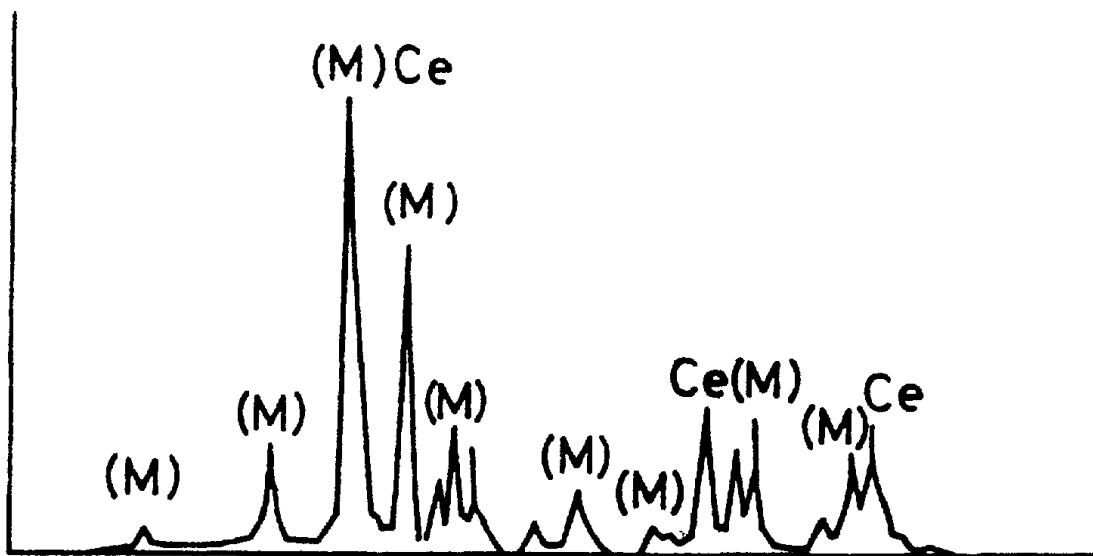


图 3

M: 单斜晶体
T: 正方晶体

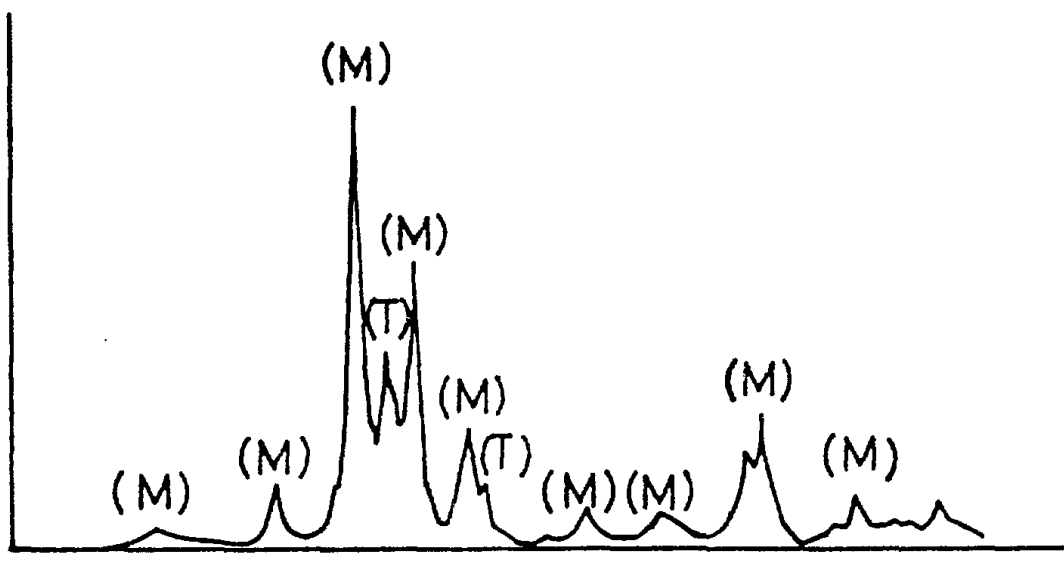


图 4

T: 正方晶体

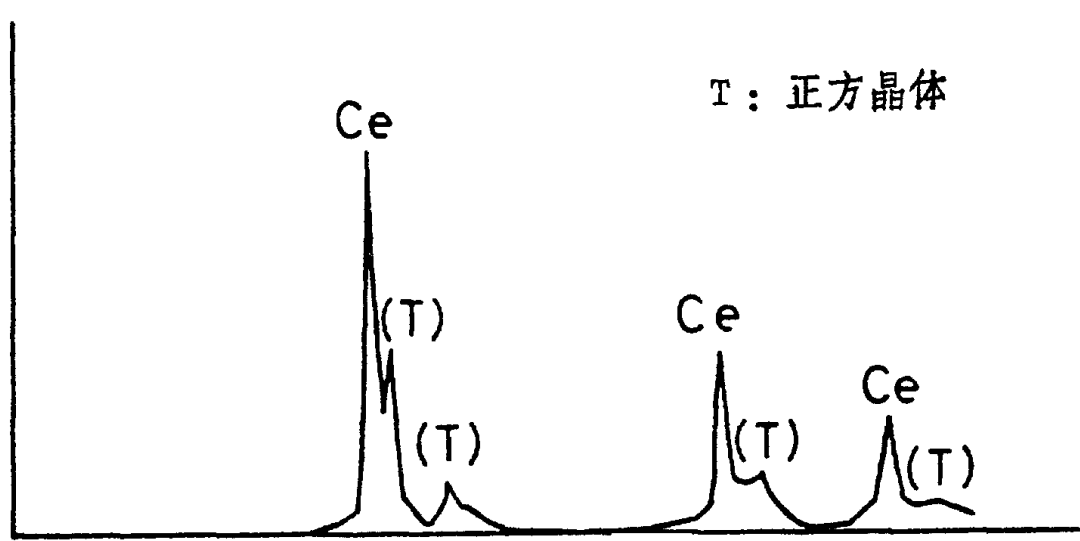


图 5

