



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101448567 B

(45) 授权公告日 2012.06.06

(21) 申请号 200780017672.1

B01J 23/02 (2006.01)

(22) 申请日 2007.05.07

B01J 23/10 (2006.01)

(30) 优先权数据

B01J 23/42 (2006.01)

0604356 2006.05.16 FR

B01J 37/00 (2006.01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

B01D 53/14 (2006.01)

2008.11.14

B01D 53/92 (2006.01)

B01D 53/94 (2006.01)

(86) PCT申请的申请数据

(56) 对比文件

PCT/EP2007/054400 2007.05.07

EP 0329302 A2, 1989.08.23, 说明书第3页第13段-第4页第6段.

(87) PCT申请的公布数据

W02007/131902 FR 2007.11.22

EP 0329302 A2, 1989.08.23, 说明书第3页第13段-第4页第6段, 说明书第6页第7段.

(73) 专利权人 罗地亚管理公司

CN 1354686 A, 2002.06.19, 说明书第5页第2-5段.

地址 法国欧贝维尔耶

(72) 发明人 E·罗阿尔 C·皮托尔斯 横田和彦

CN 1190909 A, 1998.08.19, 说明书第3页第3段-第14页第1段.

V·贝利尔-巴卡 V·哈勒

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

US 5212130 A, 1993.05.18, 说明书第2栏第6段-第11栏第1段.

利商标事务所 11038

代理人 张力更

审查员 由元

(51) Int. Cl.

B01J 20/06 (2006.01)

B01J 23/00 (2006.01)

B01J 20/08 (2006.01)

B01J 21/04 (2006.01)

权利要求书 3 页 说明书 9 页 附图 1 页

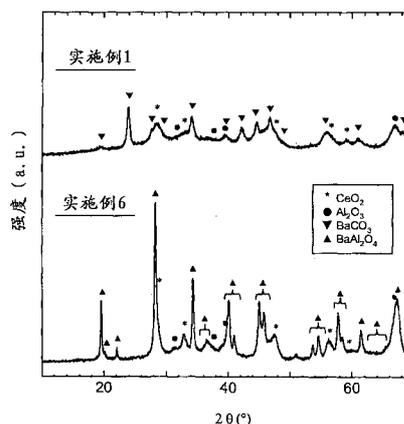
(54) 发明名称

尤其用于捕集氮氧化物 (NOx) 的基于氧化铝、铈和钡和 / 或锶的组合物

(57) 摘要

本发明涉及尤其可以捕集气态流体中所含氮氧化物的氧化铝基组合物。这种组合物基于氧化铝、铈和二价金属M, 该二价金属M选自钡、锶或这两种元素的组合, 其特征在于该组合物包含以氧化物重量相对于组合物总重量表示的至少 10 重量%的元素M, 并且不存在式 MA1<sub>2</sub>O<sub>4</sub>的金属元素M的铝酸盐化合物, 也就是说在空气中在 700°C下煅烧 2 小时后无法检测出这种化合物。

CN 101448567 B



1. 基于氧化铝、铈和金属元素 M 的固体组合物, 该金属元素 M 选自钡、锶或这两种元素的组合, 其特征在于该组合物包含以元素 M 的氧化物重量相对于组合物总重量表示的至少 10 重量% 的元素 M, 并且通过对在空气中在 700°C 下煅烧 2 小时的组合物进行的 X- 射线衍射无法检测出式  $MA_2O_4$  的化合物, 并且该组合物具有在 900°C 下煅烧 2 小时后至少  $90m^2/g$  的比表面积。

2. 基于氧化铝、铈和金属元素 M 的固体组合物, 该金属元素 M 选自钡、锶或这两种元素的组合, 其特征在于该组合物包含以元素 M 的氧化物重量相对于组合物总重量表示的至少 10 重量% 的元素 M, 并且通过对在空气中在 700°C 下煅烧 2 小时的组合物进行的 X- 射线衍射无法检测出式  $MA_2O_4$  的化合物, 并且在 900°C 下煅烧 2 小时后, 所述铈为平均尺寸至多 7nm 的氧化铈颗粒的形式。

3. 权利要求 1 或 2 的组合物, 其特征在于元素 M 的浓度为 10 重量% -25 重量%, 以所述元素 M 的氧化物重量相对于组合物总重量来表示。

4. 权利要求 3 的组合物, 其特征在于上述的元素 M 的浓度为 15-22 重量%。

5. 权利要求 2 的组合物, 其特征在于它具有在 900°C 下煅烧 2 小时后至少  $80m^2/g$  的比表面积。

6. 权利要求 5 的组合物, 其特征在于它具有在 900°C 下煅烧 2 小时后至少  $90m^2/g$  的比表面积。

7. 权利要求 1 或 2 的组合物, 其特征在于它具有在 1000°C 下煅烧 2 小时后至少  $70m^2/g$  的比表面积。

8. 权利要求 1 或 2 的组合物, 其特征在于它具有在 1000°C 下煅烧 2 小时后至少  $80m^2/g$  的比表面积。

9. 权利要求 1 或 2 的组合物, 其特征在于以氧化铈重量相对于组合物总重量表示的铈浓度大于或等于 2 重量%。

10. 权利要求 1 或 2 的组合物, 其特征在于它不包含通过对在空气中在 800°C 下煅烧 2 小时的组合物进行的 X- 射线衍射可检测出的式  $MA_2O_4$  的化合物。

11. 权利要求 1 或 2 的组合物, 其特征在于它不包含通过对在空气中在 900°C 下煅烧 2 小时的组合物进行的 X- 射线衍射可检测出的式  $MA_2O_4$  的化合物。

12. 权利要求 1 或 2 的组合物, 其特征在于铈和元素 M 以氧化物和 / 或碳酸盐和 / 或在氧化铝中的固溶体的形式存在。

13. 权利要求 1 或 2 的组合物, 其特征在于它包含至少一种金属元素 P, 该金属元素 P 选自稀土金属、钾、镁、铁、钴、锰、钙, 或者这些元素中一种或多种元素的组合。

14. 权利要求 13 的组合物, 其特征在于以氧化物重量表示的铈和元素 P 的重量浓度为总组成的 5% -15%, 并且以氧化物表示的铈的浓度大于或等于 2 重量%。

15. 权利要求 13 的组合物, 其特征在于元素 P 选自镧、镨、钕、钇、钙、钾、锰、铁或者这些元素中多种元素的组合。

16. 权利要求 13 的组合物, 其特征在于元素 P 以氧化物和 / 或碳酸盐和 / 或在氧化铝中的固溶体和 / 或在氧化铈中的固溶体的形式存在。

17. 催化剂, 其特征在于它包括权利要求 1-16 之一的组合物和沉积在所述组合物上的催化活性元素。

18. 权利要求 17 的催化剂,其特征在于催化活性元素选自金、银、钯、铑、钼、钨、铱和铂。

19. 权利要求 17 的催化剂,其特征在于催化活性元素选自铂、钼、铑,它们单独使用或组合使用。

20. 用于氮氧化物的氧化的催化剂,其特征在于它包括权利要求 13-16 之一的组合物,其中至少一种元素 P 选自铁、锰或者它们的组合。

21. 权利要求 20 的催化剂,其特征在于它包括选自钯、铑、钼、钨、铱和铂的催化活性元素。

22. 制备权利要求 1-12 之一的组合物的方法,其特征在于,该方法在于:

- 在液相中形成包含铈的可溶性化合物或溶胶 / 凝胶、氧化铝前体和任选的元素 M 的可溶性化合物或溶胶 / 凝胶的混合物;

- 加热该混合物;

- 回收固体产物;

- 煅烧该固体产物。

23. 权利要求 22 的方法,其特征在于元素 M 的可溶性化合物或溶胶 / 凝胶在加热初始混合物的步骤之后被添加到混合物中。

24. 权利要求 22 或 23 之一的方法,其特征在于通过雾化包含铈、氧化铝、元素 M 的混合物来获得固体产物的回收。

25. 制备权利要求 13-16 之一的组合物的方法,其特征在于,该方法在于:

- 在液相中形成包含铈的可溶性化合物或溶胶 / 凝胶、氧化铝前体和任选的元素 M 的可溶性化合物或溶胶 / 凝胶、和元素 P 的可溶性化合物或溶胶 / 凝胶的混合物;

- 加热该混合物;

- 回收固体产物;

- 煅烧该固体产物。

26. 权利要求 25 的方法,其特征在于元素 M 和 / 或元素 P 的可溶性化合物或溶胶 / 凝胶在加热初始混合物的步骤之后被添加到混合物中。

27. 权利要求 25 或 26 之一的方法,其特征在于通过雾化包含铈、氧化铝、元素 M 和元素 P 的混合物来获得固体产物的回收。

28. 制备权利要求 1-12 之一的组合物的方法,其特征在于,该方法在于:

- 在液体介质中制备包含氧化铝前体、铈的可溶性化合物或溶胶 / 凝胶、元素 M 的可溶性化合物或溶胶 / 凝胶的混合物;

- 回收固体产物;

- 煅烧该固体产物。

29. 权利要求 28 的方法,其特征在于固体产物的回收通过雾化该混合物来实现。

30. 制备权利要求 13-16 之一的组合物的方法,其特征在于,该方法在于:

- 在液体介质中制备包含氧化铝前体、铈的可溶性化合物或溶胶 / 凝胶、元素 M 的可溶性化合物或溶胶 / 凝胶和元素 P 的可溶性化合物或溶胶 / 凝胶的混合物;

- 回收固体产物;

- 煅烧该固体产物。

31. 权利要求 30 的方法,其特征不在于固体产物的回收通过雾化该混合物来实现。
32. 捕集氮氧化物 NO<sub>x</sub> 的装置,其特征不在于它包括作为捕集剂的权利要求 1-16 之一的组合物。

## 尤其用于捕集氮氧化物 (NO<sub>x</sub>) 的基于氧化铝、铈和钡和 / 或 锶的组合物

### 技术领域

[0001] 本发明涉及尤其可以捕集气态流体中所含氮氧化物的氧化铝基组合物。

[0002] 本发明更特别地涉及可以在处理内燃机如汽油机或柴油机的废气的装置中使用的组合物。

### 背景技术

[0003] 事实上,环境保护要求并提出越来越严格的处理工业或家用排放物或废物的标准。

[0004] 特别地,在运输和发动机领域中,关于有害气体废物的标准的变严就要求开发有效且耐久的催化减少体系,尤其是针对氮氧化物,特别是 NO 和 N<sub>2</sub>O,它们在下文中用符号 NO<sub>x</sub> 表示。

[0005] 已经提出了许多用于减少内燃机尤其是汽油机废气中氮氧化物排放的解决方案。

[0006] 因而,可同时减少烃、CO 和 NO<sub>x</sub> 的含量的“三元”催化剂已经提出许多年了。

[0007] 但是,在柴油机或贫燃条件 (mélange pauvre) (可燃物 / 助燃剂之比,也被称为富度 (richesse),小于化学计算量之比) 下运行的汽油机的情况下,“三元”催化剂并不适用于 NO<sub>x</sub>。

[0008] 为了减少在这些氧化性条件下产生的 NO<sub>x</sub>,已经提出了包括 NO<sub>x</sub> 捕集剂 (piège) 的系统。这些系统基于复杂的机理,对于该机理来说,氮氧化物 (NO 和 NO<sub>2</sub>) 在第一步骤中被保存 (基本上是以硝酸盐的形式在催化剂的表面上),然后在第二步中被转化成氮。这种转化尤其是如下进行的:改变发动机的工作状态,以提高混合物的富度并因此转变到有利于将 NO<sub>x</sub> 转化为氮的还原性富油介质。

[0009] 但是,所提出的用于捕集氮氧化物的已知系统具有的主要缺点是:

[0010] • 温度限制的运行区域 (运行窗口)。据认为良好的 NO<sub>x</sub> 捕集系统应当在大约 200°C 到大约 600°C 之间最佳操作;

[0011] • 不足的耐久性,这与热稳定性的缺乏有关。

[0012] 主要系统包括捕集组合物,该捕集组合物基于氧化铝和例如钡,这通过将钡化合物浸渍到由氧化铝构成的多孔载体上来获得。这些系统以它们基本上在催化剂新鲜时的高 NO<sub>x</sub> 存储能力而著称,但会快速地丧失这种能力,因此极大地限制了它们的使用。这种现象会由于钡与氧化铝比例的增加而变得更快速。

### 发明内容

[0013] 本发明的目的之一是提出一种组合物,其具有良好的稳定性能,尤其是热稳定性,并且可以在非常宽的温度范围或窗口 (尤其是在大约 200°C 甚至更低的低温下) 内以非常好的效率被用在捕集氮氧化物的系统中。

[0014] 为此,本发明提出一种基于氧化铝、铈和二价金属 M 的固体组合物,该二价金属 M

选自钡、锶或这两种元素的组合,其特征在于它包含以相对于组合物总重量的氧化物重量表示的至少 10 重量%的元素 M,并且不存在式  $MA_2O_4$  的金属元素 M 的铝酸盐化合物,也就是说,在所述组合物在空气中在 700°C 下煅烧 2 小时后,通过对该组合物进行 X-射线衍射无法检测出这种化合物。

[0015] 在 800°C 下在空气中煅烧 2 小时后,不存在式  $MA_2O_4$  的化合物有利地是本发明组合物的特性,甚至更为有利的是在 900°C 下在空气中煅烧 2 小时后不存在。

[0016] 根据本发明的一个特性,元素铈和 M 主要以氧化物的、碳酸盐的形式或以在氧化铝中的固溶体的形式存在于组合物中。这些不同的形式可以一起存在于组合物中。

[0017] 这些元素的其它形式可以以次要量存在。

[0018] 根据本发明的一个优选特性,以氧化物表示的元素 M 的浓度有利地为 10-25 重量%,更优选为 15-22 重量%,相对于总组成计。

[0019] 根据本发明的另一特性,以氧化铈重量相对于组合物总重量表示的铈浓度大于或等于 2%,有利地为 2-15% (包括端值在内)。

[0020] 本发明组合物的特征在于组成其的各种元素有利地基本上均匀地分布在组合物中。这种均匀分布可以通过扫描和 / 或透射电子显微法来揭示。

[0021] 在这方面,MEB/EDS 分析显示出不存在尺寸大于 100nm 的氧化铈聚集体。这种分析还揭示出与组合物的其它成分相互作用的细分的氧化铈颗粒。

[0022] 这是因为,MET 分析显示出氧化铈颗粒具有至多 10nm 的平均尺寸,这个尺寸取决于产品制备过程中使用的煅烧温度。10nm 的这个颗粒尺寸是通过对在 1000°C 下在空气中煅烧 2 小时的产品 DRX 分析确认的,并且对于在较低温度下如分别在 900°C 或 600°C 下在空气中煅烧 2 小时的产品来说通过这种同样的技术测量的这个尺寸可以更小,例如至多 7nm,更特别地至多 6nm。

[0023] 因此,这种组合物不能通过在有利地由氧化铝构成的载体上浸渍一种或多种氧化物,尤其是铈和 / 或元素 M 的氧化物的标准方法来获得。

[0024] 另一方面,用于获得具有基本均匀分布的各种金属元素的固体组合物的所有生产方法(其中的一些将在随后描述)均适合用于本发明。

[0025] “不存在式  $MA_2O_4$  的铝酸盐化合物”应当理解是指由在 700°C 下煅烧 2 小时的组合物的 X-射线衍射图来看不存在与化合物  $MA_2O_4$  对应的峰。因此,当 M 表示钡时,与化合物  $BaAl_2O_4$  对应的峰 (ICCD-PDF 卡片 (国际衍射数据中心 - 粉末衍射卡片) No. 730202 作为参照) 在所获得的 X-射线衍射图上不存在。

[0026] 如果在捕集氮氧化物的体系中使用组合物之前但在空气中在 700°C 下煅烧 2 小时后的该组合物的 X-射线衍射图并没有显示出这些峰,并且如果该组合物对应于如上所述的组合物,那么这种组合物符合本发明。

[0027] 如随后描述的试验所示出的,与结构  $MA_2O_4$  对应的相或化合物的不存在使得能够获得在 900°C 或 1000°C 下煅烧 2 小时后具有高比表面积的组合物。而且,在将该组合物用于捕集氮氧化物的体系中的过程中这种比表面积的降低是小的。

[0028] 根据本发明的组合物在 900°C 下在空气中煅烧 2 小时后有利地具有大于或等于 80m<sup>2</sup>/g,有利地大于 90m<sup>2</sup>/g 的比表面积。优选地,这些组合物在 1000°C 下在空气中煅烧 2 小时后具有大于或等于 70m<sup>2</sup>/g,有利地大于 80m<sup>2</sup>/g 的比表面积。

[0029] 术语“比表面积”是指根据 ASTM D3663-78 标准通过氮吸附法测定的 BET 比表面积，该标准是以 The Journal of the American Chemical Society (美国化学学会杂志), 60, 309 (1938) 中描述的 BRUNAUER-EMMETT-TELLER 方法为基础制定的。

[0030] 根据本发明的一个新特性，组分 M 优选钨。

[0031] 根据本发明的另一优选特性，该组合物可包含在下文中以字母 P 表示的其它金属元素。

[0032] 这些金属元素选自铁、铅、锰、钙、钾、镁、稀土金属。

[0033] 术语“稀土金属”是指属于镧系的元素，包括钷。

[0034] 这些金属元素可单独或组合存在于组合物中。有利地，诸如铁、锰的金属元素可单独或组合存在以促进 NO 氧化为 NO<sub>2</sub>。特别属于镧系元素的其它元素也可存在以特别提高组合物的热稳定性。

[0035] 作为本发明的优选金属元素 P，可以提到镧、镨、钆、钷、铈、铁和锰，以及它们的组合。

[0036] 这些金属元素在组合物中主要以氧化物、碳酸盐或在氧化铝中和 / 或氧化铈中的固溶体的形式存在。这些不同形式可以一起存在于组合物中。

[0037] 给出的这个清单是作为指示性而非穷举的。因此，使得本发明组合物的某些性能能够得到改善的任何金属元素均适用。但是，产生有毒化合物或本身对环境有毒的金属元素则是不希望的。

[0038] 元素 P 以及铈在组合物中的总重量浓度大于或等于 5 重量%，有利地氧化铈的浓度大于或等于总组成的 2%。这些浓度以元素氧化物重量相对于总组成重量来表示。

[0039] 有利地，掺杂元素 P 以及铈的浓度是 5% - 15%，包括端值在内。

[0040] 本发明的组合物从大约 200°C 的温度开始并且在宽的温度范围内，例如在大约 200°C - 大约 600°C，更特别地在 200°C - 500°C 之间具有非常高的捕获氮氧化物的能力。

[0041] 本发明的组合物可有利地用作催化活性元素的载体。因此，在处理废气的情况下，用于将一氧化氮氧化为二氧化氮的催化活性元素按照生产负载型催化剂的标准方法被沉积在本发明组合物的表面上。

[0042] 但是，本发明的某些组合物在不存在前一段中所述的催化活性元素的情况下具有促进 NO 氧化成 NO<sub>2</sub> 的性能。当组合物中存在铁和 / 或锰时尤其存在这个性能并且有效。因而，对于这种组合物来说，催化活性元素可以不存在或以少量存在。

[0043] 本发明的组合物还可以与其它催化体系结合，尤其与用于将氮氧化物还原为对环境无毒或无害的化合物的催化体系结合。

[0044] 本发明的组合物可以以粉末、粒料或珠粒的形式，或者以挤出料，尤其以蜂窝的形式使用。

[0045] 它们还可以被用作尤其为耐热蜂窝形式的紧致结构的涂层，该结构例如是陶瓷、金属或类似结构。这种表面涂层将用术语“wash-coat”来表示。

[0046] 作为用于生产本发明组合物的方法的实施方案的实例，可以提及使用氧化铝前体作为起始材料的方法，该氧化铝前体将与元素 M 和铈的可溶性化合物或溶胶或凝胶混合。

[0047] 术语“氧化铝前体”是指在空气中在 500°C - 700°C 的温度下煅烧之后将给出与通过 X-射线衍射所示出的过渡型氧化铝对应的化合物的任意前体，例如勃姆石的凝胶。

[0048] 用于获得这些组合物的方法的第一实施方案包括以下步骤：

[0049] - 在液体介质中制备包含可溶性铈化合物、氧化铝前体和任选的元素 M 和 / 或 P 的可溶性化合物的混合物；

[0050] - 加热该混合物；

[0051] - 回收并分离所形成的固体；

[0052] - 将所获得的固体在给定持续时间和温度下煅烧。

[0053] 元素 M 和 / 或 P 可以以可溶性化合物的形式或者以凝胶或胶体溶液的形式被引入到该方法的任意步骤中。因此,在该方法的一种变化形式中,元素 M 和 P 在通过加热铈 / 氧化铝混合物或热处理步骤之后被引入到介质中。

[0054] 术语“铈的、元素 M 或 P 的可溶性化合物”是指在用于制备混合物的液体溶剂中可溶的化合物。优选的溶剂有利地是水。

[0055] 因而,这些化合物可选自上述元素的硫酸盐、硝酸盐、氯化物、乙酸盐。不超出本发明的范围,还可以使用这些不同元素的水凝胶或溶胶,它们也被称作胶体溶液。

[0056] 术语“凝胶”和“溶胶”是指由基于铈的、元素 M 或 P 的化合物的胶态尺寸,即尺寸为约 1nm- 约 500nm 的固体细颗粒悬浮在含水液相中构成的任何系统,所述化合物通常是氧化物和 / 或氢氧化物。所述颗粒还可任选地包含残余量的键合或吸附的离子,如硝酸根、乙酸根、氯根或铵离子。需要指出的是,在所述溶胶或凝胶中,所述元素可以完全是胶体的形式,或者是离子和胶体的形式。

[0057] 有利地使用高纯度化合物,优选纯度为至少 99%,更特别地为至少 99.5%。

[0058] 元素铈、M 和 P 的化合物的水溶液可具有通过添加碱或酸可任选调节的初始游离酸度。作为适合于调节该游离酸度的碱,可以提及例如氨水或氢氧化物(氢氧化钠、氢氧化钾等),氨水是优选的。作为适合于调节游离酸度的酸,可以提及硝酸。

[0059] 一旦如此获得初始混合物,则其根据本发明方法的第二步骤进行加热。

[0060] 进行这种加热或热处理的温度优选为至少 70°C,更特别地是至少 100°C。其因而可以为 100°C 至反应介质临界温度,特别是 100-350°C,优选 100-200°C。

[0061] 加热操作可通过将包含上述物质的液体介质引入到密闭容器(高压釜类型的密闭反应器)中进行,所需的压力因而只由反应介质的加热产生(自生压力)。在上面给出的温度条件下,并且在含水介质中,作为说明,可规定在密闭反应器中的压力可以为大于 1 巴 ( $10^5\text{Pa}$ ) 至 165 巴 ( $1.65 \times 10^7\text{Pa}$ ),优选 5 巴 ( $5 \times 10^5\text{Pa}$ ) 至 165 巴 ( $1.65 \times 10^7\text{Pa}$ ) 的数值。当然也可以施加外部压力,其因而可以补充由加热产生的压力。

[0062] 也可以在开放的反应器中,在 100°C 左右的温度下进行加热。

[0063] 可以在空气中或者在惰性或非氧化性气体的气氛中,优选在氮气中进行加热。

[0064] 该处理的持续时间并不是关键因素,其可以在宽范围内变化,例如 1 至 48 小时,优选 2 至 24 小时。同样,温度的升高是在一个速度下进行的,该速度并不是关键因素,因此可通过加热介质例如 30 分钟至 4 小时来达到设定的反应温度,这些数值完全是作为说明的方式而给出的。

[0065] 在加热步骤之后,回收固体产物,该固体产物可通过任何固-液分离的标准技术与其介质分离,例如过滤、沉降、脱水、离心分离、雾化。雾化是优选的技术。

[0066] 所回收的产物随后可任选地进行洗涤。

[0067] 在本发明方法的最后一个步骤中,回收的沉淀物被煅烧。所述煅烧可以提高所得产物的结晶度,并且其还可以根据预定本发明组合物随后的使用温度进行调节和 / 或选择,并且这要考虑到以下的事实,即产品的比表面积越低,所采用的煅烧温度越高。所述煅烧通常在空气中进行,当然也不排除例如在惰性气体或受控(氧化或还原)气氛中进行煅烧。

[0068] 在实践中,煅烧温度通常被限制在 300-1000°C 的数值范围内。

[0069] 本发明的组合物可以根据该方法的第二种变化形式获得,该形式也在于在液体介质中形成铈、元素 M 和任选的元素 P 的可溶性化合物与氧化铝前体的混合物。

[0070] 该混合物有利地直接干燥,优选通过雾化来进行。在任选的洗涤之后所回收的固体产物在空气中在与第一实施方案所指出的类似的条件下进行煅烧。

[0071] 与在第一实施方案中一样,可使用元素铈、M 或 P 的凝胶或溶胶替代可溶性化合物。

[0072] 在这些方法中,起始混合物可以毫无区别地要么通过最初为固态的化合物并在随后引入到水底料中而获得,要么直接通过这些化合物的溶液并在随后以任何顺序混合所述溶液来获得。

[0073] 如前所述,本发明组合物通常与主要作用是促进 NO 氧化为 NO<sub>2</sub> 的催化性元素结合。这些元素是已知的并且通常是金属,更特别地是贵金属。术语“贵金属”是指金、银和铂族或矿金属,即钌、铑、钯、钼、铱和铂。这些金属可以单独使用或者组合使用。特别可以使用铂,其可单独使用或者尤其与铑和 / 或钯组合使用,并且在组合使用的情况下,铂相对于其它一种或多种金属为主要比例。

[0074] 催化性元素如贵金属的量例如可以是 0.05% -10%,优选 0.1% -5%,这个量以金属形式的金属质量相对于组合物 + 催化性元素总质量来表示。

[0075] 但是,如上所述,当组合物包括促进 NO 氧化为 NO<sub>2</sub> 的元素 P 如锰和 / 或铁时,这种催化性元素可以不存在或者以非常少的量存在,尤其是小于 0.05%。

[0076] 上述的金属可以通过任何已知方法被引入到本发明组合物中,例如通过利用含所述催化剂的前体(如铂胺配合物)的水溶液浸渍该组合物来进行。

[0077] 可由本发明处理的气体例如可以是来源于燃气轮机、热电站锅炉或内燃机的气体。在后一种情况下,它们尤其可以是柴油发动机或在贫燃条件下运行的汽油发动机。

[0078] 在本发明方法中使用的组合物在与具有高氧含量的气体接触时起 NO<sub>x</sub> 捕集剂的作用。术语“具有高氧含量的气体”是指相对于燃料或可燃物的化学计算量燃烧所需的量具有过量的氧的气体,尤其是相对于化学计算量值  $\lambda = 1$  具有过量的氧的气体。数值  $\lambda$  以本身已知的方式与空气 / 燃料比相关联,尤其是在内燃机的领域中。这些气体是来自于在贫燃条件下运行的发动机的气体,其具有至少 2% 的氧含量(以体积表示),以及具有更高氧含量的气体,例如来自于柴油型发动机的气体,也就是说具有至少 5% 体积或者大于 5%,更特别地至少 10% 的氧含量,这个含量可以是例如 5-20%。

[0079] 在实施本发明方法时,用作 NO<sub>x</sub> 捕集剂的该组合物可以与附加的净化系统组合使用,例如三元催化剂,该三元催化剂在气体中的  $\lambda$  的值小于或等于 1 时是有效的;或者与具有羟注射或具有柴油发动机废气回收(EGR)的系统组合使用。

[0080] 该组合物或者含该组合物的催化剂也可以与其它污染去除体系结合,其它污染去

除体系例如是颗粒过滤器、氧化催化剂、加氢脱硫催化剂、NO<sub>x</sub> 消除体系或者装置,尤其是通过脲或氨进行还原的。

[0081] 这种组合物也可以在下述这种装置中使用,该装置包括在例如金属或陶瓷整料类型的基材上的基于该组合物的涂层 (wash coat)。

[0082] 本发明因而涉及用于实施上面已经描述的方法的装置,其特征在于它包括作为 NO<sub>x</sub> 捕集剂的上面已经描述的组合物。这种装置可以是安装在具有柴油发动机或贫燃油发动机的机动车辆上的排气管线,其包括含有这种组合物的催化元件 (élément)。

### 具体实施方式

[0083] 本发明的其它细节和优点将通过下面给出的实施例得到更清楚地体现,该实施例仅仅是指示性给出的并且参考了图 1,所述图 1 表示针对下述组合物 A 和 F 获得的 X- 射线衍射图。

[0084] 在下面的实施例中,组合物中元素的浓度以氧化铈 (CeO<sub>2</sub>) 或氧化钡 (BaO) 的重量相对于组合物总重量来表示。

#### [0085] 实施例 1:组合物 A 的制备

[0086] 在配有磁力棒和 pH 电极的烧杯中将 40.0g 勃姆石 (Sasol PuralSB1) 添加到 320g 软化水中。通过添加硝酸使悬浮液的 pH 值达到 2。

[0087] 在 177g 前面形成的勃姆石凝胶中添加 5.705g 具有 250g/l 总氧化物的硝酸高铈溶液。所得悬浮液的 pH 值是大约 1.3。将这种悬浮液加热到 100°C,2 小时。

[0088] 在此期间,将 6.90g 硝酸钡与 120g 软化水在配有磁力棒的烧杯中混合。这个溶液的 pH 值通过添加硝酸调节到 1.9。

[0089] 然后在搅拌下将这个硝酸钡溶液添加到上述的悬浮液中,并且进行冷却。

[0090] 如此获得的悬浮液在 Büchi 型装置上雾化。所得粉末在空气中在 500°C 下煅烧 2 小时。

[0091] 所获得的组合物 A 包含:

[0092] Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 75%

[0093] Ce: 5%

[0094] Ba: 20%

[0095] 该组合物具有下述性能:

[0096] - 在空气中 900°C 下煅烧 2 小时后的比表面积:81m<sup>2</sup>/g

[0097] - 在空气中 1000°C 下煅烧 2 小时后的比表面积:73m<sup>2</sup>/g。

[0098] 针对在 900°C 下煅烧 2 小时的组合物获得 X- 射线衍射图。其在附图 1 中示出。不存在 BaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 相的特征峰。

#### [0099] 实施例 2:组合物 B 的制备

[0100] 这个组合物按照实施例 1 中所述的方法制备。

[0101] 组合物 B 包含:

[0102] Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 80%

[0103] Ce: 5%

[0104] Ba: 15%

[0105] 该组合物具有下述性能：

[0106] - 在空气中 900℃下煅烧 2 小时后的比表面积 :110m<sup>2</sup>/g

[0107] - 在空气中 1000℃下煅烧 2 小时后的比表面积 :90m<sup>2</sup>/g。

[0108] 实施例 3 :组合物 C 的制备

[0109] 这个组合物按照实施例 1 中所述的方法制备。

[0110] 组合物 C 包含：

[0111] Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 85%

[0112] Ce : 5%

[0113] Ba : 10%

[0114] 该组合物具有下述性能：

[0115] - 在空气中 900℃下煅烧 2 小时后的比表面积 :124m<sup>2</sup>/g

[0116] - 在空气中 1000℃下煅烧 2 小时后的比表面积 :96m<sup>2</sup>/g。

[0117] 实施例 4 :组合物 D 的制备

[0118] 将 6.90g 硝酸钡和 6.173ml 在欧洲专利 No. 208581 中所述的氧化铈凝胶添加到 177g 按实施例 1 所示制备的勃姆石凝胶中并且用硝酸酸化到 pH 值为 1.5。然后悬浮液在 Büchi 型装置上雾化。所得粉末在空气中在 500℃下煅烧 2 小时。

[0119] 组合物 D 包含：

[0120] Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 75%

[0121] Ce : 5%

[0122] Ba : 20%

[0123] 该组合物具有下述性能：

[0124] - 在空气中 900℃下煅烧 2 小时后的比表面积 :101m<sup>2</sup>/g

[0125] - 在空气中 1000℃下煅烧 2 小时后的比表面积 :82m<sup>2</sup>/g。

[0126] 实施例 5 :组合物 E 的制备

[0127] 将 3.457g 具有 496g/l 总氧化物的硝酸铈添加到配有磁力棒的烧杯中。在搅拌下，向这种溶液中添加 6.90g 的硝酸钡溶液和 120g 的软化水。随后将这种溶液添加到 177g 按实施例 1 所示制备的勃姆石凝胶中。如此获得的悬浮液在 Büchi 型装置上雾化。所得粉末在空气中在 500℃下煅烧 2 小时。

[0128] 组合物 E 包含：

[0129] Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 75%

[0130] Ce : 5%

[0131] Ba : 20%

[0132] 该组合物具有下述性能：

[0133] - 在空气中 900℃下煅烧 2 小时后的比表面积 :102m<sup>2</sup>/g

[0134] - 在空气中 1000℃下煅烧 2 小时后的比表面积 :86m<sup>2</sup>/g。

[0135] 针对在 900℃下在空气中煅烧 2 小时后的组合物 B-E 获得的 X-射线衍射图（在本文中未示出）并不包含 BaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 相的特征峰，并且与组合物 A 所获得的类似。

[0136] 对比实施例 6 :通过干浸渍法制备组合物 F

[0137] 在配有磁力棒的烧杯中 将含 3.45g 硝酸钡 (Prolabo Rectapur99%) 的溶液、

17.5g 软化水和 1.729g 具有 496g/l 总氧化物的硝酸铈溶液加热到 80℃。

[0138] 将这个溶液在 80℃浸渍到 15.69g 氧化铝上,该氧化铝通过在空气中在 1000 下煅烧实施例 1) 的 SBI 勃姆石凝胶 2 小时而获得。

[0139] 浸渍的氧化铝随后在 100℃下干燥 3 小时。以相同用量的硝酸钡溶液和硝酸铈溶液在 80℃下再重复一次这个操作程序。如此获得的氧化铝在 100℃下干燥 3 小时。所获得的粉末在空气中在 500℃下煅烧 2 小时。

[0140]  $Al_2O_3$  : 75%

[0141] Ce : 5%

[0142] Ba : 20%

[0143] 该组合物具有下述性能 :

[0144] - 在空气中 900℃下煅烧 2 小时后的比表面积 :69m<sup>2</sup>/g

[0145] - 在空气中 1000℃下煅烧 2 小时后的比表面积 :67m<sup>2</sup>/g。

[0146] 图 1 中示出的针对在 900℃下煅烧 2 小时后的组合物 E 获得的衍射图包括  $BaAl_2O_4$  相的特征峰。

[0147] 实施例 7 :催化试验

[0148] 这个实施例给出了以下述方式由前面实施例的化合物制备的含 1 重量%铂的催化组合物的 NO<sub>x</sub> 储存能力的测量结果。

[0149] 将 5g 根据上述实施例之一的化合物引入到烧杯中,然后在添加四氨合氢氧化铂盐 (3.125ml, 16g/l) 之前用水 (50ml) 覆盖。在旋转式蒸发器上蒸发之后,如此获得的催化组合物在 120℃下在炉中干燥 2 小时,然后在空气中在 500℃下煅烧 2 小时,并在 90%空气/10% H<sub>2</sub>O 混合物中在 700℃下老化 4 小时。

[0150] 在下列条件下测量 NO<sub>x</sub> 储存能力 :

[0151] 将如上制备的催化组合物引入到反应器中,然后在具有下述组成的气体流中在 300℃下进行预处理 12 小时 :

[0152] (9% O<sub>2</sub>+10% H<sub>2</sub>O+2% SO<sub>2</sub>+79% N<sub>2</sub>, 对应于 1000ppm SO<sub>2</sub>)。

[0153] 隔离反应器,然后在 N<sub>2</sub> 流下冷却到室温。这种如此硫酸化的催化组合物被引入到一个新反应器中并且在具有下述组成的还原性气流下从 150℃的温度加热到 600℃的温度 :

[0154] (4.9% O<sub>2</sub>+10% CO+5% CO<sub>2</sub>+10% HC(在 N<sub>2</sub> 中的 2500pm C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>+2500pmC<sub>3</sub>H<sub>8</sub>)+5% H<sub>2</sub>O+65.1% N<sub>2</sub>)。

[0155] 如上制备的催化组合物随后在这种还原性气流中在 600℃的温度下保持 20 分钟。

[0156] 这个处理的目的是模拟硫酸化 - 脱硫酸化循环 :

[0157] - 隔离反应器然后静态地冷却到室温,

[0158] - 在 (NO+NO<sub>2</sub>) 分析稳定之后,通过 MAGNA 560 Nicolet 傅里叶变换红外光谱仪 (FT-IR) 连续分析的具有组成 (10% O<sub>2</sub>+5% H<sub>2</sub>O+10% CO<sub>2</sub>+300ppm NO 在氮气中) 的反应流被引入到预先置于所希望的反应温度的催化反应器中 ;

[0159] - 通过 FTIR 光谱仪连续测定在反应器出口处的 NO 和 NO<sub>2</sub> 的相应浓度 ;

[0160] - 在反应流到达催化组合物上之后 1 分钟的过程中 NO 和 NO<sub>2</sub> 浓度的积分使得能够计算所捕集的 NO<sub>x</sub> 的量。结果以相对于 NO<sub>x</sub> 供给量的在 1 分钟的所捕集的 NO<sub>x</sub> 的质量 (%)

来表示；

[0161] - 随后在所希望的温度下对其它催化组合物样品进行测量。

[0162] 表 1 中汇集了在 200°C、300°C、350°C 和 400°C 的温度下捕集的 NO<sub>x</sub> 的量。这个表中的催化组合物 1 和 2 分别对应于根据针对组合物 A ( 试验 7a) 和组合物 F ( 对比试验 7b) 如上所述用铂浸渍后获得的产品。

[0163] 表 1

[0164]

试验	所捕集的 NO <sub>x</sub> , 重量 %				
	200°C	250°C	300°C	350°C	400°C
7a	86	90	100	85	85
7b	51	80	86	85	85

[0165] 由表 1 的结果可以看出, 本发明的组合物在 200°C -400°C 的温度范围内具有最大的效率, 而对比组合物 F 在更接近 300°C 和 400°C 时具有这个最大效率。本发明的催化组合物因而在该温度范围内, 尤其在 200°C -300°C, 更好地在 200°C -250°C 的低温下特别有效。

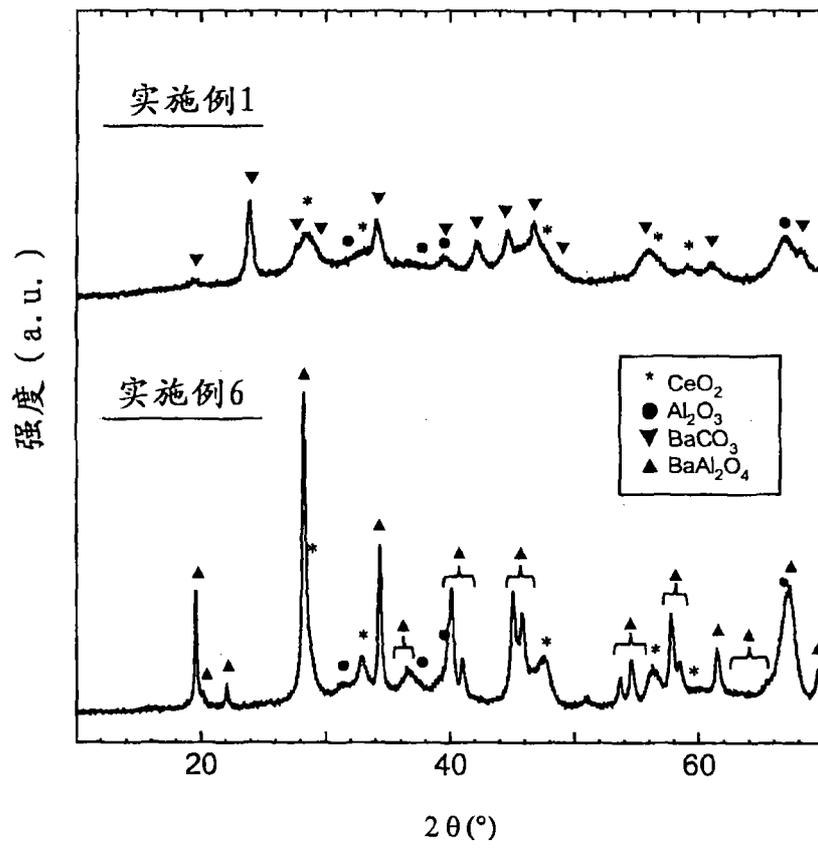


图 1