

[19]中华人民共和国专利局

[51]Int.Cl⁶



[12] 发明专利申请公开说明书

C01B 3/26
C01B 21/38 F23D 14/00
B01J 21/06 B01J 21/08

[21] 申请号 96196015.9

[43]公开日 1998 年 9 月 2 日

[11] 公开号 CN 1192190A

[22]申请日 96.7.16

[30]优先权

[32]95.7.27 [33]US[31]08 / 507,953

[86]国际申请 PCT / US96 / 11795 96.7.16

[87]国际公布 WO97 / 05057 英 97.2.13

[85]进入国家阶段日期 98.1.27

[71]申请人 卡塔鲁逊克公司

地址 美国加州

共同申请人 田中贵金属工业株式会社

[72]发明人 R·王

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标
事务所

代理人 孙 爱

权利要求书 5 页 说明书 19 页 附图页数 5 页

[54]发明名称 高温场合用催化剂载体及采用该载体的
催化剂和催化方法

[57]摘要

本发明涉及用于高温催化方法（如催化燃烧）的含 HfO_2 的催化剂载体材料，其中的 HfO_2 含量足以使载体在温度超过 1000°C 的应用场合具有热稳定性；也涉及采用含 HfO_2 载体材料、负载铂族金属的非均相催化剂以及整块的催化结构，其中，含 HfO_2 载体材料作为活性催化剂材料的基底底涂层。同时还介绍采用含 HfO_2 载体材料的所述催化剂及相应的催化结构的高温催化方法（如催化燃烧）。

权 利 要 求 书

1 用于催化剂的耐高温金属氧化物载体材料, 该材料包括 HfO_2 与 SiO_2 或 SiO_2 及 ZrO_2 的混合物, 其中, HfO_2 含量足以使载体材料在温度超过约 1000°C 仍具有热稳定性。

2 权利要求 1 的耐高温载体材料, 其中, HfO_2 的含量以载体材料中金属氧化物总含量为基至少约为 $5 \text{ mol}\%$ 。

3 权利要求 1 或 2 的耐高温载体材料, 其中, 载体材料在约 1100°C 下煅烧 10 h 后的 BET 表面积至少约为 $5 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

4 权利要求 3 的耐高温载体材料, 其中, 金属氧化物包括 HfO_2 与 SiO_2 的混合物。

5 权利要求 4 的耐高温载体材料, 其中, SiO_2 含量以载体材料中金属氧化物总量为基介于约 $5 \text{ mol}\% \sim 15 \text{ mol}\%$ 间。

6 权利要求 3 的耐高温载体材料, 其中, 金属氧化物包括 HfO_2 与 SiO_2 和 ZrO_2 的混合物。

7 权利要求 6 的耐高温载体材料, 其中, SiO_2 含量介于约 $5 \text{ mol}\% \sim 15 \text{ mol}\%$ 间, ZrO_2 含量介于约 $5 \text{ mol}\% \sim 80 \text{ mol}\%$ 间, 该两情形下均以载体材料中金属氧化物总量为基。

8 权利要求 7 的耐高温载体材料, 其中, HfO_2 含量以载体材料中金属氧化物总量为基大于约 $10 \text{ mol}\%$ 。

9 权利要求 3 的耐高温载体材料, 其中, HfO_2 或 HfO_2 与 ZrO_2 的混合物以微晶粒态存在, 加入 SiO_2 前的晶粒尺寸介于约 $5 \sim 15 \text{ nm}$ 间。

10 具高温稳定性的非均相催化剂, 该催化剂含催化有效量的沉积在一种耐高温金属氧化物载体材料上的一种铂族金属或多种铂族金属的混合物, 载体材料包括 HfO_2 与 SiO_2 或 SiO_2 及 ZrO_2 的混合物的组合物, 其中, HfO_2 含量足以使载体材料在反应温度超过约 1000°C 仍具有热稳定性。

11 权利要求 10 的非均相催化剂, 其中, HfO_2 的含量以载体材料中的金属氧化物总含量为基不少于约 $5 \text{ mol}\%$ 。

12 权利要求 10 或 11 的非均相催化剂, 其中, 载体材料在约 1100°C 下

煅烧 10 小时后的 BET 表面积至少约 $5 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

13 权利要求 12 的非均相催化剂，其中，金属氧化物包括 HfO_2 与 SiO_2 的混合物。

14 权利要求 13 的非均相催化剂，其中， SiO_2 含量以载体材料中金属氧化物总量为基介于约 $5 \text{ mol} \% \sim 15 \text{ mol} \%$ 间。

15 权利要求 12 的非均相催化剂，其中，金属氧化物包括 HfO_2 与 SiO_2 和 ZrO_2 的混合物。

16 权利要求 15 的非均相催化剂，其中， SiO_2 含量介于约 $5 \text{ mol} \% \sim 15 \text{ mol} \%$ 间， ZrO_2 含量介于约 $5 \text{ mol} \% \sim 80 \text{ mol} \%$ 间，该两情形下均以载体材料中金属氧化物总量为基。

17 权利要求 16 的非均相催化剂，其中， HfO_2 含量以载体材料中金属氧化物总量为基大于约 $10 \text{ mol} \%$ 。

18 权利要求 12 的非均相催化剂，其中， HfO_2 或 HfO_2 与 ZrO_2 的混合物以微晶粒态存在，加入 SiO_2 前的晶粒尺寸介于约 $5 \sim 15 \text{ nm}$ 间。

19 权利要求 12 的非均相催化剂，其中，铂族金属选自铂，钯，以及铂和钯的混合物。

20 权利要求 19 的非均相催化剂，其中，铂族金属为钯。

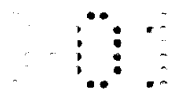
21 催化剂构件，该构件系由耐高温陶瓷或金属基底经成形形成的具有许多相邻布置、供流动的反应混合物通过的通道的一个整块结构构成，其中，至少部分通道的内表面涂敷有底涂层，底涂层含 HfO_2 ，或是 HfO_2 与 SiO_2 及 ZrO_2 混合物组成的耐高温金属氧化物载体材料，而且，其中的 HfO_2 含量足以使载体材料在温度超过约 1000°C 仍具有热稳定性，此外，其中所含催化有效量的一种铂族金属沉积在至少部分通道的涂敷的底涂层上。

22 权利要求 21 的催化剂构件，其中，底涂层中 HfO_2 的含量以底涂层中载体材料金属氧化物总含量为基至少约为 $5 \text{ mol} \%$ 。

23 权利要求 21 或 22 的催化剂构件，其中，底涂层载体材料在约 1100°C 下煅烧 10 小时后的 BET 表面积至少约为 $5 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

24 权利要求 23 的催化剂构件，其中，金属氧化物底涂层包括 HfO_2 与 SiO_2 的混合物。

25 权利要求 24 的催化剂构件，其中， SiO_2 含量以底涂层中金属氧化



物总量为基介于约 5 mol % ~ 15 mol % 间。

26 权利要求 23 的催化剂结构件，其中，金属氧化物底涂层包括 HfO_2 与 SiO_2 和 ZrO_2 的混合物。

27 权利要求 26 的催化剂结构件，其中， SiO_2 含量介于约 5 mol % ~ 15 mol % 间， ZrO_2 含量介于约 5 mol % ~ 80 mol % 间，该两情形下均以底涂层载体材料中金属氧化物总量为基。

28 权利要求 27 的催化剂结构件，其中， HfO_2 含量以底涂层载体材料中金属氧化物总量为基大于约 10 mol %。

29 权利要求 23 的催化剂结构件，其中， HfO_2 或 HfO_2 与 ZrO_2 的混合物以微晶粒态存在，加入 SiO_2 前的晶粒尺寸介于约 5 ~ 15 nm 间。

30 权利要求 23 的催化剂结构件，其中，基底为耐高温金属。

31 权利要求 23 的催化剂结构件，其中，铂族金属选自铂，钯，以及铂和钯混合物。

32 权利要求 31 的催化剂结构件，其中，铂族金属为钯。

33 适用气体或可汽化燃料的部分或完全氧化的催化剂结构件，该结构件由金属箔片基底经成形形成的许多相邻布置、供包括燃料与含氧气体的混合物的反应混合物通过的纵向通道构成，其中，至少部分通道的内表面涂敷有燃烧催化剂，其余通道不经涂敷，而且，其中涂有催化剂的通道与相邻的无催化剂的通道存在热交换关系，所述涂敷有催化剂的通道在其内表面涂敷有底涂层，底涂层含由 HfO_2 ，或是 HfO_2 与 SiO_2 及 ZrO_2 混合物组成的耐高温金属氧化物载体材料，其中， HfO_2 含量足以使载体材料在温度超过约 1000 °C 仍具有热稳定性，此外，其中所含催化有效量的一种铂族金属沉积在涂敷有催化剂的通道的底涂层上。

34 权利要求 33 的催化剂结构件，其中，底涂层中 HfO_2 的含量以底涂层中载体材料金属氧化物总含量为基至少约为 5 mol %。

35 权利要求 33 或 34 的催化剂结构件，其中，底涂层载体材料在约 1100 °C 下锻烧 10 小时后的 BET 表面积至少约为 5 m²/g 以上。

36 权利要求 35 的催化剂结构件，其中，金属氧化物底涂层包括 HfO_2 与 SiO_2 的混合物。

37 权利要求 36 的催化剂结构件，其中， SiO_2 含量以底涂层中金属氧化

物总量为基间介于约 5 mol % ~ 15 mol%。

38 权利要求 35 的催化剂结构件，其中，金属氧化物底涂层包括 HfO_2 与 SiO_2 和 ZrO_2 的混合物。

39 权利要求 38 的催化剂结构件，其中， SiO_2 含量介于约 5 mol % ~ 15 mol % 间， ZrO_2 含量介于约 5 mol % ~ 80 mol % 间，该两情形下均以底涂层载体材料中金属氧化物总量为基。

40 权利要求 39 的催化剂结构件，其中， HfO_2 含量以底涂层载体材料中金属氧化物总量为基大于约 10 mol%。

41 权利要求 35 的催化剂结构件，其中， HfO_2 或 HfO_2 与 ZrO_2 的混合物以微晶粒态存在，加入 SiO_2 前的晶粒尺寸介于约 5 ~ 15nm 间。

42 权利要求 35 的催化剂结构件，其中，耐高温金属基底为含铝的钢材。

43 权利要求 35 的催化剂结构件，其中，铂族金属选自铂，钯，以及铂和钯的混合物。

44 权利要求 43 的催化剂结构件，其中，铂族金属为钯。

45 催化转化方法，该法用于在高温催化反应中将流动的反应混合物中的反应物转化为反应产物，反应由非均相铂族金属催化剂催化，包括：

(a) 使反应物以适当的配比混合以形成流动的反应混合物

(b) 使混合物于反应温度下与一种催化结构接触，该结构件系由耐高温陶瓷或金属基底经成形形成的具有许多相邻布置、供流动的反应混合物通过的纵向通道的一个整块结构构成，其中，至少部分通道的内表面涂敷有底涂层，底涂层含由 HfO_2 ，或是 HfO_2 与 SiO_2 及 ZrO_2 混合物组成的耐高温金属氧化物载体材料，而且，其中的 HfO_2 含量足以使载体材料在温度超过约 1000 °C 仍具有热稳定性，此外，其中所含催化有效量的一种铂族金属沉积在至少部分通道的涂敷的底涂层上。

46 用于可燃燃料混合物的燃烧方法，该法包括如下步骤：

(a) 使燃料与含氧气体混合以生成可燃的混合物

(b) 使混合物于反应温度下与一种催化结构接触，该结构件由金属箔片基底经成形形成的许多相邻布置、供包括燃料与含氧气体的混合物的反应混合物通过的纵向通道构成，其中，至少部分通道的内表面涂敷有燃烧催化剂，其余通道不经涂敷，而且，其中涂有催化剂的通道与相邻的无催



化剂的通道存在热交换关系，所述涂敷有催化剂的通道在其内表面涂敷有底涂层，底涂层含由 HfO_2 ，或是 HfO_2 与 SiO_2 及 ZrO_2 混合物组成的耐高温金属氧化物载体材料，其中， HfO_2 含量足以使载体材料在温度超过约 1000°C 仍具有热稳定性，此外，其中所含催化有效量的一种铂族金属沉积在涂敷有催化剂的通道的底涂层上。

47 权利要求 46 的方法，其中， HfO_2 的含量以底涂层中载体材料金属氧化物总含量为基至少约为 5 mol%。

48 权利要求 46 或 47 的方法，其中，底涂层中的载体材料在约 1100°C 下煅烧 10 小时后的 BET 表面积至少约为 $5\text{ m}^2/\text{g}$ 以上。

49 权利要求 48 的方法，其中，金属氧化物载体材料包括 HfO_2 与 SiO_2 的混合物。

50 权利要求 49 的方法，其中， SiO_2 含量以底涂层中金属氧化物总量为基介于约 5 mol % ~ 15 mol %。

51 权利要求 48 的方法，其中，底涂层中金属氧化物材料包括 HfO_2 与 SiO_2 和 ZrO_2 的混合物。

52 权利要求 51 的方法，其中， SiO_2 含量介于约 5 mol % ~ 15 mol % 间， ZrO_2 含量介于约 5 mol % ~ 80 mol % 间，该两情形下均以底涂层载体材料中金属氧化物总量为基。

53 权利要求 52 的方法，其中， HfO_2 含量以底涂层载体材料中金属氧化物总量为基大于约 10 mol%。

54 权利要求 46 或 47 的方法，其中， HfO_2 或 HfO_2 与 ZrO_2 的混合物以微晶粒态存在，加入 SiO_2 前的晶粒尺寸介于约 5 ~ 15nm 间。

55 权利要求 48 的方法，其中， HfO_2 含量以底涂层载体材料中金属氧化物总量为基至少约为 20 mol%。

56 权利要求 46 的方法，其中，铂族金属选自铂，钯，以及铂和钯的混合物。

57 权利要求 56 的方法，其中，铂族金属为钯。

高温场合用催化剂载体及 采用该载体的催化剂和催化方法

发明领域

本发明涉及用于高温催化反应的稳定的耐高温载体材料；也涉及采用所述耐高温载体材料的催化剂及催化结构；且涉及使用所述催化剂及催化结构的高温催化方法。具体而言，本发明旨在提供改进的催化载体材料，该材料含热稳定钪化合物（如 HfO_2 ），含量足以使载体在反应温度超过 1000°C 的应用场合具有热稳定性；也提供催化剂，该催化剂一般含沉积在载体上的一种或多种铂族金属或是涂敷于载体上的金属基底；还提供诸如部分氧化或催化性燃料燃烧方法的高温催化方法，其中，采用所述催化剂及相应的催化结构，以期保证高温下操作稳定及其它优良操作性能。

发明背景

许多重要的工业催化方法在高温下进行，例如，甲烷蒸汽重整制备 CO 和 H_2 ，烃部分氧化制备合成气，排放控制（包括汽车排放控制）中烃的完全氧化，以及供气轮机、燃烧炉及锅炉等进一步利用的燃料的催化燃烧。在多数情形下，所用催化剂为非均相催化剂，其中的活性催化组分或材料负载于惰性的或耐高温的金属氧化物上。为优化其催化活性，这些非均相催化剂通常设计为使活性催化组分的暴露表面积较高。除增加催化剂的活性外，上述设计也提高了催化组分的利用率，这在催化组分包括十分昂贵的贵金属时，无疑具有显著的经济效益。对于含催化活性金属（包括贵金属）、负载于耐高温金属氧化物载体上的非均相催化剂而言，载体的表面积对获得催化组分的较高暴露表面积十分重要。有鉴于此，载体氧化物的表面积高且为多孔结构当有助于催化组分的物理离析，从而使实际的催化组分颗粒在大面积的氧化物载体表面上广泛分布。

非均相催化剂在高温反应下操作时，诸如金属或金属氧化物颗粒的催化组分易于结块，因此催化组分颗粒长大，暴露的催化剂表面积降低。而且，

在高温环境下载体表面积的降低会使活性催化组分进一步结块。由于这将降低催化剂的活性以及催化剂的有效利用，故这种现象应极力避免。因上述原因，人们热切期望使活性催化组分沉积在热稳定、高表面积的耐高温载体。

在这类高温应用场合，非均相负载催化剂的材料问题一般包括：（1）高温下载体和/或催化活性组分表面积的损失；（2）催化剂在蒸汽中的严重沉积；以及（3）载体-催化剂相互作用所致催化活性毒化。先前，因其在高温下的耐高温性能及其与催化活性组分的相容性，二氧化锆（ ZrO_2 ）已用作某些高温催化方法（催化性燃烧及汽车排放控制）的载体材料。例见 Dalla Betta 等的美国专利 5259754，其中，载体材料含锆，活性组分含钯，采用金属箔催化剂构件，载体材料及催化活性组分至少涂敷于某种耐高温载体材料表面，以期在燃烧过程中稳定控制催化剂温度的限值。然而，在空气中经受高温处理时，高表面积 ZrO_2 的表面积大量损失。若存在水蒸汽，表面积损失的速率显著加快。在某种程度上，向 ZrO_2 加二氧化硅（ SiO_2 ）可提高的 ZrO_2 热稳定性，但所附加的稳定性在温度 $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右并不能保持，此时，经 SiO_2 稳定的 ZrO_2 的表面积大量损失，若有蒸汽存在，表面积损失甚而更为严重。

过去，在耐高温氧化物材料选购名单中已有人泛泛提及，铪氧化物或氢氧化物在多种催化应用场合可供选用作载体。例见美国专利 2375402，4189405，4240983，4284531，4648975，4681867，4880764 及 5204308；欧洲专利申请 0257983；日本专利申请 57-18639；以及英国专利 1377063。但是，先有的对铪氧化物的公开并未将其与锆氧化物加以区别，也未进而指出其在高温催化应用场合（如燃料的催化性燃烧）中的独有的稳定性。

发明概要

广义而言，本发明与耐高温金属氧化物载体材料有关，该材料用于非均相催化，其中包括 HfO_2 与 SiO_2 或 SiO_2 及 ZrO_2 的混合物， HfO_2 的含量足以使载体材料在反应温度超过约 $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ 仍具有热稳定性。本发明也包括用于高温催化反应的改进非均相催化剂，该催化剂含催化有效量的一种铂族金属

或多种铂族金属的混合物，后者沉积在所述耐高温载体材料上，载体材料包括 HfO_2 与 SiO_2 或 SiO_2 及 ZrO_2 的混合物。同时，本发明还与催化结构件有关，该结构件含整块的基底，基底有许多纵向通道，供流动的反应混合物通过，其中，至少部分通道涂有含 HfO_2 的载体材料作为通道的底涂层，载体材料选自 HfO_2 或是 HfO_2 与 SiO_2 或 SiO_2 及 ZrO_2 的混合物，而且，在涂有底涂层的某些通道的底涂层上还沉积有催化有效量的一种铂族金属或多种铂族金属的混合物。

作为一种优选，本发明尤与适用气体或可汽化燃料的部分氧化或完全燃烧的催化结构件有关，该结构件包括一种金属箔基底，后者由许多相邻布置、涂有或无催化剂的供流动的反应混合物通过的通道构成，其中，涂有催化剂的通道与相邻的无催化剂的通道存在热交换关系，而且，涂有催化剂的通道涂有催化有效量的一种铂族金属或多种铂族金属的混合物并具有前述耐高温载体材料底涂层，载体材料上沉积有铂族金属催化剂且含 HfO_2 ， HfO_2 尚可任选与 SiO_2 或 SiO_2 及 ZrO_2 的混合物相组合。

本发明还包括经改进的高温催化方法，该法采用本发明的催化剂及催化剂结构件，尤包括适用可燃油料燃烧的经改进的方法，其中采用所述催化剂结构件，这也是本发明的一个优选实施方案。

本发明耐高温载体的优点是，一方面，较之诸如 ZrO_2 或经 SiO_2 稳定的 ZrO_2 载体，本发明载体在含氧和/或水蒸汽的高温环境下具有异常优良的热稳定性，另一方面，在高温下见于铂族金属（如铂）负载于 ZrO_2 或经 SiO_2 稳定的 ZrO_2 载体上时的严重结块现象，对本发明载体不存在。此外，本发明耐高温载体与铂族金属催化剂高度相容，这表现在并未观察到归因于载体的催化剂毒化。最后，若采用铂族金属（尤其是钯）并将本发明含 HfO_2 耐高温载体材料用作底涂层，则较之先前业已采用的 ZrO_2 或经 SiO_2 稳定的 ZrO_2 底涂层，本发明材料用于催化燃烧场合时点火温度（LOT）低，具有优越的性能。

附图简述

图 1 为温度与表面积的关系图，示出先有技术中含 ZrO_2 载体的稳定性。

图 2A，2B，3A 及 3B 为温度图，其中以表面积及晶粒尺寸，比较先有

技术中含 ZrO_2 载体及本发明耐高温载体的稳定性。

图 4 为直方图，示出分别在两个不同温度下煅烧某一固定时间后，各种耐高温载体材料（包括先有技术材料及本发明材料）的表面积的变化。

图 5 为时间图，示出在有蒸汽下，处于高温的长时程内，各种耐高温载体材料（包括先有技术材料及本发明材料）的表面积稳定性。

图 6 为直方图，其中比较本发明负载 Pd 的催化剂与先有技术中负载 Pd 的催化剂在煅烧某一固定时程后的表面积。

图 7 为时间图，示出在有蒸汽下，处于高温的长时程内，本发明耐高温载体和负载后的 Pd 催化剂相较先有技术载体和催化剂的表面积稳定性。

发明详述

本发明含氧化钪耐高温载体材料的特征是，高温下（如温度 $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上）以及反应环境中包含有显量的蒸汽或水蒸汽存在时，具有超乎寻常的表面积稳定性。而且，当一种或多种铂族金属（如铂或钯）负载于载体上时，这种高温稳定性依然保持，从而有助于延长催化剂在高温方法（燃烧或部分燃烧方法）中的使用寿命。为在高温应用场合确保预定的表面积稳定性，除含有前述 SiO_2 和/或 ZrO_2 组分外，本发明耐高温载体材料中 HfO_2 的含量应不少于约 $5\text{ mol}\%$ （以金属氧化物总含量为基），优选大于约 $10\text{ mol}\%$ 。故此，若载体中尚存作为金属氧化物组分合用的 SiO_2 ，则 SiO_2 含量优选介于约 $5\text{ mol}\% \sim 15\text{ mol}\%$ （以载体氧化物为基）间，且当 ZrO_2 与 SiO_2 一同存在于耐高温氧化物载体中时，则 ZrO_2 含量优选介于约 $5\text{ mol}\% \sim 80\text{ mol}\%$ （以载体氧化物为基）间。

为确保在高温反应中有足量的表面积稳定，尤其当含一种铂族金属的催化活性组分沉积在耐高温氧化物载体上时，重要的是，本发明含氧化钪耐高温载体材料在约 $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下煅烧 10 小时后的表面积至少应为约 $5\text{ m}^2/\text{g}$ 。作为优选，含氧化钪耐高温载体在约 $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下煅烧 10 小时后的表面积应在 $10\text{ m}^2/\text{g}$ 以上，更优选大于 $20\text{ m}^2/\text{g}$ 。本段给出的表面积系由 BET 或类似的方法测得。高温下可稳定操作的最小表面积通过仔细控制用于制备本发明耐高温氧化物载体（见后述）的 HfO_2 或 $HfO_2 \cdot ZrO_2$ 固体溶液中的微晶粒的尺寸实现，微晶粒用 SiO_2 前体浸渍在载体上，制成本发明经 SiO_2 稳定的

耐高温氧化物载体材料。

用在耐高温氧化物载体中的 HfO_2 或 $\text{HfO}_2 \cdot \text{ZrO}_2$ 固体溶液系由适选的氧化物前体化合物制得，途径是，通过沉淀或水解形成固体氧化物，然后煅烧，以确保在随后用在耐高温氧化物载体中时 HfO_2 或 $\text{HfO}_2 \cdot \text{ZrO}_2$ 微晶粒尺寸在所期范围。若本发明的氧化物载体材料中尚含 SiO_2 ，则煅烧后的 HfO_2 或 $\text{HfO}_2 \cdot \text{ZrO}_2$ 微晶粒材料用 SiO_2 前体浸渍且浸渍后的固体经水解和煅烧，以生成预定的经 SiO_2 稳定的 HfO_2 或 $\text{HfO}_2 \cdot \text{ZrO}_2$ 固体溶液。 HfO_2 或 $\text{HfO}_2 \cdot \text{ZrO}_2$ 微晶粒尺寸的预定范围以平均晶粒直径表示，与本发明耐高温氧化物载体的应用场合有关，该范围有所不同，但在以 SiO_2 稳定处理前，尺寸范围一般介于 5 ~ 15 nm。如欲使表面积较大，或使结块程度较高，则晶粒尺寸宜介于约 5 ~ 10 nm 间；反之，欲使结块程度小或无结块并使操作较为稳定，则晶粒尺寸优选介于约 10 ~ 15 nm 间。

铪（及锆）化合物可以用作本发明耐高温氧化物的前体，包括水溶性金属盐（如卤氧化物，硝酸盐及硫酸盐），以及可溶的有机金属化合物（如乙酸盐及醇盐）。优选前体化合物包括氯氧化物的水合物（如 HfOCl_2 及 ZrOCl_2 ），以及的氧氯化物的水合物（如 $\text{HfO}(\text{NO}_3)$ 及 $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$ ）。对于本发明以 SiO_2 稳定的耐高温氧化物载体材料而言， SiO_2 源为任选的如下硅化合物：溶于浸渍溶液（一般为水基或醇基）并向溶液提供溶解态硅，且一经水解和煅烧即形成氧化物。故此，适选 SiO_2 源包括烷基硅酸酯及有机硅烷，其中优选烷基硅酸酯，如原位硅酸四乙基酯以及原位硅酸四甲基酯。更为优选的二氧化硅前体是原位硅酸四乙基酯（TEOS）。

如前述，用在本发明耐高温氧化物载体材料中的 HfO_2 或 $\text{HfO}_2 \cdot \text{ZrO}_2$ 固体溶液系由多种原料通过沉淀或水解制得。若为沉淀（或于制备 $\text{HfO}_2 \cdot \text{ZrO}_2$ 固体溶液时为共沉淀），则适选沉淀剂一般为碱（如氢氧化铵）或是碱金属的氢氧化物，并且加入氧化物前体化合物（一种或多种，如 HfOCl_2 或 HfOCl_2 和 ZrOCl_2 的完全混合物）中。作为优选，沉淀剂选取应保证使不期然的或不必要的化合物或沉淀产物在后述的煅烧中挥发并分解。故此，优选沉淀剂为铵化合物，如氢氧化铵和碳酸铵。沉淀可在稀释的或提浓的水溶液中进行。另外，沉淀剂的加入速率及加入时的搅拌程度取决于沉淀物的预定性能。较稀的沉淀溶液，低加入速率及充分的搅拌为优选方式，原因是由

于这可促生较粗大但微晶粒的尺寸处于预定范围的沉淀物。沉淀剂加入时的温度可介于约 15 ~ 90 °C。较高的温度一般伴生较粗大的沉淀物。沉淀剂加入量一般为化学计量过量，也即，直至 pH 达于约 9 ~ 11 间。沉淀后，沉淀物（或对 HfO_2 和 ZrO_2 固体溶液则为共沉淀混合物）自浆液经过滤、离心分离等回收，随后煅烧，必要时先行冲洗。若以水解方式得到用在本发明耐高温氧化物载体材料中的 HfO_2 或 $\text{HfO}_2 \cdot \text{ZrO}_2$ 固体溶液，水解一般在水热条件下进行，其时，一种或多种氧化物前体的水溶液加热至约 100 ~ 250 °C 间，相应的压力约 1 ~ 40 atm。水解后，含固体氧化物颗粒的浆液料经常规的液/固分离（如过滤或离心分离）回收其中的固体产物，再煅烧，必要时先行冲洗。

为得到尺寸处于预定范围、适用本发明耐高温氧化物载体材料的 HfO_2 或 $\text{HfO}_2 - \text{ZrO}_2$ 微晶粒，回收的沉淀或水解固体产物于空气中煅烧，温度约 400 ~ 1000 °C，时间约 5 ~ 15 h。预定煅烧温度与最终使用温度及所需的稳定程度有关。作为优选，在空气中，煅烧温度约 1000 °C，持续时间约 10 h。煅烧产物可直接用于本发明耐高温氧化物载体材料，或作为优选，在使用前先加入适量二氧化硅进行稳定处理。

为将预定用量的二氧化硅混配到煅烧后的 HfO_2 或 $\text{HfO}_2 \cdot \text{ZrO}_2$ 固体溶液中，煅烧后的固体与含二氧化硅前体化合物的溶液在水中或水/醇混合溶剂中相接触，后者中加有适选的无机或有机酸，用量足以使二氧化硅前体充分水解。水解期间，二氧化硅以离子态吸附于煅烧后的固体表面，水解完成之际转化为硅的氧化物或氢氧化物。进行水解时适当对与二氧化硅前体接触的煅烧固体进行加热，温度约 60 ~ 100 °C，时间约 6 ~ 16 h。当然，可采用使煅烧固体与二氧化硅前体接触的任何常规技术，但优选的是以初始润湿浸渍技术将二氧化硅前体涂敷在煅烧后的固体上。浸渍后，经二氧化硅进行稳定处理的 HfO_2 或 $\text{HfO}_2 \cdot \text{ZrO}_2$ 固体溶液于空气中、约 800 ~ 1100 °C 下煅烧，具体与最终使用温度有关。

本发明催化剂含催化有效量的一种铂族金属，例如，铂、钨、钼、铱和铑，它沉积在选自 HfO_2 ，经 SiO_2 稳定的 HfO_2 或是经 SiO_2 稳定的 $\text{HfO}_2 \cdot \text{ZrO}_2$ 固体溶液的含氧化铪的耐高温金属氧化物载体上，其中， HfO_2 的含量足以使催化剂在温度超过约 1000 °C 时仍具有热稳定性。作为优选，铂族金属选

自铂或钯,或是其混合物,耐高温金属氧化物载体选自 HfO_2 与 SiO_2 或与 SiO_2 及 ZrO_2 的混合物,其中, HfO_2 的含量足以使催化剂在温度超过约 1000°C 时仍具有热稳定性。更为优选的是,催化剂含催化有效量的钯,后者沉积在耐高温金属氧化物载体上,载体选自 HfO_2 与 SiO_2 或与 SiO_2 及 ZrO_2 的混合物,载体中至少含约 20 mol% (以金属氧化物总量为基) HfO_2 ,载体于约 1100°C 下锻烧 10 h 后所具有的表面积至少约 $5\text{ m}^2/\text{g}$ 。

为制得本发明催化剂,采用催化剂技术中的常规方法,使一种铂族金属或多种铂族金属的混合物适量沉积在含氧化钪耐高温金属氧化物载体材料上。向锻烧后载体所加铂族金属的量应足以满足预定最终用途中对催化活性的要求。含氧化钪载体中钯族金属的具体的加入量取决于多种因素或需求,如待催化的反应,所用原料,经济,活性,寿命,存在的污物,等等。由理论确定的最大加入量的金属足以覆盖最大量的载体,而又不致使催化剂过度结块并伴生污物所致活性损失。显然,下列情形是矛盾因素:单位重量最终催化剂的最大催化活性要求铂族金属对载体有较大的表面覆盖,但较大的表面覆盖会加快铂族金属颗粒的结块及粒径的增长。另外,催化剂载体的形式必须加以考虑。若载体用于高空速环境,催化剂的负载量必须高,以维持足够的转化率,即使停留时间短时亦然。经济方面的总目标是以最少的催化金属用量完成预定的任务。最后,反应原料(如催化燃烧所用燃料)中存在污物时,相应要求催化剂的负载量较大,以减少催化剂因失活而致的劣化。

一种典型的情形是,本发明负载催化剂中铂族金属的含量占负载催化剂的极小部分,一般不超过锻烧后载体重量的约 25%。在多数场合,为经济地保持高活性,含量可为约 0.01%~20%。此处的百分比以锻烧后载体重量为基,故此,若负载催化剂用在惰性基底上,如金属箔基底(见后述),则负载催化剂为基底重量的约 10%~25%,并且,铂族金属相对基底+负载催化剂总重的重量百分数相应地较低。

所采用的铂族金属或铂族金属的混合物在很大程度上取决于预定的催化应用场合,即待催化的反应,预定的反应条件以及经济上的考虑。适选铂族金属包括铂,钯,钯,铱及铑以及其混合物。对催化燃烧或部分燃烧,优选铂或钯,或是铂及钯的混合物,更优选为钯。

采用含铂族金属的配合物，化合物或是金属的分散物，铂族金属或铂族金属的混合物可以各种不同的方法组配在含氧化钨载体上。化合物或配合物可溶于水或烃溶剂。铂族金属可自溶液沉淀。一般，液体载体料仅需要通过挥发或分解就可除却，从而使铂族金属以分散状态留在载体上。举例而言，适选铂族金属配合物或化合物包括铂族金属的氯化物，氧化物，硫化物及硝酸盐，二硝酸二胺合钨，氢氧化四胺合铂，氯铂酸，氯化四胺合钨，氯化钨钨，2-乙基-己酸钨，氯化六胺合钨，氯化六胺合钨，氯化钾铂，以及多种其它铂族金属的盐或配合物。虽然由氯化物化合物所得催化剂一般具很高活性，但在催化剂用于气轮机的燃烧器时，氯化物并非首选，此时，氯化物的含量即使很少，也会导致显著的涡轮叶片腐蚀。因而，在催化剂用于气轮机的燃烧器时，含氮的钨或铂前体最为适宜。铂族金属配合物或化合物在含氧化钨载体上沉积后经诸如煅烧的处理，或在使用之际，将所有的铂族金属完全转化为其单质或氧化态。

本发明负载催化剂可以任何常规的形式使用，这与预定的最终用途及反应条件有关。例如，本发明负载催化剂可为分散的颗粒，如直径 0.25 in. 以下的球，丸及环等。对于燃烧或部分燃烧的情形，作为优选，本发明负载催化剂涂敷于金属的或陶瓷的基底上，基底的构造形式为单元或整块结构，由沿纵向排布的供燃烧气混合物通过的通道阵列组成，至少部分纵向排布的通道上沉积有负载催化剂。更为优选的是，整块结构基底是由金属制成的基底，形式为蜂窝，波纹板卷绕的螺旋卷筒（可以平整的分隔板分隔），柱状（或“稻草束”），或是其它具有纵向排布通道的构型，如此构成的通道在此处的应用场合可使空速高但压降较小。基底具有韧性，可方便地安装并贴附在相邻的结构上，而且，由于薄壁易装配在陶瓷载体内，因而可降低流动阻力。

金属基底的另一实用好处是可耐受热激波。这种热激波出现在气轮机的开、停车操作中，尤其是气轮机必须迅即关闭时。对后一情形，由于气轮机的物理载荷（如发电机装置）已被除去，故燃料必须切断，或使气轮机处于“闭锁”状态。为防止超速运转，气轮机燃料迅即切断。燃烧室（实施本发明方法的处所）的温度立即由燃烧温度降低到压缩空气的温度。这种降低发生在不及 1 秒内，温度变化范围超过 1000 °C。对所有的场合，负

载催化剂均沉积（抑或安置）在金属基底通道的内壁上，其用量如前所给。几种满足该场合的基底材料为：铝，含铝或经铝处理的钢材，及某些不锈钢；或是耐高温金属合金，只要催化剂层可沉积在金属表面即可，如钴或镍合金。

优选材料为含铝钢材，例见 Aggen 等的美国专利 4414023；Chapman 等的美国专利 4331631；以及 Cairns 等的美国专利 3969082。前述钢材，以及 Kawasaki Steel Corporation (River Lite R20-5SR)，Vereinigte Deutsche Metallwerke AG (Alumchrom I RE) 和 Allegheny Ludlum Steel (Alia-IV) 销售的其它的钢材，均含有足量的溶解铝，故此，当被氧化时，铝在钢的表面形成晶须或晶粒，这就为负载催化剂底涂层的良好粘附提供了粗糙且具化学反应活性的表面。

如前述，可采用多种技术，在金属基底制成最终的整块结构之前或是之后，将本发明负载催化剂涂敷在金属基底的适当区域上。例如，在用以制造金属基底的波纹板模压或成形为适宜的构型（供进一步卷绕成整块结构）之前或是之后，涂于板的两边。故此，除相间的平板与波纹板外，螺旋卷筒也可含并非以嵌套的方式卷绕在一起的带支撑肋的波纹板。本发明负载催化剂可采用渐次的程序涂敷在金属基底，其时，含氧化钪耐高温载体材料先以成品载体材料的微细分散物形式，或以适当的载体前体形式（见前述）涂敷在金属基底，随后再水解和/或煅烧，以期使含氧化钪耐高温载体材料在金属基底上形成涂敷层或底涂层。若含氧化钪耐高温载体材料作为底涂层涂敷，则涂敷方式与将颜料喷施在表面无异，即直接将底涂层材料淋漓在基底。涂敷耐高温载体涂敷层或底涂层后，铂族金属可沉积在前述的底涂层上，以期再经煅烧后形成本发明的最终催化剂结构件。另一作法是，先采用前述技术单独配制负载的最终催化剂组分，再以分散在适宜液体载料中的微细散粒形式通过喷施或淋漓等涂敷在金属基底。

尤其适用催化燃烧或可燃流体的部分燃烧的本发明一种优化实施方案包括如下的催化剂结构件，该结构件包括由许多相邻布置、涂有或无催化剂的供流动的反应混合物通过的通道构成的金属箔基底，其中，涂有催化剂的通道与相邻的无催化剂的通道存在热交换关系，而且，至少部分涂有催化剂的通道的内表面涂有催化有效量的一种铂族金属（优选钯），并沉

积在所述耐高温载体材料的底涂层, 载体材料包括 HfO_2 , 且 HfO_2 任选与 SiO_2 及 ZrO_2 相组配, 又以 $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$ 或 $\text{SiO}_2/\text{HfO}_2 \cdot \text{ZrO}_2$ 的混合物为优选。例如, 前已提及的螺旋波纹结构件可在一边涂敷耐高温载体底涂层及催化剂。处理后的波纹结构件随后卷绕成一个整块。由同类材料制成的隔板也可在一边涂敷负载的催化材料并与波纹板一同卷绕成一个螺旋状的整块。在任何情形下, 表面附着催化剂的块体的表面在燃烧过程中均生成热量。热量通过催化剂结构件传递给气流, 或是以热传导方式经催化剂结构件传递到相邻的非催化性因而较冷的表面, 再由冷表面传递给沿该表面流动的非燃烧气体。如此, 则催化剂结构件中催化表面的温度控制就可以集成热交换方式进行, 而不必采取诸如空气稀释或外部热交换结构等的措施。这在某些场合是有利的, 如进气预热温度很高且气流量不稳定时。

催化剂结构件的几何尺寸应保证气流通过催化剂结构件中纵向通道的线速度始终高于约 0.2 m/s 并且不超过约 60 m/s 。前述下限较甲烷燃烧火焰前阵的速度高, 上限为目前市售载体的典型值。对甲烷以外的燃料, 此处的平均速度稍有不同。

本发明催化剂和催化剂结构件适用的场合包括, 采用负载的或非均相铂族金属催化剂, 并且, 反应温度足够高和/或反应充分放热, 以致在正常操作或偶有过程扰动时, 催化剂会暴露于接近或超过温度 1000°C , 从而足以致使催化剂结块或失活。这类催化过程包括氨经氧化制硝酸, 甲烷经蒸汽重整制 CO 和 H_2 , 排放控制中烃的完全氧化 (包括汽车排放控制), 以及可燃燃料的燃烧或部分燃烧。一种优化实施方案是, 将本发明方法用于可燃燃料的燃烧或部分燃烧过程。该方案中, 气态或蒸汽态燃料与含氧气体 (如空气) 混合并通过催化剂结构件, 该结构件包括由许多相邻布置、涂有或无催化剂的供流动的反应混合物通过的通道构成的金属箔基底, 其中, 涂有催化剂的通道与相邻的无催化剂的通道存在热交换关系, 而且, 至少部分涂有催化剂的通道的内表面涂有催化有效量的沉积在耐高温载体材料底涂层上的钯, 载体材料包括 HfO_2 且 HfO_2 与 SiO_2 或 SiO_2 及 ZrO_2 共混, 载体材料中 HfO_2 含量不少于约 $5 \text{ mol}\%$ (以金属氧化物总含量为基) 且其在约 1100°C 下锻烧 10 h 后的表面积至少为约 5 g/m^2 , 如此则气体混合物与含氧气体通过催化剂结构件中涂有催化剂的通道时至少部分燃烧。催化燃烧可接续

任选的均相燃烧段，于此，在较之有大量 NO_x 生成所对应的温度更低的温度下（如低于 $1500 \sim 1600^\circ\text{C}$ ），燃料完全燃烧。

本发明方法可采用多种燃料以及范围广泛的工艺条件。典型的燃料包括烃燃料及 H_2 和 CO 的混合物。虽然人们非常期望以普通的气态烃（如甲烷，乙烷及丁烷）作为本法的燃料源，但适选的烃类燃料为后述的在本法温度下可汽化烃类。例如，在室温及常压下燃料为液态或气态。具体例子包括前述的低分子量的脂族烃及丁烷，戊烷，己烷，庚烷，辛烷，壬烷；汽油；芳族烃，如苯，甲苯，乙基苯及二甲苯；萘甲缩醛，柴油及煤油；喷气燃料；其它中间馏分；重质燃料（优选经加氢脱去氮及硫化合物）；含氧燃料如醇，包括甲醇，乙醇，异丙醇等；以及醚，如二乙基醚，乙基苯基醚，MTBE，等等。低 BTU 气（如城镇煤气或合成气）也可作为燃料。

燃料一般混合在燃烧空气中，并且其在混合物中的含量应使得生成的混合物的绝热燃烧温度较之本优选实施方案所达温度更高。优选绝热燃烧温度 900°C 以上，更优选 1000°C 以上。非气态燃料在与催化段接触前应先部分汽化。燃烧空气可为大气压或更低，或者是压缩到 35 atm 以上。稳态下的气轮机可最大限度利用本法生成的气体，通常在表压 $8 \sim 35 \text{ atm}$ 间操作。故此，本法操作表压介于约 $0 \sim 35 \text{ atm}$ 间，优选介于 $0 \sim 17 \text{ atm}$ 间。

向催化剂提供的燃料/空气混合物应混合良好，气体入口温度随所用燃料变化。温度通过热交换或绝热压缩预热达到。

本方法使用催化有效量的含钯材料并将其沉积在含氧化钪耐高温金属氧化物载体上，而载体材料涂敷在对气流的阻力小的金属基底上。部分燃烧气离开含催化剂的区域时的平均温度以及催化剂的壁温明显低于绝热温度或燃料充分燃烧后生成气体的温度。一般，离开含催化剂的区域气体的温度介于 $720 \sim 950^\circ\text{C}$ 。催化剂基底的温度一般低于 1100°C 且优选不超过 950°C 。这些温度与多种因素有关，包括系统的压力，氧分压，燃料的热值，气轮机具体的设计和性能要求，等等。虽则如此，催化剂应使燃料部分氧化，而温度应限定在燃料/空气混合物的绝热温度以下。

实施例

以下实施例例示本发明耐高温催化剂载体材料的制备；采用所述耐高温



催化剂载体材料的负载催化剂；以及如下的催化剂结构件，其中，采用所述耐高温催化剂载体材料作为底涂层置于整块的金属基底上，底涂层沉积有催化有效量的一种铂族金属；以及表明本发明耐高温载体材料用于本发明催化剂及催化剂结构件时的高温稳定性及其它优良性能的试验。同时也示出了供比较的耐高温载体、催化剂及催化剂结构件。

为试验在空气或蒸汽中的高温稳定性，进行了两种不同程序的试验。对空气中的热处理，试样材料在滞止空气隔焰炉中以 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温速率加热至预定温度，随后于该温度下保持所需时间。对空气+蒸汽中的热处理，试样材料在管式炉中以流动的空气外加 10% 水蒸汽、 $30\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温速率加热。高温处理后，测定试样材料的表面积和/或晶粒尺寸，据以确定其稳定性，这是由于，优良载体材料的主要特征是在高温下可保持高的表面积和小的晶粒尺寸，较高的表面积又与较小的晶粒尺寸相联系。所有表面积均由 BET 法测定，单位为常规的 m^2/g 。但应注意的是， HfO_2 的密度为 ZrO_2 的密度的 1.7 倍，故此，对于同样晶粒尺寸的 HfO_2 材料及 ZrO_2 材料，后者的 BET 表面积为前者的 1.7 倍。另外，此处重要的是基底及底涂层的厚度，并且，底涂层的厚度相同时， ZrO_2 的重量必须近乎为 HfO_2 的重量的 1.7 倍。因此，为便于比较，以纯 ZrO_2 为基准，通过材料的密度差进行校正，将 BET 表面积转换为 ZrO_2 当量表面积（ZESA）。对每一情形，ZESA 的计算公式为 $\text{ZESA} = (d_x/d_{\text{ZrO}_2}) \times S_x$ ，其中， d_x 和 S_x 分别为试样材料的密度和 BET 表面积， d_{ZrO_2} 为 ZrO_2 的密度。

催化剂结构件性能试验在高压反应器系统内进行，用以模拟气轮机燃烧器的条件。试验装置包括不锈钢压力容器，该容器配有绝热陶瓷管，出口有压力调节阀。高压空气流过电阻加热器后成为热空气流。甲烷燃料喷射注入并随后经静态混合器混合。充分混合的燃料/空气混合物随后流过催化剂，再经过一个后催化剂段。催化剂的上游置有热电偶，以测定催化剂进口的气体温度；在催化剂段内以及与基底表面相接触处也布有热电偶，以测定基底的温度；并且在催化剂的下游还布有热电偶，以测定后催化剂均相燃烧段的气体温度。

在测定 LOT 的点火试验中，向燃料加空气，催化剂进口的气体以恒定速率升温。与催化剂的活性有关，在某一进口温度下，催化剂开始促发燃料



反应，且催化剂的温度以及出口气体的温度升至进口气温度以上。LOT 取为进口气温度，该温度的变化最为迅速，这表现为进口气温度对出口气温度关系图上的拐点。对于稳定性测量，反应器条件保持稳定，在一小时以上的时段内，监测催化剂基底以及出口气的温度，据以评价稳定性。

实施例 1：试样制备

以下实施例中报道的稳定性试验结果中，试样或制备，或是直接得自供应商，其名称后面给出以示区别。

试样 A (ZrO_2 比较样)

ZrO_2 得自 DKK (DAIICHI KIGENSO KAGAKU KOGYO)，系 RC-100P 型 ZrO_2 粉末，初始 BET 表面积为 $100\text{m}^2/\text{g}$ ，孔体积约 $0.3\text{cc}/\text{g}$ 。

试样 B ($\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$ 比较样)

采用初始润湿技术，取得自 DKK 的 (RC-100) ZrO_2 粉末 100g ，再用含原位硅酸四乙基酯 (TEOS) 21.1g ， 2mM HNO_3 6.0g 并加乙醇配成的 30mL 溶液浸渍。所得湿混合物置于密闭的容器内， $60\text{ }^\circ\text{C}$ 下加热约 18 小时，以使 TEOS 前体充分水解。水解后，固体于 $110\text{ }^\circ\text{C}$ 下干燥，随后通过以 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温速率加热 10 小时至以下实施例中给出的预定温度，进行煅烧。最终的试样含 $11\text{ mol}\%$ 的 SiO_2 。

试样 C (HfO_2)

HfO_2 为得自 Teledyne Wah Chang (Albany, Orageon) 的 HfO_2 粉末，初始 BET 表面积为 $20\text{m}^2/\text{g}$ (ZESA 为 $34\text{ m}^2/\text{g}$)，孔体积约 $0.12\text{cc}/\text{g}$ 。

试样 D ($\text{SiO}_2/\text{HfO}_2$)

$\text{SiO}_2/\text{HfO}_2$ 粉末的制备与试样 B 的程序相同，不同处是以得自 Teledyne Wah Chang (Albany, Orageon) 的 HfO_2 粉末替代 ZrO_2 且采用不同的用量：TEOS 12.37g 及 2mM HNO_3 4.0g 。本例的干燥试样含 $11\text{ mol}\%$ 的 SiO_2 。

试样 E ($\text{SiO}_2/\text{HfO}_2$)

与试样 D 的制备程序相同，制得第二个 $\text{SiO}_2/\text{HfO}_2$ 试样，不同处是采用 Teledyne 的 HfO_2 湿饼 (Teledyne 市售的 RGS HfO_2 的中间体)。湿饼于烘箱内、 $110\text{ }^\circ\text{C}$ 下加热约 20 小时，随后于 SiO_2 浸渍前， $400\text{ }^\circ\text{C}$ 下预煅烧 10 小时，如此得平均直径 5 nm 的单斜晶相晶粒。本例的干燥试样含 $13\text{mol}\%$



的 SiO_2 。

试样 F ($\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2 \cdot$)

将 $\text{HfOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (40g) 和 $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (5.6g) 溶于蒸馏水中, 所得溶液密封于 Teflon[®] lined Parr 弹舱内, 随后于 200 °C 下加热 17 小时, 所得固体回收并于 110 °C 下加热约 20 小时, 如此制得 $\text{ZrO}_2 \cdot \text{HfO}_2$ 固体溶液 (含 10 mol% 的 HfO_2)。干燥试样随后以 SiO_2 浸渍, 程序与试样 B 的制备相同, 所不同的是原料用量经调整, 以使干燥后的固体含 7 mol% 的 SiO_2 。

试样 G ($\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2 \cdot \text{HfO}_2$)

将 $\text{HfOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (38.12g) 和 $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (150g) 溶于 1000mL 蒸馏水中, 再以 NH_4OH 沉淀, 至 pH 达 10 ~ 11。沉淀胶体以蒸馏水冲洗数次至无氯离子存在, 随后于 Rota Vap 内 (~ 0.5 mmHg, ~ 200 min)、60 °C 下干燥得干燥的粉末, 如此制得 $\text{ZrO}_2 \cdot \text{HfO}_2$ 固体溶液 (含 17 mol% 的 HfO_2)。粉末于 600 °C 下预煅烧 10 小时, 随后以 SiO_2 浸渍, 程序与试样 B 的制备相同, 所不同的是固体含 13 mol% 的 SiO_2 。

试样 H ($\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2 \cdot \text{HfO}_2$)

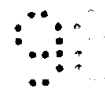
将 $\text{HfOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (211g) 和 $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (123g) 溶于 500mL 蒸馏水中, 再以 NH_4OH 沉淀, 至 pH 达 10 ~ 11。沉淀胶体以蒸馏水冲洗数次, 再以乙醇在搅拌及离心循环下冲洗一次, 随后于 Rota Vap 内 (~ 0.5 mmHg, ~ 200 min)、60 °C 下干燥得干燥的粉末, 如此制得 $\text{ZrO}_2 \cdot \text{HfO}_2$ 固体溶液 (含 57 mol% 的 HfO_2)。粉末于 500 °C 煅烧随后以 SiO_2 浸渍, 程序与试样 B 的制备相同, 所不同的是此处的最终干燥产物含 15 mol% 的 SiO_2 。

试样 I (负载 Pd 的 $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$ 比较样)

与试样 B 的制备程序相同, 制得 $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$ 试样, 随后以溶于过量浓硝酸中的 $\text{Pd}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2$ 的溶液浸渍, 再于 110 °C 下煅烧 ~ 10 小时, 如此制得负载 Pd 的 $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$ 催化剂, Pd 的负载重量为 20%, SiO_2 占 $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$ 载体材料的 11 mol%。

试样 J (负载 Pd 的 $\text{SiO}_2/\text{HfO}_2$)

与试样 I 的制备程序相同, 以前述 D 试样 (此处含 11 mol% 的 SiO_2) 中的方法制得 $\text{SiO}_2/\text{HfO}_2$ 试样, 随后以 Pd 浸渍, 如此经干燥制得负载 Pd 的 $\text{SiO}_2/\text{HfO}_2$ 催化剂, Pd 的负载重量为 10%。



实施例 2：比较样的稳定性

ZrO₂ 试样（试样 A）及 SiO₂/ZrO₂ 试样（试样 B），于空气中、600 ~ 1100 °C 范围各温度下煅烧 10 小时，测定煅烧后试样材料的 BET 表面积。结果示于图 1。由图可见，经 SiO₂ 稳定的 ZrO₂ 较之单一的 ZrO₂ 更为稳定，但在 1000 °C 以上煅烧时仍存在严重的结块，相应表面积损失后的值低于 5m²/g。

实施例 3：HfO₂ 及 SiO₂/HfO₂ 较之 ZrO₂ 及 SiO₂/ZrO₂ 的稳定性

HfO₂（试样 C）及 SiO₂/HfO₂（试样 D），以及供比较的含 ZrO₂ 的材料（试样 A 及试样 B），于空气中、600 ~ 1100 °C 范围各温度下煅烧 10 小时，煅烧后材料的稳定性由 ZESA 表面积及每一煅烧后试样的晶粒尺寸确定。结果示于图 2A 和 2B。由该两图可见，800 °C 以上时，HfO₂ 较之 ZrO₂ 的稳定性稍有增加；但是，经 SiO₂ 稳定的 HfO₂ 在温度高达 1100 °C 时仍完全稳定，而经 SiO₂ 稳定的 ZrO₂ 在温度最高时却存在严重的结块。比较图 2A 和 2B 可见，对经 SiO₂ 稳定的 HfO₂，晶粒尺寸无变化但表面积略有降低，这表明硅的结块是造成表面积损失的原因。1100 °C 的煅烧后，其时 SiO₂ 表面积近乎可以忽略，测得的表面积近乎为经 SiO₂ 稳定的 HfO₂ 的初始值并与原材料 HfO₂ 的表面积初值相同。经观测，温度高达 1100 °C 下晶粒尺寸的稳定性令人注目。

实施例 4：SiO₂/HfO₂ 较之 SiO₂/ZrO₂ 的稳定性

两个不同的经 SiO₂ 稳定的 HfO₂ 试样（试样 D 及试样 E）及一个供比较的经 SiO₂ 稳定的 ZrO₂ 材料（试样 B），于空气中、800 ~ 1100 °C 范围各温度下煅烧 10 小时，测定各试样于每一煅烧温度下的 ZESA 表面积及晶粒尺寸。结果示于图 3A 和 3B。由该两图可见，含 HfO₂ 的试样在高温下具优良的稳定性，而经 SiO₂ 稳定的 ZrO₂ 材料的表面积大量损失，晶粒尺寸在接近 1100 °C 时增加。

实施例 5：经 SiO₂ 稳定的 HfO₂ · ZrO₂ 固体溶液的稳定性



一系列含各种量 HfO_2 的经 SiO_2 稳定的 $\text{HfO}_2 \cdot \text{ZrO}_2$ 固体溶液 (试样 F、G 和 H) 及经 SiO_2 稳定的 ZrO_2 和 HfO_2 (分别为试样 B 和 D), 于空气中、1000 ~ 1100 °C 下各煅烧 10 小时, 测定各试样的 ZESA 表面积, 据以确定所用煅烧温度后材料的稳定性。结果示于图 4。由图可见, 较之经 SiO_2 稳定的 ZrO_2 材料, 经 SiO_2 稳定的 HfO_2 试样在 1100 °C 下显示异乎寻常的稳定性, 并且, HfO_2 的量为大于稳定后组合物的 10 mol% 时, 经 SiO_2 稳定的 $\text{HfO}_2 \cdot \text{ZrO}_2$ 固体溶液也具优良的稳定性 (与经 SiO_2 稳定的 HfO_2 类同)。

实施例 6: 在蒸汽中 $\text{SiO}_2/\text{HfO}_2$ 较之 $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$ 的稳定性

两个不同的经 SiO_2 稳定的 HfO_2 耐高温载体 (试样 D 及试样 E), 一个经 SiO_2 稳定的 $\text{HfO}_2 \cdot \text{ZrO}_2$ 固体溶液 (试样 H), 以及一个供比较的经 SiO_2 稳定的 ZrO_2 载体材料 (试样 B), 于含 10% 水的空气中、1035 °C 下各陈化至 500 小时, 周期地 (每隔 100 小时) 测定部分试样的表面积的变化。表面积测定随陈化小时变化的试验结果示于图 5。由图 5 可见, 以 SiO_2 稳定的 HfO_2 混合物, 包括 $\text{HfO}_2 \cdot \text{ZrO}_2$ 固体溶液在内, 在试验持续时段内保持几近相同的表面积, 而经 SiO_2 稳定的 ZrO_2 在陈化试验前 100 小时内表面积急剧降低。这清楚地表明, 较之先有技术材料, 本发明耐高温载体在高温、含蒸汽环境中的优点。

实施例 7: 负载钯的经 SiO_2 稳定的 HfO_2 或 ZrO_2 载体的稳定性

负载钯的催化剂试样, 其中钯沉积在经 SiO_2 稳定的 ZrO_2 (试样 I) 及经 SiO_2 稳定的 HfO_2 (试样 J) 上, 于空气中、1050 °C 温度下煅烧 10 小时, 比较煅烧后催化剂的表面积与沉积钯前 1000 °C 温度下先行煅烧 10 小时载体的表面积。试验结果示于图 6。由图可见, 无论在催化剂沉积前后还是煅烧前后, 经 SiO_2 稳定的 HfO_2 的表面积几无变化, 而经 SiO_2 稳定的 ZrO_2 的表面积却大幅降低。

实施例 8: 在蒸汽中 $\text{SiO}_2/\text{HfO}_2$ 及 $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$ 以及采用这些载体负载钯的催化剂的稳定性

负载钯的催化剂试样, 其中钯沉积在经 SiO_2 稳定的 ZrO_2 (试样 I) 或经 SiO_2 稳定的 HfO_2 (试样 J) 上, 以及载体本身 (试样 B 和试样 D), 于含



10%水的空气中、1035 °C下各陈化至500小时，周期地（每隔100小时）测定部分试样的表面积的。变化。结果图示于图7。由图可见，沉积钯的 $\text{SiO}_2/\text{HfO}_2$ 催化剂在蒸汽中、300小时以内表面积保持几乎不变，而沉积钯的经 SiO_2 稳定的 ZrO_2 在陈化试验前100小时内表面积降至极低水平。这些结果与载体本身在蒸汽中的稳定性相一致，如图7所示，经 SiO_2 稳定的 HfO_2 在蒸汽中陈化500小时表面积几乎不变，而经 SiO_2 稳定的 ZrO_2 在蒸汽中、1035 °C下陈化的前100小时内表面积丧失殆尽。

实施例9：含 HfO_2 或经 SiO_2 稳定的 HfO_2 的整材催化剂的用途

采用由Fe/Cr/Al金属箔制成的整块基底，并将具催化活性的Pd沉积在底涂层上，后者选自 HfO_2 或经 SiO_2 稳定的 HfO_2 （两者均为本发明的），或是 ZrO_2 或经 SiO_2 稳定的 ZrO_2 （供比较的结构），如此制得多种实验室规模的催化剂结构件，并测试其LOT（见前述）。为制得本发明催化剂结构件，金属薄片制成带支撑肋的波纹板，随后在空气中、900 °C下氧化，以使在表面上形成二氧化铝晶须。 HfO_2 ， $\text{SiO}_2/\text{HfO}_2$ ， ZrO_2 ，或 $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$ 于水中的胶体喷施在波纹板的一边，喷涂后的波纹板再于空气中锻烧，温度如表1所示，时间10小时，如此制得相应的带底涂层的板表面。

采用Pd前体（ $\text{Pd}[\text{NH}_3]_2[\text{NO}_2]_2$ ）的水溶液（内加过量 HNO_3 ）将铂族金属沉积在板的底涂层表面，溶液浓度可保证经锻烧后底涂层的表面存留足够量的Pd金属。Pd前体溶液喷施在波纹板的表面，该表面已附有前述的底涂层，再于空气中锻烧，温度如表1所示，所得每 cm^2 板表面Pd沉积量如表1所示。锻烧之后，波纹板以不齿合方式卷绕成含沿轴向走向的纵向通道的结构，以形成直径2英寸、长2或3英寸的最终金属结构件。

如上制得的结构件随后以前述程序进行LOT测试。试验中，采用甲烷/空气混合气，绝热温度1300 °C，压力11.9 atm。试验结果还包括所用催化剂结构件的表征，见表1。

表 1

催化剂 板长 (英寸)	底涂层 载量 (cm^{-2} 板)	底涂层 煅烧温 度 ($^{\circ}\text{C}$)	Pd 催化剂 载量 (cm^{-2} 板)	催化剂 煅烧温度 ($^{\circ}\text{C}$)	LOT ($^{\circ}\text{C}$)
3	SiO_2 稳定的 HfO_2 ($6.2\text{mg}/\text{cm}^2$) ^a	1000	0.62 mg/cm^2	950	460
3	SiO_2 稳定的 ZrO_2 ($5\text{mg}/\text{cm}^2$) ^b	1000	1.0 mg/cm^2	950	500
2	SiO_2 稳定的 HfO_2 ($7.4\text{mg}/\text{cm}^2$) ^c	1000	0.185 mg/cm^2	950	510
2	SiO_2 稳定的 ZrO_2 ($5\text{mg}/\text{cm}^2$) ^d	1000	0.25 mg/cm^2	950	540
3	HfO_2 ($11.3\text{mg}/\text{cm}^2$)	1000	1.36 mg/cm^2	950	530
2	HfO_2 ($9.7\text{mg}/\text{cm}^2$)	850	1.16 mg^e/cm^2	800	440

表注: (a) 底涂层含 15 mol% 的 SiO_2 。

(b) 底涂层含 11 mol% 的 SiO_2 。

(c) 底涂层含 15 mol% 的 SiO_2 。

(d) 底涂层含 11 mol% 的 SiO_2 。

(e) 催化剂尚含 $0.357 \text{ mg Pd}/\text{cm}^2$ 板 (Pd/Pt 原子比 6/1)。

如表 1 所示, 对所有情形, 就其较低的 LOT 而言, 采用含 HfO_2 底涂层的

本发明催化剂结构件的性能与现有技术中采用含 ZrO_2 底涂层的催化剂结构件的性能相当或是更好。例如，对经 SiO_2 稳定的 HfO_2 底涂层（ 6.2 mg/cm^2 ）上的 0.62 mg Pd/cm^2 的催化剂，相应的 LOT 为 460°C ，而对 Pd 载量 1.0 mg/cm^2 、经 SiO_2 稳定的 ZrO_2 底涂层（ 5 mg/cm^2 ），相应的 LOT 为 500°C 。此外，对于经 SiO_2 稳定的 HfO_2 底涂层（ 7.4 mg/cm^2 ）上 Pd 催化剂载量 0.185 mg/cm^2 的情形，相应的 LOT 为 510°C ，而对较高 Pd 载量 0.25 mg/cm^2 、经 SiO_2 稳定的 ZrO_2 载体底涂层（ 5 mg/cm^2 ），相应的 LOT 为 540°C 。故此，对所有情形，含 HfO_2 底涂层催化剂结构件的 LOT 较低，即使在活性催化剂浓度较相应的含 ZrO_2 耐高温载体底涂层的催化剂结构件为低时依然如此。

以上通过描述及实施例公开了本发明。实施例仅为例示，绝不以任何方式限定本发明。而且，对本领域的普通技术人员，不难找到此处所述本发明但又在后附权利要求字面含义之外的变通方法。申请人也将这类变通视为本发明的一部分。

说明书附图

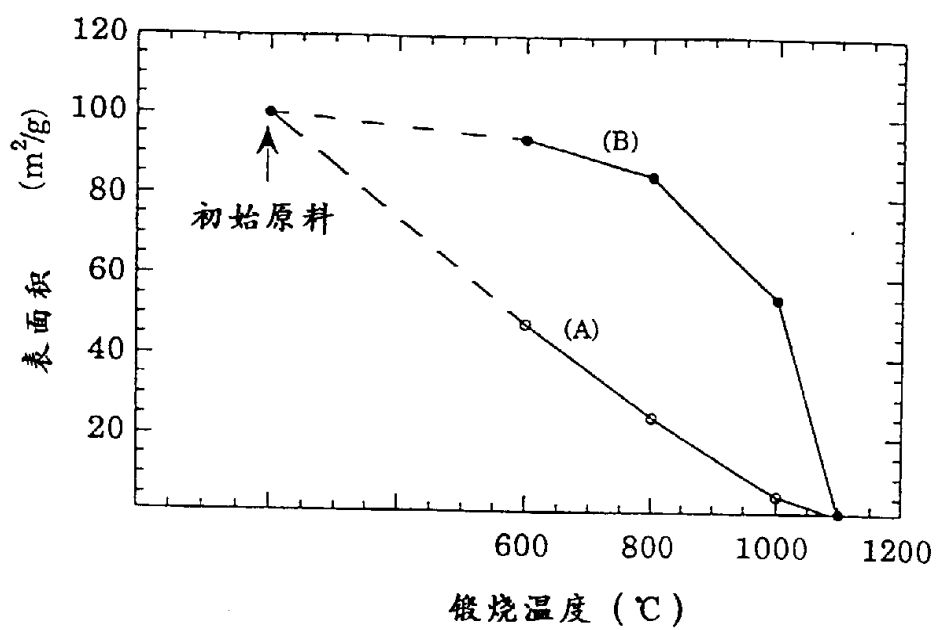


图 1

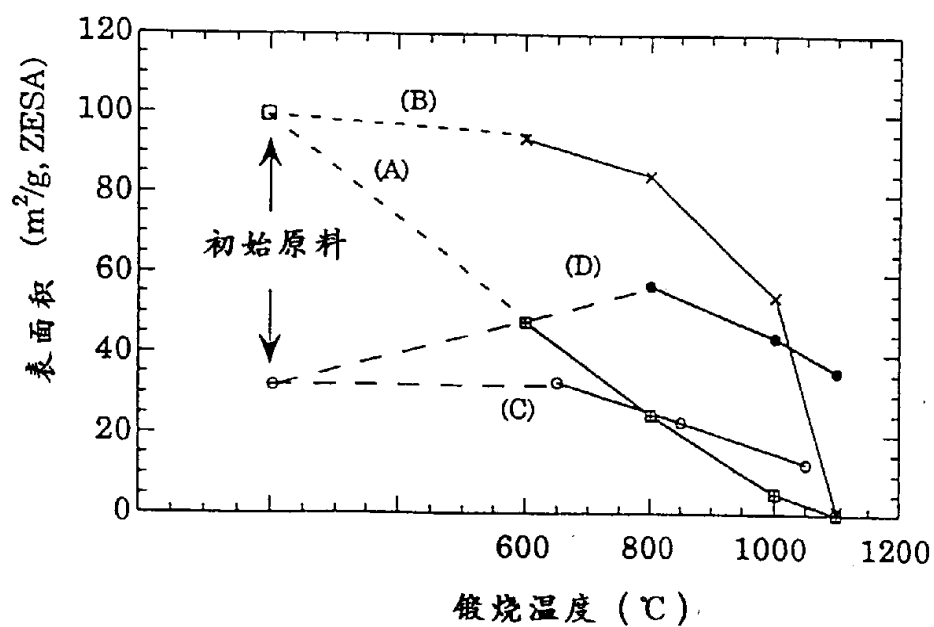


图 2A

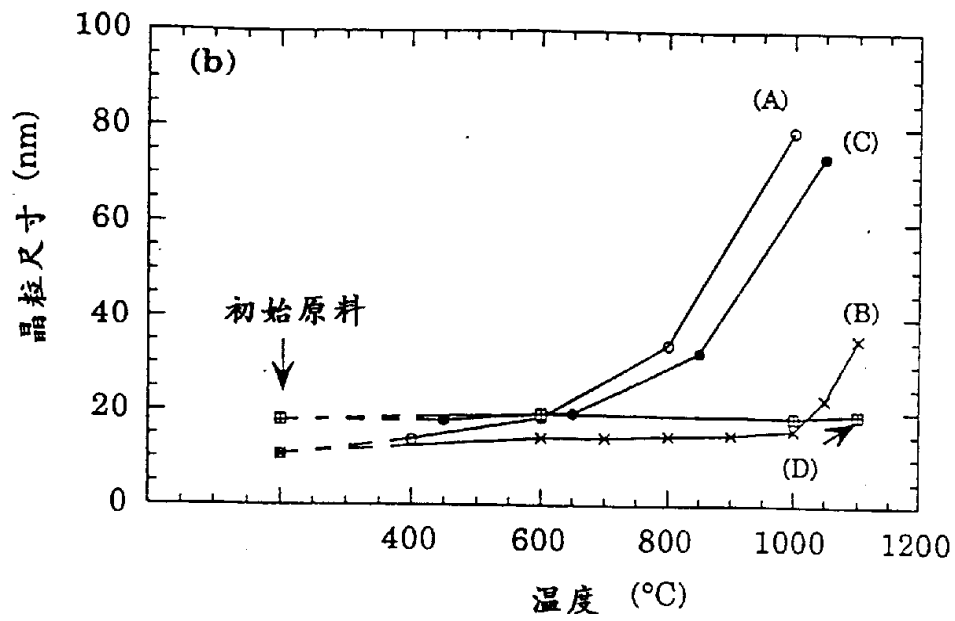


图 2B

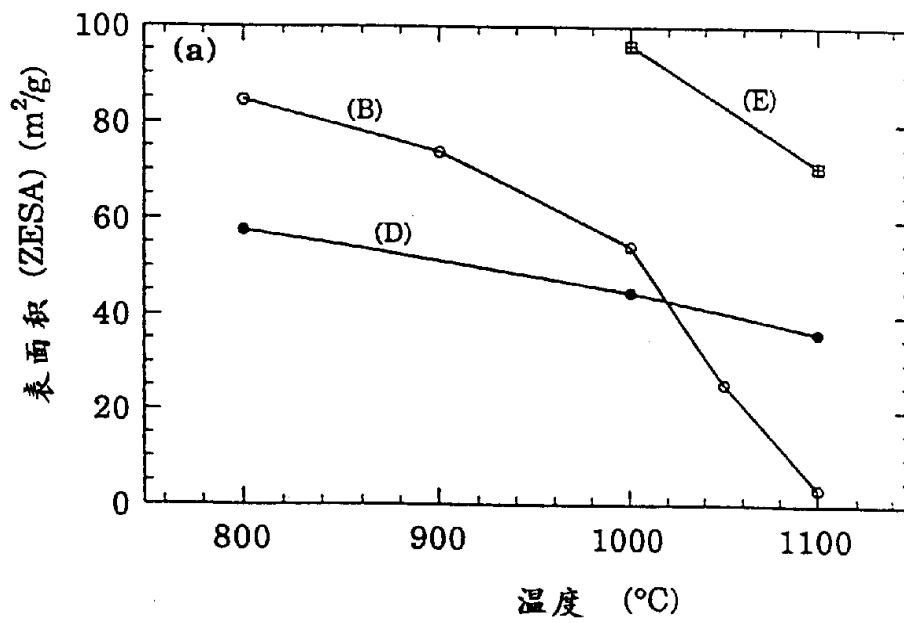


图 3A

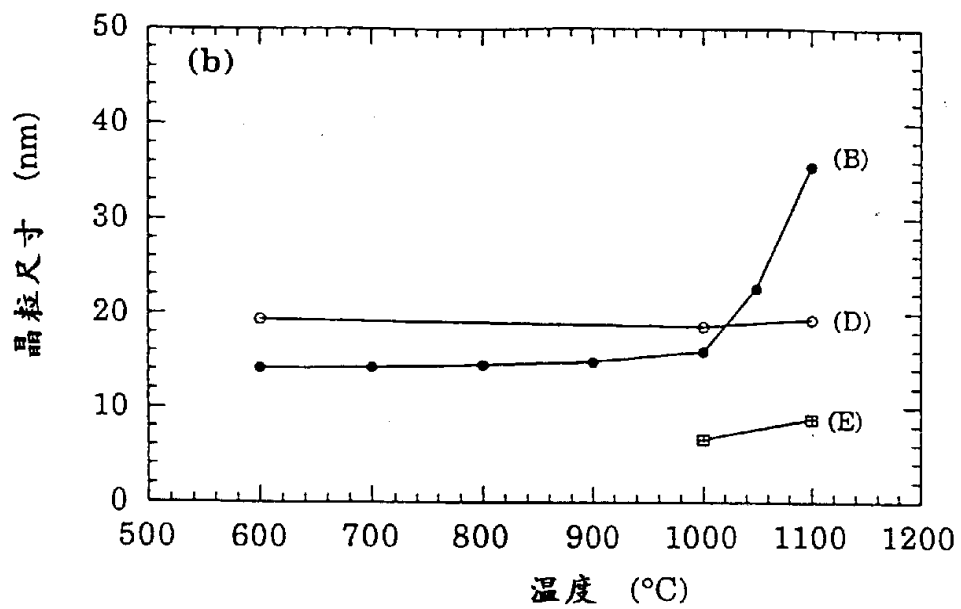


图 3B

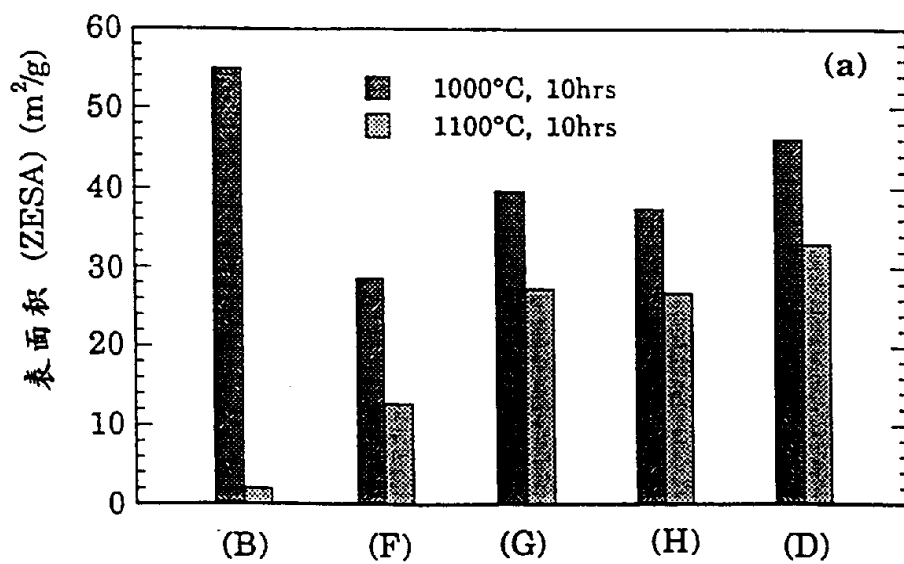


图 4

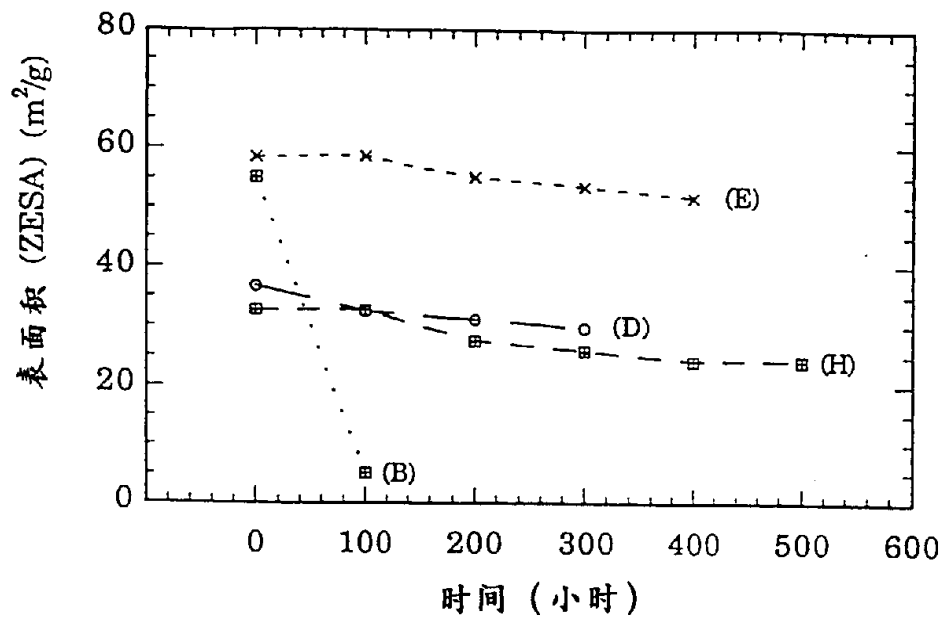


图 5

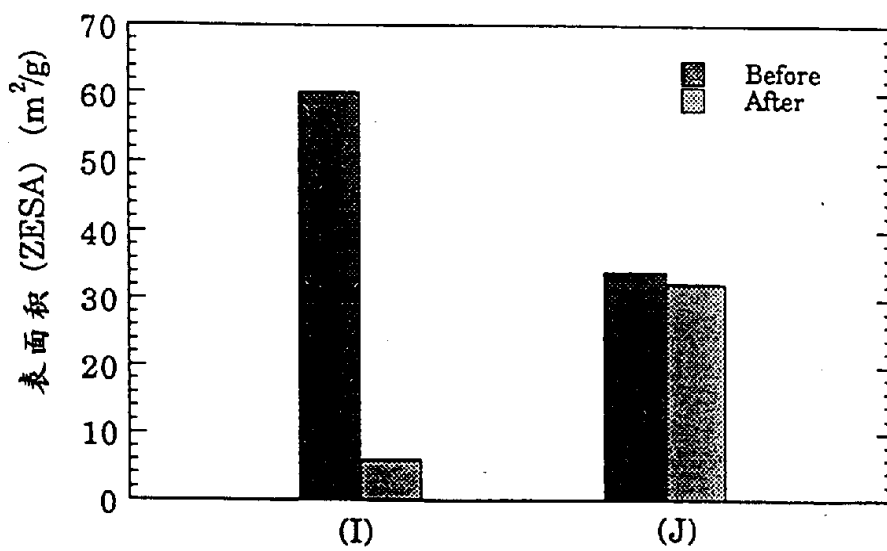


图 6

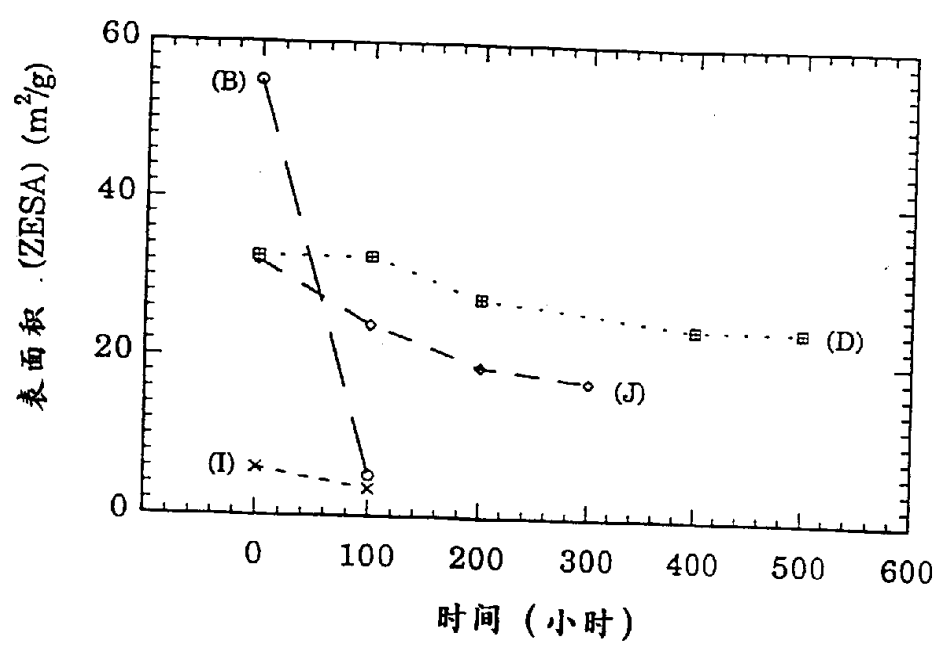


图 7