



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101406830 B

(45) 授权公告日 2012. 05. 09

(21) 申请号 200810212836. 2

B01D 53/94 (2006. 01)

(22) 申请日 2004. 03. 17

B01J 21/06 (2006. 01)

(30) 优先权数据

03/03289 2003. 03. 18 FR

(56) 对比文件

CN 1193948 A, 1998. 09. 23, 全文.

US 5958827 A, 1999. 09. 28, 全文.

CN 1342101 A, 2002. 03. 27, 全文.

CN 1255105 A, 2000. 05. 31, 全文.

(62) 分案原申请数据

200480004706. X 2004. 03. 17

(73) 专利权人 罗狄亚电子与催化公司

地址 法国拉罗谢尔

审查员 徐圆圆

(72) 发明人 O·拉尔谢 E·罗阿尔

(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 11038

代理人 张力更

(51) Int. Cl.

B01J 23/10 (2006. 01)

B01J 35/10 (2006. 01)

B01J 37/03 (2006. 01)

权利要求书 1 页 说明书 8 页

(54) 发明名称

最大可还原性温度降低的氧化锆氧化铈基组合物及其用途

(57) 摘要

本发明涉及一种其中氧化锆的比例为至少 50 重量%的基于氧化锆和氧化铈的组合物,它具有至多 500℃的最大可还原性温度,以及在 500℃下煅烧 6 小时后至少 40m²/g 的比表面积,并且其为正方晶相的形式。该组合物通过下述方法获得,在该方法中,利用碱使锆和铈的化合物的混合物沉淀;加热如此获得的包含沉淀物的介质;然后将添加剂添加到由前面步骤获得的介质中,或者添加到分离的沉淀物中,所述添加剂选自阴离子型表面活性剂、非离子型表面活性剂、聚乙二醇、羧酸和它们的盐、以及羧甲基化脂肪醇的乙氧基化物类型的表面活性剂;然后研磨所述沉淀物并且煅烧所述沉淀物。该组合物可被用作催化剂。

1. 一种其中氧化锆的比例为至少 50 重量%的基于氧化锆和氧化铈的组合物,其特征在于,它具有 300℃ -500℃的最大可还原性温度,以及在 500℃下煅烧 6 小时后至少 40m²/g 的比表面积,并且其为正方晶相的形式。

2. 权利要求 1 的组合物,其特征在于,它具有 350℃ -500℃的最大可还原性温度。

3. 权利要求 1 或 2 的组合物,其特征在于,它还包括至少一种其它元素,所述其它元素选自除铈之外的镧系元素。

4. 权利要求 3 的组合物,其特征在于,它包括至少一种选自镧、铈和锆的镧系元素。

5. 权利要求 1 或 2 的组合物,其特征在于,它具有至少 65 重量%的氧化锆含量。

6. 权利要求 1 或 2 的组合物,其特征在于,它具有至多 480℃的最大可还原性温度。

7. 权利要求 6 的组合物,其特征在于,它具有至多 400℃的最大可还原性温度。

8. 权利要求 1 或 2 的组合物,其特征在于,它在 500℃的温度下煅烧 6 个小时后具有至少 70m²/g 的比表面积。

9. 权利要求 8 的组合物,其特征在于,它在 500℃的温度下煅烧 6 个小时后具有至少 80m²/g 的比表面积。

10. 权利要求 1 或 2 的组合物,其特征在于,它在 900℃的温度下煅烧 6 个小时后具有至少 30m²/g 的比表面积。

11. 权利要求 1 或 2 的组合物,其特征在于,它在 900℃的温度下煅烧 6 个小时后具有至少 45m²/g 的比表面积。

12. 权利要求 1 或 2 的组合物,其特征在于,它在 1000℃的温度下煅烧 6 个小时后具有至少 25m²/g 的比表面积。

13. 权利要求 3 的组合物,其特征在于,它为铈、任选地与所述其它元素在氧化锆中的固溶体的形式。

14. 一种催化体系,其特征在于,它包括在金属或陶瓷整体底物上的基于权利要求 1-13 之一的组合物的修补基面涂层。

15. 一种处理内燃机废气的方法,其特征在于使用权利要求 1-13 之一的组合物作为催化剂。

16. 一种处理内燃机废气的方法,其特征在于使用权利要求 14 的催化体系作为催化剂。

最大可还原性温度降低的氧化锆氧化铈基组合物及其用途

[0001] 本分案申请是基于申请号为 200480004706. X, 申请日为 2004 年 3 月 17 日, 发明名称为“具有降低的最大可还原性温度的基于氧化锆和氧化铈的组合物, 其制备方法及其作为催化剂的用途”的中国专利申请的分案申请。

[0002] 技术领域

[0003] 本发明涉及一种具有低的最大可还原性温度的基于氧化锆和氧化铈的组合物, 其制备方法及其作为催化剂的用途。

[0004] 背景技术

[0005] 目前, 被称作“多功能”催化剂的催化剂被用于内燃机废气的处理(汽车后燃催化作用)。多功能催化剂是指不仅能够进行氧化, 特别是废气中存在的一氧化碳和烃的氧化, 而且还可进行还原, 特别是同样存在于这些废气中的氮氧化物的还原的催化剂(三用催化剂)。对于这种类型的催化剂来说, 氧化锆和氧化铈目前被认为是两种特别重要和有利的组分。为了使其有效, 这些催化剂即使在高温时也必须具有高比表面积。

[0006] 这些催化剂所需的另一个品质是可还原性。术语“可还原性”在此以及在本文余下的部分中指的是催化剂在还原气氛下被还原以及在氧化气氛下被再氧化的能力。这种可还原性可通过捕获氢的能力来测定。在本发明的组合物类型的情况下, 这归因于铈, 铈具有被还原或被氧化的性能。这种可还原性以及由此的催化剂的效力对于已知催化剂来说目前在相当高的温度下是最大的。该温度通常约为 600°C。目前需要催化剂具有较低的可还原性温度, 并且因此需要催化剂在较低的温度范围内具有较高的性能。

[0007] 发明内容

[0008] 本发明的目的因而是研究一种具有低可还原性温度的催化剂。

[0009] 为了此目的, 本发明的组合物基于其中氧化锆的比例为至少 50 重量%的氧化锆和氧化铈, 并且其特征在于, 它具有至多 500°C 的最大可还原性温度, 以及在 500°C 下煅烧 6 小时后至少 40m²/g 的比表面积, 并且其为正方晶相的形式。

[0010] 通过阅读以下的描述以及用于揭示本发明的具体但非限制性的实施例, 本发明的其它特征、细节和优点将会更加清晰。

[0011] 在下文中, 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, 60, 309 (1938) 中描述的 Brunauer-Emmett-Teller 方法为基础制定的。

[0012] 术语“镧系元素”是指由元素周期表中原子序数为 57-71 的元素所形成的族中的元素。

[0013] 应当指出的是, 在下文中, 除非另有说明, 端值被包含在给定数值范围内。

[0014] 本发明的组合物是混合氧化物类型的, 基于氧化锆, 并且还包含氧化铈。其还可包括至少一种其它元素, 所述其它元素选自除铈之外的镧系元素。在这种情况下, 该组合物因而尤其可以是三元或四元组合物。上述元素可更具体地选自镧、铈或镨。特别可以提及的是基于锆、铈、镨和镧的组合物, 基于锆、铈、铈和镧的组合物, 以及基于锆、铈、镨和铈的组合物。

[0015] 本发明组合物具有特定的结构。其为正方晶相的形式。更具体地,该正方晶相是主要的。术语“主要的”被理解为与该组合物的混合氧化物的正方晶相的晶面(111)相对应的衍射峰的强度为所存在的其它任何相的主线强度的至少1倍,更特别是至少4倍。作为这种类型的其它相,特别可以提及的是处于其正方或单斜晶形变化形式的纯氧化锆,或者纯氧化铈。

[0016] 该结构通过对在至少900℃温度下煅烧6小时的产品进行XRD(X射线衍射)分析来测定。

[0017] 根据一个特定的实施方案,本发明的组合物可以是氧化铈和任选的其它元素的纯固溶体的形式。这意味着铈以及任选的其它元素完全存在于锆中的固溶体中。这些组合物的X-射线衍射光谱特别揭示出,在这些组合物中存在可清楚确认的单相,该单相对应于在四方晶系中结晶的氧化锆的相,由此反映出铈和其它元素引入到了氧化锆的晶格中,并且因此形成真固溶体。

[0018] 本发明组合物中的各成分的含量可有所不同。这些含量在此以及在本文余下的部分被表示为相对于整个组合物的氧化物(ZrO_2 、 CeO_2 和 TR_2O_3 , TR表示除铈以外的镧系元素)的质量。锆含量为至少50%,更特别是至少65%,甚至更特别是至少70%。铈含量通常小于50%,更特别是至多40%,甚至更特别是至多25%。任选的其它元素含量通常为至多15%,并且其尤其为至多10%,并且其可以是3%-10%。在固溶体形式的组合物的情况下,除铈以外的一种或多种稀土元素的上限含量实际上仅仅受限于该一种或多种元素在锆氧化物中的溶解度极限值。

[0019] 本发明组合物的主要特征在于它们具有至多500℃的最大可还原性温度。该最大可还原性温度可以是至多480℃,更特别是至多400℃。因此,该最大温度可以是300-500℃,并且特别是350-450℃。

[0020] 组合物的可还原性通过测量其随着温度而变化的捕获氢的能力来确定。所述测量也被用于确定最大可还原性温度,该最大可还原性温度对应于在氢捕获为最大时的温度,并且换言之是其中铈(IV)还原成铈(III)也为最大时的温度。

[0021] 本发明组合物的特征还在于比表面积。实际上,尽管具有低的最大可还原性温度,但其即使在高温下仍可以提供高比表面积。

[0022] 因此,本发明组合物在500℃的温度下在空气中煅烧6个小时后具有高比表面积,其为至少40m²/g。在相同的温度下煅烧相同的时间之后,该比表面积可以是至少60m²/g,更特别是至少70m²/g,甚至更特别是至少80m²/g。本发明可以获得在相同温度和相同时间下仍然具有可达至少89m²/g比表面积的组合物。

[0023] 在更高的温度下,本发明的组合物在900℃的温度下煅烧6小时后具有至少30m²/g的比表面积,该比表面积可以为至少45m²/g。本发明可以获得在相同温度和相同时间下仍然具有可达至少53m²/g比表面积的组合物。

[0024] 最后,在1000℃的温度下煅烧6小时后可以达到至少25m²/g,甚至至少为30m²/g的比表面积。本发明可以获得在相同温度和相同时间下仍然具有可达至少40m²/g比表面积的组合物。

[0025] 本发明组合物的一个优选特征在于其不含硫。这意味着硫含量小于200ppm,优选小于100ppm。该含量被表示为相对于整个组合物的硫酸盐(SO₄)的质量。

[0026] 最后需要指出的是,如上所述,本发明的组合物具有低的最大可还原性温度,同时仍然能够不含任何在低温下(即低于 300℃)易于活化氢的这类金属,如贵金属(铂、钯、钌、铑、铈、金、银、锰和铋),或者第 VIII 族的金属,如镍和铁。

[0027] 下面将描述本发明组合物的制备方法。

[0028] 该方法的特征在于它包括以下步骤:

[0029] -(a) 制备一种包括锆化合物、铈化合物以及任选的上述元素的化合物的混合物;

[0030] -(b) 将所述混合物与碱性化合物接触,由此获得沉淀物;

[0031] -(c) 在含水介质中加热所述沉淀物;然后

[0032] -(d) 或者首先将添加剂添加到由前面步骤获得的介质中,所述添加剂选自阴离子型表面活性剂、非离子型表面活性剂、聚乙二醇、羧酸和它们的盐、以及羧甲基化脂肪醇的乙氧基化物类型的表面活性剂,然后所述沉淀物任选地被分离;

[0033] -(d') 或者所述沉淀物首先被分离,随后把所述添加剂添加到该沉淀物中;

[0034] -(e) 在上述步骤(d)或(d')中获得的沉淀物进行研磨操作;并且

[0035] -(f) 煅烧如此获得的沉淀物。

[0036] 该方法的第一步骤因而在于在液体介质中制备锆化合物、铈化合物和任选的至少一种另外的上述元素的化合物的混合物。

[0037] 该混合通常是在液体介质(优选水)中进行的。

[0038] 化合物优选是可溶化合物。这些尤其可以是锆、铈和镧系元素的盐。这些化合物可以选自硝酸盐、硫酸盐、醋酸盐、氯化物和硝酸高铈铵。

[0039] 作为实例,由此可以提及的是硫酸锆、硝酸氧锆或二氯化锆。最一般地使用硝酸氧锆。还可以特别提及的是铈(IV)盐如硝酸盐或硝酸高铈铵,它们在这里是特别合适的。可使用硝酸高铈。使用纯度至少为 99.5%,更特别是至少 99.9%的盐是有利的。硝酸高铈水溶液例如可通过硝酸与水化二氧化铈的反应来获得,该水化二氧化铈通常是通过亚铈盐(例如,硝酸亚铈)与氨溶液在过氧化氢存在下进行反应来制备的。还可以特别使用一种硝酸高铈溶液,该硝酸高铈溶液是按照如文献 FR-A-2 570 087 中所述的硝酸亚铈溶液的电解氧化方法而获得的,该溶液在此构成了一种有利的原料。

[0040] 在此应当指出,铈盐或氧锆盐的水溶液可具有一定的初始游离酸度,其可通过加入碱或酸进行调节。但是,使用如上所述的实际上具有一定初始游离酸度的铈和锆盐的初始溶液与使用事先将被中和至更高或更低程度的溶液均是可以的。所述中和可通过向上述混合物中添加碱性化合物以限制其酸度而得以实现。这种碱性化合物例如可以是氨溶液或碱金属(钠、钾等)氢氧化物的溶液,但优选氨溶液。

[0041] 最后应当指出的是,当起始混合物包含其中铈为 Ce(III)形式的铈化合物时,优选在该方法的过程中使用氧化剂,如过氧化氢。该氧化剂可用于在步骤(a)期间或在步骤(b)期间(尤其是在后一步骤结束时)添加到反应混合物中。

[0042] 还可以使用溶胶作为锆或铈的起始化合物。术语“溶胶”是指由基于锆或铈化合物的胶态尺寸,即尺寸为约 1nm-约 500nm 的固体细颗粒悬浮在含水液相中而构成的任何系统,所述化合物通常是锆或铈氧化物和/或水化氧化物,此外,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、氯化物或铵离子。需要指出的是,在所述溶胶中,锆或铈可以完全是胶体的形式,或者同时是离子和胶体的形式。

[0043] 该混合物是由最初为固体状态的化合物（其随后被引入到例如含水底料中）而获得还是直接由这些化合物的溶液（所述溶液随后以任意顺序混合）获得并没有什么差别。

[0044] 在该方法的第二步骤中，将所述混合物与碱性化合物接触。作为碱或碱性化合物，可以使用氢氧化物类的产品。可以提及的是碱金属或碱土金属氢氧化物。还可以使用仲、叔或季胺。但是，胺和氨水是优选的，因为它们能够减少碱金属或碱土金属阳离子污染的风险。还可提到的有脲。该碱性化合物通常以水溶液的形式使用。

[0045] 混合物与溶液彼此接触的方式，即它们的引入顺序并不是关键因素。但是，这种接触可通过把混合物添加到碱性化合物的溶液中进行。为了获得固溶体形式的组合物，这种变化形式是优选的。

[0046] 混合物与溶液之间的接触或反应，尤其是将混合物添加到碱性化合物的溶液中，可以在单一步骤中进行，或者逐步或连续地进行，并且这优选地在搅拌下进行。这优选在室温下进行。

[0047] 该方法的下一个步骤是在含水介质中加热沉淀物的步骤。

[0048] 所述加热可直接在与碱性化合物反应后获得的反应混合物上进行，或者在通过把沉淀物与反应混合物分离，洗涤（如果需要的话）并将沉淀物放回到水中后获得的悬浮液上进行。介质被加热的温度为至少 100℃ 且更优选至少 130℃。该加热操作可通过将液体介质引入到一个封闭容器（压热器型的封闭反应器）中进行。在以上给定的温度条件下并且在含水介质中，作为示例可以说明的是，在封闭反应器中的压力可以在下述数值范围内变化：大于 1 巴 (10^5Pa) 至 165 巴 ($1.65 \times 10^7\text{Pa}$)，优选为 5 巴 ($5 \times 10^5\text{Pa}$) 至 165 巴 ($1.65 \times 10^7\text{Pa}$)。所述加热还可以在温度接近 100℃ 的开放反应器中进行。

[0049] 可以在空气中或者在惰性气体气氛下（优选在氮气氛下）进行所述加热。

[0050] 加热的持续时间可以在一个大范围内变化，如 1-48 小时，优选 2-24 小时。同样地，温度上升的速率并不是关键因素——因而可通过将介质加热 30 分钟至 4 小时而达到固定的反应温度，这些数值仅仅是作为示例给出的。

[0051] 被加热的介质通常具有至少为 5 的 pH 值。优选地，该 pH 为碱性，也就是说，其大于 7，更特别为至少 8。

[0052] 可进行几个加热操作。因此，在加热步骤和任选的洗涤步骤之后获得的沉淀物可再次悬浮于水中，随后对如此获得的介质进行另一次加热操作。该另一次加热操作可在与第一次加热相同的条件下进行。

[0053] 该方法的下一个步骤可按照两种变化形式来实施。

[0054] 按照第一种变化形式，将添加剂添加到在前面步骤之后获得的反应混合物中，该添加剂选自阴离子型表面活性剂、非离子型表面活性剂、聚乙二醇和羧酸以及它们的盐。至于这种添加剂，可参考申请 W0-98/45212 的教导并且可使用该文献中所述的表面活性剂。

[0055] 作为阴离子型表面活性剂，可以提及的是乙氧基羧酸盐，乙氧基化或丙氧基化脂肪酸，尤其是商标名为 ALKAMULS® 的那些，式 $\text{R}-\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{COO}^-$ 的肌氨酸盐，式 $\text{RR}'\text{NH}-\text{CH}_2-\text{COO}^-$ 的甜菜碱，其中 R 和 R' 是烷基或芳基烷基，磷酸酯，尤其是商标名为 RHODAFAC® 的那些，硫酸盐如醇硫酸盐，醇醚硫酸盐以及硫酸化链烷醇酰胺乙氧基化物、磺酸盐如磺基琥珀酸盐，烷基苯磺酸盐或者烷基萘磺酸盐。但应当指出，含硫的表面活性剂不应被用来制备上述的无硫组合物。

[0056] 作为非离子型表面活性剂,可以提及的是炔属表面活性剂、乙氧基化或丙氧基化脂肪醇,例如商标名为 RHODASURF[®]或 ANTAROX[®]的那些,链烷醇酰胺,氧化胺,乙氧基化链烷醇酰胺,长链乙氧基化或丙氧基化胺,例如商标名为 RHODAMEEN[®]的那些,环氧乙烷/环氧丙烷共聚物,脱水山梨糖醇衍生物,乙二醇,丙二醇,甘油,聚甘油酯以及它们的乙氧基化衍生物,烷基胺,烷基咪唑啉,乙氧基化油以及乙氧基化或丙氧基化烷基酚,特别是商标名为 I GEPAL[®]的那些。还可以提及在 WO-98/45212 中引述的商标名为 IGEPAL[®]、DOWANOL[®]、RHODAMOX[®] 和 ALKAMIDE[®] 的产品。

[0057] 至于羧酸,特别可以使用脂族一元羧酸或二元羧酸,而且在这些羧酸当中,更特别使用不饱和酸。还可以使用脂肪酸,更特别是不饱和脂肪酸。因而,特别可以提及的是甲酸、乙酸、丙酸、丁酸、异丁酸、戊酸、己酸、辛酸、癸酸、月桂酸、肉豆蔻酸、棕榈酸、硬脂酸、羟基硬脂酸、2-乙基己酸和山萘酸。作为二元羧酸,可以提及的是草酸、丙二酸、琥珀酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸和癸二酸。

[0058] 也可以使用羧酸的盐,尤其是铵盐。

[0059] 作为实例,更特别可以提及的是月桂酸和月桂酸铵。

[0060] 最后,可以使用选自羧甲基化脂肪醇的乙氧基化物类型的表面活性剂。

[0061] 术语“羧甲基化脂肪醇的乙氧基化物类型的产品”指的是由在链端具有 $\text{CH}_2\text{-COOH}$ 基团的乙氧基化或丙氧基化脂肪醇构成的产品。

[0062] 这些产品可以对应于下式:

[0063] $\text{R}_1\text{-O-(CR}_2\text{R}_3\text{-CR}_4\text{R}_5\text{-O)}_n\text{-CH}_2\text{-COOH}$

[0064] 其中, R_1 表示饱和或不饱和的碳链,其长度通常为至多 22 个碳原子,优选至少 12 个碳原子; R_2 、 R_3 、 R_4 和 R_5 可以是相同的并表示氢,或者 R_2 可表示 CH_3 基团,并且 R_3 、 R_4 和 R_5 表示氢; n 是非零整数,其可以高达 50,并且更特别为 5-15。应当指出,表面活性剂可由其中 R_1 可以分别是饱和以及不饱和的上式产品或者同时包含 $\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-}$ 和 $\text{-C(CH}_3\text{)-CH}_2\text{-O-}$ 基团的产品的混合物组成。

[0065] 在添加表面活性剂之后,沉淀物任选地与液体介质通过任何已知方法分离。

[0066] 另一种变化形式在于首先将在步骤 (c) 产生的沉淀物分离,并在随后向这种沉淀物中加入表面活性剂添加剂。

[0067] 以添加剂相对于组合物(以氧化物计)重量的重量百分数表示的表面活性剂用量通常为 5-100%,更特别是 15-60%。

[0068] 该方法的下一个步骤在于在上面步骤获得的沉淀物进行研磨操作。

[0069] 该研磨操作可以以多种方式来实施。

[0070] 第一种方式是执行湿法研磨型的高能研磨操作。对在步骤 (d') 之后或者在步骤 (d) 之后获得的湿沉淀物进行这种研磨操作,这是在该沉淀物已经很好地与其原始液体介质分离的情况下进行的。该湿法研磨例如可以在球磨机中进行。

[0071] 第二种方式是进行中等能量的研磨操作,这是通过使沉淀物的悬浮液经受剪切作用(例如使用胶体磨或汽轮式搅拌器)来进行的。该悬浮液可以是通过把在步骤 (d) 或 (d') 之后获得的沉淀物再悬浮于水中而制得的含水悬浮液。这也可以是在添加了表面活性剂之后的步骤 (d) 之后直接获得的悬浮液,而沉淀物不必与液体介质分离。

[0072] 在研磨之后,所获得的产物可任选地被干燥,例如,通过使其在烘箱中经过。

[0073] 该方法的最后一个步骤是煅烧步骤。

[0074] 所述煅烧可以提高所形成产物的结晶度,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,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。

[0075] 根据第一种实施方式,所述煅烧在氧化气氛中进行,例如在空气中。在这种情况下,所述煅烧通常在 300-1000℃ 的温度下通常为至少 30 分钟的时间来实施。

[0076] 根据第二种实施方式,并且当在前面步骤 (e) 中执行的研磨是中等能量研磨时,该实施方式是最特别优选的,所述煅烧首先在惰性气体的气流中进行,并且其次在氧化气氛中进行。

[0077] 在这种情况下,惰性气体可以更特别地是氮气。该第一次煅烧是在通常为 800-1000℃ 的温度下在至少 1 小时的时间中来实施的。在氧化气氛中的煅烧是在 300-700℃ 的温度下进行至少 30 分钟。

[0078] 上述的本发明组合物或者在上面所述的方法中获得的本发明组合物是粉末形式的,但它们也可以任选地被制成各种尺寸的颗粒、珠状、圆柱形或蜂窝形式。这些组合物可应用到通常在催化领域中使用的任何载体上,即尤其是热惰性载体上。所述载体可选自氧化铝、二氧化钛、氧化铈、氧化锆、二氧化硅、尖晶石、沸石、硅酸盐、结晶磷酸硅铝、结晶磷酸铝。

[0079] 该组合物还可用在催化体系中。这种催化体系可包括在例如金属或陶瓷整体类型的底物上具有催化性质且基于这些组合物的修补基面涂层 (wash coat)。该修补基面涂层本身还可包括上述类型的载体。这种修补基面涂层通过将组合物与载体混合以形成随后可沉积在底物上的悬浮液而获得。

[0080] 这些催化体系,更具体的说是本发明的组合物用途广泛。它们特别适用于并且因此可用在各种反应的催化作用中,如烃或其它有机化合物的脱水、加氢硫化、加氢脱氮、脱硫、加氢脱硫、脱氢卤化、重整、蒸汽重整、裂化、加氢裂化、氢化、脱氢、异构化、歧化、氧氯化、脱氢环化;氧化和 / 或还原反应、克劳斯反应、内燃机废气的处理、脱金属、甲烷化、变换、由内燃机 (如在不足工作状态下运行的柴油机或汽油机) 排出的烟灰的催化氧化。最后,本发明的催化体系和组合物可被用作 NO_x 阱。

[0081] 在这些催化用途中,本发明组合物与贵金属结合使用。这些金属的种类以及把这些金属引入这些组合物中的技术对于本领域技术人员来说是熟知的。例如,这些金属可以是铂、铑、钯或铱,并且它们尤其可通过浸渍添加到组合物中。

[0082] 在所述用途当中,处理内燃机废气 (汽车后燃催化作用) 是一个特别有利的应用。

[0083] 因此,本发明还涉及如上所述的组合物或催化体系用于生产汽车后燃用催化剂的用途。

具体实施方式

[0084] 下面将给出具体但非限制性的实施例。

[0085] 在这些实施例中,所给出的可还原率表示被还原铈的百分数,可理解为通过下面将要描述的方法消耗和测定的 0.5mol 的 H₂ 对应于 1molCe (IV) 被还原。

[0086] 可还原性测定是通过下述方式的程序升温还原来进行的。使用具有二氧化硅反应

器的 Altamira MI-100 设备和在空气中在 1000℃ 下事先煅烧 10 小时的 200mg 样品。气体是含 10 体积%氢气的氩气,并且流量为 30ml/min。温度是以 10℃ /min 的速率从室温直至达到 900℃。使用 70mA 的热导检测器检测信号。氢的捕获是由从室温下的基线到 900℃ 的基线的氢信号消失的面积来计算的。如上所述的最大可还原性温度使用置于样品核心的热电偶来测定。

[0087] 实施例 1

[0088] 本实施例涉及一种组合物的制备,该组合物的含量以重量百分数表示为 72% 的氧化锆、21% 的氧化铈、2% 的氧化镧和 5% 的氧化钕。

[0089] 向搅拌的烧杯中加入 900ml 的硝酸锆 (80g/l)、42.3ml 的硝酸铈 (铈为氧化态 III) (496g/l)、4.4ml 硝酸镧 (454g/l) 和 9.5ml 硝酸钕 (524g/l)。随后加入蒸馏水,以获得 1 升的这些硝酸盐的溶液。

[0090] 向搅拌的反应器中加入 250ml 的氨水溶液 (12mol/l)、74ml 过氧化氢 (110 体积),并在随后加入蒸馏水,以获得 1 升的总体积。

[0091] 在 1 小时的时间当中将该硝酸盐溶液加入到恒定搅拌的反应器中,以获得悬浮液。

[0092] 将所获得的悬浮液置于配备有搅拌器的不锈钢压热器中。在搅拌下,在 2 小时的时间当中将介质的温度提高至 150℃。

[0093] 随后在 Büchner 漏斗上过滤如此得到的悬浮液。回收含 20 重量%氧化物的淡黄色沉淀物。

[0094] 取 76g 该沉淀物,并置于球磨机 (商标名为 Netzsch 的 Molinex PE075) 中。

[0095] 与此同时,在下面的条件下制备月桂酸铵凝胶:将 250g 月桂酸引入到 135ml 的氨水 (12mol/l) 和 500ml 的蒸馏水中,然后使用刮刀将该混合物均化。

[0096] 将 24g 该凝胶添加到球磨机中的沉淀物中。通过添加 100ml 蒸馏水和 250ml 二氧化锆珠 (直径为 0.4-0.7mm) 来补足该混合物。将整个混合物在 1500rpm 下研磨 60 分钟。

[0097] 随后在筛网上洗涤沉淀物,以回收磨球。随后在烘箱中在 60℃ 下将所获得的悬浮液干燥 24 小时。随后在空气中将干燥的产物加热到 900℃,并在该温度下 4 小时。

[0098] 下表 1 给出了该产物的特征。

[0099] 表 1

[0100]

表面积 :6h/500℃	83m ² /g
6h/900℃	50m ² /g
6h/1000℃	38m ² /g
最大可还原性温度	475℃
可还原率	80%
结构	100% 正方晶相

[0101] 实施例 2

[0102] 制备与实施例 1 具有相同锆、铈、镧和钕氧化物含量的组合物。

[0103] 操作步骤同实施例 1,直至在压热器中处理悬浮液为止。在该处理之后冷即至室温后,提取 500ml 悬浮液。将 8g 月桂酸添加到该悬浮液中。在均化之后,使用 Ultraturax  设备以 1000rpm 的速率使所获得的混合物经受 15 分钟的剪切作用。

[0104] 随后在 Büchner 漏斗上过滤如此得到的悬浮液。在烘箱中在 50℃ 下干燥所获得的

固体 12 小时。将干燥的产物放置在石英管反应器中。随后在 $100\text{cm}^3/\text{min}$ 流量的氮气下进行流化床煅烧。煅烧温度为 900°C 且煅烧时间为 4 小时。在所述煅烧后,在氮气下该产物返回到室温。接着,在包含 10% 氧的氮气氛下,在 500°C 下进行 2 小时的第二次煅烧。

[0105] 下表 2 给出了该产物的特征。

[0106] 表 2

[0107]

表面积 :6h/ 500°C	$84\text{m}^2/\text{g}$
6h/ 900°C	$46\text{m}^2/\text{g}$
6h/ 1000°C	$37\text{m}^2/\text{g}$
最大可还原性温度	375°C
可还原率	80%
结构	100% 正方晶相

[0108] 本发明还包括以下项目

[0109] 1. 本发明组合物的制备方法,其特征在于,它包括以下步骤:

[0110] -(a) 制备一种包括锆化合物、铈化合物以及任选的上述元素的化合物的混合物;

[0111] -(b) 将所述混合物与碱性化合物接触,由此获得沉淀物;

[0112] -(c) 在含水介质中加热所述沉淀物;然后

[0113] -(d) 或者首先将添加剂添加到由前面步骤获得的介质中,所述添加剂选自阴离子型表面活性剂、非离子型表面活性剂、聚乙二醇、羧酸和它们的盐、以及羧甲基化脂肪醇的乙氧基化物类型的表面活性剂,然后所述沉淀物任选地被分离;

[0114] -(d') 或者所述沉淀物首先被分离,随后把所述添加剂添加到该沉淀物中;

[0115] -(e) 在前面步骤中获得的沉淀物进行研磨操作;并且

[0116] -(f) 煅烧如此获得的沉淀物。

[0117] 2. 项目 1 的方法,其特征在于,该沉淀物或者在氧化气氛中煅烧,或者首先在惰性气体中其次在氧化气氛中煅烧。

[0118] 3. 项目 1 或 2 的方法,其特征在于,使用选自硝酸盐、乙酸盐、氯化物和硝酸高铈铵的化合物作为锆化合物、铈化合物和上述元素的化合物。

[0119] 4. 项目 1-3 之一的方法,其特征在于,溶胶被用作锆或铈化合物。

[0120] 5. 项目 1-4 之一的方法,其特征在于,在步骤 (a) 的混合物中,使用其中铈为 Ce(III) 形式的铈化合物,并且在步骤 (a) 期间或在步骤 (b) 期间,尤其是在后一步骤结束时,添加氧化剂。

[0121] 6. 项目 1-5 之一的方法,其特征在于,通过将上述混合物引入到碱性化合物的溶液中而在步骤 (b) 期间进行所述混合物与该碱性化合物的接触。

[0122] 7. 项目 1-6 之一的方法,其特征在于,沉淀物在步骤 (c) 被加热到至少 100°C 的温度。

[0123] 8. 项目 1-7 之一的方法,其特征在于,进行湿法研磨操作。

[0124] 9. 项目 1-7 之一的方法,其特征在于,通过使沉淀物的悬浮液经受剪切作用来进行研磨。