# (19) 中华人民共和国国家知识产权局



# (12) 发明专利



(10) 授权公告号 CN 108479788 B (45) 授权公告日 2021.03.26

(21) 申请号 201810353469.1

(22) 申请日 2018.04.19

(65) 同一申请的已公布的文献号 申请公布号 CN 108479788 A

(43) 申请公布日 2018.09.04

(73) 专利权人 中国科学院宁波城市环境观测研 究站

地址 315800 浙江省宁波市北仑区春晓镇 中科路88号

专利权人 中国科学院城市环境研究所

(72) 发明人 贺泓 王猛 张燕 单文坡 连志华

(74) 专利代理机构 北京品源专利代理有限公司 11332

代理人 巩克栋

(51) Int.CI.

B01J 23/835 (2006.01) **B01J** 37/02 (2006.01)

(54) 发明名称

一种非贵金属负载型催化剂及其制备方法 和用途

#### (57) 摘要

本发明提供了一种非贵金属负载型催化剂 及其制备方法和用途,所述催化剂包括非贵金属 活性组分和复合金属氧化物载体,所述非贵金属 元素包括钴、铁或铜中任意一种或至少两种的组 合,所述复合金属氧化物包括铈锡复合氧化物。 本发明所述催化剂以复合金属氧化物为载体,负 载非贵金属元素,利用载体成分之间的复合作用 以及负载元素与载体之间的相互作用,使得所述 催化剂在高达800℃仍具有优异的碳烟催化氧化 性能及近100%的CO。选择性,极高的热稳定性可 应对实际过程中柴油车尾气的温度变化;同时制 备方法简单,非贵金属负载还可以有效降低催化 ○ 剂的成本,催化剂评价条件接近实际应用条件, **B01J** 37/08 (2006.01)

**B01J** 37/12 (2006.01)

**B01J** 37/34 (2006.01)

F23G 7/07 (2006.01)

#### (56) 对比文件

CN 101966451 A.2011.02.09

CN 103055841 A,2013.04.24

CN 107649116 A, 2018.02.02

EP 0415145 B1,1995.06.21

US 5770757 A,1998.06.23

CN 102962050 A,2013.03.13

CN 107398266 A,2017.11.28

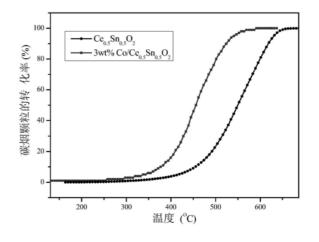
姚小江 等.铈基复合氧化物负载Cu0催化剂 的制备及其催化消除N0性能研究.《第十八届全 国稀土催化学术会议论文集》.2011,

姚小江 等.铈基复合氧化物负载Cu0催化剂 的制备及其催化消除NO性能研究.《第十八届全 国稀土催化学术会议论文集》.2011,

#### 审查员 王晓明

权利要求书3页 说明书10页 附图2页

使其具有广阔的应用前景。



108479788

1.一种用于碳烟颗粒催化燃烧的非贵金属负载型催化剂,其特征在于,所述催化剂包括非贵金属活性组分和复合金属氧化物载体,所述非贵金属元素包括钴、铁或铜中任意一种或至少两种的组合,所述复合金属氧化物包括铈锡复合氧化物;

所述催化剂的制备方法包括采用共沉淀-焙烧法制备所述载体以及采用浸渍-焙烧法制备所述负载型催化剂,具体包括以下步骤:

- (1) 将含有铈的前驱体和锡的前驱体的溶液和沉淀剂溶液混合,所述沉淀剂包括氨水和过氧化氢,反应得到固液混合物:
  - (2) 将步骤(1) 得到的固液混合物进行超声处理,分离得到沉淀;
  - (3) 将步骤(2) 得到的沉淀进行焙烧处理,得到所述载体;
- (4) 将步骤(3) 得到的载体加入到非贵金属的前驱体溶液中,超声处理后去除溶剂,得到中间产物:
  - (5) 将步骤(4) 得到的中间产物进行焙烧处理,得到所述负载型催化剂。
- 2.根据权利要求1所述的催化剂,其特征在于,所述复合金属氧化物的化学组成为 $Ce_xSn_{1-x}O_g$ ,其中0<x<1。
- 3.根据权利要求2所述的催化剂,其特征在于,所述复合金属氧化物的化学组成为 $Ce_xSn_{1-x}O_2$ ,其中 $0.25 \le x \le 0.75$ 。
- 4.根据权利要求3所述的催化剂,其特征在于,所述复合金属氧化物的化学组成为 $Ce_xSn_{1-x}O_g$ ,其中 $0.5 \le x \le 0.75$ 。
- 5.根据权利要求1所述的催化剂,其特征在于,所述复合金属氧化物以固溶体形式存在。
- 6.根据权利要求1所述的催化剂,其特征在于,以所述复合金属氧化物的总量为100% 计,所述非贵金属元素的负载量为1wt%~15wt%。
- 7.一种如权利要求1-6任一项所述的催化剂的制备方法,其特征在于,所述方法包括采用共沉淀-焙烧法制备所述载体以及采用浸渍-焙烧法制备所述负载型催化剂,具体包括以下步骤:
- (1) 将含有铈的前驱体和锡的前驱体的溶液和沉淀剂溶液混合,所述沉淀剂包括氨水和过氧化氢,反应得到固液混合物;
  - (2) 将步骤(1) 得到的固液混合物进行超声处理, 分离得到沉淀;
  - (3) 将步骤(2) 得到的沉淀进行焙烧处理,得到所述载体;
- (4) 将步骤(3) 得到的载体加入到非贵金属的前驱体溶液中,超声处理后去除溶剂,得到中间产物;
  - (5) 将步骤(4) 得到的中间产物进行焙烧处理,得到所述负载型催化剂。
  - 8. 根据权利要求7所述的方法, 其特征在于, 步骤(1) 所述铈的前驱体包括铈的无机盐。
  - 9.根据权利要求8所述的方法,其特征在于,步骤(1)所述铈的前驱体为硝酸铈。
- 10.根据权利要求7所述的方法,其特征在于,步骤(1)所述锡的前驱体包括锡的无机盐。
  - 11.根据权利要求10所述的方法,其特征在于,步骤(1)所述锡的前驱体为氯化锡。
- 12.根据权利要求7所述的方法,其特征在于,步骤(1)所述铈的前驱体和锡的前驱体的摩尔比范围为1:3~3:1。

- 13.根据权利要求7所述的方法,其特征在于,步骤(1)所述铈的前驱体和锡的前驱体溶液的总浓度为0.276~1.11mol/L。
- 14.根据权利要求7所述的方法,其特征在于,步骤(1)所述氨水的浓度为25wt%~28wt%。
- 15.根据权利要求7所述的方法,其特征在于,步骤(1)所述过氧化氢的浓度为20wt%~30wt%。
- 16.根据权利要求7所述的方法,其特征在于,步骤(1)所述氨水和过氧化氢的体积比为 3:1~6:1。
- 17.根据权利要求16所述的方法,其特征在于,步骤(1)所述氨水和过氧化氢的体积比为4:1。
- 18.根据权利要求7所述的方法,其特征在于,步骤(2)和步骤(4)所述超声处理的时间为0.25~2h。
- 19.根据权利要求18所述的方法,其特征在于,步骤(2)和步骤(4)所述超声处理的时间为0.5h。
- 20.根据权利要求7所述的方法,其特征在于,步骤(2)和步骤(4)所述超声处理后进行搅拌处理。
  - 21.根据权利要求20所述的方法,其特征在于,所述搅拌处理的时间为0.5~3h。
  - 22.根据权利要求21所述的方法,其特征在于,所述搅拌处理的时间为1h。
- 23.根据权利要求7所述的方法,其特征在于,步骤(2)所述分离包括静置分离或过滤分离。
  - 24.根据权利要求7所述的方法,其特征在于,步骤(2)所得沉淀进行洗涤至中性。
- 25.根据权利要求7所述的方法,其特征在于,步骤(3)和步骤(5)所述焙烧处理前先进行干燥处理。
  - 26.根据权利要求25所述的方法,其特征在于,所述干燥处理温度为80~110℃。
  - 27.根据权利要求26所述的方法,其特征在于,所述干燥处理温度为110℃。
  - 28.根据权利要求25所述的方法,其特征在于,所述干燥处理时间为8~48h。
- 29.根据权利要求7所述的方法,其特征在于,步骤(3)和步骤(5)所述焙烧处理温度为500~900℃。
- 30.根据权利要求29所述的方法,其特征在于,步骤(3)和步骤(5)所述焙烧处理温度为700~800℃。
- 31.根据权利要求7所述的方法,其特征在于,步骤(3)和步骤(5)所述焙烧处理时间为1~4h。
- 32.根据权利要求31所述的方法,其特征在于,步骤(3)和步骤(5)所述焙烧处理时间为3h。
- 33.根据权利要求7所述的方法,其特征在于,步骤(4)所述非贵金属的前驱体包括非贵金属的无机盐。
- 34.根据权利要求33所述的方法,其特征在于,步骤(4)所述非贵金属的前驱体为非贵金属的硝酸盐。
  - 35.根据权利要求7所述的方法,其特征在于,步骤(4)所述非贵金属的前驱体以非贵金

属元素质量计占载体质量的1wt%~15wt%。

- 36.根据权利要求7所述的方法,其特征在于,步骤(4)所述溶剂为去离子水。
- 37.根据权利要求7所述的方法,其特征在于,步骤(4)所述去除溶剂的方法包括旋蒸处理。
  - 38.根据权利要求37所述的方法,其特征在于,所述旋蒸处理为减压旋蒸处理。
- 39.根据权利要求38所述的方法,其特征在于,所述减压旋蒸处理的压力为-0.1~-0.08MPa。
  - 40.根据权利要求7所述的方法,其特征在于,所述方法包括以下步骤:
- (1) 将含有铈的前驱体和锡的前驱体的溶液与氨水和过氧化氢溶液混合,所述铈的前驱体和锡的前驱体溶液的总浓度为0.276~1.11mol/L,所述氨水和过氧化氢的体积比为3: 1~6:1,反应得到固液混合物;
- (2) 将步骤(1) 得到的固液混合物进行超声处理0.25~2h,然后搅拌处理0.5~3h,静置或过滤分离得到沉淀,并将所得沉淀洗涤至中性;
- (3) 将步骤 (2) 得到的沉淀先在80~110℃条件下干燥处理8~48h,然后在500~900℃条件下焙烧处理1~4h,得到所述载体;
- (4) 将步骤(3) 得到的载体加入到非贵金属前驱体溶液中,所述非贵金属的前驱体以非贵金属元素质量计占载体质量的1wt%~15wt%,超声处理0.25~2h后,搅拌处理0.5~3h,再进行旋蒸处理去除水,得到中间产物;
- (5) 将步骤(4) 得到的中间产物先在80~110℃条件下干燥处理8~48h,然后在500~900℃条件下焙烧处理1~4h,得到所述负载型催化剂。
- 41.根据权利要求1-6任一项所述的催化剂的用途,其特征在于,所述催化剂用于碳烟颗粒的催化燃烧。
- 42.根据权利要求41所述的用途,其特征在于,所述催化剂用于柴油车尾气中碳烟颗粒的催化燃烧。

# 一种非贵金属负载型催化剂及其制备方法和用途

#### 技术领域

[0001] 本发明属于柴油车尾气净化技术领域,涉及一种非贵金属负载型催化剂及其制备方法和用途。

### 背景技术

[0002] 由于柴油车具有较高的燃油经济性,较低的运行成本和良好的耐久性,使其近年来获得了快速发展和广泛应用。然而,柴油车的碳烟颗粒物(PM)排放量大,有数据表明,2016年我国柴油车的保有量占汽车的10.2%,但其PM排放量接近汽车排放总量的99%,由此可见,柴油车已成为我国机动车PM排放的主要来源。PM的大量排放是造成雾霾、光化学烟雾等空气污染的重要原因;除此之外,PM表面存在大量致癌物质,会给人类的身体健康带来严重危害,因此亟需重点控制PM的排放。

[0003] 目前,PM控制技术主要有燃料改进技术、机内净化技术、后处理技术以及机内净化技术与后处理技术相结合,但仅靠机内净化和燃料改进措施已难以满足日益严格的排放法规,因此,柴油颗粒物过滤器 (DPF) 技术得以发展。颗粒物的主要成分是炭黑,其热力学燃烧所需温度大于550℃,而典型的柴油车尾气温度在150~550℃范围内,因此颗粒物会在DPF中逐渐累积,造成背压而引起柴油机的性能下降,因此DPF需要定期再生。DPF的再生途径有两种,分别是主动再生和被动再生:前者是通过压力传感器感知压力变化,使用外加措施如电加热、喷油以及逆向喷气等措施主动对尾气或DPF进行升温,达到碳烟燃烧所需温度,从而实现DPF的再生,但是此方法却降低了燃油的经济性,增加了运行成本和机动车系统的复杂性;后者通过采用涂覆催化剂的DPF (CDPF),可显著的降低碳烟的燃烧温度,使得累积的碳烟在柴油车尾气温度范围内催化燃烧为CO₂,从而实现DPF的再生,该方法具有简洁、高效等特点,因此在未来柴油车尾气中碳烟去除领域具有良好的应用前景。

[0004] CDPF技术的核心是催化剂的开发,目前选用的催化剂主要有贵金属催化剂、碱金属催化剂和过渡金属氧化物催化剂,其中以贵金属负载型催化剂为主,CN 101982234A公开了一种碳烟颗粒物催化燃烧用催化剂,该催化剂以金属氧化物为载体担载贵金属活性组分,虽然可以降低碳烟颗粒物的燃烧温度,具有较好的低温催化活性,但催化剂的成本较高且稳定性差,无法满足实际应用的需求。由于碱金属氧化物具有较低的熔点,常作为添加剂提高催化剂性能,CN107029698A公开了一种碱金属氧化物改良二氧化锡基碳烟消除催化剂,活性良好,成本较低,但碱金属蒸汽压较高,易于流失,不利于催化剂的稳定性。

[0005] 综上所述,研制一种成本较低、中低温催化活性高、热稳定性和化学稳定性好的催化剂,对柴油车碳烟尾气的消除具有重要意义。

#### 发明内容

[0006] 针对现有技术存在的问题,本发明的目的在于提供一种非贵金属负载型催化剂及 其制备方法和用途,所述催化剂以复合金属氧化物为载体,负载非贵金属元素,利用载体成 分之间以及负载元素与载体之间的相互作用,使得所述催化剂的热稳定性和反应活性较 高,有利于碳烟颗粒的催化氧化;同时非贵金属负载还可以有效降低催化剂的成本,满足实际应用的需求。

[0007] 为达此目的,本发明采用以下技术方案:

[0008] 第一方面,本发明提供了一种非贵金属负载型催化剂,所述催化剂包括非贵金属活性组分和复合金属氧化物载体,所述非贵金属元素包括钴、铁或铜中任意一种或至少两种的组合,所述复合金属氧化物包括铈锡复合氧化物。

[0009] 本发明中,所述催化剂以复合金属氧化物为载体,非贵金属为活性组分,由于载体中氧化铈和氧化锡两者间的复合作用以及负载元素与载体之间的相互作用,使得催化剂表面含有大量的氧空位,提高了氧的活化能力以及催化剂的反应活性,从而提高其催化氧化碳烟颗粒的性能。

[0010] 本发明中,所述催化剂以非贵金属为负载剂,有效降低了催化剂的制备成本,其中所述非贵金属元素包括钴、铁或铜中任意一种或至少两种的组合,所述组合典型但非限制性实例有:钴和铁的组合,铁和铜的组合,钴、铁和铜的组合等。

[0011] 以下作为本发明优选的技术方案,但不作为本发明提供的技术方案的限制,通过以下技术方案,可以更好地达到和实现本发明的技术目的和有益效果。

[0012] 作为本发明优选的技术方案,所述复合金属氧化物的化学组成为 $Ce_xSn_{1-x}O_2$ ,其中0 < x < 1,例如x为0.1、0.2、0.3、0.4、0.5、0.6、0.7、0.8或0.9等,但并不仅限于所列举的数值,该数值范围内其他未列举的数值同样适用,优选为0.25< x < 0.75,进一步优选为0.5< x < 0.75。

[0013] 优选地,所述复合金属氧化物以固溶体形式存在。

[0014] 本发明中,复合金属氧化物中的氧化铈和氧化锡不只是两种物质的简单混合,而是其中一种金属离子进入到另一种氧化物的晶格中形成固溶体,从而造成固有晶体结构畸变或缺陷,提高复合金属氧化物的催化性能。

[0015] 优选地,以所述复合金属氧化物的总量为100% 计,所述非贵金属元素的负载量为 $1wt\%\sim15wt\%$ ,例如1wt%、2wt%、3wt%、4wt%、5wt%、7wt%、<math>10wt%、12wt%、14wt%或15wt%等,但并不仅限于所列举的数值,该数值范围内其他未列举的数值同样适用。

[0016] 第二方面,本发明提供了上述非贵金属负载型催化剂的制备方法,所述方法包括采用共沉淀-焙烧法制备所述载体以及采用浸渍-焙烧法制备所述负载型催化剂,具体包括以下步骤:

[0017] (1) 将含有铈的前驱体和锡的前驱体的溶液和沉淀剂溶液混合,反应得到固液混合物;

[0018] (2) 将步骤(1) 得到的固液混合物进行超声处理,分离得到沉淀;

[0019] (3) 将步骤(2) 得到的沉淀进行焙烧处理,得到所述载体;

[0020] (4) 将步骤(3) 得到的载体加入到非贵金属的前驱体溶液中,超声处理后去除溶剂,得到中间产物;

[0021] (5) 将步骤(4) 得到的中间产物进行焙烧处理,得到所述负载型催化剂。

[0022] 本发明中,所述负载型催化剂的制备分两个阶段,首先采用共沉淀-焙烧法制备铈锡复合氧化物作为载体,再采用浸渍-焙烧法在载体上负载非贵金属元素,得到所述催化剂。

[0023] 作为本发明优选的技术方案,步骤(1)所述铈的前驱体包括铈的无机盐,优选为硝酸铈。

[0024] 优选地,步骤(1)所述锡的前驱体包括锡的无机盐,优选为氯化锡。

[0025] 本发明中,铈的前驱体和锡的前驱体均为其无机盐,包括硝酸盐、硫酸盐以及盐酸盐等,根据各自无机盐的性质与应用情况,铈的无机盐优选为硝酸铈,锡的无机盐优选为氯化锡。

[0026] 优选地,步骤(1)所述铈的前驱体和锡的前驱体的摩尔比范围为1:3~3:1,例如1:3、1:2、2:3、1:1、3:2、2:1或3:1等,但并不仅限于所列举的数值,该数值范围内其他未列举的数值同样适用。

[0027] 优选地,步骤(1) 所述铈的前驱体和锡的前驱体溶液的总浓度为 $0.276\sim1.11$ mol/L,例如0.276mol/L、0.3mol/L、0.4mol/L、0.5mol/L、0.6mol/L、0.7mol/L、0.8mol/L、0.9mol/L、1.0mol/L或1.11mol/L等,但并不仅限于所列举的数值,该数值范围内其他未列举的数值同样适用。

[0028] 优选地,步骤(1)所述沉淀剂包括氨水和过氧化氢。

[0029] 优选地,所述氨水的浓度为 $25wt\%\sim28wt\%$ ,例如25wt%、25.5wt%、26wt%、26.5wt%、27wt%、27.5wt%或<math>28wt%等,但并不仅限于所列举的数值,该数值范围内其他未列举的数值同样适用。

[0030] 优选地,所述过氧化氢的浓度为 $20wt\%\sim30wt\%$ ,例如20wt%、22wt%、24wt%、25wt%、26wt%、28wt%或<math>30wt%等,但并不仅限于所列举的数值,该数值范围内其他未列举的数值同样适用。

[0031] 优选地,所述氨水和过氧化氢的体积比为3:1~6:1,例如3:1、3.5:1、4:1、4.5:1、5:1、5.5:1或6:1等,但并不仅限于所列举的数值,该数值范围内其他未列举的数值同样适用,选为4:1。

[0032] 本发明中,利用氨水将溶液中的铈离子和锡离子以氢氧化物的形式沉淀下来,其中过氧化氢可以促进离子的沉淀,其原理在于:过氧化氢氧化性强,能够将硝酸铈中的 $Ce^{3+}$ 氧化为 $Ce^{4+}$ ,保证前驱体溶液中铈和锡分别以 $Ce^{4+}$ 和 $Sn^{4+}$ 形式沉淀。

[0033] 本发明中,步骤(1)中前驱体溶液和沉淀剂溶液的混合需要缓慢进行,即将一种溶液缓慢滴加到另一种溶液中,其中优选将前驱体溶液加入到沉淀剂溶液中,可以保证在相对稳定的pH环境下反应生成沉淀,得到的固液混合物包括沉淀和反应后的溶液。

[0034] 作为本发明优选的技术方案,步骤(2)和步骤(4)所述超声处理的时间为 $0.25\sim 2h$ ,例如0.25h、0.5h、0.75h、1h、1.25h、1.5h、1.75h或2h等,但并不仅限于所列举的数值,该数值范围内其他未列举的数值同样适用,优选为0.5h。

[0035] 优选地,步骤(2)和步骤(4)所述超声处理后进行搅拌处理。

[0036] 优选地,所述搅拌处理的时间为 $0.5\sim3h$ ,例如0.5h、0.75h、1h、1.25h、1.5h、1.75h、2h、2.5h或3h等,但并不仅限于所列举的数值,该数值范围内其他未列举的数值同样适用,优选为1h。

[0037] 作为本发明优选的技术方案,步骤(2)所述分离包括静置分离或过滤分离。

[0038] 优选地,步骤(2)所得沉淀进行洗涤至中性。

[0039] 作为本发明优选的技术方案,步骤(3)和步骤(5)所述焙烧处理前先进行干燥处

理。

[0040] 优选地,所述干燥处理温度为 $80\sim110$   $\mathbb{C}$ ,例如80  $\mathbb{C}$  、85  $\mathbb{C}$  、90  $\mathbb{C}$  、95  $\mathbb{C}$  、100  $\mathbb{C}$  、105  $\mathbb{C}$  或110  $\mathbb{C}$  等,但并不仅限于所列举的数值,该数值范围内其他未列举的数值同样适用,优选为110  $\mathbb{C}$  。

[0041] 优选地,所述干燥处理时间为8~48h,例如8h、12h、16h、20h、25h、30h、36h、42h或48h等,但并不仅限于所列举的数值,该数值范围内其他未列举的数值同样适用。

[0042] 优选地,步骤(3)和步骤(5)所述焙烧处理温度为 $500\sim900$ °、例如500°、550°、600°、650°、700°、750°、800°、850° 或900°、900°、900°、900°、900°、900°、900°、900°、900° 。

[0043] 本发明中,在催化剂制备过程中经过500~900℃的高温焙烧,仍可保持优异的催化活性,热稳定性好,有较好的应用前景。

[0044] 优选地,步骤(3)和步骤(5)所述焙烧处理时间为1~4h,例如1h、1.5h、2h、2.5h、3h、3.5h或4h等,但并不仅限于所列举的数值,该数值范围内其他未列举的数值同样适用,优选为3h。

[0045] 作为本发明优选的技术方案,步骤(4)所述非贵金属的前驱体包括非贵金属的无机盐,优选为非贵金属的硝酸盐。

[0046] 优选地,步骤(4)所述非贵金属的前驱体以非贵金属元素质量计占载体质量的 $1wt\%\sim15wt\%$ ,例如1wt%、3wt%、5wt%、7wt%、9wt%、10wt%、12wt%、14wt%或15wt%等,但并不仅限于所列举的数值,该数值范围内其他未列举的数值同样适用。

[0047] 优选地,步骤(4)所述溶剂为去离子水。

[0048] 优选地,步骤(4)所述去除溶剂的方法包括旋蒸处理。

[0049] 优选地,所述旋蒸处理为减压旋蒸处理;

[0050] 优选地,所述减压旋蒸处理的压力为-0.1~-0.08MPa,例如-0.1MPa、-0.098MPa、-0.095MPa、-0.093MPa、-0.098MPa、-0.088MPa、-0.085MPa、-0.082MPa或-0.08MPa等,但并不仅限于所列举的数值,该数值范围内其他未列举的数值同样适用。

[0051] 作为本发明优选的技术方案,所述方法包括以下步骤:

[0052] (1) 将含有铈的前驱体和锡的前驱体的溶液与氨水和过氧化氢溶液混合,所述铈的前驱体和锡的前驱体溶液的总浓度为0.276~1.11mol/L,所述氨水和过氧化氢的体积比为3:1~6:1,反应得到固液混合物;

[0053] (2) 将步骤(1) 得到的固液混合物进行超声处理0.25~2h,然后搅拌处理0.5~3h,静置或过滤分离得到沉淀,并将所得沉淀洗涤至中性;

[0054] (3) 将步骤 (2) 得到的沉淀先在80~110℃条件下干燥处理8~48h,然后在500~900℃条件下焙烧处理1~4h,得到所述载体;

[0055] (4) 将步骤(3) 得到的载体加入到非贵金属前驱体溶液中,所述非贵金属的前驱体以非贵金属元素质量计占载体质量的1wt%~15wt%,超声处理0.25~2h后,搅拌处理0.5~3h,再进行旋蒸处理去除水,得到中间产物;

[0056] (5) 将步骤 (4) 得到的中间产物先在80~110℃条件下干燥处理8~48h,然后在500~800℃条件下焙烧处理1~4h,得到所述负载型催化剂。

[0057] 第三方面,本发明提供了上述非贵金属负载型催化剂的用途,所述催化剂用于碳

烟颗粒的催化燃烧。

[0058] 优选地,所述催化剂用于柴油车尾气中碳烟颗粒的催化燃烧。

[0059] 与现有技术相比,本发明具有以下有益效果:

[0060] (1) 本发明所述催化剂热稳定性好,经过500~900℃的高温焙烧,仍可保持优异的催化活性,碳烟颗粒达到相同转化率所需的温度降低,生成CO<sub>2</sub>的选择性接近100%;

[0061] (2) 本发明所述催化剂采用非贵金属作为负载剂,有效降低了催化剂的成本,满足实际应用的需求;

[0062] (3) 本发明所述催化剂制备方法简单,催化剂评价条件为松接触模型,质量空速较高,均满足实际应用要求,具有较好的应用前景。

#### 附图说明

[0063] 图1是本发明实施例1提供的载体和催化剂的催化活性图;

[0064] 图2是本发明实施例1提供的载体和催化剂的生成CO。选择性图;

[0065] 图3是本发明实施例1和对比例4提供的催化剂的催化活性对比图;

[0066] 图4是本发明实施例1和对比例4提供的催化剂的生成CO。选择性对比图。

## 具体实施方式

[0067] 为更好地说明本发明,便于理解本发明的技术方案,下面对本发明进一步详细说明。但下述的实施例仅仅是本发明的简易例子,并不代表或限制本发明的权利保护范围,本发明保护范围以权利要求书为准。

[0068] 实施例1:

[0069] 本实施例提供了一种非贵金属负载型催化剂及其制备方法,所述催化剂包括非贵金属活性组分和复合金属氧化物载体,所述非贵金属元素包括钴,所述复合金属氧化物包括铈锡复合氧化物。

[0070] 其中,所述复合金属氧化物的化学组成为 $Ce_{0.5}Sn_{0.5}O_2$ ,构成铈锡固溶体,所述非贵金属元素的负载量占复合金属氧化物质量的3wt%。

[0071] 所述催化剂的制备方法包括以下步骤:

[0072] (1) 将浓度为0.56mo1/L的硝酸铈和氯化锡溶液逐滴加入到氨水和过氧化氢混合溶液中,所述硝酸铈和氯化锡的摩尔比为1:1,氨水和过氧化氢的体积比为4:1,反应得到固液混合物;

[0073] (2) 将步骤(1) 得到的固液混合物进行超声处理0.5h,然后搅拌处理1h,过滤分离得到沉淀,并将所得沉淀洗涤至中性;

[0074] (3) 将步骤 (2) 得到的沉淀先在110℃条件下干燥处理8h,然后在700℃条件下焙烧处理3h,得到 $Ce_0$   ${}_5Sn_0$   ${}_50$ ,载体;

[0075] (4) 将步骤(3) 得到的载体加入到硝酸钴溶液中,所述硝酸钴以钴元素的质量计占载体质量的3wt%,超声处理0.5h后,搅拌处理1h,再进行旋蒸处理去除水,得到中间产物;

[0076] (5) 将步骤 (4) 得到的中间产物先在110℃条件下干燥处理8h,然后在700℃条件下焙烧处理3h,得到 $3wt%Co/Ce_0$   $5N_0$  50 负载型催化剂。

[0077] 分别取一定量的 $Ce_{0.5}Sn_{0.5}O_{2}$ 和 $3wt\%Co/Ce_{0.5}Sn_{0.5}O_{2}$ 催化剂,研磨为40-60目,放入

催化剂活性评价装置固定床反应器中进行活性评价,评价测试条件为:  $[N_2] = 400 \text{mL/min}$ ,  $[N_0] = 1000 \text{ppm}$ ,  $[0_2] = 500 \text{mL/min}$ ,总流量为500 mL/min,反应空速为300000 mL •  $\text{g}^{-1}$  •  $\text{h}^{-1}$ 。所述  $\text{Ce}_{0.5} \text{Sn}_{0.5} \text{O}_2$ 和 $3 \text{wt} \% \text{Co/Ce}_{0.5} \text{Sn}_{0.5} \text{O}_2$ 催化剂的催化活性如图1 所示, $\text{CO}_2$ 的选择性如图2 所示,其中碳烟颗粒的转化率达到10%、50%和90%时对应的温度分别为 $\text{T}_{10}$ 、 $\text{T}_{50}$ 和 $\text{T}_{90}$ 。

[0078] 由图1可知,在上述活性评价条件下,对于 $Ce_{0.5}Sn_{0.5}O_2$ 载体, $T_{10}$ 、 $T_{50}$ 和 $T_{90}$ 分别为455  $^{\circ}$   $^{\circ}$ 

[0079] 实施例2:

[0080] 本实施例提供了一种非贵金属负载型催化剂及其制备方法,所述催化剂包括非贵金属活性组分和复合金属氧化物载体,所述非贵金属元素包括钴,所述复合金属氧化物包括铈锡复合氧化物。

[0081] 其中,所述复合金属氧化物的化学组成为 $Ce_{0.25}Sn_{0.75}O_2$ ,构成铈锡固溶体,所述非贵金属元素的负载量占复合金属氧化物质量的1wt%。

[0082] 所述催化剂的制备方法包括以下步骤:

[0083] (1) 将浓度为0.3mo1/L的硫酸铈和氯化锡溶液逐滴加入到氨水和过氧化氢混合溶液中,所述硫酸铈和氯化锡的摩尔比为1:3,氨水和过氧化氢的体积比为6:1,反应得到固液混合物;

[0084] (2) 将步骤(1) 得到的固液混合物进行超声处理0.25h,然后搅拌处理0.5h,过滤分离得到沉淀,并将所得沉淀洗涤至中性;

[0085] (3) 将步骤 (2) 得到的沉淀先在95℃条件下干燥处理24h,然后在500℃条件下焙烧处理4h,得到 $Ce_{0.75}Sn_{0.75}O_{9}$ 载体;

[0086] (4) 将步骤(3) 得到的载体加入到硝酸钴溶液中,所述硝酸钴以钴元素的质量计占载体质量的1wt%,超声处理0.25h后,搅拌处理0.5h,再进行旋蒸处理去除水,得到中间产物;

[0087] (5) 将步骤 (4) 得到的中间产物先在95℃条件下干燥处理16h,然后在500℃条件下焙烧处理4h,得到1wt%Co/Ce<sub>0.25</sub>Sn<sub>0.75</sub>O<sub>2</sub>负载型催化剂。

[0088] 将所得 $Ce_{0.25}Sn_{0.75}O_2$ 和 $1wt%Co/Ce_{0.25}Sn_{0.75}O_2$ 催化剂进行活性评价,所用装置及测试条件参照实施例1。

[0089] 本实施例中,在上述活性评价条件下,对于 $Ce_{0.25}Sn_{0.75}O_2$ 载体, $T_{10}$ 、 $T_{50}$ 和 $T_{90}$ 分别为 480  $\mathbb{C}$ 、582  $\mathbb{C}$  和642  $\mathbb{C}$ ,而对于1wt % $Co/Ce_{0.25}Sn_{0.75}O_2$ 催化剂, $T_{10}$ 、 $T_{50}$ 和 $T_{90}$ 分别为420  $\mathbb{C}$ 、525  $\mathbb{C}$  和600  $\mathbb{C}$ ;  $CO_2$ 的选择性可达到95%以上。

[0090] 实施例3:

[0091] 本实施例提供了一种非贵金属负载型催化剂及其制备方法,所述催化剂包括非贵金属活性组分和复合金属氧化物载体,所述非贵金属元素包括铁,所述复合金属氧化物包括铈锡复合氧化物。

[0092] 其中,所述复合金属氧化物的化学组成为 $Ce_{0.75}Sn_{0.25}O_2$ ,构成铈锡固溶体,所述非贵金属元素的负载量占复合金属氧化物质量的Swt%。

[0093] 所述催化剂的制备方法包括以下步骤:

[0094] (1) 将浓度为1.1mol/L的硝酸铈和氯化锡溶液逐滴加入到氨水和过氧化氢混合溶液中,所述硝酸铈和氯化锡的摩尔比为3:1,氨水和过氧化氢的体积比为3:1,反应得到固液混合物;

[0095] (2) 将步骤(1) 得到的固液混合物进行超声处理2h, 然后搅拌处理2.5h, 过滤分离得到沉淀, 并将所得沉淀洗涤至中性;

[0096] (3) 将步骤 (2) 得到的沉淀先在80℃条件下干燥处理48h,然后在800℃条件下焙烧处理1h,得到 $Ce_{0.75}Sn_{0.25}O_{2}$ 载体;

[0097] (4) 将步骤(3) 得到的载体加入到硫酸铁溶液中,所述硫酸铁以铁元素的质量计占载体质量的5wt%,超声处理2h后,搅拌处理2.5h,再进行旋蒸处理去除水,得到中间产物;

[0098] (5) 将步骤 (4) 得到的中间产物先在80℃条件下干燥处理48h,然后在800℃条件下 焙烧处理1h,得到5wt%Fe/Ce $_0$ 75Sn $_0$ 250 $_2$ 5负载型催化剂。

[0099] 将所得 $Ce_{0.75}Sn_{0.25}O_2$ 和 $5wt\%Fe/Ce_{0.75}Sn_{0.25}O_2$ 催化剂进行活性评价,所用装置及测试条件参照实施例1。

[0100] 本实施例中,在上述活性评价条件下,对于 $Ce_{0.75}Sn_{0.25}O_2$ 载体, $T_{10}$ 、 $T_{50}$ 和 $T_{90}$ 分别为 462%、568%和629%,而对于 $5wt\%Fe/Ce_{0.75}Sn_{0.25}O_2$ 催化剂, $T_{10}$ 、 $T_{50}$ 和 $T_{90}$ 分别为400%、508% 70000。

[0101] 实施例4:

[0102] 本实施例提供了一种非贵金属负载型催化剂及其制备方法,所述催化剂包括非贵金属活性组分和复合金属氧化物载体,所述非贵金属元素包括铜,所述复合金属氧化物包括铈锡复合氧化物。

[0103] 其中,所述复合金属氧化物的化学组成为 $Ce_{0.6}Sn_{0.4}O_2$ ,构成铈锡固溶体,所述非贵金属元素的负载量占复合金属氧化物质量的9wt%。

[0104] 所述催化剂的制备方法包括以下步骤:

[0105] (1) 将氨水和过氧化氢混合溶液逐滴加入到浓度为0.6mo1/L的硝酸铈和氯化锡溶液中,所述硝酸铈和氯化锡的摩尔比为3:2,氨水和过氧化氢的体积比为5:1,反应得到固液混合物;

[0106] (2) 将步骤(1) 得到的固液混合物进行超声处理1h, 然后搅拌处理1.5h, 过滤分离得到沉淀, 并将所得沉淀洗涤至中性;

[0107] (3) 将步骤 (2) 得到的沉淀先在100℃条件下干燥处理16h,然后在600℃条件下焙烧处理3.5h,得到 $Ce_06Sn_040$ 。载体;

[0108] (4) 将步骤(3) 得到的载体加入到氯化铜溶液中,所述氯化铜以铜元素的质量计占载体质量的9wt%,超声处理1h后,搅拌处理1.5h,再进行旋蒸处理去除水,得到中间产物;

[0109] (5) 将步骤 (4) 得到的中间产物先在100℃条件下干燥处理16h,然后在600℃条件下焙烧处理3.5h,得到9wt% $Cu/Ce_{0.6}Sn_{0.4}O_2$ 负载型催化剂。

[0110] 将所得 $Ce_{0.75}Sn_{0.25}O_2$ 和9wt% $Cu/Ce_{0.75}Sn_{0.25}O_2$ 催化剂进行活性评价,所用装置及测试条件参照实施例1。

[0111] 本实施例中,在上述活性评价条件下,对于 $Ce_{0.6}Sn_{0.4}O_2$ 载体, $T_{10}$ 、 $T_{50}$ 和 $T_{90}$ 分别为 465  $\mathbb{C}$ 、565  $\mathbb{C}$  和625  $\mathbb{C}$ ,而对于9wt% $Cu/Ce_{0.6}Sn_{0.4}O_2$ 催化剂, $T_{10}$ 、 $T_{50}$ 和 $T_{90}$ 分别为395  $\mathbb{C}$ 、505  $\mathbb{C}$  和575  $\mathbb{C}$ ; $CO_2$ 的选择性可达到97%以上。

[0112] 实施例5:

[0113] 本实施例提供了一种非贵金属负载型催化剂及其制备方法,所述催化剂包括非贵金属活性组分和复合金属氧化物载体,所述非贵金属元素包括钴,所述复合金属氧化物包括铈锡复合氧化物。

[0114] 其中,所述复合金属氧化物的化学组成为 $Ce_{0.9}Sn_{0.1}O_2$ ,构成铈锡固溶体,所述非贵金属元素的负载量占复合金属氧化物质量的15wt%。

[0115] 所述催化剂的制备方法包括以下步骤:

[0116] (1) 将浓度为1.0mol/L的硝酸铈和硫酸锡溶液逐滴加入到氨水和过氧化氢混合溶液中,所述硝酸铈和硫酸锡的摩尔比为9:1,氨水和过氧化氢的体积比为3:1,反应得到固液混合物;

[0117] (2) 将步骤(1) 得到的固液混合物进行超声处理1.5h,然后搅拌处理2h,过滤分离得到沉淀,并将所得沉淀洗涤至中性;

[0118] (3) 将步骤 (2) 得到的沉淀先在90℃条件下干燥处理30h,然后在700℃条件下焙烧处理3h,得到Ce<sub>0.9</sub>Sn<sub>0.1</sub>0<sub>2</sub>载体;

[0119] (4) 将步骤(3) 得到的载体加入到硝酸钴溶液中,所述硝酸钴以钴元素的质量计占载体质量的15wt%,超声处理1.5h后,搅拌处理2h,再进行旋蒸处理去除水,得到中间产物;

[0120] (5) 将步骤 (4) 得到的中间产物先在90℃条件下干燥处理30h,然后在700℃条件下 焙烧处理3h,得到15wt%Co/Ce<sub>0.9</sub>Sn<sub>0.1</sub>0<sub>2</sub>负载型催化剂。

[0121] 将所得 $Ce_{0.9}Sn_{0.1}0_2$ 和15wt% $Co/Ce_{0.9}Sn_{0.1}0_2$ 催化剂进行活性评价,所用装置及测试条件参照实施例1。

[0122] 本实施例中,在上述活性评价条件下,对于 $Ce_{0.9}Sn_{0.1}O_2$ 载体, $T_{10}$ 、 $T_{50}$ 和 $T_{90}$ 分别为 475  $\mathbb{C}$ 、575  $\mathbb{C}$ 和635  $\mathbb{C}$ ,而对于15wt %  $Co/Ce_{0.9}Sn_{0.1}O_2$ 催化剂, $T_{10}$ 、 $T_{50}$ 和 $T_{90}$ 分别为415  $\mathbb{C}$ 、525  $\mathbb{C}$ 和595  $\mathbb{C}$ ;  $CO_2$ 的选择性可达到97%以上。

[0123] 对比例1:

[0124] 本对比例在不使用催化剂的情况下降解碳烟颗粒,所用装置及测试条件参照实施例1。

[0125] 本对比例中,在上述活性评价条件下,碳烟颗粒降解的 $T_{10}$ 、 $T_{50}$ 和 $T_{90}$ 分别为530℃、606℃和654℃,随着温度升高, $C0_2$ 的选择性显著降低,在600℃以上时, $C0_2$ 选择性降到50%以下。

[0126] 对比例2:

[0127] 本对比例提供了一种非贵金属负载型催化剂及其制备方法,所述催化剂包括非贵金属活性组分和金属氧化物载体,所述非贵金属元素包括钴,所述金属氧化物包括氧化铈。其中,非贵金属元素钴的负载量占金属氧化物质量的3wt%。

[0128] 所述催化剂的制备方法包括以下步骤:

[0129] (1) 将浓度为0.8mo1/L的硝酸铈溶液逐滴加入到氨水和过氧化氢混合溶液中,氨水和过氧化氢的体积比为4:1,反应得到固液混合物;

[0130] (2) 将步骤(1) 得到的固液混合物进行超声处理0.5h,然后搅拌处理1h,过滤分离得到沉淀,并将所得沉淀洗涤至中性;

[0131] (3) 将步骤 (2) 得到的沉淀先在110℃条件下干燥处理8h,然后在700℃条件下焙烧

处理3h,得到CeO。载体;

[0132] (4) 将步骤(3) 得到的载体加入到硝酸钴溶液中,所述硝酸钴以钴元素的质量计占载体质量的3wt%,超声处理0.5h后,搅拌处理1h,再进行旋蒸处理去除水,得到中间产物;

[0133] (5) 将步骤 (4) 得到的中间产物先在110 ℃条件下干燥处理8h,然后在700 ℃条件下 焙烧处理3h,得到3wt %Co/CeO。负载型催化剂。

[0134] 将所得 $Ce0_2$ 和 $3wt\%Co/Ce0_2$ 催化剂进行活性评价,所用装置及测试条件参照实施例1。

[0135] 本对比例中,在上述活性评价条件下,对于 $CeO_2$ 载体, $T_{10}$ 、 $T_{50}$ 和 $T_{90}$ 分别为462  $\mathbb C$ 、570  $\mathbb C$ 和630  $\mathbb C$ ,而对于3wt %  $Co/CeO_2$ 催化剂, $T_{10}$ 、 $T_{50}$ 和 $T_{90}$ 分别为425  $\mathbb C$ 、530  $\mathbb C$ 和610  $\mathbb C$ ;而 $CO_2$ 的选择性只能达到86%。

[0136] 对比例3:

[0137] 本对比例提供了一种非贵金属负载型催化剂及其制备方法,所述催化剂包括非贵金属活性组分和金属氧化物载体,所述非贵金属元素包括钴,所述金属氧化物包括氧化锡。其中,所述非贵金属元素钴的负载量占金属氧化物质量的3wt%。

[0138] 所述催化剂的制备方法包括以下步骤:

[0139] (1) 将浓度为0.8mo1/L的氯化锡溶液逐滴加入到氨水和过氧化氢混合溶液中,氨水和过氧化氢的体积比为4:1,得到固液混合物;

[0140] (2) 将步骤(1) 得到的固液混合物进行超声处理0.5h,然后搅拌处理1h,过滤分离得到沉淀,并将所得沉淀洗涤至中性;

[0141] (3) 将步骤 (2) 得到的沉淀先在110℃条件下干燥处理8h,然后在700℃条件下焙烧处理3h,得到Sn0<sub>2</sub>载体;

[0142] (4) 将步骤(3) 得到的载体加入到硝酸钴溶液中,所述硝酸钴以钴元素的质量计占载体质量的3wt%,超声处理0.5h后,搅拌处理1h,再进行旋蒸处理去除水,得到中间产物;

[0143] (5) 将步骤 (4) 得到的中间产物先在110℃条件下干燥处理8h,然后在700℃条件下焙烧处理3h,得到3wt%Co/SnO<sub>2</sub>负载型催化剂。

[0144] 将所得 $SnO_2$ 和 $3wt\%Co/SnO_2$ 催化剂进行活性评价,所用装置及测试条件参照实施例1。

[0145] 本对比例中,在上述活性评价条件下,对于 $Sn0_2$ 载体, $T_{10}$ 、 $T_{50}$ 和 $T_{90}$ 分别为505  $\mathbb{C}$ 、602  $\mathbb{C}$  和651  $\mathbb{C}$ ,而对于3wt % $Co/Sn0_2$ 催化剂, $T_{10}$ 、 $T_{50}$ 和 $T_{90}$ 分别为450  $\mathbb{C}$ 、575  $\mathbb{C}$  和630  $\mathbb{C}$ ;而 $C0_2$  的选择性只能达到93%。

[0146] 对比例4:

[0147] 本对比例提供了一种非贵金属负载型催化剂及其制备方法,所述催化剂包括非贵金属活性组分和金属氧化物载体,所述非贵金属元素包括钴,所述金属氧化物包括氧化铈和氧化锡的混合物。其中,所述非贵金属元素钴的负载量占金属氧化物质量的3wt%。

[0148] 所述催化剂的制备方法包括以下步骤:

[0149] (1) 将摩尔比为1:1的氧化铈和氧化锡的混合物加入到硝酸钴溶液中,所述硝酸钴以钴元素的质量计占混合物质量的3wt%,超声处理1h后进行旋蒸处理去除水,得到中间产物;

[0150] (2) 将步骤(1) 得到的中间产物先在110℃条件下干燥处理8h,然后在700℃条件下

焙烧处理3h,得到所述负载型催化剂。

[0151] 将氧化铈和氧化锡的混合物以及得到的负载型催化剂进行活性评价,所用装置及测试条件参照实施例1。

[0152] 本对比例中,在上述活性评价条件下,作为载体的金属氧化物为氧化铈和氧化锡的机械混合物,此时两者之间不存在铈锡形成固溶体时的相互作用, $T_{10}$ 、 $T_{50}$ 和 $T_{90}$ 分别为475 ℃、595℃和645℃,而对于Co负载后的催化剂, $T_{10}$ 、 $T_{50}$ 和 $T_{90}$ 分别为440℃、550℃和620℃; $CO_2$ 的选择性为90%。

[0153] 对比例5:

[0154] 本对比例提供了一种贵金属负载型催化剂及其制备方法,所述催化剂包括贵金属活性组分和复合金属氧化物载体,所述贵金属元素包括铂,所述复合金属氧化物包括氧化铈和氧化锡。

[0155] 其中,所述复合金属氧化物的化学组成为 $Ce_{0.5}Sn_{0.5}O_2$ ,构成铈锡固溶体,所述贵金属元素的负载量占复合金属氧化物质量的1wt%。

[0156] 所述催化剂的制备方法参照实施例1的方法,区别仅在于:步骤(4)中载体加入到硝酸铂溶液,以铂元素的质量计占载体质量的1wt%,步骤(5)得到1wt%Pt/Ce $_{0.5}$ Sn $_{0.5}$ O $_{2}$ 负载型催化剂。

[0157] 将所得1wt%Pt/Ce $_{0.5}$ Sn $_{0.5}$ O $_{2}$ 催化剂进行活性评价,所用装置及测试条件参照实施例1。所述催化剂对碳烟降解的催化活性与实施例中负载型催化剂催化活性的对比图如图3所示,CO $_{2}$ 的选择性对比图如图4所示。

[0158] 本对比例中,在上述活性评价条件下,贵金属铂的成本远高于非贵金属钴,而达到相同的碳烟颗粒转化率所需的温度也高于实施例中的钴负载催化剂,虽然对比例中CO<sub>2</sub>的选择性稍高,但实施例中也已达到98%以上,对结果无明显影响。

[0159] 由实施例1-5可知,载体中铈和锡的比例变化时,其相应的 $T_{10}$ 、 $T_{50}$ 和 $T_{90}$ 值也会变化,当中铈和锡的摩尔比例为1:1时,所需温度最低;而负载非贵金属后,相应的温度值降低,催化活性提高, $CO_2$ 的选择性也有所提高,当负载量为3wt%时,活性最高,而当负载量超过5wt%时,相应的温度值变化不大。与对比例1相比,本发明所述催化剂效果显著,结合对比例2-4,当载体为单一的氧化铈或氧化锡时,或者载体为两者的混合物时,所得催化剂的催化活性均低于在一定比例范围内形成铈锡固溶体后所得催化剂的活性;对比例5中以非贵金属代替贵金属,在基本不影响选择性的情况下提高了同等条件下碳烟颗粒的转化率。

[0160] 综合上述实施例和对比例可以看出,本发明所述非贵金属负载型催化剂利用载体中氧化铈和氧化锡两者间的复合作用以及负载元素与载体之间的相互作用,提高了催化剂的热稳定性,在高温焙烧后仍具有优异的催化反应活性,同时,碳烟颗粒达到相同的转化率所需温度明显降低,生成CO<sub>2</sub>的选择性接近100%;本发明采用非贵金属作为负载剂,有效降低了催化剂的成本,同时制备方法简单,催化剂评价条件为松接触条件,评价的质量空速较高,更接近实际应用条件,具有广阔的实际应用前景。

[0161] 申请人申明,本发明通过上述实例来说明本发明的详细应用方法,但本发明并不局限于上述详细应用方法,即不意味着本发明必须依赖上述详细方法才能实施。所述技术领域的技术人员应该明了,对本发明的任何改进,对本发明原料的等效变换及辅助组分的添加、具体条件和方式的选择等,均落在本发明的保护范围和公开范围之内。

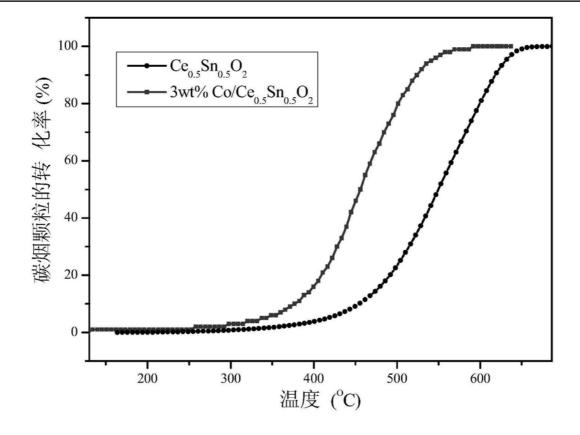


图1

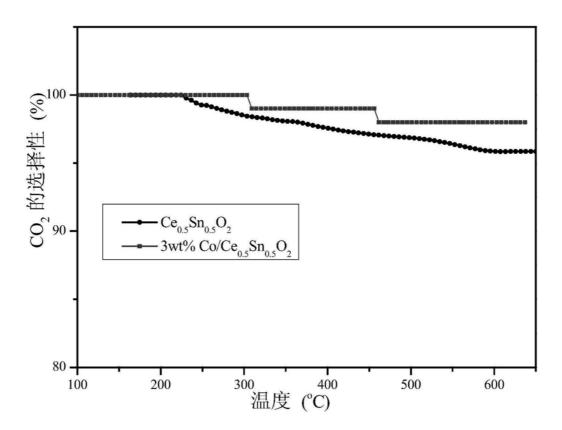
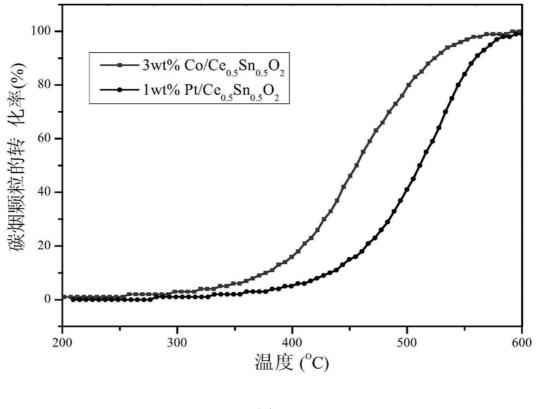


图2





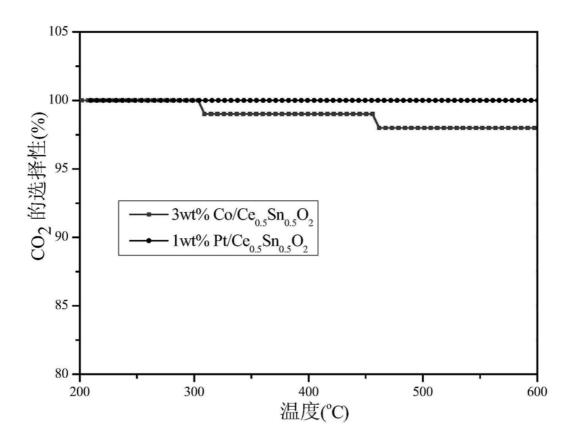


图4