



(21) 申请号 201680085031.9	B01J 37/03 (2006.01)
(22) 申请日 2016.04.26	B01J 37/08 (2006.01)
(65) 同一申请的已公布的文献号 申请公布号 CN 109963648 A	B01D 53/94 (2006.01)
(43) 申请公布日 2019.07.02	B01J 35/10 (2006.01)
(85) PCT国际申请进入国家阶段日 2018.10.26	(56) 对比文件
(86) PCT国际申请的申请数据 PCT/CN2016/080194 2016.04.26	CN 101607195 A, 2009.12.23
(87) PCT国际申请的公布数据 W02017/185224 EN 2017.11.02	CN 1750866 A, 2006.03.22
(73) 专利权人 罗地亚经营管理公司 地址 法国巴黎	CN 105121351 A, 2015.12.02
(72) 发明人 S.伊弗拉 李伟 V.比塞特 S.德奈瑞 R.马奎斯	US 2007148072 A1, 2007.06.28
(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001 专利代理师 李进 黄念	US 2010040523 A1, 2010.02.18
(51) Int. Cl.	CN 103191712 A, 2013.07.10
B01J 23/10 (2006.01)	US 2013142713 A1, 2013.06.06
B01J 21/06 (2006.01)	US 2011165045 A1, 2011.07.07
	US 2008167181 A1, 2008.07.10
	CA 2876863 A1, 2013.12.19
	兰石琨 等. 储氧材料CeO ₂ -ZrO ₂ -La ₂ O ₃ -Pr ₆ O ₁₁ 的制备与表征.《有色金属(冶炼部分)》.2013, (第9期), 第63-66页.
	Shichao Wang et al. High thermal stability of La ₂ O ₃ and CeO ₂ -stabilized tetragonal ZrO ₂ .《Inorganic Chemistry》.2016, 第55卷(第5期), 第2413-2420页.
	审查员 苏航

权利要求书1页 说明书18页

(54) 发明名称

基于铈和锆的混合氧化物

(57) 摘要

披露了一种组合物,该组合物至少包含基于铈和锆的混合氧化物,该混合氧化物包含锆、铈、镧和任选地至少一种除铈和镧之外的稀土;所述混合氧化物展现出高的耐热性,并且特别是即使在高温环境中也能够保持大的比表面积。还披露了一种用于合成此类组合物的方法。

1. 一种组合物,其包含基于铈和锆的混合氧化物,该混合氧化物包含锆、铈、镧和任选地至少一种除铈和镧之外的稀土;其具有以下组成:

- 按重量计5%-70%的氧化铈;
- 按重量计20%-80%的氧化锆;
- 按重量计1%-5%的氧化镧;以及
- 按重量计0%-20%的至少一种除氧化铈和氧化镧之外的稀土氧化物;

所述混合氧化物:

- 在空气中在1100°C下煅烧4小时后展现出包括在35 m²/g与50 m²/g之间的比表面积;

且

- 在空气中在1000°C下煅烧4小时后展现出包括在55 m²/g与70 m²/g之间的比表面积。

2. 根据权利要求1所述的组合物,其中所述氧化铈的含量是20-70重量%。

3. 根据权利要求1-2中任一项所述的组合物,其中,该除铈和镧之外的稀土选自自由以下各项组成的组:钇、铽、镨或其任何组合。

4. 根据权利要求3所述的组合物,其中该除铈和镧之外的稀土是钇。

5. 根据权利要求1-2中任一项所述的组合物,其中所述至少一种除氧化铈和氧化镧之外的稀土氧化物的含量是按重量计1-15%。

6. 根据权利要求5所述的组合物,其中所述至少一种除氧化铈和氧化镧之外的稀土氧化物的含量是按重量计5-12%。

7. 根据权利要求1-2中任一项所述的组合物,所述组合物在空气中在1100°C下煅烧4小时后展现出包括在40 m²/g与50 m²/g之间的比表面积。

8. 根据权利要求1-2中任一项所述的组合物,所述组合物在空气中在1000°C下煅烧4小时后具有包括在20 nm与50 nm之间的孔径。

9. 根据权利要求1-2中任一项所述的组合物,所述组合物在空气中在1000°C下煅烧4小时后具有包括在0.2 ml/g与0.5 ml/g之间的总孔体积。

10. 一种用于生产根据权利要求1至9中任一项所述的组合物的方法,该方法至少包括按此顺序的以下步骤:

(a) 使碱性化合物与至少包含氯化锆盐、铈盐以及任选地至少一种除铈盐和镧盐之外的稀土盐的水溶液反应以形成氢氧化物沉淀物,所述水溶液含有硫酸根阴离子(SO₄²⁻);

(b) 从液体介质中分离出该沉淀物;

(c) 将在步骤 (b) 中获得的沉淀物在水性介质中加热;

(d) 添加镧盐,任选地与碱性化合物一起;

(e) 添加选自有机酸及其盐的有机质构剂;

(f) 从液体介质中分离出该沉淀物;并且

(g) 煅烧该沉淀物。

11. 根据权利要求10所述的方法,其中,在步骤 (a) 中,该水溶液包含0.5摩尔-2摩尔的硫酸根阴离子,相对于每摩尔锆和铈元素。

12. 根据权利要求10或11所述的方法,其中,在步骤 (a) 中,铈盐是氯化铈。

13. 一种催化体系,该催化体系包含根据权利要求1至9中任一项所述的组合物。

14. 一种用于使用根据权利要求13所述的催化体系处理来自内燃机的排气的方法。

基于铈和锆的混合氧化物

技术领域

[0001] 本发明涉及一种组合物,该组合物至少包含基于铈和锆的混合氧化物,该混合氧化物包含锆、铈、镧和任选地至少一种除铈和镧之外的稀土;所述混合氧化物展现出高的耐热性,并且特别是即使在高温环境中使用时也能够保持大的比表面积。本发明还涉及一种用于合成此类组合物的方法。

背景技术

[0002] 提供现有技术的以下讨论以便将本发明置于适当的技术背景下并使它的优点能够得到更充分的理解。然而,应当理解的是在整个说明书中现有技术的任何讨论不应被视为明确的或暗含的承认如此的现有技术是广泛已知的或形成本领域公知常识的一部分。

[0003] 用于净化车辆排气的催化剂由诸如铂、钯、或铑的催化金属和用于增强此种金属的催化作用的助催化剂构成,两者都负载在由例如氧化铝或堇青石制成的催化剂载体上。作为此种助催化剂材料,使用具有源自于氧化铈的在氧化气氛下吸收氧气并在还原气氛下解吸氧气的特性(即氧气吸收和解吸能力)的含氧化铈的材料。具有这种氧气吸收和解吸能力,这些含氧化铈的材料以优异的效率净化排气中的有害组分,如烃、一氧化碳、和氮氧化物。这样,使用大量的含氧化铈的材料作为助催化剂。

[0004] 激活此种含氧化铈的助催化剂材料的功能最关键的是将该助催化剂保持在高温下。催化剂的低温(例如在发动机启动时)将导致低的净化效率。车辆制造商目前正试图通过将催化剂体系靠近发动机放置以在热排气排放后立刻将其从该发动机引入到该催化剂体系来解决这个问题。还存在对于在较低的温度下激活的助催化剂材料的需要。

[0005] 通常,用催化剂进行排气处理的效率与催化剂的活性相与排气之间的接触面积、以及助催化剂材料(如氧化铈)的氧气吸收和解吸能力成比例。因此,助催化剂材料需要具有足够大的比表面积和足够高的氧气吸收和解吸能力、以及在较低温度下的高活性。

[0006] 为了解决这些问题,US 7,361,322 B2提出了用于获得具有良好的耐热性的氧化铈的方法,该氧化铈在900°C下煅烧5小时后具有高于30m²/g、尤其约 40-50m²/g的比表面积。

[0007] 然而,似乎通过这种方法获得的这些氧化铈的比表面积的耐热性仍不足够。

[0008] 还已知的是出于若干目的用多种元素掺杂铈用于这些应用,这些目的例如出于它的氧离子传导性,其被认为在针对特定催化应用(值得注意的是CSF和 DOC)来提高储氧能力上是使人感兴趣的。然而,似乎是掺杂铈将导致这些化合物的比表面积随时间和温度急剧降低,于是示出低的热稳定性。例如,WO 03037506申请披露了在950°C煅烧后具有31m²/g的低比表面积的Ce/Zr/RE混合氧化物,并且WO 2014/122140申请描述了随时间和温度严重下降的 ZrCeLaNd混合氧化物,例如,在1100°C煅烧后比表面积为25m²/g。

[0009] 因此应理解的是开发能够在多种应用如催化中达到足够的特性同时保持足够的热稳定性的铈混合氧化物是复杂的问题。

[0010] 仍然存在提供具有较高的热稳定性以及氧气吸收和解吸能力的铈氧化物的需要,

这些铈氧化物可用作催化剂或适用于催化剂的助催化剂材料,如用于净化排气。

发明内容

[0011] 本发明涉及一种组合物,该组合物至少包含基于铈和锆的混合氧化物,该混合氧化物包含锆、铈、镧和任选地至少一种除铈和镧之外的稀土;所述混合氧化物在空气中在1100℃下煅烧4小时后展现出包括在35m²/g与50m²/g之间、优选包括在40m²/g与50m²/g之间的比表面积(SBET)。

[0012] 更确切地,本发明涉及一种组合物,该组合物至少包含基于铈和锆的混合氧化物,该混合氧化物由铈、锆、镧和任选地至少一种除铈和镧之外的稀土组成;所述混合氧化物在空气中在1100℃下煅烧4小时后展现出包括在35m²/g与50m²/g之间、优选包括在40m²/g与50m²/g之间的比表面积(SBET)。

[0013] 本发明还涉及一种组合物,该组合物由氧化铈、氧化锆、氧化镧以及任选地至少一种除氧化铈和氧化镧之外的稀土氧化物组成;所述混合氧化物在空气中在1100℃下煅烧4小时后展现出包括在35m²/g与50m²/g之间、优选包括在40m²/g与50m²/g之间的比表面积(SBET)。

[0014] 于是,本发明的目的是提供基于铈、锆、镧的混合氧化物,这些混合氧化物具有优异耐热性并且特别适合用作催化剂载体或催化剂材料,特别是在用于净化车辆排气的催化中。

[0015] 本发明的混合氧化物还提供高耐热性,允许有效的排气处理。本发明的混合氧化物特别是即使在高温环境中使用时也能够保持大的比表面积。混合氧化物还能够在较低的温度范围内展现出高的氧气吸收和解吸能力。

[0016] 本发明的混合氧化物还提供了高的NO_x捕获性能,于是允许减少来自汽车的NO_x排放,以便遵守严格的污染物规定。这些混合氧化物于是还可用于NO_x捕集(LNT)催化剂。

[0017] 本发明还涉及一种用于生产根据本发明的组合物的方法,该方法至少包括按此顺序的以下步骤:

[0018] (a) 使碱性化合物与至少包含氯化锆盐、铈盐以及任选地至少一种除铈盐和镧盐之外的稀土盐的水溶液反应以形成氢氧化物沉淀物,所述水溶液含有硫酸根阴离子(SO₄²⁻);

[0019] (b) 从液体介质中分离出该沉淀物;

[0020] (c) 将在步骤(b)中获得的沉淀物在水性介质中并且任选地在镧盐与碱性化合物存在下加热;

[0021] (d) 任选地添加镧盐,任选地与碱性化合物一起;

[0022] (e) 添加有机质构剂(texturing agent);

[0023] (f) 从液体介质中分离出该沉淀物;并且

[0024] (g) 煅烧该沉淀物。

[0025] 本发明还涉及易于通过该方法获得的组合物。

[0026] 本发明的其他特征、细节和优点将在阅读下面的说明之后甚至更充分地显露。

[0027] 定义

[0028] 遍及本说明,包括权利要求书,术语“包含一个/一种”应理解为是与术语“包含至

少一个/一种”同义,除非另外指明,并且“在…之间”应理解为包含极限值。

[0029] 应指出,为了本说明的连续性,除非另外指明,极限值包括在给定值的范围内。

[0030] 气体和气体混合物的比例以%vol给出。体积流速和%vol在1atm和20℃下给出。

[0031] 应注意在指定任何浓度范围时,任何具体上限浓度可以与任何具体下限浓度相关联。

[0032] 除非另外指明,含量以氧化物计给出。氧化物在这里是指定义为构成组合物的各种元素氧化物的整体的最终混合氧化物。

[0033] 术语“由……组成”意指实施例必定包括所列出的组分并且还可以包括另外的未列举的氧化物元素,如杂质,这些另外的未列举的氧化物元素可能确切地源自其制备方法(例如,所使用的原料或起始反应物),这些另外的未列举的氧化物元素的量值得注意地是总混合氧化物的按重量计小于2%、更优选按重量计小于1%。例如,作为混合氧化物中的另外元素可以举出 HfO_2 。可以使用电感耦合等离子体质谱法测定杂质的比例。

[0034] 为了本说明的连续性,术语“比表面积”应理解为是指根据期刊“美国化学会志(The Journal of the American Chemical Society), 60, 309 (1938)”中描述的布鲁诺-埃梅特-特勒(Brunauer-Emmett-Teller)法制定的标准ASTM D 3663-78由氮气吸附测定的BET比表面积。比表面积是对于指定的煅烧温度和时间表示的。

[0035] 煅烧是在空气中的煅烧,在煅烧结束时给出表面积值。此外,除非另外指明,对于给定温度和给定时间指出的比表面积值对应于在指定的时间内保持在一定温度下的煅烧。

[0036] 如由IUPAC定义的稀土元素(REE)或稀土金属(REM)是周期表中的十七种化学元素集合(确切地十五种镧系元素以及钪和钇)中的一种。稀土元素是铈(Ce)、镝(Dy)、铒(Er)、铕(Eu)、钆(Gd)、铥(Ho)、镧(La)、镱(Lu)、钕(Nd)、镨(Pr)、钷(Pm)、钐(Sm)、钪(Sc)、铽(Tb)、铥(Tm)、镱(Yb)和钇(Y)。

[0037] 如在此所用,术语“烃基”是指主要由碳原子和氢原子组成的基团,该基团可以是饱和或不饱和的,直链、支链或环状的,脂肪族或芳香族的。本发明的烃基可以是烷基、烯基、炔基、芳基、烷芳基、芳烷基、杂环基团、和/或烷基杂环基团。

[0038] 如在此使用的,关于有机基团的术语“(C_n-C_m)”,其中n和m各自为整数,指示该基团可以每个基团含有从n个碳原子至m个碳原子。

[0039] 如在此使用的,“烷基”基团包括具有一个或多个碳原子的饱和烃,包括直链烷基,如甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基;环状的烷基(或“环烷基”或“脂环族的”或“碳环型的”基团),如环丙基、环戊基、环己基、环庚基、以及环辛基;支链烷基,如异丙基、叔丁基、仲丁基、以及异丁基;以及烷基取代的烷基,如烷基取代的环烷基以及环烷基取代的烷基。术语“脂肪族基团”包括其特征是直链或支链的有机部分,典型地具有在1与22之间的碳原子。在复杂结构中,这些链可以是支链的、桥联的、或交联的。脂肪族基团包括烷基、烯基和炔基。

[0040] 如在此使用的,“烯基”或“烯基基团”是指脂肪族烃基,该脂肪族烃基可以是直链或支链的、含有至少一个碳-碳双键。烯基的实例包括,但不限于,乙烯基、丙烯基、正丁烯基、异丁烯基、3-甲基丁-2-烯基、正戊烯基、庚烯基、辛烯基、癸烯基、以及类似物。术语“炔基”是指具有至少一个碳碳三键的直链或支链烃基,如乙炔基。

[0041] 术语“芳基”包括不饱和的并且芳香族的环状烃以及不饱和的并且芳香族的杂环

(含有一个或多个环)。芳基还可以与脂环族环或不是芳香族的杂环稠合或桥连以便形成多环,例如四氢化萘。“亚芳基”是芳基的二价类似物。

[0042] 术语“杂环基团”包括类似于碳环型基团的闭合环结构,其中在环中的一个或多个碳原子是除碳之外的元素,例如,氮、硫、或氧。杂环基团可以是饱和的或不饱和的。此外,杂环基团,例如吡咯基、吡啶基、异喹啉基、喹啉基、嘌呤基、和呋喃基,可以具有芳香族特征,在这种情况下,它们可以被称为“杂芳基”或“杂芳香族”基团。

具体实施方式

[0043] 组合物

[0044] 本发明的基于铈和锆的混合氧化物优选包含以氧化物表示的以下项:

[0045] -按重量计5%-70%的铈、优选按重量计10%-50%的铈;

[0046] -按重量计20%-80%的锆、优选按重量计30%-70%的锆;

[0047] -按重量计1%-15%的镧、优选按重量计2%-10%的镧;以及

[0048] -按重量计0%-20%的至少一种除铈和镧之外的稀土。

[0049] 这些元素通常以氧化物形式存在。然而,不排除它们可以至少部分地以氢氧化物或羟基氧化物的形式存在。这些元素的比例可以使用实验室中的标准分析技术(包括X射线荧光(XRF))来测定,例如使用PANalytical Axios-Max 光谱仪测定。优选地,铈是氧化铈,锆是氧化锆,镧是氧化镧,并且任选的稀土是除氧化铈和氧化镧之外的稀土氧化物。

[0050] 基于铈和锆的混合氧化物优选包含以氧化物表示的以下项:

[0051] -按重量计5%-70%的氧化铈;

[0052] -按重量计20%-80%的氧化锆;

[0053] -按重量计1%-15%的氧化镧;以及

[0054] -按重量计0%-20%的至少一种除氧化铈和氧化镧之外的稀土氧化物。

[0055] 基于铈和锆的混合氧化物可以包含以下各项、优选由其组成:

[0056] -按重量计5%-70%的氧化铈、优选按重量计10%-50%的氧化铈,以及

[0057] -按重量计20%-80%的氧化锆、优选按重量计30%-70%的氧化锆,以及

[0058] -按重量计1%-15%的氧化镧、优选按重量计2%-10%的氧化镧。

[0059] 基于铈和锆的混合氧化物还可以包含一种或几种除铈和镧之外的稀土,例如一种稀土、两种稀土或三种稀土。它可以是钇、铽和/或镨。优选地,它可以是氧化钇、氧化铽和/或氧化镨。

[0060] 基于铈和锆的混合氧化物可以包含按重量计在1%与20%之间的一种或几种除铈和镧之外的稀土,以氧化物表示;例如按重量计1%和20%的一种或几种除氧化铈和氧化镧之外的稀土氧化物。基于铈和锆的混合氧化物可以例如包含按重量计在1%与15%之间的除氧化铈和氧化镧之外的稀土氧化物,如氧化钇、氧化铽和/或氧化镨。

[0061] 优选地,本发明的基于铈和锆的混合氧化物不包含按重量计在1%与15%之间的氧化锡,以氧化物表示。更优选地,本发明的组合物不包含相对于该组合物的总重量按重量计在1%与15%之间的氧化锡,以氧化物表示。

[0062] 例如,本发明的基于铈和锆的混合氧化物可以包含:

[0063] -按重量计1%-10%的除氧化铈和氧化镧之外的第一种稀土氧化物,如氧化钇或

氧化镨,以及

[0064] -按重量计1%-15%的除氧化铈和氧化镧之外的第二种稀土氧化物,如氧化钇。

[0065] 基于铈和镨的混合氧化物可以包含以下各项、优选由其组成:

[0066] -按重量计10%-50%的氧化铈,

[0067] -按重量计30%-80%的氧化镨,

[0068] -按重量计1%-10%的氧化镧,以及

[0069] -按重量计1%-15%的除氧化铈和氧化镧之外的稀土氧化物。

[0070] 在本发明的优选实施例中,基于铈和镨的混合氧化物包含氧化镨多于氧化铈,按重量表示。值得注意地,氧化镨与氧化铈的重量比可以包括在1.0与9.0之间。

[0071] 根据一个实施例,该混合氧化物中的Fe、Cu、Mo、W、Cr、V、Mn、Co、Ni、Bi、Nb、Ti、和Sn的总量是小于按重量计0.1%或按重量计0.01%,这个比例是相对于该混合氧化物的总重量表示的。

[0072] 根据另一个实施例,该混合氧化物中的元素Rh、Pd、Pt、Ag、Au、Ir、Ru 和Os的总比例是小于按重量计0.01%或按重量计0.001%,这个比例是相对于该混合氧化物的总重量表示的。更确切地,该混合氧化物不含这些金属中的任何一种。

[0073] 本发明的混合氧化物在空气中在1000°C下煅烧4小时后优选具有包括在 55m²/g与70m²/g之间、优选包括在60m²/g与70m²/g之间的比表面积(SBET)。

[0074] 本发明的混合氧化物在空气中在1100°C下煅烧4小时后优选具有包括在 40m²/g与50m²/g之间的比表面积(SBET)。

[0075] 本发明的混合氧化物在空气中在1000°C下煅烧4小时后还可以具有包括在 20nm与50nm之间、优选包括在20nm与40nm之间的数均孔径。

[0076] 本发明的混合氧化物在空气中在1000°C下煅烧4小时后可以具有包括在 0.2mL/g与0.5mL/g之间、优选包括在0.3mL/g与0.4mL/g之间的总孔体积。

[0077] 该总孔体积和孔径可以通过普通N₂孔隙率测定法测量。它主要包括利用毛细凝聚现象和等效替代体积原理进行孔径分布的气体吸附法测定。

[0078] 使用的比表面和孔径分析仪可以是来自Micrometrics公司的Tristar II (3020)。值得注意地,可以首先如下进行样品的脱气:将样品管安装到除气站,打开真空脱气阀,首先将加热温度设定在90°C,加热15分钟,并且然后将加热温度设定在200°C,脱气1h。真空脱气的标准压力是低于0.05毫巴。冷却后,开始分析。

[0079] 在此通过指示并且遍及本说明,指示的孔隙率是根据ASTM D 4284(1983) 标准(用于通过压汞式孔隙率测定法来测定催化剂的孔体积分布的标准方法) 通过压氮式孔隙率测定法(nitrogen intrusion porosimetry)测量的。给出的ASTM 是指汞,而给出的孔隙率是N₂孔隙率。

[0080] 以上给出的孔隙率测量方法使得能够以已知的用于包括在1nm与200nm 之间的孔径的方式获得孔径曲线图,这些孔径曲线图给出了作为孔径的函数的孔体积(V=f(d),V表示孔体积并且d表示孔径)。从此孔径曲线图上,可以再次以已知方式获得曲线(C),该曲线给出了导数dV/dlogD。此曲线具有一个根据孔的直径的峰,该峰对应于在某一孔径处由材料的孔产生的最大体积。

[0081] 本发明的混合氧化物优选由微晶构成,这些微晶在空气中在1000°C下煅烧 4小时

后具有包括在12nm与18nm之间、优选包括在13nm与16nm之间的平均尺寸。

[0082] 这些微晶的平均尺寸可以通过X射线衍射 (XRD) 技术测定。通过XRD 测量的值对应于基于两条最强衍射线的宽度并且使用谢乐模型 (Scherrer model) 计算出的相干范围的大小。

[0083] 本发明的组合物还可以包含各种可能的添加剂,例如pH控制剂和分散剂。

[0084] 根据实施例,该混合氧化物展现出改进的抗老化性,该抗老化性可以通过比率K来描述,该比率K在下面披露并且该比率K是由程序升温还原曲线 (TPR) 测量的。

[0085] TPR使得能够评估催化剂的氧化还原特性。在这种技术中,在含氢气(小心控制其比例)的还原性气体的气氛下在受控温度下样品消耗的氢气体积。将经老化的催化剂置于由石英制成的反应器中。用于TPR的装置包括一系列用于控制管线中气体注入的电磁阀、一系列用于引导气体的重定向阀、含有样品并且连接到气体管线上的由石英制成的反应器(U形)(下流式反应器,温度通过该反应器内的热电偶测量)、该反应器放置在其中的炉、捕水器、以及热导检测器(TCD),该热导检测器测量在反应器出口处的气体的热导率。可以使用由 Micromeritics公司商业化的Autochem 2920装置。

[0086] TPR曲线给出了作为样品温度的函数的热导检测器的信号强度。计算曲线与基线之间的面积,该基线是从该曲线上的30°C处的点绘制的平行于x轴的线。借助TCD的校准曲线,将该面积转换为氢气体积。

[0087] 对由氧化铈以按重量计0.1%的铈比例在混合氧化物上的分散体组成的呈粉末形式的催化剂进行TPR,这个比例是作为基于该混合氧化物的重量的铈重量计算的(即,按重量计0.1份铈/100份混合氧化物)。将测试的催化剂在下面披露的苛刻条件下老化。

[0088] 该催化剂是通过以下方式制备的:用Rh^{III}的硝酸盐水溶液过量浸渍混合氧化物,干燥并且在空气中在500°C下煅烧4小时。可以使用的混合氧化物是呈粉末形式,通过激光衍射测定的中值直径 d_{50} (体积分布)是在1 μ m与20 μ m之间。该催化剂粉末展现出经校准的尺寸。为此,仅保留已经通过250 μ m的筛子、然后被125 μ m的筛子截留的催化剂部分。为了制备该催化剂粉末,可以将500°C的煅烧步骤结束时获得的固体压实成片剂形式,并且可以研磨该压实的片剂。该压实可以优选在3500巴与4000巴之间的压力下进行。用于制备该催化剂粉末的另一种方法还可以包括将在500°C的煅烧步骤结束时获得的固体粒化,并且研磨该粒化的粉末。

[0089] 按以下详述的三个步骤E₁-E₃的顺序对1.0g催化剂进行该催化剂的老化:

[0090] •E₁:将该催化剂(1.0 g)在N₂下从环境温度加热至145°C(升温速率:5°C/min),然后在体积流速为24 L/h的H₂O(10%)、O₂(10%)和N₂(80%)的气氛下从145°C加热至1100°C(升温速率:8.55°C/min);

[0091] •当温度达到1100°C时,E₂开始:然后将该催化剂在体积流速为24L/h的 H₂O(10%)和N₂(90%)的气氛下在1100°C下加热6小时,其中,以每90秒注入1次的频率交替注入O₂(0.65L/h)和CO(0.65L/h);

[0092] •6小时后,E₂完成,并且E₃开始:在取决于温度的气氛下将该催化剂从1100°C冷却至环境温度;

[0093] -从1100°C至780°C(降温速率:20°C/min),维持步骤E₂的气氛和O₂和CO的交替注入;

[0094] -然后从780℃至700℃(降温速率:10℃/min),该气氛为H₂O(10%)、O₂(10%)和N₂(80%)的混合物并且该体积流速为24L/h;

[0095] -从700℃至450℃(降温速率:6℃/min),该气氛为O₂(10%)和N₂(90%)的混合物,其中体积流速为21.5L/h;

[0096] -然后从450℃至环境温度(不控制温度),该气氛为N₂,其中体积流速为21.0L/h。

[0097] 苛刻老化模拟了当与排气管线中的热气体接触时催化剂所承受的苛刻条件。步骤E₁意图在总是存在于排气中的蒸汽存在下使样品达到1100℃的临界温度。所使用的气氛既不贫也不富,以避免样品的任何预调理或偏差。

[0098] 在步骤E₂的情况下,使该催化剂暴露于从贫到富交替转换的气氛中。此步骤模拟了与活性物种(在此为Rh)的失活相对应的条件,并且是老化的关键步骤。这种机制被称为“燃油切断老化(fuel-cut ageing)”,并且描述在SAE论文[SAE paper]2014-01-1504(“a comparison of fuel-cut ageing during retardation and fuel-cut during acceleration[减速期间的燃油切断老化与加速期间的燃油切断的比较]”)中。当催化剂处于苛刻条件下(例如在高速度下)时,可以发现这种机理。在加速阶段期间,发动机需要更多燃油,并且与催化剂接触的气氛富含CO和未燃烧的烃(HC)。在加速阶段结束时,发动机需要较少量的燃油,并且与催化剂接触的气氛更富含O₂。吸附在催化剂上的O₂和CO/HC的存在导致快速氧化并且还有放热。该放热可能劣化并且氧化贵金属。为了模拟与催化剂接触的气氛的转换,步骤E₂的特征在于O₂和CO的注入的交替转换,每次注入的持续时间为90s。

[0099] 步骤E₃与步骤E₁类似在于催化剂以受控方式冷却而不改变催化剂表面上的催化物种。

[0100] 本发明的混合氧化物的特征还在于比率K,该比率定义为:

$$[0101] \quad K = V_{\text{H}_2} / \% \text{Ce} \times 100$$

[0102] 其中:

[0103] -V_{H₂}是在30℃与180℃之间由该经老化的催化剂消耗的氢气的体积,以mL氢气/g催化剂计,该体积由TPR测定,该TPR在体积流速为30mL/min的H₂(10%)和Ar(90%)的还原气氛下进行,温度以10℃/min的升温速率从环境温度升高至850℃;

[0104] -%Ce是铈在混合氧化物中的重量比例,以氧化物表示。

[0105] 比率K优选大于或等于10.0%、更优选大于或等于12.0%、特别是大于或等于15.0%。

[0106] 比率K(以mL氢气/g CeO₂表示)表示基于在该混合氧化物中存在的铈量的氢气体积。K使得能够比较在不同铈比例的情况下经老化的催化剂的还原性。因此,K越高,在30℃与180℃之间消耗的氢气的体积就越高,催化剂就更具活性。这反映了即使在苛刻老化之后对于“低”温度的还原性,归因于维持贵金属(Rh)与混合氧化物之间良好相互作用。

[0107] T_{最大}是在TPR曲线上在30℃-850℃范围内具有最高强度的点的温度。本发明的混合氧化物是这样的,即,使得经老化的催化剂展现出低于或等于250℃、优选低于或等于200℃的T_{最大}。这对应于在尽管苛刻老化的情况下在“低”温度下的还原性,这可以通过在尽管苛刻老化的情况下贵金属(Rh)与混合氧化物之间维持的强烈相互作用来解释。

[0108] 方法

[0109] 在步骤(a)中,在碱性化合物与至少包含氯化铈盐、铈盐以及任选地至少一种除铈

盐和镧盐之外的稀土盐的水溶液之间发生反应以形成氢氧化物沉淀物,所述水溶液含有硫酸根阴离子(SO_4^{2-})。

[0110] 该铈盐可以是硝酸铈、氯化铈、硫酸铈、磷酸铈或碳酸铈,以及还有这些盐的混合物,如混合硝酸铈/氯化铈。铈盐可以由铈(III)盐和任选地铈(IV)盐构成。铈盐是通常由酸和碱的中和反应或用酸溶解铈化合物(如氢氧化铈)产生的离子化合物。它们由铈阳离子和阴离子构成,使得产物是电中性的。

[0111] 该稀土盐可以是例如硝酸盐、氯化物、硫酸盐、磷酸盐、乙酸盐或碳酸盐,如硝酸镨和硝酸铈、氯化钇(III) (YCl_3) 或硝酸钇 ($\text{Y}(\text{NO}_3)_3$)。本发明的溶液还可以包含一种或几种稀土盐。

[0112] 该氯化铈盐优选为 ZrOCl_2 。

[0113] 该水溶液可以包含每摩尔铈和铈元素0.5摩尔-2摩尔的硫酸根阴离子 (SO_4^{2-})。此比率 $\text{SO}_4^{2-}/(\text{Zr}+\text{Ce})$ 优选在0.7-1.5的范围内。可以通过在反应介质中添加硫酸或硫酸盐来提供硫酸根阴离子。

[0114] 该水溶液可以使用惰性气体预先脱气。值得注意地,可以使该水溶液与该惰性气体接触。此接触可以包括,例如,使该惰性气体在该水溶液上方循环或将该惰性气体注入该水溶液中以使所述水溶液达到惰性气体饱和。“惰性气体”或“惰性气氛”在本说明书中意指气体或无氧气氛,其可以是例如氮气或氩气。该接触可以是将惰性气体鼓泡到溶液中。对于本说明书,术语“惰性气体”或“惰性气氛”旨在是指不含氧气的气氛或气体,对于该气体有可能是,例如,氮气或氩气。也可以通过鼓泡进行接触。

[0115] 氢氧化物类型的产物可以特别用作碱性化合物。可以提及的是碱金属氢氧化物或碱土金属氢氧化物和氨水。也可以使用仲胺、叔胺或季胺。该碱性化合物可以是例如氢氧化钠、氢氧化钾、氨水溶液、氨气、或其混合物,其中优选氨水溶液。碱性化合物的量可以通过追踪溶液的pH变化来容易地确定。通常,足够量是使得溶液的pH不低于7,并且优选量是使得pH在7与11之间。

[0116] 为了进行步骤(a)中的反应,使接触可以按引入反应物的任何顺序进行。然而,优选的是将该溶液引入含有该碱的介质中。这个反应可以在惰性气氛下进行,值得注意地是在封闭的反应器中或者在使用惰性气体清扫的半封闭的反应器中。使接触通常是在搅拌式反应器中进行。

[0117] 这个步骤通常在包括在 5°C 与 50°C 之间的温度下进行。

[0118] 在步骤(b)中,液体介质与沉淀物的分离可以例如通过Nutsche过滤法、离心、压滤或倾析进行。可以任选地用水洗涤该沉淀物。洗涤可以值得注意地允许将离子(如 SO_4^{2-} 、 Na^+ 和 Cl^- 离子)的量值得注意地降低到对于这些离子中的每一种小于或等于500ppm、优选小于或等于300ppm的量,ppm表示为固体沉淀物中每种离子的重量,以氧化物表示。此外,可以任选地干燥该沉淀物,值得注意地在包括在 40°C 与 80°C 之间的温度下。

[0119] 在步骤(c)中,将在步骤(b)中获得的固体在水性介质中并且任选地在镧盐存在下加热。

[0120] 镧盐优选在下组中选择,该组由以下各项组成:硝酸盐、氯化物、硫酸盐、磷酸盐或碳酸盐,优选硝酸盐。

[0121] 此热处理包括加热该介质并且将其维持在通常包括在 60°C 与 200°C 之间、并且更

特别地在95℃与150℃之间的温度下。此处理的持续时间可以是在1小时与4小时之间。

[0122] 此处理也必须在惰性气氛下进行,关于步骤(a)的这种气氛的描述在此同样适用。类似地,该处理可以在搅拌式反应器中进行。

[0123] 在该热处理之后,可以对所获得的混合氢氧化物进行洗涤。该洗涤可以按多种方式进行,具有或不具有固/液分离。它由此可以通过从液相中分离固体颗粒,例如通过前过滤(frontal filtration)、沉降或离心进行。所得固体随后再悬浮在水相中。该方法也可以通过切向过滤进行。如果必要,可以任选地重复这种洗涤,例如直至获得悬浮液的给定电导率,由此该电导率度量此悬浮液中存在的杂质的量。

[0124] 在任选的步骤(d)中,值得注意地可以添加镧盐,值得注意地以液体或固体形式。镧盐与先前定义的相同。必须注意的是,可以将所有镧盐在步骤(c)中添加,或者更确切地可以将所有镧盐在步骤(d)中添加。也可以将一部分镧盐在步骤(c)中添加,并且将另一部分镧盐在步骤(d)中添加。

[0125] 在步骤(e)中,在前一步骤(c)中获得的悬浮液中添加有机质构剂。

[0126] 有机质构剂通常是指能够控制该混合氧化物的多孔结构、值得注意地介孔结构的有机化合物,如表面活性剂。“介孔结构”基本上描述了特定包含具有包括在2nm与50nm之间的直径的孔的结构,通过术语“介孔”描述。

[0127] 典型地,这些结构是无定形或结晶化合物,其中这些孔通常以非常宽的孔径分布以随机方式分布。

[0128] 有机质构剂可以直接或间接添加。可以将其直接添加到由前一步骤所产生的悬浮液中。也可以首先将其添加到组合物中,该组合物例如包含该有机质构剂的溶剂,并且然后将所述组合物添加到前面获得的悬浮液中。

[0129] 所使用的有机质构剂的量,以添加剂相对于在煅烧步骤(g)之后获得的组合物的重量的按重量计百分比表示,通常是在5%与100%之间并且更特别地在15%与60%之间。

[0130] 该有机质构剂可被吸附在沉淀物的次级颗粒和初级颗粒的表面上。例如,吸附在初级颗粒上的有机质构剂将导致介孔的尺寸和沉淀物的孔体积的增加。

[0131] 有机质构剂优选在下组中选择,该组由以下各项组成:阴离子表面活性剂、非离子表面活性剂、聚乙二醇、羧酸及其盐、以及羧甲基化的脂肪醇乙氧基化物类型的表面活性剂。关于这种添加剂,可以参考申请W0-98/45212的传授内容,并且可以使用在这个文件中描述的表面活性剂。

[0132] 作为阴离子类型的表面活性剂,可以提及的是乙氧羧酸盐,乙氧基化的脂肪酸,肌胺酸盐,磷酸酯,硫酸盐如醇硫酸盐、醇醚硫酸盐和硫酸化烷醇酰胺乙氧基化物,以及磺酸盐如磺基琥珀酸盐、以及烷基苯或烷基萘磺酸盐。

[0133] 作为非离子表面活性剂,可以提及的是炔属表面活性剂、醇乙氧基化物、烷醇酰胺、氧化胺、乙氧基化的烷醇酰胺、长链的乙氧基化的胺、环氧乙烷/环氧丙烷的共聚物、脱水山梨醇衍生物、乙二醇、丙二醇、甘油、聚甘油酯以及其乙氧基化的衍生物、烷基胺、烷基咪唑啉、乙氧基化的油以及烷基酚乙氧基化物。特别可以提及的是以商标 Igepal[®]、Dowanol[®]、Rhodamox[®]和 Alkamide[®]销售的产品。

[0134] 关于羧酸,具体地可以使用脂肪族一元羧酸或二元羧酸,并且在这些之中,更特别地是饱和酸。也可以使用脂肪酸并且更特别地饱和脂肪酸。因此,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、肉豆蔻酸和棕榈酸。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。

[0135] 还可以使用羧酸的盐,特别是铵。

[0136] 举例而言,更特别地可以提及的是月桂酸和月桂酸铵。

[0137] 最终,可以使用选自羧甲基化的脂肪醇乙氧基化物型的那些的表面活性剂。

[0138] 表述“羧甲基化的脂肪醇乙氧基化物类型的产品”旨在是指由在链的末端包含 $\text{CH}_2\text{-COOH}$ 基团的乙氧基化或丙氧基化的脂肪醇组成的产品。

[0139] 这些产品可对应于下式:

[0140] $\text{R}_1\text{-O-(CR}_2\text{R}_3\text{-CR}_4\text{R}_5\text{-O)}_n\text{-CH}_2\text{-COOH}$

[0141] 其中 R_1 表示饱和或不饱和的碳基链,其长度通常是最多22个碳原子,优选地至少12个碳原子; R_2 、 R_3 、 R_4 和 R_5 可以是相同的并且可以表示氢或者另外 R_2 可以表示烷基如 CH_3 基团并且 R_3 、 R_4 和 R_5 表示氢; n 是可以最高达50 并且更特别地在5与15之间(这些值包括在内)的非零整数。将注意的是,表面活性剂可以由具有上式的产品(其中 R_1 可以分别是饱和或不饱和的)或者可替代地,包含 $\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-}$ 和 $\text{-C(CH}_3\text{)-CH}_2\text{-O-}$ 基团二者的产品的混合物组成。

[0142] 在步骤(f)中,例如通过Nutsche过滤法、离心、或压滤将沉淀物从液体介质中分离出来。该沉淀物可以任选地用水溶液、优选处于碱性pH的水(例如氨水溶液)洗涤。此外,该沉淀物可以任选地被干燥至适当的程度,用于提高后续步骤的效率。

[0143] 在步骤(g)中,将在前一步骤中获得的沉淀物煅烧以获得本发明的组合物。煅烧温度可以适当地选自通常在 250°C 与 900°C 之间的范围。可以如所希望的进行温度的选择,这取决于比表面积和堆密度的所要求的值。从制备其中比表面积是重要的催化剂或催化剂载体的实际的观点看,步骤(g)中的煅烧温度可以优选是在 250°C 与 1100°C 之间、更优选在 500°C 与 1000°C 之间。煅烧的持续时间可以适当地根据温度决定,并且优选可以是在1与20小时之间。

[0144] 在步骤(g)之后,可以将获得原样的组合物研磨或粉碎。该粉碎可以在常用的粉碎机(如锤磨机)中充分进行,以获得具有所希望的粒度的粉末。通过本发明的方法获得的组合物可以通过上述粉碎产生希望的粒度。该组合物的优选平均粒度是在 $0.5\mu\text{m}$ 与 $50\mu\text{m}$ 之间。

[0145] 在已经描述的步骤结束时,可以在已知的解附聚装置如超声波处理装置、双冲击喷射处理装置或湿法研磨装置中处理已经获得的组合物。

[0146] 本发明还涉及一种可通过以上披露的方法获得的混合氧化物。

[0147] 该方法也在下面给出的实例1-10中说明。本发明的其他特征、细节和优点将在阅读下面的说明之后甚至更充分地显露。

[0148] 应用

[0149] 根据本发明的实施例,本发明还涉及一种至少包含本发明的组合物的催化体系。本发明还涉及一种涂料,也称为载体涂料,该涂料至少包含本发明的组合物。该载体涂料通常涂覆在通常由陶瓷或金属制成的基底上,并且贵金属沉积在该载体涂料上。此涂料可以通过以下方法获得:将该组合物与载体混合,以便形成随后可以沉积在衬底上的悬浮液。

[0150] 这些催化体系以及更特别地本发明的组合物可以具有若干应用。它们特别非常适合用于并且因此可用于不同反应的催化中,例如像烃类或其他有机化合物的脱水、加氢硫化、加氢脱氮、脱硫、加氢脱硫、脱卤化氢、重整、蒸汽重整、裂解、加氢裂解、加氢、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,来自内燃机的排气的处理,脱金属,甲烷化,变换、CO的氧化、通过低温氧化(<200°C,确实甚至<100°C)的空气净化、由内燃机(如在贫燃条件下运行的柴油发动机或汽油发动机)排放的烟灰的催化氧化。

[0151] 在催化的这些用途的情况下,本发明的组合物可以与贵金属组合使用。这些金属的性质以及将后者并入这些组合物中的技术是本领域技术人员众所周知的。例如,这些金属可以是铂、铑、钯、金或铱并且它们可以特别通过浸渍并入这些组合物中。

[0152] 在提及的这些用途中,来自内燃机的排气的处理(机动车后燃烧催化)是特别有利的应用。

[0153] 因为这个原因,本发明还涉及一种用于处理来自内燃机的排气的方法,该方法的特征在于使用如以上所述的催化体系。

[0154] 另一个有利的用途是在小于200°C、确实甚至小于100°C的温度下纯化空气,该空气包含以下项中的至少一种化合物:一氧化碳、乙烯、醛、胺、硫醇或臭氧类型以及总体上挥发性有机化合物或大气污染物类型,如脂肪酸、烃类、特别是芳香族烃类、以及氮氧化物(用于氧化NO以产生NO₂),以及恶臭化合物类型。

[0155] 本发明然后还涉及一种用于净化空气的方法,所述空气值得注意地包含一氧化碳、乙烯、醛、胺、硫醇、臭氧、挥发性有机化合物、大气污染物、脂肪酸、烃、芳香烃、氮氧化物或恶臭化合物,该方法包括使气体与本发明的催化体系相接触的步骤。作为这种类型的化合物,更具体地可以提及的是乙硫醇、缬草酸和三甲胺。此处理是通过使待处理的空气与本发明的组合物或如以上所述的或通过以上详述的方法获得的催化体系相接触进行。

[0156] 以下实例被包含来说明本发明的实施例。不用说,本发明并不限于描述的实例。

[0157] 实验部分

[0158] 对比实例1:ZCL 65/30/5

[0159] 本实例涉及含有以下作为氧化物的重量百分比的对应比例的氧化锆、氧化铈和氧化镧的组合物的制备:65%-30%-5%。

[0160] 将324ml水引入第一烧杯中,该烧杯具有111mL硝酸锆ZrO(NO₃)₂水溶液([ZrO₂]=292g/L,并且d=1.451kg/L)和58.6mL硝酸铈Ce^{IV}水溶液([CeO₂]=256g/L,并且d=1.436kg/L)和5.5mL硝酸镧水溶液([La₂O₃]=454g/L,并且d=1.687kg/L)。

[0161] 在搅拌下将氨水溶液(12mol/L)引入配备有倾斜叶片搅拌转子的反应器中,并且然后用蒸馏水补足体积,以便获得0.5升的总体积以及相对于待沉淀的阳离子化学计量过量40%的氨水。

[0162] 在60分钟的过程内将该硝酸盐溶液引入以500rpm的速度搅拌的该反应器中。将所得沉淀物悬浮液放置在配备有搅拌转子的不锈钢高压釜中。在搅拌下使该介质的温度达到150°C持续2小时。在冷却至低于60°C的温度后,向所得悬浮液中添加33g月桂酸。保持搅拌该悬浮液1小时。

[0163] 该悬浮液然后通过布氏漏斗过滤,并且然后用氨水溶液洗涤。然后将获得的产物在700°C进行煅烧保持4小时。

[0164] 对比实例2:ZCL 65/30/5

[0165] 本实例涉及含有以下作为氧化物的重量百分比的对应比例的氧化锆、氧化铈和氧化镧的组合物的制备:65%-30%-5%。

[0166] 预先制备两种硝酸盐溶液,一种由硝酸铈和硝酸锆组成,并且另一种由硝酸镧组成。将324ml水引入第一烧杯中,该烧杯具有111mL硝酸锆 $ZrO(NO_3)_2$ 水溶液($[ZrO_2]=265g/L$,并且 $d=1.408kg/L$)以及还有58.5mL硝酸铈 $CeIV$ 水溶液($[CeO_2]=270g/L$,并且 $d=1.43kg/L$)。将5.5mL硝酸镧水溶液($[La_2O_3]=454g/L$,并且 $d=1.687kg/L$)引入第二烧杯中。

[0167] 在搅拌下将氨水溶液(12mol/L)引入配备有倾斜叶片搅拌转子的反应器中,并且然后用蒸馏水补足体积,以便获得0.5升的总体积以及相对于待沉淀的阳离子化学计量过量40%的氨水。保持恒定搅拌先前制备的这两种溶液。

[0168] 在45分钟的过程内将第一种硝酸盐溶液引入以500rpm的速度搅拌的该反应器中,在15分钟的过程内将第二种硝酸盐溶液引入并且将搅拌固定在250 rpm下。将所得沉淀物悬浮液放置在配备有搅拌转子的不锈钢高压釜中。在搅拌下使该介质的温度达到150°C持续2小时。在冷却至低于60°C的温度后,向所得悬浮液中添加33g月桂酸。保持搅拌该悬浮液1小时。

[0169] 该悬浮液然后通过布氏漏斗过滤,并且然后用氨水溶液洗涤。然后将获得的产物在700°C进行煅烧保持4小时。

[0170] 对比实例3:ZCL 65/30/5

[0171] 本实例涉及基于对应比例为按氧化物重量计30%、65%、5%的铈、锆、镧的组合物的制备。

[0172] 首先,我们用87.5升水和12.9升 $CeCl_3$ 水溶液($[C]=1.53mol/L$,并且密度为1.33kg/L)制备助氯化物(cochloride)溶液,我们还添加2.42升 $LaCl_3$ 水溶液($[C]=1.44mol/L$,并且密度为1.29kg/L)和10.6升 $ZrOCl_2$ 水溶液(36.2 wt% ZrO_2 ,LOI(烧失量)63.6%)。然后通过添加106升NaOH水溶液(10.8%wt,密度:1.099kg/L)在1小时内沉淀该溶液。沉淀后,我们在1小时期间加热至98°C。我们洗涤浆料以便除去氯离子和钠离子。再浆化后,我们在搅拌下添加3.7kg月桂酸持续1小时。然后过滤悬浮液,并将其在700°C下煅烧3小时。

[0173] 对比实例4:ZCY 55/30/15

[0174] 本实例涉及含有以下作为氧化物的重量百分比的对应比例的氧化锆、氧化铈和氧化钇的组合物的制备:55%-30%-15%。

[0175] 预先制备两种硝酸盐溶液,一种由硝酸铈和硝酸锆组成,并且另一种由硝酸钇组成。将3.93升水引入第一烧杯中,该烧杯具有1.96升硝酸锆 $ZrO(NO_3)_2$ 水溶液($[ZrO_2]=280g/L$,并且 $d=1.45mol/L$)以及还有1.1升硝酸铈 $CeIV$ 水溶液($[CeO_2]=275g/L$,并且 $d=1.43kg/L$)。将0.75升硝酸钇水溶液($[Y_2O_3]=200g/L$,并且 $d=1.42kg/L$)和0.5升水引入到第二烧杯中。

[0176] 在搅拌下将氨水溶液(12mol/L)引入配备有倾斜叶片搅拌转子的反应器中,并且然后用蒸馏水补足体积,以便获得0.5升的总体积以及相对于待沉淀的阳离子化学计量过量40%的氨水。保持恒定搅拌先前制备的这两种溶液。

[0177] 在45分钟的过程内将第一种硝酸盐溶液引入以500rpm的速度搅拌的该反应器中,在15分钟的过程内将第二种硝酸盐溶液引入并且将搅拌固定在250 rpm下。将所得沉淀物悬浮液放置在配备有搅拌转子的不锈钢高压釜中。在搅拌下使该介质的温度达到150°C持

续2小时。在冷却至低于60℃的温度后,向所得悬浮液中添加33g月桂酸。保持搅拌该悬浮液1小时。

[0178] 该悬浮液然后通过布氏漏斗过滤,并且然后用氨水溶液洗涤。然后将获得的产物在700℃进行煅烧保持4小时。

[0179] 对比实例5:ZCLY 48/22/15/15

[0180] 本实例涉及含有以下作为氧化物的重量百分比的对应比例的氧化锆、氧化铈、镧和氧化钇的组合物的制备:48%-22%-15%-15%。

[0181] 预先制备两种硝酸盐溶液,一种由硝酸铈和硝酸锆组成,并且另一种由镧和硝酸钇组成。将3.78升水引入第一烧杯中,该烧杯具有1.71升硝酸锆 $ZrO(NO_3)_2$ 水溶液 ($[ZrO_2] = 285g/L$, 并且 $d = 1.4kg/L$) 以及还有0.8升硝酸铈 Ce^{IV} 水溶液 ($[CeO_2] = 275g/L$, 并且 $d = 1.43kg/L$)。将0.75升硝酸钇水溶液 ($[Y_2O_3] = 200g/L$, 并且 $d = 1.42kg/L$) 和0.5升硝酸镧水溶液 ($[La_2O_3] = 300 g/L$, 并且 $d = 1.6kg/L$) 引入第二烧杯中。

[0182] 在搅拌下将氨水溶液 (12mol/L) 引入配备有倾斜叶片搅拌转子的反应器中,并且然后用蒸馏水补足体积,以便获得0.5升的总体积以及相对于待沉淀的阳离子化学计量过量40%的氨水。保持恒定搅拌先前制备的这两种溶液。

[0183] 在45分钟的过程内将第一种硝酸盐溶液引入以500rpm的速度搅拌的该反应器中,在15分钟的过程内将第二种硝酸盐溶液引入并且将搅拌固定在250 rpm下。将所得沉淀物悬浮液放置在配备有搅拌转子的不锈钢高压釜中。在搅拌下使该介质的温度达到150℃持续2小时。在冷却至低于60℃的温度后,向所得悬浮液中添加33g月桂酸。保持搅拌该悬浮液1小时。

[0184] 该悬浮液然后通过布氏漏斗过滤,并且然后用氨水溶液洗涤。然后将获得的产物在700℃进行煅烧保持4小时。

[0185] 对比实例6:ZC 58/42

[0186] 本实例涉及含有以下作为氧化物的重量百分比的对应比例的氧化锆和氧化铈的组合物的制备:58%-42%。

[0187] 将2.54升水引入第一烧杯中,该烧杯具有1.71升硝酸锆 $ZrO(NO_3)_2$ 水溶液 ($[ZrO_2] = 280g/L$, 并且 $d = 1.451kg/L$) 以及1.26升硝酸铈 Ce^{IV} 水溶液 ($[CeO_2] = 275g/L$, 并且 $d = 1.7kg/L$)。

[0188] 在搅拌下将氨水溶液 (12mol/L) 引入配备有倾斜叶片搅拌转子的反应器中,并且然后用蒸馏水补足体积,以便获得0.5升的总体积以及相对于待沉淀的阳离子化学计量过量40%的氨水。

[0189] 在60分钟的过程内将该硝酸盐溶液引入以500rpm的速度搅拌的该反应器中。将所得沉淀物悬浮液放置在配备有搅拌转子的不锈钢高压釜中。在搅拌下使该介质的温度达到150℃持续2小时。在冷却至低于60℃的温度后,向所得悬浮液中添加33g月桂酸。保持搅拌该悬浮液1小时。

[0190] 该悬浮液然后通过布氏漏斗过滤,并且然后用氨水溶液洗涤。然后将获得的产物在700℃进行煅烧保持4小时。

[0191] 实例1:ZCL 65/30/5

[0192] 本实例涉及基于对应比例为按氧化物重量计30%、65%、5%的铈、锆、镧的组合物

的制备。

[0193] 首先,我们首先用19升水和16.7升 CeCl_3 水溶液($[\text{C}] = 1.53\text{mol/L}$,并且密度为 1.33kg/L)制备助氯化物溶液,并且我们添加15.2kg ZrOCl_2 水溶液(36.2 wt% ZrO_2 , LOI 63.6%),我们之后添加65升硫酸水溶液(8.77wt%,并且密度为 1.05kg/L)。然后我们在50分钟内将此溶液转移到预先装有103升 NaOH 水溶液(10.8%wt;密度为 1.099kg/L)的沉淀槽中。在沉淀期间,搅拌速度为220rpm。我们通过过滤洗涤浆料并且将其再浆化,以便除去 SO_4^{2-} 、 Na^+ 和 Cl^- 离子至对于每种离子低于200ppm。再浆化后,我们在 125°C 下在1小时期间在80g/L老化该浆料。在老化后,引入 $\text{La}(\text{NO}_3)_3$,以便在最终氧化物中获得5%wt的 La_2O_3 。我们在搅拌下添加3.5kg月桂酸持续1小时。然后过滤悬浮液,并将其在 700°C 下煅烧3小时。

[0194] 实例2:ZCLY 50/40/5/5

[0195] 本实例涉及基于对应比例为按氧化物重量计40%、50%、5%、5%的铈、锆、镧和钕的组合物的制备。

[0196] 首先,我们用21升水和12.53升 CeCl_3 水溶液($[\text{C}] = 1.53\text{mol/L}$,并且密度为 1.33kg/L)制备溶液,并且我们添加20kg ZrOCl_2 水溶液(36.2wt% ZrO_2 , LOI 63.6%),并且我们添加硝酸钷水溶液以便在最终氧化物上达到5%。我们之后添加59升硫酸(8.77wt%,并且密度为 1.05kg/L)。引入硫酸后,我们保持混合该溶液2小时,然后开始沉淀。然后我们在50分钟内将此溶液转移到预先装有100升 NaOH 水溶液(10.8%wt;密度为 1.099kg/L)的沉淀槽中。在沉淀期间,搅拌速度为220rpm。我们通过过滤洗涤浆料并且将其再浆化,以便除去 SO_4^{2-} 、 Na^+ 和 Cl^- 至对于每种离子低于200ppm。再浆化后,我们在 125°C 下在1小时期间在80g/L老化该浆料。在老化后,引入 $\text{La}(\text{NO}_3)_3$,以便在最终氧化物中获得5%wt的 La_2O_3 。我们在搅拌下添加3.5kg月桂酸持续1小时。然后过滤悬浮液,并将其在 700°C 下煅烧3小时。

[0197] 实例3:ZCLN 76/15/4/5

[0198] 本实例涉及基于对应比例为按氧化物重量计76%、15%、4%、5%的铈、锆、镧和钕的组合物的制备。

[0199] 首先,我们用21升水和6.27升 CeCl_3 水溶液($[\text{C}] = 1.53\text{mol/L}$,并且密度为 1.33kg/L)制备溶液,并且我们添加23.46kg ZrOCl_2 水溶液(36.2wt% ZrO_2 , LOI 63.6%),并且我们添加硝酸钷水溶液以便在最终氧化物上达到5%。我们之后添加58升硫酸水溶液(8.77wt%,并且密度为 1.05kg/L)。引入硫酸后,我们保持混合该溶液2小时,然后开始沉淀。然后我们在50分钟内将此溶液转移到预先装有100升 NaOH 水溶液(10.8%wt;密度为 1.099kg/L)的沉淀槽中。在沉淀期间,搅拌速度为220rpm。我们通过过滤洗涤浆料并且将其再浆化,以便除去 SO_4^{2-} 、 Na^+ 和 Cl^- 至对于每种离子低于200ppm。再浆化后,我们在 98°C 下在1小时期间在80g/L老化该浆料。在老化后,引入 $\text{La}(\text{NO}_3)_3$,以便在最终氧化物中获得4%wt的 La_2O_3 。我们在搅拌下添加3.5kg月桂酸持续1小时。然后过滤悬浮液,并将其在 700°C 下煅烧3小时。

[0200] 实例4:ZCLN 64/25/4/7

[0201] 本实例涉及基于对应比例为按氧化物重量计64%、25%、4%、7%的铈、锆、镧和钕的组合物的制备。

[0202] 首先,我们用29升水和10.4升 CeCl_3 水溶液($[\text{C}] = 1.53\text{mol/L}$,并且密度为 1.33kg/L)制备溶液,并且我们添加19.1kg ZrOCl_2 水溶液(36.2wt% ZrO_2 , LOI 63.6%),并且我们

添加硝酸钆水溶液以便在最终氧化物上达到5%。我们之后添加54L硫酸水溶液(8.77wt%，并且密度为1.05kg/L)。引入硫酸后，我们保持混合该溶液2小时，然后开始沉淀。然后我们在50分钟内将此溶液转移到预先装有100升NaOH水溶液(10.8%wt；密度为1.099kg/L)的沉淀槽中。在沉淀期间，搅拌速度为220rpm。我们通过过滤洗涤浆料并且将其再浆化，以便除去 SO_4^{2-} 、 Na^+ 和 Cl^- 至对于每种离子低于200ppm。再浆化后，我们在98℃下在1小时期间在80g/L老化该浆料。在老化后，引入 $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ ，以便在最终氧化物中获得4%wt的 La_2O_3 。我们在搅拌下添加3.5kg月桂酸持续1小时。然后过滤悬浮液，并将其在700℃下煅烧3小时。

[0203] 实例5:ZCLN 66/15/4/15

[0204] 本实例涉及基于对应比例为按氧化物重量计66%、15%、4%、15%的铈、锆、镧和钆的组合物的制备。

[0205] 首先，我们用33升水和6.2升 CeCl_3 水溶液($[\text{C}]=1.53\text{mol/L}$ ，并且密度为1.33kg/L)制备溶液，并且我们添加20.3kg ZrOCl_2 水溶液(36.2wt% ZrO_2 ，LOI 63.6%)，并且我们添加硝酸钆水溶液以便在最终氧化物上达到15%。我们之后添加58升硫酸水溶液(8.77wt%，并且密度为1.05kg/L)。引入硫酸后，我们保持混合该溶液2小时，然后开始沉淀。然后我们在50分钟内将此溶液转移到预先装有104升NaOH水溶液(10.8%wt；密度为1.099kg/L)的沉淀槽中。在沉淀期间，搅拌速度为220rpm。我们通过过滤洗涤浆料并且将其再浆化，以便除去 SO_4^{2-} 、 Na^+ 和 Cl^- 至对于每种离子低于200ppm。再浆化后，我们在98℃下在1小时期间在80g/L老化该浆料。在老化后，引入 $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ ，以便在最终氧化物中获得4%wt的 La_2O_3 。我们在搅拌下添加3.5kg月桂酸持续1小时。然后过滤悬浮液，并将其在700℃下煅烧3小时。

[0206] 实例6:ZCLN 73/20/2/15

[0207] 本实例涉及基于对应比例为按氧化物重量计73%、20%、2%、15%的铈、锆、镧和钆的组合物的制备。

[0208] 首先，我们用24升水和8.3升 CeCl_3 水溶液($[\text{C}]=1.53\text{mol/L}$ ，并且密度为1.33kg/L)制备溶液，并且我们添加22.5kg ZrOCl_2 水溶液(36.2wt% ZrO_2 ，LOI 63.6%)，并且我们添加硝酸钆水溶液以便在最终氧化物上达到15%。我们之后添加58升硫酸水溶液(8.77wt%，并且密度为1.05kg/L)。引入硫酸后，我们保持混合该溶液2小时，然后开始沉淀。然后我们在50分钟内将此溶液转移到预先装有114L NaOH水溶液(10.8%wt；密度为1.099kg/L)的沉淀槽中。在沉淀期间，搅拌速度为220rpm。我们通过过滤洗涤浆料并且将其再浆化，以便除去 SO_4^{2-} 、 Na^+ 和 Cl^- 至对于每种离子低于200ppm。再浆化后，我们在98℃下在1小时期间在80g/L老化该浆料。在老化后，引入 $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ ，以便在最终氧化物中获得2%wt的 La_2O_3 。我们在搅拌下添加3.5kg月桂酸持续1小时。然后过滤悬浮液，并将其在700℃下煅烧3小时。

[0209] 实例7:ZCLY 60/30/5/5

[0210] 本实例涉及基于对应比例为按氧化物重量计60%、30%、5%、5%的铈、锆、镧和钆的组合物的制备。

[0211] 首先，我们用28升水和12.5升 CeCl_3 水溶液($[\text{C}]=1.53\text{mol/L}$ ，并且密度为1.33kg/L)制备溶液，并且我们添加18.5kg ZrOCl_2 水溶液(36.2wt% ZrO_2 ，LOI 63.6%)，并且我们添加硝酸钆以便在最终氧化物上达到5%。我们之后添加59升硫酸水溶液(8.77wt%，并且

密度为1.05kg/L)。引入硫酸后,我们保持混合该溶液2小时,然后开始沉淀。然后我们在50分钟内将此溶液转移到预先装有114升NaOH水溶液(10.8%wt;密度为1.099kg/L)的沉淀槽中。在沉淀期间,搅拌速度为220rpm。我们通过过滤洗涤浆料并且将其再浆化,以便除去 SO_4^{2-} 、 Na^+ 和 Cl^- 至对于每种离子低于200ppm。再浆化后,我们在98°C下在1小时期间在100g/L老化该浆料。在老化后,引入 $\text{La}(\text{NO}_3)_3$,以便在最终氧化物中获得5%wt的 La_2O_3 。我们在搅拌下添加3.5kg月桂酸持续1小时。然后过滤悬浮液,并将其在700°C下煅烧3小时。

[0212] 实例8:ZCLY 50/30/5/15

[0213] 本实例涉及基于对应比例为按氧化物重量计50%、30%、5%、15%的铈、锆、镧和钇的组合物的制备。

[0214] 首先,我们用31升水和12.5升 CeCl_3 水溶液($[\text{C}]=1.53\text{mol/L}$,并且密度为1.33kg/L)制备溶液,并且我们添加15.4kg ZrOCl_2 水溶液(36.2wt% ZrO_2 , LOI 63.6%),并且我们添加硝酸钇水溶液以便在最终氧化物上达到15%。我们之后添加47.4升硫酸水溶液(8.77wt%,并且密度为1.05kg/L)。引入硫酸后,我们保持混合该溶液2小时,然后开始沉淀。然后我们在50分钟内将此溶液转移到预先装有105升NaOH水溶液(10.8%wt;密度为1.099kg/L)的沉淀槽中。在沉淀期间,搅拌速度为220rpm。我们通过过滤洗涤浆料并且将其再浆化,以便除去 SO_4^{2-} 、 Na^+ 和 Cl^- 至对于每种离子低于200ppm。再浆化后,我们在98°C下在1小时期间在100g/L老化该浆料。在老化后,引入 $\text{La}(\text{NO}_3)_3$,以便在最终氧化物中获得5%wt的 La_2O_3 。我们在搅拌下添加3.5kg月桂酸持续1小时。然后过滤悬浮液,并将其在700°C下煅烧3小时。

[0215] 实例9:ZCLY 60/24/4/12

[0216] 本实例涉及基于对应比例为按氧化物重量计60%、24%、4%、12%的铈、锆、镧和钇的组合物的制备。

[0217] 首先,我们用30升水和10升 CeCl_3 水溶液($[\text{C}]=1.53\text{mol/L}$,并且密度为1.33kg/L)制备溶液,并且我们添加18.5kg ZrOCl_2 水溶液(36.2wt% ZrO_2 , LOI 63.6%),并且我们添加硝酸钇水溶液以便在最终氧化物上达到12%。我们之后添加51.2升硫酸水溶液(8.77wt%,并且密度为1.05kg/L)。引入硫酸后,我们保持混合该溶液2小时,然后开始沉淀。然后我们在50分钟内将此溶液转移到预先装有106升NaOH水溶液(10.8%wt;密度为1.099kg/L)的沉淀槽中。在沉淀期间,搅拌速度为220rpm。我们通过过滤洗涤浆料并且将其再浆化,以便除去 SO_4^{2-} 、 Na^+ 和 Cl^- 至对于每种离子低于200ppm。再浆化后,我们在98°C下在1小时期间在80g/L老化该浆料。在老化后,引入 $\text{La}(\text{NO}_3)_3$,以便在最终氧化物中获得4%wt的 La_2O_3 。我们在搅拌下添加3.5kg月桂酸持续1小时。然后过滤悬浮液,并将其在700°C下煅烧3小时。

[0218] 实例10ZCLY 60/24/4/12

[0219] 本实例涉及基于对应比例为按氧化物重量计60%、24%、4%、12%的铈、锆、镧和钇的组合物的制备。

[0220] 首先,我们用30升水和10升 CeCl_3 水溶液($[\text{C}]=1.53\text{mol/L}$,并且密度为1.33kg/L)制备溶液,并且我们添加18.5kg ZrOCl_2 水溶液(36.2wt% ZrO_2 , LOI 63.6%),并且我们添加硝酸钇水溶液以便在最终氧化物上达到12%。我们之后添加51.2升硫酸水溶液(8.77wt%,并且密度为1.05kg/L)。引入硫酸后,我们保持混合该溶液2小时,然后开始沉

淀。然后我们在50分钟内将此溶液转移到预先装有106升NaOH水溶液(10.8%wt;密度为1.099kg/L)的沉淀槽中。在沉淀期间,搅拌速度为220rpm。我们通过过滤洗涤浆料并且将其再浆化,以便除去 SO_4^{2-} 、 Na^+ 和 Cl^- 至对于每种离子低于200ppm。在再浆化后,引入 $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ 溶液,以便在最终氧化物中获得4%wt的 La_2O_3 。我们在98°C下在1小时期间在80g/L老化该浆料。我们在搅拌下添加3.5kg月桂酸持续1小时。然后过滤悬浮液,并将其在700°C下煅烧3小时。

[0221] 表面积(SBET)

[0222] 在给定温度和给定时间下,对如在先前实例中制备的混合氧化物进行在空气中的煅烧。根据标准ASTM D 3663-78通过氮吸附测量这些混合氧化物的比表面积(SBET)并且将其报告在表1中。

[0223] 表1

实例	混合氧化物	SBET 1000°C/4 h (m^2/g)	SBET 1100°C/4 h (m^2/g)
C1	ZCL 65/30/5 wt%	51	23
C2	ZCL 65/30/5 wt%	52	24
C3	ZCL 65/30/5 wt%	45	20
C4	ZCY 55/30/15 wt%	46	29
C5	ZCLY 48/22/15/15 wt%	57	32
C6	ZC 58/42 wt%	40	15
[0224] 1	ZCL 65/30/5 wt%	56	41
2	ZCLY 50/40/5/5 wt%	62	41
3	ZCLN 76/15/4/5 wt%	64	40
4	ZCLN 64/25/4/7 wt%	62	43
5	ZCLN 66/15/4/15 wt%	54	41
6	ZCLN 73/20/2/5 wt%	55	41
7	ZCLY 60/30/5/5 wt%	55	43
8	ZCLY 50/30/5/15 wt%	63	45
9	ZCLY 60/24/4/12 wt%	66	41
10	ZCLY 60/24/4/12 wt%	63	41

[0225] Z: 锆; C: 铈; L: 镧; N: 钕; Y: 钇

[0226] 于是似乎是,与值得注意地如通过常规方法生产的现有技术组合物相比,本发明的组合物具有更高的耐热性。

[0227] 催化剂的制备和测试

[0228] ZrO_2 (50%) - CeO_2 (40%) - La_2O_3 (5%) - Y_2O_3 (5%) 混合氧化物的制备

[0229] 由25升水、16.7升 CeCl_3 水溶液($[\text{C}] = 1.53\text{mol/L}$;密度为1.33kg/L)和15kg ZrOCl_2 (36.2wt% ZrO_2 ; LOI 63.6%) 制备溶液,将该溶液添加到56升硫酸(按重量计8.8%;密度为1.05kg/L)。将所得溶液搅拌2小时。

[0230] 将该溶液倒入搅拌的容器中,该容器包含容器底部物:100升NaOH水溶液(按重量计10.8%,密度为1.099kg/L)。然后,在5分钟内添加适量的硝酸钇水溶液,以便在最终混合氧化物中得到5%的氧化钇。

[0231] 通过一系列过滤-在水中再分散将所得沉淀物洗涤,以达到 SO_4^{2-} 离子、 Na^+ 和 Cl^- 中

的每种的含量小于300ppm。在水中再分散(分散至80g/L)后,将沉淀物在97℃下加热1小时。然后添加适量的La(NO₃)₃水溶液,以便在最终混合氧化物中得到5%的氧化镧La₂O₃。然后在搅拌下添加3.5kg月桂酸持续1小时。过滤该悬浮液,并且将固体在750℃下煅烧3小时。然后将该固体研磨至约4μm的平均直径d₅₀。它展现出71m²/g的比表面积。

[0232] 获得的混合氧化物展现出以下比表面积:

[0233] -在1000℃下煅烧4h后:58m²/g

[0234] -在1100℃下煅烧4h后:37m²/g

[0235] 通过以下方式制备催化剂:用Rh^{III}硝酸盐水溶液过量浸渍如先前获得的混合氧化物,干燥并且在空气中在500℃下煅烧4h。该混合氧化物以粉末形式使用,具有在1μm与20μm之间的中值直径d₅₀。将混合氧化物粉末分散在蒸馏水中,以获得按重量计30.0%的分散体(称量10.0g混合氧化物)。然后向此分散体中添加硝酸铈(III)在水中的溶液,该溶液的量是获得0.1%的铈比例所需的,并且通过硝酸使pH达到4的值。允许搅拌该分散体1小时,然后将产物在烘箱中在120℃下干燥,并且将经干燥的固体在空气中在500℃下煅烧4h。然后通过对粉末施加30吨的压力持续2分钟,将整个固体压实成32mm直径的圆柱形粒料的形式。然后在研钵中将该粒料解聚以得到粉末,将该粉末过筛,以便仅保留通过250μm筛子并且被125μm筛子截留的粉末部分。

[0236] 按如先前详述的三个步骤E₁-E₃的顺序对1.0g该催化剂进行该催化剂的老化。然后测量若干参数并且将其报告在表2中。

[0237] 表2

[0238]	S _{BET} (m ² /g)*	V _{H₂} (ml/g)**	%Ce***	K (ml/g)	T _{最大} (°C)
	7	11.8	40.0	29.5	141

[0239] *苛刻老化后的催化剂表面积

[0240] **由经老化的催化剂在30℃与180℃之间消耗的氢气的体积

[0241] ***以按重量计%计的铈的比例,用CeO₂氧化物表示。