

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

B01J 23/06

B01D 53/94

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 95106378.2

[45] 授权公告日 2002 年 5 月 22 日

[11] 授权公告号 CN 1085109C

[22] 申请日 1995.5.25

[21] 申请号 95106378.2

[30] 优先权

[32] 1994.5.27 [33] FR [31] 9406447

[73] 专利权人 罗纳·布朗克化学公司

地址 法国库伯瓦

[72] 发明人 T·肖宾 O·图尔特 G·威尔敏

[56] 参考文献

US4294726	1981.10.13	B01J21/06
US5045521	1991.9.3	B01J23/00
US5073532	1991.12.17	B01J21/04
US5200384	1993.4.6	B01J21/04
US5260249	1993.11.9	B01J23/58
US5427995	1995.6.27	B01J27/14
US5532198	1996.6.2	B01J23/10

审查员 刘克宽

[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 徐汝巽

权利要求书 2 页 说明书 11 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 氧化铝、氧化铈和氧化锆基组合物、其制法和催化剂用途

[57] 摘要

本发明涉及一种含氧化铝、氧化铈和氧化锆的组合物,其特征 在于该组合物在高达至少 1000℃ 的温度下具有稳定的吸附氢的能 力。该组合物是根据包括下面步骤的方法制成的:制备一种含乙酸 铈和锆盐或胶体溶液的第一混合物,它还可含有前述类型的另一种 元素的盐或胶体溶液;将第一混合物与一种碱性介质接触,并使这样形成的反应介质保持碱性 pH;可以从反应介质中将形成的沉淀物 分离出来;制备一种含有得到的沉淀物和氧化铝的第二混合物;将 第二混合物喷雾干燥;锻烧得到的干燥产物。该组合物可用作催化剂。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

权 利 要 求 书

1. 一种含氧化铝、氧化铈和氧化锆的组合物，其特征在于，该组合物的氧化铝含量至少为 10% 重量，该组合物还含有氧化镨，并且该组合物在高达至少 1000℃ 的温度下吸附氢的能力至少为 10ml/g，并且在所述组合物暴露在至少 1000℃ 的温度下，经过两次连续循环后测得的吸附氢的能力变化最大为 50%。

2. 根据权利要求 1 的组合物，其特征在于它还含有氧化铁。

3. 根据权利要求 1 或 2 的组合物，其中所说的组合物在暴露在至少 1000℃ 的温度下，经过两次连续循环后测得的吸附氢的能力的变化最大为 25%。

4. 根据权利要求 1 或 2 的组合物，其中在高达至少 1000℃ 的温度下所说组合物的吸附氢的能力至少为 20ml/g。

5. 根据前述任意项权利要求的组合物，其中所说的组合物还包括另一种元素的氧化物，该元素选自铋、稀土元素、钡、硅、和元素周期表中第 VIII 族的元素。

6. 根据前述权利要求任一项的组合物，其中所说的组合物具有化学均匀性，其均匀性范围小于 100nm²。

7. 制备根据前述任一项权利要求的组合物的方法，其中所说的方法包括下面步骤：

- 制备一种含乙酸铈和锆盐或胶体溶液和镨盐或胶体溶液的第一混合物，它还可含有前述类型的另一种元素的盐或胶体溶液；
- 将第一混合物与一种碱性介质接触，并使这样形成的反应

介质保持碱性 pH;

- 可以从反应介质中将形成的沉淀物分离出来;
- 制备一种含有得到的沉淀物和氧化铝的第二混合物;
- 通过喷雾干燥将以这种方式制成的第二混合物干燥;
- 煅烧得到的干燥产物。

8. 将权利要求 7 的方法, 其中将氨水溶液用作碱性介质。

9. 根据权利要求 7 或 8 的方法, 其中反应介质的 pH 值最小保持为 9。

10. 根据权利要求 7-9 任一项的方法, 其中使用选自稀土元素、钡、硅和锆的元素稳定的氧化铝。

11. 根据权利要求 1 至 6 的任一项的组合物的前体, 其中所说的前体是由包括下面步骤的方法制成的:

- 制备一种含乙酸铈和锆盐或胶体溶液和镨盐或胶体溶液的第一混合物, 它还可含有前述类型的另一种元素的盐或胶体溶液;

- 将第一混合物与一种碱性介质接触, 并使这样形成的反应介质保持碱性 pH;

- 可以从反应介质中将形成的沉淀物分离出来;
- 制备一种含有得到的沉淀物和氧化铝的第二混合物;
- 通过喷雾干燥将以这种方式制成的第二混合物干燥。

12. 将根据权利要求 1 至 6 的任一项的组合物用于制备催化剂。

13. 一种包括基体和涂层的催化剂, 其中所说的涂层是使用权利要求 1-6 的任一项的组合物制成的。

说明书

氧化铝、氧化铈和氧化镧 基组合物、其制法和催化剂用途

本发明涉及具有高的可还原性的氧化铝、氧化铈和氧化镧基组合物,其制备方法和作催化剂的用途,尤其是用于处理由内燃机排放的废气。

众所周知,催化剂可以以载体形式存在,如耐热陶瓷单元或覆盖有涂层的金属基体,该涂层通常包括能够形成多孔层的材料,如氧化铝,和具有催化活性的元素如贵金属和其它元素,如稀土金属氧化物,尤其是氧化铈和氧化镧,它们本身可以具有催化功能和/或用作贵金属的载体功能。这层涂层被称为“涂料层”。

氧化铝—氧化物混合物或基于这些元素的组合物必须具备几个特性,以保证其产生作为催化剂的效果。这些性质中的一点就是可还原性,它在这里及本文其它地方是指组合物在还原气氛中被还原及在氧化气氛中被再氧化的能力。另一个性质是在高温下的稳定性,稳定性一方面是指组合物比表面积稳定性。事实上,这种组合物在暴露在高温条件以后应仍具有足够大的比表面积。稳定性还指储存氢或氧的能力。就比表面积而言,经过几次置于高温条件下的循环之后其值应该变化不大。

因此,本发明的目的是提供具有改进的可还原性和稳定性的组

合物。

所以,含有氧化铝、氧化铈和氧化镨的本发明组合物的特征在于,它在高达至少 1000℃ 下仍有稳定的吸附氢的能力。

此外,用于制备本发明的组合物的方法的特征在于,它包括下面的步骤:

- 制备一种含乙酸铈和镨盐或胶体溶液的第一混合物;
- 将第一混合物与碱性介质混合,并使这样形成的反应介质保持碱性 pH;
- 可以从该反应介质中分离出形成的沉淀物;
- 形成一种含得到的沉淀物和氧化铝的第二混合物;
- 将以这种方式制成的第二混合物喷雾干燥;
- 将获得的干燥产物煅烧。

本发明还涉及一种上述类型组合物的前体,这种前体是在上述方法的第二混合物干燥步骤之后得到的。

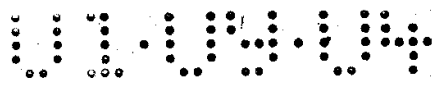
最后,本发明涉及上述类型的组合物用于制备催化剂的用途,尤其用于处理由内燃机排放的废气。

通过阅读下面的说明书和不同具体内容的、用于说明本发明的非限定实施例,可以更详细地了解本发明的其它特点、细节和优点。

根据本发明的组合物基于氧化铝、氧化铈和氧化镨。

但是,它们也可结合有附加的元素,这些元素可以选自铋、稀土元素和元素周期表中第 VIII 族的元素。

术语“稀土元素”是指选自钇和元素周期表中原子序数为 57—71 的元素。这里所指的元素周期表是指出版在 Bulletin de la Société chimique de France, No. 1 (1966 年 1 月) 的附录中的周期表。



加入的其它元素包括用于稳定氧化铝的元素。它们可以选自钡、硅和锆。还将发现稀土元素也可以用来稳定氧化铝。

至于附加的元素,详细地说可以提及钨、钨和铁。

氧化铝在本发明的组合物中的比例优选至少占整个组合物的10%(重量)。它通常至多为90%,具体说在15—80%之间。根据本发明的特定实施方案,这个比例可以为15—40%之间,40—60%之间,或60—80%之间。至于铈和其它的元素(即,铈和其它的添加的元素)的比例,铈最好占铈—附加元素总量的至少50%(重量)。

根据本发明的组合物具有许多优越的性能,下面将更精确地进行测量。

它的一个基本特征是稳定的可还原性,它指将组合物置于高达1000℃的高温下几次循环,并经过长达6小时后,组合物仍保持足够高的吸附氢的能力。更具体地说,在两次相连的热循环所测量的吸附氢的体积值的差最多为50%,更特别至多为25%,最好至多为10%。

此外,根据本发明的组合物通常具有吸附氢的能力为至少10ml/g化合物,优选至少20ml/g,最好为20—50ml/g。

根据本发明的组合物可以具有高度可变的表观密度。作为一个例子,该密度可以至少为0.2g/cm³,但更具体地可以在0.4—1.4g/cm³范围内,最好在0.5—0.8g/cm³范围内。

根据本发明的组合物的另一个优点是它们的比表面积,它在这里是指根据基于描述在The Journal of the American Society (Sic.) 60, 309(1938)中的Brunauer—Emmett—Teller方法的ASTM标准D 3663—78,通过氮气吸附而测定的BET比表面积。下面给出了不同实施

方案中根据本发明的产物的比表面积,它们是经过 900℃煅烧 6 小时、940℃煅烧 3 小时和 1050℃煅烧 2 小时之后测定的。优选值在圆括号中标明。

氧化铝的比例 (重量%)	比表面积 (m ² /g)		
	900° C	940° C	1050° C
15-40	>25 (>35)	>25 (>35)	>15 (>25)
40-60	>50 (>60)	>50 (>60)	>35 (>45)
60-85	>80 (>90)	>80 (>90)	>50 (>60)

根据本发明的特定实施方案的组合物的另一个特征在于:其它组份在氧化铝中的分散方式。这种分散应使得不均匀性的范围低于 100nm²,更优选低于 50nm²,最优选低于 25nm²。这就意味着,在根据本发明产物的化学组成中,在上述给定的表面积值之间没有区别。这种均匀性是通过 TEM-EDS 分析来测定的。更准确地说,均匀性的范围是利用透射电子显微术(TEM)电子探针,使用能量散射谱(EDS)绘图方法而测定的。

根据本发明的另一个特定实施方案,在所指的特殊情况下,锆及附加元素至少部分地作为铈的固溶体存在于组合物中。



最后,根据本发明的特别优选的实施方案,本发明的组合物进一步包括铈和锆的氧化物,以及镨和铁的氧化物。

下面将描述本发明组合物的制备方法。

本方法的第一步为以溶液或悬浮液的形式制备一种乙酸铈和锆盐或胶体溶液的混合物,该混合物还可含有上述类型的另一种附加元素的盐或胶体溶液。

乙酸盐是优选使用的盐。其它的盐包括氯化物和羧酸盐,如草酸盐或甲酸盐。可能的话,乙酸盐是优选的。

第二步,将上述的混合物与碱性介质接触。术语“碱性介质”是指pH值高于7的任何介质。碱性介质通常是一种含碱的水溶液。氢氧化物型产物可用作这类碱,包括碱金属或碱土金属氢氧化物。也可以使用仲胺、叔胺或季铵。但是,胺和液氨是优选的,因为它们降低了由碱金属或碱土金属阳离子造成污染的危险。可以提到尿素。

在形成的反应混合物仍保持碱性的条件下,使前述溶液或混合物与碱性介质接触。

优选地,该pH值至少为9,更具体地为不超过11。更优选地,该值在9.5—11范围内。

可以通过将混合物加入到碱性介质中使上述混合物与碱性介质接触。也可以形成一种连续接触,所要求的pH值通过分别调节混合物和碱性介质的流速来达到。

根据本发明的一个特定实施方案,可以在这种条件下工作,使得在溶液或混合物与碱性介质接触时,形成的反应介质的pH保持恒定。在将混合物加入到碱性介质中时,可以通过向形成的混合物中加入额外的碱来达到上述的情况。

接触通常是在室温下进行的。

反应以后,形成一种沉淀物或悬浮物,如果需要,可使用任何已知方法从反应介质中将沉淀物或悬浮物分离出来。可对分离的产物进行清洗。

接下去的步骤是,将前面得到的产物和氧化铝混合起来形成第二混合物。

这里可以使用任何类型的氧化铝,只要它的比表面积对催化应用是足够的。可以提到的氧化铝是由至少一种氢氧化铝和/或至少一种氢氧化正铝的快速脱水而形成的,其中氢氧化铝可以是例如三羟铝石、水铝矿或三水铝矿,诺三水铝石;氢氧化正铝可以是例如勃姆石、假勃姆石和水铝石。

根据本发明的一个特定实施方案,使用稳定氧化铝。稳定元素可以是稀土金属、钡、硅和锆。稀土元素可以包括镧或镧-钕混合物。

更具体地说,通常是通过将氧化铝浸入上述稳定元素的盐(如硝酸盐)溶液中来制备稳定氧化铝的,也可以将氧化铝的前体和这些元素的盐共同干燥,然后煅烧而获得。此外,可以提及另一种稳定氧化铝的制备,它使由氢氧化铝或氢氧化正铝快速脱水而制得的氧化铝粉末在由镧化合物及可能的钕化合物构成的稳定剂的存在下进行熟成操作(ripening operation)。这种化合物优选为一种盐。熟成操作可以是例如将氧化铝悬浮于水中,然后加热至70—110℃的温度。熟成之后,对氧化铝进行热处理。

另一种制备方法进行类似的处理,但是使用钡。

用相对于稳定氧化铝的稳定剂氧化物的重量含量来表示的稳定剂的含量通常为1.5—15%之间,优选为2.5—11%之间。

然后,将氧化铝和由沉淀步骤得到的产物的混合物干燥。

干燥优选通过雾化来进行,即在热空气中喷雾混合物(喷雾干燥)。喷雾可以使用任何常规的喷雾器来实现,例如喷淋头或其它类型的喷嘴。也要以使用所谓的涡轮喷雾器。至于可以用于上述的方法中的各种喷雾技术,可以参考 Masters 的基础著作,题为“喷雾干燥”(第二版,1976,George Godwin, London)。

还注意到可以使用利用“闪式”容器(“flash” vessel)的喷雾干燥操作,例如由本发明人完善的容器,描述在法国专利申请 Nos. 2257326, 2419754 和 2431321 中。在这种情况下,处理气体(热气体)是以螺旋方式驱动并流进旋风筒中。待干燥的混合物沿着与上述气体的螺旋路径的对称轴成一直线的方向喷入,由此可以将气体的运动程度完全转移到待处理的混合物中。该气体这样就有双重功效:第一,喷雾功能,即将最初的混合物变成细的液滴;第二,干燥形成的小液滴的功能。此外,颗粒在容器中的滞留时间(通常小于 1/10 秒)极短,可以降低由于与热气体接触时间过长而引起的过热的危险。

根据气体和待干燥混合物的流速,气体的入口温度可以在 400—900°C 范围内,更优选为 600—800°C 范围内。干燥固体的温度在 100—250°C 之间,优选在 125—200°C 之间。

在这个干燥步骤之后,得到了构成本发明组合物前体的干燥产物。

通过煅烧将前体转变为本发明的组合物,煅烧在足以得到使构成化合物的组分以氧化物形式存在的温度下进行。随着温度的增加,煅烧时间降低。煅烧通常在空气下进行。根据本发明的组合物通常在 300°C 的温度下开始得到,更具体说在 600°C 下开始得到。

这样得到组合物可用于催化剂的制备。它可以用来生产能最有效地处理由内燃机排放的废气的催化剂,这些催化剂由基体和涂层的构成。基体可以是金属的或耐热陶瓷的单元。涂层可以使用常规的涂料层制备方法由本发明的组合物制得。

下面给出了具体实施例。除非另有说明,实施例中给出的比例和百分数是指重量比例和重量百分数。

吸附氢的能力是在下面温度程序下,在还原气氛中测得的。使用二氧化硅容器和 1.5g 样品。气体是在氢气中含 5%(体积)氢气的混合气,流速为 20ml/min。温度以 10°C/min 的速率由室温升至 1000°C。在 70mA 下,用热导率探测器来探测信号。氢的吸附是基于由室温到 1000°C 时氢信号的表面积损失而计算出来的。

为了测量吸附氢的能力的稳定性,在上述条件下进行第一次测量以后,将样品在空气中,于 1000°C 下在静态炉中锻烧 6 小时。再在同样条件下,对样品进行另一次吸附氢的能力测试。

实施例 1

该实施例涉及具有下面组成的组合物的制备:

50%Al₂O₃/La₂O₃(97/3%)

50%CeO₂/ZrO₂/Pr₆O₁₁/Fe₂O₃(56/30/7/7%)

—氧化铝的制备

在一个 2 升容器中,一边搅拌一边将 160.1g 氧化铝前体(La Roche Co. 出售的 Versal 250,含 72.7%Al₂O₃)加入到 1200g 水中。加入 13.38g 硝酸镧溶液(26.91%La₂O₃),并加水使混合物总体积达到 1850 毫升。在连续搅拌下将混合物雾化干燥(最终温度 110°C)。将得到的粉末在 600°C 下然烧 2 小时。得到 120g 表面积为 266m² 的过

一前体的制备

将下面的产物加入到含少量水的 2 升容器中:

298.61g 乙酸铈(12.19%CeO₂)

9.63g 乙酸锕(47.27%氧化锕)

83.56g 乙酸铁 (5.44% Fe_2O_3)89.68g 乙酸锆(21.74% ZrO_2)

加水使混合物体积达到 1350ml, 搅拌混合物直至完全溶解。

在一个 4 升容器中,用水稀释 415g 氢氧化铵(29% NH_3),直至总体积达到 2600 毫升。

在强力搅拌下,将预制的乙酸盐溶液加入到氨水溶液中。反应介质的 pH 为 10。得到一种枣红色沉淀物。

将 65g 预先制备的氧化铝加入到该混合物中。在强力搅拌下加水使混合物体积达到 4 升,并喷雾干燥(开始温度为 250℃,最终温度为 110℃)。得到一种枣红色沉淀物。

一、组合物的制备

将前体在 600℃ 下煅烧 2 小时。得到一种表观密度为 0.5g/cm³ 的组合物。

经过 900°C 下 2 小时的附加热处理之后, 粉末的比表面积为 $80.8\text{m}^2/\text{g}$, 在 940°C 下锻烧 3 小时之后, 组合物比表面积为 $77.5\text{m}^2/\text{g}$, 在 1050°C 锻烧 2 小时之后, 组合物比表面积为 $52\text{m}^2/\text{g}$ 。吸附氢的能力为 $20\text{ml}/\text{g}$, 在第二次相同测试时得到相同的结果。最后, X 射线衍射分析表明锆、铁和镭以铈的固溶体形式存在。

实施例 2 至 8

重复在实施例1中的过程,只是简单地改变各种元素的比例。结果列于下表。

实施例	组成(%)	表观密度 (g/cm ³)	经过940℃下3 小时和1050℃ 下2小时之后的 比表面积(m ² /g)	
2	70 Al ₂ O ₃ /La ₂ O ₃ (97/3) 30 CeO ₂ /ZrO ₂ /Pr ₆ O ₁₁ /Fe ₂ O ₃ (56/30/7/7)	0.44	122.3 76	12.3
3	60 Al ₂ O ₃ /La ₂ O ₃ (97/3) 40 CeO ₂ /ZrO ₂ /Pr ₆ O ₁₁ /Fe ₂ O ₃ (56/30/7/7)	0.49	95.7 65	16.3
4	40 Al ₂ O ₃ /La ₂ O ₃ (97/3) 60 CeO ₂ /ZrO ₂ /Fe ₂ O ₃ (60.5/32.5/7)			23.5 (第一次) 16.4 (第二次)
5	40 Al ₂ O ₃ /La ₂ O ₃ (97/3) 60 CeO ₂ /ZrO ₂ (58/42)	0.6	77.5 50	22.8
6	40 Al ₂ O ₃ /La ₂ O ₃ (97/3) 60 CeO ₂ /ZrO ₂ /Pr ₆ O ₁₁ /Fe ₂ O ₃ (56/30/7/7)	0.53	63.6 41	24.5 (第一次) 23.6 (第二次)
7	30 Al ₂ O ₃ /La ₂ O ₃ (97/3) 70 CeO ₂ /ZrO ₂ /Pr ₆ O ₁₁ /Fe ₂ O ₃ (56/30/7/7)	0.62	49 28	27.7 (第一次) 26.2 (第二次)
8	20 Al ₂ O ₃ /La ₂ O ₃ (97/3) 80 CeO ₂ /ZrO ₂ /Pr ₆ O ₁₁ /Fe ₂ O ₃ (56/30/7/7)	0.79	32.8 16	32.5 (第一次) 29.4 (第二次)

在实施例 2,3 和 5 中,在两次循环测试时,吸附氢的能力 变化不大。此外,在实施例 6 的组合物中,锆、铁和镨以铈的固溶体形式存在。