

[19]中华人民共和国专利局

[51]Int.Cl⁶

B01J 23/83

B01J 23/34 B01J 23/10



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 96191892.6

[43]公开日 1998年2月18日

[11] 公开号 CN 1173832A

[22]申请日 96.1.10

[30]优先权

[32]95.1.13 [33]FR[31]95/00344

[86]国际申请 PCT/FR96/00039 96.1.10

[87]国际公布 WO96/21506 法 96.7.18

[85]进入国家阶段日期 97.8.12

[71]申请人 罗纳·布朗克化学公司

地址 法国库伯瓦

[72]发明人 G·布兰查德 E·魁梅勒 O·托里特
V·西格里奥

[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 王杰

权利要求书 2 页 说明书 13 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 氧化铈和氧化锰,氧化铁或氧化镨基催化
剂组合物,其制法及其汽车后燃催化用途

[57]摘要

本发明提供一种催化剂组合物,它基于氧化铈和选自铁、锰和镨氧化物中至少一种的其它氧化物,它能够在汽车后燃的催化作用中控制 H₂S 的排放。

权 利 要 求 书

1. 催化剂组合物，其中含有氧化铈和至少一种选自铁、锰和锆的氧化物的其它氧化物。
2. 权利要求 1 的组合物，其中还含有锆。
3. 权利要求 1 或 2 的组合物，其中铁、锰和锆的氧化物的含量基于氧化铈的重量至多是 50 重量%，至少是 0.5 重量%。
4. 前述权利要求中任一项的组合物，其中储氧量至少为 $1\text{mlO}_2/\text{每克组合物}$ ，更具体说至少为 $1.5\text{ mlO}_2/\text{每克组合物}$ 。
5. 权利要求 1 到 4 中任一项的组合物的制备方法，其中包括：
 - 在液体介质中制备含有铈化合物和铁、锰或锆化合物中至少一种的混合物；
 - 加热该混合物；
 - 回收所得的沉淀；和
 - 焙烧该沉淀。
6. 权利要求 1 到 4 中任一项的组合物的制备方法，其中包括：
 - 在液体介质中制备含有铈化合物和铁、锰或锆化合物中至少一种的混合物；
 - 将该混合物与一种碱性化合物混合，使该混合物发生沉淀；
 - 回收所得的沉淀；和
 - 焙烧该沉淀。
7. 权利要求 1 到 4 中任一项的组合物的制备方法，其中包括：
 - 在液体介质中制备含有铈溶胶和铁、锰或锆化合物中至少一种的混合物；
 - 通过雾化干燥所得的混合物；和
 - 焙烧干燥的产物。
8. 权利要求 1 到 4 中任一项的组合物的制备方法，其中包括用含有铁、锰或锆化合物中的至少一种的溶液浸渍氧化铈并焙烧经过浸渍的氧化铈。

9. 权利要求 5 的方法, 其中在加热之前和/或之后往混合物中加入一种碱。

10. 权利要求 5 或 9 的方法, 其中在加热之前和/或之后往混合物中加入过氧化氢。

11. 催化体系, 其中包括在基体上的一个含有权利要求 1 到 4 中任一项的组合物的涂层。

12. 权利要求 1 到 4 中任一项的组合物或权利要求 11 的催化体系在用于汽车后燃的催化剂的生产中的用途。

13. 权利要求 1 到 4 中任一项的组合物或权利要求 11 的催化体系在汽车后燃的催化作用中, 特别是为了控制 H_2S 排放的用途。



说 明 书

氧化铈和氧化锰、氧化铁或氧化镆基催化剂组合物、 其制法及其汽车后燃催化用途

本发明涉及一种基于氧化铈和氧化锰、氧化铁或氧化镆的催化剂组合物，还涉及一种制备这种组合物的方法以及其在汽车后燃烧催化作用中的用途。

所说的多效催化剂目前用于处理内燃机（后燃烧催化作用）产生的废气。多效催化剂可认为是指不仅能够进行特别是存在于废气中的一氧化碳和烃的氧化反应，还能够进行特别是也存在于这些气体中的氮的氧化物的还原反应的催化剂（“三元”催化剂）。

对于这种类型的催化剂来说，氧化铈是通常采用的组分。这种氧化物通常存在于诸如氧化铝的载体上。

由于燃料含有硫，氧化铈和载体被硫酸化。当催化剂的气氛变成还原性时，例如当内燃机所需的动力突然中断时，附着于氧化物和载体上的硫酸盐就被还原成会使排放气体有恶臭的 H_2S 。

实际上，由于显而易见的环境因素，降低 H_2S 的排放是重要的。

一个被建议的解决方法是往催化剂配方中加入氧化镍。但是，在某些国家，特别是在欧洲，镍被规定禁止用于该技术领域，因此不能采用这种方法。

因此对于可用于汽车后燃催化作用的催化剂组合物来说，真正需要的是能够控制 H_2S 的排放。

为此，本发明的催化剂组合物的特征在于它基于氧化铈和至少一种选自氧化铁、氧化锰和氧化镆的其它氧化物。

此外，根据第一个实施方案，用于制备本发明组合物的方法的特征在于包括下列步骤：

- 在液体介质中制备一种含有铈化合物和铁、锰或镆化合物中至少一种的混合物；

- 加热该混合物;
- 回收所得沉淀;
- 焙烧该沉淀。

根据第二个实施方案, 用于制备本发明组合物的方法的特征在于包括下列步骤:

- 在液体介质中制备一种含有铈化合物和铁、锰或镨化合物中至少一种的混合物;
- 往该混合物中加入一种碱性化合物, 使该混合物沉淀;
- 回收产生的沉淀;
- 焙烧该沉淀。

根据第三个实施方案, 用于制备本发明组合物的方法的特征在于包括下列步骤:

- 在液体介质中制备一种含有铈溶胶和铁、锰或镨化合物中至少一种的混合物;
- 通过雾化干燥该混合物;
- 焙烧干燥产物。

最后, 根据第四个实施方案, 用于制备本发明组合物的方法的特征在于将氧化铈用一种含有铁、锰或镨化合物中至少一种的溶液浸渍, 再焙烧浸渍过的氧化铈。

本发明的其它特征, 细节和优点将通过阅读下面的说明书和为说明它的多个具体的非限定性的实施例而更清楚地显示出来。

如上所述, 本发明的催化剂组合物基于铈和至少另一种选自铁、锰和镨氧化物的其它氧化物。因此本发明涉及基于这些元素所有可能的组成的组合物。特别要提及的是基于铈和锰的和基于铈、铁和镨的组合物。

根据本发明另一特定的形式, 该组合物的主相是固溶体型的或者混合氧化物型的。根据又一个形式, 本发明的组合物全部以固溶体的形式存在。固溶体可认为是指这些组合物的 X - 射线衍射图谱实际上显示了其中只存在一个单一的可辨认的相 (没有可分辨的第二个相), 这个相实际上与以其中晶胞参数与纯的氧化铈相比稍有偏移的立方晶系结晶的氧化铈相应, 因而反映出在氧化铈的晶格中结合了锰、铁和/或镨, 并因此而制备了一个

真正的固溶体。

组合物中锰、铁和/或锆的量可以在宽范围内变化。通常该比例以这个或这些元素的氧化物与氧化铈的比表示的重量比可以高达 50 %。一般至少为 0.5 %。该比例可以在 1 和 40 % 之间，特别是在 1 和 20 % 之间，更特别是在 1 和 10 % 之间。

根据本发明的另一种形式，该组合物可另外含有锆。

本发明组合物在 400 °C 焙烧 6 小时之后，具有至少为 10m²/g，较好为至少 60m²/g、更好为至少 80 m²/g 的比表面。该比表面可认为是指按照由在期刊“*The Journal of the American Chemical Society*, 60, 309 (1938)”描述的 Brunauer-Emmett-Teller 方法确定的 ASTM 标准 D 3663 - 78 由氮吸收确定的 B. E. T. 比表面。

根据本发明的优选实施方案，本发明组合物的另一个特征是它们的化学均匀性。实际上，它们具有不均匀性范围小于 10nm² 的化学均匀性。这就是说本发明产品在 10nm² 的表面范围里化学组成没有差别。

这些均匀特性由 TEM - EDS 分析测定。更具体地说是通过采用透射式电子显微镜 (TEM) 电子探针绘制能量分散图谱 (EDS) 的方法来测定不均匀性范围。

本发明组合物的另一个特点是它们即使暴露于高温之后仍有储存氧的能力。这些组合物在 900 °C 空气中焙烧 6 小时之后，通常储氧量至少是 1ml O₂/每克组合物，尤其是至少 1.5 O₂/g。

可采用不同的制备方法制备本发明的组合物。

根据本发明的第一个实施方案，采用特征在于包括下列步骤的方法：

- 在液体介质中制备一种含有铈化合物和铁、锰或锆化合物中至少一种的混合物；
- 加热该混合物；
- 回收所得的沉淀；
- 焙烧该沉淀。

本发明方法的第一个步骤包括在通常是水相的液体介质中制备一种含有至少一种铈化合物和铁、锰或锆化合物中至少其中之一的混合物。这些化合物优选是可溶性化合物。该混合物由随后被加入到盛水容器底部中的

原来是固态的化合物制备和作为可供选择替代的方式直接由这些化合物的溶液随后通过以任意顺序混合所述溶液所制备，两种制备方法没有区别。

特别提及的是在这种情况下将特别适用的铈(IV)盐，如硝酸盐或硝酸高铈铵用作水溶性铈化合物。优选采用硝酸高铈。铈(IV)盐的溶液还可含有三价铈的铈而不会带来不利，但其应含有至少85%的铈(IV)。例如硝酸高铈水溶液可以通过硝酸与二氧化铈水合物反应制备，二氧化铈水合物一般通过铈盐，如碳酸铈的溶液和氨水在过氧化氢存在下反应制备。还优选采用硝酸高铈溶液，它是按照如在文献FR - A - 2,570,087所述的电解的氧化在这种情况下也可作为原料的硝酸铈溶液的方法制备。

在此应注意的是铈(IV)盐的水溶液可具有一定的起始游离酸度，如当量浓度在0.1和4N之间变化。按照本发明，可以采用实际上具有如上所述的一定游离酸度的铈(IV)盐的起始溶液作为一个为控制其酸度通过加入碱，例如氨水或作为可供选择替代的方式地碱金属(钠、钾等)的氢氧化物溶液，但优选是氨水来预先基本上完全中和的溶液。在后一种情况中，也可以通过下面等式实际上限定起始铈溶液的中和度(r)：

$$r = \frac{n_3 - n_2}{n_1}$$

其中n₁表示中和之后存在于溶液中的Ce(IV)的总摩尔数；n₂表示中和由铈(IV)盐水溶液引入的起始游离酸度实际上需要的OH⁻离子的摩尔数；n₃表示通过加入碱引入的OH⁻离子的总摩尔数。当进行“中和”的另一形式时，在所有情况下采用碱的量必须绝对小于使氢氧化物Ce(OH)₄(r=4)完全沉淀所必需的碱量。实际上，该范围定在使中和度不超过1，优选不超过0.5。

可提及的是将例如无机酸或有机酸的盐，如硫酸盐、硝酸盐、氯酸盐或乙酸盐作为用于本发明方法的铁、锰或锆化合物。应注意的是硝酸盐特别适用。这些化合物也可以溶胶的形式加入。这些溶胶可以通过例如用碱中和这些化合物的盐来制备。

存在于混合物中的铈、铁、锰或锆的量必须与为制备最终所需的组合物需要的化学计量比一致。



这样获得的起始混合物再根据本发明方法的第二个步骤进行加热。

进行被称作热水解的热处理的温度可以在 80 °C 和反应混合物的临界温度之间，特别是在 80 和 350 °C 之间，优选在 90 和 200 °C 之间。

该处理根据所采用的温度条件可在常压或加压下进行，例如与加热处理的温度相应的饱和蒸汽压。当处理温度选择在高于反应混合物的回流温度（就是说通常大于 100 °C）时，例如选择在 150 和 350 °C 之间，该操作可通过将含有上述物质的混合物水溶液加入到密封腔（密封反应器，通常叫做蒸压器）来进行，所需压力仅通过加热反应混合物（自生压力）就可产生。在上面所给的温度条件下，以及在水介质中，例如能够证明密封反应器中的压力可以在大于 1 巴（ 10^5 帕）的值和 165 巴（ 165×10^5 帕）之间变化，优选在 5 巴（ 5×10^5 帕）和 165 巴（ 165×10^5 帕）之间变化。当然也可以施加外压，其与加热产生的压力叠加。

加热可以在空气或在优选氮气的惰性气体中进行。

对该处理的持续时间没有严格限定，可以在宽范围内变化，例如在 1 和 48 小时之间，优选在 2 和 24 小时之间。与此类似，对升温的速度没有限定，可以通过将混合物在如 30 分钟和 4 小时之间加热达到设定的反应温度，这些所给数值完全是为了说明。

加热步骤结束时，回收固体沉淀，它可以通过任何常规固/液分离技术，如过滤、沉降、干燥或者离心来从其混合物中分离。

如果需要，可以在加热步骤之前和/或之后往沉淀混合物中加入碱，如氨水。这样能够提高沉淀物的回收率。

也可以在加热步骤之前和/或之后以同样方式单独或以与碱混合的形式加入过氧化氢。

需要注意的是，当然可以在下面的操作，如热处理循环中以相同的或不同的方式重复一次或多次如上所述的加热/沉淀步骤。

回收的产物可以在室温和沸点之间的温度下，用水和/或氨水洗涤。为了去除残留的水份，洗涤过的产物可最后任意地在如空气中，在可在 80 和 300 °C 之间，优选在 100 和 150 °C 之间变化的温度下干燥，干燥可持续至恒重。

在本方法的最后一个步骤中，可任意地在洗涤和/或干燥之后焙烧回收



沉淀。焙烧通常在 200 和 1200 °C 之间，优选在 300 和 900 °C 之间的温度进行。焙烧温度必须足以将前体转变成氧化物，它也可以根据该催化剂组合物后来应用的温度而选择，应注意产物的比表面随所采用的焙烧温度的升高而变小。焙烧的持续时间对它来说可在宽范围内改变，如在 1 和 24 小时之间，优选在 4 和 10 小时之间。焙烧一般可在空气中进行，但绝不排除例如在惰性气体中进行焙烧。

根据第二个实施方案，本发明组合物的制备方法的特征在于包括下列步骤：

- 在液体介质中制备一种含有铈化合物和铁、锰或镨化合物中至少一种的混合物；
- 将该混合物与一种碱性化合物混合，使该混合物沉淀；
- 回收生成的沉淀，
- 焙烧该沉淀。

在上述用于在液体介质中制备混合物的第一个实施方案的说明中所说的内容也适用于这种情况。

但要补充的是也可采用铈溶胶。

铈溶胶可以通过任何适用的但尤其是非限定性的技术，根据专利申请 FR - A - 2, 583, 735 、 FR-A-2, 583, 736 、 FR-A-2, 583, 737 、 FR-A-2, 596, 380 、 FR-A-2, 596, 382 、 FR-A-2, 621, 576 和 FR-A-2, 655, 972 描述的方法制备，这些申请均属于本申请人，并且它们的技术在此以参考的方式而被结合。

根据本发明，可以采用铈溶胶，其通过准弹性光散射测定的平均粒度可以从 3nm 变至 100nm，优选在 5 和 50nm 之间。

应注意也可以从三价铈和锰 (II) 或铁 (III) 盐的溶液开始。在这种情况下，往起始混合物中加入氧化剂，如过氧化氢。

在本发明第二个实施方案的第二个步骤中，将该混合物与碱性化合物混合。氢氧化物型的物质可用作碱或碱性化合物。可提到的是碱金属或碱土金属氢氧化物。也可以采用仲、叔或季胺。而胺类和氨水由于它们减小了碱金属或碱土金属阳离子带来的污染的危险而被优选。还可提到的是脲。反应物可以以任何顺序地、可以将碱性化合物加入到混合物中，反之

亦然，或者可选择性地将反应物同时加入到反应器中。

加入可以立即全部、逐渐或连续进行，优选边搅拌边进行。该操作可以在处于常温（18 - 25 °C）和反应物混合物的回流温度之间的温度下进行，例如其回流温度可以达到120 °C。优选在常温下进行。

加入碱性溶液之后，可选择性地保持搅拌反应混合物一段时间，以使沉淀完全。

在沉淀步骤结束时，回收可通过任何常规技术从其混合物中分离的大量固体沉淀。

再将与第一个实施方案所述的同样的方式进行洗涤和焙烧步骤。

根据第三个实施方案，用于制备本发明组合物的方法的特征在于包括下列步骤：

- 在液体介质中制备一种含有铈溶胶和铁、锰或镨化合物至少其中之一混合物；
- 通过雾化干燥所得的混合物；
- 焙烧干燥产物。

至于本发明的第三个实施方案的第一个步骤，任何上述关于以上实施方案的内容均可用于这种情况。要补充的是非铈元素也可视需要而定加入到溶胶体中。

第三个实施方案方法的第二个步骤是通过雾化进行干燥，就是说通过将混合物喷射到热空气中（喷雾干燥）。雾化可通过任何已知的喷射器，如带有喷头或其它类型的喷嘴的喷射器进行。也可采用所谓的旋转雾化器。各种可用于本发明方法的喷射技术，可特别参考由Masters所著“Spray Drying”（second edittion, 1976, published by George Godwin-London）为权威著作。

应注意的是也可以通过“闪式”反应器来进行雾化/干燥操作，例如由本申请人开发的并在专利申请FR - A - 2, 257, 326、FR-A-2, 419, 754和FR-A-2, 431, 321特别描述的类型。在这种情况下，采用螺旋运动推动处理气体（热气体）并通入涡流槽。将要干燥的混合物沿着与所说气体的螺旋轨迹的对称轴相连的轨迹通入，这就将大量运动气体全部转移到要被处理的混合物上。因此气体实际上具有两种功能：一方面是喷射，就是说将



起始混合物转变成微滴，另一方面干燥形成的液滴。此外，颗粒在反应器中极短的停留时间（通常小于约 1/10 秒）利于减小由于与热气体接触时间过长而造成的过热的潜在危险。

根据气体和要被干燥混合物各自的流速，气体在“闪式”反应器的进口温度为 400 到 900 °C，尤其是从 600 到 800 °C，干燥固体的温度在 100 和 250 °C 之间，优选在 125 和 200 °C 之间。

在该干燥步骤结束时，获得干燥产物，其可选择性的以与前述实施方案所述相同的方式进行焙烧。

上述三个实施方案包括制备上述化学均匀性高的本发明组合物的优选方法。

根据第四个实施方案，制备本发明组合物的方法的特征在于将氧化铈用含有铁、锰或镨化合物中的至少一种的溶液浸渍，并焙烧浸渍了的氧化铈。

可用于本发明的二氧化铈是其本身已知的并在文献中，特别是在许多专利或专利申请中被大量描述的产品。它们也可是市售的。

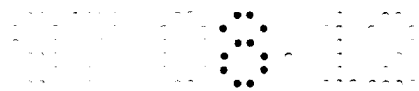
它们尤其是可通过在空气中在 400 和 1000 °C 之间的温度下加热氢氧化高铈或某些含氧盐，如硝酸盐、硫酸盐、碳酸盐、草酸盐或乙酸盐 (cf. Paul Pascal, “Nouveau Traite de chimie Minerale [New Treatise on Inorganic chemistry]” Volume VII, P. 777, (1959) 制备，对于氢氧化高铈来说可以是沉淀或胶态悬浮体。它们也可以具体地包括诸如在专利申请 FR-A - 2559754、FR-A-2640954 或 EP-A-300852 中描述的氧化铈。

优选采用的二氧化铈的比表面至少为 10 m²/g，特别是大于 80 m²/g，更有利是在 80 和 300 m²/g 之间。

在一些应用场合按照加压挤出或成片的已知技术通过将它们的组成颗粒附聚而成型是有利的。

如上所述，接着通过将二氧化铈用锰、铁和/或镨化合物的溶液浸渍而进行混合。这个或这些化合物可选自那些能够热分解成氧化物的和已知以简单方式作为氧化物前体的物质。

作为适用的氧化物前体应提及的是有机酸或无机酸的盐，例如硝酸盐、氯酸盐、硫酸盐或乙酸盐。硝酸盐是优选的前体。



根据本发明方法的第四个实施方案的另一个优选形式，进行“干”浸渍，也就是说所用溶液的总容积约等于二氧化铈产生的总的孔体积。至于这些孔体积的测定，可通过采用水银孔率计的已知方法或者通过测定样品吸收的水量来进行。

但是，也可以通过将载体浸渍在氧化物前体或多个前体的溶液中来浸渍载体并通过干燥去除多余的溶液。

在第二步骤中，干燥经过浸渍的二氧化铈以去除水份，这样就使氧化物前体以均匀地和紧密地分散的形式存在于二氧化铈中或其表面上。

干燥通常是在空气中，可在 80 和 300 °C 之间、优选在 100 和 150 °C 之间变化的温度下进行。持续干燥直至恒重。干燥的持续时间通常在 1 和 24 小时之间。

最后，在第三个步骤，在与如上所述同样的条件下焙烧经过浸渍的二氧化铈。

在上述方法中制备的本发明组合物以粉末的形式存在，它们也可选择性地成型以便以各种粒径的粒状、球状、柱状或蜂窝状的形式存在。这些组合物可用于例如任何催化领域常用的载体，如 ZrO_2 、 Al_2O_3 、 TiO_2 或 SiO_2 。该组合物也可用于基于这些组合物的、在金属或陶瓷整型基体上有涂层（修补基面涂层）的催化体系中。该涂层本身也可含有上述类型的载体。

本发明还涉及上述组合物或催化体系在汽车后燃催化剂生产上的用途。

最后，本发明涉及这些组合物或这些催化体系在汽车后燃的催化作用中尤其是控制 H_2S 的排放的用途。

本发明因此涉及一种处理内燃机，特别是汽车发动机排放的废气，尤其是控制 H_2S 排放的方法，其特征在于采用上述组合物作为催化剂。

在这些在催化作用方面的用途中，本发明的组合物可与贵金属结合使用。这些金属的性质和在这些组合物中结合它们的技术对于本领域技术人员来说是已知的。例如该金属可以是铂、铑、钯、钒或铈，并且它们可特别通过浸渍结合到该组合物中。

下面给出非限定性实施例。

实施例 1

本实施例说明铈和锰的氧化物以重量比为 CeO_2 90 % 和 MnO_2 10 % 的比例合成。

将第一个硝酸锰溶液与第二个硝酸高铈溶液以为获得上述氧化物所需的化学计量比混合，其起始游离酸度通过加入氨水直至使中和度 r （如在前面说明书中所述的）等于 0.5 而预先中和。

将所得的混合物放入蒸压器中以便在 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 加热处理 4 小时，同时连续机械搅拌该混合物。

在该处理结束时，往所得的悬浮液中加入氨水至 PH 等于 9，搅拌整个混合物 30 分钟以使其均化。

通过沉降和抽出母液回收沉淀，再将其悬浮于水中。然后将该悬浮液在 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 加热 1 小时。

再次过滤产物并通过在 $110\text{ }^\circ\text{C}$ 雾化来干燥。

最后在 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 的空气中焙烧干燥产物 6 小时。所得产物的比表面为 $95\text{ m}^2/\text{g}$ 。

产物的 X - 射线衍射图谱表明存在几乎全部以 CeO_2 体系结晶的立方体相。TEM - EDS 分析表明不均匀性小于 10nm^2 。

实施例 2

本实施例涉及铈、铁和镨的氧化物按照以重量计的比例为 CeO_2 80 %、 Fe_2O_3 10 % 和 Pr_6O_{11} 10 % 进行的合成。

以制备最终所需组合物所需的比例制备铁、镨和高铈的硝酸盐溶液。

在第一个步骤中，将硝酸铁溶液加入到反应器中。将该溶液用氨水预先中和至 $r=0.5$ ，文中定义的 r 对铁来说与上述对铈是一致的。这就即时形成了一种胶体状的氧化铁溶液。

接着加入其起始游离酸度通过加入氨水直至 $r=0$ 而被预先中和的硝酸高铈溶液，再加入硝酸镨溶液。

将所得的混合物放入蒸压器。与实施例 1 所述的一样进行持续处理。在 $450\text{ }^\circ\text{C}$ 的空气中焙烧 6 小时后的产物的比表面为 $105\text{ m}^2/\text{g}$ 。TEM - EDS 分析表明不均匀性小于 10nm^2 。

实施例 3

本实施例说明通过铈和锰的氧化物按照以重量计的比例： CeO_2 90% 和

MnO₂10%的共沉淀进行的合成。

按为制备最终组合物所需的比例制备硝酸铈和硝酸锰的混合物。往该混合物中加入过氧化氢以保证Ce (III)被氧化成Ce (IV), Mn (II)被氧化成Mn (IV)。过氧化氢的量超过相对于该氧化反应所需的化学计量的10%。边机械搅拌边将混合物全部加入到盛氨水的容器中。

过滤回收沉淀, 将其洗涤, 再悬浮在过量水中, 并再次过滤。

在400℃空气中焙烧6小时后的产物的比表面为99 m²/g。TEM - EDS分析表明不均匀性小于10nm²。

实施例4

本实施例说明铈和镨的氧化物按照以重量计比例为CeO₂95%和Pr₆O₁₁5%进行的合成。

采用制备最终所需组合物所需的比例如实施例1所述进行制备。

在400℃空气中焙烧6小时后的产物的比表面为149 m²/g。

实施例5

本实施例说明本发明组合物控制H₂S排放的性能。

催化剂的制备:

为了进行下面将描述的能够确定H₂S释放量的实验, 必须用铂浸渍样品。铂浸渍铈基氧化物以下列方式进行:

- 将10g预先在500℃空气中焙烧6小时的氧化物放入烧杯;
- 再从3.74g/l的六氯铂酸溶液中加入0.1克铂。室温下搅拌三小时后, 将悬浮体以1500转/分钟的速度离心15分钟, 将回收的固体在120℃干燥12小时, 再在480℃空气中焙烧6小时。

能够确定H₂S排放量的实验的说明:

将按照上述方法镀铂的0.1克氧化物样品“当场”活化至450℃, 同时用在氮气中含有5% (体积) 氢气的混合气体以每分钟10℃的上升梯度进行吹扫。气体的总流速是30升/小时, 实验是在常压下进行。再进行10分钟的氮气清洗, 再使该催化剂接触含有氧、二氧化硫和氮气的气流30分钟。该混合物的体积组成如下:

- O₂: 4.5%
- SO₂: 54ppm

- N₂: 95.33 %

该硫酸化接段之后, 进行10分钟的30升/小时氦气清洗。接着用在氦气中含有2% (体积) 氢气的混合气体以30升/小时的总流速吹扫该催化剂20分钟。采用Hartmann和Braun Radas 2UV分析化连续测定在这个还原反应过程中放出的H₂S量。这个硫酸化/还原反应周期可重复进行。

在450℃从该催化剂上解吸的H₂S的总量可通过曲线积分测定: 在反应器出口气体中H₂S浓度=f(t), 其中t表示时间。结果用每1克参与实验的镀铂氧化物解吸H₂S的微摩尔表示。

能够确定储氧量的实验的说明

通过其在氧化介质中储存氧和在还原介质中释放氧的能力评价组合物相对于氧的缓冲力。该实验评价了该组合物依次对氧和接下来的一氧化碳的氧化脉冲的能力。该方法已知是可替换的。

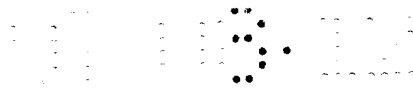
载气是流速为10升/小时的纯氦气。注入过程借助一个含有16ml气体的环路进行。采用在氦气中得到稀释的含有5% CO的混合气体产生CO脉冲, 而采用含有在氦中得到稀释的2.5%氧气的混合物产生O₂脉冲。采用热导率测定器通过色谱法进行气体的分析。

氧气消耗的量或者CO转变比例可用来确定氧气的储存能力。氧气储存能力的数值特性以每克所加入的产物的氧气毫升数表示, 并且它在400℃进行测定。下表中所给储氧能力的测定是对在马弗炉的900℃空气中预热6小时的产物进行。

结果:

实验	每 m ² 参与该实验的镀铂氧化物解吸 H ₂ S 的 μmol	储氧量
1 对比 CeO ₂	1.5	0.8
2 实施例 1 的产物	0.2	2.1
3 实施例 2 的产物	0.3	3.9
4 实施例 3 的产物	0.25	2
5 实施例 4 的产物	1.3	1.8

实验1的产物是通过在碱存在下热水解铈(IV)盐的溶液制备的氧化



物。其比表面在 600 ℃ 焙烧 6 小时之后为 100 m²/g。