



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110022973 A

(43)申请公布日 2019.07.16

(21)申请号 201880004766.3

索恩科·罗尔夫斯

(22)申请日 2018.01.19

(74)专利代理机构 北京康信知识产权代理有限
责任公司 11240

(30)优先权数据

17152530.6 2017.01.20 EP

代理人 沈敬亭

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2019.05.31

(51)Int.Cl.

B01J 21/12(2006.01)

B01J 23/34(2006.01)

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2018/051289 2018.01.19

B01J 35/10(2006.01)

B01J 37/02(2006.01)

(87)PCT国际申请的公布数据

W02018/134345 EN 2018.07.26

B01D 53/86(2006.01)

(71)申请人 萨索尔德国有限公司

地址 德国汉堡

(72)发明人 迪尔克·尼迈尔

马科斯·舍尼博恩

托马斯·哈梅宁

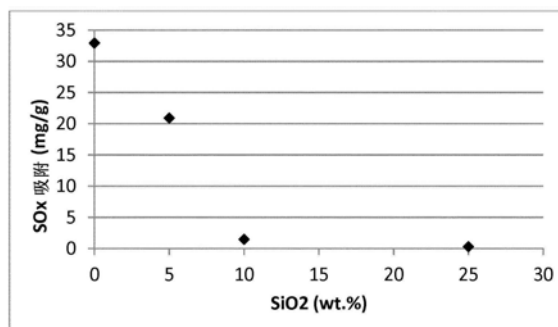
权利要求书2页 说明书8页 附图1页

(54)发明名称

包含锰氧化物的氧化铝组合物、其制备方法
及其用途

(57)摘要

本发明涉及针对SO_x具有高耐受性的包含锰
氧化物氧化铝的组合物,所述组合物的制备方
法,以及所述组合物作为催化剂载体的用途。所
述组合物包括氧化铝基材料、锰氧化物和二氧
化硅。



1. 一种组合物,包括:

包含氧化铝基载体材料和锰氧化物的载体材料,所述载体材料中的锰氧化物的含量以 MnO_2 计算为总载体材料的0.1重量%至20重量%,所述载体材料还包括 SiO_2 和任选的锆、钛、稀土元素或其组合的氧化物,所述 SiO_2 结合到所述载体材料中或者所述 SiO_2 是所述载体材料的涂层或两者;

i) 其中在所述 SiO_2 结合到所述载体材料中时,如果锆、钛、稀土元素或其组合的氧化物未结合到所述载体材料中,则相对于所述氧化铝基载体材料,所述 SiO_2 含量为大于5重量%,或者;

ii) 其中在所述 SiO_2 结合到所述载体材料中时,如果锆、钛、稀土元素或其组合的氧化物结合到所述载体材料中,则相对于所述氧化铝基载体材料,所述 SiO_2 含量为至少5重量%,或者;

iii) 其中所述 SiO_2 涂覆所述载体材料,相对于所述氧化铝基载体材料, SiO_2 涂层构成所述载体材料的至少0.2重量%。

2. 根据权利要求1所述的组合物,其中所述氧化铝基载体材料是氧化铝、二氧化硅-氧化铝或其混合物,优选氧化铝。

3. 根据权利要求1所述的组合物,其中所述载体材料包括锆的氧化物,优选 ZrO_2 。

4. 根据权利要求1所述的组合物,其中所述锰氧化物含量以 MnO_2 计算为所述载体材料的1重量%至10重量%。

5. 根据权利要求1所述的组合物,其中相对于所述氧化铝基载体材料,所述 SiO_2 涂层为0.2重量%至5重量%。

6. 根据权利要求1所述的组合物,其中在没有锆、钛、稀土元素或其组合的氧化物的情况下将所述 SiO_2 结合到所述载体材料中时,相对于所述氧化铝基载体材料,所述载体材料包括的 SiO_2 含量为至少10重量%。

7. 根据权利要求1和3所述的组合物,其中在所述载体材料包括 ZrO_2 时,则至少5重量%的 SiO_2 和至少5重量%的 ZrO_2 结合到载体中,各自相对于所述氧化铝基载体材料。

8. 一种制备组合物的方法,所述方法包括以下步骤,步骤ii)至iv)为任何顺序:

i) 提供氧化铝基载体材料;

ii) 任选地将锆、钛、稀土元素或其组合的氧化物添加到所述氧化铝基载体材料或添加到锰氧化物浸渍的载体材料或添加到两者;

iii) 用锰氧化物盐溶液浸渍所述氧化铝基载体材料以形成锰氧化物浸渍的载体材料;以及

iv) 通过以下各项将 SiO_2 添加到所述氧化铝基载体材料中或添加到所述锰氧化物浸渍的载体材料中:

a. 用 SiO_2 溶液涂覆所述锰氧化物浸渍的载体材料以便围绕所述锰氧化物浸渍的载体材料形成 SiO_2 涂层,相对于所述氧化铝基载体材料,所述 SiO_2 涂层形成至少0.2重量%;或者

b. 将 SiO_2 结合到载体材料中,其中在所述 SiO_2 结合到所述氧化铝基载体材料中时,如果锆、钛、稀土元素或其组合的氧化物未结合到所述载体材料中,则相对于所述氧化铝基载体材料,所述 SiO_2 含量为大于5重量%;

c. 将 SiO_2 结合到所述载体材料中,其中在所述 SiO_2 结合到所述氧化铝基载体材料中时,

如果锆、钛、稀土元素或其组合的氧化物结合到所述载体材料中,则相对于所述氧化铝基载体材料,所述SiO₂含量为至少5重量%。

9. 根据权利要求8所述的方法,其中所述氧化铝基载体材料是氧化铝、二氧化硅-氧化铝或其混合物,并且优选为氧化铝。

10. 根据权利要求8所述的方法,其中将锆的氧化物,优选ZrO₂结合到所述氧化铝基载体材料中。

11. 根据权利要求8所述的方法,其中在用SiO₂涂覆锰氧化物浸渍的载体时,相对于所述氧化铝基载体材料,所述SiO₂涂层为0.2重量%至5重量%。

12. 根据权利要求8所述的方法,其中用硅酸涂覆所述锰氧化物浸渍的载体材料。

13. 根据权利要求8所述的方法,其中在没有锆的氧化物的情况下将所述SiO₂结合到所述载体材料中时,相对于所述氧化铝基载体材料,所述载体材料包括的SiO₂含量优选为至少10重量%。

14. 根据权利要求8和权利要求10所述的方法,其中在所述载体材料包括ZrO₂时,则相对于所述载体材料,至少5重量%的SiO₂和至少5重量%的ZrO₂结合到载体中。

15. 权利要求1至7中任一项所述的组合物作为用于催化剂,特别是排气催化剂,且最特别是柴油排气催化剂的载体的用途。

包含锰氧化物的氧化铝组合物、其制备方法及其用途

技术领域

[0001] 本发明涉及针对SO_x具有高抗性的包含锰氧化物氧化铝的组合物,该组合物的制备方法,以及该组合物作为催化剂载体的用途。该组合物至少包括氧化铝基载体材料(alumina based support material)、锰氧化物和二氧化硅(silica) (SiO₂)。

背景技术

[0002] 已知贫燃发动机(lean burn engine) (例如柴油发动机) 提供高燃料效率。这些发动机中的富氧操作状况导致排放流股中的主要氧化状况。在这些发动机系统中,主要的原始排放污染物是CO、NO_x、未燃烧的烃和烟尘颗粒(soot particle)。已经开发了用于处理排放控制的催化剂系统,包括各种组分和贵金属。通常,所谓的柴油氧化催化剂(DOC) 将CO转化成CO₂并且将未燃烧的烃转化成CO₂和水。由于富氧状况,NO_x至N₂的转化需要特殊策略和专用NO_x后处理催化剂(after treatment catalyst),诸如贫NO_x捕集(Lean NO_x Trap) (LNT) 催化剂或选择性催化还原(SCR) 催化剂。通过经由DOC的有效NO氧化可获得的高NO₂与NO比率增强了这些催化剂的NO_x移除。NO氧化性能也与操作连续再生捕集(CRT) 以移除和燃烧烟尘颗粒有关。

[0003] 一直以来需要改进排放控制催化剂系统的各种组分的性能和长期稳定性。此外,为了降低催化剂系统的成本,需要降低催化剂系统的贵金属负载量。这可以例如通过将催化活性和/或促进性金属氧化物(例如锰氧化物) 结合到催化剂系统中来实现。

[0004] 由于其高氧化还原活性,锰氧化物(MnO_x) 本身显示出活性,或者至少在所期望的氧化反应(包括CO氧化、NO氧化以及烃或烟尘的氧化) 中具有有益的促进作用。

[0005] 因此,据报道,锰氧化物是汽车排放控制催化剂系统中的有用组分,特别是用于柴油氧化催化剂、催化烟尘过滤器或选择性催化还原催化剂。

[0006] 通过与高表面积载体材料(特别是氧化铝基载体材料,例如氧化铝或二氧化硅-氧化铝) 紧密接触或支撑在该高表面积载体材料上来使用它,以增强分散状态使用锰氧化物是有益的。

[0007] 含锰氧化物氧化铝基载体材料的制备及其在汽车排放控制催化剂中的用途是本领域众所周知的。例如,US2015/0165423 A1教导了使用含锰金属氧化物载体作为柴油氧化催化剂中的铂族金属的催化剂载体材料,其具有改进的催化性能。此外,W02016/130456 A1描述了通过将锰氧化物结合到氧化催化剂中作为被动NO_x吸附组分而获得的对NO₂储存/释放性质的有益效果。

[0008] 此外,已知锰氧化物和负载锰氧化物在NO_x至N₂的选择性催化还原中具有活性。

[0009] 然而,一些柴油燃料质量以及润滑剂显示出相当大的硫含量,从而导致对排放控制催化剂系统的中毒效果。燃料中包含的硫化物在燃烧过程中被氧化形成硫氧化物SO₂和SO₃,进一步称为SO_x。继而,已知这些SO_x在操作状况下容易在主要温度(prevaling temperatue) 下与锰氧化物起反应,从而导致催化剂系统的严重失活。锰氧化物官能团的劣化归因于其对SO_x的强吸附,从而导致表面和本体(bulk) 锰硫酸盐的形成(M. Tepluchin,

CatalysisToday258 (2015) 498)。

[0010] 如本领域所述的氧化铝和二氧化硅-氧化铝负载的锰氧化物材料都吸附相当大量的SO_x,因此通过使锰氧化物官能团中毒而导致显著的失活。

[0011] 因此,本发明的目的是提供适用于排放控制催化剂的含锰氧化物的组合物,其对SO_x的吸收而言是高度稳定的。

发明内容

[0012] 本申请的发明人令人惊讶地发现例如在用于柴油氧化催化剂时除其他益处外具有改进的抗SO_x性能的组合物以及制备这种组合物的方法。

[0013] 根据本发明的一个方面,提供了针对SO_x具有高稳定性的组合物,包括:

[0014] 包括氧化铝基载体材料和锰氧化物的载体材料,载体材料中的锰氧化物的含量以MnO₂计算为总载体材料的0.1重量%至20重量%,载体材料还包括SiO₂和任选的锆、钛、稀土元素或其组合的氧化物,SiO₂结合到载体材料中或涂覆在载体材料上或两者;

[0015] i) 其中在SiO₂结合到载体材料中时,如果锆、钛、稀土元素或其组合的氧化物未结合到载体材料中,则相对于氧化铝基载体材料,SiO₂含量为大于5重量%,或者;

[0016] ii) 其中在SiO₂结合到载体材料中时,如果锆、钛、稀土元素或其组合的氧化物结合到载体材料中,则相对于氧化铝基载体材料,SiO₂含量为至少5重量%,或者;

[0017] iii) 其中SiO₂涂覆载体材料,相对于氧化铝基载体材料,SiO₂涂层构成至少0.2重量%。

[0018] “结合(incorporated)”是指将SiO₂组合到载体材料中。“涂覆(涂层,coating)”是指在载体材料上形成的表面覆盖物,包括内部孔壁的表面的涂层。

[0019] 上述定义包括以下替代方案:

[0020] -i) 和iii) 两者同时使用

[0021] -ii) 和iii) 两者同时使用

[0022] -i)、ii) 和iii) 中只有一者使用。

[0023] 如果存在的话,则锆、钛、稀土元素或其组合的氧化物形成所谓的载体材料的部分以及所谓的氧化铝基载体材料的部分。氧化铝基载体材料不包含锰氧化物。载体材料包含单独添加或添加两者的锰氧化物和二氧化硅作为氧化铝基载体材料的部分。

[0024] 根据第一实施方案的组合物包括载体材料,该载体材料包括氧化铝基载体材料和锰氧化物,载体材料中的锰氧化物的含量以MnO₂计算为总载体材料的0.1重量%至20重量%,载体材料还包括SiO₂,其中在SiO₂结合到载体材料中时,相对于氧化铝基载体材料,SiO₂含量为大于5重量%。

[0025] 根据第二实施方案,该组合物包括:包含氧化铝基载体材料和锰氧化物的载体材料,载体材料中的锰氧化物的含量以MnO₂计算为总载体材料的0.1重量%至20重量%,载体材料还包括SiO₂和锆、钛、稀土元素或其组合的氧化物,其中在SiO₂结合到载体材料中时,相对于氧化铝基载体材料,SiO₂含量为至少5重量%。

[0026] 根据第三实施方案,该组合物包括:包含氧化铝基载体材料和锰氧化物的载体材料,载体材料中的锰氧化物的含量以MnO₂计算为总载体材料的0.1重量%至20重量%,载体材料包括锆、钛、稀土元素或其组合的氧化物,载体材料涂覆有SiO₂,其中在SiO₂涂覆载体材

料时,相对于氧化铝基载体材料, SiO_2 涂层构成至少0.2重量%。

[0027] 根据第四实施方案,该组合物包括:包含氧化铝基载体材料和锰氧化物的载体材料,载体材料中的锰氧化物的含量以 MnO_2 计算为总载体材料的0.1重量%至20重量%,载体材料涂覆有 SiO_2 ,其中在 SiO_2 涂覆载体材料时,相对于氧化铝基载体材料, SiO_2 涂层构成至少0.2重量%。

[0028] 该组合物可以在催化剂系统中使用以进行排放控制。

[0029] 至少75重量%的载体材料,更优选至少80重量%的载体材料由氧化铝基载体材料组成。

[0030] 氧化铝基载体材料是氧化铝、二氧化硅-氧化铝或其混合物,优选为氧化铝。载体材料优选包括锆的氧化物,优选 ZrO_2 。

[0031] 通常,氧化铝基载体材料的BET表面积高于 $50\text{m}^2/\text{g}$ 并且更优选高于 $100\text{m}^2/\text{g}$ 。术语BET表面积是指通过 N_2 吸附用于确定比表面积的Brunauer-Emmett-Teller方法。除此之外,载体材料的BET表面积通常高于 $50\text{m}^2/\text{g}$ 并且更优选高于 $100\text{m}^2/\text{g}$ 。除此之外,氧化铝基载体材料的孔体积优选为 $0.1\text{ml}/\text{g}$ 至 $1.5\text{ml}/\text{g}$ 。除此之外,载体材料的孔体积优选为 $0.1\text{ml}/\text{g}$ 至 $1.5\text{ml}/\text{g}$ 。根据已知的标准实践,特别是根据DIN66134,通过 N_2 吸附测量孔体积。

[0032] 氧化铝基载体材料不具有或具有非常少量的钠杂质。特别地,氧化铝基载体材料包括小于500ppm的 Na_2O ,更优选地小于100ppm的 Na_2O 。除此之外,载体材料通常包括小于500ppm的 Na_2O ,更优选地小于100ppm的 Na_2O 。

[0033] 锰氧化物含量以 MnO_2 计算优选是载体材料的1重量%至10重量%。锰氧化物可能以其本体形式或表面形式以其各种氧化态存在,或者作为离散锰氧化物形式存在。

[0034] 锰氧化物优选通过选自乙酸盐、硝酸盐、硫酸盐(优选乙酸盐)的可溶性锰盐的热分解而获得。这些锰盐在煅烧步骤期间分解以形成锰氧化物,并且可溶性锰盐的溶液进一步称为锰氧化物盐溶液。

[0035] 载体材料涂覆有 SiO_2 或者 SiO_2 结合到载体材料中。“结合”是指将 SiO_2 组合到载体材料中。“涂覆(涂层,coating)”是指在载体材料上形成的表面覆盖物,包括内部孔壁的表面涂层。

[0036] 在氧化铝基载体材料是二氧化硅-氧化铝时,特定量的 SiO_2 结合到二氧化硅-氧化铝载体材料中,或者附加量的 SiO_2 用于涂覆二氧化硅-氧化铝载体材料。

[0037] 优选地,二氧化硅-氧化铝可通过在水性介质中将铝化合物与硅酸化合物混合,然后干燥或煅烧所获得的产物来获得。所使用的铝组分是用水水解的C2-至C20-烷醇铝并优选通过离子交换剂来纯化。在水解之前、期间或之后,分别将优选通过离子交换剂纯化的硅酸(优选原硅酸)添加到铝化合物,即水解铝化合物。该方法在US 5045519A中被详细描述。

[0038] 在没有锆、钛、稀土元素或其组合的氧化物的情况下将 SiO_2 结合到载体材料中时,载体材料优选包括的 SiO_2 含量为至少10重量%,优选10重量%至40重量%,最优选10重量%至25重量%,各自相对于氧化铝基载体材料。

[0039] 在载体材料包括锆、钛、稀土元素或其组合的氧化物(特别是 ZrO_2)时,则将至少5重量%,并优选至多40重量%,更优选至少5重量%且至多25重量%的 SiO_2 ,以及至少5重量%至40重量%,优选5重量%至25重量%的锆、钛、稀土元素或其组合的氧化物(优选 ZrO_2)合并到载体材料中,各自相对于铝基载体材料。

[0040] 在SiO₂涂覆载体材料时,如通过添加到载体材料的SiO₂溶液的量来确定的,相对于氧化铝基载体材料, SiO₂涂层优选为0.2重量%至5重量%,最优选0.2重量%至1重量%。

[0041] 根据本发明的第二方面,提供了用于制备针对SO_x具有高稳定性的组合物的方法,该方法包括以任何顺序的步骤ii)至iv):

[0042] i) 提供氧化铝基载体材料;

[0043] ii) 任选地将锆、钛、稀土元素或其组合的氧化物添加到氧化铝基载体材料或锰氧化物浸渍的载体材料;

[0044] iii) 用锰氧化物盐溶液浸渍氧化铝基载体材料(任选地包括锆、钛、稀土元素或其组合的氧化物)以形成锰氧化物浸渍的载体材料;以及

[0045] iv) 通过以下方式将SiO₂添加到氧化铝基载体材料(任选地包括锆、钛、稀土元素或其组合的氧化物)中或添加到锰氧化物浸渍的载体材料中:

[0046] a. 用SiO₂溶液涂覆锰氧化物浸渍的载体材料以便围绕锰氧化物浸渍的载体材料形成SiO₂涂层(至少在煅烧后), SiO₂涂层形成氧化铝基载体材料(不包括锰氧化物)的至少0.2重量%;或者

[0047] b. 将SiO₂结合到载体材料中,其中在SiO₂结合到氧化铝基载体材料中时,如果锆、钛、稀土元素或其组合的氧化物未结合到载体材料中,则相对于氧化铝基载体材料(不包括锰氧化物), SiO₂含量为大于5重量%;或

[0048] c. 将SiO₂结合到载体材料中,其中在SiO₂结合到氧化铝基载体材料中时,如果锆、钛、稀土元素或其组合的氧化物结合到载体材料中,则相对于氧化铝基载体材料(不包括锰氧化物), SiO₂含量为至少5重量%。

[0049] 如果氧化铝基载体材料是二氧化硅-氧化铝(例如对于步骤iv) b)和iv) c)), 则步骤iv)也可以用作步骤i)中提供的氧化铝基载体材料的制造步骤的一部分。

[0050] 优选地,该方法按以下顺序进行:步骤i)、ii) iii)然后iv)。

[0051] 根据该方法的第一实施例,该方法包括提供氧化铝基载体材料;将锆、钛、稀土元素或其组合的氧化物添加到氧化铝基载体材料中;用锰氧化物盐溶液浸渍氧化铝基载体材料以形成(至少在煅烧之后)锰氧化物浸渍的载体材料;以及用SiO₂溶液涂覆锰氧化物浸渍的载体材料以便(至少在煅烧之后)围绕锰氧化物浸渍的载体材料形成SiO₂涂层, SiO₂涂层形成浸渍的锰氧化物载体材料的至少0.2重量%。

[0052] 根据该方法的第一实施方案的替代方法(如果没有结合锆、钛、稀土元素或其组合的氧化物),该方法包括:提供氧化铝基载体材料;用锰氧化物盐溶液浸渍氧化铝基载体材料以形成(至少在煅烧之后)锰氧化物浸渍的载体材料;以及用SiO₂溶液涂覆锰氧化物浸渍的载体材料以便围绕锰氧化物浸渍的载体材料形成SiO₂涂层,相对于氧化铝基载体材料, SiO₂涂层形成至少0.2重量%。

[0053] 根据该方法的第二实施方案(如果没有结合锆、钛、稀土元素或其组合的氧化物),该方法包括:提供氧化铝基载体材料;用锰氧化物盐溶液浸渍氧化铝基载体材料以形成锰氧化物浸渍的载体材料;以及将SiO₂添加到氧化铝基载体材料中,其中SiO₂的含量大于载体材料的5重量%。

[0054] 根据该方法的第三实施例,该方法包括提供氧化铝基载体材料;将锆、钛、稀土元素或其组合的氧化物添加到氧化铝基载体材料中;用锰氧化物盐溶液浸渍氧化铝基载体材

料以形成锰氧化物浸渍的载体材料；以及将SiO₂添加到氧化铝基载体材料中，其中SiO₂的含量为载体材料的至少5重量%。

[0055] 该方法包括将氧化物或锆、铈、钪或稀土元素的氧化物溶液添加到铝化合物并且然后煅烧。优选将锆的氧化物，更优选ZrO₂结合到载体材料中。

[0056] 氧化铝基载体材料优选是氧化铝、二氧化硅-氧化铝或其混合物，并且最优选为氧化铝。

[0057] 不同类型的浸渍技术可以用于浸渍。这些包括例如初湿浸渍、平衡沉积过滤或湿浸渍。

[0058] 氧化铝基载体材料优选通过初湿浸渍用锰氧化物盐溶液浸渍。载体材料中的锰氧化物的含量以MnO₂计算为总载体材料的0.1重量%至20重量%，优选以MnO₂计算为载体材料的1重量%至10重量%。

[0059] 煅烧最终组合物以获得载体材料可以在100℃至1000℃，优选500℃至900℃的温度下执行，各自持续至少1/2小时。本发明的方法可以包括煅烧的进一步步骤，即在100℃至1000℃，优选500℃至900℃的温度下煅烧锰氧化物浸渍的载体材料，各自持续至少1/2小时，以形成已煅烧的锰氧化物浸渍的载体材料。

[0060] 锰氧化物浸渍的载体材料或煅烧的锰氧化物浸渍的载体材料涂覆有SiO₂溶液，或SiO₂溶液结合到氧化铝基载体材料中。

[0061] 如本文所用，术语SiO₂溶液是指包含在后续的干燥或煅烧步骤期间能够形成SiO₂的合适化合物的溶液。此类SiO₂源的示例是硅酸，特别是通过离子交换从水玻璃获得的原硅酸。

[0062] 当选择了涂覆时，则用SiO₂溶液涂覆煅烧或未煅烧的锰氧化物浸渍的载体材料。SiO₂溶液优选为硅酸。涂层是指包括锰氧化物浸渍的载体材料的内孔壁表面的表面覆盖物。

[0063] 相对于氧化铝基载体材料，SiO₂涂层的量优选为0.2重量%至5重量%，最优选0.2重量%至1重量%，各自通过添加到载体材料的SiO₂溶液中的SiO₂的量来确定并且作为SiO₂计算。

[0064] 特别是，涂层是通过初湿浸渍实现的，其中SiO₂浸渍溶液的体积几乎等于锰氧化物浸渍的载体材料的孔体积。已知该方法导致SiO₂在锰氧化物浸渍的载体材料的整个孔系统中的均匀分布。

[0065] 在添加SiO₂后，涂覆的已煅烧或未煅烧的锰氧化物浸渍的载体然后经受进一步的热处理步骤，该热处理步骤在高于100℃的温度下持续至少0.5小时，优选在500℃至900℃下持续至少0.5小时。

[0066] 在没有锆、钪、稀土元素或其组合的氧化物的情况下将SiO₂结合到氧化铝基载体材料中时，载体材料优选包括的SiO₂含量为至少10重量%至40重量%，最优选10重量%至25重量%。

[0067] 在载体材料包括锆、钪、稀土元素或其组合的氧化物时，则相对于氧化铝基载体材料结合至少5重量%，并优选至多40重量%，更优选至少5重量%且至多25重量%的SiO₂，以及至少5重量%到至多40重量%，优选大于5重量%到至多25重量%的锆、钪、稀土元素或其组合的氧化物。在载体材料包括锆的氧化物时，则相对于氧化铝基载体材料结合至少5重

量%，并优选至多40重量%，更优选至少5重量%且至多25重量%的SiO₂，以及至少5重量%到至多40重量%，优选大于5重量%到至多25重量%的ZrO₂。

[0068] 通过将硅酸添加到通过烷醇铝的水解而形成的铝化合物，可以将SiO₂结合到载体材料中。当ZrO₂进一步结合到载体材料中时，在煅烧步骤后形成ZrO₂的化合物，优选Zr-乙酸酯作为水溶液（锆的氧化物的溶液）结合到通过水解形成的铝化合物/水/硅酸混合物。随后将所获得的相应混合物进行干燥，优选通过喷雾干燥并在高于500℃的温度下煅烧持续至少1小时。

[0069] 载体可以包含其他金属氧化物，诸如碱土金属氧化物，特别是镁氧化物或钡氧化物。

[0070] 结果表明，与现有技术的含锰氧化物的组合物相比，本发明组合物的SO_x吸收能力显著降低。该效果可以清楚地归因于在催化剂组合物中包括SiO₂。

附图说明

[0071] 现在将参考以下非限制性示例和附图描述本发明，其中：

[0072] 图1表示根据本发明的SO_x吸收量相对于SiO₂涂层的重量%的曲线图；以及

[0073] 图2表示SO_x吸附量相对于结合到载体材料中的SiO₂的重量%的曲线图。

具体实施方式

[0074] SO_x耐受性测试

[0075] 通过测量组合物的SO_x吸收能力来确定SO_x耐受性。约将80mg的材料置于管状石英微反应器中并且在N₂（总流速0.5l/min）下以恒定速率（10℃/min）将其加热至300℃。吸附实验在等温条件下，即在300℃下，在O₂/SO₂/N₂气体混合物（10%O₂v/v+200ppm SO₂，余量N₂；总流速0.5l/min）中进行，直至样品饱和。然后将温度冷却至100℃并将气体混合物变为N₂（总流速为0.5l/min）直至SO₂浓度信号回到零。通过使用FT-IR气体分析仪（MultiGas2030，MKS）来测量出口气体组合物（即SO₂）。

[0076] 实验-SiO₂涂覆

[0077] 比较实施例1

[0078] 通过经由初湿浸渍用乙酸锰溶液浸渍BET表面积为150m²/g并且孔体积为0.8ml/g（通过N₂吸附测量）的市售氧化铝来制备现有技术的Mn氧化物浸渍的载体材料，从而产生相对于锰氧化物浸渍的载体材料的总负载5%的MnO₂，然后在550℃下煅烧3小时。

[0079] 实施例1

[0080] 在初湿浸渍条件下用硅酸水溶液浸渍比较实施例1中制备的Mn氧化物浸渍的载体材料。随后将材料在550℃下煅烧3小时。基于总Mn氧化物浸渍的载体材料，涂覆的SiO₂的最终量为1重量%。

[0081] 比较实施例2

[0082] 通过经由初湿浸渍用乙酸锰溶液浸渍含有5重量%的SiO₂且BET表面积为180m²/g且孔体积为0.7ml/g（通过N₂吸附测量）的市售二氧化硅-氧化铝来制备现有技术的Mn氧化物浸渍的载体材料，从而产生相对于锰氧化物浸渍的载体材料的总负载5%的MnO₂，然后在550℃下煅烧3小时。

[0083] 实施例2

[0084] 在初湿浸渍条件下用硅酸水溶液浸渍比较实施例2中制备的Mn氧化物浸渍的载体材料。随后将材料在550℃下煅烧3小时。基于总Mn氧化物浸渍的载体材料,涂覆的SiO₂的最终量为0.2重量%。

[0085] 实施例3

[0086] 如实施例2中那样制备材料,但基于总组合物, SiO₂涂层的量为0.5重量%。

[0087] 实施例4

[0088] 如实施例2中那样制备材料,但基于总组合物, SiO₂涂层的量为1重量%。

[0089] 实施例和比较实施例的结果包括在表1中。从表1中可以清楚地看出,与比较实施例相比,本发明极大地降低了SO_x的吸收。

[0090] 表1

[0091] SiO₂涂层对SO_x吸收能力的影响

[0092]

	氧化铝基载体材料 组合物	Mn 量 (MnO ₂ wt.%)	涂覆的 SiO ₂ 量 (wt.%)	SO _x 吸收 (mg/g)
比较实施例1	Al ₂ O ₃ (100%)	5	0	32,9
实施例1	Al ₂ O ₃ (100%)	5	1	11,9
比较实施例2	Al ₂ O ₃ 95% / SiO ₂ 5%	5	0	20,9
实施例2	Al ₂ O ₃ 95% / SiO ₂ 5%	5	0,2	4,8
实施例3	Al ₂ O ₃ 95% / SiO ₂ 5%	5	0,5	3,3
实施例4	Al ₂ O ₃ 95% / SiO ₂ 5%	5	1	1,7

[0093] 实验-SiO₂结合到载体中:

[0094] 实施例5

[0095] 通过将硅酸添加到通过烷醇铝的水解而形成的铝化合物来制备包含10重量%的SiO₂并且BET表面积为250m²/g的二氧化硅-氧化铝,然后喷雾干燥并随后在900℃下煅烧3小时。通过初湿浸渍法用乙酸锰溶液浸渍二氧化硅-氧化铝,从而产生相对于锰氧化物浸渍的载体材料的总负载5%的MnO₂,然后在550℃下煅烧3小时。

[0096] 实施例6

[0097] 如实施例5中那样制备材料,但调整添加到铝化合物中的SiO₂的量,以便在1000℃下煅烧3小时后获得包含25重量%的SiO₂, BET表面积为321m²/g,并且孔体积为1.07ml/g的二氧化硅-氧化铝。

[0098] 实施例7

[0099] 将Zr乙酸盐水溶液添加到硅酸和通过烷氧基铝的水解而形成的铝化合物的混合物中,并且使混合物喷雾干燥并在900℃下煅烧3小时以便获得含ZrO₂的二氧化硅-氧化铝

基载体材料,其BET表面积为 $156\text{m}^2/\text{g}$ 并且孔体积为 $0.8\text{ml}/\text{g}$ (通过 N_2 吸附测量)。添加的 ZrO_2 和添加的 SiO_2 的百分比各自为5% (相对于氧化铝基载体材料)。通过初湿浸渍法进一步用乙酸锰溶液浸渍氧化铝基载体材料,从而产生相对于锰氧化物浸渍的载体材料总负载5%的 MnO_2 ,然后在 550°C 下煅烧3小时。

[0100] 实验结果包括在下面的表2和3中:

[0101] 表2

[0102] 载体材料中 SiO_2 含量对 SO_x 吸收能力的影响

[0103]

	氧化铝基载体材料	Mn 量 (MnO_2 wt.%)	SO_x 吸收 (mg/g)
比较实施例1	Al_2O_3 (100%)	5	32,9
比较实施例2	Al_2O_3 95% / SiO_2 5%	5	20,9
实施例5	Al_2O_3 90% / SiO_2 10%	5	1,5
实施例6	Al_2O_3 75% / SiO_2 25%	5	0,3

[0104] 同样,从表中可以清楚地看出,与比较实施例相比,本发明极大地降低了 SO_x 的吸收。

[0105] 表3

[0106] 载体材料中 ZrO_2 对 SO_x 吸收能力的影响

[0107]

	氧化铝基载体材料	Mn 量 (MnO_2 wt.%)	SO_x 吸收 (mg/g)
比较实施例2	Al_2O_3 95% / SiO_2 5%	5	20,9
实施例7	Al_2O_3 90% / SiO_2 5% / ZrO_2 5%	5	6,3

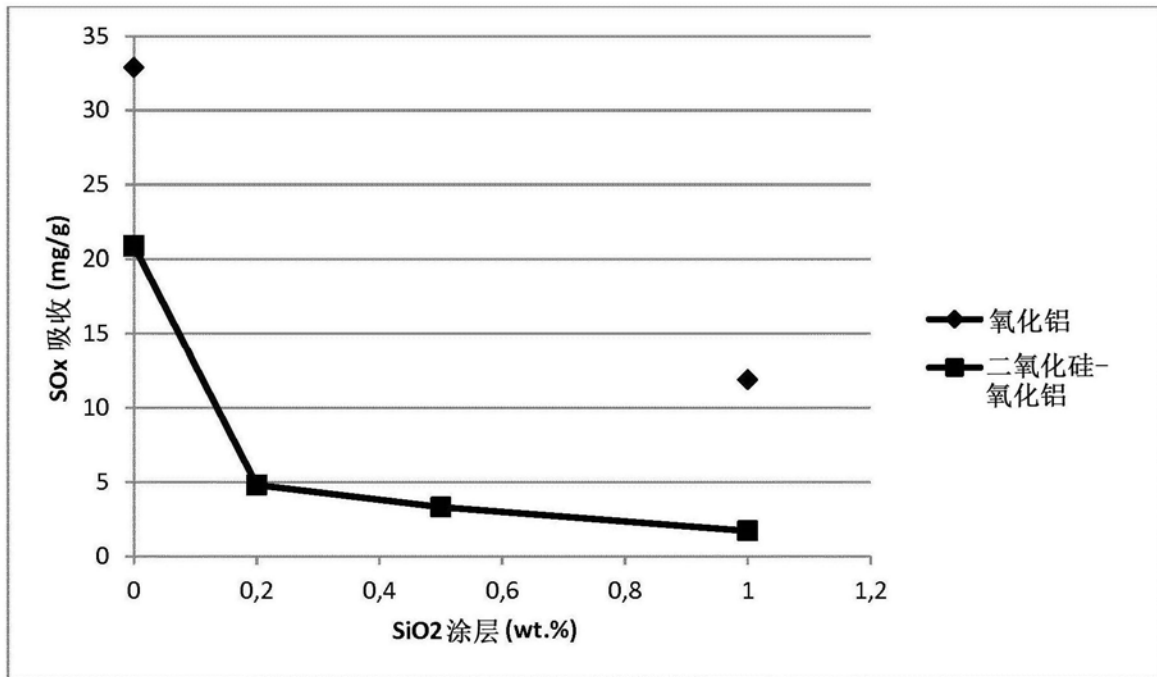


图1

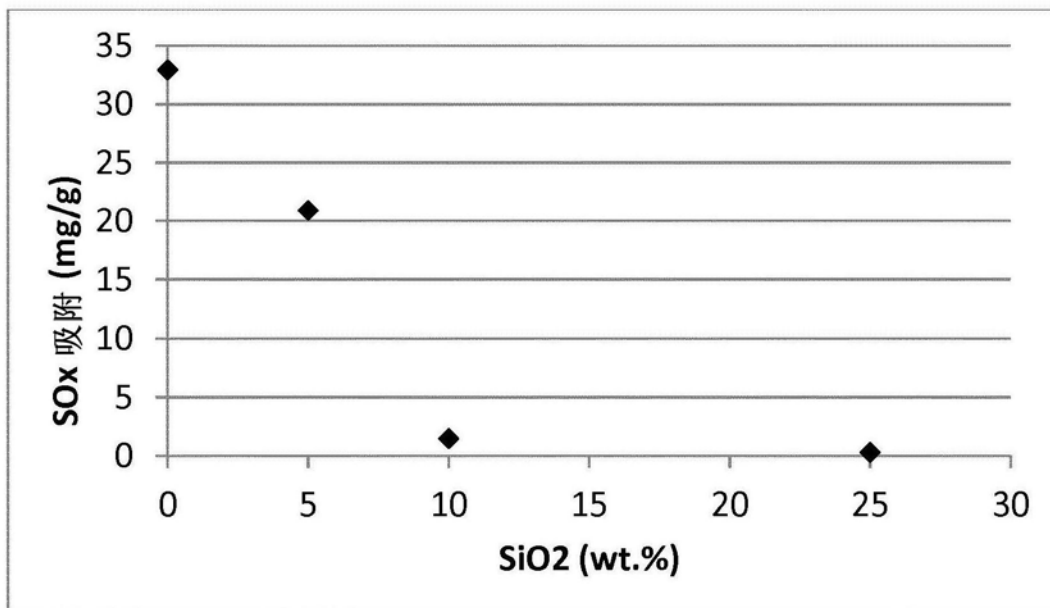


图2