[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200480005721.6

[51] Int. Cl.
C01F 17/00 (2006.01)
C01G 25/00 (2006.01)
B01J 23/10 (2006.01)
C04B 35/48 (2006.01)
C04B 35/50 (2006.01)

[45] 授权公告日 2009 年 12 月 16 日

[11] 授权公告号 CN 100569651C

[22] 申请日 2004.3.17
[21] 申请号 200480005721.6
[30] 优先权
[32] 2003.3.18 [33] FR [31] 0303291
[86] 国际申请 PCT/FR2004/000649 2004.3.17
[87] 国际公布 WO2004/085314 法 2004.10.7
[85] 进入国家阶段日期 2005.9.1
[73] 专利权人 罗狄亚电子与催化公司
地址 法国拉罗谢尔
[72] 发明人 O·拉尔谢 D·莫南 E·罗阿尔
[56] 参考文献
US5723101A 1998.3.3
审查员 索大鹏

[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 3 页 说明书 11 页

[54] 发明名称

在900℃－1000℃下具有稳定的比表面积的基于铈和锆的氧化物的组合物，其制备方法和其作为催化剂的用途

[57] 摘要

根据本发明第一实施方案的组合物基本上由氧化铈和氧化锆组成。根据第二实施方案，所述组合物基于氧化铈、氧化锆和至少一种除铈之外的稀土元素的氧化物。在900℃下4小时的第一煅烧以及随后在1000℃下10小时的第二煅烧之后，该组合物的比表面积的变化在第一实施方案中为至多20%，而在第二实施方案中为至多15%。本发明的组合物可被用作催化剂，尤其用于内燃机废气的处理。

1. 一种基本上由氧化铈和氧化锆组成的或者基于氧化铈、氧化锆和至少一种除铈之外的稀土元素的氧化物的组合物，所述组合物的特征在于，在900℃下4小时的第一煅烧以及之后在1000℃下10小时的第二煅烧之后，其比表面积的变化为至多5%，并且所述组合物具有的氧化铈/氧化锆质量比为10/90-90/10，除铈之外的稀土元素的氧化物含量为至多30重量%。

2. 一种基本上由氧化铈和氧化锆组成的或者基于氧化铈、氧化锆和至少一种除铈之外的稀土元素的氧化物的组合物，所述组合物的特征在于，其在900℃的温度下煅烧4个小时后的比表面积为至少$8m^2/g$，所述组合物的特征还在于，在900℃下4小时的第一煅烧以及之后在1000℃下10小时的第二煅烧之后，其比表面积的变化为至多5%，并且所述组合物具有的氧化铈/氧化锆质量比为10/90-90/10，除铈之外的稀土元素的氧化物含量为至多30重量%。

3. 一种基本上由氧化铈和氧化锆组成的组合物，所述组合物的特征在于，在900℃下4小时的第一煅烧以及之后在1000℃下10小时的第二煅烧之后，其比表面积的变化为至多20%，所述组合物的特征还在于，在900℃下4小时的第一煅烧以及之后在1100℃下10小时的第二煅烧之后，其比表面积的变化为至多20%，并且所述组合物具有的氧化铈/氧化锆质量比为10/90-90/10。

4. 一种基本上由氧化铈和氧化锆组成的组合物，所述组合物的特征在于，其在900℃的温度下煅烧4个小时后的比表面积为至少$8m^2/g$，所述组合物的特征还在于，在900℃下4小时的第一煅烧以及之后在1000℃下10小时的第二煅烧之后，其比表面积的变化为至多20%，所述组合物的特征还在于，在900℃下4小时的第一煅烧以及之后在1100℃下10小时的第二煅烧之后，其比表面积的变化为至多20%，并且所述组合物具有的氧化铈/氧化锆质量比为10/90-90/10。

5. 一种基于氧化铈、氧化锆和至少一种除铈之外的稀土元素的氧

化物的组合物，所述组合物的特征在于，在 900℃下 4 小时的第一煅烧以及之后在 1000℃下 10 小时的第二煅烧之后，其比表面积的变化为至多 15%，所述组合物的特征还在于，在 900℃下 4 小时的第一煅烧以及之后在 1100℃下 10 小时的第二煅烧之后，其比表面积的变化为至多 20%，并且所述组合物具有的氧化铈/氧化锆质量比为 10/90-90/10，除铈之外的稀土元素的氧化物含量为至多 30 重量%。

6. 一种基于氧化铈、氧化锆和至少一种除铈之外的稀土元素的氧化物的组合物，所述组合物的特征在于，其在 900℃的温度下煅烧 4 个小时后的比表面积为至少 15m^2/g，所述组合物的特征还在于，在 900℃下 4 小时的第一煅烧以及之后在 1000℃下 10 小时的第二煅烧之后，其比表面积的变化为至多 15%，所述组合物的特征还在于，在 900℃下 4 小时的第一煅烧以及之后在 1100℃下 10 小时的第二煅烧之后，其比表面积的变化为至多 20%，并且所述组合物具有的氧化铈/氧化锆质量比为 10/90-90/10，除铈之外的稀土元素的氧化物含量为至多 30 重量%。

7. 权利要求 1-5 之一的组合物，其特征在于，在 1000℃下煅烧 10 小时之后，其具有至少 8m^2/g 的比表面积。

8. 权利要求 6 的组合物，其特征在于，在 1000℃下煅烧 10 小时之后，其具有至少 15m^2/g 的比表面积。

9. 权利要求 1-6 之一的组合物，其特征在于，在 1200℃下煅烧 10 小时之后，其具有至少 3m^2/g 的比表面积。

10. 权利要求 1、2、5 或 6 之一的基于氧化铈、氧化锆和至少一种除铈之外的稀土元素的氧化物的组合物，其特征在于，在 1200℃下煅烧 10 小时之后，其具有至少 8m^2/g 的比表面积。

11. 权利要求 3、5 和 6 之一的组合物，其特征在于，在 900℃下 4 小时的第一煅烧以及之后在 1000℃下 10 小时的第二煅烧之后，其比表面积的变化为至多 10%。

12. 权利要求 3、5 和 6 之一的组合物，其特征在于，在 900℃下 4 小时的第一煅烧以及之后在 1000℃下 10 小时的第二煅烧之后，其比

表面积的变化为至多 5%。

13. 权利要求 3、5 和 6 之一的组合物，其特征在于，在 1200°C 下的第三煅烧之后，该组合物所具有的比表面积的变化为至多 75%，所述比表面积的变化是在 1000°C 下煅烧 10 小时后的比表面积与在 1200°C 下煅烧 10 小时后的比表面积之间测定的。

14. 权利要求 1、2、5 或 6 之一的组合物，其特征在于，其包括至少一种除铈之外的稀土元素的氧化物，该除铈之外的稀土元素选自镧、钕和镨。

15. 权利要求 1、2、5 或 6 之一的组合物，其特征在于，其除铈之外的稀土元素的氧化物含量为至多 20 重量%。

16. 权利要求 1、2、5 或 6 之一的组合物的制备方法，其特征在于它包括以下步骤：

- （a）形成一种包括铈化合物、锆化合物以及非必需的上述稀土元素的化合物的混合物；

- （b）将所述混合物与碱性化合物接触，由此获得沉淀物；

- （c）在含水介质中加热所述沉淀物；

- （d）将表面活性剂添加到在上面步骤中获得的沉淀物中，所述表面活性剂选自羧甲基化脂肪醇的乙氧基化物类型的表面活性剂；并且

- （e）煅烧如此获得的沉淀物。

17. 权利要求 16 的方法，其特征在于，通过将上述混合物引入到溶液形式的碱性化合物中而使所述混合物与该碱性化合物接触。

18. 权利要求 16 或 17 的方法，其特征在于，沉淀物被加热到至少 100°C 的温度。

19. 一种催化体系，其特征在于，它包括权利要求 1、2、5 或 6 之一的组合物。

20. 一种处理内燃机废气的方法，其特征在于，使用权利要求 19 的催化体系或权利要求 1、2、5 或 6 之一的组合物作为催化剂。

在900°C-1000°C下具有稳定的比表面积的基于铈和锆的氧化物的组合物，其制备方法和其作为催化剂的用途

本发明涉及一种在900°C-1000°C下具有稳定的比表面积的基于氧化铈、氧化锆和任选地另一种稀土元素的氧化物的组合物，其制备方法及其作用催化剂的用途。

目前已知，对于用于内燃机废气处理的催化剂（汽车后燃催化作用）来说，尤其是对于所谓的“多功能”催化剂来说，氧化锆和氧化铈看来是两种特别有利的组分。多功能催化剂是指不仅能够进行氧化，特别是废气中存在的一氧化碳和烃的氧化，而且还可进行还原，特别是同样存在于这些废气中的氮氧化物的还原的催化剂（三用催化剂）。

目前可获得的这种类型的催化剂通常能够在大约900°C-1200°C的温度下保持相对高的比表面积。但是，在该已知催化剂的情况下，在上述两个温度端值之间的所述比表面积的变化可能是非常明显的，因而需要一种在该温度范围内只具有较小的比表面积变化的产品。这是因为小的变化使得能够降低在催化剂上沉积的贵金属的烧结，从而使得这些金属在所述的整个温度范围内更为可用。

本发明的目的在于这种产品。

为了此目的，并且根据第一实施方案，本发明的组合物基本上由氧化铈和氧化锆组成，并且其特征在于，在900°C下4小时的第一煅烧以及之后在1000°C下10小时的第二煅烧之后，其比表面积的变化为至多20%。

根据第二实施方案，本发明的组合物基于氧化铈、氧化锆和至少一种除铈之外的稀土元素的氧化物，并且其特征在于，在900°C下4小时的第一煅烧以及之后在1000°C下10小时的第二煅烧之后，其比表面积的变化为至多15%。

本发明还涉及这类组合物的制备方法，并且该方法的特征在于它

包括以下步骤:

-（a）制备一种包括铈化合物、锆化合物以及如果需要的话的上述稀土元素的化合物的混合物;

-（b）将所述混合物与碱性化合物接触，由此获得沉淀物;

-（c）在含水介质中加热所述沉淀物;

-（d）将表面活性剂添加到在上面步骤中获得的沉淀物中，所述表面活性剂选自羧甲基化脂肪醇的乙氧基化物类型的表面活性剂；并且

-（e）煅烧如此获得的沉淀物。

通过阅读以下的描述以及用于揭示本发明的各种具体但非限制性的实施例，本发明的其它特征、细节和优点将会更加清晰。

术语“比表面积”是指根据 ASTM D 3663-78 标准通过氮吸附法测定的 BET 比表面积，该标准是以 *The Journal of the American Chemical Society*, 60, 309(1938)中描述的 Brunauer-Emmett-Teller 方法为基础制定的。

术语“稀土元素”是指包含钇的族中的元素和周期表中原子数为 57-71 的元素。

除非另有说明，含量是以氧化物给出的。氧化铈为二氧化铈的形式。

应当指出的是，在下文中，除非另有说明，端值被包含在给定数值范围内。

本发明组合物在两个实施方案中的不同之处在于它们的成分的类型不同。在第一实施方案中，这些组合物基本上由氧化铈和氧化锆组成。这应当理解为该组合物不包含另一元素的另一氧化物，该另一元素可以是除铈之外的稀土元素形式的所述组合物表面稳定剂。

氧化铈和氧化锆的相对比例可以在大的范围内变化。因而，氧化铈/氧化锆质量比可以例如在下述范围内变化: 约 10/90-90/10，特别是 20/80-60/40，甚至更特别是 20/80-40/60。

在本发明第二实施方案的情况下，组合物基于氧化铈、氧化锆和

至少一种除铈之外的稀土元素的氧化物。在这种情况下，组合物因此包含至少三种氧化物，并且尤其是包含四种。除铈之外的稀土元素特别可选自钇、镧、钕和镨以及它们的组合。因此，作为所述第二实施方案的组合物，特别可以提及的是基于氧化铈、氧化锆和氧化镧的那些组合物，基于氧化铈、氧化锆、氧化镧和氧化钕的那些组合物，以及基于氧化铈、氧化锆、氧化镧和氧化镨的那些组合物。

仍然是在所述第二实施方案的情况下，除铈之外的稀土元素的氧化物的含量相对于整个组合物通常至多为 30 重量%，特别是至多 20 重量%。该含量更特别可以是至多 15%，更进一步为至多 10%。另外，其通常是至少 1%，更尤其是至少 5%。在所述第二实施方案的情况下，氧化铈/氧化锆质量比的变化范围尤其可以是 0.25-4，更尤其是 0.25-2，甚至更特别是 0.25-1。

本发明组合物的基本特征是在 900°C-1000°C 之间其比表面积的稳定性。对于本说明书而言，通过在 900°C 下煅烧 4 小时后所具有的表面积（S_{900}），在 1000°C 下煅烧 10 小时后所具有的表面积（S_{1000}）以及在 1200°C 下煅烧 10 小时后所具有的表面积（S_{1200}）之间的变化来测定所述稳定性，所述变化用相应的比例来表示：（S_{900}-S_{1000}）/S_{900} 和（S_{1000}-S_{1200}）/S_{1000}，以%表示。

在第一实施方案的情况下，在 900°C-1000°C 之间的所述变化为至多 20%。在第二实施方案的情况下，在 900°C-1000°C 之间的所述变化为至多 15%。

这些变化甚至可以更小，即小于 10%，或者甚至小于 5%。根据一个优选的实施方案，这些变化可以是 0 或接近 0。

也可在 900°C-1100°C 之间观察到这种稳定性，也就是说在 900°C-1000°C 之间的上述表面积变化（根据第一和第二实施方案分别为至多 20%和至多 15%）同样也适用于 900°C/4 小时-1100°C/10 小时的变化范围。

在更高的温度下也表现出了这种稳定性。因而，在 1200°C 下的第三煅烧之后，该组合物所具有的比表面积的变化为至多 75%，优选至

多 60%，所述比表面积的变化是在 1000℃下煅烧之后的比表面积值与在 1200℃下煅烧后的比表面积值之间测定的。

本发明组合物的比表面积可以在大的范围内变化。通常，在 900℃的温度下煅烧 4 个小时后的比表面积为至少 $8m^2/g$。在根据第二实施方案的组合物的情况下，该表面积可以更具体的是至少 $15m^2/g$。在相同时间和温度的条件下，本发明能够获得，对于第一实施方案来说具有直至至少 $15m^2/g$ 表面积的组合物，以及对于第二实施方案来说具有直至至少 $35m^2/g$ 表面积的组合物。在 1000℃下 10 小时后，由于在这两个温度之间的比表面积的稳定性，因而可以呈现出基本上相同的值。

在 1200℃的温度下煅烧 10 个小时后，本发明的组合物具有的比表面积是至少 $3m^2/g$，优选至少 $5m^2/g$，更特别为至少 $8m^2/g$，尤其在第二实施方案的情况下具有这后两个值。

本发明组合物还具有作为另外性质的在 900℃-1000℃之间基本恒定的 OSC（储氧能力）。因而，对于在 1000℃下煅烧的产品来说，其 OSC 的降低相对于在 900℃下煅烧的产品的 OSC 值为至多 20%，优选至多 15%。

本发明组合物还具有特定的孔隙率。这是因为它们包含中孔，即尺寸为 10nm-200nm 且以约 50nm 为中心分布的孔。在 900℃然后在 1100℃下煅烧的组合物的情况下，这种孔尺寸和这种孔分布是基本上相同的。这些尺寸值通过汞孔度测定法（使用包括两个低压站和一个高压站的 Micromeritic Autopore 9410 孔度计来进行分析）来获得。

下面将描述本发明的组合物的制备方法。

该方法的第一步骤因而在于在液体介质中制备锆化合物、铈化合物和任选的上述稀土元素的化合物的混合物。

所述混合通常是在液体介质（优选水）中进行的。

化合物优选是可溶化合物。这些尤其可以是锆、铈和稀土元素的盐。这些化合物可以选自硝酸盐、硫酸盐、醋酸盐、氯化物和硝酸高铈铵。

作为实例，由此可以提及的是硫酸锆、硝酸氧锆或二氯氧化锆。

最一般地使用硝酸氧锆。还可以特别提及的是铈（IV）盐如硝酸盐或硝酸高铈铵，它们在这里是特别合适的。可以使用硝酸高铈。使用纯度至少为 99.5%,更特别是至少 99.9%的盐是有利的。硝酸高铈水溶液例如可通过硝酸与水化二氧化铈的反应来获得，该水化二氧化铈通常是通过亚铈盐（例如，硝酸亚铈）与氨溶液在过氧化氢存在下进行反应来制备的。还可以特别地使用一种硝酸高铈溶液，该硝酸高铈溶液是按照如文献 FR-A-2 570 087 中所述的硝酸亚铈溶液的电解氧化方法而获得的，该溶液在此构成了一种有利的原料。

在此应当指出，铈盐或氧锆盐的水溶液可具有一定的初始游离酸度，其可通过加入碱或酸进行调节。但是，使用如上所述的实际上具有一定初始游离酸度的铈和锆盐的初始溶液与使用事先将被中和至更高或更低程度的溶液均是可以的。所述中和可通过向上述混合物中添加碱性化合物以限制其酸度而得以实现。这种碱性化合物例如可以是氨溶液或碱金属（钠、钾等）氢氧化物的溶液，但优选氨溶液。

最后应当指出的是，当起始混合物包含其中铈为 Ce（III）形式的铈化合物时，优选在该方法的过程中使用氧化剂，如过氧化氢。该氧化剂可用于在步骤（a）期间或在步骤（b）期间（尤其是在后一步骤结束时）添加到反应混合物中。

还可以使用溶胶作为锆或铈的起始化合物。术语“溶胶”是指由基于锆或铈化合物的胶态尺寸，即尺寸为约 1nm-约 500nm 的固体细颗粒悬浮在含水液相中而构成的任何系统，所述化合物通常是锆或铈氧化物和/或水化氧化物，此外，所述颗粒还可任选地包含残余量的键合或吸附的离子，如硝酸根、乙酸根、氯化物或铵离子。需要指出的是，在所述溶胶中，锆或铈可以完全是胶体的形式，或者同时是离子和胶体的形式。

该混合物是由最初为固体状态的化合物（其随后被引入到例如含水底料中）而获得还是直接由这些化合物的溶液（所述溶液随后以任意顺序混合）获得并没有什么差别。

在该方法的第二步骤（b）中，将所述混合物与碱性化合物接触。

作为碱或碱性化合物，可以使用氢氧化物类的产品。可以提及的是碱金属或碱土金属氢氧化物。还可以使用仲、叔或季胺。但是，胺和氨水是优选的，因为它们能够减少碱金属或碱土金属阳离子污染的风险。还可提到的有脲。该碱性化合物通常以水溶液的形式使用。

混合物与溶液彼此接触的方式，即它们的引入顺序并不是关键因素。但是，这种接触可通过把混合物添加到碱性化合物的溶液中来进行。

混合物与溶液之间的接触或反应，尤其是将混合物添加到碱性化合物的溶液中，可以在单一步骤中进行，或者逐步或连续地进行，并且这优选地在搅拌下进行。这优选在室温下进行。

该方法的下一个步骤（c）是在含水介质中加热沉淀物的步骤。

所述加热可直接在与碱性化合物反应后获得的反应混合物上进行，或者在通过把沉淀物与反应混合物分离，洗涤（如果需要的话）并将沉淀物放回到水中后获得的悬浮液上进行。介质被加热的温度为至少 100°C 且更优选至少 130°C。该加热操作可通过将液体介质引入到一个封闭容器（压热器型的封闭反应器）中来进行。在以上给定的温度条件下并且在含水介质中，作为示例可以说明的是，在封闭反应器中的压力可以在下述数值范围内变化：大于 1 巴（10^5Pa）至 165 巴（$1.65x10^7$Pa），优选为 5 巴（$5x10^5$Pa）至 165 巴（$1.65x10^7$Pa）。所述加热还可以在温度接近 100°C 的开放反应器中进行。

可以在空气中或者在惰性气体气氛下（优选在氮气氛下）进行所述加热。

加热的持续时间可以在一个大范围内变化，如 1-48 小时，优选 2-24 小时。同样地，温度上升的速率并不是关键因素，因而可通过将介质加热 30 分钟至 4 小时而达到固定的反应温度，这些数值仅仅是作为示例给出的。

被加热的介质通常具有至少为 5 的 pH 值。优选地，该 pH 为碱性，也就是说，其大于 7，更特别为至少 8。

可进行几个加热操作。因此，在加热步骤和任选的洗涤步骤之后获

得的沉淀物可再次悬浮于水中，随后对如此获得的介质进行另一次加热操作。该另一次加热操作可在与第一次加热相同的条件下进行。

在该方法的步骤（d）中，将表面活性剂添加到在上面步骤中获得的沉淀物中，所述表面活性剂选自羧甲基化脂肪醇的乙氧基化物类型的表面活性剂。

术语“羧甲基化脂肪醇的乙氧基化物类型的产品”指的是由在链端具有 CH_2-COOH 基团的乙氧基化或丙氧基化脂肪醇构成的产品。

这些产品可以对应于下式：

$$R_1\text{-}O\text{-}(CR_2R_3\text{-}CR_4R_5\text{-}O)_n\text{-}CH_2\text{-}COOH$$

其中，R_1表示饱和或不饱和的碳链，其长度通常为至多 22 个碳原子，优选至少 12 个碳原子；R_2、R_3、R_4和 R_5可以是相同的并表示氢，或者 R_2可表示 CH_3基团，并且 R_3、R_4和 R_5表示氢；n 是非零整数，其可以高达 50，并且更特别为 5-15。应当指出，表面活性剂可由其中 R_1可以分别是饱和以及不饱和的上式产品或者同时包含-CH_2-CH_2-O-和-C（CH_3）-CH_2-O-基团的产品的混合物组成。

还应当指出的是，完全可以使用上述类型的几种表面活性剂的混合物。

可以采用两种方式来添加表面活性剂。可将其直接添加到在前述加热步骤获得的沉淀物的悬浮液中。也可以将其添加到通过任何已知方法与进行加热的介质分离的固体沉淀物中。

所使用的表面活性剂的用量可以在下述范围内变化：大约 30%-200%，特别是 50%-200%，这些用量是以表面活性剂相对于组合物重量的重量百分数表示的。更具体地，所述量可以是 50-150%，更特别是 50-100%。

在本发明方法的最后一个步骤中，回收的沉淀物随即被煅烧。所述煅烧可以提高所形成产品的结晶度，并且其还可以根据预定本发明组合物随后的使用温度进行调节和/或选择，这要考虑到以下的事实，即产品的比表面积越低，所采用的锻烧温度越高。所述锻烧通常在空气中进行，当然也不排除例如在惰性气体或受控（氧化或还原）气氛

中进行锻烧。

实际上，煅烧温度通常被限制在 300-900℃。

上述的本发明组合物或者在上面探究的方法中获得的本发明组合物是粉末形式的，但它们也可以任选地被制成各种尺寸的颗粒、珠状、圆柱形或蜂窝形式。

本发明组合物可被用作催化剂或者催化剂载体。因而，本发明还涉及包括本发明组合物的催化体系。对于所述体系来说，这些组合物可应用到通常在催化领域中使用的任何载体上，即尤其是热惰性载体上。所述载体可选自氧化铝、二氧化钛、氧化铈、氧化锆、二氧化硅、尖晶石、沸石、硅酸盐、结晶磷酸硅铝、结晶磷酸铝。

该组合物还可用在下述这类催化体系中，该催化体系包括在例如金属或陶瓷整体类型的底物上具有催化性质且基于这些组合物的修补基面涂层（wash coat）。该修补基面涂层本身还可包括上述类型的载体。这种修补基面涂层通过将组合物与载体混合以形成随后可沉积在底物上的悬浮液而获得。

这些催化体系，更具体的说是本发明的组合物用途广泛。它们特别适用于并且因此可用在各种反应的催化作用中，如烃或其它有机化合物的脱水、加氢硫化、加氢脱氮、脱硫、加氢脱硫、脱氢卤化、重整、蒸汽重整、裂化、加氢裂化、氢化、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、内燃机废气的处理、脱金属、甲烷化、变换、由内燃机（如在不足工作状态下运行的柴油机或汽油机）排出的烟灰的催化氧化。最后，本发明的催化体系和组合物可被用作 NOx 阱。

在这些催化用途中，本发明组合物与贵金属结合使用，所述组合物因而起到了这些金属的载体的作用。这些金属的种类以及把这些金属引入载体组合物中的技术对于本领域技术人员来说是熟知的。例如，这些金属可以是铂、铑、钯或铱，并且它们尤其可通过浸渍添加到组合物中。

在上述用途当中，处理内燃机废气（汽车后燃催化作用）是一个

特别有利的应用。因此，本发明还涉及一种处理内燃机废气的方法，其特征在于如上所述的催化体系或上述本发明组合物被用作催化剂。

下面将描述实施例。

实施例 1

根据下面给出的操作方法制备各种不同组合物。

向搅拌的烧杯中加入硝酸锆（80g/l）和铈为氧化态 III 的硝酸铈（496g/l）以及，取决于所制备的各种组合物，硝酸镧（454g/l）、硝酸钕（524g/l）和/或硝酸镨。随后加入蒸馏水，以获得 1 升的这些硝酸盐的溶液。

向搅拌的反应器中加入氨水溶液（12mol/l），过氧化氢（110 体积），并在随后加入蒸馏水，以获得 1 升的总体积。计算氨水的量以使其相当于待沉淀混合物中存在的硝酸根离子量的 1.4 倍，以摩尔计。计算过氧化氢的量以使其相当于铈离子量的 6 倍，以摩尔计。在 1 小时的时间当中将该硝酸盐溶液加入到恒定搅拌的反应器中，以获得悬浮液。

将所获得的悬浮液置于配备有搅拌器的不锈钢压热器中。在搅拌下，在 2 小时的时间当中将介质的温度提高至 150°C。

随后在 Büchner 漏斗上过滤如此得到的悬浮液。回收含 X 重量%氧化物的沉淀物。

将质量为 Z（g）的含 U 重量%表面活性剂的凝胶添加到质量为 Y（g）的沉淀物中，以获得均匀的糊料。该表面活性剂是式 $R-O(-CH_2-CH_2-O)_9-CH_2-COOH$ 并且其平均分子量为 825 的乙氧基化产品的混合物，其中 R 是 $C_{16}H_{33}$ 棕榈酸（饱和）型或 $C_{18}H_{35}$ 油酸（不饱和链）型的碳链。

随后将所获得的混合物加热到 900°C，并在此温度下 4 小时。

下表 1 给出了各个实施例的 X、Y、Z 和 U 的值。

表 1

实施例	X	Y	Z	U
1	18.8	50	9.4	100
2	19	50	6.17	90
3	22.3	50	7.25	90
4	30.5	48	9.52	90
5	25.9	50	15.15	100
6	19.8	50	3.86	90

下表 2 给出了制备的组合物的特性。

表 2

实施例	组成	比例（氧化物的重量%）
1	$ZrO_2/CeO_2/La_2O_3/Nd_2O_3$	72/21/2/5
2	$ZrO_2/CeO_2/La_2O_3/Nd_2O_3$	65/22/6.5/6.5
3	$ZrO_2/CeO_2/La_2O_3$	55/40/5
4	$ZrO_2/CeO_2/La_2O_3/Pr_2O_3$	30/60/3/7
5	ZrO_2/CeO_2	60/40
6	$ZrO_2/CeO_2/La_2O_3/Nd_2O_3$	72/21/2/5

实施例 1 的组合物在 1100°C 下煅烧之后具有以大约 50nm 为中心分布的尺寸为 20nm-200nm 的中孔。

下表 3 给出了对于各个实施例的比表面积及其在各种不同温度下的变化。

表 3

实施例	比表面积（m^2/g）				
	900°C(4h)	1000°C(10h)	变化*	1200°C(10h)	变化**
1	21.2	20.3	4%	9.6	50%
2	18.2	17.3	5%	10	40%
3	16	14.7	8%	8.4	39%
4	12.3	11.7	5%	5.7	49%
5	10.7	10.5	2%	5	51%
6	29	29	0%	10	66%

* 在 900°C-1000°C 之间的比表面积的变化%;

** 在1000℃-1200℃之间的比表面积的变化%。

实施例1的组合物在1100℃下煅烧10小时后还具有20m^2/g的比表面积。

还使用下述方法测定了实施例1的产品的动态OSC的变化。

将30mg的产品预先进行煅烧，对于第一试样来说是900℃下4小时，对于第二试样来说是1200℃下4小时。将该试样置于温度可以调节为350℃、400℃和450℃的反应器中。向该反应器中交替注入确定量的CO（在氦中5%）和O_2（在氦中2.5%），频率为1Hz（一秒钟注入一次），流量为200cm^3/m。使用质谱仪分析在反应器出口处的CO和O_2含量。

使用下式以ml O_2/g/s来表示OSC:

$$OSC\ (ml.g^{-1}.s^{-1}) = [\Delta(CO)\ x\ dCO] / (2\ x\ P)$$

在该式中，Δ(CO)表示每秒CO转化的量，dCO表示CO的流量，而P表示样品的质量。

下表4给出了实施例1的产品的OSC的变化

表4

	OSC （ml O_2/g/s）	
温度	900℃	1200℃
实施例1	0.25	0.22