



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106944031 A

(43)申请公布日 2017.07.14

(21)申请号 201610944859.7

(22)申请日 2012.07.13

(30)优先权数据

102011107702.6 2011.07.14 DE

11193944.3 2011.12.16 EP

(62)分案原申请数据

201280034908.3 2012.07.13

(71)申请人 特莱巴赫工业有限公司

地址 奥地利特莱巴赫

申请人 赛苏德国股份有限公司

(72)发明人 K.舍曼兹 A.萨加 M.舍内伯恩

R.格洛克勒 K.达尔曼恩

F.阿尔伯 S.罗夫斯

(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001

代理人 段菊兰 李炳爱

(51)Int.Cl.

B01J 23/10(2006.01)

B01J 35/10(2006.01)

权利要求书1页 说明书18页

(54)发明名称

具有增强的热稳定性的氧化铈氧化锆氧化铝组合物

(57)摘要

本发明涉及包含Al-氧化物、Ce-氧化物和Zr-氧化物的经煅烧的混合氧化物,其中所述混合氧化物包含:5-90重量%的铈,20-80重量%的铝,5-80重量%的锆,和0-12重量%的稀土金属(RE),其中铈、锆、铝和稀土金属分别以CeO₂、ZrO₂、Al₂O₃或RE₂O₃形式计算并且其中当在1200℃下处理4小时时所述经煅烧的混合氧化物具有超过20 m²/g的表面积(BET)。

1. 包含Al-氧化物、Ce-氧化物和Zr-氧化物的经煅烧的混合氧化物,其中所述混合氧化物包含:

5-90重量%的铈,

20-80重量%的铝,

5-80重量%的锆,和

0-12重量%的稀土金属 (RE),

其中铈、锆、铝和稀土金属分别以 CeO_2 、 ZrO_2 、 Al_2O_3 或 RE_2O_3 形式计算并且其中当在1200℃下处理4小时时所述经煅烧的混合氧化物具有超过 $20 \text{ m}^2/\text{g}$ 的表面积 (BET)。

2. 根据权利要求1所述的经煅烧的混合氧化物,其特征在于它包含:

5至50重量%的铈,

40至70重量%的铝,

5至40重量%的锆,和

0.1至 9重量%的稀土金属 (RE)。

3. 根据权利要求1或2所述的经煅烧的混合氧化物,其特征在于当在1200℃下处理4小时时它具有超过 $30 \text{ m}^2/\text{g}$ 的表面积 (BET)。

具有增强的热稳定性的氧化铈氧化锆氧化铝组合物

[0001] 本申请是申请日为2012年7月13日的申请号为201280034908.3的题为“具有增强的热稳定性的氧化铈氧化锆氧化铝组合物”的发明专利申请的分案申请。

技术领域

[0002] 本发明涉及具有增强的热稳定性的基于氧化铈(铈的氧化物)、氧化锆(锆的氧化物)和氧化铝(铝的氧化物)的组合物。

背景技术

[0003] 此类组合物可以在内燃机(例如燃料发动机和柴油发动机)的废气后处理的应用中用作封闭底漆(washcoat),例如用作催化剂(主要是三元催化剂,TWC)的组分,但也用在并入废气流(exhaust stream)的其它部分中,例如NO_x阱、柴油氧化催化剂(DOC)和柴油颗粒过滤器(DPF)。

[0004] 基于氧化铈-氧化锆的混合氧化物和氧化铝广泛用于汽车应用中,用于催化剂制备。例如,在WO 2008/113457中,记载了通过单独引入氧化铈/氧化锆的混合氧化物和氧化铝(掺杂镧的氧化铝)来制备封闭底漆,并因此是充分确立的方法。

[0005] 然而,其它类型的组合物材料也引起了注意,所述其它类型的组合物材料由以下组成:Al₂O₃,且其余部分通常为CeO₂、ZrO₂和任选的稳定剂,例如稀土金属氧化物或非稀土金属氧化物。例如,在US 5,883,037中记载了此种类型的组合物材料,US 5,883,037也关注此类化合物的表面稳定性。例如在第1栏第32至35行中,报道了除了其它性质之外,基于Ce-Zr-氧化铝的材料的表面稳定性对于有效作为催化剂是重要的。更详细地,US 5,883,037的实施例1涉及组合物50%Al₂O₃/La₂O₃(97%/3%)和50%CeO₂/ZrO₂/Pr₆O₁₁/Fe₂O₃(56%/30%/7%/7%)。在600℃下热处理2小时之后并在1050℃下额外热处理2小时之后,所述组合物氧化物展现出52m²/g的比表面积。没有报道在更高温下进行热处理且/或持续更长时期的条件下的比表面积值。

[0006] 在EP1 172 139中,报道了数种Al-Ce-Zr-Y-La组合物氧化物的制备和热稳定性,并且公开了由具有不同的氧化物比率的Al₂O₃/CeO₂/ZrO₂/Y₂O₃La₂O₃组成的各种组合物。记载了经由从相应的金属盐溶液开始的共沉淀来制备所述材料。形成作为中间体的Al-Ce-Zr-Y-La氢氧化物的悬浮液,在煅烧之后将其转化成相应的氧化物(参见第8页,第1至6行)。记载了此类组合物氧化物的表面积依赖于存在于所述组合物中的Al₂O₃的量。在实施例10至22中,其中Al₂O₃含量为21-25重量%(从公开于表2中的摩尔比率计算),所述化合物已经在1100℃下经受热处理20小时之后,比表面积为小于15m²/g(参见第14页表2)。如实施例24、27和31中所公开的,在Al₂O₃含量增加的情况下,在1100℃/20小时下热处理之后显示更高的表面积值。更详细地,在对应于具有57重量%的Al₂O₃含量的组合物的实施例24中,公开了在1100℃/20小时下煅烧之后,表面积为27m²/g,并且在对应于63%的Al₂O₃含量的实施例27和31中,在1100℃/20小时下煅烧之后,显示表面积分别为31m²/g和30m²/g。

[0007] 在WO 2006/070201中,报道了用于形成组合物氢氧化物或氧化物的改进方法,基

于氧化物计,所述组合物氢氧化物或氧化物包含氧化铝(Al_2O_3)和氧化锆(ZrO_2),并任选包含选自 CeO_2 、 La_2O_3 、 Nd_2O_3 、 Pr_6O_{11} 、 Sm_2O_3 、 Y_2O_3 和任选的其它稀土金属氧化物中的至少一种成员。记载了通过使用苛性碱作为沉淀剂,从金属盐溶液开始的共沉淀来制备所述化合物。保持严格的狭窄pH范围。根据W0 2006/070201,在沉淀过程中pH的偏差必须不超过 ± 1 。在W0 2006/070201的实施例6中,报道了由51% Al_2O_3 、14.2% CeO_2 和34.8% ZrO_2 组成的Al/Ce/Zr-组合物氧化物在850°C/4小时和在1100°C/2小时下热处理之后展现出表面积为 $43\text{m}^2/\text{g}$ 。在更苛刻的老化(在850°C/4小时和1200°C/2小时下热处理)之后,该化合物展现出表面积仅为 $16\text{m}^2/\text{g}$ 。没有公开针对其中热处理所述组合物氧化物更长时期(例如850°C/4小时+1150°C/36小时)的情况的表面积的信息。除了在长时间老化之后表面积降低的缺点之外,此外如W0 2006/070201中所公开的用于制备所述组合物氧化物的方法还具有一些缺点。即,通过从混合金属溶液(Al、Ce、Zr)共沉淀所形成的沉淀需要大量洗涤和再制浆(re-slurrying),用于恰当地除去苛性碱,所述苛性碱用于使金属组合物沉淀。另外,记载了需要在最后煅烧氢氧化物(湿滤饼)之前在120°C下对所获得的材料进行水热处理,以获得在表面区域(surface area)中具有合理稳定性的材料。然而,尽管记载了将所述材料再制浆,并使其经受大量洗涤,但最终产品仍然含有最高100ppm范围内的Na。Na是用于汽车应用的材料中的不想要的杂质,因为其可能不利于铈的作用,铈例如是用于除去 NO_x 的三元催化剂的一部分(参见,例如Norman Macleod等,Applied Catalysis B:Environmental中,第33卷,第4期,2001年10月25日,第335-343页)。另外,在沉淀步骤中使用大量的苛性碱会产生含有重污染硝酸盐的废水,导致环境问题(concerns)。

[0008] 在US 6 831 036中,记载了使水溶液中的硝酸铈和硝酸锆与勃姆石(**Böhmite**)接触。

[0009] 在US 6 306 794中,记载了复合氧化物(氧化铝和铈/锆氧化物)和粘合剂的制备。在US 6 306 794中没有记载来自铈和锆的氢氧化物。

[0010] 在W0 2006/119549中,记载了铈和锆的硝酸盐的溶解。

[0011] 铈和锆的氢氧化物不是水溶性的,并因此不存在于铈/锆的盐溶液中。

[0012] 尽管事实上氧化铝的氧化物和氧化铈/氧化锆的氧化物以及Al/Ce/Zr的组合物氧化物已经在世界范围内用于汽车应用中,但仍然需要改进此类材料的生产路线和性能(尤其在它们的热稳定性方面),以避免在将此类材料暴露于较高温度时表面积降低,并提高此类催化剂的寿命。

发明内容

[0013] 本发明的目的在于解决与Al/Ce/Zr组合物的有限的热稳定性相关的缺点,并在于改进此类化合物/组合物的制备方法;尤其在于避免伴随形成大量废水的共沉淀和水热处理步骤,此外,目的在于提供具有增强的表面稳定性(尤其在长期老化后)的组合物。

[0014] 一方面,本发明提供用于制备经煅烧的包含Al-氧化物、Ce-氧化物和Zr-氧化物的混合氧化物的方法,其包括如下步骤:

[0015] (a) 提供包含铈和锆的氢氧化物的含水浆料(slurry),

[0016] (b) 使铈和锆的氢氧化物与氧化铝前体接触,以获得固体的含水悬浮液,

[0017] (c) 将固体从含水悬浮液中分离并干燥,以获得固体组合物,

[0018] (d) 在450℃至1200℃的温度下煅烧步骤(c)的固体组合物至少1小时,以获得经煅烧的混合氧化物。

[0019] 当在1200℃下处理4小时时,根据本发明的Al/Ce/Zr-氧化物优选具有超过20m²/g或甚至30m²/g的表面积(BET)。

[0020] 在本文中,本发明提供的方法也称为“(根据)本发明的方法”。

[0021] 优选地,基于经煅烧的混合氧化物的总氧化物含量(TO)计,步骤(a)中的含水浆料包含以氧化铈(CeO₂)形式计算5重量%至90重量%范围内的铈。

[0022] 优选地,在步骤(d)中的经煅烧的混合氧化物包含5至90重量%(优选5至50重量%)的铈、20至80重量%(优选40至70重量%)的铝、5至80重量%(优选5至40重量%)的锆和任选的0至12重量%(优选0.1至9重量%)的稀土金属(RE);其中铈、锆和稀土金属(RE)分别以CeO₂、ZrO₂、Al₂O₃或RE₂O₃形式计算。

[0023] 另一方面,本发明提供根据本发明的方法,其中所述经煅烧的混合氧化物包含:

[0024] -5至90重量%(优选5至50重量%)的铈,

[0025] -20至80重量%(优选40至70重量%)的铝,

[0026] -5至80重量%(优选5至40重量%)的锆,和任选地

[0027] -0至12重量%(优选0.1至9重量%)的稀土金属(RE);

[0028] 其中铈、锆和稀土金属(RE)分别以CeO₂、ZrO₂、Al₂O₃或RE₂O₃形式计算。

[0029] 本发明的方法的有利实施方案的特征在于根据步骤(a)使用的Ce/Zr-氢氧化物含有至少一种稀土金属元素,优选选自Y、La、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb和Lu。

[0030] 另一方面,本发明提供根据本发明的方法,其中步骤(a)中的含水浆料进一步包含一种或更多种不同于铈的稀土金属的氢氧化物。

[0031] 本发明方法中的步骤(a)中所定义的含水浆料包括含水浆料1或含水浆料2。含水浆料1是铈和锆的氢氧化物的悬浮液,其任选包含其它稀土金属盐,用氢氧化铵并任选用H₂O₂和/或表面活性剂来处理该含水浆料1。含水浆料2是作为固体(湿滤饼)分离(例如过滤)并再悬浮于水中的含水浆料1,任选进一步例如用氨和/或表面活性剂来处理该含水浆料2。

[0032] 可以通过提供铈和锆盐(任选与其它稀土金属盐组合)的水溶液,并用氢氧化铵水溶液处理该水溶液来进行步骤(a)。任选且优选地,在用氢氧化铵处理之前或在氢氧化铵处理之后进行用H₂O₂进行的处理。将含水浆料的pH调节为7及更高,例如7至10。形成沉淀并获得含水浆料1。可以在步骤(b)中使用含水浆料1本身(as such),或可以例如通过过滤从含水浆料1中分离固体(湿滤饼),并且可以将分离的固体再悬浮并进一步用氨处理。任选地,进行采用表面活性剂的处理,可以使浆料1或浆料2或从浆料1中分离的固体与表面活性剂接触。优选在10至40℃的温度下(优选在室温下)进行步骤(a)。

[0033] 可通过以下方式进行步骤(b):将步骤(a)的含水浆料或来自步骤(a)的含水浆料的分离固体与氧化铝前体(例如氢氧化铝,例如勃姆石)在含水悬浮液中混合。优选在10至40℃的温度下(优选在室温下)进行步骤(b)。获得固体的含水悬浮液。任选地,在步骤(b)中,通过将表面活性剂加入含水悬浮液中进行采用表面活性剂的处理。任选地,可以在与步骤(a)的含水悬浮液混合之前用表面活性剂处理氧化铝前体。

[0034] 在步骤(c)中,例如通过过滤、离心(优选过滤)从含水悬浮液中分离固体并干燥。优选在90至150℃的温度下,任选在真空下进行干燥。任选地,使固体组合物与表面活性剂

接触,例如用表面活性剂浸渍。获得固体组合物,使其经受步骤(d)。

[0035] 在步骤(d)中,使步骤(c)中获得的固体组合物经受煅烧,即,在450℃至1200℃(优选600至1000℃,例如800至900℃)的温度下热处理至少1小时(例如数小时,例如1至10小时,如2至6小时)。

[0036] 根据本发明,惊人地发现,在本发明的方法中使用表面活性剂可以影响(例如可以提高)最终的Al/Ce/Zr组合物的表面区域(surface area)的稳定性。

[0037] 如果在根据本发明的方法中使用表面活性剂,优选地,步骤(a)的起始混合物包含表面活性剂(例如将表面活性剂加入步骤(a)中),或将表面活性剂加入步骤(b)中;或者将表面活性剂加入步骤(d)中。

[0038] 另一方面,本发明提供根据本发明的方法,其包括使用表面活性剂,例如,步骤(a)的含水浆料包含表面活性剂,例如将表面活性剂加入步骤(a)中;和/或步骤(b)中的固体的含水悬浮液包含表面活性剂,例如将表面活性剂加入步骤(b)中;和/或步骤(d)中的固体组合物包含表面活性剂,例如将表面活性剂加入步骤(d)中的固体组合物中。

[0039] 在本发明的一个实施方案中,在本发明的方法中,步骤(a)中的含水浆料和/或步骤(b)中的固体的含水悬浮液包含表面活性剂,例如其中在加入所述固体组分之前加入所述表面活性剂。

[0040] 用于在本发明的方法中使用的合适的表面活性剂包含降低液体和固体的界面张力的化合物,其例如包括有机化合物,例如其是两亲性的,同时包含疏水基团和亲水基团。优选的表面活性剂包括非离子型表面活性剂,例如包含氧化乙烯/氧化丙烯单元的非离子型表面活性剂,例如**Triton[®]**、**Tergitol[®]**,例如包含乙基酚乙氧基化物和氧化乙烯/氧化丙烯共聚物,或月桂酸。

[0041] 另一方面,本发明提供根据本发明的方法,其中步骤(c)中的干燥包括:

[0042] i) 过滤和空气干燥,例如在升高的温度下干燥和/或

[0043] ii) 喷雾干燥。

[0044] 还惊人地发现,Al/Ce/Zr组合物的表面区域(surface area)的增强的稳定性可能受到所使用的氧化铝前体的化合物性质的影响。如果步骤(b)中的氧化铝前体包含式 $\text{AlO}(\text{OH}) \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 的勃姆石和任选的氢氧化铝,任选地步骤(b)中的氧化铝前体由勃姆石构成,则获得令人感兴趣的结果。

[0045] 本发明方法中的优选勃姆石的孔体积为0.4至1.2ml/g和/或微晶大小为4至40nm,优选4至16nm,以(120)反射测量。

[0046] 独立于以上内容(independent thereof),本发明方法中的勃姆石优选具有如下纯度:含量为

[0047] -Si约0.01%或更低(以 SiO_2 形式计算);

[0048] - Fe_2O_3 约0.01%或更低(以 Fe_2O_3 形式计算);

[0049] -Na约0.002%或更低(以 Na_2O 形式计算);

[0050] -K约0.002%或更低(以 K_2O 形式计算);

[0051] -Ti约0.005%或更低(以 TiO_2 形式计算);

[0052] -其它元素约0.01%或更低(以它们的氧化物形式计算)。

[0053] 根据本发明的勃姆石为式 $\text{AlO}(\text{OH}) \cdot x \text{H}_2\text{O}$ 化合物。优选可通过水解铝醇化物

(aluminium alcoholate)获得的,例如可经由US 5,055,019中公开的方法(“用于制备勃姆石氧化铝的方法(Process for the Production of Boehmitic Aluminas)”)获得的勃姆石。根据这种方法,通过铝醇化物在水中的无盐水解并通过采用1.0至6.0m/s的圆周速度搅拌来获得具有3至100nm的限定孔径的,纯度为至少99.95% Al_2O_3 的勃姆石氧化铝,其中在对应于100至235℃的温度的1至30巴的水蒸气压力下,将获得的勃姆石浆料在高压釜中老化0.5至20小时的时期。

[0054] 根据本发明的优选实施方案,将铝醇化物用作起始原料,以获得高纯度勃姆石。可以通过所谓的齐格勒方法(优选包括过滤步骤作为清洁步骤)来制备铝醇化物。 C_1 -至 C_{24} -醇或其混合物可以用于形成铝醇化物。

[0055] 根据另一个优选实施方案,所使用的勃姆石或勃姆石浆料包含镧或钡化合物,优选在反应条件下可以溶于水中,以便获得包含1至10重量%的镧和/或钡(分别以 La_2O_3 或 BaO 形式计算)的勃姆石。

[0056] 如本文所述,本发明方法有用于制备具有突出有利的和惊人的性质的催化剂组合物。

[0057] 在本申请的对比实施例1中,显示了,在将如EP 1 172 139中所公开的共沉淀方法应用于与该申请中公开的组合物不同的组合物的情况下,获得了与根据本发明制备的组合物相比具有明显更低的表面稳定性的材料。在根据EP 1 172 139中公开的方法制备由50% Al_2O_3 、10% CeO_2 、36.5% ZrO_2 、1% La_2O_3 和2.5% Nd_2O_3 组成的组合物时,在1100℃/20小时下老化所述材料之后获得 $31\text{m}^2/\text{g}$ 的表面积。与之对比,如果根据本发明的方法用于制备相同的组合物,则在1100℃/20小时下老化之后获得明显更高(即在40至 $50\text{m}^2/\text{g}$ 的范围内)的表面积,例如如在本申请的实施例4至9和16至19中所标明的(lined out)。

[0058] 为了调查研究在更苛刻的老化条件(更高的温度和更长的老化时间)下的表面稳定性的目的,本申请中提供了对比实施例2。显示了,确切由如实施例1中所涉及的不同组分所构成的、并根据US 5,883,037的实施例1(通过使掺杂镧的氧化铝与由氨离子基于氧化铈/氧化锆/锆和铁的混合金属盐溶液所生成的沉淀接触)制备的组合物在1100℃/4小时下煅烧后展现出 $27\text{m}^2/\text{g}$ 的表面积,但在1150℃/36小时下煅烧后仅展现出 $5\text{m}^2/\text{g}$ 并在1200℃/4小时下煅烧后展现出 $7\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0059] 为了调查研究老化更长时期后的热稳定性性质,根据W0 2006/070201的实施例6的方法,如本申请对比实施例3中所公开的那样来合成化合物。发现在850℃/4小时和1050℃/36小时下热处理后的表面积值和在850℃/4小时和1150℃/36小时下热处理后的表面积值分别为 $50\text{m}^2/\text{g}$ (850℃) 和 $19\text{m}^2/\text{g}$ (1050℃/1150℃)。

[0060] 因此,在其它方面中,本发明提供组合物,例如可获得(例如根据本发明方法获得)的催化剂组合物。

[0061] 可获得(例如根据本发明的方法获得)的经煅烧的混合氧化物优选为复合材料,其包含氧化铝、以及氧化铈和氧化锆的固溶体,任选进一步包含稀土金属氧化物。

[0062] 根据本发明,发现勃姆石可以改进Al/Ce/Zr-氧化物组合物的表面区域(surface area)的稳定性。

[0063] 在其它方面中,本发明提供勃姆石用于改进Al/Ce/Zr-氧化物组合物的表面区域(surface area)的稳定性的用途。

[0064] 氧化铈和氧化锆的固溶体(任选进一步包含稀土金属氧化物)可以在适当时候例如根据已知方法(例如与已知方法类似地)来获得。

具体实施方式

[0065] 在以下实施例中,所有温度均以摄氏度(°C)计,并且是未经修正的。

[0066] 在本文的描述和实施例中使用以下缩写:

[0067] BET BET理论目的在于解释气体分子在固体表面上的物理吸附并充当用于测量材料的比表面积的重要分析技术的基础。在1938年,Stephen Brunauer、Paul Hugh Emmett和Edward Teller首次在J. Am. Chem. Soc., 1938, 60, 309 (英特网doi:10.1021/ja01269a023)中发表了关于BET理论的文章。“BET”由它们姓氏的首字母组成。

[0068] ROI 1000°C/2小时下的灼烧残余物

[0069] rt 室温

[0070] TO 总氧化物

[0071] 如本文中所示,氧化物的百分比标识为以“重量%”计的标识。根据DIN (Deutsche Industrie Norm) 66131,在使用N₂下,用Quantachrome NOVA 4000实施表面积(BET)分析。

[0072] 本文中所涉及的含水浆料为含水浆料1或含水浆料2。

[0073] 含水浆料1是铈和锆的氢氧化物的悬浮液,任选包含其它稀土金属盐,所述其它稀土金属盐用氢氧化铵处理,且任选用H₂O₂和/或表面活性剂处理。

[0074] 含水浆料2是作为固体(湿滤饼)分离并再悬浮于水中的含水浆料1,其任选进一步例如用氨和/或表面活性剂处理。

[0075] 原材料的制备

[0076] 实施例A

[0077] Ce/Zr/稀土氢氧化物悬浮液(含水浆料,过滤后称为“湿滤饼A”、“湿滤饼B”和“湿滤饼C”)的制备

[0078] 实施例A1

[0079] 湿滤饼A:CeO₂ (29%) ZrO₂ (62%) La₂O₃ (9%) /TO

[0080] 将117.97kg硝酸铈水溶液(CeO₂含量=29.5%)、555.22kg硝酸锆水溶液(ZrO₂含量=13.4%)和29.03kg晶体形式的硝酸镧(La₂O₃含量=37.2%)与497.78kg去离子水混合。将所得的混合物搅拌30分钟,获得澄清溶液。在剧烈搅拌下向所得溶液中加入18%氢氧化铵水溶液。调节为pH=3,并向所得混合物中加入52.9kg H₂O₂水溶液(30%),同时加入氨,直到调节至pH=7.25。将所得混合物搅拌另外半小时。形成沉淀并获得含水浆料1。经由压滤器将所得的含水浆料1过滤。获得固体形式的CeO₂ (29%) ZrO₂ (62%) La₂O₃ (9%) /TO,并用去离子水洗涤,获得湿滤饼A:CeO₂ (29%) ZrO₂ (62%) La₂O₃ (9%) /TO。

[0081] 收率=约500kg湿滤饼A,对应于120kg TO

[0082] ROI=24.2%

[0083] 实施例A2

[0084] 湿滤饼B:CeO₂ (20%) ZrO₂ (73%) La₂O₃ (2%) Nd₂O₃ (5%) /TO

[0085] 用2026mL去离子水处理346.6g硝酸铈水溶液(CeO₂含量=28.9%)、1503.9g硝酸锆水溶液(ZrO₂含量=24.27%)、26.53g晶体形式的硝酸镧(La₂O₃含量=37.7%)和65.45g

晶体形式的硝酸钕 (Nd_2O_3 含量 = 38.2%), 并将所得混合物搅拌几分钟, 获得澄清溶液。向所得溶液中加入 994.6 mL 冷却的 (10°C) 35% H_2O_2 水溶液, 并将所得混合物搅拌约 45 分钟。以约 40 mL/分钟的滴加速率向所得混合物中滴加 24% 氨水溶液 (冷却至 10°C), 直到调节至 $\text{pH} = 9.5$ 。形成沉淀并获得含水浆料 1。过滤所得的含水浆料 1。获得固体形式的 CeO_2 (20%) ZrO_2 (73%) La_2O_3 (2%) Nd_2O_3 (5%) / T0, 并用去离子水充分洗涤, 获得湿滤饼 B: CeO_2 (20%) ZrO_2 (73%) La_2O_3 (2%) Nd_2O_3 (5%) / T0。

[0086] 收率 = 约 2750 g 湿滤饼 B, 对应于 495 g T0

[0087] $\text{ROI} = 18\%$

[0088] 实施例 A3

[0089] 湿滤饼 C: CeO_2 (56.3%) ZrO_2 (40.4%) La_2O_3 (1.2%) Y_2O_3 (1.05%) / T0

[0090] 将 971.5 g 硝酸铈水溶液 (CeO_2 含量 = 28.9%)、947.5 g 硝酸锆水溶液 (ZrO_2 含量 = 21.33%)、15.53 g 晶体形式的硝酸镧 (La_2O_3 含量 = 37.7%) 和 35.2 g 晶体形式的硝酸钇 (Y_2O_3 含量 = 29.8%) 与 2000 mL 去离子水混合, 并将所得混合物搅拌几分钟, 获得澄清溶液。向所得溶液中加入 902 mL 冷却的 (10°C) 35% H_2O_2 水溶液, 并将所得混合物搅拌约 45 分钟。以约 40 mL/分钟的滴加速率向所得混合物中滴加 24% 氨水溶液 (冷却至 10°C), 直到调节至 $\text{pH} = 9.5$ 。形成沉淀并获得含水浆料 1。过滤所得的含水浆料 1。用去离子水充分洗涤所得固体, 获得湿滤饼 C: CeO_2 (56.3%) ZrO_2 (40.4%) La_2O_3 (1.2%) Y_2O_3 (1.05%) / T0。

[0091] 收率 = 约 2212 g 湿滤饼 C, 对应于 500 g T0

[0092] $\text{ROI} = 22.6\%$

[0093] 实施例 B

[0094] 勃姆石粉末和勃姆石悬浮液的制备

[0095] 实施例 B1

[0096] (可商购的) 勃姆石 DISPERAL HP 14 的制备

[0097] 以下述方式, 制备得自中性烷醇铝水解的氧化铝悬浮液或浆料:

[0098] 在 90°C 下, 将烷醇铝混合物 (例如在齐格勒/阿尔福尔方法的合成过程中作为中间体获得) 在搅拌容器中用去离子水水解。获得两个不混溶的相, 即, 上层醇相和下层氧化铝/水相。氧化铝/水相含有 Al_2O_3 含量为 10–11% 的勃姆石。将 500 g 这种氧化铝/水相 ($\text{pH} \ 9$) 分离, 并在环境反应器压力下, 于 98°C 以分批操作加入到反应器中。在设置反应器条件之后, 以 1.6 m/s 的圆周速度 (对应于 500 rpm 的搅拌速度), 使用常规搅拌器进行老化 16 小时。以 (120) 反射测量的喷雾干燥材料的微晶大小为 13.5 nm。获得 DISPERAL HP 14。

[0099] 氢氧化铝悬浮液的制备

[0100] 勃姆石悬浮液类型 1

[0101] 将 20.10 g 可商购的 DISPERAL HP 14 (Al_2O_3 含量 79.6%) 加入到 379.9 g 水中, 并外部搅拌 (stirred externally) 10 分钟。

[0102] 实施例 B2

[0103] (可商购的) 勃姆石 PURAL SB 的制备

[0104] 以下述方式, 制备得自中性烷醇铝水解的氧化铝悬浮液或浆料:

[0105] 在 90°C 下, 将烷醇铝混合物 (例如在齐格勒/阿尔福尔方法的合成过程中作为中间体获得) 在搅拌容器中用去离子水水解。获得两个不混溶的相, 即, 上层醇相和下层氧化铝/

水相。氧化铝/水相含有勃姆石,分离氧化铝/水相。以(120)反射测量的喷雾干燥材料的微晶大小为5.0nm。获得PURAL SB。

[0106] 氢氧化铝悬浮液的制备

[0107] 勃姆石悬浮液类型2

[0108] 将24.0g可商购的PURAL SB (Al_2O_3 含量75.1%)加入到376g水中,并外部搅拌10分钟。

[0109] 实施例B3

[0110] 氢氧化铝悬浮液的制备

[0111] 勃姆石悬浮液类型3(掺杂La)

[0112] 将17.9g可商购的DISPERAL HP 14 (Al_2O_3 含量79.6%)加入到382.1g水中,并外部搅拌10分钟。将9.6g乙酸镧溶液 (La_2O_3 含量7.01%)加入到该悬浮液中,并将所得混合物搅拌30分钟。

[0113] 实施例B4

[0114] 氢氧化铝悬浮液的制备

[0115] 勃姆石悬浮液类型4(掺杂La)

[0116] 将23.25g可商购的DISPERAL HP 8 (Al_2O_3 含量77.4%)加入到376.75g水中,并外部搅拌10分钟。将10.8g乙酸镧溶液 (La_2O_3 含量7.01%)加入到该悬浮液中,并将所得混合物搅拌30分钟。

[0117] 根据本发明的Al-氧化物、Ce-氧化物和Zr-氧化物的制备

[0118] 实施例1

[0119] CeO_2 (14.5%) ZrO_2 (31%) La_2O_3 (4.5%) Al_2O_3 (50%) /T0

[0120] 将根据实施例A1获得的103.31g湿滤饼A悬浮在200mL去离子水中,并使用外部搅拌器(Ultraturax)搅拌所得的混合物15分钟。使用24%氨水溶液将所得混合物的pH调节至9.5,并将所得混合物搅拌另外30分钟。过滤所得的含水浆料2,并用35.53g Triton **X-100**[®]浸渍所得固体。将所得的经浸渍的固体加入到555.56g勃姆石悬浮液类型1 (Al_2O_3 含量=4.5%)中。使用外部搅拌器将所得含水悬浮液剧烈搅拌30分钟,过滤并在120℃下将所得固体干燥过夜。在850℃/4小时下煅烧所得的固体组合物。

[0121] 获得约50g CeO_2 (14.5%) ZrO_2 (31%) La_2O_3 (4.5%) Al_2O_3 (50%)。

[0122] 850℃/4小时后的BET(新鲜材料):76m²/g

[0123] 1000℃/4小时后的BET:56.4m²/g

[0124] 1100℃/2小时后的BET:49.3m²/g

[0125] 1100℃/20小时后的BET:45.1m²/g

[0126] 实施例2

[0127] CeO_2 (14.5%) ZrO_2 (31%) La_2O_3 (4.5%) Al_2O_3 (50%) /T0

[0128] 将根据实施例A1获得的103.31g湿滤饼A悬浮在200mL去离子水中,并使用外部搅拌器(Ultraturax)搅拌所得的混合物15分钟。使用24%氨溶液将所得混合物的pH调节至9.5,并将所得混合物搅拌另外30分钟。向所得混合物中加入20.29g月桂酸,并将所得混合物搅拌另外30分钟。将所得的含水浆料2加入到555.56g勃姆石悬浮液类型1 (Al_2O_3 含量=4.5%)中。使用外部搅拌器将所得含水悬浮液剧烈搅拌30分钟,过滤并在120℃下将所得固

体干燥过夜。在850℃/4小时下煅烧所得的固体组合物。

[0129] 获得约50g CeO₂ (14.5%) ZrO₂ (31%) La₂O₃ (4.5%) Al₂O₃ (50%)。

[0130] 850℃/4小时后的BET (新鲜材料): 91m²/g

[0131] 1000℃/4小时后的BET: 62m²/g

[0132] 1100℃/2小时后的BET: 54m²/g

[0133] 1100℃/20小时后BET: 47m²/g

[0134] 实施例3

[0135] CeO₂ (14.5%) ZrO₂ (31%) La₂O₃ (4.5%) Al₂O₃ (50%) /T0

[0136] 用230mL去离子水处理63.92g硝酸锆水溶液 (ZrO₂含量=24.25%)、25.44g硝酸铈水溶液 (CeO₂含量=28.5%) 和5.97g晶体形式的硝酸镧 (La₂O₃含量=37.7%)，并将所得混合物搅拌几分钟，获得澄清溶液。向所得混合物中加入48.15mL冷却的 (10℃) 35% H₂O₂ 水溶液，并将所得混合物搅拌约45分钟。以40mL/分钟的滴加速率向所得混合物中滴加24%氨水溶液 (冷却至10℃)，直到调节至pH值为9.5。将所得含水浆料1加入到555.56g勃姆石悬浮液类型1 (Al₂O₃含量=4.5%) 中，并使用外部搅拌器剧烈搅拌所得含水悬浮液。向所得混合物中加入15.9g Triton **X-100**[®]，将所得悬浮液搅拌另外30分钟并过滤。在120℃下，将所得固体干燥过夜，获得在850℃/4小时下煅烧的固体组合物。

[0137] 获得50g CeO₂ (14.5%) ZrO₂ (31%) La₂O₃ (4.5%) Al₂O₃ (50%)。

[0138] 850℃/4小时后的BET (新鲜材料): 87m²/g

[0139] 1000℃/4小时后的BET: 77m²/g

[0140] 1100℃/2小时后的BET: 59m²/g

[0141] 1100℃/20小时后的BET: 47m²/g

[0142] 实施例4

[0143] CeO₂ (10%) ZrO₂ (36.5%) La₂O₃ (1%) Nd₂O₃ (2.5%) Al₂O₃ (50%) /T0

[0144] 用475mL去离子水处理123.73g硝酸锆水溶液 (ZrO₂含量=29.5%)、35.09g硝酸铈水溶液 (CeO₂含量=28.5%)、2.65g晶体形式的硝酸镧 (La₂O₃ 37.7%) 和6.54g晶体形式的硝酸钕 (Nd₂O₃ 38.2%)，并将所得混合物搅拌几分钟，获得澄清溶液。向所得混合物中加入95.5mL冷却的 (10℃) 35% H₂O₂ 水溶液，并将所得混合物搅拌约45分钟。以40mL/分钟的滴加速率向所得混合物中滴加24%氨水溶液 (冷却至10℃)，直到调节至pH=9.5。形成沉淀并过滤所得的含水浆料1。获得固体，用去离子水洗涤，并通过Triton **X-100**[®]在去离子水中的15%溶液洗涤沉淀来用32.8g Triton X-100进行浸渍。将所获得的经浸渍的固体悬浮在去离子水中，并将所得的含水浆料2与1111.1g勃姆石悬浮液类型1 (Al₂O₃含量=4.5%) 混合。使用外部搅拌器将所得含水悬浮液剧烈搅拌2小时，过滤并在120℃下将所得固体干燥过夜 (约20小时)。在850℃/4小时下煅烧所得的固体组合物。

[0145] 获得100g CeO₂ (10%) ZrO₂ (36.5%) La₂O₃ (1%) Nd₂O₃ (2.5%) Al₂O₃ (50%)。

[0146] 850℃/4小时后的BET (新鲜材料): 99m²/g

[0147] 1000℃/4小时后的BET: 87m²/g

[0148] 1100℃/2小时后的BET: 65m²/g

[0149] 1100℃/20小时后的BET: 53m²/g

[0150] 实施例5

[0151] CeO₂ (10%) ZrO₂ (36.5%) La₂O₃ (1%) Nd₂O₃ (2.5%) Al₂O₃ (50%) /TO

[0152] 用475mL去离子水处理75.2g硝酸锆水溶液(ZrO₂含量=24.3%)、35.09g硝酸铈水溶液(CeO₂含量=28.5%)、2.65g晶体形式的硝酸镧(La₂O₃ 37.7%)和6.54g晶体形式的硝酸钕(Nd₂O₃ 38.%)，并将所得混合物搅拌几分钟，获得澄清溶液。向所得混合物中加入95.5mL冷却的(10℃)35%H₂O₂水溶液，并将所得混合物搅拌约45分钟。以40mL/分钟的滴加速率向所得混合物中滴加24%氨水溶液(冷却至10℃)，直到调节至pH=9.5。形成沉淀并过滤所得的含水浆料1。用去离子水洗涤所得固体，并用15g Tergitol**15-S-9**[®]进行浸渍。将所获得的经浸渍的固体悬浮在去离子水中，并将所得的含水浆料2与555.56g勃姆石悬浮液类型1(Al₂O₃含量=4.5%)混合。使用外部搅拌器将所得的含水悬浮液剧烈搅拌2小时并过滤。在120℃下将所得固体干燥过夜(约20小时)。在850℃/4小时下煅烧所得的固体组合物，获得50g CeO₂ (10%) ZrO₂ (36.5%) La₂O₃ (1%) Nd₂O₃ (2.5%) Al₂O₃ (50%)。

[0153] 850℃/4小时后的BET(新鲜材料):92.5m²/g

[0154] 1000℃/4小时后的BET:71m²/g

[0155] 1100℃/2小时后的BET:57m²/g

[0156] 1100℃/20小时后的BET:51m²/g

[0157] 实施例6

[0158] CeO₂ (10%) ZrO₂ (36.5%) La₂O₃ (1%) Nd₂O₃ (2.5%) Al₂O₃ (50%) /TO

[0159] 用574mL去离子水处理150.52g硝酸锆水溶液(ZrO₂含量=24.25%)、35.09g硝酸铈水溶液(CeO₂含量=28.5%)、2.65g晶体形式的硝酸镧(La₂O₃ 37.7%)和6.54g晶体形式的硝酸钕(Nd₂O₃ 38.2%)，将所得混合物搅拌几分钟，获得澄清溶液。向所得混合物中加入95.5mL冷却的(10℃)35%H₂O₂，并将所得混合物搅拌约45分钟。以40mL/分钟的滴加速率向所得混合物中滴加24%氨水溶液(冷却至10℃)，直到调节至pH=9.5。向所得混合物中加入18.8g月桂酸并，将所得混合物搅拌1小时。形成沉淀并过滤所得的含水浆料1。用去离子水洗涤由此获得的固体，悬浮在去离子水中并与1111.11g勃姆石悬浮液类型1(Al₂O₃含量=4.5%)混合。使用外部搅拌器将所得的含水悬浮液剧烈搅拌2小时并过滤。在120℃干燥所得固体过夜。在850℃/4小时下煅烧所得的固体组合物。

[0160] 获得100g CeO₂ (10%) ZrO₂ (36.5%) La₂O₃ (1%) Nd₂O₃ (2.5%) Al₂O₃ (50%)。

[0161] 850℃/4小时后的BET(新鲜材料):110m²/g

[0162] 1000℃/4小时后的BET:90m²/g

[0163] 1100℃/2小时后的BET:64m²/g

[0164] 1100℃/20小时后的BET:53m²/g

[0165] 实施例7

[0166] CeO₂ (10%) ZrO₂ (36.5%) La₂O₃ (1%) Nd₂O₃ (2.5%) Al₂O₃ (50%) /TO

[0167] 将根据实施例A2(ROI 18%)获得的139.66g湿滤饼B悬浮在200mL去离子水中，使用外部搅拌器(Ultraturex)将所获得的含水浆料2搅拌10分钟，并与543.5g勃姆石悬浮液类型1(Al₂O₃含量4.6%)混合。在室温下将所获得的含水悬浮液搅拌2小时并过滤。将所得固体在120℃下干燥过夜，并在850℃/4小时下煅烧所获得的固体组合物。

[0168] 获得约50g CeO₂ (10%) ZrO₂ (36.5%) La₂O₃ (1%) Nd₂O₃ (2.5%) Al₂O₃ (50%)。

[0169] 850℃/4小时后的BET(新鲜材料):96m²/g

[0170] 1000℃/4小时后的BET:64m²/g

[0171] 1100℃/4小时后的BET:53m²/g

[0172] 1100℃/20小时后的BET:42m²/g

[0173] 实施例8

[0174] CeO₂ (10%) ZrO₂ (36.5%) La₂O₃ (1%) Nd₂O₃ (2.5%) Al₂O₃ (50%) /T0

[0175] 将根据实施例A2 (ROI 18%) 获得的146.1g湿滤饼B悬浮在300mL去离子水中,使用外部搅拌器(Ultraturex)将所获得的混合物搅拌10分钟,并加入16.6gTriton **X-100**[®]。将所获得的含水浆料2搅拌2小时,与610g勃姆石悬浮液类型1 (Al₂O₃含量4.1%) 混合并搅拌2小时。将所获得的含水悬浮液喷雾干燥(入口温度:220℃,出口温度:110℃)。在850℃/4小时下煅烧所得的固体组合物。

[0176] 获得约50g CeO₂ (10%) ZrO₂ (36.5%) La₂O₃ (1%) Nd₂O₃ (2.5%) Al₂O₃ (50%)。

[0177] 850℃/4小时后的BET(新鲜材料):83m²/g

[0178] 1000℃/4小时后的BET:66m²/g

[0179] 1100℃/4小时后的BET:52m²/g

[0180] 1100℃/24小时后的BET:47m²/g

[0181] 实施例9

[0182] CeO₂ (10%) ZrO₂ (36.5%) La₂O₃ (1%) Nd₂O₃ (2.5%) Al₂O₃ (50%) /T0

[0183] 将根据实施例A2 (ROI 17.4%) 获得的136.1g湿滤饼B悬浮在300mL去离子水中,使用外部搅拌器(Ultraturex)将所获得的含水浆料2搅拌10分钟,并将所获得的混合物与610g勃姆石悬浮液类型1 (Al₂O₃含量4.1%) 混合。在室温下将所获得的含水悬浮液搅拌2小时并进行喷雾干燥(入口温度:220℃,出口温度:110℃)。在850℃/4小时下煅烧所得的固体组合物。

[0184] 获得约50g CeO₂ (10%) ZrO₂ (36.5%) La₂O₃ (1%) Nd₂O₃ (2.5%) Al₂O₃ (50%)。

[0185] 850℃/4小时后的BET(新鲜材料):63m²/g

[0186] 1000℃/4小时后的BET:60m²/g

[0187] 1100℃/4小时后的BET:50m²/g

[0188] 1100℃/24小时后的BET:44m²/g

[0189] 实施例10

[0190] CeO₂ (13%) ZrO₂ (47.5%) La₂O₃ (1.3%) Nd₂O₃ (3.25%) Al₂O₃ (35%) /T0

[0191] 用574mL去离子水处理195.67g硝酸锆水溶液(ZrO₂含量=24.25%)、45.61g硝酸铈水溶液(CeO₂含量=28.5%)、3.45g晶体形式的硝酸镧(La₂O₃含量=37.7%)和8.51g晶体形式的硝酸钕(Nd₂O₃含量=38.2%),并将所得混合物搅拌几分钟,获得澄清溶液。向所得混合物中加入129.3mL冷却的(10℃)35% H₂O₂水溶液,并将所得混合物搅拌约45分钟。以40mL/分钟的滴加速率向所得混合物中滴加24%氨水溶液(冷却至10℃),直到调节pH至9.5。向所得混合物中加入24.4g月桂酸,将所得的含水浆料1搅拌1小时,过滤并用去离子水洗涤所得固体。将所获得的固体悬浮在去离子水中,并将由此获得的含水浆料2与1111.11g勃姆石悬浮液类型1 (Al₂O₃含量=4.5%) 混合。使用外部搅拌器将所得混合物剧烈搅拌2小时,过滤并在120℃下将所得固体干燥过夜,并在850℃/4小时下煅烧。获得100g CeO₂ (13%) ZrO₂ (47.5%) La₂O₃ (1.3%) Nd₂O₃ (3.25%) Al₂O₃ (35%)。

[0192] 850℃/4小时后的BET(新鲜材料):84m²/g

[0193] 1000℃/4小时后的BET:73m²/g

[0194] 1100℃/2小时后的BET:49m²/g

[0195] 1100℃/20小时后的BET:42m²/g

[0196] 实施例11

[0197] CeO₂ (7%) ZrO₂ (25.55%) La₂O₃ (0.7%) Nd₂O₃ (1.75%) Al₂O₃ (65%)

[0198] 用200mL去离子水处理86.61g硝酸锆水溶液(ZrO₂含量=29.5%)、24.56g硝酸铈水溶液(CeO₂含量=28.5%)、1.86g晶体形式的硝酸镧(La₂O₃ 37.7%)和4.58g晶体形式的硝酸钕(Nd₂O₃ 38.2%),并将所得混合物搅拌几分钟,获得澄清溶液。向所得混合物中加入66.85mL冷却的(10℃)35%H₂O₂水溶液,并将所得混合物搅拌约45分钟。以40mL/分钟的滴加速率向所得混合物中滴加24%氨水溶液(冷却至10℃),直到调节至pH=9.5。形成沉淀并过滤所得的含水浆料1。用去离子水洗涤获得的固体,并通过用Triton X-100[®]在去离子水中的15%水溶液洗涤沉淀来用23.01g Triton X-100[®]进行浸渍。将所获得的经浸渍的固体悬浮在去离子水中,并将所得的含水浆料2与1444.4g勃姆石悬浮液类型1(Al₂O₃含量=4.5%)混合。使用外部搅拌器将所得的含水悬浮液剧烈搅拌2小时并过滤。在120℃下将所得固体干燥过夜(约20小时),并在850℃/4小时下煅烧所获得的固体组合物。

[0199] 获得100g CeO₂ (7%) ZrO₂ (25.55%) La₂O₃ (0.7%) Nd₂O₃ (1.75%) Al₂O₃ (65%)。

[0200] 850℃/4小时后的BET(新鲜材料):106m²/g

[0201] 1000℃/4小时后的BET:99m²/g

[0202] 1100℃/2小时后的BET:76m²/g

[0203] 1100℃/20小时后的BET:65m²/g

[0204] 实施例12

[0205] CeO₂ (7%) ZrO₂ (25.55%) La₂O₃ (0.7%) Nd₂O₃ (1.75%) Al₂O₃ (65%)

[0206] 用200mL去离子水处理105.36g硝酸锆水溶液(ZrO₂含量=24.25%)、24.56g硝酸铈水溶液(CeO₂含量=28.5%)、1.68g晶体形式的硝酸镧(La₂O₃含量=37.7%)和4.58g晶体形式的硝酸钕(Nd₂O₃含量=38.2%),并将所得混合物搅拌几分钟,溶液变澄清。向所得混合物中加入66.8mL冷却的(10℃)35%H₂O₂水溶液,并将所得混合物搅拌约45分钟。以40mL/分钟的滴加速率向所得混合物中滴加24%氨水溶液(冷却至10℃),直到调节pH至9.5。向所得悬浮液中加入13.14g月桂酸,将所得的含水浆料1搅拌1小时,过滤并用去离子水洗涤所得的湿滤饼12/I。将所获得的湿滤饼12/I悬浮在去离子水中,获得与1111.11g勃姆石悬浮液类型1(Al₂O₃含量=4.5%)混合的含水浆料2。使用外部搅拌器将所得的含水悬浮液剧烈搅拌2小时并过滤。在120℃下将所得固体干燥过夜,并在850℃/4小时下煅烧所获得的固体组合物。

[0207] 获得100g CeO₂ (7%) ZrO₂ (25.55%) La₂O₃ (0.7%) Nd₂O₃ (1.75%) Al₂O₃ (65%)。

[0208] 850℃/4小时后的BET(新鲜材料):99m²/g

[0209] 1000℃/4小时后的BET:88m²/g

[0210] 1100℃/2小时后的BET:74m²/g

[0211] 1100℃/20小时后的BET:63m²/g

[0212] 实施例13

[0213] CeO_2 (24.1%) ZrO_2 (17.3%) La_2O_3 (0.5%) Y_2O_3 (0.9%) Al_2O_3 (57.2)

[0214] 将71.34g硝酸锆水溶液 (ZrO_2 含量=24.25%)、84.56g硝酸铈水溶液 (CeO_2 含量=28.5%)、1.33g晶体形式的硝酸镧 (La_2O_3 含量=37.7%) 和2.94g晶体形式的硝酸钇 (Y_2O_3 含量=38.2%) 溶解于300mL去离子水中,并将所得混合物搅拌几分钟,获得澄清溶液。向所得混合物中加入75.1mL冷却的 (10℃) 35% H_2O_2 水溶液,并将所得混合物搅拌约45分钟。以40mL/分钟的滴加速率向所得混合物中滴加24%氨水溶液 (冷却至10℃),直到调节至pH=9.5。过滤所得的含水浆料1,用去离子水洗涤所得固体并用25.5g Triton **X-100**[®] 浸渍。将所获得的经浸渍的固体悬浮在去离子水中,并将所得的含水浆料2与1271.11g勃姆石悬浮液类型1 (Al_2O_3 含量=4.5%) 混合。使用外部搅拌器将所得的含水悬浮液剧烈搅拌2小时并过滤。在120℃下将所得固干燥体过夜,并在850℃/4小时下煅烧所获得的固体组合物。获得100g CeO_2 (24.1%) ZrO_2 (17.3%) La_2O_3 (0.5%) Y_2O_3 (0.9%) Al_2O_3 (57.2)。

[0215] 850℃/4小时后的BET (新鲜材料): $94\text{m}^2/\text{g}$

[0216] 1000℃/4小时后的BET: $82\text{m}^2/\text{g}$

[0217] 1100℃/2小时后的BET: $68\text{m}^2/\text{g}$

[0218] 1100℃/20小时后的BET: $56\text{m}^2/\text{g}$

[0219] 根据实施例13获得的复合材料的组合物确切对应于EP 1 172 139的实施例24中所公开的组合物。然而对于根据EP 1 172 139的实施例24获得的组合物,在EP 1 172 139中报道了以下BET值:

[0220] 1000℃/4小时后的BET: $55\text{m}^2/\text{g}$

[0221] 1100℃/20小时后的BET: $27\text{m}^2/\text{g}$

[0222] 从上述内容证明,根据本发明的方法制备时的组合物的BET值惊人地比根据现有技术方法制备时的组合物的BET值高得多。

[0223] 实施例14

[0224] CeO_2 (24.1%) ZrO_2 (17.3%) La_2O_3 (0.5%) Y_2O_3 (0.9%) Al_2O_3 (57.2)

[0225] 用300mL去离子水处理71.34g硝酸锆水溶液 (ZrO_2 含量=24.25%)、84.56g硝酸铈水溶液 (CeO_2 含量=28.5%)、1.33g晶体形式的硝酸镧 (La_2O_3 含量=37.7%) 和2.94g晶体形式的硝酸钇 (Y_2O_3 含量=38.2%),并将所得混合物搅拌几分钟,获得澄清溶液。向所得混合物中加入75.1mL冷却的 (10℃) 35% H_2O_2 水溶液,并将所得混合物搅拌约45分钟。以40mL/分钟的滴加速率向所得混合物中滴加24%氨水溶液 (冷却至10℃),直到调节至pH值为9.5。形成沉淀并过滤所得的含水浆料1。用去离子水洗涤所得固体并用25.5g Triton **X-100**[®] 浸渍。将所获得的经浸渍的固体悬浮在去离子水中,并将所得的含水浆料2与1271.11g勃姆石悬浮液类型1 (Al_2O_3 含量=4.5%) 混合。使用外部搅拌器将所得的含水悬浮液剧烈搅拌2小时并喷雾干燥。在850℃/4小时下煅烧所得的固体组合物。

[0226] 获得100g CeO_2 (24.1%) ZrO_2 (17.3%) La_2O_3 (0.5%) Y_2O_3 (0.9%) Al_2O_3 (57.2)。

[0227] 850℃/4小时后的BET (新鲜材料): $90\text{m}^2/\text{g}$

[0228] 1000℃/4小时后的BET: $78\text{m}^2/\text{g}$

[0229] 1100℃/2小时后的BET: $58\text{m}^2/\text{g}$

[0230] 1100℃/20小时后的BET: $50\text{m}^2/\text{g}$

[0231] 根据实施例14获得的复合材料的组合物确切对应于EP 1 172 139的实施例24中

所公开的组合物。然而对于根据EP 1 172 139的实施例24获得的组合物,在EP 1 172 139中报道了以下BET值:

[0232] 1000℃/4小时后的BET:55m²/g

[0233] 1100℃/20小时后的BET:27m²/g

[0234] 从上述内容证明,根据本发明制备时的组合物的BET值惊人地比根据现有技术制备时的组合物的BET值高得多。

[0235] 实施例15

[0236] CeO₂ (30%) ZrO₂ (15%) La₂O₃ (1.5%) Pr₆O₁₁ (3.5%) Al₂O₃ (50%)

[0237] 用460mL去离子水处理61.86g硝酸锆水溶液(ZrO₂含量=24.25%)、105.26g硝酸铈水溶液(CeO₂含量=28.5%)、3.98g晶体形式的硝酸镧(La₂O₃含量=37.7%)和8.97g晶体形式的硝酸镨(Pr₆O₁₁含量=39.02%),并将所得混合物搅拌几分钟,获得澄清溶液。向所得混合物中加入86.36mL冷却的(10℃)35% H₂O₂水溶液,并将所得混合物搅拌约45分钟。以40mL/分钟的滴加速率向所得混合物中滴加24%氨水溶液(冷却至10℃),直到调节至pH值为9.5。过滤所得的含水浆料1,用去离子水洗涤所得固体并用28.54g Triton X-100[®]浸渍。将所获得的经浸渍的固体悬浮在去离子水中,获得含水浆料2并与1111.11g勃姆石悬浮液类型1(Al₂O₃含量=4.5%)混合。使用外部搅拌器将所得的含水悬浮液剧烈搅拌2小时并过滤。在120℃下将所得固体干燥过夜,并在850℃/4小时下煅烧所获得的固体组合物。

[0238] 获得100g CeO₂ (30%) ZrO₂ (15%) La₂O₃ (1.5%) Pr₆O₁₁ (3.5%) Al₂O₃ (50%)。

[0239] 850℃/4小时后的BET(新鲜材料):89m²/g

[0240] 1000℃/4小时后的BET:75m²/g

[0241] 1100℃/2小时后的BET:59m²/g

[0242] 1100℃/20小时后的BET:50m²/g

[0243] 实施例16

[0244] CeO₂ (10%) ZrO₂ (36.5%) La₂O₃ (1%) Nd₂O₃ (2.5%) [Al₂O₃:La] (50%)

[0245] 将根据实施例A2(ROI 18%)获得的137.36g湿滤饼B悬浮在150mL去离子水中,并使用外部搅拌器(Ultraturex)搅拌10分钟。向所得悬浮液中加入16.4g Triton X-100[®],并将所得混合物搅拌2小时。将所得悬浮液与629.72g掺杂La的勃姆石悬浮液类型3(Al₂O₃含量3.97%)混合。在室温下将所获得的浆料搅拌2小时并过滤。在120℃下干燥所得固体过夜,并在850℃/4小时下煅烧。获得50g CeO₂ (10%) ZrO₂ (36.5%) La₂O₃ (1%) Nd₂O₃ (2.5%) [Al₂O₃:La] (50%)。

[0246] 850℃/4小时后的BET(新鲜材料):74m²/g

[0247] 1000℃/4小时后的BET:55m²/g

[0248] 1100℃/4小时后的BET:46m²/g

[0249] 1100℃/20小时后的BET:44m²/g

[0250] 1150℃/36小时后的BET:34m²/g

[0251] 1200℃/4小时后的BET:33m²/g

[0252] 实施例17

[0253] CeO₂ (10%) ZrO₂ (36.5%) La₂O₃ (1%) Nd₂O₃ (2.5%) [Al₂O₃:La] (50%)

[0254] 将根据实施例A2(ROI 18%)获得的137.36g湿滤饼B悬浮在150mL去离子水中,使

用外部搅拌器(Ultraturex)将所获得的含水浆料2搅拌10分钟,并与629.72g掺杂La的勃姆石悬浮液类型3(Al_2O_3 含量3.97%)混合。在室温下将所获得的含水悬浮液搅拌2小时并过滤。在120℃下干燥所得固体过夜,并在850℃/4小时下煅烧所获得的固体组合物。

[0255] 获得约50g CeO_2 (10%) ZrO_2 (36.5%) La_2O_3 (1%) Nd_2O_3 (2.5%) [Al_2O_3 :La] (50%)。

[0256] 850℃/4小时后的BET(新鲜材料):73m²/g

[0257] 1000℃/4小时后的BET:54m²/g

[0258] 1100℃/4小时后的BET:44m²/g

[0259] 1100℃/20小时后的BET:40m²/g

[0260] 1150℃/36小时后的BET:30m²/g

[0261] 1200℃/4小时后的BET:30m²/g

[0262] 实施例18

[0263] CeO_2 (10%) ZrO_2 (36.5%) La_2O_3 (1%) Nd_2O_3 (2.5%) [Al_2O_3 :La] (50%)

[0264] 将根据实施例A2(ROI 18%)获得的137.36g湿滤饼B悬浮在150mL去离子水中,使用外部搅拌器(Ultraturex)将所获得的混合物搅拌10分钟,并加入16.4g Triton**X-100**[®]。将所获得的含水浆料2搅拌2小时,与553.1g掺杂La的勃姆石悬浮液类型4(Al_2O_3 含量4.52%)混合,在室温下将所得的含水悬浮液搅拌2小时并过滤。在120℃下干燥所得固体过夜,并在850℃/4小时下煅烧所获得的固体组合物。

[0265] 获得约50g CeO_2 (10%) ZrO_2 (36.5%) La_2O_3 (1%) Nd_2O_3 (2.5%) [Al_2O_3 :La] (50%)。

[0266] 850℃/4小时后的BET(新鲜材料):90m²/g

[0267] 1000℃/4小时后的BET:67m²/g

[0268] 1100℃/4小时后的BET:49m²/g

[0269] 1100℃/20小时后的BET:45m²/g

[0270] 1150℃/36小时后的BET:35m²/g

[0271] 1200℃/4小时后的BET:30m²/g

[0272] 实施例19

[0273] CeO_2 (10%) ZrO_2 (36.5%) La_2O_3 (1%) Nd_2O_3 (2.5%) [Al_2O_3 :La] (50%)

[0274] 将根据实施例A2(ROI 18%)获得的137.36g湿滤饼B悬浮在150mL去离子水中并使用外部搅拌器(Ultraturex)将获得的含水浆料2搅拌10分钟。将所得悬浮液与553.1g掺杂La的勃姆石悬浮液类型4(Al_2O_3 含量4.52%)混合。在室温下将所获得的含水悬浮液搅拌2小时并过滤。在120℃下干燥所得固体过夜,并在850℃/4小时下煅烧所获得的固体组合物。获得约50g CeO_2 (10%) ZrO_2 (36.5%) La_2O_3 (1%) Nd_2O_3 (2.5%) [Al_2O_3 :La] (50%)。

[0275] 850℃/4小时后的BET(新鲜材料):86m²/g

[0276] 1000℃/4小时后的BET:66m²/g

[0277] 1100℃/4小时后的BET:48m²/g

[0278] 1100℃/20小时后的BET:42m²/g

[0279] 1150℃/36小时后的BET:33m²/g

[0280] 1200℃/4小时后的BET:29m²/g

[0281] 实施例20

[0282] CeO_2 (28.15%) ZrO_2 (20.21%) La_2O_3 (0.58%) Y_2O_3 (1.05%) [Al_2O_3 :La] (50%)

[0283] 将根据实施例A3 (ROI 18%) 获得的110.62g湿滤饼C悬浮在150mL去离子水中并使用外部搅拌器 (Ultraturex) 将获得的混合物搅拌10分钟。向所得悬浮液中加入16.4g TritonX-100[®], 并将所得混合物搅拌2小时。将所得含水浆料1与629.72g掺杂La的勃姆石类型3 (Al₂O₃含量3.97%) 混合。在室温下将所获得含水悬浮液搅拌2小时, 过滤并在120℃下将所得固体干燥过夜。在850℃/4小时下煅烧所得的固体组合物。获得约50g CeO₂ (28.15%) ZrO₂ (20.21%) La₂O₃ (0.58%) Y₂O₃ (1.05%) [Al₂O₃:La] (50%)。

[0284] 850℃/4小时后的BET (新鲜材料): 73m²/g

[0285] 1000℃/4小时后的BET: 68m²/g

[0286] 1100℃/4小时后的BET: 48m²/g

[0287] 1100℃/20小时后的BET: 44m²/g

[0288] 1150℃/36小时后的BET: 36m²/g

[0289] 1200℃/4小时后的BET: 35m²/g

[0290] 实施例21

[0291] CeO₂ (28.15%) ZrO₂ (20.21%) La₂O₃ (0.58%) Y₂O₃ (1.05%) [Al₂O₃:La] (50%)

[0292] 将根据实施例A3 (ROI 22.6%) 获得的110.62g湿滤饼C悬浮在150mL去离子水中, 使用外部搅拌器 (Ultraturex) 将所获得的含水浆料2搅拌10分钟, 并将所得悬浮液与629.72g掺杂La的勃姆石悬浮液类型3 (Al₂O₃含量3.97%) 混合。在室温下将所获得含水悬浮液搅拌2小时, 过滤并在120℃下将所得固体干燥过夜。在850℃/4小时下煅烧所得的固体组合物。获得约50g CeO₂ (28.15%) ZrO₂ (20.21%) La₂O₃ (0.58%) Y₂O₃ (1.05%) [Al₂O₃:La] (50%)。

[0293] 850℃/4小时后的BET (新鲜材料): 71m²/g

[0294] 1000℃/4小时后的BET: 56m²/g

[0295] 1100℃/4小时后的BET: 48m²/g

[0296] 1100℃/20小时后的BET: 42m²/g

[0297] 1150℃/36小时后的BET: 35m²/g

[0298] 1200℃/4小时后的BET: 34m²/g

[0299] 对比实施例

[0300] 对比实施例1

[0301] CeO₂ (10%) ZrO₂ (36.5%) La₂O₃ (1%) Nd₂O₃ (2.5%) Al₂O₃ (50%)

[0302] 根据EP 1 172 139的实施例1中所公开的方法的制备

[0303] 用600mL去离子水处理92.8g硝酸锆水溶液 (ZrO₂含量=29.5%)、26.32g硝酸铈水溶液 (CeO₂含量=28.5%)、1.99g晶体形式的硝酸镧 (La₂O₃含量=37.7%)、4.91g晶体形式的硝酸钕 (Nd₂O₃含量=38.2%) 和275.74g硝酸铝九水合物 (Al₂O₃含量=13.6%), 将所得混合物搅拌几分钟, 获得澄清溶液。向所得混合物中加入4.62mL 35% H₂O₂水溶液 (铈的1.2摩尔比), 并将所得混合物搅拌约20分钟。在短时期内向所得混合物中加入24%氨水溶液, 直到调节至pH=7。将所得混合物搅拌15分钟。过滤所得混合物, 并用去离子水洗涤所得沉淀。在120℃下干燥所得湿滤饼1对比, 并在300℃/5小时下煅烧, 然后在700℃/5小时下灼烧。

[0304] 获得75g CeO₂ (10%) ZrO₂ (36.5%) La₂O₃ (1%) Nd₂O₃ (2.5%) Al₂O₃ (50%)。

[0305] 300℃/5小时+700℃/5小时后的BET (新鲜材料): 148m²/g

- [0306] 950℃/5小时后的BET:101m²/g
- [0307] 1000℃/4小时后的BET:92m²/g
- [0308] 1100℃/2小时后的BET:47m²/g
- [0309] 1100℃/20小时后的BET:31m²/g
- [0310] 对比实施例2
- [0311] CeO₂ (28%) ZrO₂ (15%) Pr₆O₁₁ (3.5%) Fe₂O₃ (3.5%) [Al₂O₃:La] (50%)
- [0312] 根据US 5,883,037的实施例1的制备
- [0313] 标题组合物对应于组合物50% Al₂O₃/La₂O₃ (97%/3%) 和50% CeO₂/ZrO₂/Pr₆O₁₁/Fe₂O₃ (56%/30%/7%/7%)。
- [0314] 将78.33g乙酸铈(CeO₂含量=47.9%)、90.13g乙酸锆(ZrO₂含量=22.3%)、9.79g乙酸镨(Pr₆O₁₁含量=47.9%)和34.77g硝酸铁(Fe₂O₃含量=13.49%)溶解于1350mL去离子水中,获得混合金属溶液。在4L烧杯中,将约500g 24%氨稀释成总体积为2600mL。在剧烈搅拌下,将获得的混合金属溶液加入到所得氨溶液中,并记下最终pH为10。在剧烈搅拌下,向所得混合物中加入784.54g含有掺杂镧的氧化铝的浆料(Al₂O₃含量=8.54%),使所得混合物的体积增加至4L。将所得混合物过滤,并在110℃下干燥所得湿滤饼2_{对比},并在600℃/2小时下进行煅烧。
- [0315] 获得134g CeO₂ (28%) ZrO₂ (15%) Pr₆O₁₁ (3.5%) Fe₂O₃ (3.5%) [Al₂O₃:La] (50%)。
- [0316] 在不同的老化温度下测量BET。
- [0317] 850℃/4小时后的BET(新鲜材料):55m²/g
- [0318] 1000℃/4小时后的BET:43m²/g
- [0319] 1100℃/4小时后的BET:27m²/g
- [0320] 1150℃/36小时后的BET:5m²/g
- [0321] 1200℃/4小时后的BET:7m²/g
- [0322] 对比实施例3
- [0323] CeO₂ (14.2%) ZrO₂ (34.8%), Al₂O₃ (51%)
- [0324] 根据WO 2006/070201的实施例6的制备
- [0325] 向溶解在1.5L去离子水中的112.5g硝酸铝九水合物(Al₂O₃含量=13.6%)中加入14.77g硝酸铈水溶液(CeO₂含量=28.85%)和43.02g硝酸锆水溶液(ZrO₂含量=24.27%)。将所得混合物搅拌15分钟。向所得混合物中加入25%NaOH水溶液,由此形成沉淀。在沉淀过程中,保持pH值接近10。向所得浆料中加入5g H₂O₂,并将所得混合物的pH调节至10。搅拌所得混合物1小时,并使用30%硝酸将所述混合物的pH调节至8。将所得浆料在60℃下保持1小时。过滤所得混合物并在60℃下用去离子水洗涤所得固体,直到滤液的电导率小于0.5S·m⁻¹。将所得湿滤饼3_{对比}分离并再悬浮于850mL水中,将所得浆料的pH调节至10,并在120℃下将所得混合物热压处理6小时。使所得浆料冷却,并使用30%硝酸将所得混合物的pH调节至8。将所得混合物搅拌30分钟。将所得浆料在60℃下保持1小时并过滤。用去离子水洗涤所得固体,并在850℃下直接进行煅烧。在不同的老化温度下测量BET。
- [0326] 850℃/4小时后的BET(新鲜材料):107m²/g
- [0327] 1000℃/4小时后的BET:77m²/g
- [0328] 1100℃/4小时后的BET:49m²/g

[0329] 1150℃/36小时后的BET:19m²/g

[0330] 1200℃/4小时后的BET:18m²/g