

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

*B01J 23/10 (2006.01)*

*B01J 37/00 (2006.01)*



# [12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200310107504.5

[45] 授权公告日 2006年7月19日

[11] 授权公告号 CN 1264606C

[22] 申请日 2003.12.12

[21] 申请号 200310107504.5

[71] 专利权人 天津化工研究设计院

地址 300131 天津市红桥区丁字沽三号路  
85号

[72] 发明人 薛群山 袁慎忠 肖彦 刘毅  
刘淑兰 张永惠

审查员 许俊

权利要求书 3页 说明书 8页

## [54] 发明名称

一种铈基稀土复合氧化物材料的制法及用途

## [57] 摘要

本发明涉及无机复合材料领域，一种铈基稀土复合氧化物材料的制法及用途，它含有氧化铈和氧化锆以及至少一种选自镧、镨、钇、铈的晶型稳定剂，在制备过程中，通过加入高分子聚电解质类有机物模板剂，得到具有单一晶相和高热稳定性、高比表面积和适宜孔分布的铈基稀土复合氧化物材料。作为催化剂和催化剂载体，特别是在内燃机尾气处理、工业有机废气处理方面具有用途。

1. 一种铈基稀土复合氧化物的制备方法，其特征在于：

1) 在含水介质中制备至少一种包括 a) 铈离子, 和 b) 锆离子或锆和钇、锆和镧、锆和镨、锆和钪两种离子的可溶性盐溶液混合物；加入的量基于铈和锆氧化物的情况下，以铈/锆原子比表达的这一比例在 1/9 至 9/1 的范围；钇和镧、镨、钪中的一种或多种的加入量是基于铈锆之和为 10 的原子比 10/0.5 至 10/3 的范围；

该混合物由在水介质中溶解固体化合物获得，或直接由这些化合物的水溶液获得，并将确定的溶液以任何次序混合；将所得的混合物加热，加热温度在 80 至 100℃，加热过程在大气中或惰性气体中进行；

2) 在将混合物溶液加热到所需温度后，加入选用的碱溶液，加入量控制在使中和后的溶液 PH 值在 6 至 12 之间；

3) 在中和反应中或待中和反应完全后，在反应介质中加入作为模板剂的高分子聚电解质，添加的量是以铈和锆氧化物为加入基准重量的 1 至 5 %，这个过程可选在搅拌下进行；

4) 在反应介质中加入作为热稳定性添加剂的金属或稀土氧化物，添加的量是以铈和锆氧化物为加入基准重量的 1 至 20 %，这个过程可选在搅拌下进行；

5) 以上步骤完成后，采用的老化时间为 2 小时至 12 小时；

6) 老化过程完成后，从反应器中回收固体沉淀物，并采用过滤、沉

降或离心方法与母液分离，

7) 获得的沉淀物在大气条件下，在 80 至 300℃ 下干燥，干燥持续至恒重为止；

8) 在干燥过程完成以后，将回收的沉淀物煅烧，煅烧在大气或惰性气体气氛下进行，煅烧温度为 400 至 1200℃，煅烧时间为 1 至 4 小时；

9) 制备的具有高热稳定性和储氧能力稳定性；具有改进的比表面积及孔分布特性的铈基稀土复合氧化物呈粉末状，并视具体情况而定型为尺寸不同的颗粒、球状物、圆柱体形物或蜂窝体；

可溶性铈盐是硝酸铈或碳酸铈；可溶性锆盐是硫酸锆、硝酸氧锆、氯氧化锆或碳酸氧锆；

作为晶型稳定剂的钇和镧、镨、钆中的一种或多种是氯化物或氧化物；

碱溶液选自氨水溶液、碳酸氢铵溶液、碳酸氢钠溶液、碳酸钠溶液、氢氧化钠溶液或以上任意两种溶液的混合溶液；

作为模板剂的高分子聚电解质选自：聚丙烯酸钠；聚丙烯酸；聚丙烯酸铵；阳离子聚丙烯酰胺；阴离子聚丙烯酰胺；非离子聚丙烯酰胺；聚季胺盐；聚马来酸胺；聚醋酸乙烯；

作为热稳定性添加剂的金属氧化物，属于由铝、硅、钪、钛、铈、钕、钐、镁、铬、镓、硼、铋、镍和稀土元素组成的物质，以单独

或以组合方式在复合物中存在。

2. 按照权利要求 1 所述的方法, 特征在于工艺过程为:

- 1) 加入的量基于铈和锆氧化物的情况下, 以铈/锆原子比表达的这一比例范围在  $2/8$  至  $8/2$ , 钇和镧、镨、钆中的一种或多种的加入量是基于铈锆之和为 10 的原子比  $10/1$  至  $10/2.5$  的范围, 将所得的混合物加热, 加热温度范围为  $60$  至  $95^{\circ}\text{C}$ ;
- 2) 在将混合物溶液加热到所需温度后, 加入选用的碱溶液, 加入量控制在使中和后的溶液 PH 值范围为  $6.5$  至  $10$ ;
- 3) 在中和反应中或待中和反应完全后, 在反应介质中加入作为模板剂的高分子聚电解质, 添加的量范围是以铈和锆氧化物为加入基准重量的  $2 - 3.5\%$ ;
- 4) 在反应介质中加入作为热稳定性添加剂的金属氧化物, 添加的量范围是以铈和锆氧化物为加入基准重量的  $2 - 18\%$ ;
- 5) 以上步骤完成后, 采用的老化时间范围为 4 小时至 10 小时;
- 6) 在干燥过程完成以后, 将回收的沉淀物煅烧; 煅烧温度范围为  $500$  至  $800^{\circ}\text{C}$ , 煅烧时间 2 至 3 小时。

3. 一种铈基稀土复合氧化物的用途, 其特征在于按照权利要求 1 所述的方法所制备的铈基稀土复合物作为催化剂或催化剂载体, 在内燃机尾气处理、工业有机废气处理方面具有的用途。

## 一种铈基稀土复合氧化物材料的制法及用途

**涉及领域** 本发明涉及无机复合材料技术领域,确切而言涉及一种具有高热稳定性的铈基稀土复合氧化物材料的制备方法及其用途,特别是作为催化剂或催化剂载体,在内燃机尾气处理、工业有机废气处理方面具有的用途。

**背景技术** 内燃机随废气排出了作为主要有害物质的一氧化碳CO、未完全燃烧的碳氢化合物HC和氮氧化物NO<sub>x</sub>,现代废气处理催化剂可将这些有害物质的大部分转化为无害成分水、一氧化碳和氮气。这些催化剂通常是在诸如氧化铝、堇青石等催化剂载体上载持催化剂金属铂、钯、铑等和用于提高其催化作用的助催化剂而构成的。作为该助催化剂的铈基稀土复合氧化物材料具有在氧化气氛下吸收氧、在还原气氛下释放氧的特性,利用这种氧吸收、释放的特性可以有效的净化废气中的三种有害成份。因此,铈基稀土复合氧化物材料被大量用来作为助催化剂,已经成为助催化剂的主流,其使用量逐渐增加。一般的说,利用催化剂对废气进行处理时,其处理效率同催化剂的活性相与废气的接触面积成正比,因此,所使用的助催化剂的比表面积必须尽可能的大。但是目前应用的铈基稀土复合氧化物粒子,在燃气排放高温环境中颗粒容易变形长大,导致比表面积下降和氧储存容量的减小,故而直接影响了废气净化效率。因而迫切需要一种具有高热稳定性和储氧能力稳定性;具有改进的比表面积及孔分布特性的新型铈基稀土复合氧化物材料。

**发明内容** 本发明的目的正在于提供一种具有高热稳定性和储氧能力稳定性;具有改进的比表面积及孔分布特性的铈基稀土复合氧化物的

制备方法。本发明提供的这种新的方法的特征之一，是通过在反应中或反应后加入一种作为模板剂的高分子聚电解质溶液，用以改进由沉淀、共同沉淀或热水解方法获得的铈基稀土复合氧化物的比表面积、孔特性和耐热性能。

本发明的另一目的是开发了所制备的铈基稀土复合氧化物特别是作为催化剂或催化剂载体具有的用途。

已知有很多种制备高比表面复合氧化物的方法，它们一般分成四个基本步骤：前体的合成、转变成氧化物之前对前体的处理、前体转变成复合氧化物和复合氧化物材料的后处理。制备氧化物前体的合成方法包括：水成沉淀或共同沉淀、有机物共沉淀、喷雾共沉淀和水热技术。本发明借助水成沉淀的方法或共同沉淀的方法。一般的，在水中沉淀水合氢氧化物的方法是酸-碱中和反应或离子交换反应，经常使用的可溶性盐包括硝酸盐、碳酸盐和卤化物，中和时使用一般常用的碱溶液。下面以共同沉淀为例描述本发明的制备工艺特点。

本发明涉及一种铈基稀土复合氧化物的制备方法，其特征在于：

- 1) 在含水介质中制备至少一种包括 a) 铈离子, 和 b) 锆离子或锆和钇、锆和镧、锆和镨、锆和钪两种离子的可溶性盐溶液混合物；加入的量基于铈和锆氧化物的情况下，以铈/锆原子比表达的这一比例在 1/9 至 9/1 的范围；钇和镧、镨、钪中的一种或多种的加入量是基于铈锆之和为 10 的原子比 10/0.5 至 10/3 的范围；

该混合物由在水介质中溶解固体化合物获得，或直接由这些化合物的水溶液获得，并将确定的溶液以任何次序混合；将

所得的混合物加热，加热温度在 80 至 100℃，加热过程在大气中或惰性气体中进行；

- 2) 在将混合物溶液加热到所需温度后，加入选用的碱溶液，加入量控制在使中和后的溶液 PH 值在 6 至 12 之间；
  - 3) 在中和反应中或待中和反应完全后，在反应介质中加入作为模板剂的高分子聚电解质，添加的量是以铈和锆氧化物为加入基准重量的 1 至 5 %，这个过程可选在搅拌下进行；
  - 4) 在反应介质中加入作为热稳定性添加剂的金属或稀土氧化物，添加的量是以铈和锆氧化物为加入基准重量的 1 至 20 %，这个过程可选在搅拌下进行；
  - 5) 以上步骤完成后，采用的老化时间，为 2 小时至 12 小时；
  - 6) 老化过程完成后，从反应器中回收固体沉淀物，并采用过滤、沉降或离心方法与母液分离，
  - 7) 获得的沉淀物在大气条件下，在 80 至 300℃下干燥，干燥持续至恒重为止；
  - 8) 在干燥过程完成以后，将回收的沉淀物煅烧，煅烧在大气或惰性气体气氛下进行，煅烧温度为 400 至 1200℃，煅烧时间为 1 至 4 小时；
  - 9) 制备的具有高热稳定性和储氧能力稳定性；具有改进的比表面积及孔分布特性的铈基稀土复合氧化物呈粉末状，并视具体情况而定型为尺寸不同的颗粒、球状物、圆柱体形物或蜂窝体。
- 可溶性铈盐是硝酸铈或碳酸铈；可溶性锆盐是硫酸锆、硝酸氧锆、

氯化锶或碳酸锶；

作为晶型稳定剂的钇和镧、镨、铈中的一种或多种是氯化物或氧化物；

碱溶液选自氨水溶液、碳酸氢铵溶液、碳酸氢钠溶液、碳酸钠溶液、氢氧化钠溶液或以上任意两种溶液的混合溶液；

作为模板剂的高分子聚电解质选自：聚丙烯酸钠；聚丙烯酸；聚丙烯酸铵；阳离子聚丙烯酰胺；阴离子聚丙烯酰胺；非离子聚丙烯酰胺；聚季胺盐；聚马来酸胺；聚醋酸乙烯；

作为热稳定性添加剂的金属氧化物，属于由铝、硅、钪、钛、铈、钐、镁、铬、镓、硼、铋、镍和稀土元素组成的物质，以单独或以组合方式在复合物中存在；

本方法的另一特征在于工艺过程为：

- 1) 加入的量基于铈和锶氧化物的情况下，以铈/锶原子比表达的这一比例范围在  $2/8$  至  $8/2$ ，钇和镧、镨、铈中的一种或多种的加入量是基于铈锶之和为 10 的原子比  $10/1$  至  $10/2.5$  的范围，将所得的混合物加热，加热温度范围为  $60$  至  $95^{\circ}\text{C}$ ；
- 2) 在将混合物溶液加热到所需温度后，加入选用的碱溶液，加入量控制在使中和后的溶液 PH 值范围为  $6.5$  至  $10$ ；
- 3) 在中和反应中或待中和反应完全后，在反应介质中加入作为模板剂的高分子聚电解质，添加的量范围是以铈和锶氧化物为加入基准重量的  $2 - 3.5\%$ ；
- 4) 在反应介质中加入作为热稳定性添加剂的金属氧化物，添加的量范



围是以铈和锆氧化物为加入基准重量的 2 — 18 %;

5) 以上步骤完成后, 采用的老化时间范围为 4 小时至 10 小时;

6) 在干燥过程完成以后, 将回收的沉淀物煅烧; 煅烧温度范围为 500 至 800°C, 煅烧时间 2 至 3 小时;

本发明还涉及一种铈基稀土复合氧化物的用途, 其特征在于按照以上所述的方法所制备的铈基稀土复合物作为催化剂或催化剂载体, 在内燃机尾气处理、工业有机废气处理方面具有的用途。

按照本发明的方法制得的铈基稀土复合氧化物, 其复合氧化物为单一晶相, 且具有如下特点:

1) 在大气下在 600°C 煅烧 2 小时后具有大于 60 m<sup>2</sup>/g 的比表面积和大于 0.35ml/g 的总孔体积;

2) 在大气下在 1000°C 煅烧 5 小时后具有大于 30m<sup>2</sup>/g 的比表面积。

本发明制备的铈基稀土复合氧化物适用于各种催化反应, 特别是氧化/还原反应和内燃机尾气处理。在这些催化用途中, 本发明制备的复合物一般与贵金属组合使用。这种复合物可附着在任何载体上成为催化体系, 也可应用于具有催化性能的涂层的催化体系中——所述涂层再被附着在金属整体或陶瓷类基体上; 这种涂层一般是通过将该复合物与载体混合形成悬浮液使其沉积在载体上得到。

本发明制备的铈基稀土复合氧化物的比表面积表示为 BET, 由氮气吸收测定。考察其热稳定性通过再次高温煅烧后测定其比表面积的变化来进行。再次高温煅烧条件是在大气下 1000°C 煅烧 5 小时。

本发明的创造性特点, 正在于使用了模板技术, 通过在铈基稀土复合

氧化物的制备过程中, 添加了高分子聚电解质类有机物模板剂, 从而, 改善了复合制备中沉淀溶液和沉积粒子的分散状况, 改善了铈锆复合物的结晶晶型, 以及改善了煅烧下烧失时孔径的大小及分布特性, 进而改善了催化净化应用时复合物本身的热传导热稳定性能, 因而才会带来铈基稀土复合氧化物具有的单一晶相和高热稳定性、储氧能力稳定性、高比表面积和适宜孔分布特性的突出效果。

通过下面实施方式的实例对比, 可以表明高分子聚电解质类有机物模板剂的加入, 对于所制复合物的总孔体积的提高以及再次煅烧后比表面积下降的减少具有直接的影响。

**实施方式** 下面给出实施例。比表面积、孔分布特性的有关结果在实例后列出。

#### 实施例 1

本例为未加入高分子聚电解质类有机物模板剂的对比例。

使用共同沉淀方法制备组成为铈/锆原子比为 8/2 的复合氧化物。通过碳酸铈、碳酸氧锆和硝酸以化学计量式反应, 并加热到 90℃, 向混合硝酸盐中加入氨水使 PH 达到 9, 收集得到的沉淀离心过滤使之与母液分离, 将得到滤饼在空气中 110℃下干燥, 老化时间 12 小时。接着在 500℃下煅烧 2 小时后, 由 BET 方法测得其比表面积为 80m<sup>2</sup>/g, 总孔体积为 0.15ml/g; 在 1000℃温度下煅烧 5 小时后评价其热稳定性, 由 BET 方法测得其比表面积为 12m<sup>2</sup>/g。

#### 实施例 2

使用共同沉淀方法制备组成为铈/锆原子比为 8/2 的复合氧化物。通

过碳酸铈、碳酸氧锆和硝酸以化学计量式反应，并加热到 90℃，向混合硝酸盐中加入氨水使 PH 达到 9，并在此过程中加入聚丙烯酸钠，聚丙烯酸钠的添加量是以铈和锆氧化物为加入基准重量的 1 %。收集得到的沉淀离心过滤使之与母液分离，将得到滤饼在空气中 110℃下干燥，老化时间 12 小时。接着在 500℃下煅烧 2 小时后，由 BET 方法测得其比表面积为 85m<sup>2</sup>/g，总孔体积为 0.41ml/g；在约 1000℃温度下煅烧 5 小时后评价其热稳定性，由 BET 方法测得其比表面积为 29m<sup>2</sup>/g。

### 实施例 3

使用共同沉淀方法制备组成为铈/锆原子比为 3/7，铈锆/钪原子比为 10/0.5 的复合氧化物。通过硝酸铈、氯化锆、氧化钪和硝酸以化学计量式反应，并加热到 80℃，向混合硝酸盐中加入碳酸钠使 PH 达到 12，并在此过程中加入聚丙烯酰胺，聚丙烯酰胺的添加量是以铈和锆氧化物为加入基准重量的 5 %。添加氧化铝，氧化铝的量是以铈和锆氧化物为加入基准重量的 20 %。收集得到的沉淀离心过滤使之与母液分离，将得到滤饼在空气中 300℃下干燥至恒重，老化时间 8 小时。接着在 1200℃下煅烧 1 小时后，由 BET 方法测得其比表面积为 70m<sup>2</sup>/g，总孔体积为 0.21ml/g；在 1000℃温度下煅烧 5 小时后评价其热稳定性，由 BET 方法测得其比表面积为 26m<sup>2</sup>/g。

### 实施例 4

使用共同沉淀方法制备组成为铈/锆原子比为 7/2，铈锆/镧原子比为 10/3 的复合氧化物。通过碳酸铈、碳酸氧锆、氧化镧和硝酸以化学计量式反应，并加热到 60℃，向混合硝酸盐中加入氨水使 PH 达到约 7，并在

此过程中加入聚丙烯酸钠,聚丙烯酸钠的添加量是以铈和锆氧化物为加入基准重量的 1 %。添加氧化镁,氧化镁的量是以铈和锆氧化物为加入基准重量的 5 %。收集沉淀过滤分离,滤饼在 100℃下干燥至恒重,老化时间 4 小时。接着在 500℃下煅烧 4 小时后,由 BET 方法测得其比表面积为 80m<sup>2</sup>/g,总孔体积为 0.38ml/g;在 1000℃温度下煅烧 5 小时后评价其热稳定性,由 BET 方法测得其比表面积为 35m<sup>2</sup>/g。

#### 实施例 5

使用共同沉淀方法制备组成为铈/锆原子比为 2/5,铈锆/镨原子比为 10/3 的复合氧化物。通过碳酸铈、氯化锆、氯化镨和硝酸以化学计量式反应,并加热到 75℃,向混合硝酸盐中加入氢氧化钠使 PH 达到 10,并在此过程中加入聚丙烯酰胺,聚丙烯酰胺的添加量是以铈和锆氧化物为加入基准重量的 2.5 %。添加二氧化硅,二氧化硅的量是以铈和锆氧化物为加入基准重量的 10 %。过滤使之与母液分离,滤饼 110℃下干燥,老化时间 4 小时,接着在 800℃下煅烧 2 小时后,由 BET 方法测得其比表面积为 80m<sup>2</sup>/g,总孔体积为 0.34ml/g;在 1000℃温度下煅烧 5 小时后评价其热稳定性,测得其比表面积为 32m<sup>2</sup>/g。比较后四个实施例可知,添加高分子聚电解质溶液制备的材料具有更高的比表面积和更好的热稳定性。

#### 实施例 6

本例为用途的实施例。

将实施例 3 的制备品为载体制成以堇青石陶瓷蜂窝为基体,以贵金属钯为活性组分的高效尾气净化催化剂,用于国产某型轿车尾气净化,达到了欧洲 II 型环保排放标准。