



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114340790 A

(43) 申请公布日 2022. 04. 12

(21) 申请号 201980097123.2

(22) 申请日 2019.06.04

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2021.12.03

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/IB2019/000709 2019.06.04

(87) PCT国际申请的公布数据
W02020/245620 EN 2020.12.10

(71) 申请人 丰田自动车欧洲公司
地址 比利时布鲁塞尔
申请人 国家科研中心
克劳德伯纳德里昂第一大学
里昂高等化学物理电子学院

(72) 发明人 P·H·阮 N·梅尔 M·O·查尔林
K·C·司徒 M·陶菲克

(74) 专利代理机构 中国贸促会专利商标事务所
有限公司 11038

代理人 李跃龙

(51) Int.Cl.
B01J 37/02 (2006.01)
B01J 37/08 (2006.01)
B01J 35/00 (2006.01)
B01J 21/06 (2006.01)
B01J 23/10 (2006.01)
B01J 23/20 (2006.01)
B01J 23/22 (2006.01)
B01J 23/28 (2006.01)
B01J 23/30 (2006.01)
B01J 23/72 (2006.01)
B01D 53/86 (2006.01)
B01D 53/94 (2006.01)
B01J 31/22 (2006.01)

权利要求书2页 说明书15页 附图19页

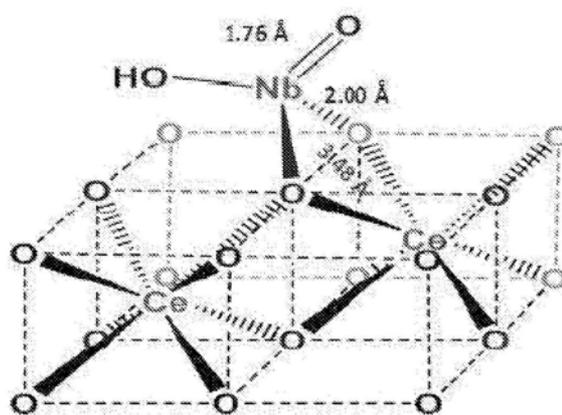
(54) 发明名称

高度分散的金属负载的氧化物作为NH₃-SCR
催化剂和合成过程

(57) 摘要

本发明提供了本发明涉及一种催化剂材料的制备方法,包括以下步骤:(a) 提供具有表面羟基(OH)基团的载体材料,其中所述载体材料为二氧化铈(CeO₂)、二氧化锆(ZrO₂)或其组合其中的两种或更多种,并且其中载体材料包含至少0.3mmol且至多2.0mmol OH基团/g载体材料;(b) 使步骤(a)的具有表面羟基(OH)基团的载体材料与下列物类中的至少一种反应:(b1) 含有至少一个通过其氧原子与第5族(V、Nb、Ta)或第6族(Cr、Mo、W)的金属元素键合的烷氧基或苯氧基基团的化合物;(b2) 含有至少一个通过碳原子与来自第5族(V、Nb、Ta)或第6族(Cr、Mo、W)的金属元素键合的羟基基团的化合物;(b3) 含有至少一个通过碳原子与金属元素铜(Cu)键合的羟基基团的化合物;(c) 煅烧该步骤(b)中获得的产物以提供催化剂材料,其中来自第5族或第6族的金属元素或

Cu以氧化物形式存在于载体材料上。本发明进一步涉及可通过上述方法获得的催化剂材料,以及该催化剂材料作为用于氮氧化物(NO_x)还原的氨选择性催化还原(NH₃-SCR)催化剂的用途。



CN 114340790 A

1. 一种催化剂材料的制备方法,包括以下步骤:

(a) 提供具有表面羟基(OH)基团的载体材料,其中载体材料为二氧化铈(CeO_2)、二氧化锆(ZrO_2)或其组合,并且其中载体材料包含至少0.3mmol且至多2.0mmol OH基团/g载体材料;

(b) 使步骤(a)的具有表面羟基(OH)基团的载体材料与以下中的至少一种反应:

(b1) 含有至少一个通过其氧原子与来自第5族(V、Nb、Ta)或第6族(Cr、Mo、W)的金属元素键合的烷氧基或苯氧基基团的化合物;

(b2) 含有至少一个通过碳原子与来自第5族(V、Nb、Ta)或第6族(Cr、Mo、W)的金属元素键合的烃基基团的化合物;

(b3) 含有至少一个通过碳原子与金属元素铜(Cu)键合的烃基基团的化合物;和

(c) 煅烧在步骤(b)中获得的产物以提供催化剂材料,其中来自第5族或第6族的金属元素或Cu以氧化物形式存在于载体材料上。

2. 根据权利要求1的方法,其中载体材料是二氧化铈(CeO_2)或二氧化铈-二氧化锆(CeO_2 - ZrO_2)载体。

3. 根据权利要求1或2的方法,其中载体材料含有至少0.5mmol且至多1.3mmol OH基团/g载体材料。

4. 根据权利要求1至3中任一项所述的方法,其中含有至少一个通过其氧原子与来自第5族(V、Nb、Ta)或第6族(Cr、Mo、W)的金属元素键合的烷氧基或苯氧基基团的化合物是选自以下中的至少一种化合物: $[\text{Nb}(\text{OEt})_5]_2$; $\text{Nb}(\text{OAr})_5$,其中Ar是1,3,5-三甲基苯基(CH_3) $_3\text{C}_6\text{H}_2$ -基团; $[\text{W}=\text{O}(\text{OEt})_4]_2$; $[\text{V}(\text{O})_2(\text{OEt})_3]_2$; $[\text{V}(\text{O})_2(\text{O}^i\text{Pr})_3]$;和 $[\text{Ta}(\text{OEt})_5]_2$ 。

5. 根据权利要求1至3中任一项所述的方法,其中含有至少一个通过碳原子与来自第5族(V、Nb、Ta)或第6族(Cr、Mo、W)的金属元素键合的烃基基团的化合物是选自以下中的至少一种化合物: $\text{W}\equiv\text{C}^t\text{Bu}(\text{CH}_2^t\text{Bu})_3$;和 $\text{Mo}(\text{O})_2\text{Mesityl}_2$ 。

6. 根据权利要求1至3中任一项的方法,其中包含至少一个通过碳原子与金属元素铜(Cu)键合的烃基基团的化合物是 $[\text{Cu}_5(\text{Mes})_5]$ 。

7. 根据权利要求1至6中任一项的方法,其中煅烧步骤(c)中的温度为至少300°C,优选至少400°C,煅烧步骤的持续时间为至少1小时,优选至少8小时。

8. 根据权利要求1至7中任一项的方法,其中煅烧步骤(c)中的温度为至多700°C,和/或煅烧步骤的持续时间至多为30小时。

9. 根据权利要求1至8中任一项所述的方法,其中在步骤(b1)或(b2)中获得的化合物的元素分析中,在步骤(b1)或(b2)中获得的化合物具有至少0.1重量%且至多5.0重量%,优选至少0.5重量%且至多2.0重量%的来自第5族(V、Nb、Ta)或第6族(Cr、Mo、W)的金属元素或Cu。

10. 根据权利要求1至9中任一项的方法,其中在煅烧步骤(c)后获得的化合物的元素分析中,在煅烧步骤(c)之后获得的化合物具有至少0.1重量%且至多5.0重量%、优选至少0.5重量%且至多2.0重量%的来自5族(V、Nb、Ta)或6族(Cr、Mo、W)的金属元素或Cu。

11. 可通过根据权利要求1至10中任一项的方法获得的催化剂材料。

12. 根据权利要求11所述的催化剂材料,通过元素分析测得,其具有至少0.1重量%且至多5.0重量%,优选至少0.5重量%且至多2.0重量%的来自第5族(V、Nb、Ta)或第6族(Cr,

Mo,W)的金属元素或Cu。

13.根据权利要求11或12中任一项的催化剂材料作为用于氮氧化物(NO_x)还原的氨选择性催化还原(NH₃-SCR)催化剂的用途。

高度分散的金属负载的氧化物作为NH₃-SCR催化剂和合成过程

技术领域

[0001] 本发明涉及用于氮氧化物(NO_x)还原的氨选择性催化还原(NH₃-SCR)催化剂的合成。

背景技术

[0002] 在来自化石燃料动力车辆或固定来源如发电厂的废气中所含的有毒NO_x气体(NO、NO₂、N₂O)需要在释放到环境中之前转化为N₂。这通常通过使用不同类型的NO_x还原催化剂例如三元催化剂(TWC)、NO_x存储还原(NSR)或使用氨作为外部还原剂(NH₃-SCR)的选择性催化还原(SCR)来完成。

[0003] 已知金属氧化物如V₂O₅是良好的NH₃-SCR催化剂。有人提出催化活性是通过表面物类的酸性和还原性的互补特征来实现的。简而言之,NH₃吸附在Brønsted酸位点(V⁵⁺-OH)上,然后通过氧化还原循环(V⁵⁺=O/V⁴⁺-OH)通过相邻的V=O表面基团N-H活化。所得表面络合物分别通过Langmuir-Hinshelwood和Eley-Rideal机制与气态或弱吸附NO反应以形成NH₂NO中间体物类,其分解为N₂和H₂O。还提出了一种替代性机制(酰胺-亚硝酰胺(nitrosamide)),涉及NH₃在路易斯酸位点上方的吸附。此外,在现实条件下,特别是当过氧化催化转化器放置在SCR催化转化器的上游时,这导致二氧化氮的形成,其有利于称为快速SCR的SCR反应。事实上,NO₂允许被还原物类的快速再氧化。然而,优化的NO₂/NO比率为1,并且通过较慢的反应也减少了过量NO₂的存在,导致较低的总SCR反应速率。金属氧化物催化剂如V₂O₅主要通过如浸渍的合成途径开发,通常会生成分散在载体上的金属纳米颗粒。这种催化剂的问题是低性能,例如低NO_x转化率和/或低N₂选择性。

[0004] 现有技术的催化剂经常使用Cu、Fe,当纳入沸石材料中时,它们被公认为是NH₃-SCR的良好活性位点。关于载体材料,现有技术经常使用具有高比表面积的SiO₂,并且可以预期通过增加活性位点的数量来改善SCR性能。

[0005] US9,283,548B2公开了以下类型的催化剂:MA/CeO₂(M=Fe,Cu;A=K,Na),合成路线是浸渍,使用螯合剂例如EDTA、DTPA。

[0006] J.Phys.Chem.B 2006,110,9593-9600[Tian 2006]公开了以下类型的催化剂:VO_x/AO₂(A=Ce,Si,Z),合成路线是浸渍。应用包括丙烷氧化脱氢(ODH)。实现了氧代异丙醇钒的分散和物理吸附,而不是化学吸附。

[0007] J.Phys.Chem.B 1999,103,6015-6024[Burcham 1999]公开了以下类型的催化剂:Nb₂O₅/SiO₂、Al₂O₃、ZrO₂、TiO₂,合成路线是浸渍。该文献讨论了孤立Nb的表面物类,用振动光谱法表征。制备在水中,金属沉积在表面上,而不是通过质子分解进行接枝。

[0008] J.Phys.Chem.C 2011,115,25368-25378[Wu 2011]公开了以下类型的催化剂:VO_x/CeO₂、SiO₂、ZrO₂,合成路线为浸渍。将异丙醇用作溶剂,未导致前体在表面上接枝,而只导致氧代异丙醇钒的分散和物理吸附。

[0009] Appl.Catal.B 62,2006,369[Chmielarz 2006]描述了以下类型的催化剂:Fe或

Cu/SiO₂ (3种不同形式)。众所周知,当使用沸石(离子交换合成)时,Cu和Fe显示出良好的NH₃-SCR性能。催化剂材料用于通过NH₃-SC的R脱硝(DeNO_x)。使用前体Fe(acac)₃、Cu(acac)₃(acac=乙酰丙酮化物)通过分子设计分散(MDD)进行合成。

[0010] Science 2007,317,1056-1060[Avenier 2007]描述了二氮在分离的二氧化硅表面负载的钽(III)和钽(V)氢化物中心[(≡Si-O)₂Ta^{III}-H]和[(≡Si-O)₂Ta^V-H₃]上的裂解。

[0011] EP2985077A1描述了SiO₂负载的钼或钨络合物,例如三烷基钨或钼氧代络合物,它们的制备和在烯烃复分解(metathesis)中的用途。

发明内容

[0012] 为了解决与用于氮氧化物(NO_x)还原的氨选择性催化还原(NH₃-SCR)催化剂领域中的现有技术产品和工艺相关的问题,开发了本发明的工艺和产品。

[0013] 表面有机金属化学(SOMC)方法能够通过接枝有机金属前体来改性载体材料的表面,即在前体和表面羟基基团之间形成化学键,并保留接枝材料的局部结构,以使在通常通过传统合成方法产生的载体材料的表面上多样化物类的形成最小化。该方法可用于合成负载有不同金属的金属氧化物催化剂。用于合成材料的典型SOMC工序由以下3个步骤构成:

[0014] • 步骤1:制备,例如:

[0015] ○载体材料:

[0016] ■煅烧

[0017] ■水合

[0018] ■脱羟基以产生受控浓度的羟基基团

[0019] ○金属前体:

[0020] ■合成(对于那些不容易获得的)

[0021] • 步骤2:接枝

[0022] ○使金属前体与在溶液如甲苯中的载体材料的表面羟基反应,通常在室温(约25℃)下

[0023] ○洗涤和干燥

[0024] • 步骤3:活化

[0025] ○去除剩余的有机配体,通常通过在空气流动下在约500℃以上温度下煅烧16小时

[0026] 本发明公开了通过使用新的SOMC工序开发具有改进的NO_x还原性能的新型氧化物NH₃-SCR催化剂。

[0027] 因此,在第一方面,本发明涉及一种制备催化剂材料的方法,包括以下步骤:

[0028] (a) 提供具有表面羟基(OH)基团的载体材料,其中载体材料为二氧化铈(CeO₂)、二氧化锆(ZrO₂)或其组合,并且其中载体材料包含至少0.3mmol且至多2.0mmol OH基团/g载体材料;

[0029] (b) 使步骤(a)的具有表面羟基(OH)基团的载体材料与以下物类中的至少一种反应:

[0030] (b1) 含有至少一个通过其氧原子与来自第5族(V、Nb、Ta)或第6族(Cr、Mo、W)的金属元素键合的烷氧基或苯氧基基团的化合物;

[0031] (b2) 含有至少一个通过碳原子与来自第5族 (V、Nb、Ta) 或第6族 (Cr、Mo、W) 的金属元素键合的烃基基团的化合物;

[0032] (b3) 含有至少一个通过碳原子与金属元素铜 (Cu) 键合的烃基基团的化合物; 和

[0033] (c) 煅烧在步骤 (b) 中获得的产物以提供催化剂材料, 其中来自第5族或第6族的金属元素或Cu以氧化物形式存在于载体材料上。

[0034] 因此, 在第二方面, 本发明涉及可通过上述方法获得的催化剂材料。在有利的实施方案中, 本发明的催化剂材料包含至少0.1重量%且至多5.0重量%, 更优选至少0.5重量%且至多2.0重量%的来自第5族 (V、Nb、Ta) 或第6族 (Cr、Mo、W) 的金属元素或Cu, 通过元素分析测得。

[0035] 在第三方面, 本发明涉及上述催化剂材料作为用于氮氧化物 (NO_x) 还原的氨选择性催化还原 (NH₃-SCR) 催化剂的用途。

附图说明

[0036] 图1显示了通过SOMC方法合成的催化剂中金属分散的示意图 (b、c、d、e), 与通过常规合成 (a) 的纳米颗粒分散相比。

[0037] 图2a显示了通过SOMC方法制备的2种催化剂NbO_x (0.8重量%) /CeO₂和NbO_x (1.2重量%) /CeO₂的催化活性对温度的曲线, 与不同材料 (如通过浸渍制备的NbO_x 1重量%/CeO₂、Nb₂O₅体氧化物、裸CeO₂氧化物) 相比。图2b显示了由单体前体和通过 (NH₄)₁₀H₂(W₂O₇)₆的经典水浸渍制备的两种催化剂的催化活性对温度的曲线。图2c显示了通过SOMC方法合成的催化剂的NH₃-SCR活性, 与通过常规方法 (通过浸渍制备的CeO₂上的Nb-NP→Nb纳米颗粒) 制备的那些或通过现有技术中的常规方法制备的那些相比。

[0038] 图3显示了a) 二氧化铈在500°C煅烧、在25°C水合和在200°C二羟基化后的DRIFT光谱, b) 根据文献的 (CeO-H) 伸缩振动的属性。

[0039] 图4显示了在200°C下脱羟基后在77K二氧化铈下氮的物理吸附等温线。

[0040] 图5a显示了预处理后a) 二氧化铈的粉末X射线衍射图。图5b显示了用在200°C下脱羟基的CeO₂表面氢氧根来表面有机金属接枝 [Nb (OEt)₅]₂。

[0041] 图6显示了a) 在200°C下脱羟基的二氧化铈 (CeO₂-200) 和b) [Nb (OEt)₅]₂接枝后的DRIFT光谱学分析光谱。

[0042] 图7显示了在二氧化铈上接枝的 [Nb (OEt)₅]₂的¹H和¹³C CP MAS固态核磁共振光谱。

[0043] 图8显示了二氧化铈和 [Nb (OEt)₅]₂/CeO₂的红外电子顺磁共振 (EPR) 光谱。

[0044] 图9显示了在200°C脱羟基的二氧化铈上接枝的 [Nb (OEt)₅]₂和在干燥空气下500°C煅烧后的最终NbO_x/CeO₂ (a) 的DRIFT光谱 (b)。

[0045] 图10显示了在干燥空气中在500°C下煅烧16小时后, 含有在二氧化铈上的1.1重量%钽的材料氮物理吸附 (在77K下) 等温线。

[0046] 图11显示了a) 二氧化铈, b) 接枝在二氧化铈上的Nb (OEt)₅, c) 二氧化铈催化剂上的NbO_x的粉末X射线衍射图。

[0047] 图12显示了催化剂的EDX测绘 (二氧化铈上的NbO_x)。

[0048] 图13显示了具有1.8重量%钽的ToF-Sims极性正采样催化剂NbO_x/CeO₂。

[0049] 图14显示了Nb负载为0.8和1.8重量%的样品的钽K-edge XANES, 与Nb配位4

([4])、5 ([5]) 或6 ([6]) 的已知晶体相比。

[0050] 图15显示了Nb负载为0.8和1.8重量% (左) 的样品的铌K-edge k3加权的EXAFS以及相应的傅立叶变换模量(右)。

[0051] 图16为在 $[\text{Nb}(\text{OEt})_5]_2/\text{CeO}_{2-(200)}$ 煅烧后得到的材料 $\text{NbO}_x/\text{CeO}_2$ 的结构。

[0052] 图17显示了a) Nb含量为1.8重量%的 $\text{NbO}_x/\text{CeO}_2$ 的漫反射紫外-可见光谱, b) 紫外-可见DRS光谱和边缘能量值。

[0053] 图18显示了二氧化铌、 $[\text{Nb}(\text{OEt})_5]_2/\text{CeO}_2$ 和 $\text{NbO}_x/\text{CeO}_2$ 的红外电子顺磁共振(EPR)光谱。

[0054] 图19显示了具有1.8重量%Nb (a)、Nb 3d和Nb 3p (b, c) 的催化剂 $\text{NbO}_x/\text{CeO}_2$ 的XPS光谱。

[0055] 图20显示了 $\text{W}(\equiv\text{C}^t\text{Bu})(\text{CH}_2^t\text{Bu})_3/\text{CeO}_{2-200}$ 材料的 ^1H MAS (左) 和 ^{13}C CP/MAS (右) 的固态NMR谱。

[0056] 图21显示了 $\text{W}(\equiv\text{C}^t\text{Bu})(\text{CH}_2^t\text{Bu})_3$ 在 CeO_{2-200} 上的接枝。

[0057] 图22显示了a) 在200°C下脱羟基的二氧化铌, b) $\text{W}(\equiv\text{C}^t\text{Bu})(\text{CH}_2^t\text{Bu})_3$ 接枝后的DRIFT光谱(右侧的两个插图放大到特定的波数范围)。

[0058] 图23显示了 $\text{W}(\equiv\text{C}^t\text{Bu})(\text{CH}_2^t\text{Bu})_3/\text{CeO}_{2-200}$ 的 ^1H MAS (左) 和 ^{13}C (右) NMR光谱。

[0059] 图24显示了固体 $\text{W}(\equiv\text{C}^t\text{Bu})(\text{CH}_2^t\text{Bu})_3/\text{CeO}_{2-200}$ 的W LIII-edge k3加权的EXAFS (左) 和傅里叶转化(右) (实线是实验性的, 虚线: 球面波理论)。

[0060] 图25显示了 $\text{W}(\equiv\text{C}^t\text{Bu})(\text{CH}_2^t\text{Bu})_3/\text{CeO}_{2-200}$ 的提议结构。

[0061] 图26显示了a) 在200°C下脱羟基的二氧化铌, 和b) 在 $\text{W}(\equiv\text{C}^t\text{Bu})(\text{CH}_2^t\text{Bu})_3/\text{CeO}_{2-200}$ 煅烧后 $\text{W}(\equiv\text{C}^t\text{Bu})(\text{CH}_2^t\text{Bu})_3$ 的接枝后的DRIFT光谱。

[0062] 图27显示了 $\text{WO}_x/\text{CeO}_{2-(200)}$ 煅烧后 $\text{W}(\equiv\text{C}^t\text{Bu})(\text{CH}_2^t\text{Bu})_3/\text{CeO}_{2-200}$ 的BET表面积分析。

[0063] 图28显示了二氧化铌-二氧化锆的原位温度分辨DRIFT光谱和不同表面(MO-H)伸缩振动的属性。

[0064] 图29显示了二氧化铌-二氧化锆在200°C下二羟基化后在77K下氮的物理吸附等温线。

[0065] 图30显示了a) 在200°C下脱羟基的 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 和b) $\text{Al}(\text{iBu})_3$ 接枝后的DRIFT光谱。

[0066] 图31显示了 $\text{Al}(\text{iBu})_3/\text{CeO}_2\text{-ZrO}_{2-200}$ 的 ^1H MAS (左) 和 ^{13}C (右) 的NMR谱图。

具体实施方式

[0067] 相信本发明中的催化剂显示出原子级分散的特征(参见图1b-e), 这导致了高 NH_3 -SCR性能(图2)。根据本发明生产的催化剂可以在 NH_3 -SCR反应中表现出高 NO_x 转化率。本发明的优点包括:

[0068] -接枝(前体和表面之间的化学反应)而不是浸渍的过程;

[0069] -具有原子级分散而不是纳米颗粒的经接枝的金属;

[0070] -经过热预处理(脱羟基)的载体, 产生所需的锚定点(OH), 并且其中接枝产生分散良好的表面物类, 从而防止活性金属中心的烧结。

[0071] 在本发明中公开了一种新型 NH_3 -SCR催化剂, 其具有选自过渡金属族例如V、Nb、Ta、W、Mo的金属和选自 CeO_2 、 ZrO_2 或其混合物例如 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 的载体材料的合适组合。这些催

化剂是通过新的SOMC工序使用各种有机金属性金属前体制备的。

[0072] 传统的氧化物催化剂通常由负载在氧化物上的大金属颗粒组成。活动位点不明确。本发明公开的催化剂可以提供金属的近100%的原子级分散(参见图1b中的结构)。相信这种高度分散的金属位点不仅可以简单地提供更高密度的活性位点,还可以改变 NH_3 -SCR的催化机制,其中吸附在金属位点上的 NH_3 可以与吸附在载体表面上的 NO_x 积极反应。换言之,在新型催化剂中,促进了金属与载体材料之间的相互作用,从而提高了催化性能。

[0073] 图1显示了催化剂中金属分散的示意图;现有技术中的常规方法产生这些物类的混合物,其中大部分是纳米颗粒的形式(没有孤立物类的定量估计)。现有技术报道的催化剂普遍存在 NH_3 -SCR反应中 NO_x 转化率低的问题。相比之下,与常规催化剂相比,根据本发明生产的催化剂在 NH_3 -SCR反应中可以表现出高得多的 NO_x 转化率。图2a显示了通过SOMC方法制备的2种催化剂 NbO_x (0.8重量%)/ CeO_2 和 NbO_x (1.2重量%)/ CeO_2 的催化活性对温度的曲线,与不同材料(如通过浸渍制备的 NbO_x 1重量%/ CeO_2 、 Nb_2O_5 体氧化物、裸 CeO_2 氧化物相比。通过SOMC工艺制备的 WO_x/CeO_2 的一个例子(在实施例2b中有详细说明)如图2b所示,与具有3.2重量%相同W负载的浸渍催化剂相比。SOMC WO_x/CeO_2 催化剂上的 NO_x 转化率在宽的温度范围内较高。

[0074] 图2c显示了通过SOMC方法合成的具有不同金属/载体材料组合的各种催化剂的最高 NO_x 转化率与按照现有技术中的方法合成的催化剂(例如来自上文引用的Chmielarz 2006的 Fe/SiO_2)的相比。也为比较而制备和测试了一些其他催化剂如 WO_x/TiO_2 、 $\text{WO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{FeO}_x/\text{CeO}_2$ 、 $\text{NbO}_x/\text{SiO}_2$;它们的低 NO_x 转化率进一步证明不容易预测产生高 NH_3 -SCR性能的合适金属/载体组合。应该注意的是,此处显示的这些最高值(来自每种催化剂)不是在相同的温度下,而是通常在200-500°C之间变化。许多催化剂例如 $\text{MoO}_x/\text{CeO}_2$ 、 WO_x/CeO_2 、 WO_x/CeO_2 - ZrO_2 在宽的温度范围内(通常为200-500°C)显示出100%的 NO_x 转化率。

[0075] 可以从商业供应商处获得二氧化铈(CeO_2)和/或二氧化锆(ZrO_2)形式的适当载体材料。例如,二氧化铈可以从诸如SOLVAY的供应商处获得并且通常具有约 $250\text{m}^2/\text{g}$ 的比表面积。

[0076] 在载体材料上提供一定受控浓度的OH基团的有利实施方案中,为了在本发明方法的步骤(a)中提供材料,氧化物载体材料(如在典型的商业样品中收到的那样)的水合可以首先使用水分进行,然后通过减压下加热进行二羟基化。OH基团的浓度显著受处理温度的影响。在处理二氧化铈(CeO_2)载体材料的通常合适的方法中,约 10^{-5} 毫巴的压力、在200°C的温度下通常16小时构成有利的处理条件。载体材料上OH基团的浓度可以例如经过与 $\text{Al}(\text{t}^i\text{BU})_3$ 反应通过化学滴定法确定-后者与表面羟基定量反应,释放一当量异丁烷每OH基。

[0077] 本发明中优选的载体材料是二氧化铈(CeO_2)或二氧化铈-二氧化锆(CeO_2 - ZrO_2)载体。关于混合的二氧化铈-二氧化锆(CeO_2 - ZrO_2)载体, ZrO_2 的量可以在20-80重量%的范围内,优选在30-60重量%之间。在实践中,较高的 ZrO_2 含量可降低OH基团的浓度。在现有技术中尚不知晓 CeO_2 和 CeO_2 - ZrO_2 作为SCR催化剂的良好载体材料-这些材料通常具有比 SiO_2 低的比表面积(SSA)。

[0078] 在本发明的接枝步骤(b)中,根据方法变体(b1)至(b3),具有受控羟基基团(OH)浓度的载体材料与三种类型的接枝试剂之一反应。

[0079] 根据方法变体(b1),具有受控羟基基团(OH)浓度的载体材料与含有至少一个通过

其氧原子与来自第5族(V, Nb, Ta)或第6族(Cr, Mo, W)的金属元素键合的烷氧基或苯氧基基团的化合物反应。在这些化合物中,第5族或第6族金属原子通过氧原子与烷基的碳原子连接,该烷基能够被取代;或通过氧原子与芳基的碳原子连接,芳基可以被取代。除了一个或多个烷氧基或苯氧基基团之外,第5族或第6族金属原子可以具有与其键合的其他类型的基团,例如未取代的氧(形式上与金属原子双键键合)。包含通过其氧原子与来自第5族(V, Nb, Ta)或第6族(Cr, Mo, W)的金属元素键合的至少一个烷氧基或苯氧基基团的示例性化合物包括: $[\text{Nb}(\text{OEt})_5]_2$; $\text{Nb}(\text{OAr})_5$ 其中Ar是1,3,5-三甲基苯基(CH_3)₃C₆H₂-基团; $[\text{W}=\text{O}(\text{OEt})_4]_2$; $[\text{V}(\text{=O})(\text{OEt})_3]_2$; $[\text{V}(\text{=O})(\text{O}^i\text{Pr})_3]$; $[\text{Ta}(\text{OEt})_5]_2$ 。

[0080] 根据方法变体(b₂),具有受控羟基(OH)浓度的载体材料与含有至少一个通过碳原子与来自第5族(V, Nb, Ta)或第6族(Cr, Mo, W)金属元素键合的烃基基团的化合物反应。在这种情况下,烃基可以是烷基或芳基,并且除了一个或多个烷基或芳基基团之外,第5族或第6族金属原子还可以具有与其键合的其他类型的基团,例如未取代的氧(形式上为与金属原子双键键合)。包含通过碳原子与来自第5族(V, Nb, Ta)或第6族(Cr, Mo, W)的金属元素键合的至少一个烃基基团的示例性化合物包括: $\text{W}=\text{C}^t\text{Bu}(\text{CH}_2^t\text{Bu})_3$;和 $\text{Mo}(\text{O})_2\text{Mesityl}_2$ 。

[0081] 根据方法变体(b₃),具有受控羟基基团(OH)浓度的载体材料与含有至少一个通过碳原子与金属元素铜(Cu)键合的烃基基团的化合物反应。在这种情况下,烃基可以是烷基或芳基基团,并且除了一个或多个烷基或芳基基团之外,铜(Cu)金属原子还可以具有与其键合的其他类型的基团,例如未取代的氧(形式上为与金属原子双键键合)。包含至少一个通过碳原子与金属元素铜(Cu)键合的烃基基团的示例性化合物包括: $[\text{Cu}_5(\text{Mes})_5]$ 。

[0082] 关于官能化(接枝)阶段,通常合适的溶剂包括非极性溶剂,例如特别是烃溶剂。溶剂的具体实例包括:戊烷、己烷、庚烷、甲苯、二甲苯和均三甲苯。就接枝的反应条件而言,温度可以从室温至回流条件的范围内,反应时间可以适当地为1小时至60小时。

[0083] 关于活化(煅烧)过程,活化过程可以在200°C-700°C的温度下,优选在300°C和500°C之间进行。煅烧可适当地在含氧气氛如干燥空气下进行。

[0084] 在本发明的优选实施方案中,进行该方法使得在步骤(b1)或(b2)中获得的化合物具有至少0.1重量%且至多5.0重量%,优选至少0.5重量%且至多2.0重量%的来自第5族(V, Nb, Ta)或第6族(Cr, Mo, W)的金属元素或Cu,可在步骤(b1)或(b2)中获得的化合物的元素分析中确定。

[0085] 在本发明的优选实施方案中,进行该方法使得在煅烧步骤(c)之后获得的化合物具有至少0.1重量%和至多5.0重量%,优选至少0.5重量%和至多2.0重量%的来自第5族(V, Nb, Ta)或第6族(Cr, Mo, W)或Cu的金属元素(在煅烧步骤(c)后获得的化合物的元素分析中)。

[0086] 在本发明的优选实施方案中,使用第5族或第6族金属,当将它们并入沸石材料中时,它们不是已知的用于NH₃-SCR的良好活性位点。尽管这些族的金属可以单一形式(例如V₂O₅)用作NH₃-SCR催化剂,但当它们分散在作为载体材料的其他氧化物上方时,曾预计它们不会显示出高NH₃-SCR性能。因此,本发明人认为,不容易预测本发明中提出的金属和载体材料的组合将会导致显著改善的NH₃-SCR性能,或者金属在氧化物上方的原子级分散将会显著改善NH₃-SCR性能。

[0087] 本发明的催化剂材料可以在催化过程中与气体反应物相互作用。在某些实施方案

中,催化剂材料可以施加到惰性基材例如金属板、波纹金属板或蜂窝体。或者,催化剂材料可与其他固体如填料和粘合剂组合以提供可转变成多孔结构如蜂窝体的可挤出糊状物。

[0088] 基于本发明的催化剂材料的催化转化器可以适当地包括设置在载体元件上的催化剂材料,使得通道可用于废气的通过,并且可以将负载的催化剂材料适当地容纳在金属壳体中。金属壳体通常连接于一个或多个入口如管道,用于将废气输往催化剂材料。

[0089] 为了在 NH_3 -SCR催化中发挥作用,催化转化器与氨源适当连接,以便后者与废气接触。可以以无水氨、氨水、尿素、碳酸铵、甲酸铵、或氨基甲酸铵的形式提供氨。在一些实施例中,氨储存罐用于容纳氨源。

[0090] 可以将SCR系统并入需要 NO_x 还原的各种系统中。应用包括乘用车、卡车、公用事业锅炉、工业锅炉、固体废物锅炉、船舶、机车、隧道掘进机、潜艇、建筑设备、燃气轮机、发电厂、飞机、割草机或链锯的发动机系统。因此,使用根据本发明的催化剂材料催化还原 NO_x 在化石燃料用于发电的情况下具有普遍意义,不仅用于运输,而且用于发电装置和使用化石燃料的家用器具。

[0091] 在本发明的实践中,可以设想组合上文单独阐述并表现在本发明的实践中是有利的、优选的、合适的或以其他方式普遍适用的任何特征或实施方案。本说明书应被视为包括本文所述特征或实施方案的所有此类组合,除非此类组合在本文中被称为相互排斥或在上下文中被清楚地理解为相互排斥。

[0092] 实验部分-实施例

[0093] 以下实验部分通过实验说明了本发明的实践,但不应认为本发明的范围限于以下具体实施例。

[0094] 实施例1a-使用 $[\text{Nb}(\text{OEt})_5]_2$ 作为前体制备 $\text{NbO}_x/\text{CeO}_2$

[0095] 步骤1:预处理载体材料,二氧化铈(CeO_2)

[0096] 在干燥空气气流下,在 500°C 下,将来自Solvay (Rare Earth La Rochelle)的Ceria Actalys HAS-5Actalys 922, $\text{CeO}_{2-(200)}$ (比表面积为 $210 \pm 11 \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 的二氧化铈)煅烧16小时,并在真空下在高温下抽真空。在惰性气氛下在水分再水合后,在 200°C 和高真空(10^{-5}Torr)下将二氧化铈部分脱羟基15小时,从而得到比表面积为 $200 \pm 9 \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 的黄色固体。

[0097] 通过DRIFT、BET、NMR和XRD表征载体二氧化铈。

[0098] 通过DRIFT表征二氧化铈

[0099] 图3中描述的DRIFT研究表明,在煅烧和水合后,在 200°C 在真空(10^{-5}mbar)下的热处理导致物理吸附水的去除,并主要显示桥连的OH基团。在图3a)中绘制的在 200°C 下脱羟基的二氧化铈的光谱显示了归因于图3b中示出的表面 $\text{Ce}_x\text{O}-\text{H}$ (末端和桥接OH)的不同结构的四个振动带。在 3712cm^{-1} 处的孤立OH的谱带强度弱,IR信号主要由以 3630cm^{-1} 为中心的桥接羟基基团的宽信号为主。这一事实可表明,该二氧化铈显示出少量(100)刻面,而(111刻面)占优。此外,以 3527cm^{-1} 为中心的大谱带 $\nu(\text{OH})$ 对应于位于孔内的残余羟基氧化铈相。

[0100] 二氧化铈的羟基基团的滴定

[0101] 为了在优化条件下实现表面氢氧化物的接枝和官能化,期望知道它们的数量。可靠的定量方法之一是通过使用 $\text{Al}(\text{tBu})_3$ 使它们反应的化学滴定。已知后者与表面羟基基团定量反应,每个OH释放一当量的异丁烷。通过GC对异丁烷的定量表明, $\text{Al}(\text{tBu})_3$ 与二氧化铈

的OH基团反应,产生0.7mmol OH/g。

[0102] 200℃脱羟基后二氧化铈的表面积

[0103] 发现对所得材料测量的BET表面积(图4)约为 $207 \pm 10 \text{m}^2/\text{g}$ 。

[0104] 通过XRD表征在200℃脱羟基的二氧化铈

[0105] X射线衍射分析揭示出,用预处理保留了晶态立方萤石结构(在空气中在500℃下煅烧和在200℃下二羟基化)(图5a)。二氧化铈和处理后的二氧化铈的XRD图是相同的。这一观察表明,在500℃下煅烧,然后在200℃下水合和二羟基化没有影响载体的晶态结构。从衍射图案可以评估微晶的平均尺寸,因为它与通过Scherer方程展宽的衍射峰有关。发现的二氧化铈平均晶体尺寸约为4nm。

[0106] 步骤2:在 $\text{CeO}_{2-(200)}$ 上接枝前体 $[\text{Nb}(\text{OEt})_5]_2$

[0107] 在手套箱中或使用双Schlenk技术进行接枝。后一方法使通过洗涤和过滤循环提取未反应的络合物成为可能。

[0108] 在25℃下将所需量的 $[\text{Nb}(\text{OEt})_5]_2$ 和 $\text{CeO}_{2-(200)}$ (4g)在甲苯(20ml)中的混合物混合4小时。在过滤后,用10ml甲苯和10ml戊烷洗涤固体 $[\text{Nb}(\text{OEt})_5]_2-\text{CeO}_{2-(200)}$ 3次。在真空(10^{-5} Torr)下干燥所得粉末(见图5b)。用DRIFT、NMR、ICP表征中间体产物。

[0109] 通过DRIFT表征中间体 $[\text{Nb}(\text{OEt})_5]_2/\text{CeO}_{2-(200)}$

[0110] 由DRIFT光谱法监测在二氧化铈上形成 $[\text{Nb}(\text{OEt})_5]_2/\text{CeO}_{2-(200)}$ 的 $[\text{Nb}(\text{OEt})_5]_2/\text{CeO}_{2-(200)}$ 接枝反应(图6)。在接枝反应和去除多余的络合物后,归因于 3747cm^{-1} 处(CeO-H)不同振动模式的在 3400 和 3700cm^{-1} 之间的谱带完全消失。观察到 $3100-2850 \text{cm}^{-1}$ 范围内和 $1620-1400 \text{cm}^{-1}$ 之间的新谱带,这些峰是表面上化学吸附的配体的脂肪族 ν (C-H)和 δ (C-H)振动的特征。这确认了二氧化铈的表面羟基基团与乙醇铈前体之间通过质子分解和乙醇形成的化学反应。

[0111] 通过元素分析表征中间体 $[\text{Nb}(\text{OEt})_5]_2/\text{CeO}_{2-(200)}$

[0112] 对该材料($[\text{Nb}(\text{OEt})_5]_2@ \text{CeO}_{2-(200)}$)进行的质量平衡测量显示了分别存在1.8%和1.41%的Nb和C(C/Nb=6.1)。这强烈表明乙氧基铈片段的结构是二氧化铈表面上的双齿二聚体(图5b)。没有评估接枝过程中产生的乙醇,因为它仍然牢固地键合在表面上。

[0113] 通过固态NMR表征中间体 $[\text{Nb}(\text{OEt})_5]_2/\text{CeO}_{2-(200)}$

[0114] 通过 ^1H 和 ^{13}C CP MAS固态NMR光谱进行所得材料($[\text{Nb}(\text{OEt})_5]_2@ \text{CeO}_{2-(200)}$)的表征(图7)。 ^1H MAS NMR光谱显示了1.6ppm处的宽信号和6ppm处的肩峰,其归因于铈的乙氧基配体和乙醇的 $-\text{OCH}_2\text{CH}_3$ 和 $-\text{OCH}_2\text{CH}_3$,其可与载体表面保持配位(在接枝过程中释放乙醇)。此外, ^{13}C CP MAS NMR数据在18ppm和80ppm处显示出信号,分别归属于末端 $-\text{OCH}_2\text{CH}_3$ 和 $-\text{OCH}_2\text{CH}_3$ 基团。同样,在67处的峰对应于与载体配位的乙醇的 OCH_2CH_3 基团。该观察暗示铈乙醇盐的络合物接枝到二氧化铈上。

[0115] 步骤3:煅烧中间体 $[\text{Nb}(\text{OEt})_5]_2/\text{CeO}_2$ 以得到催化剂 $\{\text{NbO}_x\}-\text{CeO}_{2-(200)}$

[0116] 使用玻璃反应器在连续干燥空气流下在500℃下煅烧材料 $[\text{Nb}(\text{OEt})_5]_2/\text{CeO}_{2-(200)}$ 16小时。在催化试验之前表征回收的材料 $\{\text{NbO}_x\}-\text{CeO}_{2-(200)}$ 。通过此工序制备了不同的样品:0.4至1.83重量%的Nb。含有1.82重量%Nb的样品的表征如下所示。

[0117] 通过EPR表征 $\text{NbO}_x/\text{CeO}_2$ (样品1.8重量%Nb)

[0118] 二氧化铈的电子顺磁共振(EPR)谱(图8)显示了在 $g=2.011$ 处对 O_2^- 物类特定的信

号。随着Nb络合物的接枝和CeO₂上对Ce³⁺特定的g₁=1.95处的弱信号出现,该峰消失。

[0119] 通过DRIFT表征NbO_x/CeO₂(样品1.8重量%Nb)

[0120] 红外光谱(图9)显示ν(C-H)和δ(C-H)谱带消失,表明有机碎片完全分解。此外,在OH伸缩振动区域观察到3400到3700cm⁻¹之间可归因于ν(CeO-H)和在3490cm⁻¹处可归因于ν(NbO-H)的新谱带。

[0121] 通过BET表征NbO_x/CeO₂(样品1.8重量%Nb)

[0122] 发现对所得材料测量的BET表面积(图10)约为186±9m²/g,接近相同条件下煅烧的纯二氧化铈的值,约为207±10m²/g。这似乎暗示晶体结构被保留并且接枝以及煅烧过程没有引起颗粒烧结。此外,孔体积显示出从0.7cm³/g到约0.6cm³/g的轻微下降,这是由于存在占据一定体积量的有机金属碎片。

[0123] 通过X射线衍射表征NbO_x/CeO₂(样品1.8重量%Nb)

[0124] X射线衍射分析揭示出,用预处理(在空气中在500℃煅烧和在200℃二羟基化)保留了晶态立方萤石结构(图11)。煅烧后二氧化铈和NbO_x/CeO₂的XRD图是相同的。这一观察表明,官能化不影响载体的晶态结构,氧化铌物类低于检测限并均匀分布在表面上。从衍射图案,可评估微晶的平均尺寸,因为它与Scherrer方程的衍射峰展宽有关。对于催化剂NbO_x/CeO₂,发现二氧化铈的平均晶体尺寸约为4nm,随着热处理增加到6nm。

[0125] 通过EDX表征NbO_x/CeO₂(样品1.8重量%Nb)

[0126] 对催化剂NbO_x_{1.8}/CeO₂进行的能量色散分析(EDX)测绘(图12)表明,铌原子良好地分布在二氧化铈表面上,Nb的结构主要是孤立元素。

[0127] 通过ToF-Sims表征NbO_x/CeO₂(样品1.8重量%Nb)

[0128] 二次离子质谱(SIMS)辐照后检测到的大部分物类是一种通过用聚焦的一次离子束溅射样品表面并收集和分析喷射出的二次离子来分析固体表面和薄膜组成的技术。使用质谱仪测量这些次级离子的质荷比,以确定表面至1-2nm深度的元素、同位素或分子组成。检测到的ToF-Sims(图13)是单体的(Nb⁺、NbO_x^{+/-}、Ce_xNbO_y^{+/-}),有一些痕量的二聚体物类(Nb₂O₅⁻、Nb₂O₆⁻、CeNb₂O₆⁺、Ce₂Nb₂O₇⁺、Ce₃Nb₂O₉⁺),且通过这种表征技术没有检测到聚合物物类。

[0129] 通过XAS表征NbO_x/CeO₂(样品0.8、1.2和1.8重量%Nb)

[0130] 通过X射线吸收光谱(图14和15)研究了Nb负载量为0.8、1.2和1.8重量%的三个样品,以确定负载物类的结构。XANES数据表明二氧化铈表面上的Nb物类(光谱显示出重要的预边缘(Pre-edge)信号)处于四面体环境中。从最大负载样品(1.8重量%)的EXAFS(图16和表1)的拟合中提取的参数与(O)₃Nb(=O)结构一致,具有在**1.76(2) Å**处的约一个归因于氧配体的氧原子,和在**2.005(20) Å**处约三个最有可能归因于两个表面氧化物配体和一个羟基配体的氧原子。也可以通过添加另一层背散射改善拟合,只有在**3.54(3) Å**处的约一个铈原子。没有统计地验证作为第二邻物(neighbor)的铌夹杂。因此,该EXAFS研究与下面图5b中表示的(O)₃Nb(=O)四面体结构一致,一个来自表面的Ce原子作为第二邻物(表1)。

[0131] 总之,通过上述技术(特别是EDX和EXAFS)观察到,铌在二氧化铈表面上分布良好,且Nb的结构主要是带有氧代羟基配体的孤立的双齿物类(见表1)。

[0132] 表1:氧化铈表面处铌物类的EXAFS参数^a

邻物类型	邻物数目	距离 (Å)	σ^2 (Å ²)
Nb=O	0.8(2)	1.76(2)	0.0030(26)
Nb-OCe _x	2.9(7)	2.0005(20)	0.0041(17)
Nb-O-Ce	0.7(5)	3.54(3)	0.0034(15)
(Nb-Nb)	0.1(4)	3.32(3)	0.006(5)

[0133] 在括号中指示出了EXAFS拟合程序“RoundMidnight”产生的误差。

[0134] ^a Δk : [2.8-16.2 Å⁻¹] - ΔR [1.0-3.9 Å]; 拟合残余: $\rho=9.7\%$

[0135] 通过UV-Vis表征NbO_x/CeO₂ (样品1.8重量%Nb)

[0136] 通过UV-Vis-DRS分析(图17)提供了对铌吸附物(ad-species)整体分散的令人满意的理解。这主要用于阐明负载的NbO_x和含Nb的混合氧化物的结构。更具体地说,已经证明配体到金属电荷转移(LMCT)跃迁的UV-vis DRS边缘能量E_g(eV)与NbO_x配位结构的桥接Nb-O-Nb键的数量呈线性关系。强吸收材料的存在可带来并导致DRS光谱的畸变,并影响E_g值的一致性。不幸的是,在目前的工作中就是这种情况,其中Nb(5)阳离子的LMCT跃迁和载体CeO₂重叠。然而,证明了可以通过将样品分散在透明基质如MgO、SiO₂和Al₂O₃中或将载体视为基线(baseline)参比来减轻这种影响。推测在299nm处的峰可归因于单体物类中的四面体Nb(IV)。在346和399nm处的峰最有可能分别归因于八面体Nb(5)单体和聚合物物类。未发现晶态Nb₂O₅和CeVO₄相的谱带特征。此外,由于Ce³⁺O⁻²和Ce⁴⁺O⁻²电荷转移,归因于聚合物物类的四面体配位中氧和Nb(IV)之间的电荷转移跃迁的在259nm处的谱带不幸地与二氧化铈谱带重叠。

[0137] 通过EPR表征NbO_x/CeO₂ (样品1.8重量%Nb)

[0138] 在干燥空气中在500℃煅烧后,图18中描绘的电子顺磁共振谱(EPR)显示出可归因于O₂⁻自由基的信号($g=2.011$),而Ce⁺³的量是守恒的,推测是由于配位于Nb的那些。

[0139] 通过XPS表征NbO_x/CeO₂ (样品1.8重量%Nb)

[0140] 将X射线光电子能谱用于检查铌和二氧化铈载体的电子状态(图19)。含有1.8重量%Nb的氧化的催化剂NbO_x/CeO₂的Ce(3d)、O(1s)和Nb(3d)与(3p)的光谱。通常,由于自旋轨道二重态(doublets)对,在Ce 3d区域中发现了八个特征。O 1s在529.6、531和532eV处显示光谱键合能,分别归属于晶格氧和表面氧(O₂⁻和O⁻)。光谱拟合还突出了V(V)的V3p1/2和V3p/2, BE值在365和380eV.42。估计CeO₂载体的Ce³⁺离子份数为24%。

[0141] 实施例1b:通过使用[Nb(OAr)₅]作为前体制备[NbO_x]/CeO₂₋₂₀₀,其中Ar是2,6-二异丙基-苯基

[0142] 步骤1:载体材料CeO₂的预处理

[0143] 与上述实施例1a的步骤1中载体的预处理相同的方式进行载体材料的预处理。

[0144] 步骤2:在CeO_{2-(200)}}上接枝[Nb(OAr)₅]前体

[0145] 在25℃下搅拌[Nb(OAr)₅] (1.225mg, 1.75mmol)和CeO_{2-(200)}} (2.5g)在甲苯(20mL)中的混合物12小时。在过滤后,用甲苯洗涤固体[Nb(OAr)₅]/CeO₂₋₂₀₀ 3次。在真空下(10⁻⁵Torr)干燥所得黄色粉末。¹HMAS NMR (ppm, 500MHz): δ 6.4 (OAr芳族质子), 1.8 (甲基的ArMe质子)

^{13}C CP MAS NMR (ppm, 200MHz): δ 158.7 (芳基的 ipso Oar C-ipso), 118.5-126.8 (Oar 芳族碳), 16.7 (ArCH₃ 甲基)。元素分析 %Nb=0.99% 重量 %C=5.19% 重量 %C/Nb=40.6 (th 32)。

[0147] 步骤3: 煅烧

[0148] 使用玻璃反应器在连续干燥空气流下在500°C下煅烧材料 [Nb (Oar)₅]/CeO₂₋₂₀₀ 16 小时。表征了催化试验之前回收的材料。DRIFT分析显示出芳氧基部分的CH基团完全消失, 并且在3690cm⁻¹附近出现了归因于羟基基团 (Nb-OH和Ce-OH) 的新信号。催化剂的表面积测量指示出煅烧后约135m²/g的表面积。

[0149] 实施例2a: 通过使用 [W=O (Oet₄)₂] 作为前体制备 W_{ox}/CeO₂

[0150] 在25°C下搅拌 [W=O (Oet₄)₂] (0.625g, 1mmol) 和6g CeO₂₋₍₂₀₀₎ 在甲苯 (30mL) 中的混合物12小时。在过滤后, 用甲苯洗涤得到的固体 [W=O (Oet₄)₂]/CeO₂ 3次以提取未反应的络合物, 然后用戊烷去除甲苯。在真空 (10⁻⁵ 托) 下干燥所得黄色粉末。

[0151] ^1H MAS NMR (ppm, 500MHz): δ 4.8 (OCH₂CH₃), 1.3 (OCH₂CH₃) ^{13}C CP MAS NMR (ppm, 200MHz): δ 68.5 (末端OCH₂CH₃), 64.6 (桥接OCH₂CH₃), 18.3 (末端OCH₂CH₃), 16.5 (桥接OCH₂CH₃)。元素分析 %W=4.1% 重量 %C=1.2% 重量 %C/W=4.5 (th 6)。DRIFT分析显示出Ce-OH的在较高波数 (ν (OH) = 3400-3700cm⁻¹) 处的谱带, 对应于与钨络合物选择性反应。此外, 还发现了分别在2850-3050和1110-1470cm⁻¹区域内的 ν (C-H) 和 δ (C-H) 的谱带特征。

[0152] 使用玻璃反应器在连续干燥空气流下在500°C下煅烧材料 [W=O (Oet₄)₂]/CeO₂ 16 小时。表征了催化试验之前回收的材料。DRIFT分析显示出乙氧基部分的CH基团完全消失, 并且在3690cm⁻¹附近出现归因于羟基基团 (W-OH和Ce-OH) 的新信号。催化剂的表面积指示出, 与在200°C下脱羟基的纯二氧化铈 (220m²/g) 相比, 煅烧后表面积减少到145m²/g。

[0153] 实施例2b: 催化剂 W_{ox}/CeO₂ 的制备

[0154] 步骤1: CeO₂ 的预处理

[0155] 与上述实施例1的步骤1中载体的预处理相同的方式进行载体材料的预处理。

[0156] W≡*C^tBu (CH₂^tBu)₃ 前体的制备

[0157] 合成 W≡*C^tBu (CH₂^tBu)₃ 前体 (*C是¹³C或¹²C同位素) 用于制备 W_{ox}/CeO₂ 催化剂, 目的是追踪中间体产物 (通过NMR)。

[0158] W (≡C^tBu) (CH₂^tBu)₃ 的合成

[0159] 通过修改报道的合成法制备分子前体。首先, 通过向甲苯中的 WC1₆ 添加 2,6-二异丙基苯酚来制备 W (Oar)₃Cl₃ (Ar=2,6-二异丙基苯基)。在用戊烷洗涤过量的丙泊酚后, 以黑色微晶形式收集产物。在0°C下, 向 W (Oar)₃Cl₃ (9.3g, 11.3mmol) 在100ml 乙醚中的溶液逐滴添加 1.6M 的 Mg (CH₂^tBu)Cl 在乙醚 (43ml, 68.8mmol) 中的溶液。在真空下除去乙醚, 用50ml 戊烷提取剩余的固体3次。然后, 在真空下除去所有挥发物并在80°C和10⁻⁵mbar下将剩余的油状产物升华, 得到3.2g (60%) 黄色固体。 ^1H NMR (C₆D₆, 300MHz): δ 1.56 (9H, s, ≡CC (CH₃)₃), 1.15 (27H, s, CH₂C (CH₃)₃), 0.97 (6H, s, CH₂C (CH₃)₃), $^2\text{J}_{(\text{HW})} = 9.7\text{Hz}$ 。 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (C₆D₆, 75.5MHz): δ 316.2 (≡CC (CH₃)₃), $^1\text{J}_{(\text{CW})} = 230\text{Hz}$, 103.4 (CH₂C (CH₃)₃), $^1\text{J}(\text{CW}) = 90\text{Hz}$, 52.8 ((≡CC (CH₃)₃), 34.5 (CH₂C (CH₃)₃), 34.4 (CH₂C (CH₃)₃), 32.4 (≡CC (CH₃)₃)。

[0160] 步骤2a将¹³C标记的前体 [W (≡*C^tBu) (*CH₂^tBu)₃] 接枝到二氧化铈上

[0161] 使用对制备未标记前体所描述的不同工序制备富¹³C的表面化合物。元素分析: W 3.2% 重量%。固态MAS: 不幸的是, 由于顺磁性Ce (III) 的存在, 信号宽, 并且观察到归因于^tBu

碎片的甲基基团的主峰为约34ppm。图20显示了W(\equiv C^tBu) (*CH₂^tBu₃/CeO₂₋₂₀₀) 材料的¹H MAS(左)和¹³C CP/MAS(右)的固态NMR谱。未检测到carbynic碳(W \equiv C^tBu)。

[0162] 步骤2b:将前体W(\equiv C^tBu) (CH₂^tBu)₃接枝到CeO₂₋₂₀₀

[0163] 将W(\equiv C^tBu) (CH₂^tBu)₃ (1.6g, 1.2mmol)和CeO₂₋₍₂₀₀₎ (7g)的混合物在戊烷中搅拌4小时。将释放的新戊烷冷凝到6L容器中并通过GC进行量化。然后,用戊烷洗涤固体W(\equiv C^tBu) (CH₂^tBu)₃/CeO₂₋₂₀₀ 3次。在真空(10⁻⁵托)下干燥所得灰色粉末。

[0164] 到在200°C下部分脱羟基的二氧化铈上的W(\equiv C^tBu) (CH₂^tBu)₃。二氧化铈接枝的表面有机金属化学如图21所示,显示出W(\equiv C^tBu) (CH₂^tBu)₃接枝在CeO₂₋₂₀₀上。收集释放的新戊烷并通过GC量化(每克二氧化铈0.23mmol新戊烷)。

[0165] 通过DRIFT表征W(\equiv C^tBu) (CH₂^tBu)₃/CeO₂₋₂₀₀

[0166] 所得材料的DRIFT光谱(图22)显示出OH基团部分消耗,同时在2800和3050cm⁻¹之间出现烷基基团。值得注意的是,可以在2110cm⁻¹处观察到小谱带。图22显示了a)在200°C下脱羟基的二氧化铈和b)W(\equiv C^tBu) (CH₂^tBu)₃接枝后的DRIFT光谱(右侧的两个插图放大到特定波数范围)。

[0167] 通过ICP表征W(\equiv C^tBu) (CH₂^tBu)₃/CeO₂₋₂₀₀

[0168] 元素分析给出了3.3重量%的钨负载,这对应于0.18mmol/g和2.16重量%的碳重量,这给出了9.95的C/W比,对应于带有两个新戊基配体的双接枝物类。此外,对接枝过程中释放的气体进行的定性GC分析揭示出存在0.3mmol新戊烷,每W约1.7^tBuCH₃。该结果与预期值约2相差不远,该差异是由于实验的不确定性。

[0169] 通过NMR表征W(\equiv C^tBu) (CH₂^tBu)₃/CeO₂₋₂₀₀

[0170] 由于顺磁性物类对信号的加宽/偏移,¹H固态NMR相当不提供信息。尽管相当宽泛,¹³C CPMAS光谱显示存在W-CH₂和^tBu碎片(图23,显示W(\equiv C^tBu) (CH₂^tBu)₃/CeO₂₋₂₀₀的¹H MAS(左)和¹³C(右)NMR光谱)。

[0171] 通过X射线吸收光谱(图24)研究了具有3.3重量%W的样品,以确定负载物类的结构。图24显示了固体W(\equiv C^tBu) (CH₂^tBu)₃/CeO₂₋₂₀₀的WLIII-edge k3加权EXAFS(左)和傅立叶变换(右)(实线是实验性的,且虚线:球面波理论)。

[0172] 通过EXAFT表征W(\equiv C^tBu) (CH₂^tBu)₃/CeO₂₋₂₀₀

[0173] 从EXAFS拟合中提取的参数与(o)₂W(\equiv C^tBu) (CH₂^tBu)结构一致,具有在**1.78(2) Å**的归因于氧配体的约两个氧原子,和在**1.78(2) Å**和**2.25(2) Å**处的最有可能分别归因于两个neopentylidyne新戊基配体的约两个碳原子。也可以通过添加另一层背散射来改善拟合,只有在**3.58(3) Å**处的大约一个铈原子。没有统计地验证作为第二邻物的钨夹杂。因此,该EXAFS研究与图25中表示的((O)₂W(\equiv C^tBu) (CH₂^tBu))八面体结构一致,显示出W(\equiv C^tBu) (CH₂^tBu)₃/CeO₂₋₂₀₀的提议结构。

[0174] 步骤3:煅烧

[0175] 使用玻璃反应器在连续干燥空气流下在500°C下煅烧材料[W \equiv C^tBu (CH₂^tBu)₃]/CeO₂ 16小时。表征了催化试验之前回收的材料。DRIFT分析(图26)如预期的那样显示烷基基团已被烧掉。新的伸缩带也出现在3750和3500cm⁻¹之间的区域,归因于(W-OH Ce-OH伸缩振动)。图26显示了a)在200°C下脱羟基的二氧化铈,b)W(\equiv C^tBu) (CH₂^tBu)₃的接枝后,和c) [W \equiv C^tBu (CH₂^tBu)₃]/CeO₂的煅烧后的DRIFT光谱。

[0176] 图27中突出的BET表面积分析显示出表面积从原始材料(258m²/g)适度减少到157m²/g。图27显示了煅烧WO_x/CeO₂₋₍₂₀₀₎后W(≡C^tBu)(CH₂^tBu)₃/CeO₂₋₂₀₀的BET表面积分析。

[0177] 实施例3a:通过使用[V(=O)(OEt)₃]₂作为前体制备VO_x/CeO₂

[0178] 在25°C下将所需量的[V(=O)(OEt)₃]₂和CeO₂₋₍₂₀₀₎(4g)在甲苯(20ml)中的混合物混合4小时。过滤后,用10ml甲苯和10ml戊烷洗涤固体[V(=O)(OEt)₃]₂/CeO₂₋₍₂₀₀₎3次。在真空(10⁻⁵托)下干燥所得粉末。

[0179] 在{VO_x}1-CeO₂₋₍₂₀₀₎的合成中,在连续干燥空气流下在500°C下使用玻璃反应器煅烧材料[V(=O)(OEt)₃]₂-CeO₂₋₍₂₀₀₎16小时。通过元素分析,XPS,RAMAN,DRIFT和UVvis表征在催化测试之前回收的材料。通过此工序制备了不同的样品:0.2至1.48重量%V。

[0180] 实施例3b:通过使用[V(=O)(OⁱPr)₃]作为前体制备VO_x/CeO₂

[0181] 在25°C下将[V(=O)(OⁱPr)₃](340mg,1.4mmol)和CeO₂₋₍₂₀₀₎(4g)在甲苯(20mL)中的混合物混合2小时。过滤后,用10mL甲苯和10mL戊烷洗涤固体[V(=O)(OⁱPr)₃]/CeO₂₋₂₀₀3次。在真空(10⁻⁵Torr)下干燥所得粉末。¹H MAS NMR(ppm,500MHz):1.3(OCH₂CH₃)¹³C CP MAS NMR(ppm,200MHz):δ76.2(OCH(CH₃)₂)和23.8(OCH(CH₃)₂)。元素分析%%V=1.48重量%,%C=1.39重量%C/V=4(th6)。

[0182] 使用玻璃反应器在连续干燥空气流下在500°C下煅烧材料V(=O)(OⁱPr)₃/CeO₂₋₂₀₀16小时。表征了催化试验之前回收的材料。DRIFT分析显示出异丙氧基部分的CH基团完全消失,并且在3690cm⁻¹附近出现了归因于羟基基团(V-OH和Ce-OH)的新信号。催化剂的表面积测量指示出煅烧后约100m²/g的表面积。

[0183] 实施例4:通过使用[Ta(OEt)₅]₂作为前体制备TaO_x/CeO₂

[0184] 在25°C下搅拌[Ta(OEt)₅]₂(1.425g,1.75mmol)和CeO₂₋₍₂₀₀₎(2.5g)在甲苯(20mL)中的混合物12小时。过滤后,用10mL甲苯和戊烷洗涤固体[Ta(OEt)₅]₂/CeO₂₋₂₀₀3次。在真空(10⁻⁵托)下干燥所得黄色粉末。¹H MAS NMR(ppm,500MHz):δ4.3(OCH₂CH₃),1.1(OCH₂H₃)¹³C CP MAS NMR(ppm,200MHz):δ66.9(末端OCH₂CH₃),64.6(桥接OCH₂CH₃),18.6(末端OCH₂CH₃),16.8(桥接OCH₂CH₃)。元素分析%Ta=3.9重量%,%C=2.32重量%,C/Ta=9(th8)。

[0185] 使用玻璃反应器在连续干燥空气流下在500°C下煅烧材料[Ta(OEt)₅]₂/CeO₂₋₂₀₀16小时。表征了催化试验之前回收的材料。DRIFT分析显示出乙氧基部分的CH基团完全消失,并且在3690cm⁻¹附近出现了归因于羟基基团(Ta-OH和Ce-OH)的新信号。催化剂的表面积测量指示出煅烧后约125m²/g的表面。

[0186] 实施例5:通过使用[Cu₅Mes)₅]作为前体制备CuO_x/CeO₂

[0187] 在25°C下搅拌[Cu₅(Mes)₅](1.6g,1.75mmol)和CeO₂₋₍₂₀₀₎(2.5g)的混合物12小时(“Mesityl”(Mes)是1,3,5-三甲基苯基(CH₃)₃C₆H₂-基团)。然后加入甲苯,过滤后,用10mL甲苯和戊烷洗涤固体[Cu(Mes)₅]/CeO₂₋₂₀₀3次。在真空下(10⁻⁵Torr)干燥所得黄色粉末。¹H MAS NMR(ppm,500MHz):δ7.0(Ar),2.4(ArMe)¹³C CP MAS NMR(ppm,200MHz):δ160-126(Ar),29(p-Me),19(o-Me)。元素分析%Cu=1.89重量%,%C=3.2重量%,C/Cu=9。

[0188] 使用玻璃反应器在连续干燥空气流下在500°C下煅烧材料[Cu₅(Mes)₅]/CeO₂₋₂₀₀16小时。表征了催化试验之前回收的材料。DRIFT分析显示出均三甲苯基团的CH基团完全消失。催化剂的表面积测量指示出煅烧后约155m²/g表面。

[0189] 实施例6:通过使用Mo(O)₂Mesityl₂作为前体制备MoO_x/CeO₂

[0190] 用 $\text{Mo(O)}_2\text{Mesityl}_2$ 的戊烷溶液浸渍 CeO_2 。向4g mg CeO_2 添加450mg $\text{Mo(O)}_2\text{Mesityl}_2$ (1mmol) 在20ml戊烷中的溶液。过滤固体并用10mL戊烷洗涤3次以除去未反应的络合物。DRIFT分析显示出在较高波数($\nu(\text{OH}) = 3400\text{-}3700\text{cm}^{-1}$)处的谱带对应于选择性地与钼络合物反应的 Ce-OH 。此外,还在2850-3050和1110-1470 cm^{-1} 区域中分别发现了 $\nu(\text{C-H})$ 和 $\delta(\text{CH})$ 的谱带特征。使用玻璃反应器在连续干燥空气流下在500 $^\circ\text{C}$ 下将生料煅烧16小时。表征了催化试验之前回收的材料。DRIFT分析显示出mesityl部分的CH基团完全消失,并在3690 cm^{-1} 附近出现了归因于羟基的新信号。元素分析%Mo=3.05重量%。

[0191] 实施例7: 催化剂 $\text{NbO}_x/\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 的制备

[0192] $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-}_{(200)}$ 载体的制备

[0193] 这种新的催化剂组合物涉及使用掺杂有其他稀土或过渡金属氧化物(如锆)的二氧化铈,这导致提高载体的热稳定性并增强低温氧化还原性能。

[0194] 在干燥空气流下在500 $^\circ\text{C}$ 下煅烧二氧化铈-二氧化锆(比表面积为 $110 \pm 6\text{m}^2\text{g}^{-1}$)。在惰性气氛下的再水合后,在200 $^\circ\text{C}$ 下在高真空(10^{-5}Torr)下将二氧化铈部分脱羟基15小时,以得到比表面积为 $97 \pm 9\text{m}^2\text{g}^{-1}$ (通过氮吸附,图29)并含有对应于 2.40H nm^{-2} 的 $0.4\text{mmol OH}\cdot\text{g}^{-1}$ 的黄色固体。还在200 $^\circ\text{C}$ 下进行 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 的脱羟基。最终的DRIFT光谱显示出 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 上存在不同的羟基基团,这与文献一致(图28)。因此,图28显示了二氧化铈-二氧化锆的原位温度分辨DRIFT光谱和不同表面(MO-H)伸缩振动的属性,且图29显示了二氧化铈-二氧化锆在200 $^\circ\text{C}$ 下二羟基化后在77K下的氮物理吸附等温线。

[0195] 在200 $^\circ\text{C}$ 脱羟基化的 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 上反应性羟基基团的滴定

[0196] 通过用已知是非常反应性的 Al(iBu)_3 滴定确定了在200 $^\circ\text{C}$ 下脱羟基的 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 的表面OH数。 Al(iBu)_3 与表面OH的反应放一分子异丁烯,通过GC对其进行量化。用 Al(iBu)_3 量化表面OH基团得到 0.4mmol OH/g ,对应于 2.40H/nm^2 。

[0197] DRIFT光谱验证了所有类型的表面OH基团都已发生反应(图30)。因此,用 Al(iBu)_3 量化表面OH基团得到 0.4mmol OH/g ,对应于 2.40H/nm^2 。因此,图30显示了a)在200 $^\circ\text{C}$ 下脱羟基的 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 和b) Al(iBu)_3 的接枝后的DRIFT光谱。

[0198] 固态NMR光谱(图31)也显示存在异丁基基团,但可由于接枝过程中载体的减少,顺磁性使信号变宽。因此,图31显示了 $\text{Al(iBu)}_3/\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-}_{(200)}$ 的 $^1\text{H MAS}$ (左)和 ^{13}C (右)NMR光谱。

[0199] 接枝以得到 $[\text{Nb(OEt)}_5]_2/\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-}_{(200)}$

[0200] 在手套箱中或通过使用双Schlenk技术进行接枝操作。该方法使通过洗涤和过滤循环提取未反应的络合物成为可能。

[0201] 在25 $^\circ\text{C}$ 下混合所需量的 $[\text{Nb(OEt)}_5]_2$ 和 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-}_{(200)}$ (4g)在甲苯(20ml)中的混合物4小时。过滤后,用10ml甲苯和10ml戊烷洗涤固体 $[\text{Nb(OEt)}_5]_2/\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-}_{(200)}$ 3次。在真空(10^{-5} 毛)下干燥所得粉末。

[0202] $\text{NbO}_x/\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-}_{(200)}$ 的合成

[0203] 使用玻璃反应器在连续干燥空气流下在500 $^\circ\text{C}$ 下煅烧材料 $[\text{Nb(OEt)}_5]_2/\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-}_{(200)}$ 16小时。表征了催化试验之前回收的材料。通过该工序制备了在0.45至1.22重量%Nb范围内的不同样品。

[0204] 催化活性测试条件

[0205] 在1吨压力下制备约33mg的丸粒样品并将其放入石英反应器(直径4.5mm)中。将由NO 300ppm、NH₃ 350ppm、O₂ 10%、H₂O 3%、CO₂ 10%、He(余量)组成的气体混合物以300mL/min的速度通过催化床。以10℃/分钟的加热速率将反应器从室温加热到600℃。在冷却至室温之前,在600℃下保持系统10分钟。在加热和冷却过程中,通过FTIR、MS和化学发光的组合监测出口处的气体组成。

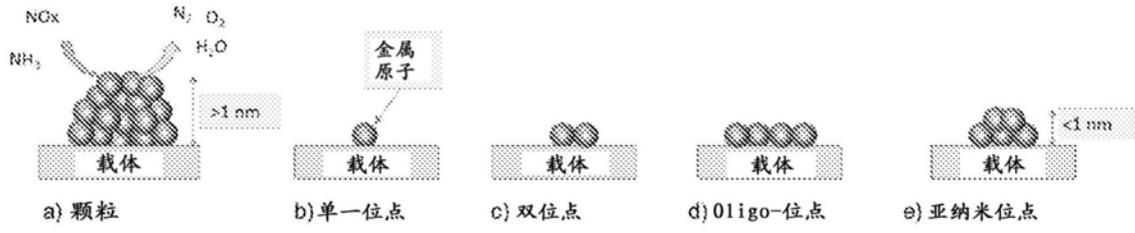


图1

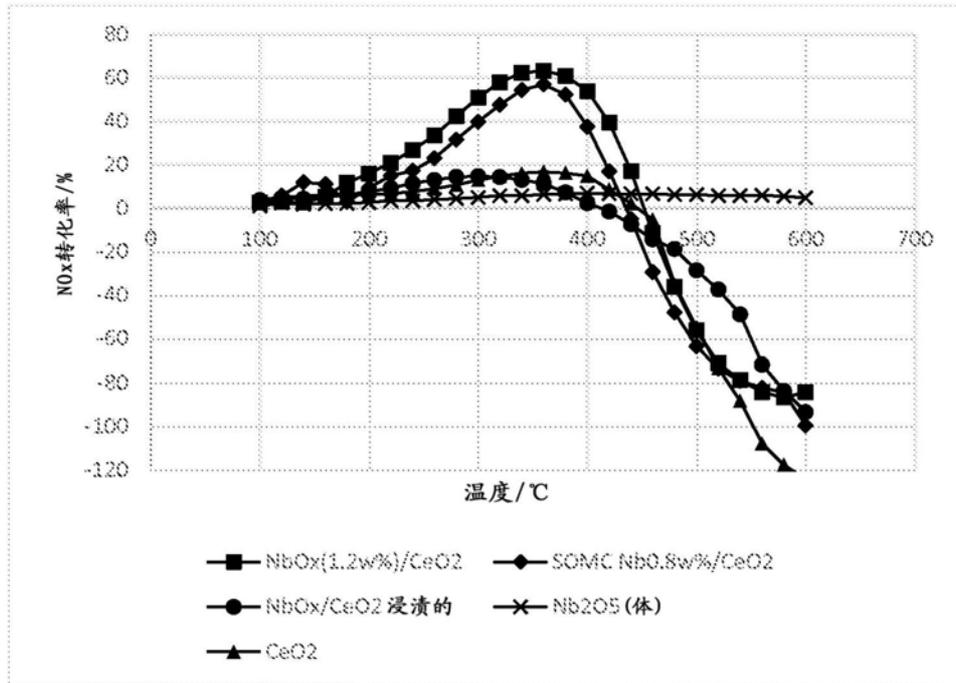


图2a

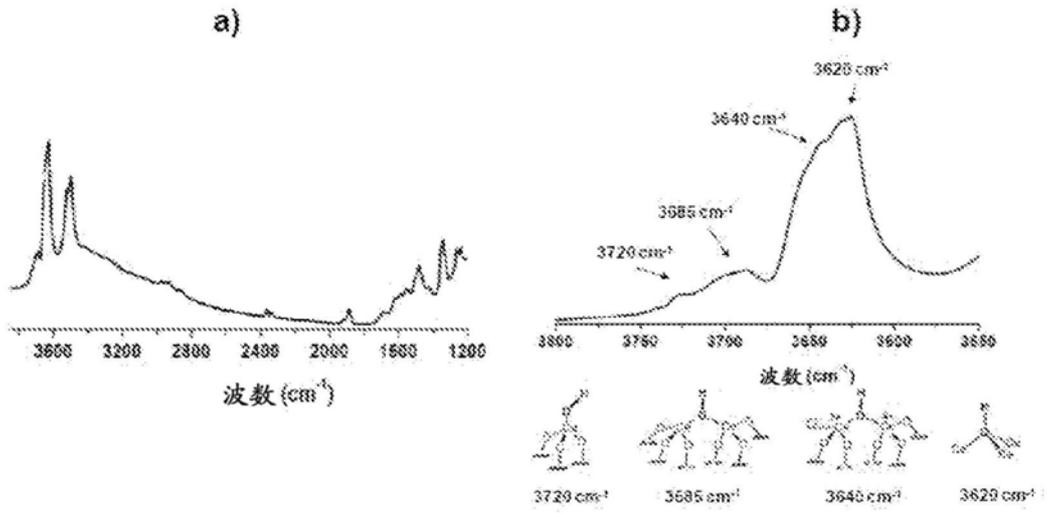


图3a+3b

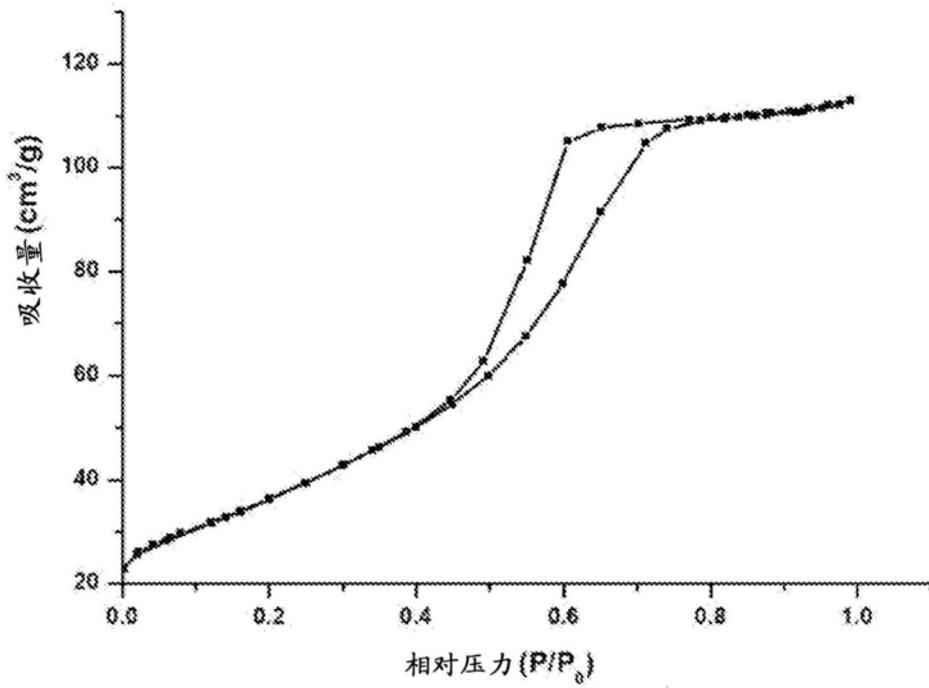


图4

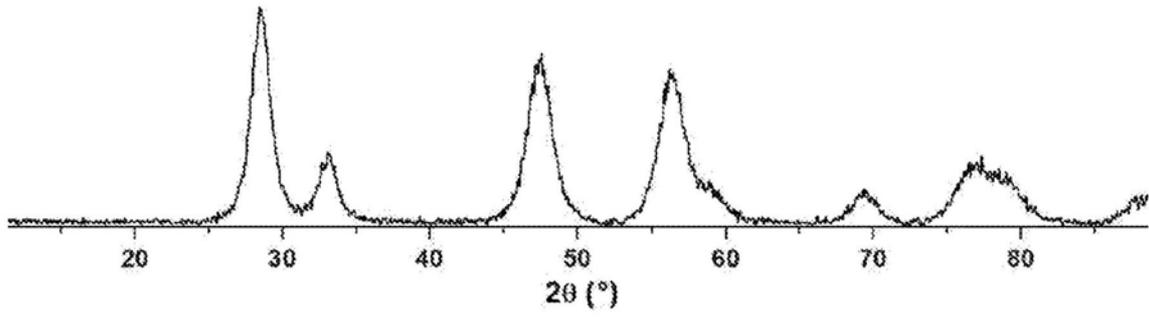


图5a

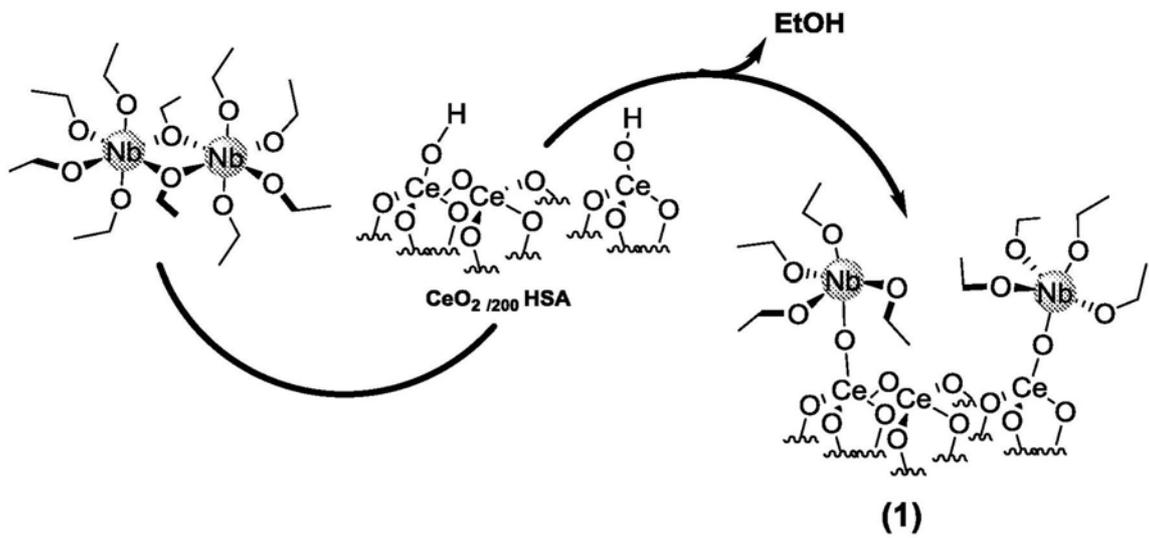


图5b

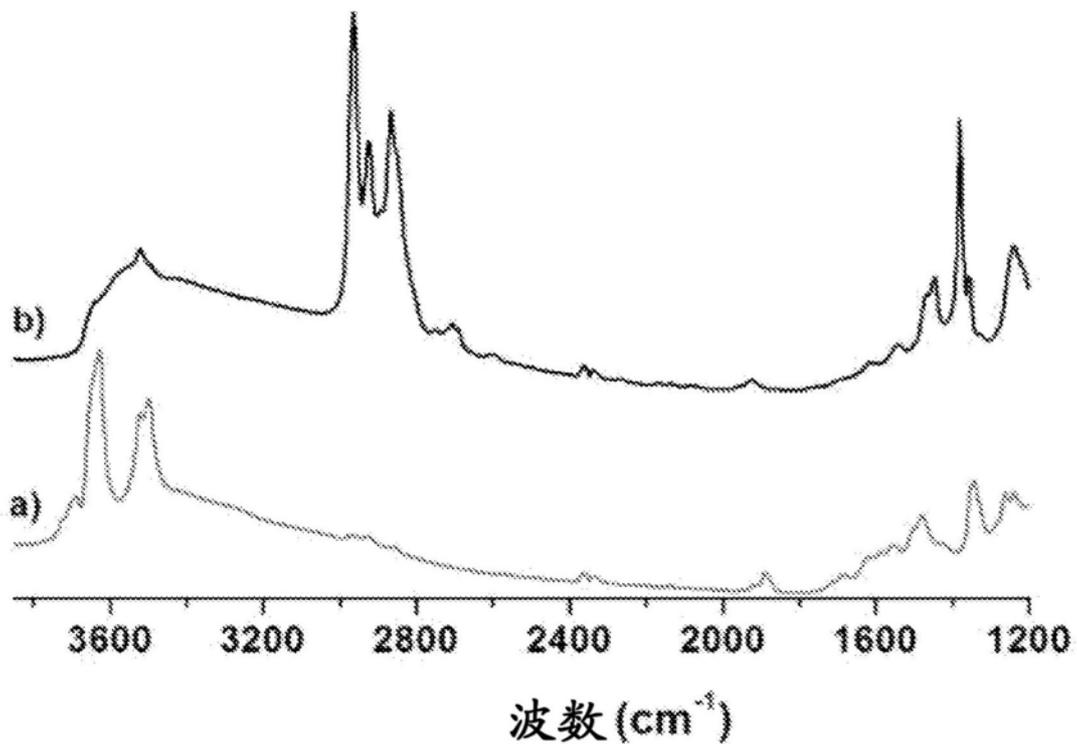


图6

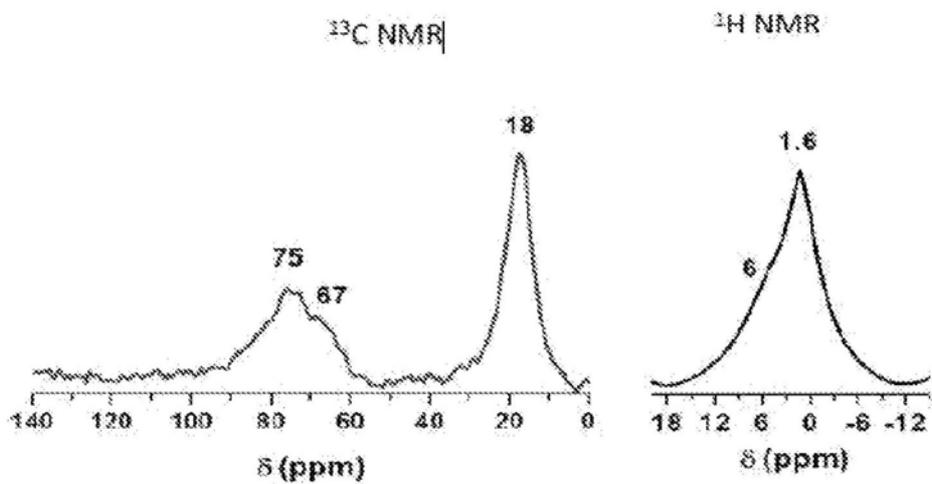


图7

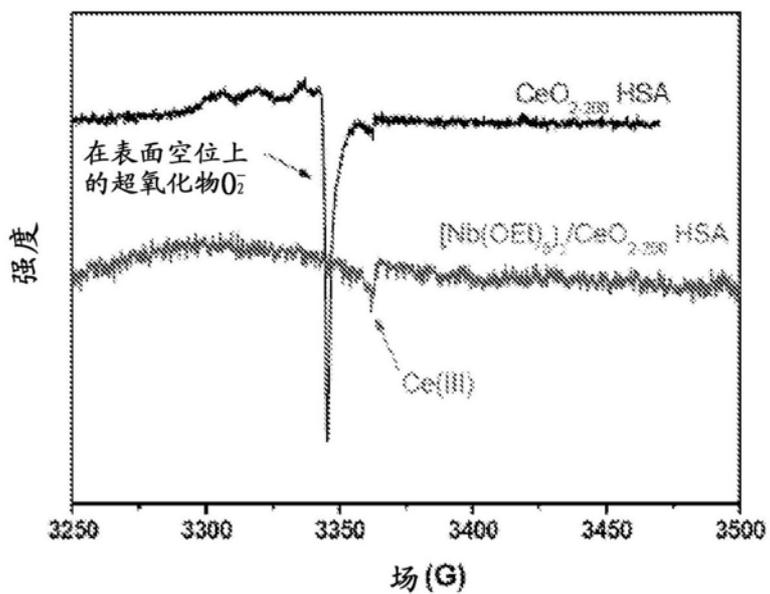


图8

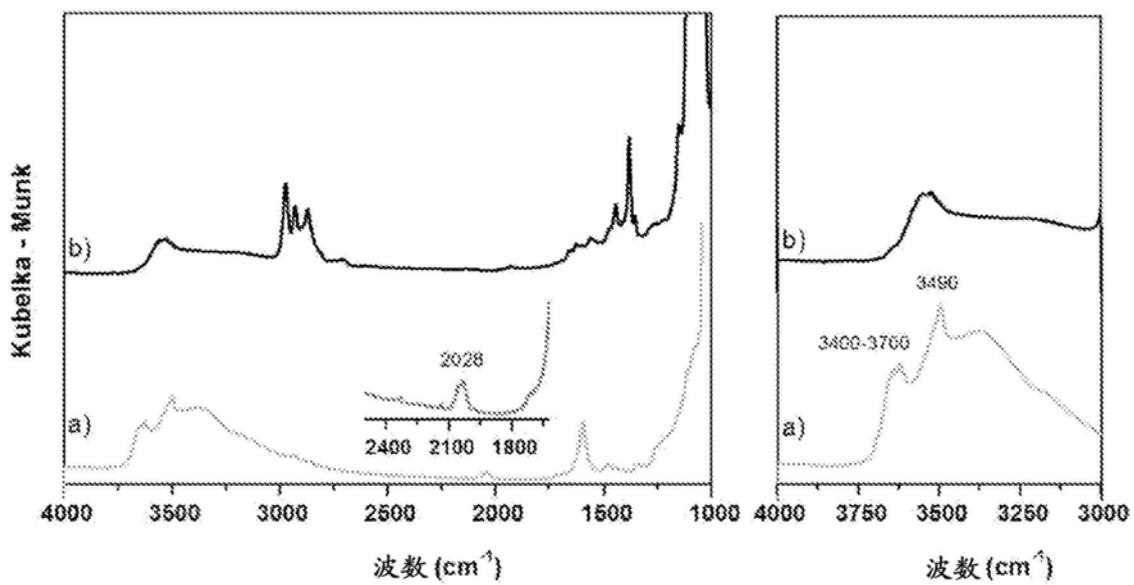


图9

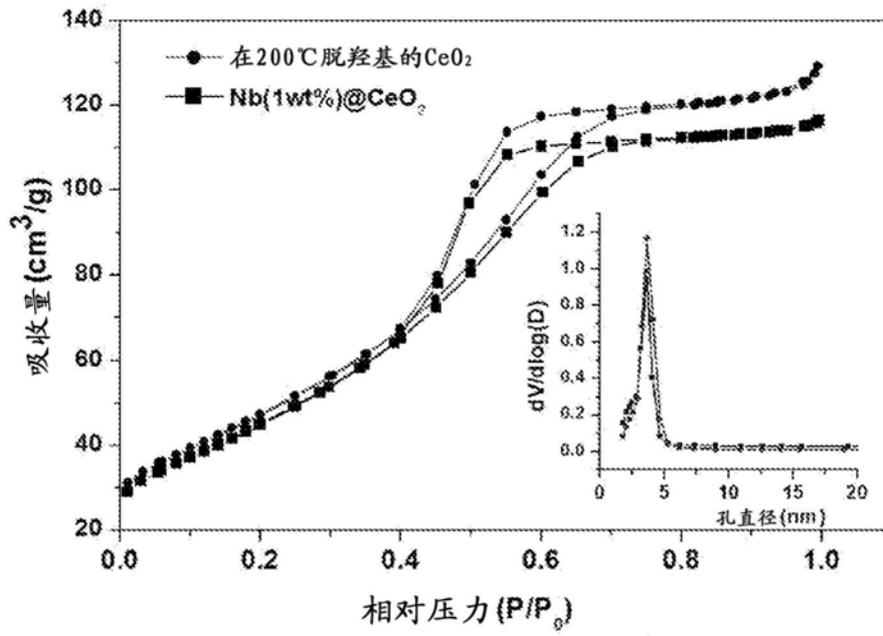


图10

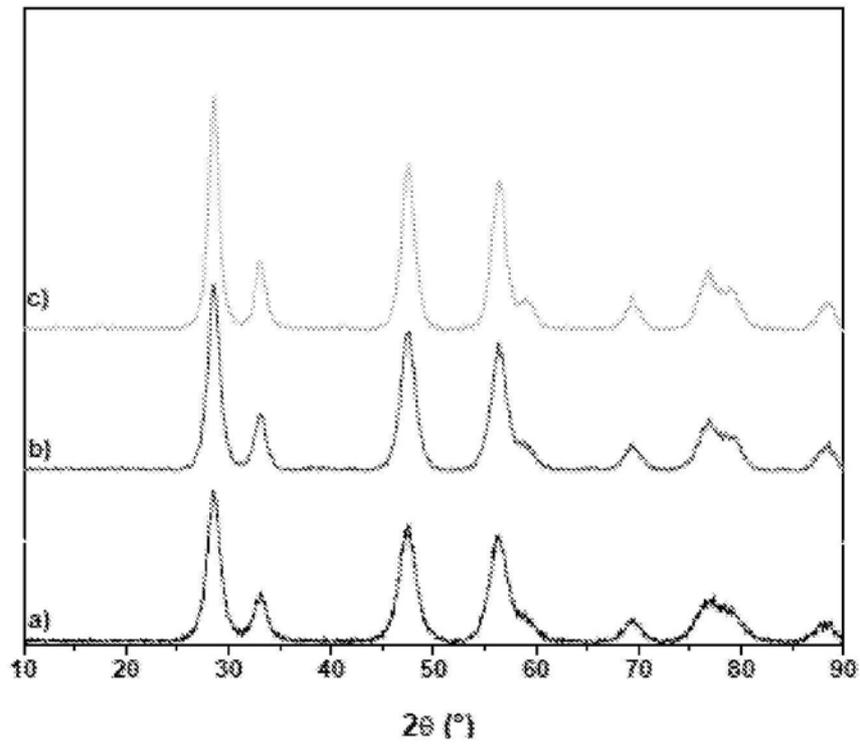


图11

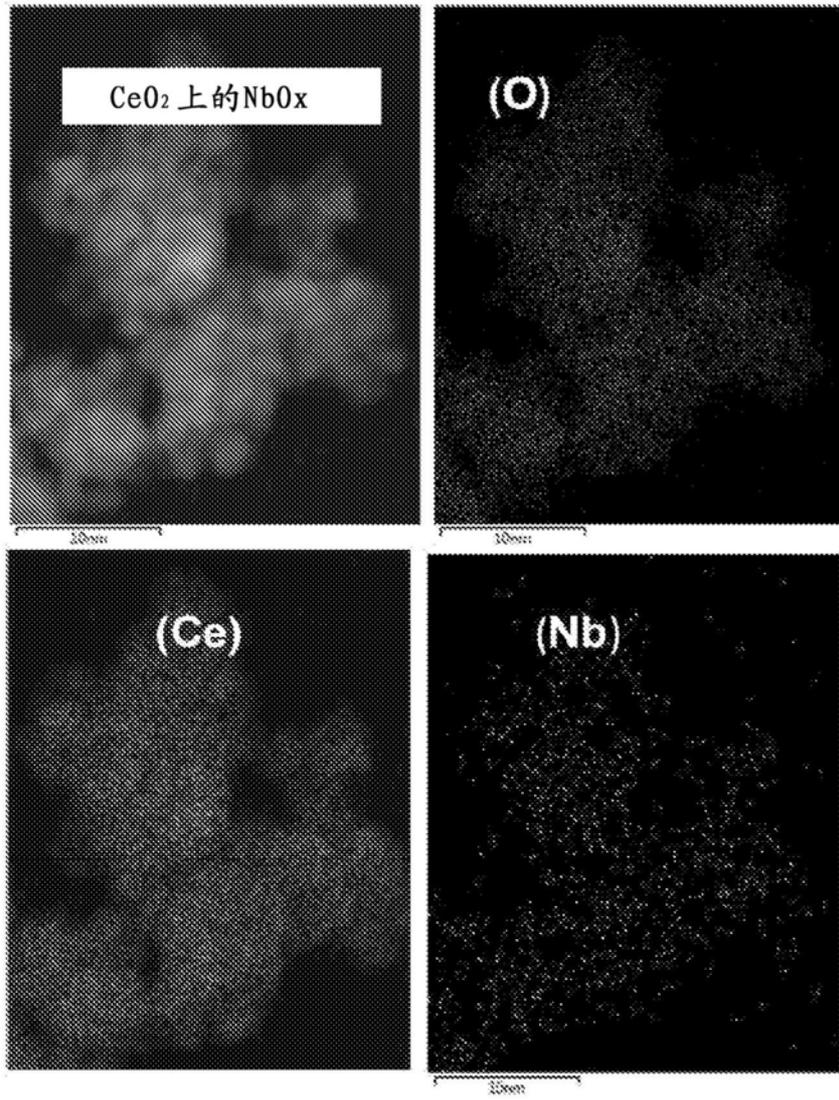


图12

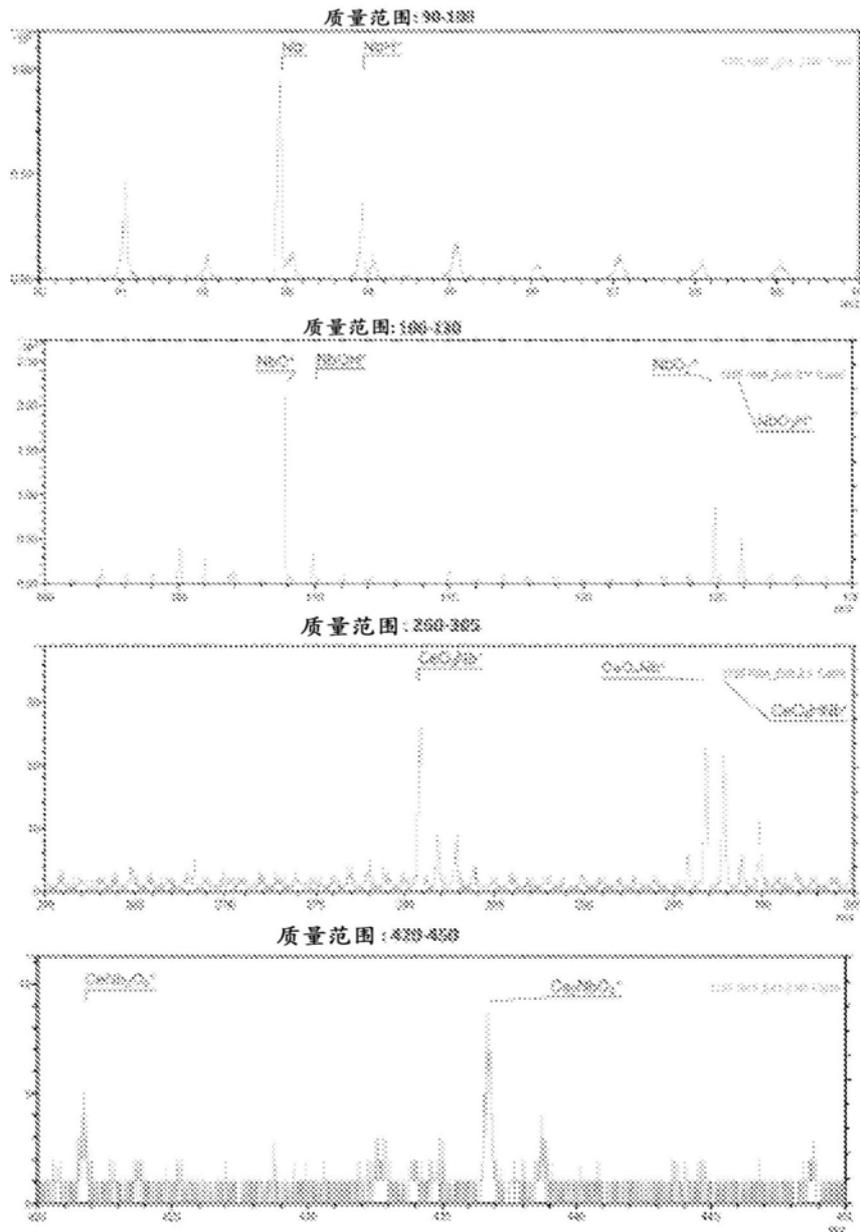


图13

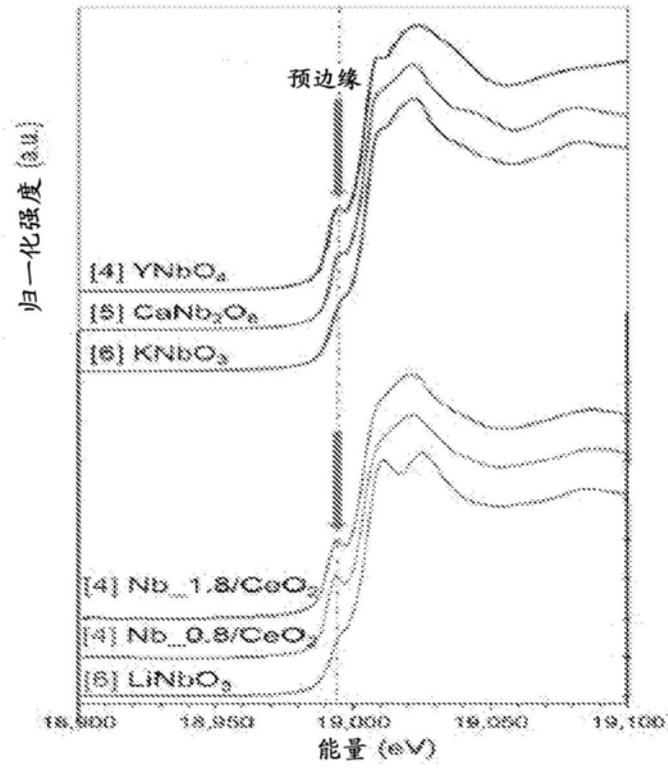


图14

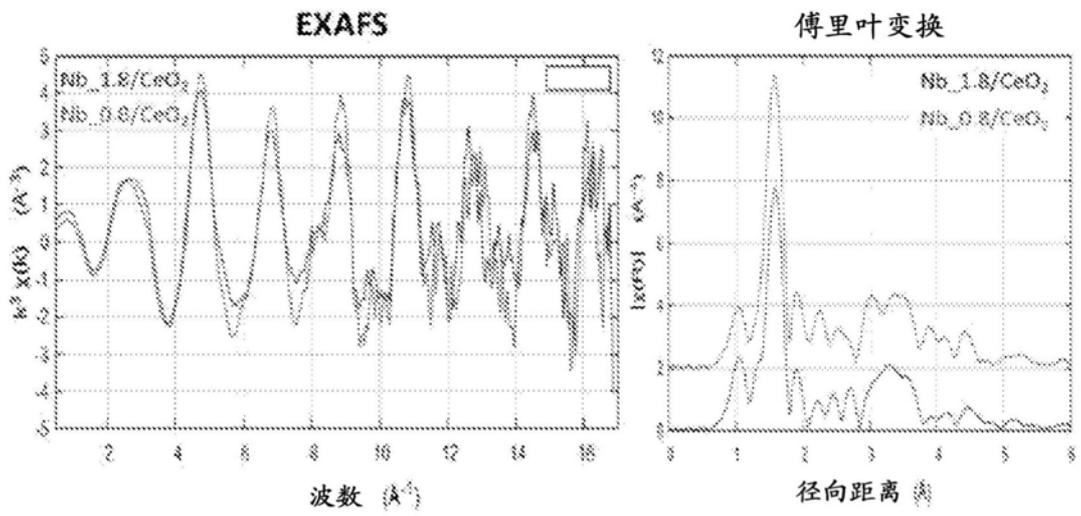


图15

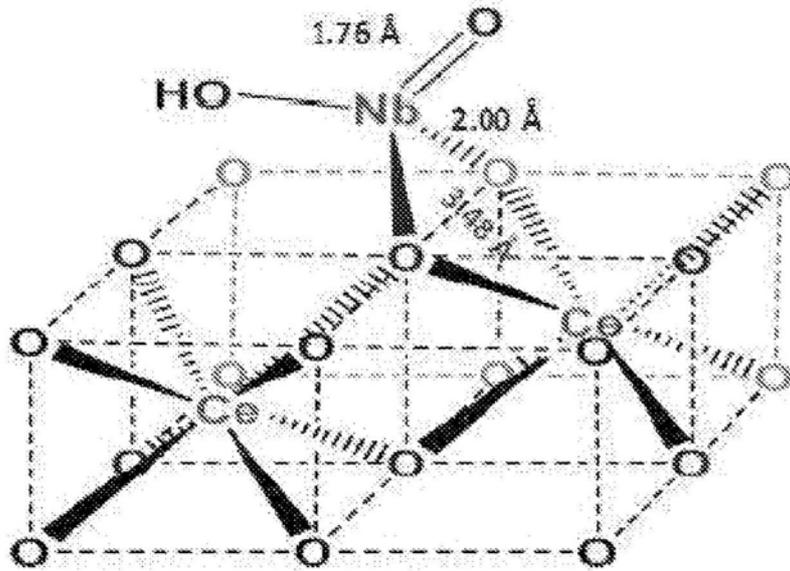


图16

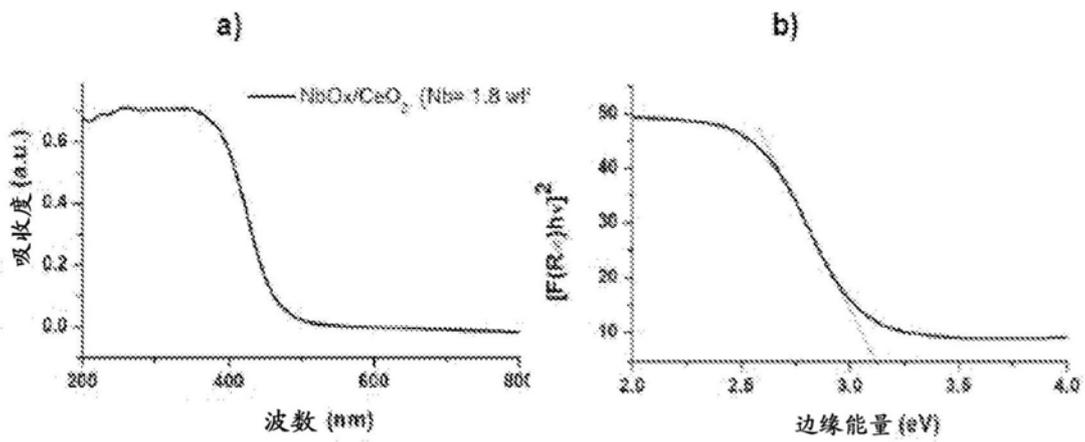


图17

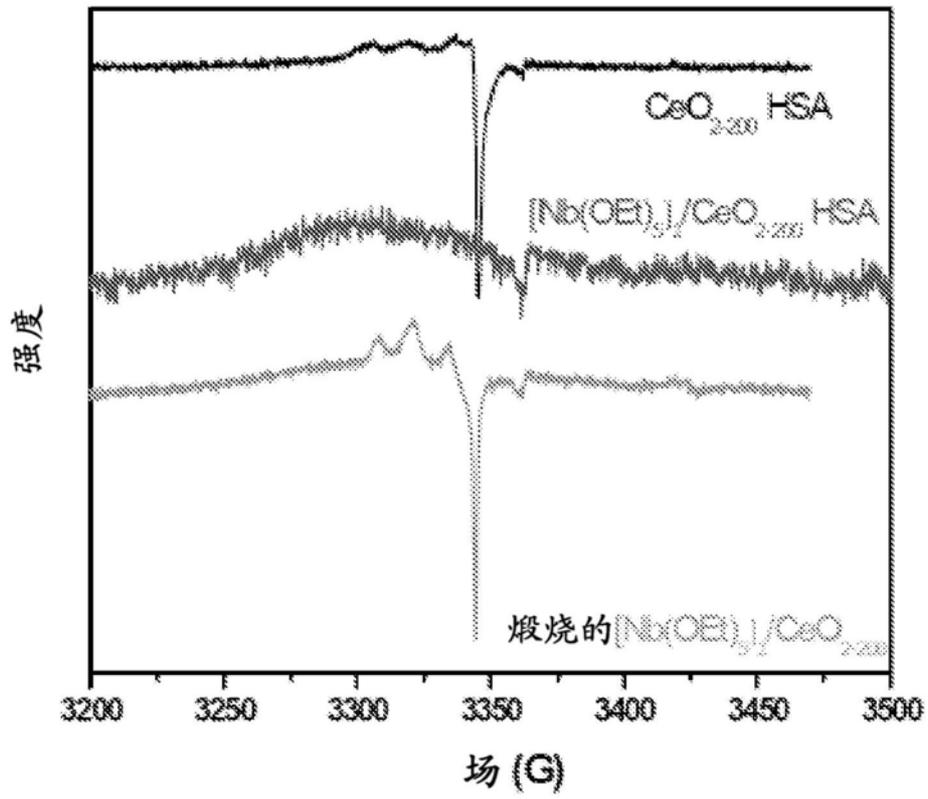


图18

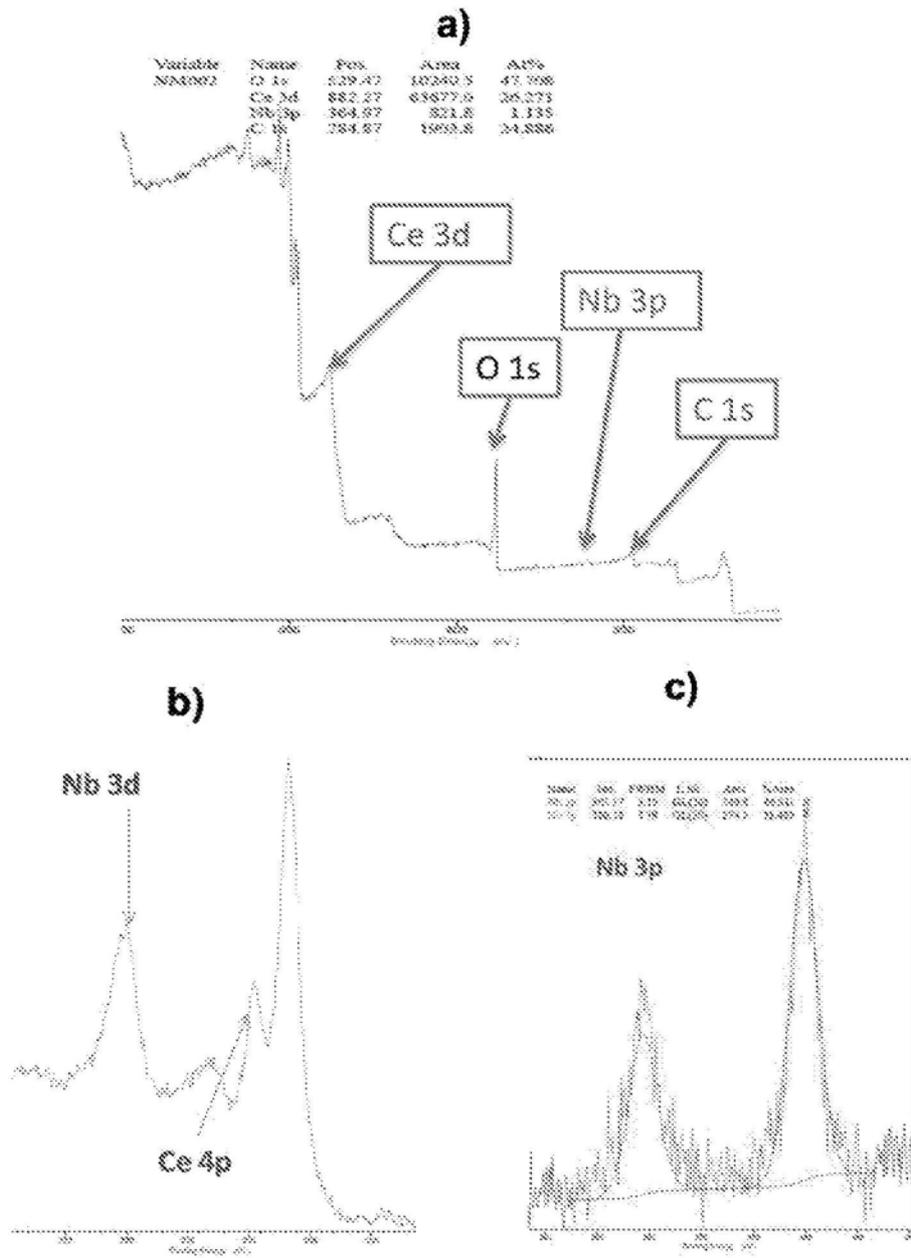


图19

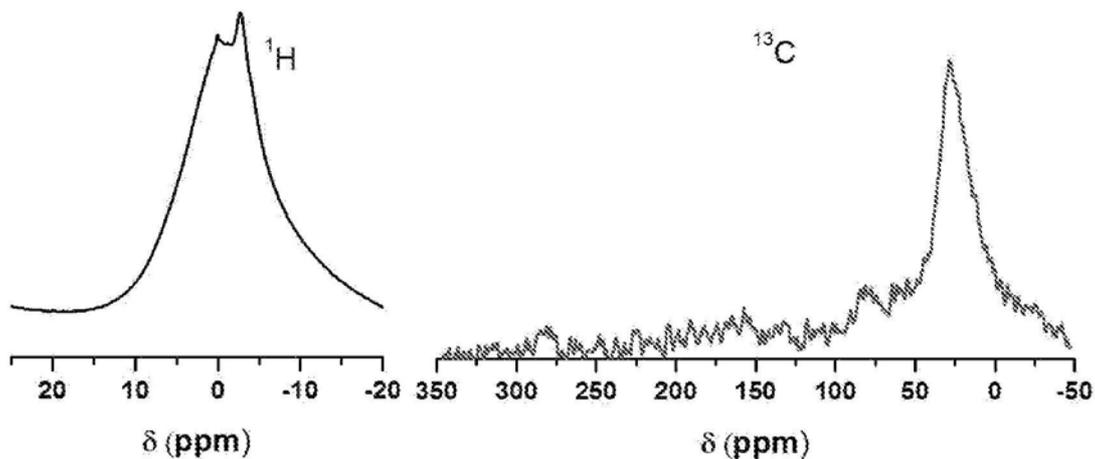


图20

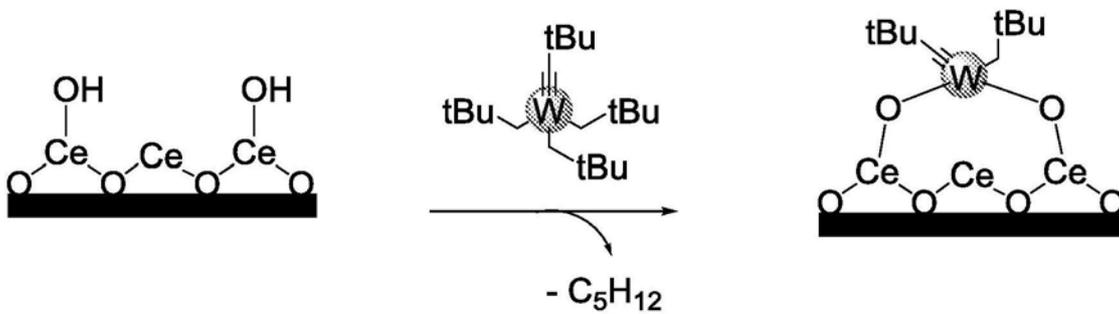


图21

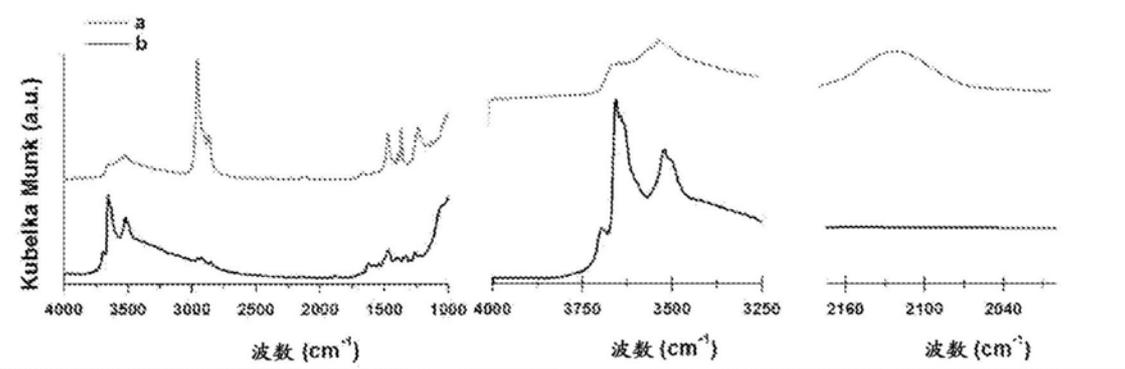


图22

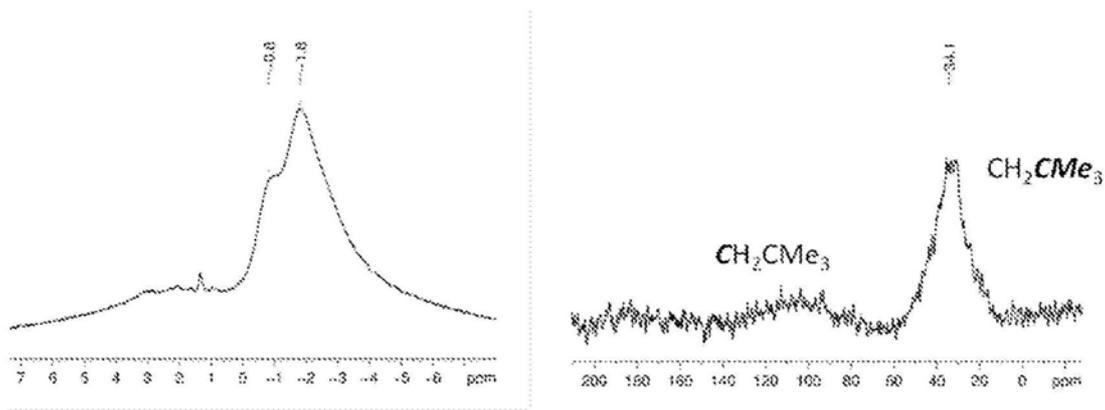


图23

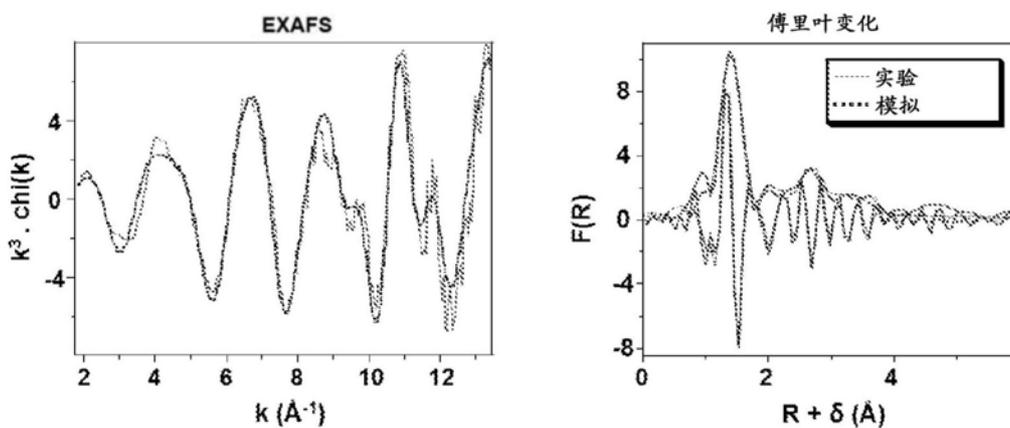


图24

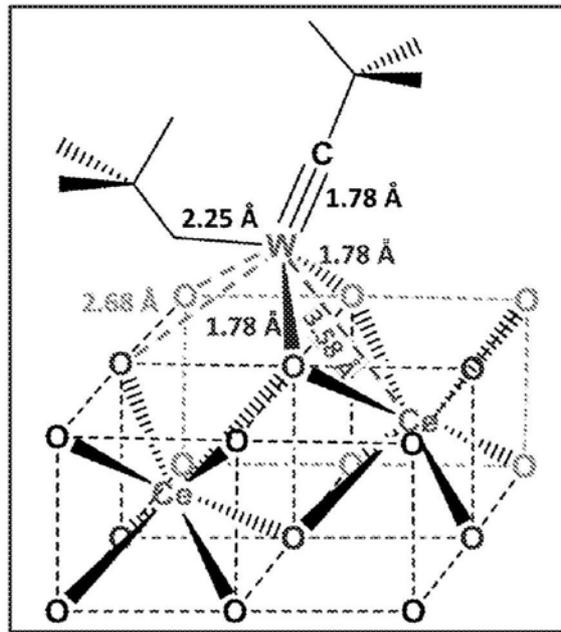


图25

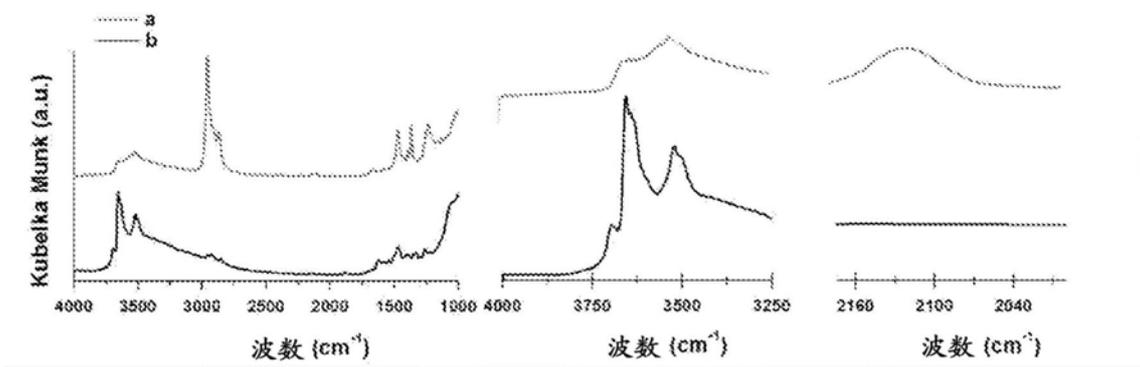


图26

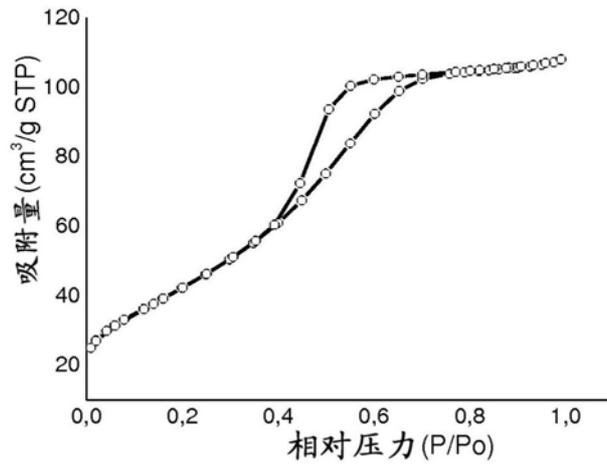


图27

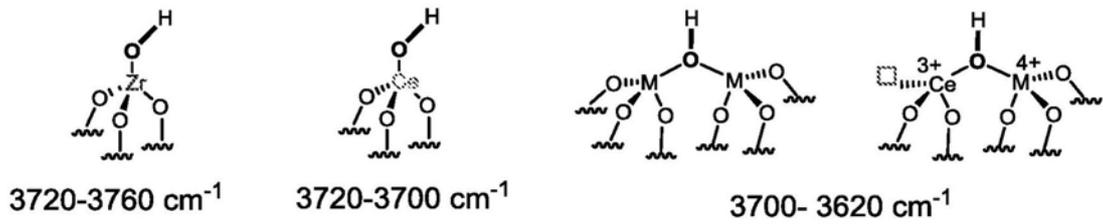
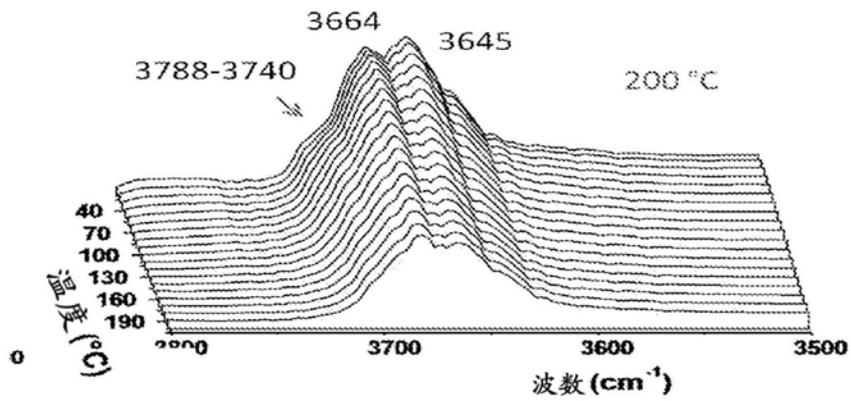


图28

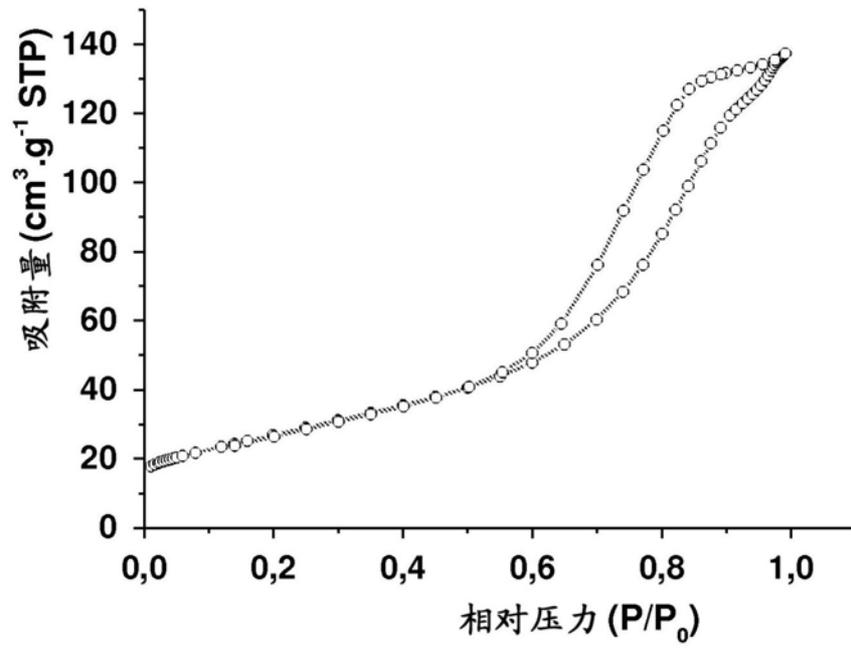


图29

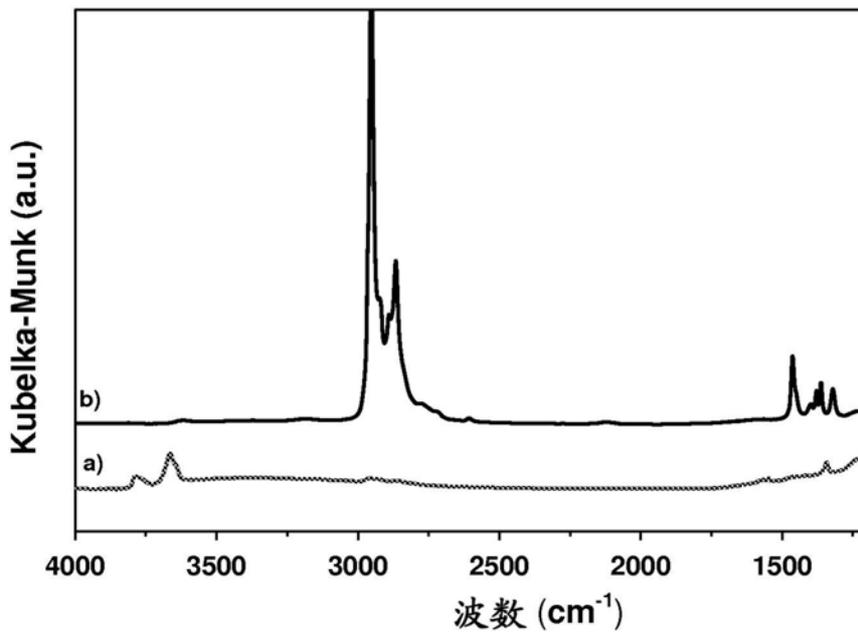


图30

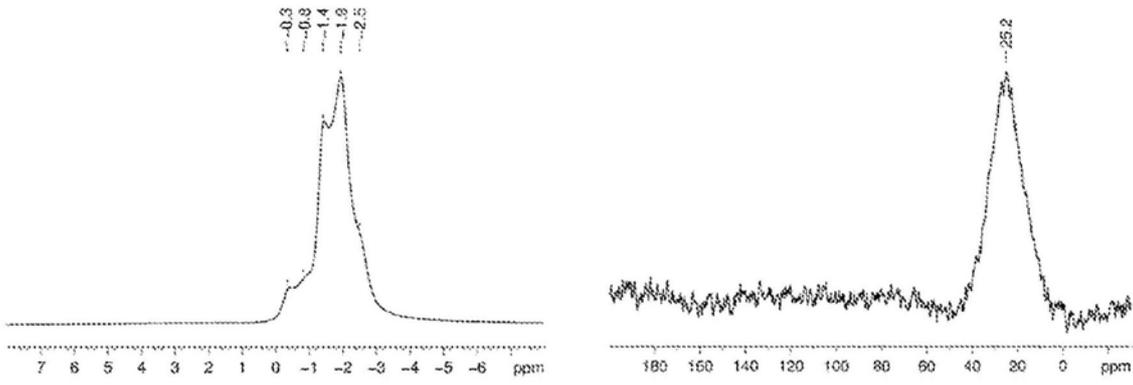


图31