



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103962120 A

(43) 申请公布日 2014. 08. 06

(21) 申请号 201310710990. 3

(22) 申请日 2009. 04. 21

(30) 优先权数据

08/02272 2008. 04. 23 FR

(62) 分案原申请数据

200980114231. 2 2009. 04. 21

(71) 申请人 罗地亚管理公司

地址 法国欧贝维利耶

(72) 发明人 O·拉尔谢 E·罗阿尔 S·伊弗拉

(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 11038

代理人 柳冀

(51) Int. Cl.

B01J 23/10 (2006. 01)

B01D 53/86 (2006. 01)

B01D 53/94 (2006. 01)

权利要求书2页 说明书12页

(54) 发明名称

基于锆、铈和钇的氧化物的催化组合物及其用于处理废气的用途

(57) 摘要

本发明的组合物基于锆、铈和钇的氧化物, 铈氧化物的比例为 3 至 15%, 钇氧化物的比例满足下列条件: 如果铈氧化物的比例在 12% (不含) 和 15% (含) 之间, 至多 6%; 如果铈氧化物的比例在 7% (不含) 和 12% (含) 之间, 至多 10%; 如果铈氧化物的比例在 3 和 7% (含) 之间, 至多 30%; 余量为锆氧化物。该组合物也可以任选地包含选自镧、铈和镨的稀土金属的氧化物。该组合物可以用于处理汽车废气。

1. 基于锆、铈和钇的氧化物的组合物,其特征在于它具有下列重量比例:
铈氧化物的比例为 3 至 15%;
钇氧化物的比例满足下列条件:
 - 如果铈氧化物的比例在 12% (不含) 和 15% (含) 之间,钇氧化物的比例为至多 6%;
 - 如果铈氧化物的比例在 7% (不含) 和 12% (含) 之间,钇氧化物的比例为至多 10%;
 - 如果铈氧化物的比例在 3 和 7% (含) 之间,钇氧化物的比例为至多 30%;余量为锆氧化物。
2. 根据权利要求 1 的组合物,其特征在于它还包含选自镧、铈和镨的稀土金属的至少一种氧化物,所述氧化物以下列重量比例存在:
 - 如果铈氧化物的比例在 12% (不含) 和 15% (含) 之间,所述稀土金属的氧化物的比例为至多 10%;
 - 如果铈氧化物的比例在 7% (不含) 和 12% (含) 之间,所述稀土金属的氧化物的比例为至多 18%;
 - 如果铈氧化物的比例在 3 和 7% (含) 之间,钇氧化物和所述稀土金属的氧化物的总比例为至多 30%。
3. 根据权利要求 1 或 2 的组合物,其特征在于钇的含量为至少 3%,更特别是至少 5%。
4. 根据前述权利要求之一的组合物,其特征在于它具有至少 90% 的还原性程度,该还原性程度是对在 1000°C 下煅烧 4 小时的组合物测量的。
5. 根据前述权利要求之一的组合物,其特征在于它具有至少 94% 的还原性程度,该还原性程度是对在 1000°C 下煅烧 4 小时的组合物测量的。
6. 根据前述权利要求之一的组合物,其特征在于它具有至多 550°C、更特别是至多 530°C 的最大还原性温度。
7. 根据前述权利要求之一的组合物,其特征在于它是具有浓度梯度的颗粒的形式,该浓度梯度是对于钇并且对于上述的稀土金属的。
8. 根据权利要求 1 至 7 之一的组合物的制备方法,其特征在于它包含以下阶段:
 - (a) 使碱性化合物以及锆、铈、钇和任选的其它稀土金属的化合物在液体介质中接触,从而获得沉淀;
 - (b) 将所述沉淀在液体介质中加热;
 - (c) 向上一阶段中获得的沉淀中加入添加剂,所述添加剂选自阴离子表面活性剂、非离子表面活性剂、聚乙二醇、羧酸及其盐以及羧甲基化的脂肪醇乙氧基化物类型的表面活性剂;
 - (d) 将如此获得的沉淀煅烧。
9. 根据权利要求 8 的方法,其特征在于阶段(a)分两步进行,首先,在第一步中,使锆和铈的化合物和一部分或者全部碱性化合物接触,并且任选地,在制备基于锆、铈、钇和其它稀土金属的氧化物的组合物的情况下,也使钇以及稀土金属的至少一种化合物接触,随后,在第二步中,将必要时所述碱性化合物的其它部分和钇的化合物,并且任选地,在制备基于锆、铈、钇和其它稀土金属的氧化物的组合物的情况下,也将未使用的钇和 / 或其它稀土金属的化合物,进行接触。
10. 根据权利要求 1 至 7 之一的组合物的制备方法,其特征在于它包含以下阶段:

- (a') 将至少一部分碱性化合物以及锆和铈的化合物以及在制备仅基于锆、铈和钇的氧化物的组合物的情况下的一部分钇化合物, 在制备基于锆、铈、钇和稀土金属的氧化物的组合物的情况下钇和稀土金属的至少一种化合物的一部分, 在液体介质中接触, 从而获得沉淀;

- (b') 将所述沉淀在液体介质中加热;

- (c') 在阶段(b)结束时, 将必要时的碱性化合物的剩余部分以及钇化合物或钇和稀土金属的至少一种化合物的剩余部分加入液体介质中;

- (d') 向上一阶段中获得的沉淀中加入添加剂, 所述添加剂选自阴离子表面活性剂、非离子表面活性剂、聚乙二醇、羧酸及其盐以及羧甲基化的脂肪醇乙氧基化物类型的表面活性剂;

- (e') 将如此获得的沉淀煅烧。

11. 根据权利要求 8 至 10 之一的方法, 其特征在于使用选自硝酸盐、硫酸盐、乙酸盐或氯化物的化合物作为锆、铈、钇和稀土金属的化合物。

12. 根据权利要求 8 至 11 之一的方法, 其特征在于阶段(b)或(b')中沉淀的加热在至少 100°C 的温度下进行。

13. 根据权利要求 8 至 12 之一的方法, 其特征在于将沉淀在阶段(d)或(d')结束时并且在煅烧之前进行洗涤。

14. 催化体系, 其特征在于它包含根据权利要求 1 至 7 之一的组合物。

15. 用于处理内燃机废气的方法, 其特征在于使用根据权利要求 14 的催化体系或者根据权利要求 1 至 7 之一的组合物作为催化剂或催化剂载体。

基于锆、铈和钇的氧化物的催化组合物及其用于处理废气的用途

[0001] 本申请是分案申请,母案的申请号为 200980114231.2 (国际申请号 PCT/EP2009/054715),申请日为 2009 年 4 月 21 日,发明名称为“基于锆、铈和钇的氧化物的催化组合物及其用于处理废气的用途”。

技术领域

[0002] 本发明涉及基于锆、铈、钇以及任选的另一种稀土金属的氧化物的组合物,涉及其制备方法,并涉及其在催化中、特别是在机动车废气的处理中的用途。

背景技术

[0003] “多功能”催化剂目前用于来自内燃机的废气的处理(汽车后燃催化剂)。术语“多功能”应当理解为不仅能够进行氧化,特别是废气中存在的一氧化碳和烃的氧化,而且能够进行还原,特别是这些气体中同样存在的氮氧化物的还原的催化剂(“三效催化剂”)。目前看来,锆氧化物和铈氧化物是对于这种催化剂特别重要且有利的两种组分。更具体地说,对于这些氧化物或组分所要求的性质是它们的还原性。在此处以及在说明书的其余部分中,术语“还原性”应当理解为这些组分中的能够在给定温度下在还原性气氛的作用下转化成铈(III)的铈(IV)的含量。该还原性可以例如通过在给定温度范围内氢气的消耗进行测量。这是由于铈具有被还原或被氧化的性能。当然,该还原性必须尽可能高。

[0004] 此外,对于该还原性重要的是要稳定,也就是说它保持足够高的值以使得该产品保持有效,即使在该产品暴露于高温后也是如此。

[0005] 因而需要具有这样的还原性能的产品。

发明内容

[0006] 因而,本发明的主题是开发可以满足该需要的组合物。

[0007] 基于该目的,根据第一种实施方案的本发明的组合物基于锆、铈和钇的氧化物,并且其特征在于它具有下列重量比例:

[0008] 铈氧化物的比例为 3 至 15%;

[0009] 钇氧化物的比例满足下列条件:

[0010] - 如果铈氧化物的比例在 12% (不含) 和 15% (含) 之间,钇氧化物的比例为至多约 6%;

[0011] - 如果铈氧化物的比例在 7% (不含) 和 12% (含) 之间,钇氧化物的比例为至多约 10%;

[0012] - 如果铈氧化物的比例在 3 和 7% (含) 之间,钇氧化物的比例为至多约 30%;

[0013] 余量为锆氧化物。

[0014] 根据另一种实施方案,本发明的组合物基于锆、铈和钇的氧化物,并且它还包含选自镧、钕和镨的稀土金属的至少一种氧化物,这些氧化物以下列重量比例存在:

- [0015] - 铈氧化物的比例为 3 至 15%；
- [0016] - 如果铈氧化物的比例在 12% (不含) 和 15% (含) 之间, 所述稀土金属的氧化物的比例为至多约 10%；
- [0017] - 如果铈氧化物的比例在 7% (不含) 和 12% (含) 之间, 所述稀土金属的氧化物的比例为至多约 18%；
- [0018] - 如果铈氧化物的比例在 3 和 7% (含) 之间, 钇氧化物和所述稀土金属的氧化物的总比例为至多约 30%；
- [0019] 钇氧化物的比例如以上针对第一种实施方案所定义, 余量为锆氧化物。
- [0020] 下面将会看到, 本发明的组合物在 1000 °C 下具有高的还原性, 它特别可以是至少 90%。

具体实施方式

[0021] 通过阅读下面的说明书以及各种具体但非限制性的用于举例说明本发明的实施例, 本发明的其它特征、细节和优点将会变得更加明显。

[0022] 在说明书的下文中, 术语“比表面积”指的是根据标准 ASTM D3663-78 通过氮吸附确定的 BET 比表面积, 该标准由期刊“The Journal of American Chemical Society, 60, 309 (1938)”中记载的 Brunauer-Emmett-Teller 方法建立。

[0023] 此外, 煅烧是在空气中的煅烧, 在所述煅烧结束时给出表面积值。

[0024] 含量以氧化物的重量为基准给出, 除非另外指明。铈氧化物是二氧化铈形式, 其它稀土金属的氧化物是 Ln_2O_3 形式, Ln 表示稀土金属, 例外的是镨, 它以 Pr_6O_{11} 形式表示。

[0025] 在说明书的下文中, 端值包括在所给数值范围内, 除非另外指明。

[0026] 根据本发明的组合物的特征首先在于其组分的种类。

[0027] 如以上所述, 并且根据本发明的第一种实施方案, 它们单独地基于锆、铈和钇的氧化物, 或者它们基本上由这三种氧化物组成, 这应当理解为它们可以任选地包含其它元素, 特别是痕量或者杂质的形式, 但是它们不包含能够影响它们的还原性或者任选地影响它们的比表面积的其它元素。

[0028] 根据第二种实施方案, 本发明的组合物另外包含另一种稀土金属的至少一种氧化物, 所述另一种稀土金属可以是镧、钕或镨。在此应当指出, 这些稀土金属彼此的组合当然也在本发明的范围内。尤其可以提及镧和钕的组合。为了方便起见, 以下说明将通过引用一种稀土金属来进行, 但是该说明应当理解为也适用于上述稀土金属的组合。

[0029] 根据本发明的组合物的特征还在于这些不同的氧化物的含量。更具体地说, 它们的特征在于较低的铈氧化物含量, 因为该含量为 3 至 15%。高于 15% 的铈氧化物含量可导致还原性的降低, 更低的含量会对组合物的催化性能有害。

[0030] 钇氧化物的含量取决于铈氧化物的含量。总体上, 钇氧化物的该含量随着铈氧化物含量提高而降低。对于根据第二种实施方案的组合物, 这也适用于钇和稀土金属的氧化物的总含量。以上已给出钇氧化物的最大含量或者钇和其它稀土金属的氧化物的最大含量, 如果超过该含量, 会又一次导致组合物的还原性的降低。

[0031] 钇氧化物的最小含量通常为至少 3%, 更特别是至少 5%。

[0032] 在钕和镨的情况下, 其它稀土金属的最小含量通常为至少 1%, 优选至少 2%。

[0033] 本发明的组合物有利地具有高的还原性程度。

[0034] 该还原性程度可以为至少 90%。它可以更特别地为至少 94%。可以达到 100% 的程度。此处给出的还原性程度是对在 1000℃ 下在空气中在静止条件下煅烧 4 小时的组合物测量的。

[0035] 组合物的还原性通过在 100℃ 和 800℃ 之间对它们的氢气的消耗进行测量而确定。该测量通过在以下详细说明书的条件下使用稀释于氩气中的氢气的高温程序化还原而进行。还原性程度表示被还原的铈的百分比,应当理解,通过该方法测量的消耗的 $1/2\text{mol H}_2$ 对应于 1mol 被还原的 Ce (IV)。

[0036] 本发明的组合物的还原性性能的另一个有利的方面在于,这些组合物的最大还原性温度可以相当低,特别是至多 550℃,更特别是至多 530℃。在此给出的该温度是针对已在 1000℃ 下煅烧 4 小时的组合物。该最大温度对应于氢气的吸收达到最大时的温度,换言之,在此时铈(IV)向铈(III)的还原也最大。事实上,它反映了组合物的还原性最大且因而有效性最大时的温度。在本发明的情况下,因而,组合物有效的温度范围通常比已知产品的温度范围低,对于所述已知产品该最大温度经常大于 550℃。

[0037] 最大还原性温度因而通过测量吸收氢气的的能力随着温度的变化而确定。该温度对应于氢气的吸收最大时的温度,换言之,在此时铈(IV)向铈(III)的还原也最大。

[0038] 本发明的组合物还具有高的比表面积,即使在高温下的煅烧后也如此。

[0039] 因而,在第一种实施方案的情况下,它们可以在 1000℃ 下煅烧 4 小时后具有至少 $30\text{m}^2/\text{g}$,优选至少 $35\text{m}^2/\text{g}$,更优选至少 $40\text{m}^2/\text{g}$ 的比表面积。可以获得最高达约 $50\text{m}^2/\text{g}$ 的表面积值。

[0040] 在第二种实施方案的情况下,另外包含另一种稀土金属的氧化物的组合物可以在 1000℃ 下煅烧 4 小时后具有至少 $40\text{m}^2/\text{g}$,优选至少 $45\text{m}^2/\text{g}$,更优选至少 $50\text{m}^2/\text{g}$ 的比表面积。可以获得最高达约 $60\text{m}^2/\text{g}$ 的表面积值。

[0041] 本发明的第一种实施方案的组合物也可以在 1100℃ 下煅烧 4 小时后具有至少 $10\text{m}^2/\text{g}$ 的比表面积,该比表面积甚至可以为至少 $15\text{m}^2/\text{g}$,更特别地至少 $20\text{m}^2/\text{g}$ 。在相同的煅烧条件下,本发明的第二种实施方案的组合物本身可以具有至少 $20\text{m}^2/\text{g}$,特别是至少 $25\text{m}^2/\text{g}$,更特别是至少 $30\text{m}^2/\text{g}$ 的表面积。

[0042] 在 1200℃ 下煅烧 10 小时后,本发明的组合物的比表面积可以为至少 $2\text{m}^2/\text{g}$,更特别是至少 $4\text{m}^2/\text{g}$,更特别是至少 $5\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0043] 本发明的组合物可以具有特定的结晶性质。

[0044] 因而,根据一种具体实施方案,本发明的组合物具有立方对称或正方对称的主要相。在这种情况下,可以注意到,未观察到分离的稀土金属氧化物的特征峰,这表明除了铈以外的稀土金属元素纳入到混合氧化物的结晶基质中。

[0045] 根据另一种具体实施方案,本发明的组合物可以以铈、钇和稀土金属元素在锆氧化物中的纯的固溶体的形式提供。

[0046] 在该情况下,这些组合物的 X 射线衍射图揭示了单相的存在,该单相对应于以立方或正方晶系结晶的锆氧化物的单相,从而反映了铈、钇和稀土金属元素在锆氧化物的晶格中的纳入以及因而获得真正的固溶体。高含量的钇通常有利于立方相的出现。该固溶体实施方案适用于在高达 1100℃ 的温度下经过了 4 小时的煅烧的组合物。这意味着,在这些

条件下的煅烧之后,没有观察到相分离,即其它相的出现。

[0047] 最后,根据另一种具体实施方案,本发明的组合物可以是具有浓度梯度的颗粒的形式,该浓度梯度是对于钇并且任选地对于稀土金属,对于包含其中之一的组合物。在这种情况下,该颗粒具有富含钇并且任选地富含其它稀土金属的区域。

[0048] 下面将说明用于制备本发明的组合物的方法。

[0049] 根据第一种实施方案,根据本发明的方法包含下列阶段:

[0050] - (a) 使碱性化合物以及锆、铈、钇和任选的其它稀土金属的化合物在液体介质中接触,从而获得沉淀;

[0051] - (b) 将所述沉淀在液体介质中加热;

[0052] - (c) 向上一阶段中获得的沉淀中加入添加剂,所述添加剂选自阴离子表面活性剂、非离子表面活性剂、聚乙二醇、羧酸及其盐以及羧甲基化的脂肪醇乙氧基化物类型的表面活性剂;

[0053] - (d) 将如此获得的沉淀煅烧。

[0054] 阶段(a)在液体介质中进行,该液体介质优选是水。

[0055] 锆、铈、钇以及任选的其它稀土金属(在制备包含这样的稀土金属的组合物(的情况下)的化合物优选是可溶化合物,它们特别可以是这些元素的盐。这些化合物可以选自硝酸盐、硫酸盐、乙酸盐、氯化物或者硝酸铈铵。

[0056] 因而可以提及例如硫酸锆、硝酸氧锆或氯化氧锆。最常用硝酸氧锆。也可以提及特别是铈(IV)盐,例如其硝酸盐或者硝酸铈铵,它们在此特别适合。优选使用硝酸高铈。有利的是使用具有至少 99.5% 的纯度,特别是至少 99.9% 的纯度的盐。可以例如通过硝酸与二氧化铈水合物的反应获得硝酸高铈的水溶液,所述二氧化铈水合物通常通过铈盐例如硝酸铈的溶液与氨水溶液在过氧化氢水溶液存在下的反应制备。

[0057] 最后,应当指出,在使用其中该元素是 III 价形式的铈的化合物情况下,优选在该方法过程中使用氧化剂,例如过氧化氢水溶液。该氧化剂可以通过在阶段(a)过程中,特别是在阶段(a)结束时加入反应介质中而使用。

[0058] 也可以使用溶胶作为起始的锆或铈化合物。术语“溶胶”指的是由悬浮于含水液相中的胶体尺度(即在约 1nm 和约 500nm 之间的尺度)的细微固体颗粒组成的任何体系,所述颗粒基于锆或铈氧化物,该氧化物通常是锆或铈的氧化物和/或水合氧化物,所述颗粒还可以任选地包含残余量的键合或吸附离子,例如硝酸根、乙酸根、氯根或铵。应当指出,在这样的溶胶中,锆或铈可以完全以胶体的形式存在或者同时以离子和胶体的形式存在。

[0059] 作为碱性化合物,可以使用氢氧化物类型的产品。可以提及碱金属或碱土金属氢氧化物。也可以使用仲胺、叔胺或季胺。然而,就它们降低被碱金属或碱土金属离子污染的风险这一点而言,可以优选使用胺和氨水。也可以提及脲。碱性化合物更特别地以溶液形式使用。

[0060] 上述元素的化合物和碱性化合物以足以生产希望制备的组合物(的量)进行使用。

[0061] 阶段(a)可以从初始为固态的化合物开始进行,所述固态的化合物然后将例如加入水底料(pied de cuve d'eau)中;或者直接由这些化合物的溶液开始进行,然后将所述溶液以任何顺序混合。

[0062] 锆、铈、钇和其它稀土金属的化合物与碱性化合物之间的接触操作可以以任何方

式进行,例如通过将上述元素的化合物的预先形成的混合物加入溶液形式的碱性化合物中。该变化方案是优选的,以便获得纯立方相形式的本发明组合物。该接触操作优选在搅拌下进行。它优选在环境温度下进行。

[0063] 根据另一种变化方案,阶段(a)分两步进行。这应当理解为钇的化合物和/或必要时的其它稀土金属的化合物可以在制备过程中使用,并且可以在第二步中参与相对于锆和铈的化合物的反应。这种变化方案使得可以更特别地获得根据上述具体实施方案的组合物,即其中对于钇并且任选地对于稀土金属具有浓度梯度的组合物。

[0064] 因而,在第一步中,使锆和铈的化合物以及一部分或者全部碱性化合物接触。在制备基于锆、铈、钇和其它稀土金属的氧化物的组合物的情况下,在此也可以使用钇的化合物或者稀土金属的化合物。

[0065] 在第二步中,将所述碱性化合物的其它部分(如果该碱性化合物没有全部使用)和钇的化合物与第一步结束时获得的介质接触。在制备基于锆、铈、钇和其它稀土金属的氧化物的组合物的情况下,在第二步中使用钇和其它稀土金属的化合物,如果它们均未在阶段(a)的第一步中使用;或者使用这两种化合物中未在阶段(a)的第一步过程中使用的化合物。

[0066] 在阶段(a)结束时,获得悬浮于反应介质中的沉淀。

[0067] 该方法接下来的阶段(b)是将该沉淀在该介质中加热的阶段。

[0068] 该加热可以直接对与碱性化合物反应后获得的反应介质进行,或者对将沉淀与反应介质分离、任选地将沉淀洗涤并再悬浮于水中后获得的悬浮液进行。介质的加热温度为至少 100°C,特别是至少 130°C。它可以例如为 100°C 至 160°C。加热操作可以通过将液体介质引入封闭空间(高压釜类型的封闭反应器)中而进行。在以上所给的温度条件下并且在含水介质中,作为举例说明可以指出,封闭反应器中的压力可以在大于 1bar (10⁵Pa) 和 165bar (1.65×10⁷Pa),优选 5bar (5×10⁵Pa)和 165bar (1.65×10⁷Pa)的值之间变化。对于约 100°C 的温度,该加热也可以在开放反应器中进行。

[0069] 该加热可以在空气中或者在惰性气体气氛(优选氮气)中进行。

[0070] 加热的时间可以在宽的范围内变化,例如 1 至 48 小时,优选 2 至 24 小时。同样,升温速度也不关键,因而可以通过将介质加热例如 30 分钟至 4 小时而获得设定的反应温度,这些值完全是为了举例而给出的。

[0071] 可以进行多个加热操作。因而,可以将加热阶段以及任选的洗涤操作之后获得的沉淀再悬浮于水中,然后对如此获得的介质进行另一加热操作。该其它加热操作在与以上针对第一次加热所述相同的条件下进行。

[0072] 该方法的接下来的阶段(c)在于向上一阶段得到的沉淀中加入添加剂,所述添加剂选自阴离子表面活性剂、非离子表面活性剂、聚乙二醇和羧酸及其盐,以及羧甲基化的脂肪醇乙氧基化物类型的表面活性剂。

[0073] 关于该添加剂,可以参见申请 W098/45212 的教导,并可使用该文献中所记载的表面活性剂。

[0074] 作为阴离子型表面活性剂,可以提及乙氧基羧酸酯,乙氧基化脂肪酸,肌氨酸酯,磷酸酯,硫酸酯例如醇的硫酸酯、醇醚硫酸酯和硫酸化烷醇酰胺乙氧基化物,磺酸酯例如磺基琥珀酸酯、烷基苯磺酸酯或烷基萘磺酸酯。

[0075] 作为非离子表面活性剂,可以提及炔类表面活性剂、醇的乙氧基化物、烷醇酰胺、胺氧化物、乙氧基化烷醇酰胺、长链乙氧基化胺、环氧乙烷/环氧丙烷共聚物、脱水山梨糖醇衍生物、乙二醇、丙二醇、甘油、聚甘油酯及其乙氧基化衍生物、烷基胺、烷基咪唑啉、乙氧基化油和烷基酚乙氧基化物。特别可以提及以商品名 **Igepal[®]**、**Dowanol[®]**、**Rhodamox[®]**和 **Alkamide[®]** 销售的产品。

[0076] 关于羧酸,尤其可以使用脂族单羧酸或二羧酸,其中尤其是饱和酸。还可以使用脂肪酸,特别是饱和脂肪酸。因而特别可以提及甲酸、乙酸、丙酸、丁酸、异丁酸、戊酸、己酸、辛酸、癸酸、月桂酸、肉豆蔻酸和棕榈酸。作为二羧酸,可以提及草酸、丙二酸、琥珀酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸和癸二酸。

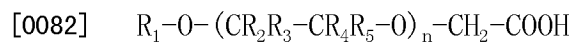
[0077] 也可以使用羧酸的盐,特别是铵盐。

[0078] 作为实例,特别可以提及月桂酸和月桂酸铵。

[0079] 最后,可以使用选自羧甲基化的脂肪醇乙氧基化物类型的表面活性剂。

[0080] 羧甲基化的脂肪醇乙氧基化物类型的产品指的是由在链端带有 $\text{CH}_2\text{-COOH}$ 基团的乙氧基化或丙氧基化脂肪醇构成的产品。

[0081] 这些产品可以对应于下式:



[0083] 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 可以相同并且代表氢,或者 R_2 可以代表 CH_3 基团并且 R_3 、 R_4 和 R_5 代表氢; n 是非零整数,它可以最高达 50,特别是在 5 和 15 之间,这些值包括在内。应当指出,表面活性剂可以由上式的产品的混合物组成,其中 R_1 可以是饱和或不饱和的;或者可以是包含基团 $\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-}$ 和 $\text{-CH(CH}_3\text{)-CH}_2\text{-O-}$ 两者的产品。

[0084] 表面活性剂可以以两种方式添加。它可以直接添加到由前一加热阶段(b)得到的沉淀悬浮液中。它也可以在将固体沉淀通过任何已知方式与进行了加热的介质分离后加入所述固体沉淀中。

[0085] 以添加剂的重量相对于组合物(按氧化物计算)重量的百分比表示,表面活性剂的量通常为 5 至 100%,更特别是 15 至 60%。

[0086] 根据本发明的另一种有利的变化方案,在进行该方法的最后阶段(煅烧阶段)之前,在将沉淀与它所悬浮于其中的介质分离后,对沉淀进行洗涤。该洗涤操作可以用水进行,优选用碱性 pH 值的水进行,例如氨水。

[0087] 在根据本发明的方法的最后阶段中,然后将回收的沉淀煅烧。该煅烧使得可以发展所形成的产物的结晶度,并且它也可以根据本发明组合物拟使用的后续操作温度进行调节和/或选择,在进行这一点时同时考虑该产物的比表面积随着所使用的煅烧温度升高而降低。这样的煅烧通常在空气下进行,但是很明显不排除在例如惰性气体中或者在受控的气氛中(氧化性或还原性)进行的煅烧。

[0088] 在实践中,煅烧温度通常限于 500 至 1000°C 的范围。

[0089] 现在将说明根据第二种实施方案的组合物的制备方法。

[0090] 该方法包括下列阶段:

[0091] - (a') 将至少一部分碱性化合物以及锆和铈的化合物以及一部分钇化合物(在制

备仅基于锆、铈和钇的氧化物的组合物的情况下), 钇和稀土金属的至少一种化合物的一部分(在制备基于锆、铈、钇和稀土金属的氧化物的组合物的情况下), 在液体介质中接触, 从而获得沉淀;

[0092] - (b') 将所述沉淀在液体介质中加热;

[0093] - (c') 在阶段(b)结束时, 将必要时的碱性化合物的剩余部分以及钇化合物或钇和稀土金属的至少一种化合物的剩余部分加入液体介质中;

[0094] - (d') 向上一阶段中获得的沉淀中加入添加剂, 所述添加剂选自阴离子表面活性剂、非离子表面活性剂、聚乙二醇、羧酸及其盐以及羧甲基化的脂肪醇乙氧基化物类型的表面活性剂;

[0095] - (e') 将如此获得的沉淀煅烧。

[0096] 该第二形式也使得尤其可以获得根据上述具体实施方案的组合物, 即对于钇并且任选地对于稀土金属金属具有浓度梯度的组合物。

[0097] 该方法与根据第一种形式的方法的区别基本在于加入钇和稀土金属的方式。这是因为在第一阶段(a')中仅使用钇和/或稀土金属的化合物的一部分, 而不是它们的全部, 并且碱性化合物在此全部使用或者仅部分使用。然后将剩余部分在加热阶段(b')结束时加入, 以便使钇和/或稀土金属的化合物的剩余部分沉淀。如果碱性化合物在阶段(a')中未全部使用, 那么也将该碱性化合物的剩余量在此时加入。这些化合物的加入顺序完全可以根据期望制备的组合物以及期望的特性进行调整; 例如, 可以将全部的钇化合物以及仅一部分的稀土金属化合物在阶段(a')中加入, 或者相反, 或者也可以仅将两种化合物的一部分加入并在阶段(c')加入剩余部分。

[0098] 除了这些区别, 应当理解, 在对第一种实施方案的说明中所述的内容, 特别是对于沉淀阶段(a)、加热阶段(b)、添加剂加入阶段(c)和煅烧阶段(d), 在此同样适用, 尤其是对于相应的阶段(a')、(b')、(d')和(e')。

[0099] 应当指出, 本发明也涵盖基于锆、铈和钇以及任选的选自镧、铈和镨的稀土金属的氧化物的组合物, 该组合物具有以上给出的这些元素的氧化物比例并且能够通过包含上述阶段(a')、(b')、(c')、(d')和(e')的方法获得。

[0100] 如上所述的或者通过以上研究的方法获得的本发明组合物以粉末形式提供, 但是可以任选地将它们成形以便以各种尺寸的颗粒、球、圆柱或蜂窝的形式提供。

[0101] 本发明的组合物可以用作催化剂或者催化剂载体。因此, 本发明也涉及包含本发明的组合物的催化体系。对于这样的体系, 这些组合物因而可以施加到催化领域中常用的任何载体上, 即特别是热惰性载体。该载体可以选自氧化铝、氧化钛、二氧化铈、氧化锆、二氧化硅、尖晶石、沸石、硅酸盐、结晶磷酸硅铝或者结晶磷酸铝。

[0102] 这些组合物也可以用于包含涂层(wash coat)的催化体系中, 所述涂层基于这些组合物并且具有催化性能, 所述涂层位于整体型的金属或陶瓷基材上。该涂层本身也可以包含上述类型的载体。该涂层通过将该组合物与载体混合从而形成悬浮液而获得, 所述悬浮液随后可以沉积在基材上。

[0103] 这些催化体系, 特别是本发明的组合物, 可以具有很多应用。它们因而特别适合于并且因而可以用于多种反应的催化, 例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、加氢、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,内燃机(例如在贫燃条件下运行的柴油机或汽油机)排放的烟灰的催化氧化或变换。最后,本发明的组合物和催化体系可以用作 NO_x 捕集剂或者用于促进 NO_x 化合物的还原,即使是在氧化性介质中。

[0104] 在这些催化用途中,本发明的组合物与贵金属组合使用;它们因而充当这些金属的载体。这些金属的种类以及将这些金属纳入载体组合物的技术是本领域技术人员已知的。例如,这些金属可以是铂、铑、钯或铱,并且它们尤其可以通过浸渍纳入组合物中。

[0105] 在所提及的用途中,内燃机废气的处理(汽车后燃催化剂)是特别有利的应用。因此,本发明也涉及内燃机废气的处理方法,其特征在于使用如上所述的催化体系或者如上所述的根据本发明的组合物作为催化剂。

[0106] 下面给出实施例。

[0107] 在这些实施例中,还原性程度在以下条件下测量。

[0108] 还原性程度

[0109] 铈的还原性程度通过在Micromeritics Autochem II 设备上温度程序化还原而进行。该设备使得可以测量根据本发明的组合物随着温度的变化的氢气消耗,并由此得出铈的还原性程度。

[0110] 更具体地说,使用流速为 30ml/分钟、在氩气中的 10 体积%的氢气作为还原剂。实验方案在于称量 200mg 样品并加入预先经过称重的容器中。然后将该样品引入在底部含有石英毛的石英池中。将样品定位在测量设备的炉中。温度程序如下:

[0111] - 氧化:在 He 中的 5 体积%的 O_2 条件下,以 20°C / 分钟的升温速度升温至 400°C ;

[0112] -30 分钟的恒温阶段,然后下降到 50°C ;

[0113] -10 分钟的恒温阶段;

[0114] - 还原:在 Ar 中的 10 体积%的 H_2 条件下,以 10°C / 分钟的升温速度升温至 800°C ; 10 分钟的恒温阶段;

[0115] - 用 900°C 的 Ar 吹扫 10 分钟,然后样品氧化并回到环境温度。

[0116] 在该程序过程中,使用位于样品处的热电偶测量样品的温度。通过气流热导率的变化标定得出还原阶段过程中的氢气消耗,所述热导率在所述池出口处使用热导率检测仪(TCD)进行测量。

[0117] 由在 100°C 和 800°C 之间测量的氢气消耗计算铈的还原程度。

[0118] 实施例 1

[0119] 该实施例涉及包含 83% 的锆、5% 的铈、2% 的镧、5% 的钇和 5% 的钕的组合物,这些比例以氧化物 ZrO_2 、 CeO_2 、 La_2O_3 、 Y_2O_3 和 Nd_2O_3 的重量百分比表示。

[0120] 将 313ml 硝酸锆(按 ZrO_2 计为 266g/l)、19.7ml 硝酸铈、4.4ml 硝酸镧(按 La_2O_3 计为 456g/l)和 13.1ml 硝酸钇(按 Y_2O_3 计为 382g/l)和 9.5ml 硝酸钕(按 Nd_2O_3 计为 524g/l)加入搅拌的烧杯中。然后将混合物用蒸馏水补充到获得 1 升的硝酸盐溶液。

[0121] 将 203ml 氨水(12mol/l)加入搅拌的反应器中,然后将该溶液用蒸馏水补充到 1 升的总体积。

[0122] 在连续的搅拌下将所述硝酸盐溶液加入反应器中。

[0123] 将得到的溶液置于具有搅拌器的不锈钢高压釜中。在搅拌下使介质温度在 150°C

保持 2 小时。

[0124] 将 33 克月桂酸加入如此获得的悬浮液中。将悬浮液保持搅拌 1 小时。

[0125] 然后将该悬浮液通过布氏漏斗过滤,然后将氨水加入过滤的沉淀中,加入的比例为滤液体积的 1 倍。然后将如此获得的产物在静止条件下在 700°C 保持 4 小时。

[0126] 实施例 2 至 12

[0127] 除非在下面另外指出,以与实施例 1 相同的方式进行。对于实施例 8,以含有硝酸钪的稀溶液 B 和含有所有其它组分的稀溶液 A 为原料。在溶液 A 之后将溶液 B 加入氨水中,然后将合并的混合物如实施例 1 中所述进行加热。对于实施例 9,溶液 B 含有硝酸钪。对于实施例 10,溶液 B 含有硝酸钪和硝酸钪。对于实施例 6,硝酸镨溶液具有 500g/l 的 Pr_6O_{11} 浓度。

[0128] 在实施例的组合物制备中使用的各种反应物溶液的体积见下表 1。在这些制备过程结束时获得的各种组合物的氧化物含量见表 2。这些组合物的表面积值显示于表 3 中。它们的在 1000°C 煅烧 4 小时后的还原性能显示于表 4 中。

[0129] 在根据以上所述方法对这些氧化物进行的还原性程度测量过程中所形成的还原性曲线表现出低温峰,这表明这些氧化具有一部分可在低温下还原的铈。因而,该第一还原发生的温度在 150 和 230°C 之间。对应于该峰的面积相当于还原性曲线下的总面积的 3 至 15%。这意味着当还原性是 100% 时在低温下可还原的铈占铈的总量的 3 至 15%。

[0130] 为了清楚地证实这些峰不是由于还原性测量过程中进行的处理期间被还原的、存在于氧化物表面上的杂质(有时候是这种情况),在 800°C 下在空气中进行样品的原位预煅烧后进行还原性测量。该预处理使得可以去除样品表面上存在的所有杂质。在预处理后仍然存在低温峰,这意味着该现象确实对应着铈的还原。

[0131] 这些结果表明,本发明的组合物从低温就开始显现出氧化 / 还原性能,特别是在 150°C 至 230°C 的温度范围内。

[0132] 表 1

[0133] 使用的反应物的量,以各种元素的盐溶液的体积(ml)表示

[0134]

实施例	V Zr	V Ce	V La	V Y	V Nd	V Pr	V 氨水
1	313	19.7	4.4	13.1	9.5	-	203
2	275	19.7	4.4	13.1	28.6	-	204
3	256	19.7	4.4	52.4	9.5	-	221
4	218	19.7	4.4	52.4	28.6	-	222
5	266	19.7	4.4	32.4	19.1	-	212
6	301	19.7	-	26.2	-	10.0	208
7	294	39.4	4.4	13.1	9.5	-	208

8	282	39.4	4.4	20.9	9.5	-	211
9	313	39.4	-	18.3	-	-	209
10	271	39.4	-	20.9	19.1	-	212
11	256	39.4	4.4	13.1	28.6	-	210
12	275	59.1	4.4	13.1	9.5	-	213

[0135] 表 2

[0136] 各种元素的含量,以氧化物表示

[0137]

实施例	%Zr	%Ce	%La	%Y	%Nd	%Pr
1	83	5	2	5	5	-
2	73	5	2	5	15	-
3	68	5	2	20	5	-
4	58	5	2	20	15	-
5	70.5	5	2	12.5	10	-
6	80	5	-	10	-	5
7	78	10	2	5	5	-
8	75	10	2	8	5	-
9	83	10	-	7	-	-
10	72	10	-	8	10	-
11	68	10	2	5	15	-
12	73	15	2	5	5	-

[0138] 表 3

[0139] 比表面积(m^2/g)

[0140]

实施例	4h/900℃	4h/1000℃	4h/1100℃
1	67	47	23
2	80	51	22
3	71	51	28
4	70	50	26
5	80	53	23
6	60	45	20
7	70	47	22
8	64	47	27
9	52	33	15
10	64	49	27
11	80	53	22
12	71	48	21

[0141] 表 4
 [0142] 还原性能
 [0143]

实施例	1000℃时的最大还原性温度	1000℃时的还原性程度
1	516	100
2	508	100
3	515	100
4	534	100
5	514	100
6	526	100
7	534	100
8	530	98

9	544	99
10	535	93
11	526	90
12	547	94

[0144] 实施例 13 和 14

[0145] 制备了组成为 $ZrO_2/CeO_2/Y_2O_3/Nd_2O_3$ 75/10/5/10 的两种氧化物。实施例 13 根据实施例 1 的实施方式进行。对于实施例 14, 以含有硝酸钆和硝酸钇的稀溶液 B 以及含有所有其它组分的稀溶液 A 为原料。在溶液 A 之后将溶液 B 加入氨水中, 然后将合并的混合物如实施例 1 中所述进行加热。

[0146] 用稀硝酸进行的浸滤测试使得可以比较根据这两种方法制备的氧化物表面上的钇含量。该测试按如下方式进行: 将 1 克氧化物在搅拌下分散到含有 0.1mol/l 硝酸的 10ml 溶液中。在 40°C 搅拌 2 小时后, 将悬浮液过滤。通过 ICP 技术对滤液的分析使得可以确定回收的钇的量。为了确定回收的钇的比例, 将这些值分别除以氧化物样品中存在的钇的量。下表 5 中给出了对于实施例 13 和 14 获得的结果。

[0147] 表 5

[0148]

	回收的钇的比例 (%)
实施例 14	5
实施例 15	19

[0149] 为了表征样品中存在的结晶相, 进行 X 射线衍射分析。使用配备有 X' Celerator 型多通道检测器和 $K\beta/K\alpha$ 单色仪的 Panalytical 衍射计对粉末进行分析。在 20 分钟内在 $2\theta = 20$ 和 $2\theta = 100^\circ$ 之间以 0.017mm 的步长采集数据。所有样品以高度占优的相的形式存在, 所述相具有立方或四方对称的固溶体特征。特别是, 未检测到稀土金属氧化物自身的存在, 这反映了稀土金属 (La、Y、Nd 和 / 或 Pr) 在 Ce-Zr 基质中的纳入。