



(51) МПК

B01J 23/00 (2006.01)*B01D 53/94* (2006.01)*B01J 35/10* (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

B01J 23/00 (2006.01); *B01D 53/94* (2006.01); *B01J 35/10* (2006.01)

(21)(22) Заявка: 2014129502, 18.12.2012

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
18.12.2012Дата регистрации:
16.03.2018

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
21.12.2011 JP 2011-279119

(43) Дата публикации заявки: 20.02.2016 Бюл. № 5

(45) Опубликовано: 16.03.2018 Бюл. № 8

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на
национальной фазе: 21.07.2014(86) Заявка РСТ:
EP 2012/075908 (18.12.2012)(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2013/092557 (27.06.2013)Адрес для переписки:
129090, Москва, ул. Б. Спасская, 25, строение 3,
ООО "Юридическая фирма Городисский и
Партнеры"

(72) Автор(ы):

РОАР Эмманюэль (CN),
ОХТАКЕ Наотака (JP)(73) Патентообладатель(и):
РОДИА ОПЕРАСЬОН (FR)(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: EP 1206965 A1, 22.05.2002. EP
2347822 A1, 27.07.2011. RU 2411995 C2,
20.02.2011. RU 2008142533 A, 10.05.2010. WO
2005/085137 A1, 15.09.2005.

R U 2 6 4 7 5 8 9 C 2

(54) СЛОЖНЫЙ ОКСИД, СПОСОБ ЕГО ПОЛУЧЕНИЯ И КАТАЛИЗАТОР ДЛЯ ОЧИСТКИ
ОТРАБОТАВШЕГО ГАЗА

(57) Реферат:

Изобретение раскрывает сложный оксид, содержащий 60-98 мас.% оксидов церия и по меньшей мере одного элемента, выбранного из группы, состоящей из редкоземельных металлов, отличных от церия, и включающей иттрий, цирконий и кремний из расчета от 85:15 до 100:0 по массе; 1-20 мас.% оксида щелочно-земельного металла и 1-20 мас.% Al_2O_3 , где после прокаливания при 800°C в течение 2 ч указанный сложный оксид имеет удельную площадь поверхности не меньше $40 \text{ m}^2/\text{г}$ при измерении с

помощью метода ВЕТ, не содержит фазу AECeO_3 (где АЕ обозначает элемент – щелочно-земельный металл) и имеет размер кристаллита CeO_2 в плоскости (111) не больше 15 нм, как определено при помощи рентгеновской дифракции. Также раскрывается способ получения указанного сложного оксида и катализатор для очистки отработавшего газа, содержащий сложный оксид. Технический результат заключается в получении катализатора для очистки отработавшего газа автомобиля, который снижает или удаляет NOx

R U 2 6 4 7 5 8 9 C 2

и обладает превосходной теплостойкостью. 3 н. и 6 з.п. ф-лы, 1 табл., 13 пр.

R U 2 6 4 7 5 8 9 C 2

R U
2 6 4 7 5 8 9 C 2

RUSSIAN FEDERATION



(19)

RU

(11)

2 647 589

⁽¹³⁾ C2

(51) Int. Cl.
B01J 23/00 (2006.01)
B01D 53/94 (2006.01)
B01J 35/10 (2006.01)

FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(52) CPC
B01J 23/00 (2006.01); *B01D 53/94* (2006.01); *B01J 35/10* (2006.01)

(21)(22) Application: 2014129502, 18.12.2012

(24) Effective date for property rights:
18.12.2012

Registration date:
16.03.2018

Priority:

(30) Convention priority:
21.12.2011 JP 2011-279119

(43) Application published: 20.02.2016 Bull. № 5

(45) Date of publication: 16.03.2018 Bull. № 8

(85) Commencement of national phase: 21.07.2014

(86) PCT application:
EP 2012/075908 (18.12.2012)

(87) PCT publication:
WO 2013/092557 (27.06.2013)

Mail address:
129090, Moskva, ul. B. Spasskaya, 25, stroenie 3,
OOO "Yuridicheskaya firma Gorodisskij Partnery"

(72) Inventor(s):

ROAR Emmanyuel (CN),
OKHTAKE Naotaka (JP)

(73) Proprietor(s):

RODIA OPERASON (FR)

(54) COMPOSITE OXIDE, METHOD FOR PRODUCING SAME AND CATALYST FOR EXHAUST GAS PURIFICATION

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention discloses a complex oxide comprising 60–98 % by weight of cerium oxides and at least one element selected from the group consisting of rare earth metals other than cerium, and including yttrium, zirconium and silicon at a rate of 85:15 to 100:0 by weight; 1–20 % by weight of an alkaline earth metal oxide and 1–20 % by weight of Al₂O₃, where after calcination at 800 °C for 2 hours, said complex oxide has a specific surface area of at least 40 m²/g when

measured by the BET method, does not contain the AE₂O₃ phase (where AE is an alkaline earth metal element) and has a CeO₂ crystallite size in the (111) plane a not more than 15 nm, as determined using the X-ray diffraction. Also disclosed is a process for the said complex oxide preparation and a exhaust gas purifying catalyst containing a complex oxide.

EFFECT: technical result consists in obtaining a car exhaust gas purifying catalyst that reduces or removes NOx and has excellent heat resistance.

9 cl, 1 tbl, 13 ex

Область техники

Настоящее изобретение относится к сложному оксиду, который можно применять для катализаторов, функциональной керамики, твердых электролитов для топливных элементов, абразива и подобного, в частности, который, соответственно, можно 5 применять в качестве материала сокатализатора для катализаторов для очистки отработавшего газа автомобиля, который снижает или удаляет NOx и обладает превосходной теплостойкостью. Настоящее изобретение также относится к способу получения сложного оксида и катализатору для очистки отработавшего газа с его использованием.

Известный уровень техники

Двигатели внутреннего сгорания, такие как двигатели автомобилей, работают при различных соотношениях воздух-топливо (A/F) в камере сгорания, таких как стехиометрическое (стехиометрический режим), обогащенный топливом в сравнении со стехиометрическим (обогащенный режим) или обедненный топливом в сравнении 15 со стехиометрическим (бедный режим). В практическое применение были введены двигатели, работающие на бедных смесях, и двигатели с прямым впрыском, которые сжигают топливо в обедненной атмосфере (атмосфере с избытком кислорода) с целью улучшения эффективности использования топлива в таких двигателях внутреннего сгорания.

20 Однако в таких двигателях традиционные катализаторы тройного действия не могут в полной мере проявить свою способность по удалению NOx в отработавшем газе с избытком кислорода. В дополнение, предельно-допустимый выброс NOx в отработавших газах в последнее время становился все более и более строгим, а также требуется эффективное удаление NOx из отработавших газов даже при высоких температурах.

25 В современной практике существует способ удаления NOx путем адсорбции NOx с помощью поглотителя NOx в обедненных условиях, и десорбции NOx из поглотителя NOx в стехиометрических условиях, и восстановления и выпуска десорбированного NOx в виде N₂. Однако, соотношение A/F, обычно, колеблется, а такое восстановление может не происходить эффективным образом, так что для содействия восстановлению 30 требуется контролировать соотношение A/F с помощью кислородоаккумулирующего компонента.

Обычно поглотитель NOx, преимущественно, представляет собой основный материал, такой как щелочно-земельный металл, как правило, соединение бария. С другой стороны, кислородоаккумулирующий компонент обычно представляет собой оксид, 35 главным образом, церия.

Поскольку NOx-удаляющий катализатор обладает эффектом адсорбции-десорбции кислорода, в патентной публикации 1 предлагается катализатор, состоящий из соединения церия и бария, несущий благородный металл, такой как Pt.

Однако когда такой катализатор подвергается воздействию температуры вплоть до 40 800°C, образуется сложный оксид BaCeO₃, который ухудшает способность к адсорбции NOx. Образование BaCeO₃ также неблагоприятным образом повышает размер кристаллита CeO₂, уменьшает удельную площадь поверхности, которая влияет на адсорбцию кислорода, и вызывает спекание компонента - благородного металла, такого 45 как Pt. Следовательно, уменьшается число активных центров для адсорбции/ восстановления NOx и, таким образом, ухудшается способность к удалению NOx.

Ссылки на известный уровень техники

Патентная публикация

Патентная публикация 1: JP-2005-21878-A

Краткое описание изобретения

Задачей настоящего изобретения является обеспечение сложного оксида и катализатора для очистки отработавшего газа с использованием сложного оксида, при этом оксид обладает превосходной теплостойкостью, включающей то, что большая удельная площадь поверхности сохраняется даже тогда, когда сложный оксид применяется в среде с высокой температурой, и то, что даже после прокаливания при 800°C в течение 2 ч не обнаруживается фаза AECeO_3 (AE обозначает элемент – щелочно-земельный металл), которая ухудшает эксплуатационные качества сокатализатора и ограничивается увеличение размера кристаллита CeO_2 , и оксид, в частности, подходит в качестве сокатализатора катализатора для очистки отработавшего газа.

Другой задачей настоящего изобретения является обеспечение способа получения сложного оксида, который позволяет легкое получение вышеупомянутого сложного оксида по настоящему изобретению с превосходной теплостойкостью.

Согласно настоящему изобретению обеспечивается сложный оксид, содержащий:

60-98 мас. % церий-содержащего элемента в пересчете на оксид, причем указанный церий-содержащий элемент состоит из церия и по меньшей мере одного элемента, выбранного из группы, состоящей из элементов - редкоземельных металлов, кроме церия, и включающей иттрий, цирконий и кремний из расчета от 85:15 до 100:0 по массе в пересчете на оксиды;

1-20 мас. % элемента – щелочно-земельного металла в пересчете на оксид; и

1-20 мас. % алюминия в пересчете на Al_2O_3 ,

где указанный сложный оксид обладает свойствами демонстрировать удельную

площадь поверхности не меньше $40 \text{ m}^2/\text{г}$ при измерении с помощью метода ВЕТ после прокаливания при 800°C в течение 2 ч, не иметь фазы AECeO_3 и иметь размер кристаллита CeO_2 в плоскости (111) не больше 15 нм, при определении с помощью рентгеновской дифракции после прокаливания при 800°C в течение 2 ч.

Согласно настоящему изобретению предложен способ получения сложного оксида, включающий этапы:

(A) получения раствора церия, в котором не менее 90 мол.% ионов церия являются четырехвалентными,

(B) нагревания указанного раствора церия, полученного на этапе (A), до температуры не ниже 60°C и выдерживания его при этой температуре для получения суспензии церия,

(C) добавления по меньшей мере предшественников оксида щелочно-земельного металла и оксида алюминия к суспензии церия, полученной на этапе (B), для получения суспензии,

(D) нагревания указанной суспензии, полученной на этапе (C), до температуры не ниже 100°C и выдерживания ее при этой температуре,

(E) добавления первого осадителя к указанной суспензии, полученной на этапе (D), для осаждения элементов, кроме указанного элемента – щелочно-земельного металла,

(F) добавления второго осадителя для получения осадка, содержащего указанный элемент – щелочно-земельный металл, и

(G) прокаливания указанного осадка, полученного на этапе (F).

Согласно настоящему изобретению также предложен катализатор для очистки отработавшего газа, содержащий сложный оксид по настоящему изобретению.

Сложный оксид согласно настоящему изобретению содержит церий, элемент – щелочно-земельный металл, и алюминий в определенном соотношении, обладает

специфическими, превосходными свойствами и обладает превосходной теплостойкостью, следовательно, сложный оксид по настоящему изобретению особенно пригоден в качестве сокатализатора для катализатора для очистки отработавшего газа. Поскольку сложный оксид по настоящему изобретению обладает такими свойствами, число

5 активных центров адсорбции NOx не уменьшается, даже когда оксид подвергается воздействию высоких температур, так что высокий уровень адсорбции NOx может сохраняться в условиях обедненности. К тому же, кислородоаккумулирующий компонент, CeO₂, сохраняет большую удельную площадь поверхности, при этом не превращаясь в неактивное соединение AECeO₃, и расположен вблизи элемента –

10 щелочно-земельного металла, который представляет собой центр адсорбции NOx, так что сложный оксид по настоящему изобретению является превосходным по способности десорбции кислорода в условиях обогащенности и моментально превращает газовую атмосферу в стехиометрическую, что содействует восстановлению NOx.

Способ получения сложного оксида согласно настоящему изобретению, включающий 15 этапы (A)-(G), позволяет легкое получение сложных оксидов, в том числе сложного оксида по настоящему изобретению.

Варианты осуществления изобретения

Настоящее изобретение теперь будет объяснено подробнее.

Сложный оксид согласно настоящему изобретению обладает свойством

20 демонстрировать удельную площадь поверхности не меньше 40 м²/г, предпочтительно не меньше 50 м²/г, более предпочтительно не меньше 60 м²/г при измерении с помощью метода BET после прокаливания при 800°C в течение 2 ч. Максимум этой удельной площади поверхности особым образом не ограничивается, но составляет

25 приблизительно 120 м²/г. При удельной площади поверхности меньше 40 м²/г, при измерении с помощью метода BET после прокаливания при 800°C в течение 2 ч, количество активных центров, в которых происходит адсорбция/десорбция NOx, уменьшается, и способность к удалению NOx является низкой.

К тому же, сложный оксид по настоящему изобретению обладает свойством 30 демонстрировать удельную площадь поверхности предпочтительно не меньше 15 м²/г, более предпочтительно не меньше 20 м²/г, наиболее предпочтительно не меньше 40 м²/г при измерении с помощью метода BET после прокаливания при 900°C в течение 2 ч. Максимум этой удельной площади поверхности особым образом не ограничивается, 35 но составляет приблизительно 80 м²/г.

Используемая в данном документе удельная площадь поверхности представляет собой значение, измеренное с помощью метода BET с использованием адсорбции газообразного азота, что является наиболее стандартной методикой для измерения 40 удельной площади поверхности порошков.

Сложный оксид согласно настоящему изобретению обладает свойствами не иметь фазу AECeO₃ и иметь размер кристаллита CeO₂ в плоскости (111) не больше 15 нм, предпочтительно не больше 13 нм при определении с помощью рентгеновской дифракции после прокаливания при 800°C в течение 2 ч. Особенно предпочтительно, 45 чтобы сложный оксид по настоящему изобретению не имел фазы AECeO₃ при определении с помощью рентгеновской дифракции после прокаливания при 900°C в течение 2 ч. При таких свойствах сохраняется превосходная теплостойкость.

Используемое в данном документе "не имеет фазы AECeO₃" означает, что с помощью

рентгеновской дифракции не наблюдается дифракционный пик, полученный от фазы AECeO_3 . Например, в случае фазы BaCeO_3 , это означает, что не наблюдается пик, который сталкивается с пиком, происходящим от CeO_2 , и не наблюдается пик при $2\theta=51^\circ$, где BaCeO_3 обладает высокой пиковой интенсивностью.

Размер кристаллита в плоскости (111) можно рассчитать с помощью уравнения Шеррера на основании пика вблизи $2\theta=28^\circ$ спектра рентгеновской дифракции, определенного с помощью рентгеновского дифрактометра (MultiFlex, произведенного RIGAKU CORPORATION) с использованием пучка $\text{CuK}\alpha$.

Точно не известно, почему сложный оксид по настоящему изобретению обладает превосходными свойствами в отношении теплостойкости, как упомянуто выше. Однако, предполагают, что это связано с образованием алюминий-содержащего слоя на поверхности частиц оксида церия и последующей адсорбцией элемента – щелочно-земельного металла - на слое, так что прямой контакт между церием и элементом – щелочно-земельным металлом - блокируется, образование фазы AECeO_3 блокируется, даже когда сложный оксид подвергается воздействию высоких температур, а большая удельная площадь поверхности сохраняется и подавляется увеличение размера кристаллита CeO_2 . Предполагают, что сложный оксид по настоящему изобретению, обладающий такой предполагаемой структурой, был получен, например, с помощью определенного этапа осаждения в способе получения по настоящему изобретению, который обсуждается позже, где к суспензии церия перед осаждением добавляют другие элементы, в частности этапа, где элемент – щелочно-земельный металл - осаждается после других элементов.

Сложный оксид согласно настоящему изобретению обладает свойствами, которые обсуждаются выше, и содержит 60-98 мас. %, предпочтительно 70-95 мас. %, более предпочтительно 80-90 мас. % церий-содержащего элемента в пересчете на оксиды, 1-20 мас. %, предпочтительно 1-10 мас. %, более предпочтительно 1-5 мас. % элемента – щелочно-земельного металла - в пересчете на оксид и 1-20 мас. %, предпочтительно 5-18 мас. %, более предпочтительно 10-15 мас. % алюминия в пересчете на Al_2O_3 .

Церий-содержащий элемент состоит из церия и по меньшей мере одного элемента, выбранного из группы, состоящей из элементов - редкоземельных металлов, кроме церия, и включающей иттрий (называемый в данном документе ниже определенные элементы -редкоземельные металлы), цирконий и кремний при соотношении от 85:15 до 100:0 по массе в пересчете на оксиды. Если церий-содержащий элемент обязательно содержит по меньшей мере один элемент, выбранный из группы, состоящей из определенных щелочно-земельных элементов, циркония и кремния, то соотношение церия к этому элементу составляет предпочтительно от 85:15 до 95:5.

Если содержание церия в пересчете на оксид составляет меньше 85 мас. %, теплостойкость может быть низкой. Если алюминий не содержится, достаточная теплостойкость не достигается. Если содержание элемента – щелочно-земельного металла составляет более 20 мас. % в пересчете на оксид, удельная площадь поверхности может быть небольшой.

Определенные элементы - редкоземельные металлы - могут представлять собой, например, иттрий, лантан, празеодим, неодим, самарий, европий, гадолиний, тербий, диспрозий, голмий, эрбий, тулий, иттербий, лютесций или смесь двух или более из них. Среди них, иттрий, лантан, празеодим, неодим или смесь двух или более из них являются особенно предпочтительными.

В настоящем изобретении иттрий выражается в пересчете на оксид как Y_2O_3 , лантан

как La_2O_3 , церий как CeO_2 , празеодим как Pr_6O_{11} , неодим как Nd_2O_3 , самарий как Sm_2O_3 , европий как Eu_2O_3 , гадолиний как Gd_2O_3 , тербий как Tb_4O_7 , диспрозий как Dy_2O_3 , голмий как Ho_2O_3 , эрбий как Er_2O_3 , тулий как Tm_2O_3 , иттербий как Yb_2O_3 и лютей 5 как Lu_2O_3 .

В настоящем изобретении цирконий выражается в пересчете на оксид как ZrO_2 , кремний как SiO_2 , элемент – щелочно-земельный металл, такой как бериллий, как BeO , магний как MgO , кальций как CaO , стронций как SrO и барий как BaO .

Что касается элемента – щелочно-земельного металла, если сложный оксид по 10 настоящему изобретению применяется в катализаторе для очистки отработавшего газа, для полного проявления эксплуатационных качеств катализатора предпочтительным является барий.

Способ согласно настоящему изобретению, который позволяет легкое и 15 воспроизводимое получение сложного оксида по настоящему изобретению, включает первый этап (А) получения раствора церия, в котором не меньше 90 мол.% ионов церия являются четырехвалентными.

Водорастворимое соединение церия, используемое на этапе (А), может представлять собой, например, раствор нитрата четырехвалентного церия или нитрат 20 четырехвалентного церия-аммония, при этом первый является особенно предпочтительным.

На этапе (А) начальную концентрацию раствора церия, в котором не меньше 90 мол.% ионов церия являются четырехвалентными, обычно можно доводить до 5-100 г/л, предпочтительно 5-80 г/л, более предпочтительно 10-70 г/л церия в пересчете на 25 CeO_2 . Для доведения концентрации раствора церия обычно используют воду, и

деионизированная вода является особенно предпочтительной. При слишком высокой начальной концентрации кристалличность осадка, который обсуждается позже, не будет достаточно высокой, не будет образовываться достаточное количество пор, и будет ухудшена теплостойкость сложного оксида, полученного в конечном счете.

Слишком низкая начальная концентрация снижает производительность и не является 30 целесообразной для промышленных масштабов.

В способе по настоящему изобретению, следующим шагом проводят этап (В) нагревания указанного раствора церия, полученного на этапе (А), до температуры не ниже 60°C и выдерживания его при этой температуре для получения суспензии церия. Реакционный сосуд, используемый на этапе (В), может быть либо герметичного, либо 35 открытого типа, и предпочтительно можно использовать автоклавный реактор.

На этапе (В) температура нагревания и выдерживания составляет не ниже 60°C, предпочтительно 60-200°C, более предпочтительно 80-180°C, наиболее предпочтительно 40 90-160°C. Время нагревания и выдерживания составляет обычно от 10 мин до 48 ч, предпочтительно от 30 мин до 36 ч, более предпочтительно от 1 ч до 24 ч. Без достаточного нагревания и выдерживания кристалличность осадка, который обсуждается позже, не будет достаточно высокой, поры, имеющие достаточный объем, не будут образовываться, и теплостойкость сложного оксида, полученного в конечном счете, может не быть достаточно улучшенной. Слишком долгое нагревание и выдерживание влияют на теплостойкость очень слабо и не являются целесообразными 45 для промышленных масштабов.

Способ по настоящему изобретению включает этап (С) добавления по меньшей мере предшественников оксида – щелочно-земельного металла - и оксида алюминия к суспензии церия, полученной на этапе (В), для получения суспензии.

Если оксид по меньшей мере одного элемента, выбранного из группы, состоящей из определенных элементов - редкоземельных металлов, циркония и кремния, должен содержаться в сложном оксиде, полученном в конечном счете, то предшественник оксида по меньшей мере одного элемента, выбранного из группы, состоящей из определенных элементов - редкоземельных металлов, циркония и кремния, можно добавлять к суспензии церия на этапе (С).

Предшественник оксида щелочно-земельного металла может представлять собой, например, нитрат элемента – щелочно-земельного металла. Предшественник оксида алюминия может представлять собой, например, нитрат алюминия.

10 Предшественник оксида одного из определенных элементов - редкоземельных металлов - может представлять собой любое соединение при условии, что оно превращается в оксид определенного элемента - редкоземельного металла - при окислительной обработке, такой как прокаливание, и может представлять собой, например, нитрат, содержащий определенный элемент - редкоземельный металл.

15 Предшественник оксида циркония может представлять собой, например, оксинитрат циркония.

Предшественник оксида кремния может представлять собой любое соединение при условии, что оно превращается в оксид кремния при окислительной обработке, такой как прокаливание, и может представлять собой коллоидную окись кремния, силиконат 20 или золь силиката четвертичного аммония, при этом коллоидная окись кремния является предпочтительной в свете производственных затрат и снижения нагрузки на окружающую среду.

Количество каждого предшественника, используемого на этапе (С), можно определять соответственно, так что полученный оксид находится в пределах диапазона содержания 25 в сложном оксиде по настоящему изобретению.

Этап (С) можно проводить после охлаждения суспензии церия, полученной на этапе (В).

Такое охлаждение обычно можно осуществлять при перемешивании в соответствии с общепринятым способом. Можно использовать охлаждение в атмосфере или 30 принудительное охлаждение с помощью охлаждающих трубок. Охлаждение можно осуществлять обычно до 40°C или ниже, предпочтительно до приблизительно комнатной температуры 20-30°C.

На этапе (С) перед добавлением различных предшественников концентрацию соли в суспензии церия можно регулировать путем удаления маточного раствора из суспензии 35 или путем добавления воды. Удаление маточного раствора можно проводить, например, с помощью декантации, метода разделения на нутч-фильтре, центрифugирования или отжатия на фильтре-прессе. В этом случае небольшое количество церия удаляется с маточной жидкостью, таким образом, количество каждого предшественника и воды, которые будут добавляться следующим шагом, можно регулировать, принимая в расчет 40 это удаленное количество церия.

Способ по настоящему изобретению включает этап (Д) нагревания суспензии церия, содержащей различные предшественники, до температуры не ниже 100°C и выдерживания ее при этой температуре, предпочтительно 100-200°C, более предпочтительно 100-150°C.

45 На этапе (Д) длительность нагревания и выдерживания может составлять обычно от 10 мин до 6 ч, предпочтительно от 20 мин до 5 ч, более предпочтительно от 30 мин до 4 ч.

На этапе (Д) нагревания и выдерживания при температуре ниже 100°C

кристалличность осадка, который обсуждается позже, не будет достаточно высокой, что приводит к недостаточной теплостойкости конечного сложного оксида. Слишком долгий период нагревания и выдерживания слабо влияет на теплостойкость и не является целесообразным для промышленных масштабов.

⁵ Способ по настоящему изобретению включает этап (E) добавления первого осадителя к суспензии, полученной на этапе (D), для осаждения элементов, кроме элемента – щелочно-земельного металла.

Первым осадителем, используемым на этапе (E), может быть основание, такое как гидроксид натрия, гидроксид калия, водный аммиак, газообразный аммиак или их смесь, при этом особенно предпочтительным является водный аммиак. При таком первом осадителе элементы, кроме элемента – щелочно-земельного металла, осаждаются в виде гидроксидов.

Первый осадитель можно добавлять, например, в форме водного раствора с подходящей концентрацией к суспензии, полученной на этапе (D), при перемешивании или, в случае газообразного аммиака, с помощью барботирования суспензии газообразным аммиаком в реакторе при перемешивании. Количество осадителя, которое следует добавлять, можно легко определить путем отслеживания изменений pH в суспензии. Обычно, достаточным является количество, при котором осадок образуется в суспензии при pH 7-9, предпочтительно при pH 7,5-8,5.

²⁰ Этап (E) можно осуществлять после охлаждения суспензии церия, полученной на этапе (D). Такое охлаждение обычно можно осуществлять при перемешивании в соответствии с общезвестным способом. Можно использовать охлаждение в атмосфере или принудительное охлаждение с помощью охлаждающих трубок. Охлаждение можно осуществлять обычно до 40°C или ниже, предпочтительно до приблизительно комнатной температуры 20-30°C.

Способ по настоящему изобретению включает этап (F) добавления второго осадителя для получения осадка, содержащего элемент – щелочно-земельный металл.

Вторым осадителем, используемым на этапе (F), может быть, например, бикарбонат аммония. При таком втором осадителе элемент – щелочно-земельный металл – осаждается в виде карбоната.

Второй осадитель можно добавлять, например, в форме порошка или водного раствора с подходящей концентрацией к суспензии, полученной на этапе (E), при перемешивании. Количество второго осадителя, которое следует добавлять для получения осадка в форме карбоната, может составлять двойной избыток стехиометрического количества, требуемого для превращения всего количества элемента – щелочно-земельного металла - в карбонат, для завершения реакции.

В ходе реакции осаждения на этапе (F) получают взвесь, содержащую осадок гидрата оксида церия с растущими кристаллами. Осадок можно отделять, например, с помощью метода разделения на нутч-фильтре, центрифугирования или отжатия на фильтре-прессе. ⁴⁰ При необходимости, осадок необязательно можно промывать водой. К тому же для улучшения эффективности на следующем этапе (G) полученный осадок необязательно можно высушивать или прокаливать до подходящей степени.

Предпочтительно такое прокаливание можно осуществлять обычно при 250-500°C, в частности при 280-450°C, в течение обычно от 30 мин до 36 ч, в частности, от 1 ч до ⁴⁵ 24 ч, конкретнее от 3 до 20 ч.

Способ по настоящему изобретению включает этап (G) прокаливания осадка, полученного на этапе (F). Температура прокаливания составляет обычно 300-700°C, предпочтительно 350-600°C.

Длительность прокаливания на этапе (G) можно определить, соответственно, с учетом температуры прокаливания, и она обычно может составлять от 1 до 10 ч.

Согласно способу по настоящему изобретению сложный оксид, полученный на этапе (G), можно перемалывать в порошок перед применением. Перемалывание можно осуществлять с помощью обычного измельчителя, такого как молотковая мельница, с достаточным получением порошка с требуемым размером порошка.

Размер частиц порошка сложного оксида, полученного с помощью способа по настоящему изобретению, можно сделать таким, как требуется, благодаря вышеупомянутому перемалыванию, и предпочтительно он может представлять собой средний диаметр частицы 1-50 мкм для применения в качестве сокатализатора для катализатора для очистки отработавшего газа.

Катализатор для очистки отработавшего газа согласно настоящему изобретению особым образом не ограничивается при условии, что обеспечивается катализатор с сокатализатором, содержащим сложный оксид по настоящему изобретению. Способ получения катализатора и других материалов, которые используются в нем, например, может быть традиционным.

ПРИМЕРЫ

Теперь настоящее изобретение будет разъяснено подробнее со ссылкой на примеры и сравнительные примеры, которые не предназначены для ограничения настоящего изобретения.

Пример 1

Этот пример относится к сложному оксиду церия, бария и алюминия при соотношении 90:5:5 по массе в пересчете на оксиды.

Отмеривали 100 г, в пересчете на CeO_2 , раствора нитрата четырехвалентного церия, в котором не меньше 90 мол.% ионов церия являются четырехвалентными, и общий объем доводили до 2 л с помощью чистой воды. Полученный раствор нагревали до 100°C, выдерживали при этой температуре в течение 30 мин и затем позволяли охладиться до комнатной температуры с получением, тем самым, суспензии церия.

После того как из полученной таким образом суспензии церия удаляли маточный раствор, добавляли 8,9 г нитрата бария (5,2 г в пересчете на BaO) и 38,6 г нитрата алюминия (5,2 г в пересчете на Al_2O_3) и общий объем доводили до 2 л с помощью чистой воды.

Затем суспензию церия, содержащую предшественники оксида бария и оксида алюминия, выдерживали при 120°C в течение 2 ч, чтобы позволить охладиться, и нейтрализовали до pH 8,5 с помощью водного аммиака для подтверждения осаждения. Далее добавляли 10,8 г бикарбоната аммония, так что образовывался осадок.

Полученную взвесь подвергали разделению твердой и жидкой фаз путем фильтрования через нутч-фильтр для получения отфильтрованного осадка, который прокаливали при 500°C в течение 10 ч в атмосфере для получения порошка сложного оксида. Этот порошок сложного оксида подвергали количественному анализу с помощью ICP для определения его состава, который представлял собой оксид церия, оксид бария и оксид алюминия при соотношении 90:5:5 по массе.

Удельную площадь поверхности порошка сложного оксида измеряли с помощью метода BET после прокаливания на воздухе при 800°C в течение 2 ч или, альтернативно, при 900°C в течение 2 ч. К тому же, прокаленный сложный оксид подвергали рентгеновской дифракции при напряжении на электронно-лучевой трубке 40 кВ, токе на электронно-лучевой трубке 40 мА, скорости сканирования 1°/мин и интервалом

отбора проб 0,01° для подтверждения присутствия/отсутствия фазы BaCeO₃. Размер кристаллита CeO₂ в плоскости (111) прокаленного сложного оксида определяли с использованием уравнения Шеррера, исходя из половины ширины пика дифракционной рентгенограммы. Результаты показаны в таблице 1.

5 Пример 2

Этот пример относится к сложному оксиду церия, бария и алюминия при соотношении 85:10:5 по массе в пересчете на оксиды.

10 Отмеривали 100 г, в пересчете на CeO₂, раствора нитрата четырехвалентного церия, в котором не меньше 90 мол.% ионов церия являются четырехвалентными, и общий объем доводили до 2 л с помощью чистой воды. Полученный раствор нагревали до 100°C, выдерживали при этой температуре в течение 30 мин и затем позволяли охладиться до комнатной температуры с получением, тем самым, суспензии церия.

15 После того как из полученной таким образом суспензии церия удаляли маточный раствор, добавляли 18,8 г нитрата бария (11,0 г в пересчете на BaO) и 40,8 г нонагидрата нитрата алюминия (5,5 г в пересчете на Al₂O₃) и общий объем доводили до 2 л с помощью чистой воды.

20 Затем суспензию церия, содержащую предшественники оксида бария и оксида алюминия, выдерживали при 120°C в течение 2 ч, чтобы позволить охладиться, и нейтрализовали до pH 8,5 с помощью водного аммиака для подтверждения осаждения. Далее добавляли 22,8 г бикарбоната аммония, так что образовывался осадок.

25 Полученную взвесь подвергали разделению твердой и жидкой фаз путем фильтрования через нутч-фильтр для получения отфильтрованного осадка, который прокаливали при 500°C в течение 10 ч в атмосфере для получения порошка сложного оксида. Этот порошок сложного оксида подвергали количественному анализу с помощью ICP для определения его состава, который представлял собой оксид церия, оксид бария и оксид алюминия при соотношении 85:10:5 по массе.

Свойства полученного порошка сложного оксида оценивали тем же способом, что и в примере 1. Результаты показаны в таблице 1.

30 Пример 3

Этот пример относится к сложному оксиду церия, бария и алюминия при соотношении 70:20:10 по массе в пересчете на оксиды.

35 Отмеривали 100 г, в пересчете на CeO₂, раствора нитрата четырехвалентного церия, в котором не меньше 90 мол.% ионов церия являются четырехвалентными, и общий объем доводили до 2 л с помощью чистой воды. Полученный раствор нагревали до 100°C, выдерживали при этой температуре в течение 30 мин и затем позволяли охладиться до комнатной температуры с получением, тем самым, суспензии церия.

40 После того как из полученной таким образом суспензии церия удаляли маточный раствор, добавляли 45,7 г нитрата бария (26,7 г в пересчете на BaO) и 99,5 г нонагидрата нитрата алюминия (13,4 г в пересчете на Al₂O₃) и общий объем доводили до 2 л с помощью чистой воды.

45 Затем суспензию церия, содержащую предшественники оксида бария и оксида алюминия, выдерживали при 120°C в течение 2 ч, чтобы позволить охладиться, и нейтрализовали до pH 8,5 с помощью водного аммиака для подтверждения осаждения. Далее добавляли 55,5 г бикарбоната аммония, так что образовывался осадок.

Полученную взвесь подвергали разделению твердой и жидкой фаз путем фильтрования через нутч-фильтр для получения отфильтрованного осадка, который прокаливали при 500°C в течение 10 ч в атмосфере для получения порошка сложного

оксида. Этот порошок сложного оксида подвергали количественному анализу с помощью ICP для определения его состава, который представлял собой оксид церия, оксид бария и оксид алюминия при соотношении 70:20:10 по массе.

Свойства полученного порошка сложного оксида оценивали тем же способом, что

⁵ и в примере 1. Результаты показаны в таблице 1.

Пример 4

Этот пример относится к сложному оксиду церия, бария и алюминия при соотношении 75:5:20 по массе в пересчете на оксиды.

Отмеривали 100 г, в пересчете на CeO_2 , раствора нитрата четырехвалентного церия,

¹⁰ в котором не меньше 90 мол.% ионов церия являются четырехвалентными, и общий объем доводили до 2 л с помощью чистой воды. Полученный раствор нагревали до 100°C, выдерживали при этой температуре в течение 30 мин и затем позволяли охладиться до комнатной температуры с получением, тем самым, суспензии церия.

После того как из полученной таким образом суспензии церия удаляли маточный

¹⁵ раствор, добавляли 10,6 г нитрата бария (6,2 г в пересчете на BaO) и 185,6 г нонагидрата нитрата алюминия (25,0 г в пересчете на Al_2O_3) и общий объем доводили до 2 л с помощью чистой воды.

Затем суспензию церия, содержащую предшественники оксида бария и оксида алюминия, выдерживали при 120°C в течение 2 ч, чтобы позволить охладиться, и ²⁰ нейтрализовали до pH 8,5 с помощью водного аммиака для подтверждения осаждения. Далее добавляли 12,9 г бикарбоната аммония, так что образовывался осадок.

Полученную взвесь подвергали разделению твердой и жидкой фаз путем фильтрования через нутч-фильтр для получения отфильтрованного осадка, который прокаливали при 500°C в течение 10 ч в атмосфере для получения порошка сложного оксида. Этот порошок сложного оксида подвергали количественному анализу с помощью ICP для определения его состава, который представлял собой оксид церия, оксид бария и оксид алюминия при соотношении 75:5:20 по массе.

Свойства полученного порошка сложного оксида оценивали тем же способом, что и в примере 1. Результаты показаны в таблице 1.

Пример 5

Этот пример относится к сложному оксиду церия, циркония, лантана, бария и алюминия при соотношении 78:8:4:5:5 по массе в пересчете на оксиды.

Отмеривали 100 г, в пересчете на CeO_2 , раствора нитрата четырехвалентного церия,

³⁵ в котором не меньше 90 мол.% ионов церия являются четырехвалентными, и общий объем доводили до 2 л с помощью чистой воды. Полученный раствор нагревали до 100°C, выдерживали при этой температуре в течение 30 мин и затем позволяли охладиться до комнатной температуры с получением, тем самым, суспензии церия.

После того как из полученной таким образом суспензии церия удаляли маточный

⁴⁰ раствор, добавляли 32,4 мл раствора оксинитрата циркония (9,6 г в пересчете на ZrO_2), 15,8 мл раствора нитрата лантана (4,8 г в пересчете на La_2O_3), 10,3 г нитрата бария (6,0 г в пересчете на BaO) и 44,5 г нонагидрата нитрата алюминия (6,0 г в пересчете на Al_2O_3) и общий объем доводили до 2 л с помощью чистой воды.

Затем суспензию церия, содержащую предшественники оксида циркония, оксида лантана, оксида бария и оксида алюминия, выдерживали при 120°C в течение 2 ч, чтобы позволить охладиться, и нейтрализовали до pH 8,5 с помощью водного аммиака для подтверждения осаждения. Далее добавляли 12,5 г бикарбоната аммония, так что образовывался осадок.

Полученную взвесь подвергали разделению твердой и жидкой фаз путем фильтрования через нутч-фильтр для получения отфильтрованного осадка, который прокаливали при 500°C в течение 10 ч в атмосфере для получения порошка сложного оксида. Этот порошок сложного оксида подвергали количественному анализу с помощью ICP для определения его состава, который представлял собой оксид церия, оксид циркония, оксид лантана, оксид бария и оксид алюминия при соотношении 78:8:4:5:5 по массе.

Свойства полученного порошка сложного оксида оценивали тем же способом, что и в примере 1. Результаты показаны в таблице 1.

Пример 6

Этот пример относится к сложному оксиду церия, иттрия, бария и алюминия при соотношении 85:5:5:5 по массе в пересчете на оксиды.

Отмеривали 100 г, в пересчете на CeO₂, раствора нитрата четырехвалентного церия, в котором не меньше 90 мол.% ионов церия являются четырехвалентными, и общий объем доводили до 2 л с помощью чистой воды. Полученный раствор нагревали до 100°C, выдерживали при этой температуре в течение 30 мин и затем позволяли охладиться до комнатной температуры с получением, тем самым, суспензии церия.

После того как из полученной таким образом суспензии церия удаляли маточный раствор, добавляли 22,0 мл раствора нитрата иттрия (5,5 г в пересчете на Y₂O₃), 9,4 г нитрата бария (5,5 г в пересчете на BaO) и 40,8 г нонагидрата нитрата алюминия (5,5 г в пересчете на Al₂O₃) и общий объем доводили до 2 л с помощью чистой воды.

Затем суспензию церия, содержащую предшественники оксида иттрия, оксида бария и оксида алюминия, выдерживали при 120°C в течение 2 ч, чтобы позволить охладиться, и нейтрализовали до pH 8,5 с помощью водного аммиака для подтверждения осаждения. Далее добавляли 11,5 г бикарбоната аммония, так что образовывался осадок.

Полученную взвесь подвергали разделению твердой и жидкой фаз путем фильтрования через нутч-фильтр для получения отфильтрованного осадка, который прокаливали при 500°C в течение 10 ч в атмосфере для получения порошка сложного оксида. Этот порошок сложного оксида подвергали количественному анализу с помощью ICP для определения его состава, который представлял собой оксид церия, оксид иттрия, оксид бария и оксид алюминия при соотношении 85:5:5:5 по массе.

Свойства полученного порошка сложного оксида оценивали тем же способом, что и в примере 1. Результаты показаны в таблице 1.

Пример 7

Этот пример относится к сложному оксиду церия, лантана, бария и алюминия при соотношении 85:5:5:5 по массе в пересчете на оксиды.

Порошок сложного оксида получали тем же способом, что в примере 6, за исключением того, что раствор нитрата иттрия замещали 18,1 мл раствора нитрата лантана (5,5 г в пересчете на La₂O₃). Полученный порошок сложного оксида подвергали количественному анализу с помощью ICP для определения его состава, который представлял собой оксид церия, оксид лантана, оксид бария и оксид алюминия при соотношении 85:5:5:5 по массе.

Свойства полученного порошка сложного оксида оценивали тем же способом, что и в примере 1. Результаты показаны в таблице 1.

Пример 8

Этот пример относится к сложному оксиду церия, празеодима, бария и алюминия при соотношении 85:5:5:5 по массе в пересчете на оксиды.

Порошок сложного оксида получали тем же способом, что в примере 6, за исключением того, что раствор нитрата иттрия замещали 11,3 мл раствора нитрата празеодима (5,5 г в пересчете на Pr_6O_{11}). Полученный порошок сложного оксида подвергали количественному анализу с помощью ICP для определения его состава, который представлял собой оксид церия, оксид празеодима, оксид бария и оксид алюминия при соотношении 85:5:5:5 по массе.

Свойства полученного порошка сложного оксида оценивали тем же способом, что и в примере 1. Результаты показаны в таблице 1.

Пример 9

Этот пример относится к сложному оксиду церия, неодима, бария и алюминия при соотношении 85:5:5:5 по массе в пересчете на оксиды.

Порошок сложного оксида получали тем же способом, что в примере 6, за исключением того, что раствор нитрата иттрия замещали 21,4 мл раствора нитрата неодима (5,5 г в пересчете на Nd_2O_3). Полученный порошок сложного оксида подвергали количественному анализу с помощью ICP для определения его состава, который представлял собой оксид церия, оксид неодима, оксид бария и оксид алюминия при соотношении 85:5:5:5 по массе.

Свойства полученного порошка сложного оксида оценивали тем же способом, что и в примере 1. Результаты показаны в таблице 1.

Пример 10

Этот пример относится к сложному оксиду церия, бария, кремния и алюминия при соотношении 80:10:5:5 по массе в пересчете на оксиды.

Отмеривали 100 г, в пересчете на CeO_2 , раствора нитрата четырехвалентного церия, в котором не меньше 90 мол.% ионов церия являются четырехвалентными, и общий объем доводили до 2 л с помощью чистой воды. Полученный раствор нагревали до 100°C, выдерживали при этой температуре в течение 30 мин и затем позволяли охладиться до комнатной температуры с получением, тем самым, суспензии церия.

После того как из полученной таким образом суспензии церия удаляли маточный раствор, добавляли 19,9 г нитрата бария (11,7 г в пересчете на BaO), 28,5 г коллоидной окиси кремния (5,9 г в пересчете на SiO_2) и 43,8 г нонагидрата нитрата алюминия (5,9 г в пересчете на Al_2O_3) и общий объем доводили до 2 л с помощью чистой воды.

Затем суспензию церия, содержащую предшественники оксида бария, оксида кремния и оксида алюминия, выдерживали при 120°C в течение 2 ч, чтобы позволить охладиться, и нейтрализовали до pH 8,5 с помощью водного аммиака для подтверждения осаждения. Далее добавляли 24,3 г бикарбоната аммония, так что образовывался осадок.

Полученную взвесь подвергали разделению твердой и жидкой фаз путем фильтрования через нутч-фильтр для получения отфильтрованного осадка, который прокаливали при 500°C в течение 10 ч в атмосфере для получения порошка сложного оксида. Этот порошок сложного оксида подвергали количественному анализу с помощью ICP для определения его состава, который представлял собой оксид церия, оксид бария, оксид кремния и оксид алюминия при соотношении 80:10:5:5 по массе.

Свойства полученного порошка сложного оксида оценивали тем же способом, что и в примере 1. Результаты показаны в таблице 1.

Сравнительный пример 1

Этот пример относится к сложному оксиду церия и бария при соотношении 95:5 по массе в пересчете на оксиды.

Отмеривали 100 г, в пересчете на CeO_2 , раствора нитрата четырехвалентного церия,

в котором не меньше 90 мол.% ионов церия являются четырехвалентными, и общий объем доводили до 2 л с помощью чистой воды. Полученный раствор нагревали до 100°C, выдерживали при этой температуре в течение 30 мин и затем позволяли охладиться до комнатной температуры с получением, тем самым, суспензии церия.

5 После того как из полученной таким образом суспензии церия удаляли маточный раствор, добавляли 8,4 г нитрата бария (4,9 г в пересчете на BaO) и общий объем доводили до 2 л с помощью чистой воды.

10 Затем суспензию церия, содержащую предшественник оксида бария, выдерживали при 120°C в течение 2 ч, чтобы позволить охладиться, и нейтрализовали до pH 8,5 с помощью водного аммиака для подтверждения осаждения. Далее, добавляли 10,2 г бикарбоната аммония, так что образовывался осадок.

15 Полученную взвесь подвергали разделению твердой и жидкой фаз путем фильтрования через нутч-фильтр для получения отфильтрованного осадка, который прокаливали при 500°C в течение 10 ч в атмосфере для получения порошка сложного оксида. Этот порошок сложного оксида подвергали количественному анализу с помощью ICP для определения его состава, который представлял собой оксид церия и оксид бария при соотношении 95:5 по массе.

20 Свойства полученного порошка сложного оксида оценивали тем же способом, что и в примере 1. Результаты показаны в таблице 1.

Сравнительный пример 2

Этот пример относится к сложному оксиду церия и бария при соотношении 90:10 по массе в пересчете на оксиды.

25 Отмеривали 100 г, в пересчете на CeO₂, раствора нитрата четырехвалентного церия, в котором не меньше 90 мол.% ионов церия являются четырехвалентными, и общий объем доводили до 2 л с помощью чистой воды. Полученный раствор нагревали до 100°C, выдерживали при этой температуре в течение 30 мин и затем позволяли охладиться до комнатной температуры с получением, тем самым, суспензии церия.

30 После того как из полученной таким образом суспензии церия удаляли маточный раствор, добавляли 17,8 г нитрата бария (10,4 г в пересчете на BaO) и общий объем доводили до 2 л с помощью чистой воды.

Затем суспензию церия, содержащую предшественник оксида бария, выдерживали при 120°C в течение 2 ч, чтобы позволить охладиться, и нейтрализовали до pH 8,5 с помощью водного аммиака для подтверждения осаждения. Далее, добавляли 21,6 г бикарбоната аммония, так что образовывался осадок.

35 Полученную взвесь подвергали разделению твердой и жидкой фаз путем фильтрования через нутч-фильтр с получением порошка сложного оксида. Этот порошок сложного оксида подвергали количественному анализу с помощью ICP для определения его состава, который представлял собой оксид церия и оксид бария при соотношении 90:10 по массе.

40 Свойства полученного порошка сложного оксида оценивали тем же способом, что и в примере 1. Результаты показаны в таблице 1.

Сравнительный пример 3

Этот пример относится к сложному оксиду церия, бария и алюминия при соотношении 90:5:5 по массе в пересчете на оксиды, синтезированному с помощью способа, 45 отличающегося от примера 1.

301,7 мл раствора нитрата трехвалентного церия (45 г в пересчете на CeO₂), 4,3 г нитрата бария (2,5 г в пересчете на BaO) и 18,4 г нонагидрата нитрата алюминия (2,5 г

в пересчете на Al_2O_3) растворяли в чистой воде с получением 500 мл водного раствора.

Этот раствор добавляли к водному раствору осадителя, т.е. 76,2 г бикарбоната аммония, растворенного в чистой воде, с доведением общего объема до 500 мл, при комнатной температуре за 30 мин, с pH, поддерживаемым при 8,0 с помощью водного амиака, так что образовывался осадок.

Полученную взвесь подвергали разделению твердой и жидкой фаз путем фильтрования через нутч-фильтр для получения отфильтрованного осадка, который прокаливали при 500°C в течение 10 ч в атмосфере для получения порошка сложного оксида. Этот порошок сложного оксида подвергали количественному анализу с помощью ICP для определения его состава, который представлял собой оксид церия, оксид бария и оксид алюминия при соотношении 90:5:5 по массе.

Свойства полученного порошка сложного оксида оценивали тем же способом, что и в примере 1. Результаты показаны в таблице 1.

Таблица 1

	Состав сложного оксида в пересчете на оксиды (мас. %)	Удельная площадь поверхности ($\text{m}^2/\text{г}$)		Образование фазы BaCeO_3 /размер кристаллита CeO_2 в плоскости (111) (нм)	
		800°C/2 ч	900°C/2 ч	800°C/2 ч	900°C/2 ч
Прим. 1	Ce/Ba/Al = 90/5/5	71	45	НЕТ/12	НЕТ/15
Прим. 2	Ce/Ba/Al = 85/10/5	62	20	НЕТ/13	ДА/25
Прим. 3	Ce/Ba/Al = 70/20/10	42	15	НЕТ/13	ДА/24
Прим. 4	Ce/Ba/Al = 75/5/20	81	42	НЕТ/10	НЕТ/14
Прим. 5	Ce/Zr/La/Ba/Al = 78/8/4/5/5	72	48	НЕТ/12	НЕТ/16
Прим. 6	Ce/Y/Ba/Al = 85/5/5/5	63	32	НЕТ/11	НЕТ/14
Прим. 7	Ce/La/Ba/Al = 85/5/5/5	68	38	НЕТ/12	НЕТ/17
Прим. 8	Ce/Pr/Ba/Al = 85/5/5/5	65	35	НЕТ/12	НЕТ/18
Прим. 9	Ce/Nd/Ba/Al = 85/5/5/5	70	34	НЕТ/12	НЕТ/15
Прим. 10	Ce/Ba/Si/Al = 80/10/5/5	86	53	НЕТ/12	ДА/20
Сравн. прим. 1	Ce/Ba = 95/5	17	8	ДА/52	ДА/79
Сравн. прим. 2	Ce/Ba = 90/10	15	8	ДА/56	ДА/82
Сравн. прим. 3	Ce/Ba/Al = 90/5/5	41	23	НЕТ/18	НЕТ/20

Результаты в таблице 1 явно показывают, что у сложных оксидов по настоящему изобретению удельные площади поверхности после прокаливания при 800°C или выше были значительно улучшены, образование фазы BaCeO_3 было предотвращено и размер кристаллита CeO_2 поддерживался небольшим.

К тому же, с помощью способа получения по настоящему изобретению можно синтезировать сложный оксид с вышеуказанными свойствами.

(57) Формула изобретения

1. Сложный оксид, содержащий

60-98 мас.% оксидов церия и по меньшей мере одного элемента, выбранного из группы, состоящей из редкоземельных металлов, отличных от церия, и включающей иттрий, цирконий и кремний из расчета от 85:15 до 100:0 по массе;

1-20 мас.% оксида щелочно-земельного металла, и

1-20 мас.% Al_2O_3 ,

где после прокаливания при 800°C в течение 2 ч указанный сложный оксид имеет удельную площадь поверхности не меньше 40 $\text{m}^2/\text{г}$ при измерении с помощью метода BET, не содержит фазу AECeO_3 (где AE обозначает элемент – щелочно-земельный металл) и имеет размер кристаллита CeO_2 в плоскости (111) не больше 15 нм, как

определенено при помощи рентгеновской дифракции.

2. Сложный оксид по п. 1, где указанным элементом щелочно-земельным металлом является барий.

5 3. Сложный оксид по п. 1 или 2, где содержание оксида щелочно-земельного металла составляет 1-15 мас. %.

4. Сложный оксид по п. 1 или 2, где указанный сложный оксид обладает удельной площадью поверхности не меньше $50 \text{ м}^2/\text{г}$ при измерении с помощью метода ВЕТ после прокаливания при 800°C в течение 2 ч.

10 5. Сложный оксид по п. 1 или 2, в котором указанным элементом - редкоземельным металлом - является лантан, празеодим, неодим, самарий, европий, гадолиний, тербий, диспрозий, голмий, эрбий, тулий, иттербий, лютесций или смесь двух или более указанных элементов.

6. Способ получения сложного оксида, включающий стадии:

15 (A) получения раствора церия, в котором не менее 90 мол. % ионов церия являются четырехвалентными,

(B) нагревания указанного раствора церия, полученного на стадии (A), до температуры не ниже 60°C и выдерживания его при этой температуре для получения суспензии церия,

20 (C) добавления по меньшей мере предшественников оксида щелочно-земельного металла и оксида алюминия к указанной суспензии церия, полученной на стадии (B), для получения суспензии,

(D) нагревания до температуры не ниже 100°C суспензии, полученной на стадии (C), и выдерживания ее при этой температуре,

25 (E) добавления первого осадителя к указанной суспензии, полученной на стадии (D), для осаждения элементов, кроме указанного элемента – щелочно-земельного металла,

(F) добавления второго осадителя для получения осадка, содержащего указанный элемент – щелочно-земельный металл, и

(G) прокаливания указанного осадка, полученного на стадии (F).

30 7. Способ по п. 6, отличающийся тем, что на стадии (C) предшественник оксида по меньшей мере одного элемента, выбранного из группы, состоящей из элементов - редкоземельных металлов, отличных от церия, и включающей иттрий, цирконий и кремний, дополнительно добавляют к указанной суспензии церия, полученной на этапе (B).

35 8. Способ по п. 6 или 7, отличающийся тем, что указанный предшественник оксида щелочно-земельного металла включает предшественник оксида бария.

9. Катализатор для очистки отработавшего газа, содержащий сложный оксид по любому из пп. 1-5.