



(51) МПК

B01J 21/06 (2006.01)

B01J 23/10 (2006.01)

B01J 23/14 (2006.01)

B01J 37/03 (2006.01)

B01D 53/14 (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

B01J 21/06 (2006.01); B01J 23/10 (2006.01); B01J 23/14 (2006.01); B01D 53/94 (2006.01); B01J 37/03 (2006.01)

(21)(22) Заявка: 2015137841, 05.02.2014

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
05.02.2014

Дата регистрации:
22.03.2018

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
05.02.2013 EP PCT/EP2013/052188

(43) Дата публикации заявки: 13.03.2017 Бюл. № 8

(45) Опубликовано: 22.03.2018 Бюл. № 9

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на
национальной фазе: 07.09.2015

(86) Заявка РСТ:
EP 2014/052185 (05.02.2014)

(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2014/122140 (14.08.2014)

Адрес для переписки:
129090, Москва, ул. Б. Спасская, 25, стр. 3, ООО
"Юридическая фирма Городисский и Партнеры"

(72) Автор(ы):

ОХТАКЕ Наотака (JP),
САСАКИ Тосихиро (JP),
ТОКУДА Дзун (JP),
РОАР Эмманюэль (FR)

(73) Патентообладатель(и):

РОДИА ОПЕРАСЬОН (FR)

(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: US 2007/0244002 A1, 18.10.2007. US
2009/0185967 A1, 23.07.2009. US 6585944 B1,
01.07.2003. RU 2408655 C2, 10.01.2011.

(54) ОСАЖДЕННАЯ ПРОКАЛЕННАЯ КОМПОЗИЦИЯ НА ОСНОВЕ ОКСИДА ЦИРКОНИЯ И ОКСИДА ЦЕРИЯ

(57) Реферат:

Настоящее изобретение предлагает каталитическую композицию. Композиция для обработки отработавших газов двигателей внутреннего сгорания содержит оксид циркония, оксид церия и: от 0,1 до 10,0 масс.% оксида лантана; от 3,0 до 20,0 масс.% оксида иттрия; от 1,0 до 15,0 масс.% оксида олова; и необязательно от 0,0 до 10,0 масс.% оксида празеодима и/или оксида неодима. Композиция имеет удельную поверхность по методу ВЕТ после прокаливания

при 1000°C в течение 6 ч, составляющую от 45 м²/г до 70 м²/г; и удельную поверхность по методу ВЕТ после прокаливания при 1100°C в течение 6 ч, составляющую по меньшей мере 25 м²/г. Композиция согласно настоящему изобретению проявляет высокую эффективность в каталитических системах, используемых для очистки отработавших газов из двигателей внутреннего сгорания. 6 н. и 9 з.п. ф-лы, 2 табл., 8 пр.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.

B01J 21/06 (2006.01)**B01J 23/10** (2006.01)**B01J 23/14** (2006.01)**B01J 37/03** (2006.01)**B01D 53/14** (2006.01)(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC

B01J 21/06 (2006.01); **B01J 23/10** (2006.01); **B01J 23/14** (2006.01); **B01D 53/94** (2006.01); **B01J 37/03** (2006.01)

(21)(22) Application: **2015137841, 05.02.2014**

(24) Effective date for property rights:
05.02.2014

Registration date:
22.03.2018

Priority:

(30) Convention priority:
05.02.2013 EP PCT/EP2013/052188

(43) Application published: **13.03.2017 Bull. № 8**(45) Date of publication: **22.03.2018 Bull. № 9**(85) Commencement of national phase: **07.09.2015**

(86) PCT application:
EP 2014/052185 (05.02.2014)

(87) PCT publication:
WO 2014/122140 (14.08.2014)

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

(72) Inventor(s):

**OKHTAKE Naotaka (JP),
SASAKI Tosikhiro (JP),
TOKUDA Dzun (JP),
ROAR Emmanyuel (FR)**

(73) Proprietor(s):

RODIA OPERASON (FR)

(54) **PRECIPITATED AND CALCINED COMPOSITION BASED ON ZIRCONIUM OXIDE AND CERIUM OXIDE**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: present invention relates to catalytical composition. Composition for processing exhaust gases of internal combustion engines comprises zirconium oxide, cerium oxide and: between 0.1 and 10.0 % by weight of lanthanum oxide; between 3.0 and 20.0 % by weight of yttrium oxide; between 1.0 to 15.0 % by weight of tin oxide; and optionally between 0.0 and 10.0 % by weight of praseodymium oxide and/or neodymium oxide. Composition has BET specific

surface area after calcination at 1000 °C for 6 hours, ranging from 45 m²/g up to 70 m²/g; and BET specific surface area after calcination at 1100 °C for 6 hours of at least 25 m²/g.

EFFECT: according to the present invention this composition exhibits high efficiency in catalytical systems used to purify exhaust gases from internal combustion engines.

15 cl, 2 tbl, 8 ex

Настоящая заявка испрашивает приоритет в отношении международной патентной заявки № PCT/EP 2013/052188, поданной 05 февраля 2013 г., полное содержание которой включается в настоящий документ посредством ссылки для всех целей.

Область техники, к которой относится изобретение

5 Настоящее изобретение предлагает осажденные и прокаленные смешанные оксидные композиции на основе оксида циркония и оксида церия, которые имеют высокую удельную поверхность после прокаливания и очень низкую температуру максимального восстановления оксида после прокаливания. Композиции согласно настоящему изобретению можно использовать, в частности, в разнообразных каталитических
10 системах, таких как системы для обработки отработавших газов из двигателей внутреннего сгорания.

Уровень техники

Следующее обсуждение предшествующего уровня техники приведено, чтобы представить настоящее изобретение в надлежащем техническом контексте и обеспечить
15 более полное понимание его преимуществ. Однако следует понимать, что никакое обсуждение предшествующего уровня техники в тексте настоящего документа не должно рассматриваться как определенное или подразумеваемое допущение того, что эта информация о предшествующем уровне техники является широко известной или составляет часть общеизвестной информации в данной области.

20 "Многофункциональные" катализаторы, которые в настоящее время используются для обработки отработавших газов из двигателей внутреннего сгорания (автомобильные катализаторы дожигания). Термин "многофункциональный" следует понимать как означающий катализаторы, способные осуществлять не только окисление, в частности, монооксида углерода и углеводородов, которые присутствуют в отработавших газах,
25 но также восстановление, в частности, оксидов азота, которые также присутствуют в этих газах ("трехкомпонентные" катализаторы. Оксид циркония и оксид церия в настоящее время представляют собой два компонента, которые являются особенно важными и предпочтительными для катализаторов этого типа.

Чтобы быть эффективными, эти так называемые пористые оксидные материалы
30 должны обладать высокой удельной поверхностью при высокой температуре и высокую способность накопления кислорода (OSC) с быстрым высвобождением кислорода.

Следующее необходимое качество этих материалов представляет собой их способность восстановления. Здесь и далее в настоящем описании способность восстановления следует понимать как содержание в эти материалах соединений церия
35 (IV), способных превращаться в соединения церий(III) под действием восстанавливающей атмосферы и при заданной температуре. Эта способность восстановления может быть измерена, например, по расходу водорода в заданном температурном интервале. Она обусловлена присутствием церия, который обладает свойством восстановления или окисления. Эта способность восстановления желательно должна быть максимально
40 высокой, насколько это возможно.

Температурно-программируемое восстановление водородом (H_2 -TPR) представляет собой общеизвестный метод измерения свойств OSC и способности восстановления материала. Общеизвестным является тот факт, что чем выше расход водорода (выраженный в моль H_2 на 1 г оксида), и чем ниже температура восстановления, тем
45 лучше каталитические свойства.

Международная патентная заявка WO 2005/100249 A2 описывает композицию на основе оксида циркония и оксида церия, которая содержит оксид олова в пропорции, составляющей не более чем 25 масс.% оксида, для использования в качестве

катализаторов. Международная патентная заявка WO 2005/100249 A2 не описывает композиции на основе оксида циркония и оксида церия, дополнительно содержащие сочетания оксидов олова, лантана и иттрия.

Патентная заявка США № 2007/0244002 описывает композицию, содержащую от 5 приблизительно 30 мол.% до приблизительно 95 мол.% циркония, от приблизительно 0,5 мол.% до приблизительно 50 мол.% церия, вплоть до приблизительно 20 мол.% стабилизатора, выбранного из группы, которую составляют иттрий и редкоземельные элементы, и сочетаний, содержащих по меньшей мере один из стабилизаторов и от 10 приблизительно 0,01 до приблизительно 25 мол.% металла, выбранного из группы, которую составляют индий, олово и их смеси.

Описание изобретения

Таким образом, задача настоящего изобретения представляет собой разработку смешанной оксидной композиции, одновременно имеющей низкую температуру 15 максимального восстановления и высокую удельную поверхность при высокой температуре.

Настоящее изобретение предлагает композицию, содержащую оксид циркония, оксид церия и:

- от 0,1 до 10,0 масс.% оксида лантана;
 - от 3,0 до 20,0 масс.% оксида иттрия и/или оксида гадолиния и
 - 20 - от 1,0 до 15,0 масс.% оксида олова;
- причем вышеупомянутая композиция проявляет:
- удельную поверхность по методу BET после прокаливания при 1000°C в течение 6 ч, составляющую по меньшей мере 45 м²/г; и
 - 25 - удельную поверхность по методу BET после прокаливания при 1100°C в течение 6 ч, составляющую по меньшей мере 25 м²/г.

Композиции согласно настоящему изобретению получают посредством осаждения и прокаливания.

Настоящее изобретение также предлагает способ получения композиций, которые 30 описаны выше, каталитические системы, содержащие вышеупомянутые композиции, и их использование для очистки отработавших газов из двигателей внутреннего сгорания, в частности, посредством введения в контакт отработавших газов из двигателей внутреннего сгорания с этими каталитическими системами.

Другие характеристики, признаки и преимущества настоящего изобретения становятся 35 еще более понятными при ознакомлении с приведенным ниже описанием и конкретными не ограничительными примерами, предназначенными для его иллюстрации.

Во всем тексте настоящего документа, включая формулу изобретения, термин "содержащий один" следует понимать как синонимичный по отношению к термину "содержащий по меньшей мере один", если не определено другое условие, а термины 40 "от ... до" следует понимать как включающие предельные значения. Таким образом, в последующем описании, если не задано другое условие, предполагается, что предельные значения включаются в интервалы значений, для которых они приведены.

В остальном тексте настоящего описания термин "удельная поверхность" следует 45 понимать как означающий удельную поверхность по методу BET (SBET), которая определяется посредством адсорбции азота в соответствии со стандартом ASTM D 3663-78, как описали Брунауэр (Brunauer), Эммет (Emmett) и Теллер (Teller) в своей статье: Journal of American Chemical Society (Журнал Американского химического общества), 1938 г., т. 60, с. 309.

Измерения удельной поверхности осуществляли, используя образцы, прокаленные

на воздухе. Кроме того, значения удельной поверхности при данной температуре и для данного времени соответствуют, если не определены другие условия, значениям, измеренным на образцах, прокаленных при данной температуре и выдержанных в течение данного времени.

5 Термин "редкоземельный металл" следует понимать как означающий иттрий и элементы, составляющие группу элементов периодической системы, имеющих атомные номера от 57 до 71 включительно.

Содержание данного оксида выражается в массовых процентах по отношению к суммарной массе оксидов, если не определены другие условия. Выражение "оксид церия" 10 означает оксид церия(IV) CeO_2 . Оксид циркония представляет собой ZrO_2 . Оксид олова присутствует в форме оксида олова(IV) SnO_2 . Иттрия оксид представляет собой Y_2O_3 . Оксид гадолиния представляет собой Gd_2O_3 . Оксид празеодима представляет собой Pr_6O_{11} . Оксид неодима представляет собой Nd_2O_3 .

15 Композиция

Смешанная оксидная композиция согласно настоящему изобретению содержит:

- оксид циркония;
- оксид церия;
- от 0,1 до 10,0 масс.% оксида лантана;
- 20 - от 3,0 до 20,0 масс.% оксида иттрия и/или оксида гадолиния; и
- от 1,0 до 15,0 масс.% оксида олова.

Композиция может также содержать оксид празеодима и/или оксид неодима в количестве, составляющем от 0,0 до 10,0 масс.%.

Количество оксида лантана может составлять от 0,5 до 9,0 масс.% и даже от 1,0 до 25 8,5 масс.%.

Количество оксида иттрия и/или оксида гадолиния может составлять от 5,0 до 20,0 масс.% и даже от 5,0 до 18,0 масс.%.

Количество оксида олова может составлять от 1,0 до 12,0 масс.%.

Как правило, оксид церия и оксид циркония представляют собой остаток до 100 30 масс.% композиции.

Суммарное количество оксида циркония и оксида церия составляет, как правило, по меньшей мере 25,0 масс.%. Суммарное количество оксида циркония и оксида церия обычно не превышает 95,9 масс.%.

Молярное соотношение Ce/Zr может составлять от 0,10 до 4,00 и более конкретно 35 от 0,15 до 2,25. Молярное соотношение Ce/Zr предпочтительно составляет менее чем или равняется 1,00.

Композиция согласно настоящему изобретению имеет удельную поверхность (SBET) после прокаливания при 1000°C в течение 6 ч, составляющую по меньшей мере 45 м²/г. Удельная поверхность после прокаливания при 1000°C в течение 6 ч составляет 40 предпочтительно по меньшей мере 50 м²/г, предпочтительнее по меньшей мере 55 м²/г, в частности по меньшей мере 60 м²/г. В качестве примера, может быть получено значение удельной поверхности после прокаливания при 1000°C в течение 6 ч, составляющее вплоть до 70 м²/г.

45 Композиция согласно настоящему изобретению имеет удельную поверхность после прокаливания при 1100°C в течение 6 ч, составляющую по меньшей мере 25 м²/г. Удельная поверхность после прокаливания при 1100°C в течение 6 ч составляет

предпочтительно по меньшей мере $30 \text{ м}^2/\text{г}$, предпочтительнее по меньшей мере $35 \text{ м}^2/\text{г}$, в частности по меньшей мере $40 \text{ м}^2/\text{г}$. В качестве примера, может быть получено значение удельной поверхности после прокаливания при 1100°C в течение 6 ч, составляющее

5 вплоть до $45 \text{ м}^2/\text{г}$. Композиция может проявлять температуру максимального восстановления, измеряемую посредством температурно-программируемого восстановления (H_2 -TPR), как описано ниже, которая составляет менее чем или равняется 500°C , предпочтительно составляет менее чем или равняется 450°C , предпочтительнее составляет менее чем или равняется 400°C , в частности, составляет менее чем или
10 равняется 350°C .

В качестве примера, может быть получено значение температуры максимального восстановления, составляющее 330°C и даже 325°C .

Способ

15 Композиции согласно настоящему изобретению могут быть получены способами, которые описаны ниже.

Как правило, способ включает прокаливание осадка, содержащего соединения циркония, церия, олова, лантана, иттрия и/или гадолиния и необязательно другие соединения. Такой осадок, как правило, получают, добавляя основное соединение в жидкую смесь, содержащую соли металлов. В частности, можно нагревать осадок в
20 водной среде перед высушиванием и прокаливанием осадка. Согласно первому варианту осуществления, способ включает следующие стадии:

(а) изготовление смеси, содержащей соединения циркония, церия, олова, лантана, иттрия и/или гадолиния и необязательно другие соединения в жидкой среде;

(b) приведение вышеупомянутой смеси в контакт с основным соединением для
25 получения осадка;

(с) нагревание вышеупомянутого осадка в водной среде и

(d) прокаливание осадка, полученного таким образом.

Такой способ, в частности, подробно описан в международной патентной заявке WO 2005/100249 A1. Добавку, в качестве которой выбираются анионные поверхностно-активные вещества, неионные поверхностно-активные вещества, полиэтиленгликоли,
30 карбоновые кислоты и их соли, а также поверхностно-активные вещества типа этоксилатов карбоксиметилированных жирных спиртов, можно необязательно вводить в осадок, получаемый на стадии (с).

На стадии (а) жидкая среда, как правило, представляет собой водную среду. Как
35 правило, осадок, получаемый на стадии (с), отделяется от водной среды, необязательно содержащей добавку, перед прокаливанием на стадии (d). Отделение осадка можно осуществлять, используя любой общеизвестный способ, как правило, фильтрование.

Согласно второму варианту осуществления, способ включает по меньшей мере следующие стадии:

40 (a1) изготовление смеси, содержащей (1) только соединения циркония и церия; или (2) соединения циркония и церия в сочетании с одним или несколькими соединениями лантана, иттрия и/или гадолиния, а также олова в жидкой среде;

(b1) приведение вышеупомянутой смеси в контакт с основным соединением, при перемешивании;

45 (c1) приведение среды, получаемой на предшествующей стадии, в контакт при перемешивании (i) с соединением (соединениями) настоящей композиции, которые не присутствовали на стадии (a1), или (ii) с требуемым оставшимся количеством вышеупомянутого соединения (соединений), причем энергия перемешивания,

используемая в течение стадии (c1), составляет менее чем энергия, используемая в течение стадии (b1), для получения осадка;

(d1) нагревание вышеупомянутого осадка в водной среде; необязательно

(e1) введение добавки, в качестве которой выбираются анионные поверхностно-активные вещества, неионные поверхностно-активные вещества, полиэтиленгликоли, карбоновые кислоты и их соли и поверхностно-активные вещества типа этоксилатов карбоксиметилированных жирных спиртов, в осадок, получаемый на предшествующей стадии; и

(f1) прокаливание осадка.

Такой способ, в частности, описан в международной патентной заявке WO 2011/138255 A1. Как правило, осадок отделяют от жидкой среды, например, осуществляя фильтрацию, перед прокаливанием на стадии (f1).

Первая стадия способа согласно первому и второму вариантам осуществления представляет собой изготовление смеси, содержащей по меньшей мере часть соединений элементов композиции, которая должна быть изготовлена. Смешивание, как правило, осуществляется в жидкой среде, которая предпочтительно представляет собой воду.

Соединения предпочтительно представляют собой растворимые соединения. В частности, они могут представлять собой соли циркония, церия, олова и редкоземельных элементов. В качестве этих соединений можно выбирать нитраты, сульфаты, ацетаты, хлориды и двойной нитрат церия(IV) и аммония. В качестве примеров, можно упомянуть, таким образом, сульфат циркония, цирконилнитрат или цирконилхлорид.

Цирконилсульфат можно получать, помещая кристаллический цирконилсульфат в раствор. Его можно также получать, растворяя основной сульфат циркония в серной кислоте или, в качестве альтернативы, растворяя гидроксид циркония в серной кислоте. Таким же образом, цирконилнитрат можно получать, помещая кристаллический цирконилнитрат в раствор, или, в качестве альтернативы, его можно получать, растворяя основной карбонат циркония или, в качестве альтернативы, растворяя гидроксид циркония в азотной кислоте.

Может оказаться преимущественным использование соединения циркония в форме сочетания или смеси вышеупомянутых солей. Может быть упомянуто, например, сочетание нитрат циркония с сульфатом циркония или, в качестве альтернативы, сочетание сульфата циркония с цирконилхлоридом. Соответствующие пропорции разнообразных солей могут изменяться в широких пределах, например, от 90/10 до 10/90, причем эти пропорции отражают вклад каждой из солей в граммах в суммарное количество оксида циркония.

Среди солей церия могут быть также упомянуты, в частности, соли церия(IV), такие как, например, нитрат церия(IV) или двойной нитрат церия(IV) и аммония, которые здесь являются особенно подходящими. Предпочтительно используется нитрат церия(IV). Водный раствор нитрата церия(IV) можно получать, например, посредством реакции азотной кислоты с гидратом оксида церия(IV), изготовленным традиционно посредством реакции раствора соли церия(III), например, нитрата церия(III) и водного раствора аммиака в присутствии водного раствора пероксида водорода. Можно также предпочтительно использовать раствор нитрат церия(IV), который получается с использованием способа электролитического окисления раствора нитрата церия(III), как описывает французский патент FR-A-2570087, и который здесь представляет собой преимущественный исходный материал. Следует отметить, что водные растворы соли церия и соли циркония могут иметь некоторую исходную концентрацию свободной кислоты, которую можно регулировать посредством добавления основания или кислоты.

Однако можно использовать исходный раствор солей церия и циркония, в котором фактически присутствует в некоторой концентрации свободная кислота, как упомянуто выше, с таким же успехом, как в случае использования растворов, которые были предварительно нейтрализованы в большей или меньшей степени. Эта нейтрализация может осуществляться посредством добавления основного соединения в вышеупомянутую смесь, таким образом, чтобы ограничивать концентрацию этой кислоты. Данное основное соединение может представлять собой, например, водный раствор аммиака, или, в качестве альтернативы, гидроксиды щелочных металлов (натрия, калия и т.д.), но предпочтительно оно представляет собой водный раствор аммиака. Следует отметить, что когда в исходной смеси содержится соединение церия (III), оказывается предпочтительным введение окислителя, например, водного раствора пероксида водорода, в течение процесса. Этот окислитель можно использовать посредством его добавления в реакционную среду в течение стадии (a)/(a1), в течение стадии (b)/(b1) или, в качестве альтернативы, в начале стадии (c1).

Оказывается преимущественным использование солей, чистота которых составляет по меньшей мере 99,5% и более конкретно по меньшей мере 99,9%.

Кроме того, можно использовать золь в качестве исходного соединения циркония или церия. Термин "золь" означает любую систему, которую составляют тонкодисперсные твердые частицы, имеющие коллоидные размеры, т.е. размеры, составляющие от приблизительно 1 мкм до приблизительно 200 мкм, и содержащие соединение циркония или церия, причем данное соединение, как правило, представляет собой оксид и/или гидроксид циркония или оксид церия, суспендированный в водной жидкой фазе.

Смесь можно, без ограничения, получать, используя, в том числе, соединения, которые изначально присутствуют в твердом состоянии, которые затем вводятся, например, в объем резервуара с водой или, в качестве альтернативы, можно использовать непосредственно растворы или суспензии этих соединений с последующим смешиванием вышеупомянутых растворов или суспензий в любой последовательности.

Согласно способу (способам) настоящего изобретения, смесь приводится в контакт с основным соединением в целях получения осадка. В качестве основания или основного соединения можно использовать соединения типа гидроксидов. Могут быть упомянуты гидроксиды щелочных металлов или щелочноземельных металлов. Кроме того, могут быть использованы вторичные, третичные или четвертичные амины. Однако амины и водный раствор аммиака могут оказаться предпочтительными, поскольку они уменьшают риски загрязнения катионами щелочных металлов или щелочноземельных металлов. Может быть также упомянута мочеви́на.

Основное соединение можно, в частности, использовать в форме раствора. Наконец, его можно использовать в стехиометрическом избытке, чтобы гарантировать оптимальное осаждение.

Объединение основного соединения со смесью соединений металлов осуществляется посредством перемешивания. Оно может осуществляться любым способом, например, посредством добавления предварительно изготовленной смеси соединений вышеупомянутых элементов в основное соединение в форме раствора.

В способе согласно второму варианту осуществления стадия (c1) способа представляет собой смешивание среды, получаемой в результате стадии (b1), с остальными соединениями композиции. Смешивание может осуществляться любым способом, например, посредством добавления предварительно изготовленной смеси остальных соединений в смесь, получаемую в результате стадии (b1). Оно также осуществляется

посредством перемешивания, но в таких условиях, что энергия перемешивания, используемая в течение стадии (c1), составляет менее чем энергия, используемая в течение стадии (b1). Более конкретно, энергия, используемая в течение стадии (c1), составляет по меньшей мере на 20% меньше, чем энергия, используемая на стадии (b1), и более конкретно она может быть меньше на 40% и, еще более конкретно, она может быть меньше на 50%. Нагревание осадка может осуществляться непосредственно в реакционной среде, получаемой в результате стадий (b) или (c1), или в суспензии, получаемой после отделения осадка от реакционной среды, необязательного промывания и повторного диспергирования осадка в воде. Температура, до которой может нагреваться среда, составляет по меньшей мере 80°C, предпочтительно по меньшей мере 100°C и еще более конкретно по меньшей мере 130°C. Она может составлять, например, от 100°C до 160°C. Операция нагревания может осуществляться посредством введения жидкой среды в замкнутую камеру (замкнутый реактор типа автоклава). В температурных условиях, которые описаны выше, и в водной среде, таким образом, можно определить, в качестве иллюстрации, что давление в замкнутом реакторе может находиться в интервале от 1 бар (10^5 Па) до 165 бар ($1,65 \cdot 10^7$ Па), предпочтительно от 5 бар ($5 \cdot 10^5$ Па) до 165 бар ($1,65 \cdot 10^7$ Па). Нагревание может также осуществляться в открытом реакторе при температуре, составляющей приблизительно 100°C.

Нагревание может осуществляться в атмосфере воздуха или инертного газа, предпочтительно азота. Продолжительность нагревания может изменяться в широких пределах, например, от 1 и 48 ч и предпочтительно от 2 до 24 ч. Аналогичным образом, увеличение температуры осуществляется со скоростью, которая не имеет значения, и, таким образом, возможно достижение постоянной температуры реакции посредством нагревания среды, например, в течение от 30 мин до 4 ч, причем эти значения представлены исключительно в качестве иллюстрации.

Можно осуществлять несколько операций нагревания. Таким образом, осадок, получаемый после стадии нагревания и необязательного промывания, можно суспендировать в воде, а затем может осуществляться дополнительное нагревание получаемой в результате среды. Это дополнительное нагревание осуществляется в таких же условиях, как условия, которые были описаны для первого нагревания. Кроме того, оказывается возможным введение добавки в осадок, получаемый в результате предшествующей стадии, причем в качестве данной добавки выбираются анионные поверхностно-активные вещества, неионные поверхностно-активные вещества, полиэтиленгликоли и карбоновые кислоты и их соли, а также поверхностно-активные вещества типа этоксилов карбоксиметилированных жирных спиртов. Что касается данной добавки, можно обратиться к описанию международной патентной заявки WO 98/45212, и можно использовать поверхностно-активные вещества, описанные в этом документ.

В качестве поверхностно-активных веществ анионного типа могут быть упомянуты этоксикарбоксилаты, этоксилированные жирные кислоты, саркозинаты, сложные эфиры фосфорной кислоты, сульфаты, такие как спиртосульфаты, спиртоэфирсульфаты и сульфатированные алканоламидэтоксилов, а также сульфонаты, такие как сульфосукцинаты, алкилбензолсульфонаты или алкилнафталинсульфонаты. В качестве неионных поверхностно-активных веществ могут быть упомянуты ацетиленовые поверхностно-активные вещества, этоксилаты спиртов, алканоламиды, аминоксиды, этоксилированные алканоламиды, имеющие длинные цепи этоксилированные амины, сополимеры этиленоксида/пропиленоксида, производные сорбита, этиленгликоль, пропиленгликоль, глицерин, сложные полиэфиры глицерина и соответствующие

этоксилированные производные, алкиламины, алкилимидазолины, этоксилированные масла и алкилфенолэтоксилаты. В частности, могут быть упомянуты продукты, продаваемые под товарными наименованиями Igepal®, Dowanol®, Rhodamox® и Alkamide®.

5 Что касается карбоновых кислот, могут быть использованы, в частности, алифатические монокарбоновые или дикарбоновые кислоты, и в том числе, более конкретно, насыщенные кислоты. Можно также использовать жирные кислоты и, более конкретно, насыщенные жирные кислоты. Таким образом, могут быть упомянуты, в частности, муравьиная кислота, уксусная кислота, пропионовая кислота, масляная
10 кислота, изомасляная кислота, валериановая кислота, капроновая кислота, каприловая кислота, каприновая кислота, лауриновая кислота, миристиновая кислота и пальмитиновая кислота. В качестве дикарбоновых кислоты, могут быть упомянуты щавелевая кислота, малоновая кислота, янтарная кислота, глутаровая кислота, адипиновая кислота, пимелиновая кислота, суберовая кислота, азелаиновая кислота и
15 себациновая кислота.

Можно также использовать соли карбоновых кислот, в частности, соли аммония. В качестве примера, могут быть упомянуты, в частности, лауриновая кислота и лаурат аммония.

Кроме того, оказывается возможным использование поверхностно-активного
20 вещества, которое выбирается из веществ типа этоксилатов карбоксиметилированных жирных спиртов. Выражение "вещество типа этоксилатов карбоксиметилированных жирных спиртов" используется для обозначения веществ, которые представляют собой этоксилированные или пропоксилированные жирные спирты, содержащие на конце цепи группу $\text{CH}_2\text{-COOH}$. Этим веществам может соответствовать следующая формула:



в которой R_1 представляет собой насыщенную или ненасыщенную цепь на основе углерода, длина которой составляет, как правило, не более чем 22 атома углерода и предпочтительно по меньшей мере 12 атомов углерода; R_2 , R_3 , R_4 и R_5 могут быть
30 одинаковыми и могут представлять собой атомы водорода, или, в качестве альтернативы, R_2 может представлять собой группу CH_3 , а R_3 , R_4 и R_5 могут представлять собой атомы водорода; n представляет собой ненулевое целое число, которое может составлять вплоть до 50 и, более конкретно, от 5 до 15, включая предельные значения. Следует отметить, что поверхностно-активное вещество может
35 представлять собой смесь веществ, имеющих вышеупомянутую формулу, причем группа R_1 может быть насыщенной или ненасыщенной, соответственно, или, в качестве альтернативы, эти вещества могут одновременно содержать группы $\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-}$ и $\text{-C(CH}_3\text{)-CH}_2\text{-O-}$.

40 Поверхностно-активное вещество можно добавлять двумя способами. Его можно добавлять непосредственно в суспензию осадка, получаемого в результате нагревания на стадии (d1). Его можно также добавлять в твердый осадок после его отделения любыми известными способами от среды, в которой осуществляется нагревание.

Используемое количество поверхностно-активного вещества, выраженное в массовых
45 процентах добавки по отношению к массе композиции в пересчете на оксид, составляет, как правило, от 5% до 100% и, более конкретно, от 15% и 60%.

Согласно следующему преимущественному варианту осуществления настоящего изобретения, перед проведением технологической стадии прокаливания осуществляется

промывание осадка после его отделения от жидкой среды, в которой он находился в состоянии суспензии. Промывание может осуществляться с использованием воды, предпочтительно воды, имеющей основное значение pH, например, это может быть водный раствор аммиака. На заключительной стадии способа согласно настоящему изобретению полученный таким путем осадок подвергается прокаливанию. Стадия прокаливания делает возможным придание кристалличности получаемому продукту, причем степень кристалличности можно также регулировать и/или выбирать в зависимости от температуры последующей операции, предназначенной для композиции согласно настоящему изобретению, и это осуществляют, принимая во внимание тот факт, что удельная поверхность продукта может уменьшаться при увеличении используемой для прокаливания температуры. Прокаливание, как правило, осуществляется на воздухе, но не исключается и прокаливание, осуществляемое, например, в атмосфере инертного газа или в регулируемой атмосфере, окислительной или восстановительной.

На практике температура прокаливания, как правило, находится в интервале, который ограничивают предельные значения, составляющие 500°C и 900°C, как правило, 600°C и 850°C, и, более конкретно, 700°C и 800°C.

Продолжительность прокаливания не имеет решающего значения и зависит от температуры. Исключительно в качестве иллюстрации, она может составлять по меньшей мере 2 ч и более конкретно от 2 ч до 4 ч.

Композиции согласно настоящему изобретению, которые описаны выше или которые получают, осуществляя способ изготовления, описанный выше, имеют форму порошков, но их можно необязательно подвергать формованию таким образом, чтобы их формы представляли собой гранулы, таблетки, пены, шарики, цилиндры или соты, имеющие различные размеры.

Эти композиции можно наносить на любой носитель, обычно используемый в области катализа, в том числе, в частности, термически инертный носитель. В качестве такого носителя могут быть выбраны оксид алюминия, оксид титана, оксид церия, оксид циркония, оксид кремния, шпинели, цеолиты, силикаты, кристаллические двойные фосфаты кремния и алюминия или кристаллические фосфаты алюминия.

Настоящее изобретение также предлагает осажденную и прокаленную композицию на основе оксида циркония и оксида церия, которая может быть получена вышеупомянутыми способами согласно настоящему изобретению.

Применение

Композиции согласно настоящему изобретению можно использовать в каталитических системах. Эти каталитические системы можно содержать покрытие (грунтовочное покрытие), изготовленное на основе этих композиций и имеющее каталитические свойства, например, на подложке из металлического или керамического монолитного материала. Такой монолитный материал может представлять собой фильтр, основу которого составляет, например, карбид кремния, кордиерит или титанат алюминия. Само покрытие может также содержать подложку упомянутого выше типа. Данное покрытие получается посредством смешивания композиции с носителем, и, таким образом, образуется суспензия, которую можно после этого наносить на подложку.

Эти каталитические системы и, более конкретно, композиции согласно настоящему изобретению могут иметь многочисленные применения. Таким образом, они являются особенно хорошо приспособленными, и, следовательно, пригодными для использования в катализе разнообразных реакций, таких как, например, дегидратация,

гидросульфирование, гидроденитрификация, десульфирование, гидродесульфирование, дегидрогалогенирование, реформинг, паровой реформинг, крекинг, гидрокрекинг, гидрирование, де гидрирование, изомеризация, диспропорционирование, оксихлорирование, дегидроциклизация углеводородов или других органических соединений, реакции окисления и/или восстановления, реакция Клауса (Claus), очистка отработавших газов из двигателей внутреннего сгорания, деме­таллирование, метанирование, конверсия водяного газа, окисление СО, очистка воздуха посредством окисления при низкой температуре (менее 200°C, по существу, даже менее 100°C), каталитическое окисление сажи, выделяемой двигателями внутреннего сгорания, такими как дизельные двигатели или бензиновые двигатели, работающие в условиях сжигания обедненной топливом смеси.

В случае этих применений в катализе композиции согласно настоящему изобретению можно использовать в сочетании с драгоценными металлами. Природные свойства этих металлов и технологии их внедрения в рассматриваемые композиции хорошо известны специалисту в данной области техники. Например, в качестве этих металлов могут присутствовать платина, родий, палладий, золото или иридий, и они, могут быть внедрены в композиции, в частности, посредством пропитывания. Среди вышеупомянутых применений очистка отработавших газов из двигателей внутреннего сгорания (катализ дожигания в автомобильных двигателях) представляет собой особенно преимущественное применение. Таким образом, композиции согласно настоящему изобретению можно использовать в данном случае для трехфункционального катализа, причем композиции можно использовать в сочетании с ловушкой для оксидов азота NO_x в целях очистки отработавших газов из бензиновых двигателей, работающих в условиях обедненной топливом смеси, например, в трехфункциональном каталитическом слое такой ловушки. Композиции согласно настоящему изобретению можно включать в катализаторы окисления для дизельных двигателей.

По этой причине настоящее изобретение также предлагает, в частности, способ обработки отработавших газов из двигателей внутреннего сгорания, который отличается тем, что в качестве катализатора используется композиция или каталитическая система, которая описана выше.

Следующее преимущественное применение представляет собой очистку воздуха при температурах, составляющих менее чем 200°C, по существу, даже менее чем 100°C, причем в данном воздухе содержится по меньшей мере одно из следующих соединений: монооксид углерода, этилен, альдегид, амин, меркаптан или озон, а также, как правило, летучие органические соединения или загрязняющие атмосферу вещества, такие как жирные кислоты, углеводороды, в частности, ароматические углеводороды, и оксиды азота (для окисления NO с образованием NO₂), а также имеющие неприятный запах соединения.

Настоящее изобретение также предлагает способ очистки воздуха, причем в вышеупомянутом воздухе содержатся монооксид углерода, этилен, альдегид, амин, меркаптан, озон, летучие органические соединения, загрязняющие атмосферу вещества, жирные кислоты, углеводороды, ароматические углеводороды, оксиды азота или имеющие неприятный запах соединения, и данный способ включает стадию введения в контакт вышеупомянутых газов с каталитической системой согласно настоящему изобретению.

В качестве соединений данного типа могут быть упомянуты, в частности, этантиол, валериановая кислота и триметиламин. Эта очистка осуществляется посредством приведения очищаемого воздуха в контакт с композицией или каталитической системой,

которая описывается выше или получается посредством способов, подробно описанных выше. Если описание каких-либо патентов, патентных заявок и публикаций, которые включаются в настоящий документ посредством ссылки, противоречат описанию настоящей патентной заявки в такой степени, что это может сделать непонятными
 5 какие-либо термины, настоящее описание имеет преобладающую силу. Далее настоящее изобретение будет описано более подробно со ссылкой на следующие примеры, цель которых представляет собой исключительно иллюстрацию, но не ограничение объема настоящего изобретения.

Экспериментальная часть

10 Температура максимальной способности восстановления

Данное измерение осуществляется посредством проведения температурно-программируемого восстановления с использованием устройства TP-5000 от компании Okura Riken Co., Ltd, оснащенного кварцевым реактором. Данное устройство делает возможным измерение расхода водорода композицией в зависимости от температуры.

15 Данное измерение осуществляется с использованием образца массой 500 мг, который подвергается предварительному прокаливанию при 1000°C в течение 6 ч на воздухе.

Измерение осуществляется с использованием водорода, разбавленного до 10 об.% аргоном, при скорости потока 30 мл/мин.

Увеличение температуры до 900°C осуществляется со скоростью 10°C/мин в атмосфере
 20 аргона, содержащего 10 об.% водорода.

Расход водорода вычисляется по уменьшению сигнала заполненной водородом площади поверхности при сравнении состояния при комнатной температуре и состояния при 900°C. Температура максимальной способности восстановления (температура, при которой расход водорода является максимальным, или, другими словами,

25 восстановление церия(IV) до церия(III) также является максимальным, и которая соответствует максимальной кислородной лабильности композиции) измеряется с использованием термопары, помещенной внутрь образца.

Удельная поверхность измеряется согласно методу BET с использованием анализатора Macsorb от компании Mountech Co., Ltd., в который помещается образец
 30 массой 200 мг, который подвергается предварительному прокаливанию при 1000°C в течение 6 ч или при 1100°C в течение 6 ч на воздухе.

Пример 1

Изготовление композиции на основе оксидов церия, циркония, лантана, иттрия и олова при соответствующих массовых пропорциях оксидов, составляющих 20%, 60%,
 35 5%, 10% и 5%

Заблаговременно изготавливали два раствора нитратов; один раствор содержал нитрат церия(IV), цирконилнитрат и нитрат олова, а другой раствор содержал нитрат лантана и нитрат иттрия. Нитрат олова был свежеприготовленным согласно следующей процедура: 34 мл дистиллированной воды помещали в первый лабораторный стакан, содержащий 12 мл раствора азотной кислоты (13,1 моль/л). В полученный при этом
 40 разбавленный раствор азотной кислоты при перемешивании добавляли 2,0 г металлического олова при перемешивании, таким образом, чтобы получить 52,5 г раствора нитрата олова. Во второй лабораторный стакан при перемешивании помещали 150,4 г раствора цирконилнитрата (290 г/л в пересчете на оксид), 55,5 г раствора нитрата церия(IV) (260 г/л в пересчете на оксид) и 52,5 г раствора нитрата олова (54,4 г/л в пересчете на оксид), изготовленного в первом лабораторном стакане. После этого смесь разбавляли дистиллированной водой таким образом, чтобы получать 425 мл
 45 первого раствора, содержащего нитраты церия, циркония и олова (раствор 1). В третий

лабораторный стакан при перемешивании помещали 9,1 г раствора нитрата лантана (468 г/л в пересчете на оксид) и 32,3 г раствора нитрата иттрия (216 г/л в пересчете на оксид). После этого смесь разбавляли дистиллированной водой таким образом, чтобы

получать 75 мл второго раствора, содержащего нитраты лантана и иттрия (раствор 2).
 В реактор с мешалкой помещали 114,4 мл водного раствора аммиака (13,5 моль/л), и его затем разбавляли дистиллированной водой таким образом, чтобы получить полный объем, составляющий 500 мл. Предварительно изготовленные растворы 1 и 2 находились в состоянии постоянного перемешивания. Раствор 1 вводили в течение 50 мин в реактор при скорости перемешивания, составляющей 500 об/мин. Раствор 2 вводили в течение 10 мин, и перемешивание продолжали при скорости 200 об/мин. Полученный раствор помещали в автоклав из нержавеющей стали, оборудованный мешалкой. Температуру среды поддерживали на уровне 150°C в течение 2 ч при перемешивании. В полученную в результате суспензию добавляли 16,5 г лауриновой кислоты. Перемешивание суспензию продолжали в течение 1 ч. Полученную суспензию затем фильтровали через воронку Бюхнера (Büchner), а затем промывали, используя 1 л водного раствора аммиака. Полученный продукт прокаливали при 840°C в течение 2 ч в стационарных условиях.

Пример 2

Изготовление композиции на основе оксидов церия, циркония, лантана, иттрия и олова в соответствующих массовых пропорциях оксидов, составляющих 20%, 55%, 5%, 15% и 5%

Нитрат олова изготавливали согласно описанию в примере 1. В лабораторный стакан при перемешивании помещали 137,9 г раствора цирконилнитрата (290 г/л в пересчете на оксид), 55,5 г раствора нитрата церия(IV) (260 г/л в пересчете на оксид), 52,5 г раствора нитрата олова (54,4 г/л в пересчете на оксид), 9,1 г раствора нитрата лантана (468 г/л в пересчете на оксид) и 48,5 г раствора нитрата иттрия (216 г/л в пересчете на оксид). После этого смесь разбавляли дистиллированной водой таким образом, чтобы получить 500 мл раствора солей церия, циркония, олова, лантана и иттрия. В реактор с мешалкой помещали 116,8 мл водного раствора аммиака (13,5 моль/л), и его разбавляли дистиллированной водой до полного объема, составляющего 500 мл. В реактор при перемешивании со скоростью 500 об/мин вводили в течение 60 мин раствор нитратов церия, циркония, олова, лантана и иттрия. После этого операцию осуществляли, как в примере 1.

Пример 3

Изготовление такой же композиции, как в примере 2, с использованием способа согласно примеру 1

Сложный оксид изготавливали таким же образом, как в примере 1, за исключением того, что количество раствора цирконилнитрата составляло 137,9 г вместо 150,4 г, Количество раствора нитрата иттрия составляло 48,6 г вместо 32,3 г, и количество раствора аммиака составляло 116,9 мл вместо 114,4 мл.

Сравнительный пример 1

Изготовление композиции на основе оксидов церия, циркония и олова в соответствующих массовых пропорциях оксидов, составляющих 20%, 75% и 5%, согласно международной патентной заявке WO 2005100249 A2

В лабораторный стакан при перемешивании помещали 188,0 г раствора цирконилнитрата (290 г/л в пересчете на оксид), 55,5 г раствора нитрата церия(IV) (260 г/л в пересчете на оксид) и 5,8 г пентагидрата хлорида олова(IV). После этого смесь разбавляли дистиллированной водой таким образом, чтобы получить 500 мл раствора солей церия, циркония и олова. В реактор с мешалкой помещали 98,1 мл водного

раствора аммиака (13,5 моль/л), который затем разбавляли дистиллированной водой до полного объема, составляющего 500 мл. В течение 60 мин в реактор при перемешивании со скоростью 500 об/мин вводили раствор нитратов церия, циркония и олова. Полученную в результате этого суспензию фильтровали через воронку Бюхнера, а затем промывали дважды, используя по 1000 мл водного раствора аммиака. После этого осадок повторно суспендировали в 657,5 мл водного раствора аммиака. Полученный раствор помещали в автоклав из нержавеющей стали, оборудованный мешалкой. Температуру среды поддерживали на уровне 150°C в течение 2 ч при перемешивании. полученную суспензию затем фильтровали через воронку Бюхнера, а затем промывали дважды, используя по 750 мл водного раствора аммиака. После этого операцию осуществляли, как в примере 1.

Сравнительный пример 2

Изготовление композиции на основе оксидов церия, циркония, лантана и олова в соответствующих массовых пропорциях оксидов, составляющих 20%, 68%, 7% и 5%

Сложный оксид изготавливали таким же образом, как в примере 2, за исключением того, что количество раствора цирконилнитрата составляло 170,5 г вместо 137,9 г, количество нитрата лантана составляло 12,8 г вместо 9,1 г, количество раствора аммиака составляло 109,4 мл вместо 116,8 мл, и нитрат иттрия отсутствовал.

Сравнительный пример 3

Изготовление композиции на основе оксидов церия, циркония, лантана и неодима в соответствующих массовых пропорциях оксидов, составляющих 21%, 72%, 2% и 5%

В лабораторный стакан при перемешивании помещали 180,5 г раствора цирконилнитрата (290 г/л в пересчете на оксид), 58,25 г раствора нитрата церия(IV) (260 г/л в пересчете на оксид), 3,7 г раствора нитрата лантана (468 г/л в пересчете на оксид) и 12,4 г раствора нитрата неодима (297 г/л в пересчете на оксид). После этого смесь разбавляли дистиллированной водой таким образом, чтобы получить 500 мл раствора, содержащего соли церия, циркония, лантана и неодима. В реактор с мешалкой помещали 98,0 мл водного раствора аммиака (13,5 моль/л), и его затем разбавляли дистиллированной водой таким образом, чтобы получить полный объем, составляющий 500 мл. В реактор при перемешивании со скоростью 500 об/мин в течение 60 мин вводили раствор нитратов церия, циркония, лантана и неодима. После этого операцию осуществляли, как в примере 1.

Удельная поверхность по методу BET, получаемая после прокаливания при различных температурах (1000°C или 1100°C) в течение 6 ч и температура максимального восстановления после прокаливания представлены в таблице 1.

Таблица 1			
Композиции	Удельная поверхность по методу BET после прокаливания при 1000°C в течение 6 ч (м ² /г)	Удельная поверхность по методу BET после прокаливания при 1100°C в течение 6 ч (м ² /г)	Температура максимального восстановления (°C)
Пример 1: ZrCeLaYSn 60/20/5/10/5	62	33	348
Пример 2: ZrCeLaYSn 55/20/5/15/5	59	32	346
Пример 3: ZrCeLaYSn 55/20/5/15/5	64	38	331
Сравнительный пример 1: ZrCeSn	15	4	614
Сравнительный пример 2: ZrCeLaSn	40	20	380
Сравнительный пример 3	45	25	580

ZrCeLaNd			
----------	--	--	--

Композиции согласно настоящему изобретению имеют более высокую удельную поверхность после прокаливания при высоких температурах и менее высокую температуру максимального восстановления (примеры 1-3) по сравнению с композициями на основе оксида циркония и оксида церия предшествующего уровня техники, в которых не содержатся оксид лантана, оксид олова и оксид иттрия и/или оксид гадолиния (сравнительные примеры 1-3).

Сравнительный пример 4

Изготовление такой же композиции, как в примерах 2 и 3, но с использованием способа описанного в патентной заявке США № 2007/0244002

В тигель при перемешивании помещали 138,5 г раствора цирконилнитрата (289 г/л в пересчете на оксид), 55,3 г раствора нитрата церия(IV) (262 г/л в пересчете на оксид), 5,3 пентагидрата хлорида олова(IV), 10,3 г раствора нитрата лантана (394 г/л в пересчете на оксид), 49,3 г раствора нитрата иттрия (214 г/л в пересчете на оксид), и 83,9 г D-сорбита. После этого смесь разбавляли дистиллированной водой таким образом, чтобы получить 500 мл раствора, содержащего соли церия, циркония, олова, лантана, иттрия и D-сорбит. Раствор, содержащий соли церия, циркония, олова, лантана, иттрия и D-сорбит, высушивали в условиях перемешивания и прокаливали при 700°C в течение 6 ч и 840°C в течение 2 ч в стационарных условиях.

Сравнительный пример 5

Изготовление такой же композиции, как в примерах 2 и 3, но с использованием способа, не включающего стадию нагревания осадка в водной среде

В лабораторный стакан при перемешивании помещали 138,5 г раствора цирконилнитрата (289 г/л в пересчете на оксид), 55,3 г раствора нитрата церия(IV) (262 г/л в пересчете на оксид), 5,3 г пентагидрата хлорида олова(IV), 10,3 г раствора нитрата лантана (394 г/л в пересчете на оксид) и 49,3 г раствора нитрата иттрия (214 г/л в пересчете на оксид). После этого смесь разбавляли дистиллированной водой таким образом, чтобы получить 500 мл раствора, содержащего соли церия, циркония, олова, лантана и иттрия. В реактор с мешалкой помещали 116,5 мл водного раствора аммиака (13,5 моль/л), и его разбавляли дистиллированной водой таким образом, чтобы получить полный объем, составляющий 500 мл. В реактор при перемешивании со скоростью 500 об/мин в течение 60 мин вводили раствор, содержащий нитратные соли церия, циркония, олова, лантана и иттрия. Полученную суспензию затем фильтровали через воронку Бюхнера, а затем промывали, используя 1 л водного раствора аммиака. Полученный продукт прокаливали при 840°C в течение 2 ч в стационарных условиях.

Значения удельной поверхности по методу BET, получаемые после прокаливания при различных температурах (1000°C или 1100°C) оксидов в примере 3, сравнительном примере 4 и сравнительном примере 5, представлены в таблице 2.

Таблица 2		
Композиции	Удельная поверхность по методу BET после прокаливания при 1000°C в течение 6 ч (м ² /г)	Удельная поверхность по методу BET после прокаливания при 1100°C в течение 6 ч (м ² /г)
Пример 3: ZrCeLaYSn	64	38
Сравнительный пример 4: ZrCeLaYSn	13	6
Сравнительный пример 5: ZrCeLaYSn	25	13

Композиции согласно настоящему изобретению имеют более высокую удельную

поверхность после прокаливания при высоких температурах по сравнению с композициями предшествующего уровня техники.

(57) Формула изобретения

- 5 1. Композиция для обработки отработавших газов двигателей внутреннего сгорания, содержащая оксид циркония, оксид церия и:
 - от 0,1 до 10,0 масс.% оксида лантана;
 - от 3,0 до 20,0 масс.% оксида иттрия;
 - от 1,0 до 15,0 масс.% оксида олова; и
 - 10 необязательно от 0,0 до 10,0 масс.% оксида празеодима и/или оксида неодима, причем вышеупомянутая композиция проявляет:
 - удельную поверхность по методу ВЕТ после прокаливания при 1000°C в течение 6 ч, составляющую от 45 м²/г до 70 м²/г; и
 - удельную поверхность по методу ВЕТ после прокаливания при 1100°C в течение 6 ч, составляющую по меньшей мере 25 м²/г.
- 15 2. Композиция по п. 1, у которой удельная поверхность по методу ВЕТ после прокаливания при 1000°C в течение 6 ч составляет по меньшей мере 50 м²/г.
3. Композиция по п. 1 или 2, у которой удельная поверхность по методу ВЕТ после прокаливания при 1100°C в течение 6 ч составляет по меньшей мере 30 м²/г.
- 20 4. Композиция по п. 1 или 2, в которой оксид церия и оксид циркония составляют остаток до 100 масс.% композиции.
5. Композиция по п. 1 или 2, в которой молярное соотношение Ce/Zr составляет от 0,1 до 4,0.
- 25 6. Композиция по п. 5, в которой молярное соотношение Ce/Zr составляет от 0,15 до 2,25.
7. Композиция по п. 5, в которой молярное соотношение Ce/Zr составляет менее чем или равняется 1,00.
8. Композиция по п. 1 или 2, причем вышеупомянутая композиция проявляет
 - 30 максимальную температуру восстановления, измеряемую посредством восстановления при запрограммированной температуре (H₂-TPR), которая составляет менее чем или равняется 500°C.
9. Композиция по п. 1 или 2, причем вышеупомянутая композиция проявляет
 - 35 максимальную температуру восстановления, измеряемую посредством восстановления при запрограммированной температуре (H₂-TPR), которая составляет менее чем или равняется 400°C.
10. Способ изготовления композиции по любому из пп. 1-9, включающий следующие стадии:
 - 40 (а) изготовление смеси, содержащей соединения циркония, церия, олова, лантана, иттрия и необязательно другие соединения в жидкой среде;
 - (b) приведение вышеупомянутой смеси в контакт с основным соединением для получения осадка;
 - (с) нагревание вышеупомянутого осадка в водной среде; и
 - 45 (d) прокаливание осадка.
11. Способ по п. 10, в котором добавка, выбранная из группы, которую составляют анионные поверхностно-активные вещества, неионные поверхностно-активные вещества, полиэтиленгликоли, карбоновые кислоты и их соли, а также поверхностно-активные вещества типа этоксилов карбоксиметилированных жирных спиртов, добавляется в

осадок, получаемый на стадии (с).

12. Способ изготовления композиции по любому из пп. 1-9, включающий следующие стадии:

(a1) изготовление смеси, содержащей (1) только соединения циркония и церия или (2) соединения циркония и церия с одним или несколькими соединениями олова, лантана, иттрия в жидкой среде;

(b1) приведение вышеупомянутой смеси в контакт с основным соединением при перемешивании;

(c1) приведение среды, получаемой на предшествующей стадии, при перемешивании в контакт (i) с оставшимся соединением (соединениями) композиции, если это соединение (соединения) не присутствовало на стадии (a1), или (ii) с требуемым оставшимся количеством вышеупомянутого соединения (соединений), причем энергия перемешивания в течение стадии (c1) составляет менее чем энергия, используемая в течение стадии (b1);

(d1) нагревание вышеупомянутого осадка в водной среде; необязательно

(e1) введение добавки, выбранной из группы, которую составляют анионные поверхностно-активные вещества, неионные поверхностно-активные вещества, полиэтиленгликоли, карбоновые кислоты и их соли и поверхностно-активные вещества типа этоксилатов карбоксиметилированных жирных спиртов, в осадок, получаемый на предшествующей стадии; и

(f1) прокаливание получаемого в результате осадка.

13. Каталитическая система, содержащая композицию по любому из пп. 1-9.

14. Способ очистки отработавших газов из двигателей внутреннего сгорания, включающий стадию введения в контакт вышеупомянутых газов с каталитической системой по п. 13.

15. Способ очистки воздуха, причем в вышеупомянутом воздухе содержатся монооксид углерода, этилен, альдегид, амин, меркаптан, озон, летучие органические соединения, загрязняющие атмосферу вещества, жирные кислоты, углеводороды, ароматические углеводороды, оксиды азота или имеющие неприятный запах соединения, включающий стадию введения в контакт вышеупомянутых газов с каталитической системой по п. 13.