



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,  
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

**(12) ЗАЯВКА НА ИЗОБРЕТЕНИЕ**(21), (22) Заявка: **2007129025/15**, **30.12.2005**(30) Конвенционный приоритет:  
**30.12.2004 GB 0428555.7**(43) Дата публикации заявки: **10.02.2009 Бюл. № 4**(85) Дата перевода заявки РСТ на национальную фазу:  
**30.07.2007**(86) Заявка РСТ:  
**GB 2005/005108 (30.12.2005)**(87) Публикация РСТ:  
**WO 2006/070201 (06.07.2006)**Адрес для переписки:  
**103735, Москва, ул.Ильинка, 5/2, ООО  
"Союзпатент", пат.пов. О.И.Воль, рег. № 1101**

(71) Заявитель(и):

**МАГНЕЗИУМ ЭЛЕКТРОН ЛИМИТЕД (GB)**

(72) Автор(ы):

**ДЭРЕБ Джон Г. (US)****(54) КОМПОЗИТНЫЙ МАТЕРИАЛ ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В АВТОМОБИЛЬНОМ КАТАЛИЗАТОРЕ И СПОСОБ ЕГО ИЗГОТОВЛЕНИЯ****(57) Формула изобретения**

1. Способ получения композитных гидроксидов или оксидов, содержащих оксид алюминия ( $Al_2O_3$ ) и оксид циркония ( $ZrO_2$ ) и необязательно включающих, по меньшей мере, один член из ряда оксид церия ( $CeO_2$ ), оксид лантана ( $La_2O_3$ ), оксид неодима ( $Nd_2O_3$ ), оксид празеодима ( $Pr_6O_{11}$ ), оксид самария ( $Sm_2O_3$ ), оксид иттрия ( $Y_2O_3$ ) и оксиды других редкоземельных оксидов (REO), включающий в себя следующие стадии:

приготовление водного раствора солей металлов, содержащего водорастворимые соли металлов, входящих в упомянутые выше композитные оксиды, и

получение гидроксидного осажденного шлама путем соединения водного раствора солей металлов с водным раствором щелочи, выбранной из гидроксида натрия, гидроксида калия, гидроксида цезия или их смеси, в реакционном сосуде с перемешиванием при величине pH, превышающей 8,5, для осаждения всех видов металлов, отличающееся тем, что изменение величины pH в ходе реакции осаждения составляет  $\pm 1$ .

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что изменение величины pH в ходе реакции осаждения составляет  $\pm 0,5$ .

3. Способ по п.1, отличающийся тем, что включает в себя следующие дополнительные стадии:

необязательная отмывка гидроксидного осажденного шлама деионизированной водой, обработка необязательно отмытого гидроксидного осажденного шлама при величине pH между 8,0 и 10,5, при температуре обработки не ниже 60°C и давлении обработки не ниже 0,0 бар (изб.) в течение времени не менее одного часа,

необязательно превращение обработанного и необязательно отмытого гидроксидного

осадка в оксидный продукт путем специального цикла или циклов термической обработки и необязательно повторная обработка продукта для достижения определенного гранулометрического состава.

4. Способ по п. 1, отличающийся тем, что упомянутый водный раствор солей металлов содержит один или более реагентов, выбранных из ряда: кристаллический нонагидрат нитрата алюминия, водный раствор нитрата алюминия, кристаллический сульфат алюминия, кристаллический хлорид алюминия, водный раствор цирконилхлорида, водный раствор цирконилнитрата, водный раствор сульфата циркония, водный раствор нитрата церия (III), водный раствор нитрата празеодима (III), водный раствор нитрата лантана и водный раствор нитрата самария.

5. Способ по п. 1, отличающийся тем, что упомянутой щелочью является гидроксид натрия.

6. Способ по п. 1, отличающийся тем, что упомянутая стадия получения гидроксидного осажденного шлама включает в себя следующие этапы:

добавление регулируемым образом упомянутого водного раствора солей металлов к водному раствору упомянутой щелочи в реакционном сосуде с перемешиванием при определенной величине pH осаждения, достаточно основной, чтобы вызывать образование гидроксидного осадка, и

поддержание постоянной величины pH осаждения в ходе добавления упомянутого водного раствора солей металлов путем добавления в реакционный сосуд регулируемым образом второго потока упомянутой щелочи до тех пор, пока не будет добавлен весь водный раствор солей металлов и не завершится реакция осаждения, в результате которой образуется гидроксидный осажденный шлам.

7. Способ по п. 1, отличающийся тем, что упомянутая величина pH осаждения больше 8,5, но не превышает 10,5.

8. Способ по п. 1, отличающийся тем, что величина pH составляет 10,0.

9. Способ по п. 3, отличающийся тем, что упомянутая стадия обработки необязательно отмытого гидроксидного осажденного шлама включает в себя следующие этапы:

добавление водного раствора перекиси водорода к упомянутому гидроксидному осажденному шламу,

необязательно осуществление первой предварительной отмытки гидроксидного осадка для удаления анионных побочных продуктов и примесей,

необязательно осуществление второй предварительной отмытки для удаления катионных побочных продуктов и примесей из гидроксидного осадка,

доведение величины pH отмытого гидроксидного осажденного шлама от 8,0 до 10,5 с последующей обработкой шлама при температуре обработки не ниже 60°C и давлении обработки не ниже 0,0 бар (изб.) в течение времени не менее одного часа,

необязательно осуществление последующей отмытки для удаления анионных побочных продуктов и примесей из гидроксидного осадка и

осуществление окончательной отмытки, необходимой для удаления всех оставшихся катионных побочных продуктов и примесей из гидроксидного осадка.

10. Способ по п. 9, отличающийся тем, что упомянутая величина pH при обработке больше 9,5, но не превышает 10,5.

11. Способ по п. 9, отличающийся тем, что упомянутая температура обработки составляет 90°C, упомянутое давление обработки составляет 0,0 бар, а упомянутое время обработки - не менее 6 ч.

12. Способ по п. 9, отличающийся тем, что упомянутая температура обработки составляет 120°C, упомянутое давление обработки составляет 1,0 бар, а упомянутое время обработки - не менее 6 ч.

13. Способ по п. 9, отличающийся тем, что упомянутая температура обработки составляет 143°C, упомянутое давление обработки составляет 3,0 бар, а упомянутое время обработки составляет 5 ч.

14. Способ по п. 9, отличающийся тем, что либо упомянутая первая необязательная предварительная отмытка, либо упомянутая последующая отмытка включает в себя следующие этапы:

доведение величины рН гидроксидного осажденного шлама едкой щелочью до указанного значения рН первой предварительной отмывки или последующей отмывки, которое является достаточно основным для удаления анионов сульфата, анионов хлора и прочих анионных примесей из гидроксидного осадка,

регулирование температуры первой предварительной или последующей отмывки гидроксидного осажденного шлама с доведенной величиной рН так, чтобы она была не ниже температуры окружающей среды, но не превышала точки кипения,

отделение жидкости, содержащей побочные продукты и примеси, от гидроксидного осадка путем фильтрации, центрифугирования или иных приемлемых способов,

приготовление промывного раствора, состоящего из деионизированной воды или деионизированной воды с едкой щелочью в количестве, достаточном для доведения величины рН до упомянутых выше значений для первой предварительной и последующей отмывки,

регулирование температуры промывного раствора так, чтобы она была не ниже температуры окружающей среды, но ниже точки кипения,

промывка гидроксидного осадка упомянутым выше промывным раствором и необязательно повторная отмывка гидроксидного осадка чистой деионизированной водой

15. Способ по п. 14, отличающийся тем, что упомянутая величина рН при первой предварительной или последующей отмывке больше 8,5, но не превышает 10,5.

16. Способ по п. 14, отличающийся тем, что величина рН больше 9,0, но не превышает 10,5.

17. Способ по п. 14, отличающийся тем, что величина рН составляет 10,5.

18. Способ по п. 14, отличающийся тем, что упомянутый гидроксидный осажденный шлам с доведенной величиной рН нагревают до 60°C.

19. Способ по п. 14, отличающийся тем, что упомянутый промывной раствор нагревают до 60°C.

20. Способ по п. 14, отличающийся тем, что упомянутую чистую деионизированную воду нагревают до температуры не ниже температуры окружающей среды, но ниже точки кипения.

21. Способ по п. 20, отличающийся тем, что упомянутую чистую деионизированную воду нагревают до 60°C.

22. Способ по п. 9, отличающийся тем, что упомянутая необязательная вторая предварительная отмывка и/или упомянутая окончательная отмывка включают в себя следующие этапы:

доведение величины рН обработанного гидроксидного осажденного шлама до указанного значения рН второй предварительной или окончательной отмывки так, чтобы она была достаточно низкоосновной для удаления катионов натрия, катионов щелочных металлов в целом или прочих катионных примесей из гидроксидного осадка,

регулирование температуры второй предварительной или окончательной отмывки так, чтобы она была не ниже температуры окружающей среды, но ниже точки кипения,

отделение жидкости, содержащей побочные продукты и примеси, от гидроксидного осадка путем фильтрации, центрифугирования или иных приемлемых способов и

промывка гидроксидного осадка деионизированной водой с температурой не ниже температуры окружающей среды, но ниже точки кипения.

23. Способ по п. 22, отличающийся тем, что упомянутая величина рН второй предварительной или окончательной отмывки больше 5,0, но не превышает 8,0.

24. Способ по п. 22, отличающийся тем, что величина рН больше 6,0, но не превышает 8,0.

25. Способ по п. 22, отличающийся тем, что величина рН больше 6,5, но не превышает 8,0.

26. Способ по п. 22, отличающийся тем, что величина рН равна 8,0.

27. Способ по п. 22, отличающийся тем, что упомянутый гидроксидный осажденный шлам с доведенной величиной рН нагревают до 60°C.

28. Способ по п. 22, отличающийся тем, что упомянутая деионизированная вода

нагревается до 60°C.

29. Способ по п. 3, отличающийся тем, что упомянутое необязательное превращение обработанного и необязательно отмытого гидроксидного осадка в оксидный продукт осуществляют с использованием следующих стадий:

необязательно сушка композитного гидроксидного материала при температурах до 500°C для удаления воды с использованием различных способов сушки и оборудования, например, таких, как распылительная сушка, сушка в установках Nauta или Ross или сушка в установке Thermojet (производства компании Fluid Energy), и

прокалка композитного гидроксидного материала или необязательно высушенного композитного гидроксидного материала путем нагрева до температур свыше 700°C для превращения материала в композитный оксид.

30. Способ по п. 29, отличающийся тем, что упомянутая температура прокалики составляет 700°C.

31. Способ по п. 29, отличающийся тем, что упомянутая температура прокалики составляет 850°C.

32. Способ по любому из пп. 3-31, отличающийся тем, что упомянутую необязательно повторную обработку продукта для достижения заданного гранулометрического состава, при котором большинство частиц имеет диаметр менее 10 мкм, осуществляют с использованием струйного размола.

33. Композит, полученный способом по любому из предыдущих пунктов, содержащий, в пересчете на оксид 20-70 мас.%  $Al_2O_3$ , 10-77 мас.%  $ZrO_2$ , 0-34 мас.%  $CeO_2$  и 0-22 мас.% REO, помимо  $CeO_2$ , при содержании ионов сульфатов менее 0,05% по массе, содержании ионов хлоридов менее 200 ppm и содержании ионов натрия менее 200 ppm все в пересчете на высушенный оксид.

34. Композит по п. 33, содержащий в пересчете на оксид 29-70 мас.%  $Al_2O_3$  и 30-71 мас.%  $ZrO_2$ .

35. Композит по п. 33, содержащий в пересчете на оксид 59-66 мас.%  $Al_2O_3$  и 34-41 мас.%  $ZrO_2$ .

36. Композит по п. 33, содержащий в пересчете на оксид 16-22 мас.%  $La_2O_3$ , 20-27 мас.%  $Al_2O_3$  и 54-61 мас.%  $ZrO_2$  с необязательным содержанием ионов сульфатов менее 0,05% по массе, содержанием ионов хлоридов менее 200 ppm и содержанием ионов натрия менее 200 ppm, все в пересчете на высушенный оксид.

37. Композит, содержащий в пересчете на оксид 42-70 мас.%  $Al_2O_3$ , 10-48 мас.%  $ZrO_2$ , 2-34 мас.%  $CeO_2$  и 0-9 мас.% REO, помимо  $CeO_2$ , и обладающий следующими свойствами после нагрева до 850°C в течение четырех часов, выдерживания при температуре 850°C в течение четырех часов с последующим охлаждением до температуры окружающей среды:

удельная поверхность после выдержки при температуре 950°C в течение 2 ч не менее 60 м<sup>2</sup>/г и

удельная поверхность после выдержки при температуре 1100°C в течение 2 ч не менее 30 м<sup>2</sup>/г при содержании ионов сульфатов менее 0,05% по массе, содержании ионов хлоридов менее 200 ppm и содержании ионов натрия менее 200 ppm, все в пересчете на высушенный оксид.

38. Композит по п. 37, содержащий в пересчете на оксид 42-53 мас.%  $Al_2O_3$ , 20-46 мас.%  $ZrO_2$ , 4-34 мас.%  $CeO_2$  и 0-7 мас.% REO, помимо  $CeO_2$ , и обладающий следующими свойствами после нагрева до 850°C в течение четырех часов, выдерживания при температуре 850°C в течение четырех часов с последующим охлаждением до температуры окружающей среды:

удельная поверхность после выдержки при температуре 950°C в течение 2 ч не менее 70 м<sup>2</sup>/г и

удельная поверхность после выдержки при температуре 1100°C в течение 2 ч не менее 35 м<sup>2</sup>/г.

39. Композит по п. 37 или 38, содержащий в пересчете на оксид 42-53 мас.%  $Al_2O_3$ , 23-28 мас.%  $ZrO_2$ , 24-29 мас.%  $CeO_2$  и 1-6 мас.%  $Pr_6O_{11}$ , и обладающий следующими свойствами после нагрева до 850°C в течение четырех часов, выдерживания при

температуре 850°C в течение четырех часов с последующим охлаждением до температуры окружающей среды:

удельная поверхность после выдержки при температуре 950°C в течение 2 ч не менее 70 м<sup>2</sup>/г,

удельная поверхность после выдержки при температуре 1000°C в течение 4 ч не менее 56 м<sup>2</sup>/г и

удельная поверхность после выдержки при температуре 1100°C в течение 2 ч не менее 41 м<sup>2</sup>/г.

40. Композит по пунктам 37 или 38, содержащий в пересчете на оксид 45-53 мас.% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 20-27 мас.% ZrO<sub>2</sub> и 26-31 мас.% CeO<sub>2</sub> и обладающий следующими свойствами после нагрева до 850°C в течение четырех часов, выдерживания при температуре 850°C в течение четырех часов с последующим охлаждением до температуры окружающей среды:

удельная поверхность после выдержки при температуре 950°C в течение 2 ч не менее 70 м<sup>2</sup>/г,

удельная поверхность после выдержки при температуре 1000°C в течение 4 ч не менее 57 м<sup>2</sup>/г и

удельная поверхность после выдержки при температуре 1100°C в течение 2 ч не менее 43 м<sup>2</sup>/г.

41. Композит по п. 37 или 38, содержащий в пересчете на оксид 44-50% мас. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 35-43 мас.% ZrO<sub>2</sub> и 12-16 мас.% CeO<sub>2</sub> и обладающий следующими свойствами после нагрева до 850°C в течение четырех часов, выдерживания при температуре 850°C в течение четырех часов с последующим охлаждением до температуры окружающей среды:

удельная поверхность после выдержки при температуре 950°C в течение 2 ч не менее 75 м<sup>2</sup>/г и

удельная поверхность после выдержки при температуре 1100°C в течение 2 ч не менее 41 м<sup>2</sup>/г.

42. Композит по п. 37, содержащий в пересчете на оксид 60-70 мас.% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 10-15 мас.% ZrO<sub>2</sub>, 10-15 мас.% CeO<sub>2</sub> и 1-7 мас.% REO, помимо CeO<sub>2</sub>, и обладающий следующими свойствами после нагрева до 850°C в течение четырех часов, выдерживания при температуре 850°C в течение четырех часов с последующим охлаждением до температуры окружающей среды:

удельная поверхность после выдержки при температуре 950°C в течение 2 ч не менее 75 м<sup>2</sup>/г,

удельная поверхность после выдержки при температуре 1000°C в течение 4 ч не менее 70 м<sup>2</sup>/г,

удельная поверхность после выдержки при температуре 1050°C в течение 2 ч не менее 65 м<sup>2</sup>/г и

удельная поверхность после выдержки при температуре 1100°C в течение 2 ч не менее 55 м<sup>2</sup>/г.

43. Композит по п. 37, содержащий в пересчете на оксид 23-30 мас.% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и 70-77 мас.% ZrO<sub>2</sub>, и обладающий следующими свойствами после нагрева до 700°C в течение четырех часов, выдерживания при температуре 700°C в течение четырех часов с последующим охлаждением до температуры окружающей среды:

удельная поверхность после выдержки при температуре 950°C в течение 2 ч не менее 59 м<sup>2</sup>/г и

удельная поверхность после выдержки при температуре 1100°C в течение 2 ч не менее 18 м<sup>2</sup>/г.