

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7198266号
(P7198266)

(45)発行日 令和4年12月28日(2022.12.28)

(24)登録日 令和4年12月20日(2022.12.20)

(51)国際特許分類	F I
C 0 1 B 39/48 (2006.01)	C 0 1 B 39/48
B 0 1 J 29/76 (2006.01)	B 0 1 J 29/76 A
F 0 1 N 3/08 (2006.01)	F 0 1 N 3/08 B
F 0 1 N 3/28 (2006.01)	F 0 1 N 3/28 3 0 1 Q

請求項の数 15 (全16頁)

(21)出願番号	特願2020-502442(P2020-502442)	(73)特許権者	591007826
(86)(22)出願日	平成30年7月12日(2018.7.12)		イエフペ エネルジ ヌヴェル
(65)公表番号	特表2020-527123(P2020-527123 A)		I F P E N E R G I E S N O U V E L L E S
(43)公表日	令和2年9月3日(2020.9.3)		フランス国 9 2 8 5 2 リュエイユ マ
(86)国際出願番号	PCT/EP2018/068907		ルメゾン セデックス アヴニユド ボワ
(87)国際公開番号	WO2019/016063		- プレオ 1エ4
(87)国際公開日	平成31年1月24日(2019.1.24)	(74)代理人	100123788
審査請求日	令和3年7月7日(2021.7.7)		弁理士 宮崎 昭夫
(31)優先権主張番号	1756800	(74)代理人	100127454
(32)優先日	平成29年7月18日(2017.7.18)		弁理士 緒方 雅昭
(33)優先権主張国・地域又は機関	フランス(FR)	(72)発明者	ベルトルー、 ダヴィド
			フランス国 6 9 6 7 0 ヴォニユレ エ
			ールテウ デュ チョリ 1 2 5 4
		(72)発明者	ハルプザル、 ボグダン

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 A F X構造を有する銅含有微孔性アルミノケイ酸塩材料の直接合成、および前記材料の使用

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

少なくとも以下の工程、

a) 下記モル組成のゲルを得るために、少なくとも1つのアルミニウム源、少なくとも1つのケイ素源、水酸化ナトリウム、少なくとも1つの銅源、トリエチレンテトラミン (T E T A) またはトリエチレンペンタミン (T E P A) から選択される有機錯化剤 (O C P L X)、および構造化剤 1 , 4 - ジアザピシクロ [2 . 2 . 2] オクタン - C 4 - ジクワットジプロミド (D A B C O - C 4) を水性媒体中で混合する工程、

ゲルのモル組成:

a S i O 2 : b A l 2 O 3 : c N a 2 O : d D A B C O - C 4 : e C u O : f O C P L X : g H 2 O

10

(ここで、 a / b は 1 0 0 ~ 4 0 、 c / b は 2 5 ~ 5 0 、 d / b は 3 ~ 1 0 、 e / b は 0 . 0 5 ~ 0 . 1 、 f / e は 1 ~ 1 . 5 、 g / b は 4 0 0 0 ~ 1 0 0 0 である)、

b) A F X構造を有する銅含有微孔性アルミノケイ酸塩材料の結晶化物を得るために、前記ゲルを 1 3 0 ~ 1 8 0 の温度で、自己反応圧力下で、攪拌しながら 1 ~ 8 日間水熱処理する工程、

c) 不活性ガス流下、 8 0 ~ 1 2 0 の温度で前の工程の終わりに得られた固体を乾燥熱処理し、続いて乾燥空気下、 4 0 0 ~ 6 0 0 の温度で仮焼する工程、

d) 得られた固体を、前の工程の終わりに、周囲温度で 1 時間 ~ 2 日間攪拌しながら、銅を反応性形態で溶液中に放出することができる種を含む溶液と接触させることを含むイオ

20

ン交換工程、および

e) 前の工程の終わりに得られた固体を 80 ~ 120 の温度で乾燥熱処理し、続いて 400 ~ 600 の温度で不活性ガス流下、次いで空気流下で仮焼する工程、を含む、AFX構造を有する銅含有微孔質アルミノケイ酸塩材料を製造する方法であって、前記製造工程の最後に得られる材料に含まれる銅の総量は、その無水形態の前記材料の総重量に対して 1.5 ~ 5.75 重量%である方法。

【請求項 2】

工程 c) および d) が逆転される、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

工程 a) の間に導入される銅の量が 0.75 ~ 2% であり、工程 d) の間に導入される銅の量が 0.75 ~ 5% であり、前記材料に含有される銅の量が最終的に 1.5 ~ 5.75% であり、全てのパーセンテージは、前記製造工程の終わりに得られる無水形態の原料の総重量に対する重量パーセンテージである請求項 1 または 2 に記載の方法。

10

【請求項 4】

周囲温度での熟成工程が、工程 a) の終わりおよび工程 b) の前に実施される、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 5】

前記工程 b) が 140 ~ 170 の温度で実施される、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 6】

前記工程 b) が、3 ~ 6 日間の期間にわたって実施される、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の方法。

20

【請求項 7】

前記工程 b) は、毎分 100 ~ 4000 回転の攪拌シャフトの回転を伴う攪拌を伴って実施される、請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 8】

前記工程 b) は、200 ~ 2000 回転/分の攪拌シャフトの回転で攪拌しながら実施される、請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 9】

前記工程 c) の過程における前記仮焼処理の乾燥空気流量が、0.5 ~ 1.5 l/h / (g 被処理固体) である請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の方法。

30

【請求項 10】

請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項に記載の方法によって得られる、AFX構造を有する銅含有微孔質アルミノケイ酸塩材料。

【請求項 11】

NH₃ または H₂ のような還元剤による NO_x の選択的還元のための、請求項 10 に記載の、または請求項 1 ~ 9 のいずれかに記載の方法で製造された、銅含有微孔性アルミノケイ酸塩の使用。

【請求項 12】

前記材料が、ハニカム構造体上にコーティングの形態で堆積されることによって形成される、請求項 11 に記載の使用。

40

【請求項 13】

前記コーティングが、セリン、酸化ジルコニウム、アルミナ、非ゼオライトシリカ - アルミナ、酸化チタン、セリン - ジルコニア混合酸化物、または酸化タングステンなどの結合剤と組み合わせた前記材料を含む、請求項 11 ~ 12 のいずれかに 1 項に記載の使用。

【請求項 14】

前記コーティングが、NO_x還元能力または汚染物質の酸化を促進する能力を有する別のコーティングと組み合わされている、請求項 11 ~ 13 のいずれか 1 項に記載の使用。

【請求項 15】

前記原料で被覆された前記構造体が、内燃機関の排気ラインに一体化されている、請求

50

項 1 1 ~ 1 4 のいずれか 1 項に記載の使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明の主題は、AFX構造を有する微孔質アルミノケイ酸塩ゼオライト材料を製造する方法であり、またこの材料の使用、特に還元剤の存在下での、特にディーゼルまたは制御点火エンジンでのNOxの選択的接触還元のための使用である。

【背景技術】

【0002】

遷移金属で交換されたゼオライトは、アンモニアを用いた選択的接触還元(SCR)(NH₃-SCR)を輸送機関に適用するための触媒として使用される。小孔ゼオライト、特に銅交換チャバザイトが特に好適である。それらは、シリコ-アルミノホスフェートCu-SAPO-34またはアルミノシリケートCu-SSZ-13(またはCu-SSZ-62)の形態で商業的に存在する。特に低温においてのそれらの耐水熱性およびNOx変換効率については、それらを現在の参考文献とする。

10

【0003】

NH₃-SCR用途にAFXを有するゼオライトを使用することは知られているが、このゼオライトを使用する触媒の有効性を評価する研究はほとんどない。

【0004】

Fickelら(Fickel, DW, & Lobo, RF (2009), The Journal of Physical Chemistry C, 114 (3), 1633-1640)は、NOx除去のための銅交換SSZ-16(AFX構造を有する)の使用を研究している。このゼオライトは米国特許第5,194,235号に従って合成され、ここで、Cuは硫酸銅(II)を用いて80で1時間交換することによって導入される。最近の結果(Fickel, DW, D'Addio, E., Lauterbach, JA, & Lobo, RF (2011), 102 (3), 441-448)は、3.78重量%の銅装填で優れた転化率および良好な耐水熱性が示されている。

20

【0005】

AFX構造を有するゼオライトの合成に関する研究は、種々の構造剤(Lobo, RF, Zones, SI, & Medrud, RC (1996), Chemistry of Materials, 8 (10), 2409-2411)ならびに合成最適化研究(Hrabanek, P., Zikanova, A., Supinkova, T., Drahokoupil, J., Fila, V., Lhotka, M., Bernauer, B. (2016), Microporous and Mesoporous Materials, 228, 107-115)について実施された。

30

【0006】

Wangら(Wang, D. et al., CrystEngComm., (2016), 18 (6), 1000-1008)は、SAPO-56の形成のためにTMHD構造化剤をTEA-TMA混合物で置換することを研究し、望ましくないSAPO-34およびSAPO-20相を得た。ここでは遷移金属の取り込みは議論されていない。

【0007】

米国特許出願公開第2016/0137518号公報には、遷移金属で交換された準純粋なAFXゼオライトの合成およびNH₃-SCR用途のためのその使用が記載されている。AFXゼオライトの特別な形態は言及されていない。

40

【0008】

日本特許出願公開2014-148441号公報には、NOx還元で使用できるAFXゼオライト、特に銅含有SAPO-56の合成が記載されている。AFXゼオライトを合成し、次いでアルコールおよび銅塩を含む混合物に添加し、混合物全体を仮焼する。このようにして、AFX構造を有するSAPOゼオライトが形成されたら、銅を添加する。このゼオライトは、水の存在に対して増加した抵抗性を有するようである。

【0009】

WO2017/080722号公報は、銅含有ゼオライトの直接合成を開示している。この合成には、種々の型のゼオライト(主はCHA型ではあるが)を得るために、FAU構

50

造を有するゼオライトから始まり、錯化剤 T E P A と成分 $M(OH)_x$ を用いる必要がある。A N A、A B W、P H I および G M E 型のゼオライトも製造されている。

【発明の概要】

【0010】

本出願人は、A F X 構造を有する銅含有微孔質アルミノケイ酸塩材料の製造方法であって、 NO_x 転化率に有利な性能レベル、特に A F X 構造を有する銅交換ゼオライトで得られるものよりも高い性能レベルを示す方法を発見した。本発明による方法の有利な点は、一連の特別な操作条件下の手段によって、純粋な A F X 組織を有する、すなわち X 線回析 (X R D) によって観察される他の結晶相または非晶質相を有さないアミノシリケートゼオライトを得ることである。

10

【0011】

発明の主題および利点

本発明による直接合成法は、先行技術の触媒と比較して改善された特性を有する A F X 構造を有する銅含有アミノシリケート材料を得ることを可能にする。特に、本発明により製造された触媒を使用することにより、 NO_x 転化率においてより良好な転化率を得ることができる。

【発明を実施するための形態】

【0012】

発明の詳細な説明

本発明は、少なくとも以下の工程を含む、A F X 構造を有する銅含有微孔質アルミノケイ酸塩材料の製造方法に関する：

20

a) $a SiO_2 : b Al_2O_3 : c Na_2O : d D A B C O - C 4 : e CuO : f O C P L X : g H_2O$ のモル組成のゲルを得るために、水性媒体中で、少なくとも 1 つのアルミニウム源、少なくとも 1 つのケイ素源、水酸化ナトリウム、少なくとも 1 つの銅源、トリエチレンテトラミン (T E T A) またはテトラエチレンペンタミン (T E P A) から選択される有機錯化剤、および構造化剤 1, 4 - ジアザピシクロ - [2 . 2 . 2] オクタン - C 4 - ジクワットジプロミド (D A B C O - C 4) を混合する工程、
(ここで a / b は 1 0 0 ~ 4 0、 c / b は 2 5 ~ 5 0、 d / b は 3 ~ 1 0、 e / b は 0 . 0 5 ~ 0 . 1、 f / e は 1 ~ 1 . 5 ~ g / b は 4 0 0 0 ~ 1 0 0 0 である)、

b) A F X 構造を有する前記銅含有微孔性アルミノケイ酸塩材料の結晶化物を得るために、前記ゲルを 1 3 0 ~ 1 8 0 の温度で、自己反応圧力下で、攪拌しながら 1 ~ 8 日間水熱処理する工程、

30

c) 前工程の終わりに得られた固体を、不活性ガス流下、8 0 ~ 1 2 0 の温度で乾燥熱処理し、続いて乾燥空気下、4 0 0 ~ 6 0 0 の温度で仮焼する工程、

d) 前工程の終わりに得られた固体を、周囲温度で 1 時間 ~ 2 日間攪拌しながら、銅を反応性形態で溶液中へ放出することができる種を含む溶液と接触させることを含むイオン交換の工程、

e) 前工程の終わりに得られた固体を 8 0 ~ 1 2 0 の温度で乾燥熱処理し、続いて 4 0 0 ~ 6 0 0 の温度での不活性ガス流下、次いで空気流下で仮焼する工程。

【0013】

40

ここで、工程 c) および d) を有利に反転させることが可能であり、前記製造プロセスの最後に得られる材料中に含有される銅の総量は、その無水形態の前記材料の総重量に対して 1 . 5 ~ 5 . 7 5 重量%である。

【0014】

混合工程 a)

本発明による製造方法は、以下の式

$a SiO_2 : b Al_2O_3 : c Na_2O : d D A B C O - C 4 : e CuO : f O C P L X : g H_2O$

のゲルを得るために、水性媒体中で、少なくとも 1 つのアルミニウム源、少なくとも 1 つのケイ素源、水酸化ナトリウム源、少なくとも 1 つの銅源、T E T A (トリエチレンテトラ

50

ミン)およびTEPA(テトラエチレンペンタミン)から選択される有機OCLX錯化剤、ならびにDABCO-C4構造化剤を混合する工程a)を含む。

ここで、 a/b は40~100、 c/b は20~50、 d/b は3~10、 e/b は0.05~0.1、 f/e は1~1.5、 g/b は1000~4000である。

好ましくは、 a/b は40~90、より好ましくは50~70である。

好ましくは、 c/b は30~40、より好ましくは25~35である。

好ましくは、 d/b は4~8、より好ましくは5~7である。

好ましくは、 e/b は0.05~0.09、より好ましくは0.06~0.075である。

好ましくは、 f/e は1~1.5である。

好ましくは、 g/b は1500~3000、より好ましくは2000~2500である。

10

【0015】

アルミニウム源は、当業者に知られている任意のアルミニウム源であってよい。特に、アルミニウム源は、好ましくはアルミン酸ナトリウムまたはアルミニウム塩、例えば塩化物、硝酸塩、水酸化物または硫酸塩、アルミニウムアルコキシドまたはアルミナ、例えば好ましくは水和または水和可能な形態、例えばコロイド状アルミナ、擬ペーライト、ガンマアルミナまたはアルファまたはベータ三水和物、またはアルミノケイ素ゼオライト、例えばゼオライトYまたはUSY(FAU構造を有するUltrastable Y)である。上記の供給源の混合物を使用してもよい。好ましくは、アルミニウム源はゼオライトYである。

【0016】

シリコン源は、当業者に知られている任意のシリコン源とすることができる。特に、ケイ素源は、好ましくは粉末シリカ、ケイ酸ナトリウム、ケイ酸、コロイドシリカ、溶解シリカまたはテトラエトキシシラン(TEOS)、または例えばUSY(FAU構造を有するUltrastable Y)などのアルミノケイ素ゼオライトである。粉末シリカの中では、沈降シリカ、特にアルカリ金属シリケート、ヒュームドシリカ、例えばCab-O-Sil、およびシリカゲルの溶液からの沈殿によって得られるものを使用することができる。種々の粒径、例えば10~15nmまたは40~50nmの平均等価直径を有するコロイドシリカ、例えばLudoxのような登録商標名で販売されているものを使用することができる。好ましくは、ケイ素源はケイ酸ナトリウムである。

20

【0017】

銅源は、例えば、硫酸塩、硝酸塩、塩化物、シュウ酸塩、有機金属銅錯体のような、銅を反応性形態の溶液中へ放出することができる少なくとも1つの種であるが、上記の源の混合物でもある。好ましくは、銅源が硫酸塩および硝酸塩から選択される。

30

【0018】

構造化剤は、1,4-ジアザピシクロ[2.2.2]オクタン-C4-ジクワットジブロミド(DABCO-C4)である。この構造化剤は、AFX構造を有する微孔性アルミノシリケート材料を得ることを可能にする。他の薬剤はAFX構造物を有するSAPOゼオライトを得るために使用することができるが、AFX構造を有する微多結晶アルミノケイ酸塩材料、有利にSSZ-16を得ることはできない。

【0019】

本発明による方法の工程a)で使用される有機錯化剤(OCLX)は、トリエチレンテトラミン(TETA)またはテトラエチレンペンタミン(TEPA)から選択される。

40

【0020】

工程a)の混合は有利には様々な供給源の良好な混合を可能にするために、攪拌しながら周囲温度で実施される。周囲温度での熟成工程は、有利には工程a)の最後および工程b)の前に実施される。この熟成工程は、周囲温度、すなわち15~35、有利には20~30の温度で、有利には攪拌しながら実施される。この熟成工程は、本発明による方法の工程b)の間のゼオライトのより速い結晶化を可能にする。

【0021】

水熱処理工程b)

本発明による製造方法は、AFX構造を有する前記銅含有アルミノケイ酸塩材料の結晶

50

化物を得るために、自己反応圧力下、攪拌しながら、130～180 の温度で3～8日間、前記ゲルを水熱処理する工程b)を含む。

【0022】

本発明の方法の工程b)によれば、混合工程a)の最後に得られたゲルを、130～180、好ましくは140～170の温度で、自己反応圧力下で、1～8日間、好ましくは3～6日間、水熱処理にかけて、AFX構造を有する前記アルミノケイ酸塩ゼオライトの結晶化を得る。水熱処理の終わりに、得られた固体を濾過し、洗浄し、次いで乾燥させて、粉末形態のAFX構造を有する前記アルミノケイ酸塩材料を得る。

【0023】

ゲルは、有利にはガス、例えば窒素を添加することによって、自己反応圧力下で水熱条件下に置かれる。

10

【0024】

本発明の製造方法の工程b)は、100～4000rpm、好ましくは200～2000rpmの攪拌速度で実施される。

【0025】

工程b)の終わりに、AFX構造を有する銅含有アルミノケイ酸塩材料、有利には銅交換SSZ-16が、XRDによって観察可能な他の結晶相またはアモルファス相の存在なしに得られる。そのX線回折パターンは、国際回折データセンター(ICDD)シート番号：04-013-1370に対応する。

【0026】

20

熱処理工程c)

本発明の製造方法は、熱処理工程c)は、有利には前の工程、すなわちb)又はd)の工程の後に(好ましい場合にはc)およびd)は逆転する)不活性ガス、有利には乾燥不活性ガス、有利には乾燥窒素の下で、80～120の温度下で、5～15時間、優先的には6～9時間、乾燥処理し、続いて乾燥空気中400～600、優先的には500～600の温度で、5～10時間、優先的には6～9時間、好ましくは0.5～1.5l/h/(g被処理固体)、優先的には0.7～1.2l/h/gで仮焼処理する。

【0027】

不活性ガス下での第1の処理は、燃焼処理中に多孔性を解放する前に、特に有機分子の熱分解を可能にする。特に、不活性ガス下での前記処理は、燃焼処理の間、本発明による方法によって製造された材料の構造の完全性を維持することを可能にする。

30

【0028】

得られた材料は明るい青色の粉末の形態であり、その強度は含有される銅の量に依存し、そのX線回折パターンは、国際ゼオライト協会(IZA)によって定義されるAFX構造を有するアルミノケイ酸塩に対応する。前記材料中に含有される銅の量は、無水形態の材料の総重量の0.75～2重量%の範囲であり得る。

【0029】

交換工程d)

本発明の製造方法は、有利には先行する工程の終わりに、すなわち工程b)または工程c)の終わりに(好ましい場合には工程c)およびd)は逆転する)、銅を反応性形態で溶液中に放出することができる種を含む溶液と、周囲温度で1時間～2日間、有利には0.5～1.5日間攪拌しながら接触させることを含むイオン交換工程を含み、前記溶液中の銅を放出することができる前記種の濃度は、前記固体中に組み込むことが望ましい銅の量の関数である。交換の終わりに、得られた固体を濾過し、洗浄し、次いで乾燥させて、粉末形態のAFX構造を有する前記アルミノケイ酸塩ゼオライトを得る。前記材料に含まれる銅の量は、最終的には無水形態の材料の総重量に対して1.5～5.75重量%である。

40

【0030】

工程a)による混合の間の直接的な組み込みによって、および工程d)の間の交換によっての2つの工程における銅の組み込みは、直接的な組み込みによってまたは交換によっ

50

て組み込まれる同じ含有量の銅を含む材料よりも良好な特性を有する材料を得ることが可能になることが発見された。

【0031】

有利には工程 a) の間に導入される銅の量が 0.75 ~ 2 % であり、工程 d) の間に導入される銅の量は 0.75 ~ 5 % であり、前記材料中に含有される銅の総量は、最終的には、すなわち本発明による製造方法の最後に、1.5 ~ 5.75 % であり、全てのパーセンテージは本発明による製造方法の最後に得られる無水形態の材料の総重量に対する重量パーセンテージである。有利には、全銅の 25 ~ 45 % が工程 a) の間に導入され、好ましくは全銅の 30 ~ 40 % が工程 a) の間に導入される。

【0032】

熱処理工程 e)

本発明による製造方法は有利には乾燥不活性ガス、有利には窒素下で、400 ~ 600、好ましくは 500 ~ 600 の温度で、5 ~ 15 時間、好ましくは 6 ~ 9 時間処理し、続いて乾燥空気中で、400 ~ 600、好ましくは 500 ~ 600 の温度で、5 ~ 10 時間、好ましくは 6 ~ 9 時間の間、好ましくは 0.5 ~ 1.5 l / h / (g 被処理固体)、好ましくは 0.7 ~ 1.2 l / h / g で燃焼処理する、先行工程の最後に実施される熱処理工程 e) を含む。

【0033】

本出願人は、本発明による方法によって得られる材料が従来知られている A F X 構造を有する銅含有アルミノケイ酸塩材料とは異なる特性を有することを発見した。特に、本発明による方法によって得られる材料は、NO_x転化のための改善された特性を有する。したがって、本発明はまた、本出願に記載されるような製造プロセスによって得られるか、または得られることができる、A F X 構造を有する銅含有微孔質アルミノケイ酸塩材料に関する。

本発明に従って製造された材料は、シリコ - アルミノホスフェート (S A P O) 材料ではなく、S A P O 製造プロセスによっては得ることができなかつたものである。

【0034】

本発明により製造された触媒の特性評価

本発明に従って製造された材料は、国際ゼオライト協会 (I Z A) の分類による A F X 構造を有する。この構造は、X 線回折 (X R D) によって特徴付けられる。

【0035】

X 線回折 (X R D) パターンは銅の K₁ 放射 ($\lambda = 1.5406$) を有する従来の粉末法を用いた回折計の手段による放射線結晶学的解析により得られ、角度 2θ で表される回折ピークの位置に基づき、試料に特徴的な格子定数距離 d_{hkl} を B r a g g 関係を用いて算出する。 d_{hkl} の測定誤差 (Δd_{hkl}) は、 2θ の測定に割り当てられた絶対誤差 ($\Delta 2\theta$) の関数として B r a g g 関係により計算される。 $\pm 0.02^\circ$ に等しい絶対誤差 ($\Delta 2\theta$) が一般に受け入れられる。 d_{hkl} の各値に割り当てられた相対強度 I_{rel} は、対応する回折ピークの高さに従って測定される。例えば D I F F R A C T . S U I T E のようなソフトウェアを用いて ICDD (International Center for Diffraction Data) データベースシートと回折パターンを比較することにより、得られた材料中に存在する結晶相を同定することも可能になる。

【0036】

得られた物質中に存在する化学種の定性的および定量的分析は、X 線蛍光 (X R F) 分光法によって行われる。これは、物質の物理的性質、X 線蛍光を用いた化学分析の技術である。材料によって放出される X 線のスペクトルは試料の組成の特徴であり、このスペクトルを分析することによって、元素組成、すなわち元素の質量濃度を推定することが可能である。

【0037】

L O I と呼ばれる試料の強熱減量は、550 で 2 時間仮焼する前後の試料の質量の差として計算される。それは、質量損失パーセンテージに対応する % で表される。

10

20

30

40

50

【 0 0 3 8 】

本発明に従って製造された触媒の使用

本発明はまた、 NH_3 または H_2 のような還元剤を用いて NO_x を選択的に還元するための、有利には濾過または非濾過ハニカム構造上にウォッシュコートの形態で付着させることによって形成される、本発明の方法によって製造される材料の使用に関する。このように被覆された前記ハニカム構造体は、接触ブロックを構成する。前記構造体は、コーディエライト、炭化ケイ素 (SiC)、チタン酸アルミニウム (AlTi)、または気孔率が30~70%である任意の他の材料から構成されてもよい。前記構造体上に堆積される本発明による方法によって製造される材料の量は濾過構造体については40~140 g/lであり、開放チャンネルを有する構造体については120~200 g/lである。

10

【 0 0 3 9 】

実際のウォッシュコートは本発明に従って製造されたAFX構造を有する銅含有アルミノケイ酸塩材料を、有利にはセリン、酸化ジルコニウム、アルミナ、非ゼオライトシリカ-アルミナ、酸化チタン、セリン-ジルコニア混合酸化物、または酸化タングステンなどの結合剤と組み合わせて含む。前記ウォッシュコートは、有利には溶液または懸濁液である。本発明は、当業者に知られている任意の方法で前記構造体に適用される。前記構造体は、1つ以上の複数層でコーティングされてもよい。

【 0 0 4 0 】

本発明に従って製造されたAFX構造を有する銅含有アルミノケイ酸塩材料を含むコーティングは、 NO_x 還元能力または汚染物質、特にアンモニアの酸化を促進する能力を有する別のコーティングと組み合わせる、すなわち、別のコーティングを覆う、または別のコーティングによって覆われることが有利である。

20

【 0 0 4 1 】

本発明による方法によって製造された材料で被覆された前記構造体は、例えばディーゼルエンジンの場合のように、主に希薄混合気モードで、すなわち燃焼反応の化学量論に対して過剰な空気で作動する内燃エンジンの排気ラインに有利に一体化される。これらのエンジン運転条件下では、排気ガスが次の汚染物質：煤、未燃焼炭化水素 (HC)、一酸化炭素 (CO)、窒素酸化物 (NO_x) を含有する。前記構造体の上流には HC 及び CO を酸化する機能を有する酸化触媒と、排気ガスから煤を除去するフィルタとを配置することができ、前記構造体の機能は NO_x を除去することであり、その動作範囲は100~900、好ましくは200~500 である。

30

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 4 2 】

【 図 1 】 実施例 4 で製造したCu-アルミノシリケート材料のX線回折パターンを示す図である。

【 図 2 】 実施例 1、実施例 2、実施例 3 および実施例 4 に従って製造した材料を用いて実施した試験にそれぞれ対応する NO_x 転化率の結果、Ex 1、Ex 2、Ex 3 およびEx 4 曲線を示す図である。横座標点400 において、曲線は、それぞれ、下から上へ、Ex 1、Ex 2、Ex 3 およびEx 4 に対応する。

【 図 3 】 実施例 1、実施例 4、実施例 5 および実施例 6 に従って製造した材料を用いて実施した試験にそれぞれ対応する NO_x 転化率の結果、Ex 1、Ex 4、Ex 5 およびEx 6 曲線を示す図である。横座標点400 において、曲線は、それぞれ、下から上へ、Ex 6、Ex 5、Ex 1 およびEx 4 に対応する。

40

【 実施例 】

【 0 0 4 3 】

実施例 1 (本発明によるものではない)

この実施例では、Cu交換SSZ-16ゼオライトを先行技術に従って合成する。この実施例では、銅はイオン交換によって導入される。

【 0 0 4 4 】

混合工程

50

17.32 gの水酸化ナトリウムを582.30 gの脱イオン水に攪拌しながら(300 rpm)、周囲温度で溶解する。この溶液に197.10 gのケイ酸ナトリウムを添加し、混合物を攪拌しながら(300 rpm)、周囲温度で均質化する。次に、9.95 gのNaYCBV100ゼオライトを攪拌しながら(300 rpm)添加し、ゼオライトが溶解するまでこれを続ける。43.67 gのDABCO-C4構造化剤を、得られた溶液に溶解し、かくして、周囲温度で30分間攪拌しながら(450 rpm)均質化する。

【0045】

反応混合物は、下記のモル組成を有する。

100 SiO₂ : 1.67 Al₂O₃ : 50 Na₂O : 10 DABCO-C4 : 4000 H₂O

10

熟成工程

混合工程で得られた反応混合物を攪拌しながら24時間周囲温度に保つ。

【0046】

水熱処理工程

得られたゲルを、攪拌しながら(200 rpm)、150 の温度で6日間オートクレーブ中に放置する。得られた結晶を分離し、洗浄水のpHが8未満になるまで脱イオン水で洗浄する。洗浄した材料を乾燥させる。XRD分析は、得られた生成物がAFX構造を有する純粋な粗合成SSZ-16ゼオライト(ICDDシート、PDF04-03-1370)であることを示す。

【0047】

20

熱処理段階

粗合成SSZ-16ゼオライトを、乾燥N₂流下、550 で8時間処理し、次いで、乾燥気流下、550 で8時間仮焼する。強熱減量(LOI)は18重量%である。

【0048】

仮焼SSZ-16上のNH₄⁺イオン交換

仮焼したSSZ-16ゼオライトを、室温で攪拌しながら5時間、3モルのNH₄NO₃液と接する。NH₄NO₃液の体積と固形分の質量との比率は10である。得られた固体を濾別し、洗浄し、同じ条件下で交換手順をもう一度繰り返す。最終固体を分離し、洗浄し、乾燥させる。XRD分析は、得られた生成物がAFX構造(ICDDシート、PDF04-03-1370)を有するアンモニア形態の純粋な粗合成SSZ-16ゼオライト(NH₄-SSZ-16)であることを示す。

30

【0049】

熱処理段階

アンモニア形態のSSZ-16ゼオライト(NH₄-SSZ-16)を、550 の乾燥空気流下、1 /分の温度上昇勾配で8時間処理し、強熱減量(LOI)は4重量%である。得られた生成物は、プロトン化形態のSSZ-16ゼオライト(H-SSZ-16)である。

【0050】

H-SSZ-16上のCuイオン交換

H-SSZ-16ゼオライトを[Cu(NH₃)₄](NO₃)₂液に常温でかき混ぜながら1日間接触させる。最終固体を分離し、洗浄し、乾燥させる。XRD分析は、得られた生成物がAFX構造を有する純粋なSSZ-16ゼオライト(ICDDシート、PDF04-03-1370)であることを示す。X線蛍光(XRF)化学分析は、6.5のSi/Alモル比および3%のCuの重量パーセンテージを与えた。

40

【0051】

実施例2(発明によらない)

テトラエチレンペンタミン(TEPA)複合剤を用いて、Cuを直接取込んだSSZ-16ゼオライトの合成

混合工程

77.92 gの脱イオン水に2.64 gの水酸化ナトリウムを攪拌しながら(300 r

50

pm)、周囲温度で溶解した。この溶液に30.06gのケイ酸ナトリウムを添加し、混合物を攪拌しながら(300rpm)、周囲温度で均質化する。次に、1.52gのNaYCBV100ゼオライトを、300rpmで攪拌しながら先に得た溶液に注ぎ、これをゼオライトが溶解するまで続ける。この溶液を溶液2-1と呼ぶ。硫酸銅0.14gを10分間攪拌しながら脱イオン水10.94gに溶解し、次いでテトラエチレンペンタミン(TEPA)0.11gをこの銅溶液に溶解する。次に、溶液を300rpmで攪拌しながら溶液2-1に注ぐ。混合物を攪拌しながら10分間(300rpm)均質化し、次いで6.67のDABCO-C4構造化剤を添加し、かくしてそれを周囲温度で300rpmで10分間攪拌しながら均質化する。

【0052】

反応混合物は、下記のモル組成を有する。

100SiO₂:1.67Al₂O₃:50Na₂O:10DABCO-C4:0.38CuO:0.38TEPA:4000H₂O

熟成工程

混合工程で得られた反応混合物を攪拌しながら24時間周囲温度に保つ。

【0053】

水熱処理工程

得られたゲルを、200rpmで攪拌しながら、オートクレーブ中に150の温度で6日間放置する。得られた結晶を分離し、洗浄水のpHが8未満になるまで脱イオン水で洗浄する。洗浄した物質を乾燥させる。

【0054】

熱処理(仮焼)工程

粗合成SSZ-16ゼオライトを、乾燥N₂流下、550で8時間処理し、次いで、乾燥気流下、550で8時間仮焼する。

【0055】

仮焼ゼオライトのXRD分析は、得られた生成物がSSZ-16アルミノシリケートゼオライト(ICDDシート、PDF04-03-1370)であることを示す。X線蛍光(XRF)化学分析は、6.5のSi/Alモル比および3%のCuの重量パーセンテージを与えた。

【0056】

実施例3(本発明による)

この実施例では、Cuテトラエチレンペンタミン(TEPA)錯体を用いたゼオライト合成の第1段階と、続いて[Cu(NH₃)₄](NO₃)₂錯体とのイオン交換によるゼオライトの仮焼後の第2段階の2段階で、銅を取り込んでSSZ-16ゼオライトを合成する。

【0057】

混合工程

77.92gの脱イオン水に2.64gの水酸化ナトリウムを攪拌しながら(300rpm)、周囲温度で溶解した。この溶液に30.06gのケイ酸ナトリウムを添加し、混合物を周囲温度で300rpmで攪拌しながら均質化する。次に、1.52gのNaYCBV100ゼオライトを、300rpmで攪拌しながら先に得た溶液に注ぎ、これをゼオライトが溶解するまで続ける。この溶液を溶液2-1と呼ぶ。

【0058】

硫酸銅0.05gを10分間攪拌しながら脱イオン水10.94gに溶解し、次いでテトラエチレンペンタミン(TEPA)0.05gをこの銅溶液に溶解する。次に、溶液を300rpmで攪拌しながら溶液2-1に注ぐ。混合物を攪拌しながら10分間(300rpm)均質化し、次いで6.67のDABCO-C4構造化剤を添加し、かくしてそれを周囲温度で300rpmで10分間攪拌しながら均質化する。

【0059】

反応混合物は、下記のモル組成を有する。

10

20

30

40

50

1 0 0 S i O₂ : 1 . 6 7 A l₂ O₃ : 5 0 N a₂ O : 1 0 D A B C O - C 4 : 0 . 1 3 C u O : 0 . 1 3 T E P A : 4 0 0 0 H₂ O

熟成工程

混合工程で得られた反応混合物を攪拌しながら24時間周囲温度に保つ。

【0060】

水熱処理工程

得られたゲルを、200rpmで攪拌しながら、オートクレーブ中に150の温度で6日間放置する。

【0061】

得られた結晶を分離し、洗浄水のpHが8未満になるまで脱イオン水で洗浄する。洗浄した物質を乾燥させる。

10

熱処理（仮焼）工程

粗合成Cu-SSZ-16ゼオライトは8時間550の乾燥N₂流の下で処理し、その後、8時間550の乾燥空気の下で仮焼する。XRD分析は、得られた生成物がSSZ-16アルミノシリケートゼオライト（ICDDシート、PDF04-03-1370）であることを示す。X線蛍光（XRF）化学分析は、6.5のSi/Alモル比および1%のCuの重量パーセンテージを示した。

【0062】

Cu-SSZ-16上のCuイオン交換

仮焼したCuSSZ16ゼオライトを、[Cu(NH₃)₄](NO₃)₂液に常温でかき混ぜながら1日間接触させる。最終固体を分離し、洗浄し、乾燥させる。

20

【0063】

熱処理（仮焼）工程

[Cu(NH₃)₄](NO₃)₂液に接した後に得たCuSSZ16ゼオライトを550で8時間乾燥N₂気流下で処理し、その後550で8時間乾燥気流下で仮焼する。XRD分析は、得られた生成物がAFX構造を有する純粋なSSZ-16ゼオライト（ICDDシート、PDF04-03-1370）であることを示す。X線蛍光（XRF）化学分析は、6.5のSi/Alモル比および3%のCuの重量パーセンテージを与えた。

【0064】

実施例4（本発明による）

30

この実施例では、Cuトリエチレンテトラミン（TETA）錯体を用いたゼオライト合成の第1段階と、続いて[Cu(NH₃)₄](NO₃)₂錯体とのイオン交換によるゼオライトの仮焼後の第2段階の2段階で、銅を取り込んでSSZ16ゼオライトを合成する。

【0065】

混合工程

17.37gの水酸化ナトリウムを507gの脱イオン水に攪拌しながら(300rpm)、周囲温度で溶解する。この溶液に198gのケイ酸ナトリウムを添加し、混合物を攪拌しながら300rpm、周囲温度で均質化する。次に、9.95gのNaYCBV100ゼオライトを、300rpmで攪拌しながら先に得た溶液に注ぎ、これをゼオライトが溶解するまで続ける。この溶液を溶液4-1と呼ぶ。

40

【0066】

硫酸銅0.32gを脱イオン水73gに10分間攪拌しながら溶解し、次いでトリエチレンテトラミン（TETA）0.19gをこの銅溶液に溶解する。次に、この溶液を300rpmで攪拌しながら溶液4-1に注ぐ。混合物を攪拌しながら10分間(300rpm)均質化し、次いで43.7のDABCO-C4構造化剤を添加し、かくして周囲温度で300rpmで10分間攪拌しながら均質化する。

【0067】

反応混合物は、下記のモル組成を有する。

1 0 0 S i O₂ : 1 . 6 7 A l₂ O₃ : 5 0 N a₂ O : 1 0 D A B C O - C 4 : 0 . 1 3 C u O : 0 . 1 3 T E T A : 4 0 0 0 H₂ O

50

熟成工程

混合工程で得られた反応混合物を攪拌しながら24時間周囲温度に保つ。

【0068】

水熱処理工程

得られたゲルをオートクレーブに導入し、200rpmで攪拌しながら150の温度で6日間加熱する。得られた結晶を分離し、洗浄水のpHが8未満になるまで脱イオン水で洗浄する。洗浄した物質を乾燥させる。

【0069】

熱処理（仮焼）工程

粗合成Cu-SSZ-16ゼオライトは8時間550の乾燥N₂流の下で処理し、その後、8時間550の乾燥空気の下で仮焼する。仮焼ゼオライトのXRD分析は、得られた生成物がSSZ-16アルミノシリケートゼオライト（ICDDシート、PDF04-03-1370）であることを示す。X線蛍光（XRF）化学分析は、6.5のSi/Alモル比および1%のCuの重量パーセンテージを与えた。

10

【0070】

Cu-SSZ-16上のCuイオン交換

仮焼したCuSSZ16ゼオライトを、[Cu(NH₃)₄](NO₃)₂液に常温でかき混ぜながら1日間接触させる。最終固体を分離し、洗浄し、乾燥させる。

【0071】

熱処理（仮焼）工程

[Cu(NH₃)₄](NO₃)₂液に接した後に得たCuSSZ16ゼオライトを550で8時間乾燥N₂気流下で処理し、その後550で8時間乾燥気流下で仮焼する。XRD分析は、得られた生成物がAFX構造を有する純粋なSSZ-16ゼオライト（ICDDシート、PDF04-03-1370）であることを示す。X線蛍光（XRF）化学分析は、6.5のSi/Alモル比および3%のCuの重量パーセンテージを与えた。

20

【0072】

実施例5（本発明によるものではない）

この実施例では、Cuトリエチレンテトラミン（TETA）錯体を用いたゼオライト合成の第1段階と、続いて[Cu(NH₃)₄](NO₃)₂錯体とのイオン交換によるゼオライトの仮焼後の第2段階の2段階で、銅を取り込んでSSZ16ゼオライトを合成する。仮焼ゼオライト中のCuの最終パーセンテージは6%より大きい。

30

混合工程

17.37gの水酸化ナトリウムを507gの脱イオン水に攪拌しながら（300rpm）、周囲温度で溶解する。この溶液に198gのケイ酸ナトリウムを添加し、混合物を攪拌しながら300rpm、周囲温度で均質化する。次に、9.95gのNaYCBV100ゼオライトを、300rpmで攪拌しながら先に得た溶液に注ぎ、これをゼオライトが溶解するまで続ける。この溶液を溶液4-1と呼ぶ。

【0073】

硫酸銅0.32gを脱イオン水73gに10分間攪拌しながら溶解し、次いでトリエチレンテトラミン（TETA）0.19gをこの銅溶液に溶解する。次に、この溶液を300rpmで攪拌しながら溶液4-1に注ぐ。混合物を攪拌しながら10分間（300rpm）均質化し、次いで43.7のDABCO-C4構造化剤を添加し、かくして周囲温度で300rpmで10分間攪拌しながら均質化する。

40

【0074】

反応混合物は、下記のモル組成を有する。

100SiO₂ : 1.67Al₂O₃ : 50Na₂O : 10DABCO-C4 : 0.13CuO : 0.13TETA : 4000H₂O

熟成工程

混合工程で得られた反応混合物を攪拌しながら24時間周囲温度に保つ。

【0075】

50

水熱処理工程

得られたゲルをオートクレーブに導入し、200rpmで撹拌しながら150の温度で6日間加熱する。得られた結晶を分離し、洗浄水のpHが8未満になるまで脱イオン水で洗浄する。洗浄した物質を乾燥させる。

【0076】

熱処理（仮焼）工程

粗合成Cu-SSZ-16ゼオライトは8時間550の乾燥N₂流列の下で処理し、その後、8時間550の乾燥空気の下で仮焼する。XRD分析は、得られた生成物がSSZ-16アルミノシリケートゼオライト（ICDDシート、PDF 04-03-1370）であることを示す。X線蛍光（XRF）化学分析は、6.5のSi/Alモル比および1%のCuの重量パーセンテージを与えた。

10

【0077】

Cu-SSZ-16上のCuイオン交換

仮焼したCuSSZ16ゼオライトを、[Cu(NH₃)₄](NO₃)₂液に常温でかき混ぜながら1日間接触させる。最終固体を分離し、洗浄し、交換操作をもう一度繰り返す。

【0078】

熱処理（仮焼）工程

[Cu(NH₃)₄](NO₃)₂液に接した後に得たCuSSZ16ゼオライトを550で8時間乾燥N₂気流下で処理し、その後550で8時間乾燥気流下で仮焼する。XRD分析は、得られた生成物がAFX構造を有する純粋なSSZ-16ゼオライト（ICDDシート、PDF 04-03-1370）であることを示す。X線蛍光（XRF）化学分析は、6.5のSi/Alモル比および6.5%のCuの重量パーセンテージを与えた。

20

【0079】

実施例6（本発明によるものではない）

この実施例では、Cuトリエチレンテトラミン（TETA）錯体を用いたゼオライト合成の第1段階と、続いて[Cu(NH₃)₄](NO₃)₂錯体とのイオン交換によるゼオライトの仮焼後の第2段階の2段階で、銅を取り込んでSSZ16ゼオライトを合成する。仮焼ゼオライト中のCuの最終パーセンテージは1.5%未満である。

30

【0080】

混合工程

17.37gの水酸化ナトリウムを507gの脱イオン水に撹拌しながら（300rpm）、周囲温度で溶解する。この溶液に198gのケイ酸ナトリウムを添加し、混合物を撹拌しながら300rpm、周囲温度で均質化する。次に、9.95gのNaYCBV100ゼオライトを、300rpmで撹拌しながら先に得た溶液に注ぎ、これをゼオライトが溶解するまで続ける。この溶液を溶液4-1と呼ぶ。

【0081】

硫酸銅0.16gを脱イオン水73gに10分間撹拌しながら溶解し、次いでトリエチレンテトラミン（TETA）0.10gをこの銅溶液に溶解する。次に、この溶液を300rpmで撹拌しながら溶液4-1に注ぐ。混合物を撹拌しながら10分間（300rpm）均質化し、次いで43.7のDABCO-C4構造化剤を添加し、かくして周囲温度で300rpmで10分間撹拌しながら均質化する。

40

【0082】

反応混合物は、下記のモル組成を有する。

100SiO₂ : 1.67Al₂O₃ : 50Na₂O : 10DABCO-C4 : 0.06CuO : 0.06TETA : 4000H₂Oのモル組成を有する。

【0083】

熟成工程

混合工程で得られた反応混合物を撹拌しながら24時間周囲温度に保つ。

50

【 0 0 8 4 】

水熱処理工程

得られたゲルをオートクレーブに導入し、200rpmで撹拌しながら150の温度で6日間加熱する。得られた結晶を分離し、洗浄水のpHが8未満になるまで脱イオン水で洗浄する。洗浄した物質を乾燥させる。

【 0 0 8 5 】

熱処理（仮焼）工程

粗合成Cu-SSZ-16ゼオライトは8時間550の乾燥N₂流の下で処理し、その後、8時間550の乾燥空気の下で仮焼する。XRD分析は、得られた生成物がSSZ-16アルミノシリケートゼオライト（ICDDシート、PDF 04-03-1370）であることを示す。X線蛍光（XRF）化学分析は、6.5のSi/Alモル比および0.5%のCuの重量パーセンテージを与えた。

10

【 0 0 8 6 】

Cu-SSZ-16上のCuイオン交換

仮焼したCu-SSZ-16ゼオライトを、[Cu(NH₃)₄](NO₃)₂液に常温でかき混ぜながら2時間接触させる。得られた固体を分離し、洗浄し、乾燥させる。

【 0 0 8 7 】

熱処理（仮焼）工程

[Cu(NH₃)₄](NO₃)₂液に接した後に得たCuSSZ16ゼオライトを550で8時間乾燥N₂気流下で処理し、その後550で8時間乾燥気流下で仮焼する。XRD分析は、得られた生成物がAFX構造を有する純粋なSSZ-16ゼオライト（ICDDシート、PDF 04-03-1370）であることを示す。X線蛍光（XRF）化学分析は、6.5のSi/Alモル比および1.2%のCuの重量パーセンテージを与えた。

20

【 0 0 8 8 】

実施例7

製造された種々の材料のNO_x転化活性を評価するために、種々の操作温度で酸素（O₂）の存在下でアンモニア（NH₃）による窒素酸化物（NO_x）の還元のための触媒試験が実施される。実施例1および2に従って製造された、本発明によらない材料を、実施例3および4に従って製造された、本発明による材料と比較する。

30

【 0 0 8 9 】

各試験について、粉末形態の原料200mgを石英反応容器に入れる。ディーゼルエンジンからの排気ガス混合物の代表的な供給原料145l/hを反応容器に供給する。

【 0 0 9 0 】

この供給原料は、以下のモル組成を有する。

【 0 0 9 1 】

【表1】

O ₂	8.5%
CO ₂	9%
NO	400ppm
NH ₃	400ppm
H ₂ O	10%
N ₂	qp c

40

【 0 0 9 2 】

転換結果を図2および3に示し、実施例1、実施例2、実施例3、実施例4、実施例5および実施例6に従って製造した材料を用いて行った試験にそれぞれ対応するEx1、Ex2、Ex3、Ex4、Ex5およびEx6曲線を示す。

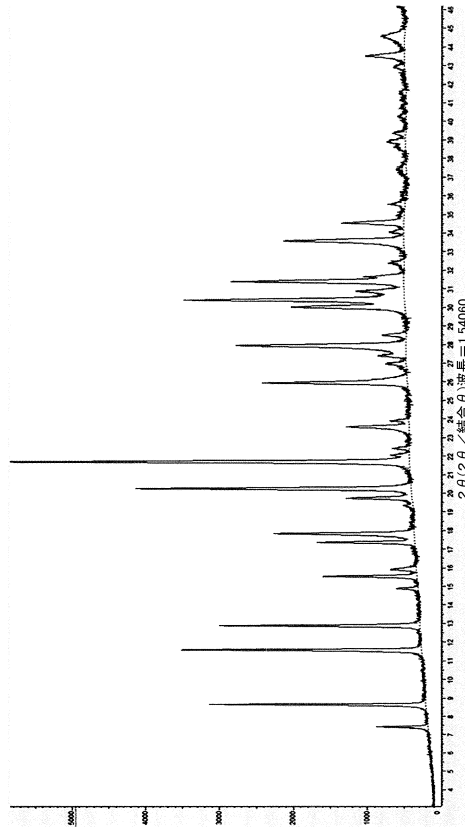
50

【0093】

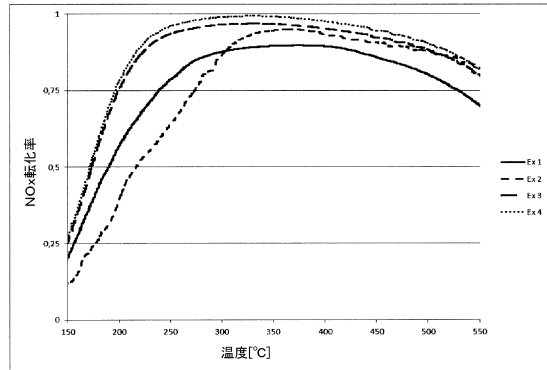
実施例1、実施例2、実施例5または実施例6に従って製造された原料よりも、本発明に従って製造された原料の方が良好なNOx転化率を有することが観察され、これは試験された全ての温度についてである。

【図面】

【図1】



【図2】

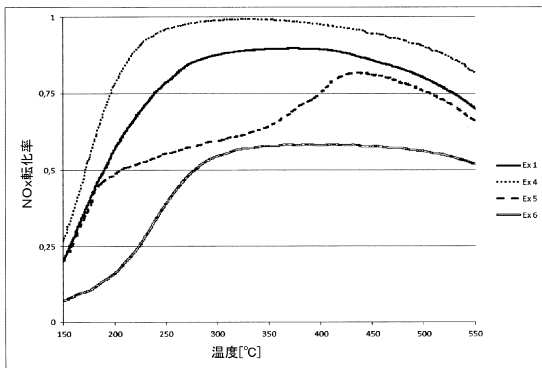


10

20

30

【図3】



40

50

フロントページの続き

- フランス国 6 9 3 6 0 スイマンドレース ケミン デ フランシゾン 4 5 0
(72)発明者 リド、 エリック
フランス国 6 9 3 6 0 コミュネ ルート デ マレンヌ 0 0 2 8 セ
- 審査官 田口 裕健
- (56)参考文献 特開 2 0 1 6 - 2 0 4 2 4 5 (J P , A)
特表 2 0 1 6 - 5 0 6 3 5 3 (J P , A)
特表 2 0 2 0 - 5 2 1 7 0 8 (J P , A)
Dustin W. Fickel et al. , Applied Catalysis B: Environmental , 2011年 , Vol. 102 , PP.441-448
- (58)調査した分野 (Int.Cl. , D B 名)
C 0 1 B 3 9 / 0 0 - 3 9 / 5 4
B 0 1 J 2 9 / 7 6
F 0 1 N 3 / 0 8 , 3 / 2 8
J S T P l u s / J S T 7 5 8 0 / J S T C h i n a (J D r e a m I I I)