

申請日期	88 年 8 月 23 日
案 號	88114390
類 別	BOLD ⁵³ /94

公告本

A4
C4

495377

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書

一、發明 名稱	中 文	氮氧化物貯存材料及由其製成的氮氧化物貯存觸媒
	英 文	Nitrogen oxide storage material and nitrogen oxide storing catalyst prepared therefrom
二、發明 創作人	姓 名	(1) 沃根·史華 Strehlau, Wolfgang (2) 猶瑞·葛博 Gobel, Ulrich (3) 羅塔·姆斯門 Mussmann, Lothar
	國 籍	(1) 德國 (2) 德國 (3) 德國
	住、居所	(1) 德國葛洛堡歐瓦街十二號 Oberwaldstrasse 12, DE-63538, Grobkrotzenburg, Germany (2) 德國漢特賽史華街十七號 Schulstrasse 17, DE-65795 Hattersheim, Germany (3) 德國奧芬巴克魯維格街 1 1 號 Ludwigstrasse 11, DE-63067 Offenbach, Germany
三、申請人	姓 名 (名稱)	(1) 提古沙-胡斯股份有限公司 Degussa-Huls Aktiengesellschaft
	國 籍	(1) 德國
	住、居所 (事務所)	(1) 德國法蘭克福(緬因區)魏斯佛羅恩路九號 Weissfrauenstrasse 9, DE-60311 Frankfurt am Main, Germany
	代 表 人 姓 名	(1) 武夫剛·偉伯 Weber, Wolfgang 馬特斯·史契夫 Schafer, Matthias

裝

訂

線

申請日期	88 年 8 月 23 日
案 號	88114390
類 別	

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書

一、發明 名稱	中 文	
	英 文	
二、發明 創作人	姓 名	(4) 藍納·陶母斯 Domesle, Rainer
	國 籍	(4) 德國 (4) 德國阿澤諾瑞南寶林五十六號 Rannenbergring 56, D-63755 Alzenau, Germany
三、申請人	姓 名 (名稱)	
	國 籍	
	住、居所 (事務所)	
	代 表 人 姓 名	

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
IPC分類：

A6
B6

本案已向：

國(地區) 申請專利, 申請日期: 案號: , 有 無主張優先權

德國 1998年 8月 24日 198 38 282.0 有主張優先權

有關微生物已寄存於: , 寄存日期: , 寄存號碼:

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝
訂
線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明（1）

本發明有關一種氮氧化物貯存材料，其含有至少一種供氮氧化物使用之貯存成分，其係為承載於高表面積擔體材料上之鹼土金屬鎂、鈣、鋇及鋇及鹼金屬鉀及銫之氧化物、混合氧化物、碳酸鹽或氫氧化物形式。

於汽油引擎部分，已發展所謂之貧引擎，以減少燃料消耗。此係於非滿載下時使用貧空氣／燃料混合物操作。貧空氣燃料混合物含有較完全燃燒該燃料所需者高之氧濃度。於對應之廢氣中，氧化成分氧（ O_2 ）及氮氧化物（ NO_x ）之含量較還原廢氣成分一氧化碳（ CO ）、氫（ H_2 ）及烴（ HC ）過量。貧廢氣通常含有3至15體積百分比之氧。然而，當於滿載或相對滿載下操作時，即使是貧操作汽油引擎，仍具有化學計量或甚至低於化學計量（即富含氧）之空氣／燃料組合物。

另一方面，柴油引擎係於所有條件皆遠高於化學計量空氣對燃料混合物之情況下操作。

如同於化學計量下操作之汽油引擎一般，因為來自貧引擎或柴油引擎之廢氣的高氧含量，故其中所包含之氮氧化物無法使用所謂之三向催化轉化器在同時使烴及一氧化碳氧化之下還原，以產生氮。

因此，為了自此等廢氣除去氮氧化物，已製造了氮氧化物貯存觸媒，其以硝酸鹽形式貯存貧廢氣中所含之氮氧化物。

氮氧化物貯存觸媒之操作模式係詳述於

SAE 950809中。是故，氮氧化物貯存觸媒係由

五、發明說明(2)

一觸媒材料組成，其通常係以塗層形式施加於由陶瓷或金屬所製造之惰性蜂巢結構——所謂之擔體結構——上。該觸媒材料含有氮氧化物貯存材料及觸媒活性成分。該氮氧化物貯存材料因此係由以高度分散形式沉積於一擔體材料上之實際氮氧化物貯存成分所組成。

鹼金屬、鹼土金屬及稀土金屬之鹼性氧化物尤其是氧化鋇係作為貯存成分，其與二氧化氮反應，以產生對應之硝酸鹽。已知此等氧化物材料於空氣存在下時大多為碳酸鹽及氫氧化物形式。此等化合物亦適於貯存氮氧化物。因此，本發明中係意換鹼性貯存氧化物，而亦包括對應之碳酸鹽及氫氧化物。

來自鉑族之貴金屬通常係作為催化活性成分，而此等成分通常與該貯存材料一起沉積於該擔體材料上。通常使用活性高表面積氧化鋁作為擔體材料。

催化活性成分之任務係將貧廢氣中之一氧化碳及烴轉化成二氧化碳及水。此外應將該廢氣中之任何一氧化氮氧化成二氧化氮，使其可與鹼性貯存材料反應而產生硝酸鹽。隨著該貯存材料中氮氧化物之摻入量的增加，該材料之貯存容量降低，因而需時常再生。就此而言，該引擎係於化學計量組合物或富空氣／燃料混合物下短時間操作。於還原條件下，於富廢氣中，所產生之硝酸鹽分解而產生氮氧化物，使用一氧化碳、氫及烴作為還原劑以還原成氮，而產生水及二氧化碳。該貯存觸媒於此操作期間係以三向觸媒轉化劑形式操作。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

編

五、發明說明 (3)

貯存材料之重要問題是其於高溫下之抗老化性不足。如 SAE Technical Paper 970746 所指出，氮氧化物貯存材料之重要老化機構包括實際貯存成分與該擔體材料反應。因此，當由位於氧化鋯上之氧化鋇所組成之貯存材料於 750 °C 下老化 24 小時時，發現產生鋯酸鋇 $BaZrO_3$ 。於氧化鈦上之氧化鋇產生鈦酸鋇。兩情況下，貯存成分與擔體材料之反應皆伴隨著氮氧化物貯存容量之大量損失。氧化鋯及氧化鈦因此不適於作為供鹼金屬及鹼土金屬貯存成分使用之擔體，因其於使用期間曝露於高溫下以，易與氧化鋇反應。氧化鋁係稍佳之擔體材料，但即使如此，於高溫下長期老化仍產生鋁酸鋇。

該專利文獻中已揭示各式各樣用以解決此種老化問題之貯存成分與擔體材料之組合物。因此，

EP 0 562 516 A1 描述一種由位於由氧化鋁、沸石、氧化鋯、矽酸鋁或二氧化矽所組成之擔體材料上之氧化鋇、氧化鏷及鉑所組成之觸媒，其中該氧化鋇及氧化鏷至少一部分形成一混合之氧化物。藉著此種混合氧化物，抑制鋁酸鏷之產生，否則將使該觸媒老化。

為了抑制貯存成分與由氧化鋁所構成之一擔體之反應，EP 0 645 173 A2 提出一種將鋰溶解於該擔體中之方法，其係形成氧化鋁與鋰之固體溶液。

EP 0 653 238 A1 提出一種作為擔體材料之固體溶液形式氧化鈦，其含有至少一種選自鹼金屬、鹼土金屬及稀土金屬之元素。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

裝

五、發明說明 (4)

EP 0 6 5 7 2 0 4 A 1 提出一種作為供氮氧化物貯存觸媒使用之擔體材料之混合氧化物 $TiO_2 - Al_2O_3$ ， $ZrO_2 - Al_2O_3$ 及 $SiO_2 - Al_2O_3$ 。此外，描述 TiO_2 、 Al_2O_3 、及鹼土金屬及稀土金屬之混合氧化物，尤其是 $TiO_2 - Al_2O_3 - Sc_2O_3$ 、 $TiO_2 - Al_2O_3 - Y_2O_3$ 、 $TiO_2 - Al_2O_3 - La_2O_3$ 及 $TiO_2 - Al_2O_3 - Nd_2O_3$ 以作為擔體材料。

EP 0 6 6 6 1 0 3 描述一種觸媒，其含有位於一多孔性擔體材料上之氮氧化物貯存成分及貴金屬。氧化鋁、沸石、氧化鋯、矽酸鋁及二氧化矽係作為擔體材料。該氮氧化物貯存成分及貴金屬係以極為密集之形式沉積於此等擔體上。此外，該觸媒可亦含有作為氧貯存成分之氧化鈾，其中氧化鈾係保持與該貴金屬分離，因而亦與該貯存成分分離。

EP 0 7 1 8 0 2 8 A 1 揭示一種耐熱性氮氧化物貯存材料。該高耐熱性係藉著使該氮氧化物貯存成分細密地分散於該擔體材料中而得到。就此而言，至少一種鹼金屬、一種鹼土金屬及一種稀土金屬之化合物的溶液與至少一種來自周期系統第 III b、IV a 及 IV b 族之金屬之氧化物溶膠的溶液混合，轉化成一凝膠，乾燥而鍛燒。形成之貯存材料係為非晶形。於實施例中，此貯存材料係特別與含有位於高表面積鈾／鋯混合氧化物上之鉑之觸媒粉末結合。該鈾／鋯混合氧化物因而於此情況下形成供鉑成

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(5)

分使用之擔體材料。

EP 0 771 584 A1 亦描述一種供觸媒使用之耐熱性擔體材料，亦由非晶形混合氧化物組成。該非晶形混合氧化物係包含一氮氧化物貯存成分，選自鹼金屬、鹼土金屬及稀土金屬，及氧化鋁，及至少一種選自氧化鈦、氧化鋯及二氧化矽之氧化物。該氧化鋁係為非晶形混合氧化物之重要組分，與該貯存成分比較下，莫耳比係為4至12。該擔體材料亦可含有作為氧貯存材料之氧化鈾。氧化鈾及氮氧化物貯存成分於該擔體材料中之彼此莫耳比僅介於0.5及3之間。根據

EP 0 771 584 A1 之數據，在此極限之外，將損及該耐熱性。

WO 97/02886 描述一種氮氧化物貯存觸媒，其中該貯存成分及催化活性成分彼此分離，但彼此相鄰。就此目的而言，貯存成分與觸媒成分係於兩重疊層形式下施加於一擔體結構上。或可將貯存成分及觸媒成分沉積於不同之擔體粒子上，之後以塗層形式一起施加於該擔體結構上。描述作為貯存材料之金屬氧化物、金屬氫氧化物、金屬碳酸鹽及金屬混合氧化物。該金屬可為鋰、鈉、鉀、銣、銻、鎂、鈣、鋇或鋇。

WO 97/02886 之貯存材料可含有硫吸收成分，以氧化鈾為佳，以防止被硫毒化。此氧化鈾可為排列於該貯存材料粒子側邊或分散於該氮氧化物貯存成分中之粒子形式。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(6)

所提出之解決方式皆提出具有適當之抗老化性之氮氧化物貯存材料。而且，若為所有已知貯存材料，貯存氮氧化物之鹼金屬及鹼土金屬氧化物因為與該擔體材料於高溫（ $\geq 700^{\circ}\text{C}$ ）下產生不可逆反應而失活，產生對應之鋁酸鹽、鋯酸鹽、矽酸鹽、鈦酸鹽等。之後該鹼金屬及鹼土金屬氧化物因損失鹼性而無法再貯存氮氧化物。因為該貯存成分通常較該擔體氧化物成莫耳過量，故該貯存成分可視時間、廢氣組成及廢氣溫度而完全與該擔體氧化物反應，以產生混合之氧化物。

德國專利公告 D E 1 9 7 1 3 4 3 2 A 1 描述一種供廢氣清潔觸媒使用之觸媒基質材料，其係藉著於介於 400 及 1100°C 間之溫度下使氧化鈾浸漬含有鋇及含有氧化鈾粒子之溶液，以於該氧化鈾粒子表面上形成氧化鋇。根據此份文件，氧化鋇與氧化鈾粒子之混合物係於相當高溫下鍛燒，以於該氧化鈾粒子表面上產生氧化鋇粗粒子。就此目的而言，由 800 至 1100°C 之溫度極為有效。該氧化鈾粒子以於 900°C 下鍛燒 24 小時為佳。此步驟產生粒徑介於 7 及 14 微米間之氧化鋇粒子。於 200°C 鍛燒溫度下，平均粒徑仍為 1.9 微米。

D E 1 9 7 1 3 4 3 2 A 1 之觸媒基質係用以製造對於清潔貧燃燒引擎之廢氣特別有效。因此，此觸媒係為所謂之貧 - NO_x 觸媒，可將貧廢氣中之氮氧化物還原成氮，產生含有足量還原性廢氣成分（一氧化碳及烴）之廢氣。該觸媒基質據說係促進該觸媒之溫度安定性。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明(7)

D E 1 9 7 1 3 4 3 2 A 1 中完全未提及該觸媒基質之氮氧化物貯存容量。

本發明之目的係提出一種氮氧化物貯存材料，其特徵為高度貯存效率，亦實質改善抗老化性。本發明另一目的係一種製備貯存材料之方法，及由該貯存材料、氮氧化物貯存觸媒製備位於一惰性擔體上之氮氧化物貯存物之方法，其係結合該貯存材料與鉑族貴金屬，及使用該氮氧化物貯存物及該貯存觸媒以處理來自貧操作內然機之廢氣之方法。

此目的係由一氮氧化物貯存材料達成，其含有至少一種供氮氧化物使用而為承載於一擔體材料上之鹼土金屬鎂、鈣、鋇及鋇及鹼金屬鉀及銫之氧化物、碳酸鹽或氫氧化物粒子形式之貯存成分。該氮氧化物貯存材料之特徵為該擔體材料係選自經摻雜之氧化鈾、鈾／鋳混合氧化物、鈦酸鈣、鈦酸鋇、鈦酸鋇、錫酸鋇、鋳酸鋇、氧化鎂、氧化釧、氧化鋳、氧化鈦、氧化鋇、氧化鋳、銅酸鋇、鈦酸鉛、鈦酸錫、鈦酸鉍、鈳酸釧、鎂酸釧及銅酸鋇或其混合物，而該氮氧化物成分之粒子係具有小於 1.5 微米之平均粒徑。

所使用之擔體材料可分成四種。第一種包括以氧化鈾為底質之擔體材料。此可為經摻雜之氧化鈾或鈾或鋳混合氧化物。此類配製劑中，此等材料個別具有大型結晶結構，因此非晶形。第二類包括化學計量複合混合氧化物，包含該貯存成分之氧化物及擔體氧化物。鈦酸鋇可為例如氧

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(8)

化鋇與氧化鈦之混合氧化物。此類型因此包括鈦酸鈣、鈦酸鋇、鈦酸鋇、錫酸鋇及鉛酸鋇。第三類包括純氧化物氧化鎂、氧化鋁、氧化鎘、氧化鈟、氧化鈟及氧化鈟。第四類包括其他混合氧化物、銅酸鈟鋇、鈦酸鉛、鈦酸錫、鈦酸鈟、鈟酸鋁、鎂酸鋁及銅酸鋇。

已知當供貯存成分使用之擔體材料與該貯存成分僅具有低或零反應傾向，且於貧引擎之交替貧及富廢氣組成下亦安定時，可得到一活性而抗老化之貯存材料，即該擔體材料之比表面積於實際貧引擎廢氣條件下應極為安定。

該貯存材料之理論貯存容量係由該擔體材料所承載之貯存成分的莫耳量產生。此最大貯存容量得到愈佳之利用，沉積於該擔體材料上之貯存成分愈細。因此建議選擇具有高比表面積之擔體材料，以於其上層沉積高分散形式之貯存成分。

使用作為氮氧化物貯存材料時，期望充填相對於該貯存材料總重為10至45重量百分比之貯存成分，以20至30重量百分比為佳。視實際用量而定，該擔體材料因而應具有大於10之比表面積，以大於50米²/克為佳（如DIN般測量）。其總孔隙度係由中孔（孔徑d = 2至30毫微米）所組成，而大孔（孔徑d > 30毫微米）應大於0.1毫升/克，以大於0.3毫升/克為佳。

使用X-射線研究證明，所述之擔體材料與該貯存成分僅具有極小之反應傾向。此外，其可得到大於10米²/克之比表面積，而於貧引擎之廢氣條件下產生適當之安定

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

編

五、發明說明 (10)

水溶液中，使銻及錯以碳酸鹽或草酸鹽之形式一起沉澱而製備。過濾或乾燥之後，該沉澱物藉鍛燒轉化成對應之氧化物。或，亦可於鹼性介質中進行共沉澱。

若為共熱水解，則加熱去除由羥基硝酸銻及摻雜元素之羥基硝酸鹽所組成之溶膠中之水。該羥基硝酸鹽從而分解成對應之氧化物。共熱水解係描述於例如 WO 98 / 16472 中。

藉浸漬摻雜氧化銻時，該氧化銻——粉末材料形式——係浸漬所需摻雜氧化物之先質化合物的水溶液。經常使用所謂之孔隙浸漬，其中該摻雜氧化物之先質化合物係溶解於一體積之水中，對應於該氧化銻粉末之吸水能力。

藉沉澱摻雜氧化銻時，該氧化銻係以粉狀材料形式分散於該摻雜元素之先質化合物的水溶液中。藉著緩緩添加鹼，將氫氧化物形式之貯存成分沉澱於該擔體材料上。

就所討論之方法而言，共沉澱及共熱水解為最佳。其於該氧化銻粒子之整體截面上產生極均勻之摻雜。

於所有四種方法中，該先質化合物或其幾乎不可溶之沉澱物係藉著於高達 800 °C 之溫度下鍛燒而轉化成對應之氧化物。

適用於貯存成分之擔體材料亦為銻 / 錯混合氧化物，唯無法使用氧化錯作為唯一擔體材料，因其例如與氧化鋇反應而產生錯酸鋇。此反應在成為與氧化銻之混合氧化物中之成分時減少，因為該氧化銻罩蓋該氧化錯，而大幅抑制任何氧化錯與氧化鋇之反應。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (11)

可購得氧化鈾相對於氧化鋯之混合比例範圍極大之鈾／鋯混合氧化物，與純氧化鈾相同，亦廣泛地於習用三向觸媒轉化器中作為氧貯存材料。鈾／鋯混合氧化物可例如藉著機械式混合或浸漬及共沉澱方法製備。本發明中，此等材料作為擔體材料之優越性質對於貯存成分極為重要。其氧貯存容量係較不重要。

鈾／鋯混合氧化物中之氧化鋯濃度相對於混合氧化物之總重不超過 25 重量百分比（以 20 重量百分比為佳）時，該混合氧化物具有作為供貯存成分使用之擔體的較佳性質。然而，為了提供於還原廢氣條件下具有適當之安定性的氧化鈾，該混合氧化物中氧化鈾之濃度應不低於 1 重量百分比。介於 5 及 15 重量百分比間之氧化鋯濃度特佳。使用 10 重量百分比濃度之氧化鋯可得到極佳結果。若含有高於 25 重量百分比之氧化鋯，該氧化鈾無法再罩蓋該氧化鋯以防止其於高溫下與該貯存成分反應。含有 30 重量百分比氧化鋯之鈾／鋯混合氧化物因此不再適於在高廢氣溫度下之操作條件下作為供貯存成分用之擔體材料。

前述先前技藝亦經常使用稀土金屬氧化物作為氮氧化物貯存成分。然而，已發現本發明貯存材料所使用之氧化鈾以於該貯存成分中具有低貯存容量分率為最佳，以判定於本發明中作為擔體材料之氧化鈾的分類。此亦考慮於本發明貯存材料中，該擔體材料與該貯存成分相較下係高莫耳過量之情況。

可使用擔體材料相對於貯存成分為 2 : 1 至 25 : 1

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

編

五、發明說明 (13)

製備本發明貯存材料時，該貯存成分係以適當之方式摻入或施加於該擔體材料上。此情況下，可使用摻雜氧化鈾時所述之共沉澱、共熱水解、浸漬及沉澱技術。該材料以藉著將該擔體材料浸漬貯存成分之可溶性先質，之後乾燥，並於 300 至 800 °C 之溫度下鍛燒而製備為佳，其中該先質係轉化成實際氧化貯存成分。冷卻至室溫之後，該貯存成分與空氣中之二氧化碳及溼氣反應，如前文所述，其某部分可為碳酸鹽或氫氧化物形式。

根據本發明，需謹慎地進行，使得所選擇之材料對擔體 / 貯存成分不易形成混合氧化物。此亦適用於共沉澱及共熱水解。於此兩情況下，形成混合氧化物之誤失可能性形成實質上由擔體材料組成之功能區域，及實質上由貯存成分組成之功能區域。

該經浸透擔體材料之鍛燒係製造該貯存材料之重要步驟。鍛燒方式實質影響該粒子之大小或形成氧化鋇或碳酸鋇粒子之功能區域的大小。此粒子大小應小於 1.5，以小於 1 微米為佳，以針對該貯存成分與該廢氣之接觸提供大表面積。小粒徑亦改善氮氧化物及硫氧化物之貯存動態行為，因為該反應物僅於該貯存成分粒子內擴散至短小距離。因此，氮氧化物於小貯存粒子中之貯存可處理因引擎負載之迅速變化所致之廢氣組成改變。

將貯存成分之粒子大小限制於低於 1 至 1.5 微米之值時，該鍛燒之溫度及期間需適當地選擇。使用 500 °C 之鍛燒溫度及 2 小時之時間可得到小於 1 微米之粒徑。貯

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (14)

存粒子之粒徑可藉著使用透射式電子顯微鏡或藉著評估 X 射線繞射分析之繞射尖峰之寬度而測定。

水溶性化合物係作為該貯存成分之先質或先質化合物，諸如例如乙酸鹽、硝酸鹽、工硝酸鹽、氯化物、氫氧化物等。以乙酸鹽為佳，因為已證明乙酸鹽促進貯存成分小粒子之形成。

用以使該擔體材料安定化之摻雜元素亦可添加於包含可溶性先質形式之貯存成分先質之浸漬溶液中，以於一加工方法中進行該摻雜元素之摻雜及該貯存成分之塗佈。

貯存成分可於將該貯存成分之水溶性化合物之溶液添加於該擔體材料上，而藉著添加沉澱試劑而使之沉積於該擔體材料上之方式下沉澱。適於鋇及鋇之陰離子使用之沉澱試劑係為碳酸銨及草酸銨。

該貯存材料可用以製造氮氧化物貯存。此等係為由金屬或陶瓷所製造之惰性蜂巢結構，其流動通道係塗佈貯存材料。欲塗佈該蜂巢結構時，該粉狀貯存材料係經加工而產生塗佈分散水溶液，使用已知之塗佈方法施加於蜂巢結構上，之後乾燥並鍛燒。

製備此等氮氧化物貯存時，該貯存材料亦可“於原位”製備，即使用未經處理之擔體材料以產製一塗佈分散水溶液。該貯存成分及安定成分係於其可溶性先質之形式下添加於此等塗佈分散液中。該蜂巢結構隨之塗佈此塗佈分散液，將塗層乾燥並鍛燒。該貯存材料之產製因而僅於該蜂巢結構上之塗層中進行。使用此種方法可節省鍛燒步驟

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (15)

或亦可製造僅含有該擔體材料之塗佈分散液。該蜂巢結構係塗佈此分散液，乾燥並鍛燒。之後經塗佈之蜂巢結構係藉著浸漬該貯存成分可溶性先質與視情況使用之摻雜元素而塗佈，乾燥，並鍛燒。此情況下，該貯存材料係僅於該蜂巢結構上之塗層中產生。亦可使用所述之製備方法的任何組合。

本發明貯存材料可特別與習用貯存材料結合。因此當該貯存材料與例如含有位於已知擔體材料例如氧化鋇或 γ -氧化鋁（活性氧化鋁）上之貯存成分之材料混合時，可使該氮氧化物之貯存安定性大幅改善。前述“原位”製備方法亦可於任何組合下使用於此類混合貯存材料。

本發明貯存材料以經加工而產生氮氧化物貯存觸媒為佳，該觸媒係由一個其中流動通道係塗佈該觸媒材料之惰性蜂巢結構所組成。該觸媒材料係由該貯存材料及觸媒活性金屬成分組成。該觸媒活性成分可位於該貯存材料本身上或位於個別擔體材料上，以氧化鋁為佳。此時以使用經安定化之氧化鋁為佳。該氧化鋁經常摻雜有鏷或鋇以達到安定化之效果。此等類型之材料係市售品。

製備氮氧化物貯存觸媒時，亦可使用各式各樣之“原位”技術，其中僅於經塗佈蜂巢結構之最終鍛燒過程中形成該貯存材料。

以下實施例及對照例係描述某些製備方法。圖中：

圖 1：氮氧化物貯存之上游及下游 NO_x 濃度之圖示，以

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (16)

決定該貯存之效率。

圖 2 至 18：來自數個實施例及對照例而以廢氣溫度函數表示之氮氧化物 / 貯存觸媒貯存效率；個別係為初製觸媒及已於引擎中老化之觸媒。

預備試驗：

不同擔體材料於 850 °C 下空氣中鍛燒 24 小時之期間測試其與氮氧化物貯存成分反應之傾向。

選擇氧化鉀及氧化鋇以作為氮氧化物貯存成分，各藉著浸漬沉積於該擔體材料上。20 克鋇或 20 克氧化鉀施加於各個 100 克之擔體材料上。

經鍛燒之貯存材料使用 X - 射線繞射 (XRD) 測定由該特定擔體材料及該貯存成分產製混合氧化物之預測產能。結果列示於表 1。

表 1 除了所測試之擔體名稱之外，另有其初製狀態之 BET 表面積及其組成。所產製之混合氧化物係列示於“混合氧化物”欄中。“最大反射”及“第二大反射”欄中係為可能產製之混合氧化物所得之兩個最重要之反射的繞射角。該反射之強度之量係列示於相鄰欄中。本發明中，適當之擔體材料係為與該貯存成分之反應傾向極低者。此係為該反射無法偵測或僅具有“弱”至“中度”之強度的情況。特別情況係為鈦酸鋇已為氧化鋇與氧化鈦之混合氧化物，故於鍛燒期間不產生任何修飾。

可表 1 所示，習用擔體材料氧化鋁、氧化鈦、氧化鋁

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (17)

及鎂／鋁尖晶石 ($MgAl_2O_4$) 於所選擇之老化條件下，極有效率地產製氧化鋇與氧化鉀之強混合氧化物。氧化鎂無法與氧化鋇形成混合氧化物。若為氧化鈾，則未發現理論上可能之鈾酸鋇 ($BaCeO_3$) 之產製。該鈾／鋇混合氧化物具有氧化鋇濃度漸增之鋇酸鋇。然而，於鈾／鋇混合氧化物中有高達約 30 重量百分比濃度之氧化鋇時，可容許產製混合氧化物。矽酸鋇亦不與該貯存成分反應。

根據本發明，適用於氮氧化物貯存成分之擔體材料與該貯存成分產生混合氧化物之傾向應極低，其比表面積於內燃機之還原及氧化廢氣條件下之安定性適當，亦應具有高於 $10 \text{ 米}^2 / \text{克}$ 之比表面積。

雖然氧化鈾完全滿足第一及第三項條件，但其較不適於作為供該貯存成分使用之擔體材料，因為其比表面積於還原廢氣條件下僅具有低安定性，諸如例如於貧行程汽油引擎之高負載區域中。若為矽酸鋇，則雖然該貯存成分未產製混合氧化物，但其初製狀態之比表面積太低，而無法得到適量之高度分散形式貯存成分。此應用於所使用之矽酸鋇的特別修飾。然而，使用經特別設計以製備矽酸鋇之方法，亦可製備於初製狀態下具有極大表面積之材料。此情況下，其亦適於作為供本發明貯存材料使用之擔體材料。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (18)

表 1: 經測試之擔體材料及與其與該貯存成分產生混合氧化物之傾向

擔體材料	BET 表面積 (米 ² /克)	組成(重量百分比)	混合氧化物	最大反射 2θ	最大反射之強度	第二大反射 2θ	第二大反射之強度
氧化鎂	59	>99 MgO	---	---	---	---	---
氧化鈣	184	>99 CeO ₂	BaCeO ₃ K ₂ CeO ₃	28.59 29.76	無法測定 無法測定	41.09 34.48	無法測定 無法測定
鈾/鈷氧化物	220	99 CeO ₂ /1 SiO ₂	BaCeO ₃ K ₂ CeO ₃	28.59 29.76	無法測定 無法測定	41.09 34.48	無法測定 無法測定
鈾/鈷氧化物	87	90 CeO ₂ /10 ZrO ₂	BaZrO ₃	30.12	弱	53.49	弱
鈾/鈷氧化物	152	70 CeO ₂ /30 ZrO ₂	BaZrO ₃	30.12	中	53.49	中
鈾/鈷氧化物	128	93 CeO ₂ /7 ZrO ₂	BaZrO ₃	30.12	弱	53.49	弱
矽酸鈣	4	>99 ZrSiO ₄	BaZrO ₃	30.12	弱	53.49	弱
氧化鈮	14	>99 Y ₂ O ₃	---	---	---	---	---
鈾/鐳氧化物	151	88 CeO ₂ /12 Pr ₆ O ₁₁	BaCeO ₃	28.59	弱	41.09	弱
鈾/釷氧化物	162	91 CeO ₂ /9 Nd ₂ O ₃	BaCeO ₃	28.59	弱	41.09	弱
鈦酸鈹	24	>99 BaTiO ₃	BaTiO ₃	31.57	不變	38.89	不變
氧化鈣	33	>98 ZrO ₂	BaZrO ₃ K ₄ Zr ₁₁ O ₂₄	30.12 31.21	強 強	53.49 44.32	強 強
氧化鈦	78	>98 TiO ₂	BaTiO ₃ K ₂ Ti ₆ O ₁₃	31.57 11.48	強 強	38.89 29.26	強 強
氧化鋁	189	>98 Al ₂ O ₃	BaAl ₂ O ₄	28.28	強	34.32	中
矽酸鋁	300	95 Al ₂ O ₃ /5 SiO ₂	BaAl ₂ O ₄	28.28	強	34.32	中
Mg 尖晶石	142	31 MgO/69 Al ₂ O ₃	BaAl ₂ O ₄	28.28	強	34.32	強

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

裝

五、發明說明 (19)

N O x 貯存觸媒及其 N o x 貯存效率

以下實施例中，使用本發明貯存材料製備各種氮氧化物貯存觸媒，並使其氮氧化物貯存效率與非本發明貯存觸媒進行比較。

貯存效率係針初製及經老化之觸媒測定。製備該觸媒時，於某些情況下，該貴金屬觸媒成分及該貯存成分係沉積於個別擔體粒子上，而於該形式下導入該觸媒調配物中。於其他情況下，貴金屬及貯存成分係沉積於同一擔體粒子上，而直接使彼此接觸。試驗顯示本發明貯存材料之優點於兩種情況下皆極明顯，而與例如貴金屬相對於該貯存成分之位置無關。

該氮氧化物貯存觸媒係於一引擎試驗床上老化 5 0 小時，使用具有 2 公升容量之引擎。該觸媒入口之最高溫度係調側 7 5 0 °C。因為特定觸媒上之放熱反應，該觸媒床溫度增加至約 8 3 0 °C。於還原廢氣條件下，使用標準化之空氣對燃料比例 $\lambda = 0.97$ ，每 1 2 0 秒周期性地使燃料各斷流 5 秒，而進行老化。於該燃料斷流期間，空氣對燃料比例急劇地由 0.97 變成高出 1 許多之值。

該觸媒之氮氧化物貯存效率係於合成氣體單元上測定。此時，該貯存觸媒係使用所謂之富／貧循環操作，其中該觸媒係於特定溫度下周期性地接受貧及後續之富廢氣之作用。貧廢氣組合物係藉著添加氧且同時降低一氧化碳及氫濃度而產製。富廢氣組合物係藉相反方法產製。

於該貧相中，氮氧化物係藉由特定觸媒貯存。於富相

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (20)

吸附期間，該氮氧化物於該觸媒上反應，以產生氮，而同時消耗該廢氣中之還原性成分一氧化碳、氫及烴。

圖 1 顯示理想化之此種行爲。測量期間，該廢氣具有 500 v p p m (百萬分之體積份數) 之一氧化氮 (NO) 固定濃度。進入該貯存觸媒 (NO_xIn) 中之氮氧化物濃度因此由圖 1 中之虛線直線表示。該貯存觸媒下游之氮氧化物濃度 (NO_xOut) 先爲零，因爲初製貯存觸媒於理想狀況下與該廢氣中之所有氮氧化物鍵結。隨著時間之增加，該貯存觸媒變成充填有氮氧化物，而其貯存容量降低。因此愈來愈少之氮氧化物鍵結於該貯存觸媒上，使得觸媒下游可測到氮氧化物濃度之增加，約等於該貯存觸媒被氮氧化物完全飽和之後之原始濃度。因此，於特定一段時間 (於圖 1 中爲 80 秒) 之後，需啓動該貯存觸媒之再生。此係藉著濃縮該廢氣而進行約 20 秒之時間。此使所貯存之氮氧化物解吸，於理想狀況下，此等物質於該貯存觸媒上完全反應，故於再生期間，該貯存觸媒之下游完全無法測得氮氧化物。之後，再次使貧廢氣通經該系統，而完全再次起始氮氧化物之貯存。

貯存觸媒之即時貯存效率係定義爲以下比例

$$\frac{NO_x In - NO_x Out}{NO_x In}$$

如圖 1 所示，此效率係爲時間相依性。因此，評估該貯存觸媒時，貯存效率係於特定貯存期上積分，而依序以 8 個

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂

五、發明說明 (21)

貯存循環平均：

$$S = \frac{1}{8} \sum_{i=1}^8 \int_{t=0}^{80} \frac{NO_x In - NO_x Out}{NO_x In} dt \times 100 [\%].$$

貯存效率 S 因此並非材料常數，而係視特定之富貧循環而定。評估所製備之貯存觸媒時，選擇以下條件：

富／貧循環之參數：

空間速度：5,000 小時⁻¹

溫度範圍：150 - 500 °C，階度為 50 °C

富／分循環數：每個溫度階度 8 次

貧相之期間：80 秒

富相之期間：20 秒

該廢氣之組成

貧相		富相	
氣體成分	濃度	氣體成分	濃度
NO	500 vppm	NO	500 vppm
CO ₂	10.0 vol. %	CO ₂	10.0 vol. %
H ₂ O	10.0 vol. %	H ₂ O	10.0 vol. %
C ₃ H ₆	50 vppm	C ₃ H ₆	50 vppm
O ₂	8.0 Vol.-%	O ₂	0.2 Vol.-%
CO	0.0 Vol.-%	CO	4.0 Vol.-%
H ₂	0.0 Vol.-%	H ₂	1.3 Vol.-%

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (22)

於圖 2 至 16 中，此種方式所測定之不同貯存觸媒之貯存效率係相對於該廢氣溫度繪圖。

實施例 1 :

此實施例中，氮氧化物貯存觸媒係藉著先製造本發明之氮氧化物貯存材料及兩種觸媒粉末而製備。該三種粉狀材料隨後經處理以形成一觸媒。

製備該貯存材料時，550 克於初鍛燒狀態下之 BET 表面積為 $87 \text{ 米}^2 / \text{克}$ 之鈾 / 鋳混合氧化物 (90 重量百分比氧化鈾及 10 重量百分比氧化鋳) 藉著浸漬乙酸鋇水溶液而塗佈 100 克氧化鋇，之後乾燥，並於 500°C 空氣中鍛燒。鍛燒期間係為 2 小時。鍛燒之結果將可溶性乙酸鋇以氧化鋇及 / 或碳酸鋇形式固定於該擔體材料上。確定該乙酸鋇不會在後續製備期間再次進入溶液中。

形成之氧化鋇粒子或碳酸鋇粒子之尺寸個別借助透射式電子顯微鏡測定。平均粒徑係小於 1 微米。

為製造鈾 / 鋁氧化物粉末，藉著浸漬四胺硝酸鈾水溶液，之後乾燥，於 500°C 空氣中鍛燒，而將 1.5 克鈾沉積於 700 克初鍛燒狀態之 BET 表面積為 $210 \text{ 米}^2 / \text{克}$ 之氧化鋁上。

製造鈳 / 鋁氧化物粉末時，藉著浸漬硝酸鈳水溶液，之後乾燥，於 500°C 下鍛燒，而將 1.5 克鈳沉積於

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

結

五、發明說明 (23)

1 0 0 克初鍛燒狀態之 B E T 表面積為 1 4 2 米² / 克之氧化鋁上。

此方式所製備之三種粉末攪拌於一分散水溶液中，研磨成 3 至 5 微米之粒徑 (d_{50})。來自分散液之氧化物固體藉著浸漬法施加於由堇青石所製造之市售蜂巢結構上。

依此方式塗佈之蜂巢結構係於 1 2 0 °C 下於乾燥箱中乾燥。重複該浸漬及乾燥階段，直至每升蜂巢結構體積充填 2 3 0 克氧化物質。所塗佈之蜂巢結構之後於 5 0 0 °C 下鍛燒 4 小時。最終觸媒因此含有 1 5 . 9 克 / 升之氧化鋇、8 7 . 2 克 / 升之鈾 / 鈳混合混合物、1 2 6 . 9 克 / 升之氧化鋁、2 . 4 克 / 升之鉑及 0 . 2 4 克 / 升之銻。

對照例 1 :

以實施例 1 所述之方式製造觸媒，但氧化鋇不使用於實施例 1 所使用之鈾 / 鈳混合氧化物上 (含有 9 0 重量百分比之 CeO_2)，而係使用於 B E T 表面積為 1 4 2 米² / 克之 γ - 氧化鋁上。

對照例 2

以實施例 1 所述之方式製造另一觸媒，但氧化鋇不施加於實施例 1 所使用之鈾 / 鈳混合氧化物上 (含有 9 0 重量百分比之 CeO_2)，而係施加於 B E T 表面積為 7 8 米² / 克之氧化鈦上。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (24)

對照例 3

以實施例 1 所述之方式製造另一觸媒，但氧化鋇不施加於實施例 1 所使用之鈾／鋳混合氧化物上（含有 90 重量百分比之 CeO_2 ），而係施加於含有 30 重量百分比之氧化鋳而 BET 表面積為 $152 \text{ 米}^2 / \text{克}$ 之鈾／鋳混合氧化物上。

對照例 4

以實施例 1 所述之方式製造另一觸媒，但氧化鋇不施加於實施例 1 所使用之鈾／鋳混合氧化物上（含有 90 重量百分比之 CeO_2 ），而係施加於 BET 表面積為 $184 \text{ 米}^2 / \text{克}$ 之純氧化鈾上。

實施例 2：

得自實施例 1 之觸媒藉著浸漬乙酸鋳水溶液、乾燥及後續鍛燒而填充另外 1.5 克 氧化鋳每升蜂巢結構體積。

實施例 3：

得自實施例 1 之觸媒藉著浸漬硝酸鈹水溶液、乾燥及後續鍛燒而填充另外 1.5 克 氧化鈹每升蜂巢結構體積。

實施例 4：

使用 BET 表面積為 $59 \text{ 米}^2 / \text{克}$ 之氧化鎂以取代實施

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝
訂

五、發明說明 (25)

例 1 所使用之鈾 / 鋳混合氧化物。

實施例 5 :

得自實施例 4 之觸媒藉著浸漬乙酸鋇水溶液、乾燥及後續鍛燒而填充另外 8 克氧化鋇每升蜂巢結構體積。

實施例 6 :

本發明貯存材料係藉著使作為擔體材料之氧化鎂及作為貯存成分之氧化鋇根據以下方式共沉澱而製得：

MgCl₂ (13 . 8 莫耳) 及 BaCl₂ (0 . 65 莫耳) 之水溶液自滴定管逐滴導入 9 . 8 升氨溶液中。該氨溶液劇烈攪拌，保持於固定 pH 11 . 0 及溫度 60 °C。過濾所得之沉澱物，以軟水洗滌，於 120 °C 空氣中乾燥，於 600 °C 下鍛燒 4 小時。

此方式所得之 BaO / MgO 粉末以與實施例 1 所製備之貯存材料 (於鈾 / 鋳混合氧化物上之氧化鋇) 相同之方式摻入完全之觸媒調配物中。

實施例 7 :

另一種本發明貯存材料係藉著使作為擔體材料之氧化鎂及作為貯存成分之氧化鋇根據以下方式共沉澱而製得：

MgCl₂ (13 . 8 莫耳) 及 BaCl₂ (0 . 65 莫耳) 之水溶液自滴定管逐滴導入 9 . 8 升 1 . 5 莫耳濃度之碳酸鈉溶液中。該碳酸鈉溶液劇烈攪拌，保持於固定

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (26)

溫度 60 °C。過濾所得之沉澱物，以軟水洗滌，於 120 °C 空氣中乾燥，於 600 °C 下鍛燒 4 小時。

此方式所得之 BaO / MgO 粉末以與實施例 1 所製備之貯存材料（於鈾 / 鋳混合氧化物上之氧化鋇）相同之方式摻入完全之觸媒調配物中。

實施例 8：

另一種本發明貯存材料係藉著使作為擔體材料之氧化鋅及作為貯存成分之氧化鋇根據以下方式共沉澱而製得：

Pr (NO₃)₃ (3 . 2 莫耳) 及 Ba (NO₃)₂ (0 . 6 5 莫耳) 之水溶液自滴定管逐滴導入 19 . 2 升 (NH₄)₂C₂O₄ 溶液中。該 (NH₄)₂C₂O₄ 溶液劇烈攪拌，保持於固定溫度 60 °C。同時添加氨水溶液以使 pH 保持於 6 . 6。過濾所得之沉澱物，以軟水洗滌，於 120 °C 空氣中乾燥，於 600 °C 下鍛燒 4 小時。

此方式所得之 BaO / Pr₆O₁₁ 粉末以與實施例 1 所製備之貯存材料（於鈾 / 鋳混合氧化物上之氧化鋇）相同之方式摻入完全之觸媒調配物中。

實施例 9：

另一種本發明貯存材料係藉著使作為擔體材料之氧化鈾及氧化鋅及作為貯存成分之氧化鋇根據以下方式共沉澱而製得：

Ce (NO₃)₄ (2 . 8 莫耳)、Pr (NO₃)₃ (

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (27)

0.4 莫耳) 及 $Ba(NO_3)_2$ (0.65 莫耳) 之水溶液自滴定管逐滴導入 19.2 升 $(NH_4)_2C_2O_4$ 溶液中。該 $(NH_4)_2C_2O_4$ 溶液劇烈攪拌，保持於固定溫度 60°C。同時添加氨水溶液以使 pH 保持於 6.6。過濾所得之沉澱物，以軟水洗滌，於 120°C 空氣中乾燥，於 600°C 下鍛燒 4 小時。

此方式所得之 $BaO/CeO_x/PrO_y$ 粉末以與實施例 1 所製備之貯存材料 (於鈾/鋳混合氧化物上之氧化鋇) 相同之方式摻入完全之觸媒調配物中。

實施例 10 :

使用與 12 重量百分比氧化鋳共沉澱而經安定化之氧化鈾取代實施例 1 所使用之鈾/鋳混合氧化物。經安定化之氧化鈾具有 BET 表面積 151 米²/克。

實施例 11 :

使用與 9 重量百分比氧化釷共沉澱而經安定化之氧化鈾取代實施例 1 所使用之鈾/鋳混合氧化物。經安定化之氧化鈾具有 BET 表面積 162 米²/克。

實施例 12 :

使用實施例 10 所製備之經氧化鋳安定化之氧化鈾以作為該貯存成分之擔體材料。與實施例 10 不同地，該經安定化之氧化鈾不浸漬氧化鋇，而係浸漬相同重量之氧化

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

結

五、發明說明 (28)

鋇以作為貯存成分。

實施例 1 3 :

實施例 1 0 之最終觸媒係藉著浸漬乙酸鋇水溶液，乾燥及鍛燒，而充填另外 8 克氧化鋇每升蜂巢結構體積。

實施例 1 4 :

使用經 1 重量百分比之二氧化矽安定化而 B E T 表面積為 2 1 9 米² / 克之氧化鈾取代實施例 1 所使用之鈾 / 鈳混合氧化物。

實施例 1 5 :

先以與實施例 1 4 相同之方式製備 N O_x 貯存材料。然而，藉著後續浸漬硝酸鈣水溶液、乾燥及鍛燒，而於經二氧化矽安定化之氧化鈾上施加另外 6 重量百分比之氧化鈣。

實施例 1 6 :

先根據實施例 1 所列之重量數據製造該觸媒，但製備方法經修飾。首先製備實施例 1 所述之三種粉末，即 P t - 鋁單氧化物、R h - 鋁氧化物及未反應之鈾 / 鈳混合氧化物（9 0 重量百分比氧化鈾及 1 0 重量百分比氧化鈳）。研磨該分散液之後，塗佈由堇青石所製造之蜂巢結構。於 3 0 0 °C 空氣中乾燥該塗層之後，該蜂巢結構具有

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

結

五、發明說明 (29)

2 1 0 克 / 升蜂巢結構之塗層濃度。之後藉著浸漬乙酸鋇水溶液、乾燥及於 5 0 0 °C 之空氣中鍛燒 4 小時，而於該觸媒上充填 2 5 克氧化鋇。

於此實施例中，該氧化鋇於該貯存成分中之濃度與所有其他實施例比較之下，係由 1 6 克 / 升增至 2 5 克 / 升。因為此實施例所選擇之製備方法之故，不僅依據本發明所使用之擔體材料鈾 / 鋳混合氧化物塗佈有氧化鋇，兩觸媒粉末 (Pt - Al₂O₃ 及 Rh - Al₂O₃) 亦同。為了針對此點提供適當之補償，該貯存觸媒上之氧化鋇濃度增高。

實施例 1 7 :

使用實施例 1 所述之方式製備另一觸媒。然而，與實施例 1 不同地，該貯存材料並非藉著使該鈾 / 鋳混合氧化物浸漬乙酸鋇而製備，而係使用與碳酸銨共沉澱反應之方式。此情況下，將 5 5 0 克鈾 / 鋳混合氧化物 (9 0 重量百分比之氧化鈾及 1 0 重量百分比之氧化鋳) 分散於 7 0 0 毫升水及 1 6 6 克乙酸鋇中，對應於添加 1 0 0 克氧化鋇。在連續攪拌下，緩緩逐滴添加 6 3 克碳酸銨於 3 0 0 毫升水中之溶液於該分散液中。鋇以不可溶之碳酸鋇形式沉澱於該擔體材料上。該分散液再藉著添加 7 1 5 克鉑 / 鋁氧化物粉末及 1 0 1 . 5 克銻 / 鋁氧化物粉末而處理，如實施例 1 所述，即經研磨、塗佈及鍛燒。

此種製備方法優於實施例 1 所述之方法，因可省略鍛

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (30)

燒該貯存材料以使乙酸鋇轉化成氧化鋇之步驟。鋇係於沉澱期間以碳酸鋇形式直接固定於該貯存材料上。

實施例 1 8 :

以實施例 1 7 所述之方式製備另一種觸媒。81 克草酸銨於 1 8 0 0 毫升水中之水溶液於此實施例中作為沉澱試劑。

如圖 1 至 1 6 所示，對照例 1 至 4 之觸媒具有約略與本發明觸媒相同之初製活性。老化之後，對照觸媒之貯存效率——尤其是由 2 0 0 至 3 5 0 °C 之溫度範圍內——降低之幅度遠超過本發明觸媒。對照觸媒之貯存效率通常因老化而降低約 4 0 至 5 0 百分比，而本發明觸媒之效率則僅降低 1 0 至 2 5 百分比。

實施例 1 9 :

以實施例 1 所述之方式製備另一觸媒。然而，與實施例 1 不同地，供貯存成分使用之擔體材料係選自由 9 0 重量百分比氧化鈾及 1 0 重量百分比氧化鏷所組成之混合氧化物。此混合氧化物材料係藉著氧化鈾與氧化鏷先質之共沉澱而製備。此擔體具有比表面積 1 4 0 米²/克。

此貯存材料之氮氧化物貯存效率係針對初製及經引擎老化之觸媒而由廢氣溫度列示於圖 1 7 中。

對照例 5

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

編

五、發明說明 (31)

使用實施例 1 所述之方式製備另一觸媒。該貯存材料係根據 D E 1 9 7 1 3 4 3 2 A 1 之觸媒基質材料的揭示而製備。該擔體材料係選自比表面積為 $100 \text{ 米}^2 / \text{克}$ 之純氧化鈾。浸漬乙酸鋇之後，將該材料乾燥，如 D E 1 9 7 1 3 4 3 2 A 1 所述之實施例 1 般於 900°C 溫度下鍛燒 2 4 小時之時間。

此貯存材料之氮氧化物貯存效率係針對初製及經引擎老化之觸媒而就廢氣溫度列示於圖 1 8 中。

圖 1 8 係證明 D E 1 9 7 1 3 4 3 2 A 1 之觸媒基質材料於前述老化條件下於內燃機廢氣中具有低溫安定性。初製貯存材料於 250°C 下具有已低於本發明貯存材料之貯存效率。高於 250°C 時，該貯存效率迅速下降。

該貯存效率於高溫下之迅速下降可能係因於 900°C 下鍛燒的 2 小時期間形成大型氧化鋇粒子。大型粒子顯然降低該貯存方法之動力性質。於高於 250°C 之溫度下，二氧化氮與一氧化氮間之平衡移向一氧化氮。因此，若藉著與該貯存成分反應而迅速自兩氮氧化物間之平衡移除由該觸媒所產生之二氧化氮，則僅能於高溫下得到良好貯存效率。但大型氧化鋇粒子無法達成此項功能。

四、中文發明摘要(發明之名稱： 氮氧化物貯存材料及由其製成的氮) 氧化物貯存觸媒

本發明有關一種氮氧化物貯存材料，其含有至少一種供氮氧化物使用之貯存成分，其係為承載於高表面積擔體材料上之鹼土金屬鎂、鈣、鋇及鋇及鹼金屬鉀及銫之氧化物、混合氧化物、碳酸鹽或氫氧化物形式。該貯存材料之特徵為該擔體材料係選自經摻雜之氧化鈾、鈾／鋯混合氧化物、鈦酸鈣、鈦酸鋇、鈦酸鋇、錫酸鋇、鋯酸鋇、氧化鎂、氧化釷、氧化釷、氧化鈾、氧化鈾、氧化鋯、氧化鋯、銅酸鋇、鈦酸鉛、鈦酸錫、鈦酸鋇、鈷酸釷、鎂酸釷及銅酸鋇或其混合物。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

英文發明摘要(發明之名稱：)

Nitrogen oxides storage material and nitrogen oxides storing catalysts prepared therefrom

The invention relates to a nitrogen oxides storage material which contains at least one storage component for nitrogen oxides in the form of an oxide, mixed oxide, carbonate or hydroxide of the alkaline earth metals magnesium, calcium, strontium and barium and the alkali metals potassium and caesium on a high surface area support material. The storage material is characterised in that the support material is selected from the group comprising doped cerium oxide, cerium/zirconium mixed oxide, calcium titanate, strontium titanate, barium titanate, barium stannate, barium zirconate, magnesium oxide, lanthanum oxide, praseodymium oxide, samarium oxide, neodymium oxide, yttrium oxide, zirconium silicate, yttrium barium cuprate, lead titanate, tin titanate, bismuth titanate, lanthanum cobaltate, lanthanum manganate and barium cuprate or mixtures thereof.

訂

線

公告本

六、申請專利範圍

附件二(A):

第 88114390 號專利申請案

中文申請專利範圍修正本

民國 91 年 1 月修正

1、一種氮氧化物貯存材料，其含有至少一種供氮氧化物使用而為承載於一擔體材料上之鹼土金屬鎂、鈣、鋇及鋇及鹼金屬鉀及銫之氧化物、碳酸鹽或氫氧化物粒子形式之貯存成分，其中該擔體材料係選自經摻雜之氧化鈾、鈾／鋯混合氧化物、鈦酸鈣、鈦酸鋇、鈦酸鋇、錫酸鋇、鋯酸鋇、氧化鎂、氧化釷、氧化鋯、氧化鈾、氧化鈾、氧化釷、氧化鋯、氧化鈾、氧化鈾、銅酸鈾、鈦酸鉛、鈦酸錫、鈦酸鈾、鈾酸釷、鎂酸釷及銅酸鋇或其混合物，而該氮氧化物成分之粒子係具有小於 1.5 微米之平均粒徑。

2、如申請專利範圍第 1 項之氮氧化物貯存材料，其中使用一經摻雜之氧化鈾作為擔體材料，其係藉著共沉澱、共熱水解、浸漬或沉澱而摻雜有相對於貯存材料總重為 0.5 至 20 重量百分比之至少一種選自矽、鈦、釷及鹼土金屬或其混合物之元素的氧化物。

3、如申請專利範圍第 1 項之氮氧化物貯存材料，其中使用一鈾／鋯混合氧化物作為擔體材料，其氧化鋯含量相對於混合氧化物之總重係為 1 至 25 重量百分比。

4、如申請專利範圍第 1 項之氮氧化物貯存材料，其中使用該鈾／鋯混合氧化物係藉著共沉澱、共熱水解、浸漬或沉澱而摻雜有相對於貯存材料總重為 0.5 至 20 重

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

量百分比之至少一種選自矽、鈦、鉍及稀土金屬或其混合物之元素的氧化物。

5、如申請專利範圍第1項之氮氧化物貯存材料，其含有相對於貯存材料之總重係為10至45重量百分比之貯存成分。

6、如申請專利範圍第1項之氮氧化物貯存材料，其中該擔體材料係具有至少10米²/克之比表面積。

7、一種製備如申請專利範圍第1至6項中任一項之氮氧化物貯存材料的方法，其中該貯存成分係藉著浸漬水溶性先質化合物，之後乾燥及鍛燒，而沉積於該擔體材料上，選擇該鍛燒之溫度及期間，使得該貯存成分之粒徑保持小於1.5微米。

8、一種製備如申請專利範圍第1至6項中任一項之氮氧化物貯存材料的方法，其中該貯存成分係藉著使用沉澱試劑沉澱於該分散水溶液中之擔體材料上，乾燥及鍛燒而製備，該鍛燒之溫度及期間係經選擇，使得該貯存成分之粒徑保持小於1.5微米。

9、一種製備如申請專利範圍第1至6項中任一項之氮氧化物貯存材料的方法，其中該貯存成分係藉著由該擔體材料之先質化合物與該貯存成分之水溶液共沉澱，乾燥及鍛燒而製備，該鍛燒之溫度及期間係經選擇，使得該貯存成分之粒徑保持小於1.5微米。

10、一種氮氧化物貯存物，其含有位於由陶瓷或金屬所製造之惰性蜂巢結構的流動通道牆表面上而為塗層形

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

式之貯存材料，其中該貯存材料係為如申請專利範圍第 1 至 6 項中任一項之材料。

1 1、如申請專利範圍第 1 0 項之氮氧化物貯存物，其中該塗層含有位於氧化鋁或經安定化之氧化鋁上的其他貯存成分。

1 2、如申請專利範圍第 1 0 或 1 1 項之氮氧化物貯存物，其係用以處理來自貧操作內燃機之廢氣，該內燃機係周期性地自貧操作交替至富操作，其中該廢氣中所含之氮氧化物係於貧廢氣條件下由該氮氧化物貯存材料所貯存，再於富廢氣條件下釋出。

1 3、一種氮氧化物貯存觸媒，含有至少一種氮氧化物貯存材料及至少一種鉑金屬鉑、鈮、銻及銱，其係為位於一惰性擔體結構上之塗層形式，其中該氮氧化物貯存材料係為如申請專利範圍第 1 至 6 項中任一項之材料。

1 4、如申請專利範圍第 1 3 項之氮氧化物貯存觸媒，其中其亦含有氧化鋁或經安定化之氧化鋁及至少一種以氧化鈾為底質之氧貯存材料。

1 5、如申請專利範圍第 1 4 項之氮氧化物貯存觸媒，其中該鉑金屬係沉積於該氧化鋁或該經安定化之氧化鋁上。

1 6、如申請專利範圍第 1 5 項之氮氧化物貯存觸媒，其中貯存成分亦沉積於該氧化鋁或該經安定化之氧化鋁及該氧貯存材料上。

1 7、如申請專利範圍第 1 3 至 1 6 項中任一項之氮

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

氧化物貯存觸媒，其係用以去除來自貧操作內燃機之廢氣中之氮氧化物，該內燃機係周期性地自貧模式操作交替至富模式操作，其中該氮氧化物係於貧廢氣條件下由該氮氧化物貯存觸媒所貯存，並由該觸媒活性成分借助該廢氣中所含之還原性成分而大部分還原成氮。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

公告本

NOx 貯存效率之測定

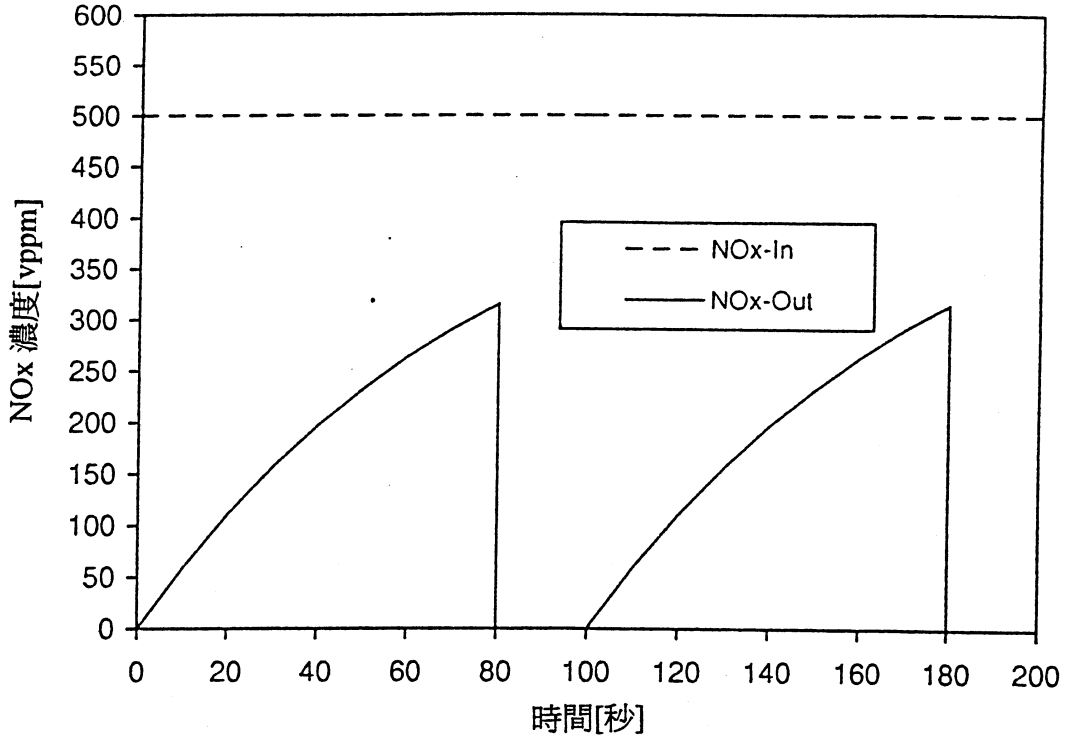


圖 1

實施例 1 之 NOx 貯存效率

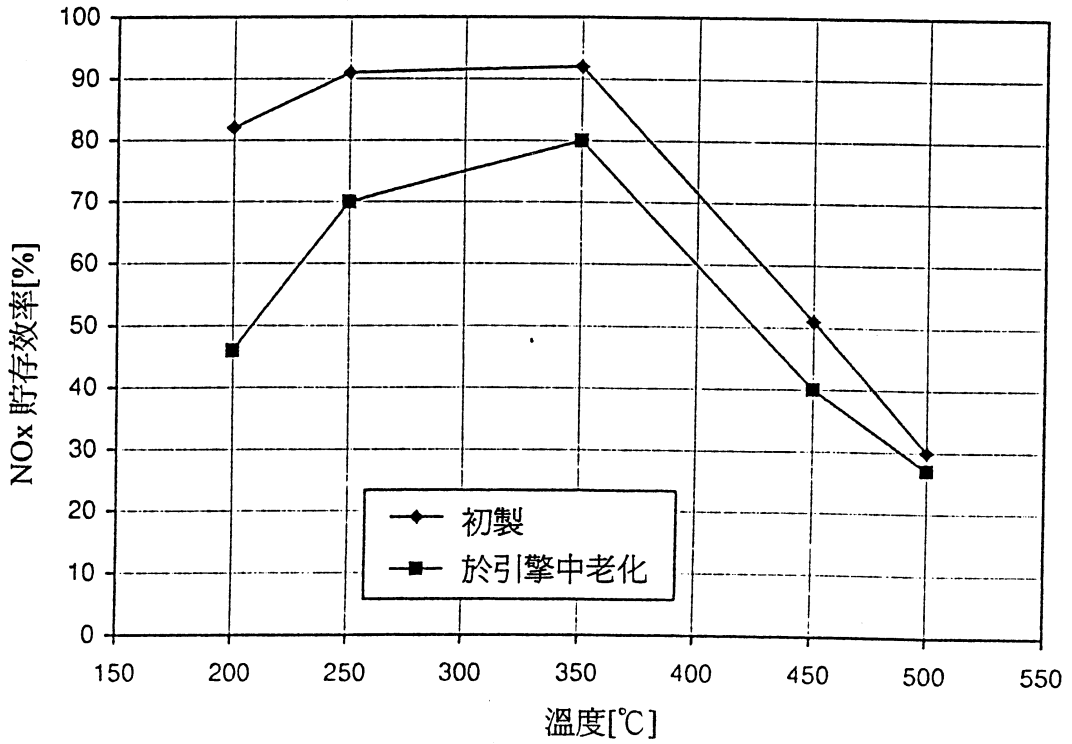


圖 2

對照例 1 之 NOx 貯存效率

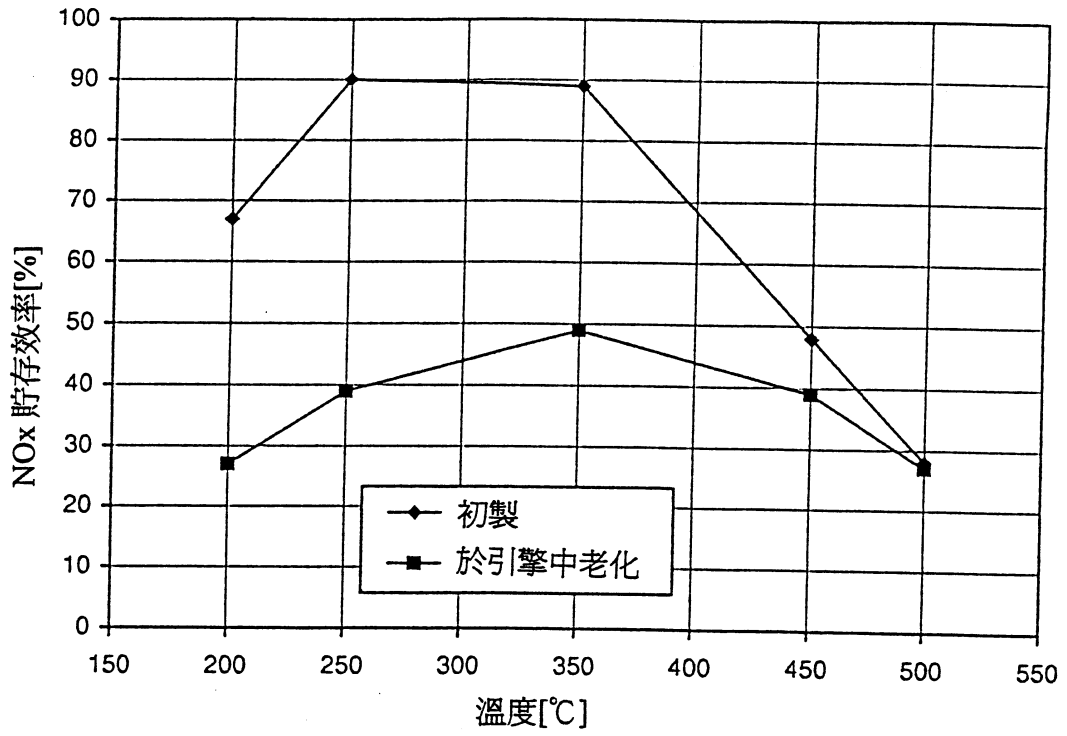


圖 3

對照例 2 之 NOx 貯存效率

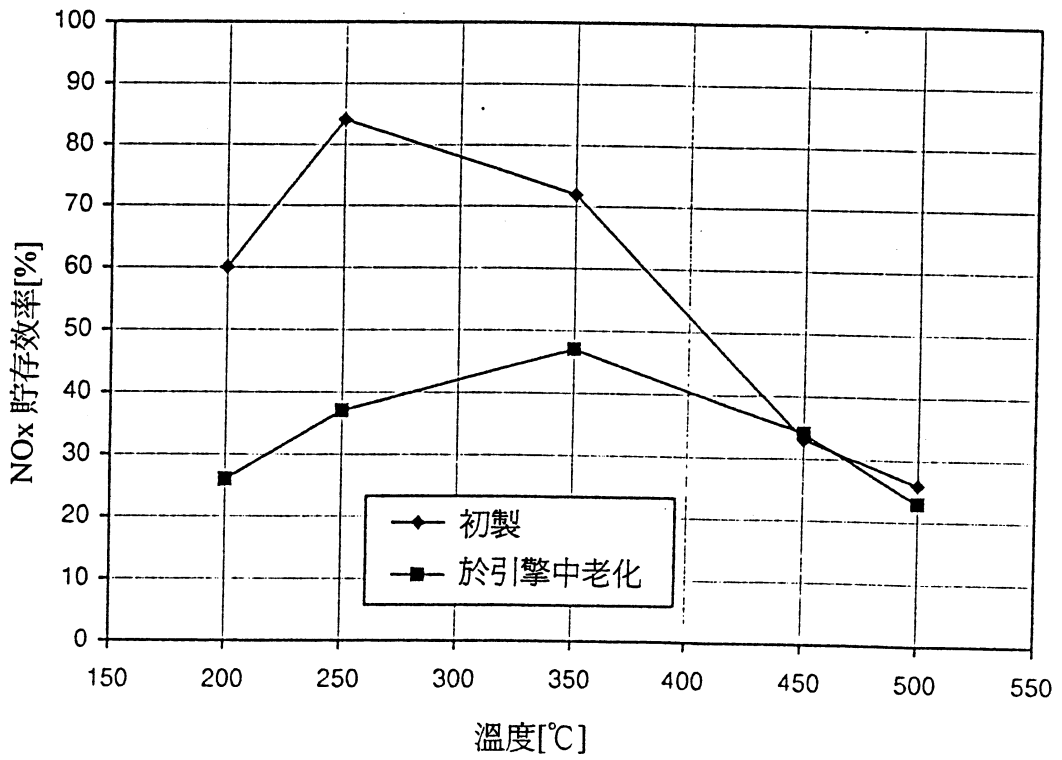


圖 4

對照例 3 之 NOx 貯存效率

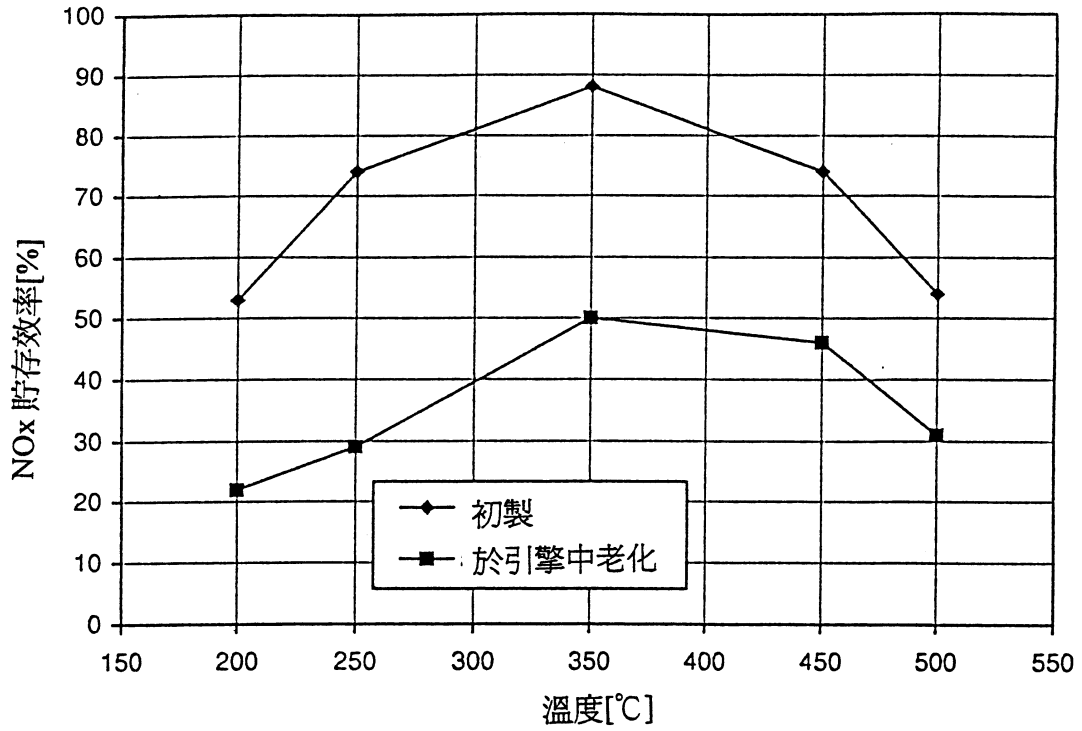


圖 5

對照例 4 之 NOx 貯存效率

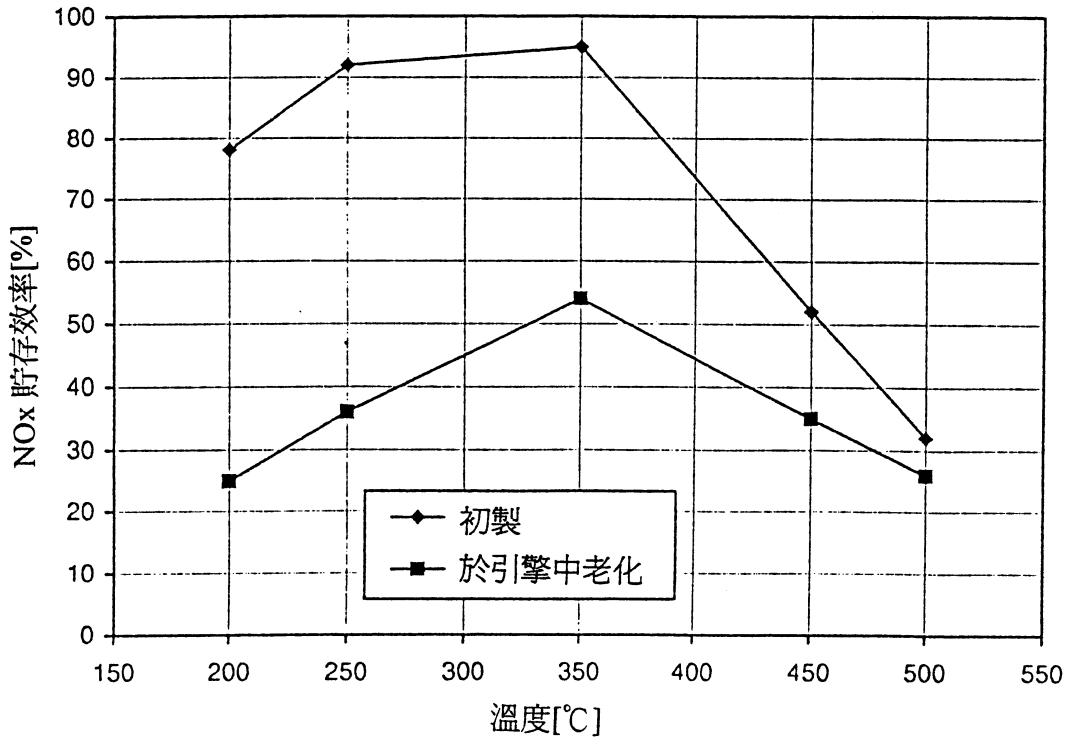


圖 6

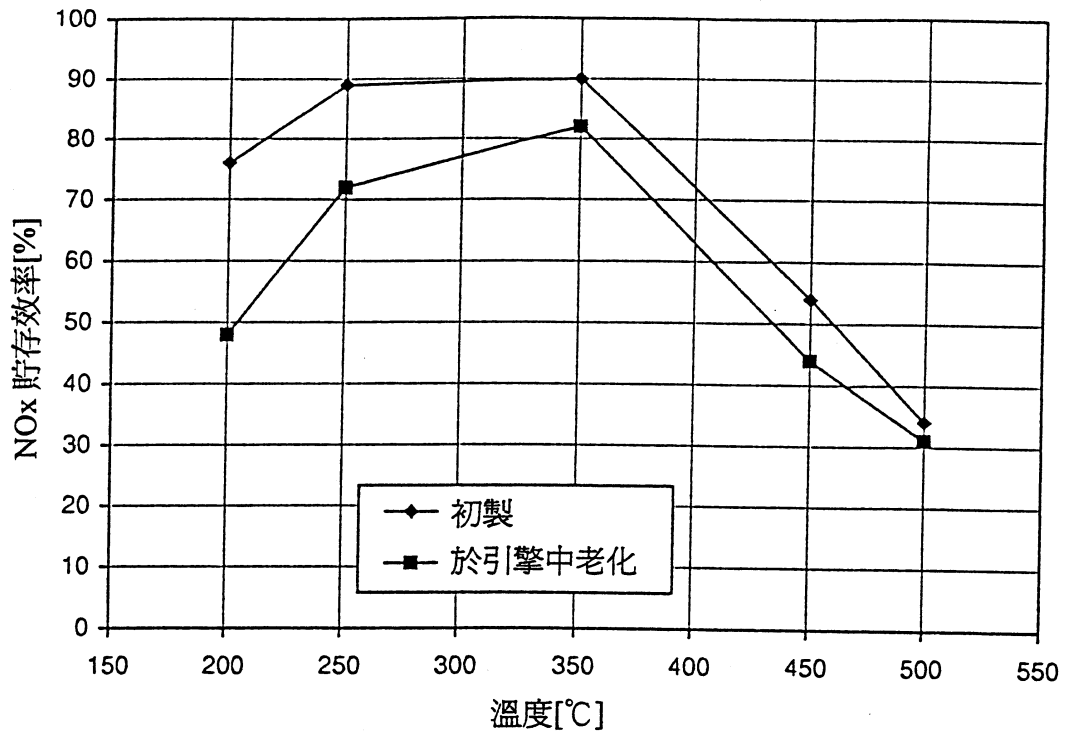
實施例 2 之 NO_x 貯存效率

圖 7

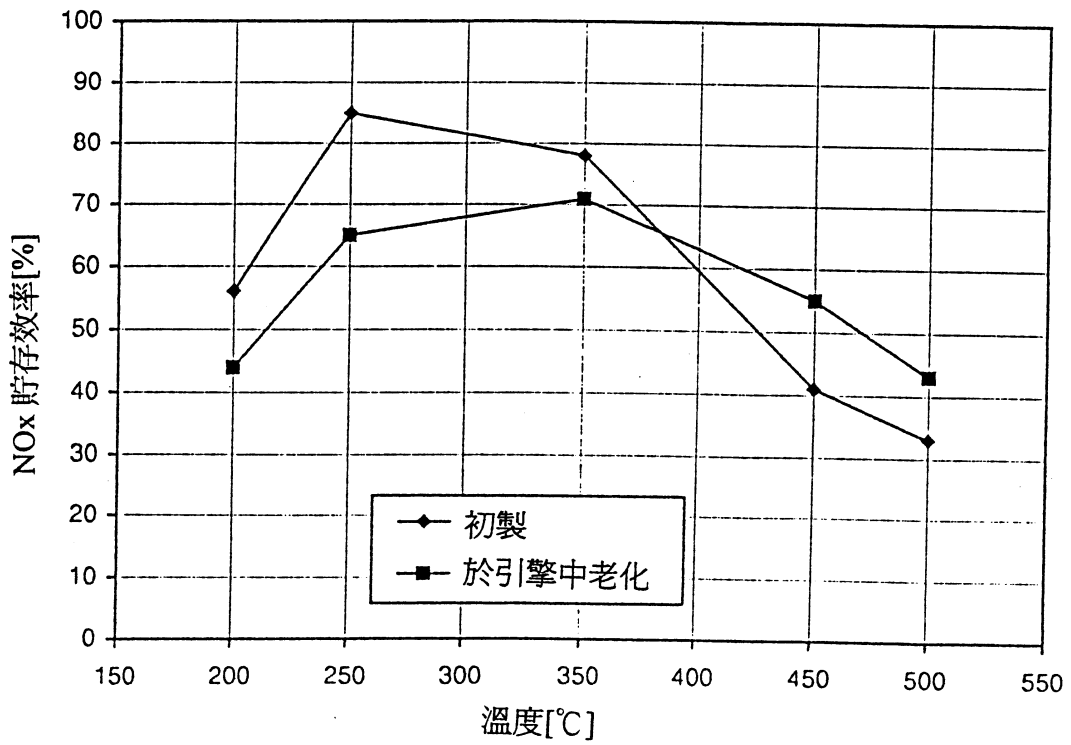
實施例 4 之 NO_x 貯存效率

圖 8

實施例 5 之 NO_x 貯存效率

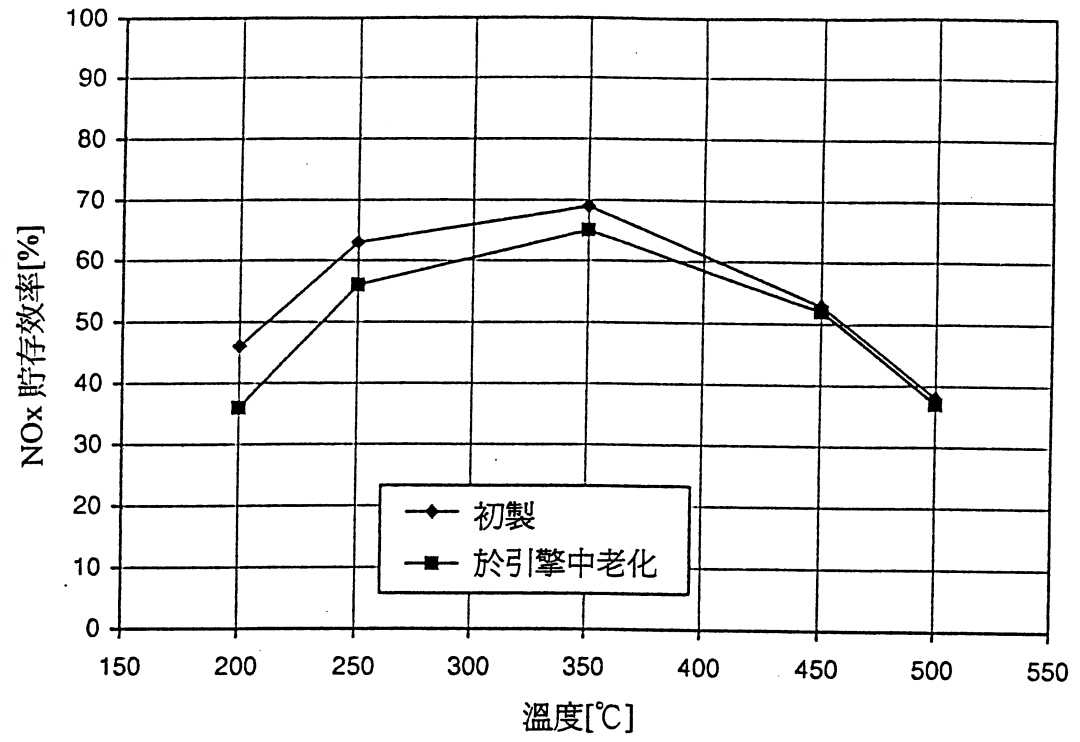


圖 9

實施例 10 之 NO_x 貯存效率

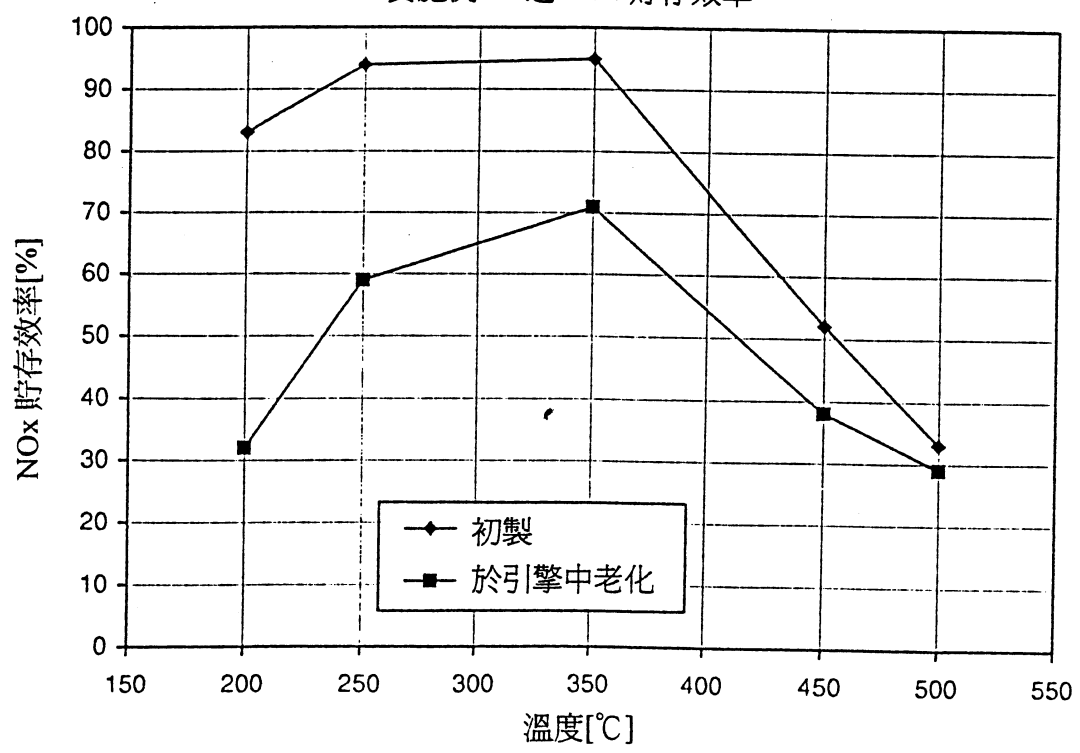


圖 10

實施例 12 之 NOx 貯存效率

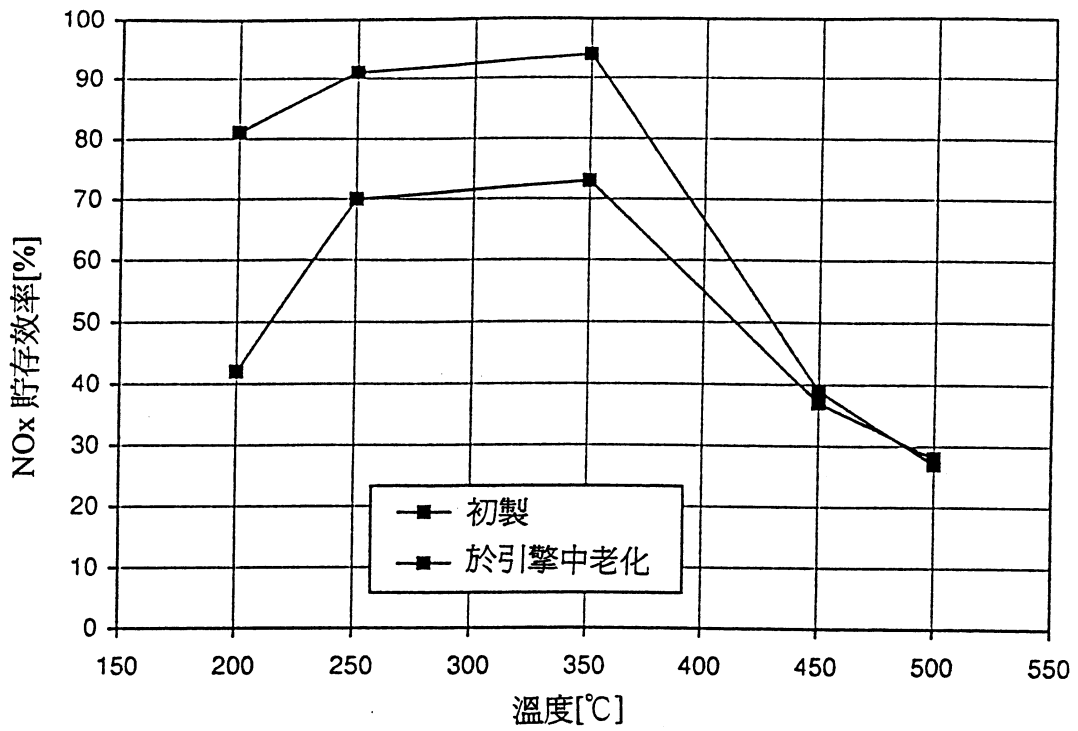


圖 11

實施例 13 之 NOx 貯存效率

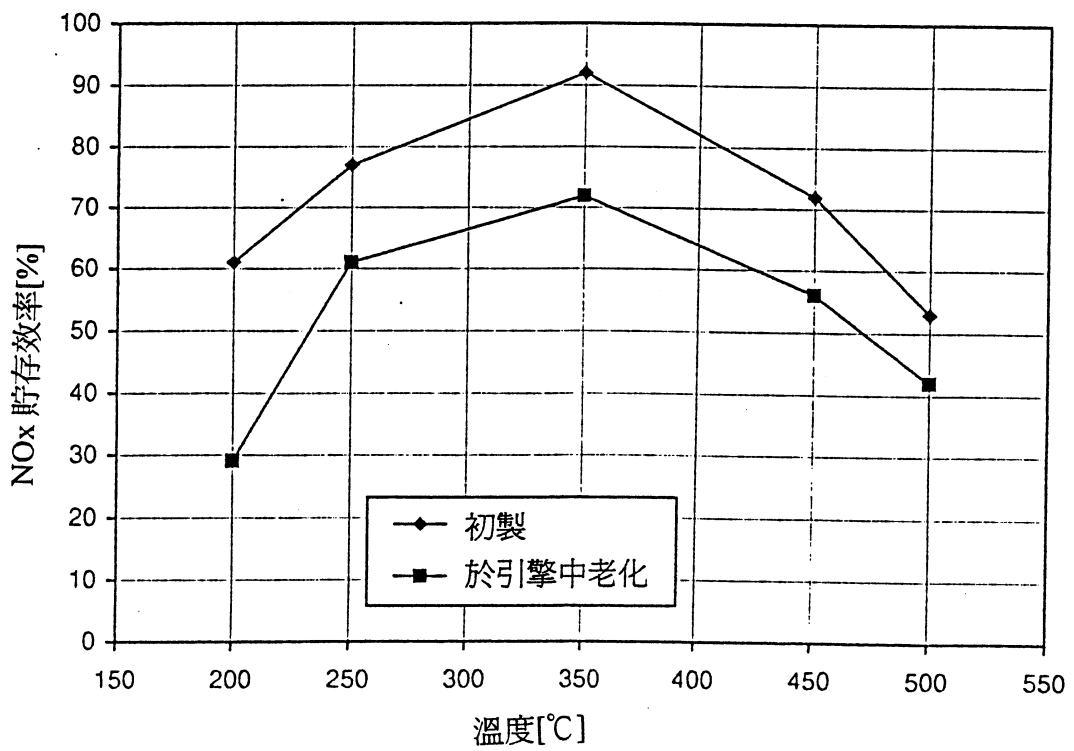


圖 12

實施例 14 之 NOx 貯存效率

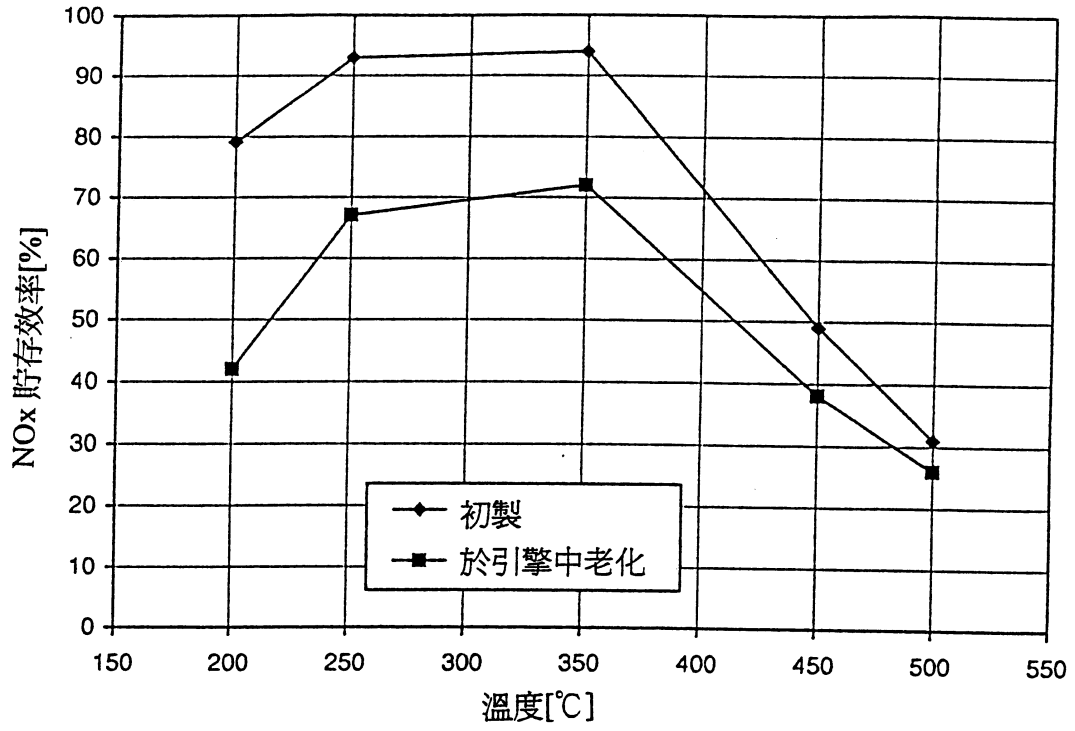


圖 13

實施例 15 之 NOx 貯存效率

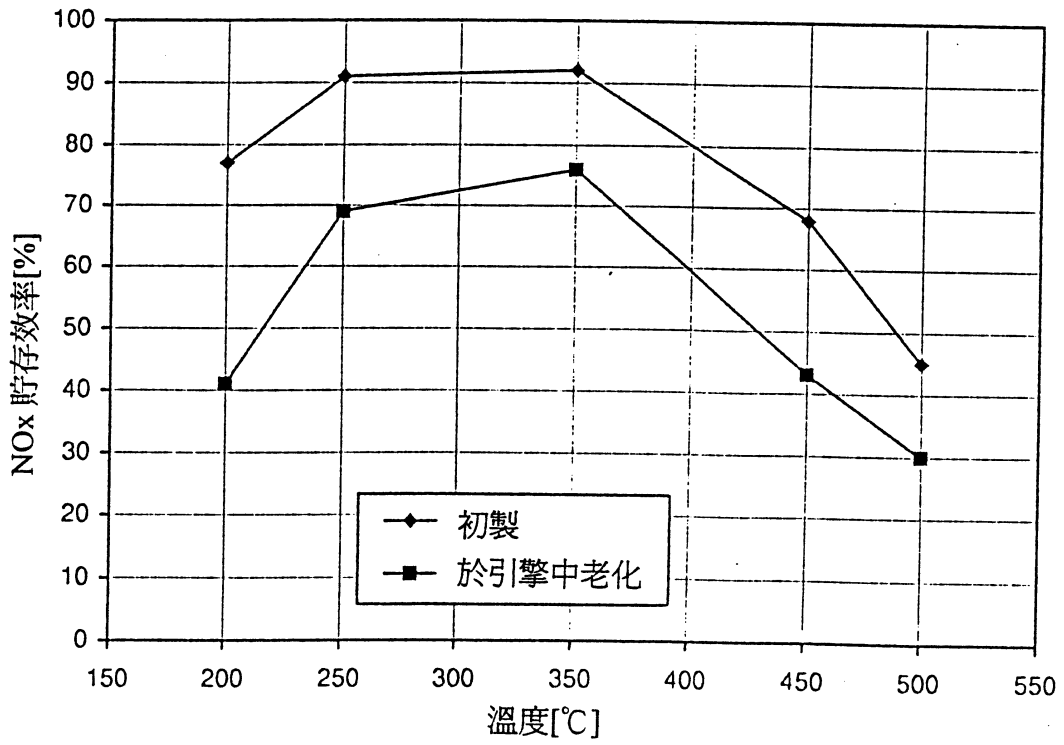


圖 14

實施例 16 之 NOx 貯存效率

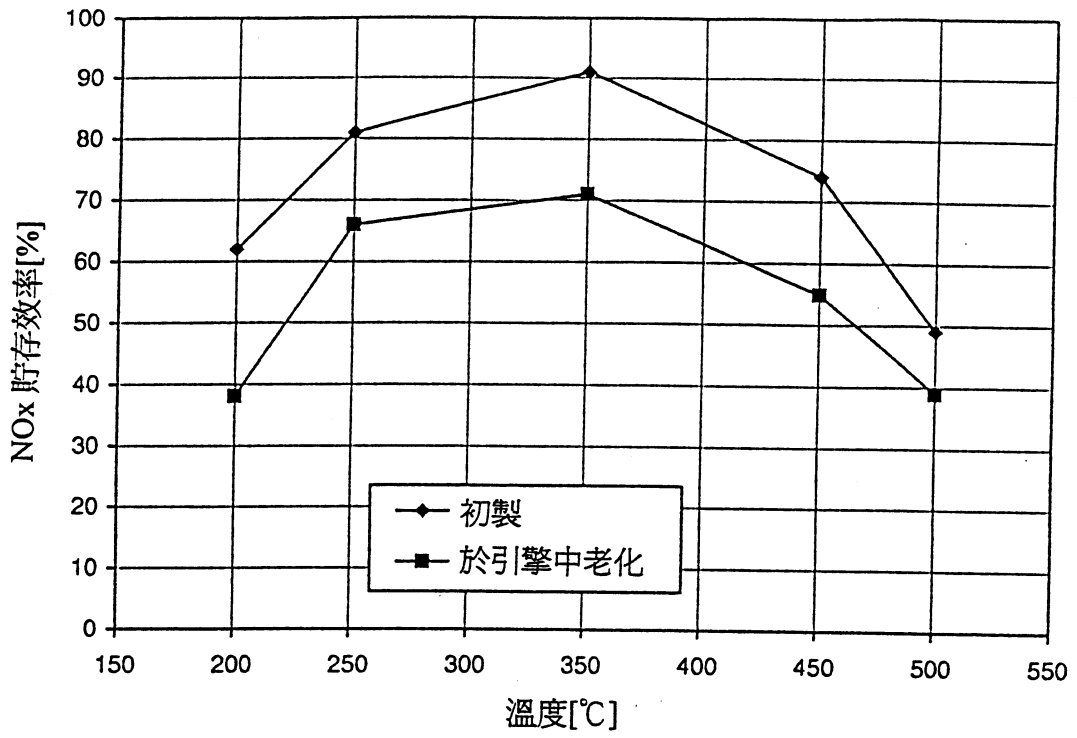


圖 15

實施例 18 之 NOx 貯存效率

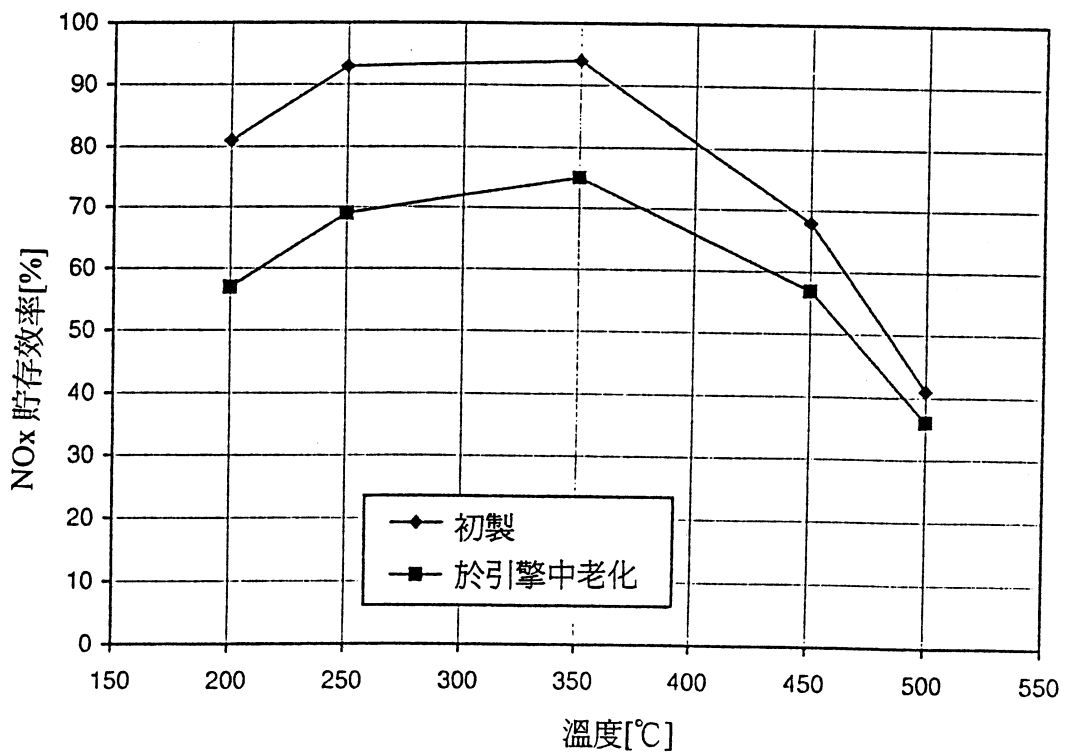


圖 16

實施例 19 之 NOx 貯存效率

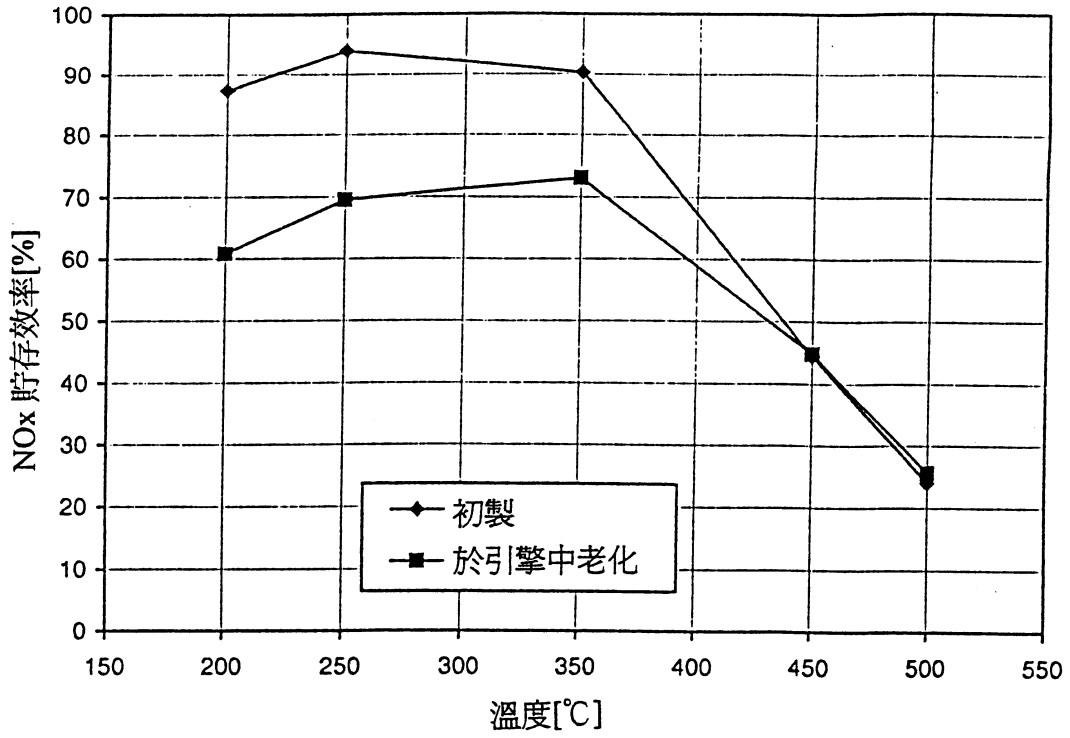


圖 17

對照例 5 之 NOx 貯存效率

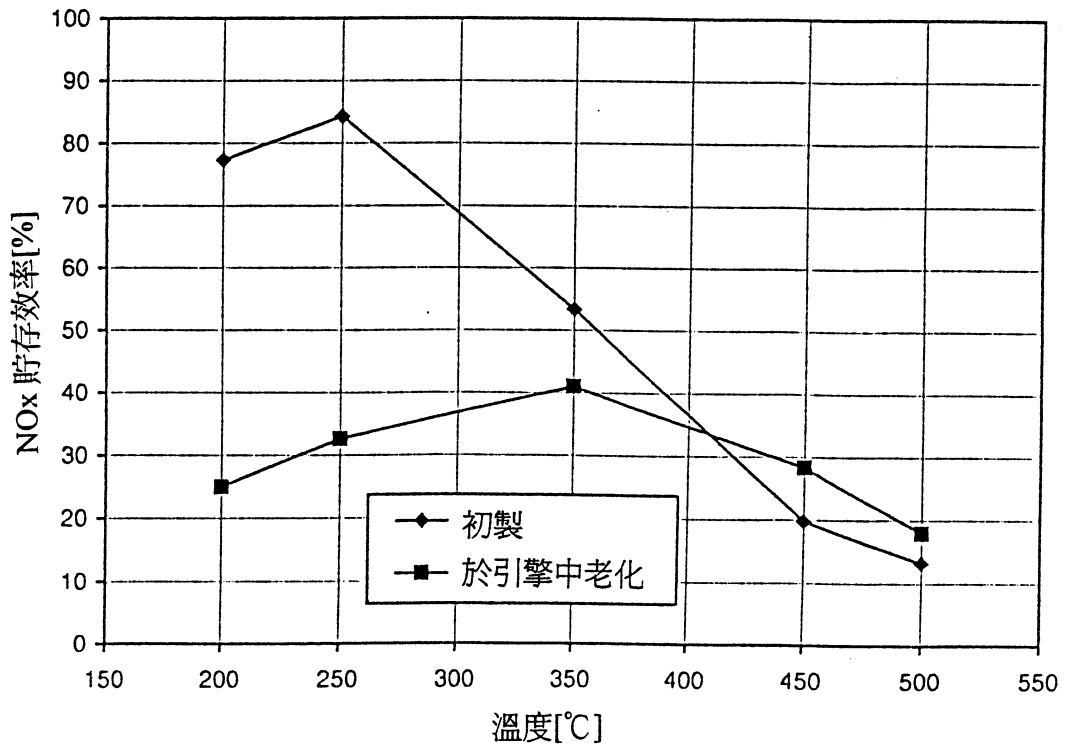


圖 18