

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5148268号
(P5148268)

(45) 発行日 平成25年2月20日(2013.2.20)

(24) 登録日 平成24年12月7日(2012.12.7)

(51) Int.Cl.

F I

C O 1 G 25/00 (2006.01)

C O 1 G 25/00

B O 1 J 23/63 (2006.01)

B O 1 J 23/56 3 O 1

B O 1 D 53/94 (2006.01)

B O 1 D 53/36 1 O 4 A

請求項の数 16 (全 16 頁)

(21) 出願番号 特願2007-506806 (P2007-506806)
 (86) (22) 出願日 平成17年4月5日(2005.4.5)
 (65) 公表番号 特表2007-532453 (P2007-532453A)
 (43) 公表日 平成19年11月15日(2007.11.15)
 (86) 国際出願番号 PCT/FR2005/000828
 (87) 国際公開番号 W02005/100248
 (87) 国際公開日 平成17年10月27日(2005.10.27)
 審査請求日 平成19年1月25日(2007.1.25)
 (31) 優先権主張番号 0403654
 (32) 優先日 平成16年4月7日(2004.4.7)
 (33) 優先権主張国 フランス (FR)

(73) 特許権者 390023135
 ロディア・シミ
 フランス国 オーベルビリエール 933
 06 リュー ド ラ アイ コク 40
 40 rue de la Haie C
 oq, 93306 Aubervill
 iers, FRANCE
 (74) 代理人 110000523
 アクシス国際特許業務法人
 (72) 発明者 オリヴィエ ラルシェ
 フランス国 エフ17180 ペリニ、リ
 ュ シュヴェルニ、34
 (72) 発明者 エマニュエル ロアル
 フランス国 エフ17220 サント ス
 ーレ、リュ ド ラ サブリエル、7
 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ジルコニウム及びイットリウムをベースとする組成物、その製造方法並びに触媒系におけるその使用

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

酸化ジルコニウムをベースとする組成物であって、且つ酸化イットリウムを含む添加剤を組成物の重量を基準とした添加剤酸化物の重量として多くとも50重量%含むこと、該組成物が1000において10時間の焼成後に少なくとも $14\text{ m}^2/\text{g}$ の比表面積及び900において4時間の焼成後に少なくとも $25\text{ m}^2/\text{g}$ の比表面積を有すること、並びに該組成物が酸化セリウムを含まないことを特徴とする、前記組成物。

【請求項 2】

酸化ジルコニウムをベースとする組成物であって、且つ酸化イットリウムと、プラセオジムの酸化物、ランタンの酸化物及びネオジムの酸化物から選択される少なくとも1種の酸化物とを含む添加剤を組成物の重量を基準とした添加剤酸化物の重量として多くとも50重量%含むこと、該組成物が1000において10時間の焼成後に少なくとも $14\text{ m}^2/\text{g}$ の比表面積を有すること、並びに該組成物が酸化セリウムを含まないことを特徴とする、前記組成物。

【請求項 3】

1000において10時間の焼成後に少なくとも $25\text{ m}^2/\text{g}$ の比表面積を有することを特徴とする、請求項2に記載の組成物。

【請求項 4】

1000において10時間の焼成後に少なくとも $30\text{ m}^2/\text{g}$ の比表面積を有することを特徴とする、請求項2に記載の組成物。

10

20

【請求項 5】

1000 において10時間の焼成後に少なくとも40 m²/gの比表面積を有することを特徴とする、請求項2に記載の組成物。

【請求項 6】

5 nm ~ 500 nmの範囲の寸法のメソ孔を有することを特徴とする、請求項1 ~ 5のいずれかに記載の組成物。

【請求項 7】

寸法中心がそれぞれ10 nm及び60 nm付近であるメソ孔の2つの母集団を有することを特徴とする、請求項1 ~ 6のいずれかに記載の組成物。

【請求項 8】

添加剤濃度が組成物の重量を基準とした添加剤酸化物の重量として多くとも50重量%であることを特徴とする、請求項1 ~ 7のいずれかに記載の組成物。

【請求項 9】

前記添加剤濃度が10% ~ 40%の範囲であることを特徴とする、請求項8に記載の組成物。

【請求項 10】

酸化アルミニウム又はシリカを追加的に含むことを特徴とする、請求項1 ~ 9のいずれかに記載の組成物。

【請求項 11】

多くとも100 ppmの硫酸アニオン含有率(SO₄⁻/組成物全体の重量比として)を有することを特徴とする、請求項1 ~ 10のいずれかに記載の組成物。

【請求項 12】

多くとも50 ppmの硫酸アニオン含有率(SO₄⁻/組成物全体の重量比として)を有することを特徴とする、請求項1 ~ 11のいずれかに記載の組成物。

【請求項 13】

(a)ジルコニウムの化合物、前記添加剤の化合物及び、調製されるべき組成物が酸化アルミニウム又はシリカを含む場合には、アルミニウム又はケイ素の化合物を含む混合物を形成させる工程；

(b)前記混合物に塩基性化合物を存在させて沈殿を得る工程；

(c)前記沈殿を液状媒体中で少なくとも100 の温度に加熱する工程；

(d)工程(c)で得られた沈殿に、アニオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤、ポリエチレングリコール、カルボン酸及びそれらの塩並びにカルボキシメチル化脂肪アルコールエトキシラートタイプの界面活性剤から選択される化合物を添加する工程；

(e)工程(d)で得られた沈殿を焼成する工程；
を含むことを特徴とする、請求項1 ~ 12のいずれかに記載の組成物の製造方法。

【請求項 14】

硝酸塩、酢酸塩及び塩化物から選択される化合物をジルコニウムの化合物、前記添加剤の化合物及びアルミニウムの化合物として用いることを特徴とする、請求項13に記載の方法。

【請求項 15】

金属又はセラミックモノリスタイプの基材上に請求項1 ~ 12のいずれかに記載の組成物をベースとするコーティングを含むこと、及び貴金属を前記組成物に担持された形で含むことを特徴とする内燃エンジンからの排気ガスを処理するための触媒。

【請求項 16】

請求項15に記載の触媒を触媒として用いることを特徴とする、内燃エンジンからの排気ガスを処理する方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ジルコニウム及びリットリウムをベースとする組成物、その製造方法並びに

10

20

30

40

50

触媒系におけるその使用に関する。

【背景技術】

【0002】

内燃エンジンからの排気ガスを処理するため（自動車後燃え触媒作用）にはこれまで、多機能性触媒と称される触媒が用いられてきた。多機能性触媒とは、排気ガス中に存在する一酸化炭素及び炭化水素の酸化を果たすことができるだけでなく、これもまたこれらのガス中に存在する窒素酸化物を還元することもできる触媒（「スリーウェイ」触媒）を意味するものとする。酸化ジルコニウム及び酸化セリウムをベースとする触媒は、これらのタイプの反応のために特に有用であることがこれまで知られていた。

【0003】

10

有効であるためには、これらの触媒は高い比表面積を有していなければならない、そして、ますます高い温度において用いることができる触媒であってそのためにそれらの比表面積の安定性が改善された前記触媒が常に探し求められている。

【特許文献1】国際出願W O 9 8 / 4 5 2 1 2号パンフレット

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

従って、本発明の目的は、この特徴に応えることができる触媒組成物を開発することにある。

【課題を解決するための手段】

20

【0005】

この目的は、本発明の組成物は、酸化ジルコニウムをベースとし且つ添加剤として酸化イットリウムを含むこと、及び1000において10時間の焼成後に少なくとも12m²/gの比表面積を有することを特徴とする。

【0006】

その他の特徴、詳細及び利点は、以下の説明及び本発明を例示することが意図される様々な具体的しかし非限定的実施例を読めば、そして添付した図面から、より一層はっきりするだろう。図1は、本発明の組成物のポログラムである。

【0007】

以下の説明において、比表面積とは、「The Journal of the American Chemical Society」、第60巻、第309頁（1938年）に記載されたBrunauer-Emmett-Teller法から確立されたASTM法D3663-78に従って窒素吸着によって測定されるBET比表面積を意味するものとする。

30

【0008】

本明細書において参照する元素周期表は、フランス化学会誌（Bulletin de la Societe Chimique de France）No. 1（1966年1月）の補遺に発表されたものである。

【0009】

希土類とは、イットリウム及び周期表の原子番号57～71の元素より成る群の元素を意味するものとする。

【0010】

40

さらに、それに従って表面積値が与えられる焼成は、別段記載がない限り空気中での焼成である。

【0011】

濃度は、別段記載がない限り酸化物として与えられる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0012】

本発明の組成物の主な特徴は、それらの成分の性状及びそれらの比表面積である。

【0013】

本発明の組成物は、ジルコニウムZrO₂をベースとし、この酸化物は必須又は主要成分である。この組成物は、少なくとも1種の添加剤を追加的に含み、この添加剤は酸化イ

50

ットリウムであり、組成物の残部を構成するものであるか又は該残部を構成することができるものである。

【0014】

別態様に従えば、本発明の組成物は、酸化物の形の少なくとも1種の別の添加剤を追加的に含むことができ、この添加剤は、プラセオジウム、ランタン及びネオジウムから選択され、この別の添加剤は、組成物の残部を構成するものであるか又は該残部を構成することができるものである。もちろん本発明は組成物がこれらの元素の酸化物の数種を組合せとして含む場合もカバーするということに留意されたい。

【0015】

前記添加剤の濃度は、多くとも50重量%である。この濃度は、組成物全体（酸化ジルコニウム及び添加剤酸化物（群））の重量を基準としたこの添加剤の酸化物の重量として、又は数種の添加剤の組成物の場合にはすべての添加剤の酸化物の重量として、表わされる。この添加剤の濃度は広い範囲内で変化することができ、特に5%～40%の範囲、より特定的には10%～40%の範囲であることができる。全く特定的には、この濃度は10%～30%の範囲である。

10

【0016】

別態様に従えば、本発明の組成物は、酸化アルミニウム Al_2O_3 を追加的に含むことができる。この場合、アルミニウム濃度（組成物全体を基準とした Al_2O_3 の重量%）は、多くとも20%であるのが一般的であり、1%～10%の範囲であるのが好ましい。

【0017】

20

別の別態様に従えば、本発明の組成物は、シリカをアルミナについて上で与えたものと同一割合で追加的に含むことができる。

【0018】

本発明の組成物の別の主な特徴は、高温においてそれらの比表面積が高いことである。

【0019】

上で示したように、この表面積は、1000において10時間の焼成後に少なくとも $12\text{ m}^2/\text{g}$ である。同じ焼成条件下において、この表面積は少なくとも $14\text{ m}^2/\text{g}$ であることができる。上に挙げた別態様の場合、即ちプラセオジウム、ランタン及びネオジウムから選択される別の添加剤を用いる場合、この表面積は、依然として同じ焼成条件下において、少なくとも $25\text{ m}^2/\text{g}$ 、より特定的には少なくとも $30\text{ m}^2/\text{g}$ 、さらにより一層特定のには少なくとも $40\text{ m}^2/\text{g}$ であることができる。添加剤がイットリウムである場合には、少なくとも $20\text{ m}^2/\text{g}$ の表面積に達することができ、添加剤がイットリウムとプラセオジウム、ランタン又はネオジウムとの組合せ物である場合には、少なくとも $55\text{ m}^2/\text{g}$ 程度の表面積値に達することができるということに注目することができる。

30

【0020】

上に挙げた温度より低い温度において、例えば900において4時間の焼成の後には、組成物は少なくとも $25\text{ m}^2/\text{g}$ 、より特定的には少なくとも $30\text{ m}^2/\text{g}$ の比表面積を有することができる。

【0021】

本発明の組成物は、場合によっては、酸化ジルコニウム中の添加剤の固溶体の形であってもよい。

40

【0022】

この場合、これらの組成物のX線回折図形は、正方晶系又は立方晶系で結晶化した酸化ジルコニウムのものに相当する単一相の存在を示し、かくして添加剤が酸化ジルコニウムの結晶格子中に取り込まれ、従って真の固溶体を形成していることを示す。また、特に添加剤の濃度が高い（即ち少なくとも40%である）場合、又はさらには添加剤の濃度が低い（即ち10%より低い）場合に（後者の場合には900又はそれより高い温度における焼成の後に）、前記の組成物は複数種の相の混合物の形にあることもできる。

【0023】

本発明の組成物はさらに、特定のな多孔性を有する。これらは実際、高温焼成の後にさ

50

え、メソ孔、即ち寸法が5 nm ~ 500 nmの範囲、より特定のには10 nm ~ 200 nmの範囲にある孔を含有する。これらの寸法値は、水銀多孔度測定（2つの低圧ステーション及び1つの高圧ステーションを含むMicromeritics社のAutopore 9410多孔度測定器を用いて行われる分析）によって得られる。これらのメソ孔は、全孔容積の内の大きな割合に寄与し、例えば寸法が5 nm ~ 500 nmの範囲のものがこの全孔容積の少なくとも40%、より特定のには少なくとも60%を提供することができる。また、本発明の組成物は、寸法中心がそれぞれ約10 nm付近（10 ~ 12 nm）及び約60 nm付近である2つのメソ孔母集団を含むことができるということにも注目することができ、これらの母集団は、ポログラム（上記多孔度測定分析のチャート）において、これらの値を中心とする2つのピークが存在することによって証明される。最後に、孔の直径の関数としての累積孔容積を与える本発明の組成物のポログラムは、ほぼ直線的な断面（プロファイル）を示し、これは直径が5 nm ~ 1 mmの範囲であるすべての孔の全孔容積へのほぼ均一の寄与を示す。

10

【0024】

本発明の組成物は、非常に低い硫酸アニオン含有率を有することができる。この含有率は、一般的に多くとも100 ppm、好ましくは多くとも50 ppmである（ SO_4^{2-} / 組成物全体の重量比）。

【0025】

次に、本発明に従う組成物の調製方法を説明する。

20

【0026】

この方法は、次の工程を含む：

（a）ジルコニウムの化合物、前記添加剤の化合物及び随意としてのアルミニウム又はケイ素の化合物を含む混合物を形成させる工程；

（b）前記混合物に塩基性化合物を存在させて沈殿を得る工程；

（c）前記沈殿を液状媒体中で加熱する工程；

（d）前の工程で得られた沈殿に、アニオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤、ポリエチレングリコール、カルボン酸及びそれらの塩並びにカルボキシメチル化脂肪アルコールエトキシラートタイプの界面活性剤から選択される化合物を添加する工程；

（e）こうして得られた沈殿を焼成する工程。

30

【0027】

従って、この方法の第1の工程は、液状媒体中のジルコニウム化合物、イットリウム化合物及び随意としての別の添加剤の化合物又はアルミニウム若しくはケイ素の化合物の混合物を調製することから成る。

【0028】

この混合物は一般的に液状媒体中で調製され、この液状媒体は水であるのが好ましい。

【0029】

前記の化合物は、可溶性化合物であるのが好ましい。これらは特にジルコニウムの塩、イットリウムの塩、別の添加剤の塩及びアルミニウムの塩であることができる。これらの化合物は、例えば硝酸塩、酢酸塩又は塩化物から選択することができる。

40

【0030】

かくして、硝酸ジルコニル又は塩化ジルコニルを例として挙げることができる。硝酸ジルコニルを用いるのがより一層一般的である。

【0031】

また、出発ジルコニウム化合物として、ゾルを用いることもできる。ゾルとは、ジルコニウム化合物（この化合物は一般的に酸化ジルコニウム又は水和酸化ジルコニウムである）をベースとするコロイド寸法（即ち約1 nm ~ 約500 nmの範囲の寸法）の固体微粒子を水性液相中に懸濁させて成る任意の系を意味し、前記粒子は随意に残留量の結合した又は吸着したイオン（例えば硝酸イオン、酢酸イオン、塩素イオン又はアンモニウムイオン）を追加的に含んでいてもよい。かかるゾル中において、ジルコニウムは、全部がコロイドの形で存在していてもよく、イオンの形とコロイドの形とが同時に存在していてもよ

50

いということが注目されよう。

【0032】

出発混合物は、最初は固体状態にある化合物から、次いでこれらを例えば容器の底において水中に導入することによって得ることもでき、これらの化合物の溶液から、次いでこれらの溶液を任意の順序で混合することによって直接得ることもできる。

【0033】

前記の方法の第2工程(b)において、前記混合物を塩基性化合物の存在下に置く。塩基又は塩基性化合物としては、水酸化物タイプの物質を用いることができる。アルカリ金属又はアルカリ土類金属の水酸化物を挙げることができる。また、第2、第3又は第4級アミンを用いることも可能である。しかしながら、アルカリ金属又はアルカリ土類金属カチオンによる汚染の危険性を減らすという限りにおいては、アミン及びアンモニアが好ましいことがある。また、尿素を挙げることができる。

10

【0034】

前記塩基性化合物は一般的に水溶液の形で用いられる。

【0035】

前記混合物とこの溶液とを接触させる方法、即ちこれらの導入順序は、臨界的なものではない。しかしながら、この接触は、塩基性化合物の溶液中に前記混合物を導入することによって実施することができる。

【0036】

前記混合物と前記溶液との接触又は反応、特に塩基性化合物の溶液への前記混合物の添加は、全部一度に、段階的に(即ち例えば少しずつに分けて)又は連続的に実施することができ、攪拌しながら実施するのが好ましい。これは、周囲温度(20~25)において実施するのが好ましい。

20

【0037】

この方法の次の工程(c)は、液状媒体中で沈殿を加熱する工程である。

【0038】

この加熱は、塩基性化合物との反応後に得られた反応媒体に対して直接実施することもでき、また、この反応媒体から沈殿を分離し、随意にこの沈殿を洗浄し且つ水中に再懸濁させた後に得られた懸濁液に対して実施することもできる。媒体を加熱する温度は、少なくとも100、より特定のには少なくとも130、さらにより一層特定のには少なくとも150とする。加熱操作は、液状媒体を密閉チャンバー(オートクレーブタイプの密閉式反応器)中に導入することによって実施することができる。上に与えた温度条件下で且つ液状媒体中において、例えば、密閉反応器中の圧力は1バール(10^5 Pa)超の値~165バール($1.65 \times 10^7 \text{ Pa}$)の範囲、好ましくは5バール($5 \times 10^5 \text{ Pa}$)~165バール($1.65 \times 10^7 \text{ Pa}$)の範囲にすることができる。加熱はまた、開放式反応器中で100付近の温度で実施することもできる。

30

【0039】

加熱は、空気中又は不活性ガスの雰囲気中で実施することができ、後者の場合には好ましくは窒素中で実施することができる。

【0040】

加熱時間は、広い範囲内で変えることができ、例えば1~48時間、好ましくは2~24時間の範囲にすることができる。同様に、昇温実施速度は臨界的ではなく、従って例えば30分間~4時間媒体を加熱することによって一定反応温度に到達することが可能であり、これらの値は完全に指標的態様で与えたものである。

40

【0041】

加熱は、複数回実施することが可能である。かくして、加熱工程及び随意としての洗浄工程の後に得られる沈殿を水中に再懸濁させ、こうして得られた媒体を次いで再び加熱することができる。この再度の加熱は、最初の加熱について記載したものと同一条件下で実施される。

【0042】

50

この方法の次の工程(d)は、前の工程から得られた沈殿にアニオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤、ポリエチレングリコール並びにカルボン酸及びそれらの塩から選択される化合物を添加することから成る。

【0043】

この化合物に関しては、国際出願WO98/45212号パンフレットの教示を参照することができ、この文献に記載された界面活性剤を用いることができる。

【0044】

アニオンタイプの界面活性剤としては、エトキシカルボキシレート、エトキシ化脂肪酸、サルコシネート、ホスフェートエステル、サルフェート、例えばアルコールサルフェート、アルコールエーテルサルフェート及びサルフェート化アルカノールアミドエトキシラート、スルホネート、例えばスルホスクシネート、アルキルベンゼンスルホネート又はアルキルナフタレンスルホネートを挙げるることができる。

10

【0045】

ノニオン性界面活性剤としては、アセチレン性界面活性剤、アルコールエトキシラート、アルカノールアミド、アミンオキシド、エトキシ化アルカノールアミド、長鎖エトキシ化アミン、エチレンオキシド/プロピレンオキシドコポリマー、ソルビタン誘導体、エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセロール、ポリグリセリルエステル及びそれらのエトキシ化誘導体、アルキルアミン、アルキルイミダゾリン、エトキシ化オイル並びにアルキルフェノールエトキシラートを挙げるることができる。特に、Igepal(登録商標)、Dowanol(登録商標)、Rhodamox(登録商標)及びAlkamide(登録商標)の商品名で販売されている製品を挙げるることができる。

20

【0046】

カルボン酸に関しては、特に脂肪族モノ-又はジカルボン酸を用いることができ、これらの中でもより特定のには飽和酸を用いることができる。また、脂肪酸、より特定のには飽和脂肪酸を用いることもできる。かくして、特にギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、イソ酪酸、吉草酸、カプロン酸、カプリル酸、カプリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸及びパルミチン酸を挙げるることができる。ジカルボン酸としては、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸及びセバシン酸を挙げるることができる。

30

【0047】

また、カルボン酸の塩、特にアンモニウム塩を用いることもできる。

【0048】

例として、より特定のにはラウリン酸及びラウリン酸アンモニウムを挙げるることができる。

【0049】

最後に、カルボキシメチル化脂肪アルコールエトキシラートタイプのものから選択される界面活性剤を用いることも可能である。

【0050】

カルボキシメチル化脂肪アルコールエトキシラートタイプの物質とは、鎖の末端に $-CH_2-COOH$ 基を有するエトキシ化又はプロポキシ化脂肪アルコールから成る物質を意味するものとする。

40

【0051】

これらの物質は、次式に相当することができる。

【化1】



{ここで、 R_1 は長さが炭素原子数として一般的に多くとも22個であって好ましくは少なくとも12個の長さの飽和又は不飽和炭素鎖を表わし、

R_2 、 R_3 、 R_4 及び R_5 は、すべて同一であって水素を表わすこともでき、また、 R_2 が CH_3 基を表わし且つ R_3 、 R_4 及び R_5 が水素を表わすこともでき、

50

nは0以外であって50にまで至ることができる整数、より特定的には5～15の範囲であることができる整数（これらの値は境界を含む）である}。

この界面活性剤は、上記の式において R_1 が飽和であることができる物質及び不飽和であることができる物質の混合物、又はさらに $-CH_2-CH_2-O-$ 基及び $-CH(CH_3)-CH_2-O-$ 基を同時に有する物質から成ることができる。

【0052】

前記界面活性剤は、2通りの方法で添加することができる。まず、先の加熱工程(c)から得られた沈殿懸濁液に直接界面活性剤を添加することができる。また、加熱を行った媒体から固体状沈殿を任意の既知の手段で分離した後に、この固体状沈殿に界面活性剤を添加することもできる。

10

【0053】

界面活性剤の使用量は、酸化物として計算した前記組成物の重量を基準とした界面活性剤の重量百分率として表わして、一般的に5%～100%の範囲、より特定的には15%～60%の範囲、さらにより一層特定的には35%～50%の範囲とする。

【0054】

本発明の方法の別態様に従えば、直前に記載した工程(d)に続いて、沈殿をミル粉碎することも可能である。

【0055】

このミル粉碎は、様々な方法で実施することができる。

【0056】

第1の方法は、湿式タイプの高エネルギーミル粉碎から成る。かかるミル粉碎は、例えば界面活性剤を固体状沈殿に添加した後に得られた湿った沈殿に対して実施される。湿式粉碎は、例えばボールミル中で実施することができる。

20

【0057】

第2の方法は、沈殿の懸濁液に例えばコロイドミル又はタービン式攪拌機を用いて剪断力を加えることによって中庸エネルギーミル粉碎して成る。この懸濁液は、工程(d)の結果得られた沈殿を水中に分散させた後に得られた水性懸濁液であることができる。

【0058】

本発明に従う方法の最終工程において、回収された沈殿を次いで焼成する。前記沈殿は、焼成の前に随意に水で洗浄することができる。この焼成は、生成する物質の結晶性を発達させることができ、また、この焼成は、本発明に従う組成物に予定されるその後の使用温度に従って調節し且つ/又は選択することもでき、そしてこれは、焼成実施温度が高くなるにつれて生成物の比表面積が小さくなるという事実を考慮に入れながら行われる。かかる焼成は一般的に空気中で行われるが、しかし例えば不活性ガス中又は制御された(酸化性若しくは還元性)雰囲気中で実施される焼成ももちろん除外されない。

30

【0059】

実施に当たって、焼成温度は一般的に500～1100の範囲、より特定的には600～900の範囲の値の間隔に限定される。

【0060】

上記の本発明の組成物又は先に検討した方法において得られる本発明の組成物は、粉末の形にあるが、しかしこれらは随意に造形して可変寸法の粒体、ビーズ、筒状体又はハニカムの形にすることもできる。

40

【0061】

本発明の組成物は、触媒として又は触媒担体として用いることができる。かくして、本発明はまた、本発明の組成物を含む触媒系にも関する。かかる触媒系のためには、これらの組成物は、触媒反応の分野において通常用いられる任意の担体、特に熱的に不活性な担体に対して適用することができる。この担体は、アルミナ、酸化チタン、酸化セリウム、シリカ、スピネル、ゼオライト、シリケート、結晶性シリコアルミニウムホスフェート及び結晶性アルミニウムホスフェートから選択することができる。

【0062】

50

前記組成物はまた、これらの組成物をベースとし且つ触媒特性を有するコーティング（ウォッシュコート）を例えば金属又はセラミックモノリスタイプの基材上に含む触媒系中に用いることもできる。前記コーティングもまた、上に挙げたもののタイプの担体を有することができる。このコーティングは、前記組成物を前記担体と混合して懸濁液を形成させ、次いでこの懸濁液を基材上に付着させることによって得られる。

【0063】

触媒反応におけるこれらの用途の場合、本発明の組成物は、遷移金属と組み合わせて用いられ、これらはこの態様においてはこれらの金属のための担体としての働きをする。遷移金属とは、周期表第IIIA～IIB族の元素であると理解される。遷移金属としては、より特定的には鉄、マンガン及び銅並びに白金、ロジウム、パラジウム、銀又はイリジウムのような貴金属を挙げることができる。これらの金属の性状及びこれらを担体組成物中に組み込むための技術は、当業者によく知られている。例えば、前記金属は、含浸によって組成物中に組み込むことができる。

10

【0064】

前記組成物中の前記金属の濃度は、触媒活性を得るために触媒中に一般的に用いられる濃度に相当する。例として、この濃度は多くとも5%、特に多くとも1%である。この濃度は特に、多くとも0.5%、さらには多くとも0.25%であることができる。5%より高い濃度は経済上の観点から一般的に価値がない。これらの濃度は、組成物を基準とした金属の重量百分率として表わされる。

【0065】

20

これらの触媒系及びより特定的には本発明の組成物には、非常に多くの用途を見出すことができる。かくして、これらは、様々な反応、例えば炭化水素若しくはその他の有機化合物の脱水、ヒドロ硫化、水素化脱窒素、脱硫、水素化脱硫、脱ハロゲン化水素、改質、水蒸気改質、クラッキング、水素化分解、水素化、脱水素、異性化、不均化、オキシ塩素化若しくは脱水素環化、酸化及び/若しくは還元反応、クラウス反応、内燃エンジンからの排気ガスの処理、脱金属、メタン化、シフト転化、リーンバーン（希薄混合気燃焼）条件下で運転しているディーゼルエンジンやガソリンエンジンのような内燃エンジンから放出される煤の接触酸化のような反応を触媒するのに特に好適であり、従ってそれらに用いることができる。

【0066】

30

前記触媒系及びより特定的には本発明の組成物は、リーンバーン条件下で運転しているディーゼルエンジンやガソリンエンジンのような内燃エンジンの排気ガスを処理するのに特に適している。この処理は、より正確にはリーン混合物（リーンバーン用混合物）における炭化水素との連続反応によって NO_x を除去するための処理（HC-De NO_x 触媒作用）であることができる。

【0067】

この理由で、本発明はまた、前記の触媒系又は前記の本発明に従う組成物を触媒として用いることを特徴とする、内燃エンジンからの排気ガスを処理するための方法にも関する。

【0068】

40

最後に、このタイプの方法において、本発明の組成物は、酸化セリウムをベースとし且つ酸化ジルコニウム若しくは希土類酸化物のような添加剤によって安定化された組成物と共同で（この場合、酸化ジルコニウム及び希土類酸化物を組み合わせて用いることが可能である）、又はさらには酸化ジルコニウムをベースとする組成物と共同で（この酸化物はそれ自体が希土類（特にセリウムのような希土類）をドーピングされ若しくは該希土類で安定化されていることができる）、用いることができるということが注目されよう。これらの共同使用は、エンジンから放出されるすべての汚染物質を低温及びそれより高い温度において転化させることができる系をもたらす。

【実施例】

【0069】

50

以下、実施例を与える。

【 0 0 7 0 】

例 1

【 0 0 7 1 】

この例は、ジルコニウム 9 0 % 及びイットリウム 1 0 % の組成物の調製に関する。これらの割合は、酸化物 ZrO_2 及び Y_2O_3 の重量百分率で表わされる。

【 0 0 7 2 】

攪拌機を備えたビーカー中に、硝酸ジルコニウム (1 2 0 g / リットル) 7 5 0 ミリリットル及び硝酸イットリウム (4 0 0 g / リットル) 2 5 ミリリットルを導入した。次いでこれに、これら 2 種の硝酸塩の溶液 1 リットルが得られるように、蒸留水を補充した。

10

【 0 0 7 3 】

攪拌機を備えた丸底反応器中に、アンモニア溶液 (1 2 モル / リットル) 2 0 2 ミリリットルを導入し、次いで、1 リットルの全体容量が得られるように、蒸留水を補充した。

【 0 0 7 4 】

前記の反応器中に連続的に攪拌しながら前記の硝酸塩の溶液を 1 時間かけて導入した。

【 0 0 7 5 】

得られた溶液を攪拌機を備えたステンレス鋼製オートクレーブ中に入れた。攪拌しながら 2 時間かけて媒体の温度を 1 5 0 にした。

【 0 0 7 6 】

こうして得られた懸濁液を次いでブフナー濾過器を通して濾過した。酸化物 1 7 重量 % を含有する白色沈殿が回収された。

20

【 0 0 7 7 】

この沈殿 1 0 0 g を取り出した。

【 0 0 7 8 】

同時に、次の条件下でラウリン酸アンモニウムゲルを調製した：ラウリン酸 2 5 0 g をアンモニア水 (1 2 モル / リットル) 1 3 5 ミリリットル及び蒸留水 5 0 0 ミリリットル中に導入し、次いでこれをスパチュラで均質化した。

【 0 0 7 9 】

このゲル 2 0 . 3 g を前記沈殿 1 0 0 g に添加し、次いで均質ペーストが得られるまで全体をブレンドした。

30

【 0 0 8 0 】

得られた生成物を次いで 4 時間かけて段階的に 5 0 0 にした。

【 0 0 8 1 】

この生成物は、下に示した温度及び期間の焼成の後に、下記の表面特性を有していた。

4 時間、9 0 0 = 3 2 m² / g

1 0 時間、1 0 0 0 = 1 5 m² / g

1 0 時間、1 2 0 0 = 1 . 5 m² / g。

【 0 0 8 2 】

例 2

【 0 0 8 3 】

この例は、ジルコニウム 9 0 %、ネオジム 5 % 及びイットリウム 5 % の組成物の調製に関する。これらの割合は、酸化物 ZrO_2 、 Nd_2O_3 及び Y_2O_3 の重量百分率で表わされる。

40

【 0 0 8 4 】

攪拌機を備えたビーカー中に、硝酸ジルコニウム (1 2 0 g / リットル) 7 5 0 ミリリットル、硝酸ネオジム溶液 (5 2 4 g / リットル) 9 . 5 ミリリットル及び硝酸イットリウム溶液 (3 8 6 g / リットル) 1 3 ミリリットルを導入した。次いでこれに、これら 3 種の硝酸塩の溶液 1 リットルが得られるように、蒸留水を補充した。

【 0 0 8 5 】

攪拌機を備えた丸底反応器中に、アンモニア溶液 1 9 4 ミリリットルを導入し、次いで

50

、１リットルの全体容量が得られるように、蒸留水を補充した。

【００８６】

前記の反応器中に連続的に攪拌しながら前記の硝酸塩の溶液を１時間で導入した。

【００８７】

得られた溶液を攪拌機を備えたステンレス鋼製オートクレーブ中に入れた。攪拌しながら２時間かけて媒体の温度を１５０にした。

【００８８】

こうして得られた懸濁液を次いでブフナー濾過器を通して濾過した。酸化物１９．１重量％を含有する白色沈殿が回収された。

【００８９】

この沈殿１００ｇを取り出した。

【００９０】

同時に、次の条件下でラウリン酸アンモニウムゲルを調製した：ラウリン酸２５０ｇをアンモニア水（１２モル／リットル）１３５ミリリットル及び蒸留水５００ミリリットル中に導入し、次いでこれをスパチュラで均質化した。

【００９１】

このゲル２２．８ｇを前記沈殿１００ｇに添加し、次いで均質ペーストが得られるまで全体をブレンドした。

【００９２】

得られた生成物を次いで４時間かけて段階的に７００にした。

【００９３】

この生成物は、下に示した温度及び期間の焼成の後に、下記の表面特性を有していた。

４時間、９００ = ５２ m^2 / g

１０時間、１０００ = ３２．８ m^2 / g

１０時間、１１００ = １４．７ m^2 / g

１０時間、１２００ = ３．２ m^2 / g 。

【００９４】

例３

【００９５】

この例では、本発明に従う組成物から調製した触媒についての触媒作用試験を記載する。

【００９６】

(a) 触媒の調製

【００９７】

触媒の総質量を基準として０．１重量％の金属ロジウム元素を有する触媒を、次のようにして調製した。即ち、例１の生成物を５００において４時間焼成した後に得られたものに硝酸ロジウムを湿式法によって含浸させた。この含浸させた物質を次いでゆっくり蒸発させ、乾燥させ、最後に空气中で５００において４時間焼成した。

【００９８】

粉末の形の触媒を、酸化性／還元性混合物（１．８％ＣＯ及び１０％ H_2O の流れと１．８％ O_2 及び１０％ H_2O の流れとを交互に５分間ずつ流す）中で１１００において６時間老化させた。老化は、石英管反応器中にガス流を通すことによって実施した。

【００９９】

(b) 試験条件

【０１００】

ガス流量：３０リットル／時間。

触媒重量：２０ｍｇ（粒子寸法画分１００～２００ μm ）をＳｉＣ１５０ｍｇで希釈した。

【０１０１】

ガスの組成を下記の表に与える。

10

20

30

40

50

【表 1】

成分	リーン混合物 リッチ性:0.979 容量%	リッチ混合物 リッチ性:1.024 容量%
CO ₂	14.00	14.00
H ₂ O	10.00	10.00
CO	0.40	1.40
O ₂	0.80	0.40
C ₃ H ₆	0.0375	0.0375
C ₃ H ₈	0.0125	0.0125
NO	0.095	0.095
N ₂	100までの残り	100までの残り

10

20

【0102】

次の結果が観察された。

【0103】

リッチ混合物においては、NOについての20%転化のための始動温度は340 であり、C₃H₆についてのものは345 だった。これらは従って両方の場合において低い温度だった。

【0104】

リーン混合物においては、NO、C₃H₆及びCOについての20%転化のための始動温度はそれぞれ331 、330 及び300 だった。

30

【0105】

これらのすべての結果は、本発明の組成物をベースとする触媒の低温における有効性（350 より低い始動温度）を示している。

【0106】

例4（比較例）

【0107】

この例においては、酸化ジルコニウム及び酸化セリウムをベースとし且つ酸化ランタン及び酸化ネオジムによって比表面積が安定化された組成物を調製した。この組成物は、式ZrO₂/CeO₂/La₂O₃/Nd₂O₃に相当し、これらの酸化物のそれぞれの重量割合が75/20/2.5/2.5のものだった。

40

【0108】

手順は例2における通りであり、生成物100gあたりに次の量を用いた：

- ・硝酸ジルコニウム（C = 280g / リットル）268ミリリットル
- ・硝酸セリウム（Ce⁴⁺ 236.5g / リットル、Ce³⁺ 15.5g / リットルの濃度で、遊離酸性度0.7Nのもの）79ミリリットル
- ・硝酸ランタン（C = 454g / リットル）5.5ミリリットル
- ・硝酸ネオジム（C = 524g / リットル）4.8ミリリットル。

【0109】

調製手順は例2に記載したものと同一だった。しかしながら、沈殿を界面活性剤と混合せずに、直接焼成した。1000 において4時間焼成した後得られた生成物は44m

50

$2 / \text{g}$ の比表面積を有し、1100 において4時間焼成した後に得られた生成物は $18 \text{ m}^2 / \text{g}$ の比表面積を有していた。別個に、直前に記載した態様で調製した組成物を500 において4時間焼成した後に得られたものに硝酸ロジウムを湿式法によって含浸させることによって、触媒の総重量を基準として金属ロジウム元素0.1重量%を含有する触媒を調製した。

【0110】

こうして調製したこの触媒を、例3において上記したものと同一1100 における老化に付し、同じ試験に付した。

【0111】

例1及び4の生成物についての20%における始動温度(T_a)に関する結果を、下記の表に与える。

【表2】

触媒	T_a NO リーン混合物 ($^{\circ}\text{C}$)	T_a C_3H_6 リーン混合物 ($^{\circ}\text{C}$)	T_a NO リッチ混合物 ($^{\circ}\text{C}$)	T_a C_3H_6 リッチ混合物 ($^{\circ}\text{C}$)
例4	385	400	405	430
例1	331	330	340	345

【0112】

比較例の物質の場合には、始動温度が明らかに高かった。

【0113】

例5

【0114】

この例は、ジルコニウム90%、イットリウム5%及びランタン5%の組成物に関する。これらの割合は、酸化物 ZrO_2 、 Y_2O_3 及び La_2O_3 の重量百分率で表わされる。

【0115】

攪拌機を備えたビーカー中に、硝酸ジルコニウム(290g/リットル)310ミリリットル、硝酸イットリウム(210g/リットル)23.8ミリリットル及び硝酸ランタン(454g/リットル)11ミリリットルを導入した。次いでこれに、硝酸塩の溶液1リットルが得られるように、蒸留水を補充した。

【0116】

攪拌機を備えた反応器中にアンモニア溶液(12mol/リットル)197ミリリットルを導入し、次いで1リットルの全体容量が得られるように蒸留水を補充した。

【0117】

この反応器中に連続的に攪拌しながら前記の硝酸塩の溶液を1時間で導入した。

【0118】

得られた溶液を、攪拌機を備えたステンレス鋼製オートクレーブ中に入れた。攪拌しながら、この媒体の温度を2時間かけて150 にした。

【0119】

こうして得られた懸濁液に、ラウリン酸33gを添加した。この懸濁液を1時間攪拌し続けた。

【0120】

次いでこの懸濁液を濾過した。白色沈殿が回収された。

【0121】

得られた生成物を次いで3時間かけて段階的に850 にした。

【0122】

この生成物は、下に示した温度及び期間の焼成の後に、下記の表面特性を有していた。

4 時間、9 0 0 = 5 7 m² / g
 4 時間、1 0 0 0 = 4 8 m² / g
 1 0 時間、1 0 0 0 = 4 3 m² / g
 4 時間、1 1 0 0 = 2 6 m² / g
 1 0 時間、1 2 0 0 = 2 . 5 m² / g。

【 0 1 2 3 】

X線分析は、9 0 0 ~ 1 0 0 0 の範囲において生成物が単一の立方晶相の形にあることを示した。1 1 0 0 においては、回折ピークがそれぞれ $2\theta = 35^\circ$ 及び 60° 付近において非常に僅かに2つに分かれ、これは得られた図形が単一の正方晶相に帰するものであることを示す。

10

【 0 1 2 4 】

例 6

【 0 1 2 5 】

この例は、ジルコニウム 8 0 %、イットリウム 5 % 及びランタン 1 5 % の組成物に関する。これらの割合は、酸化物 ZrO_2 、 Y_2O_3 及び La_2O_3 の重量百分率で表わされる。

【 0 1 2 6 】

攪拌機を備えたピーカー中に、硝酸ジルコニウム (2 9 0 g / リットル) 2 7 6 ミリリットル、硝酸イットリウム (2 1 0 g / リットル) 2 3 . 8 ミリリットル及び硝酸ランタン (4 5 4 g / リットル) 3 3 ミリリットルを導入した。次いでこれに、硝酸塩の溶液 1 リットルが得られるように、蒸留水を補充した。

20

【 0 1 2 7 】

攪拌機を備えた反応器中にアンモニア溶液 (1 2 モル / リットル) 1 9 9 . 5 ミリリットルを導入し、次いで 1 リットルの全体容量が得られるように、蒸留水を補充した。

【 0 1 2 8 】

この反応器中に連続的に攪拌しながら前記の硝酸塩の溶液を 1 時間で導入した。

【 0 1 2 9 】

得られた溶液を、攪拌機を備えたステンレス鋼製オートクレーブ中に入れた。攪拌しながら、この媒体の温度を 2 時間かけて 1 5 0 にした。

【 0 1 3 0 】

こうして得られた懸濁液に、ラウリン酸 4 5 g を添加した。この懸濁液を 1 時間攪拌し続けた。

30

【 0 1 3 1 】

次いでこの懸濁液をブフナー濾過器を通して濾過し、濾過された沈殿を、濾過母液と同容量の水で洗浄した。最後に白色沈殿が回収された。

【 0 1 3 2 】

得られた生成物を次いで 4 時間かけて段階的に 7 0 0 にした。

【 0 1 3 3 】

この生成物は、下に示した温度及び期間の焼成の後に、下記の表面特性を有していた。

4 時間、9 0 0 = 8 8 m² / g
 4 時間、1 0 0 0 = 5 8 m² / g
 1 0 時間、1 0 0 0 = 5 2 m² / g
 4 時間、1 1 0 0 = 2 1 m² / g
 1 0 時間、1 2 0 0 = 2 . 5 m² / g。

40

【 0 1 3 4 】

X線分析は、9 0 0 まで生成物が単一の立方晶相の形にあることを示した。1 0 0 0 においては立方晶相が正方晶相に向けて発達し、一方、小さい相は $La_2Zr_2O_7$ であると同定されたように思われた。

【 0 1 3 5 】

この生成物は、1 . 6 1 ミリリットル / g の全孔容積を有し、その 6 1 % は直径が 5 n m ~ 5 0 0 n m の範囲である孔によってもたらされていた。

50

【 0 1 3 6 】

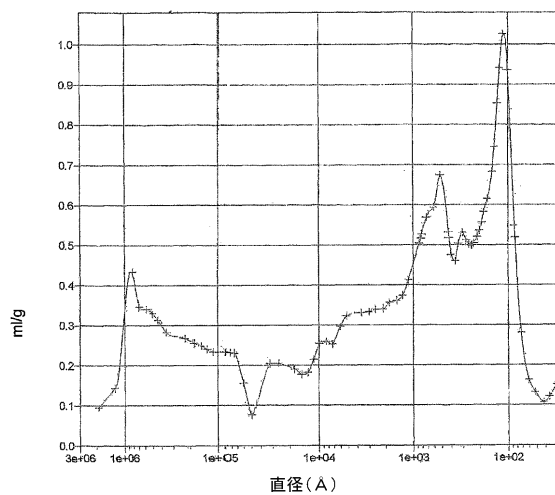
図 1 に、生成物のポログラムを示す。孔の直径 () を横軸として示し、即ち $1 \text{ e} + 0 2$ は 10 nm の値に相当し、 $1 \text{ e} + 0 3$ は 100 nm の値に相当する。ミリリットル / g で表わされる孔容積を縦軸として示す。ポログラム上に、直径が 60 nm 付近及び 12 nm 付近を中心とするメソ孔の 2 つの母集団がはっきりとわかる。

【図面の簡単な説明】

【 0 1 3 7 】

【図 1】本発明の組成物の孔の直径と累積孔容積との関係を示すグラフである。

【図 1】



フロントページの続き

審査官 壺内 信吾

- (56)参考文献 特開平11-169728(JP,A)
特開2005-224705(JP,A)
特表2000-501061(JP,A)
特開平06-226094(JP,A)
特表2000-507877(JP,A)
特開平06-198175(JP,A)
特開平05-261289(JP,A)
特開2000-327329(JP,A)
特表2001-524918(JP,A)
特表2006-516524(JP,A)
特表2007-504091(JP,A)
特開2003-221272(JP,A)
特開平09-308829(JP,A)
特開平09-155193(JP,A)
特開平06-000377(JP,A)
特開平04-250850(JP,A)
特表平10-512191(JP,A)
特開平08-034613(JP,A)
特開2004-002147(JP,A)
特開2004-345890(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C01G25/00-47/00,49/10-99/00

B01J21/00-38/74