

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6618924号  
(P6618924)

(45) 発行日 令和1年12月11日(2019.12.11)

(24) 登録日 令和1年11月22日(2019.11.22)

(51) Int.Cl.		F I	
<b>BO1J 23/10</b>	<b>(2006.01)</b>	BO1J 23/10	A
<b>BO1J 32/00</b>	<b>(2006.01)</b>	BO1J 32/00	ZAB
<b>BO1J 35/10</b>	<b>(2006.01)</b>	BO1J 35/10	301F
<b>BO1J 37/03</b>	<b>(2006.01)</b>	BO1J 37/03	B
<b>BO1D 53/94</b>	<b>(2006.01)</b>	BO1D 53/94	222
請求項の数 14 (全 18 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2016-560880 (P2016-560880)  
 (86) (22) 出願日 平成26年12月23日(2014.12.23)  
 (65) 公表番号 特表2017-502837 (P2017-502837A)  
 (43) 公表日 平成29年1月26日(2017.1.26)  
 (86) 国際出願番号 PCT/US2014/072129  
 (87) 国際公開番号 W02015/100313  
 (87) 国際公開日 平成27年7月2日(2015.7.2)  
 審査請求日 平成29年12月15日(2017.12.15)  
 (31) 優先権主張番号 61/920,172  
 (32) 優先日 平成25年12月23日(2013.12.23)  
 (33) 優先権主張国・地域又は機関 米国 (US)

(73) 特許権者 508079739  
 ローディア オペレーションズ  
 フランス国 パリ 75009 リュ デ  
 クリシー 25  
 (74) 代理人 110002077  
 園田・小林特許業務法人  
 (72) 発明者 チャオ, チアン  
 アメリカ合衆国 ペンシルベニア 190  
 67, ヤードリー, パーマー ファー  
 ム ドライブ 496  
 (72) 発明者 ラーチャー, オリヴィエ  
 フランス国 エフ-17180 ペリニー  
 , リュ ドゥ ラ シュヴェルニ 34

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 無機酸化物材料

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(a)  $Al_2O_3$  を含む多孔質担体構造体と；  
 (b) 前記担体構造体上に分散した第1結晶子であって、 $CeO_2$  を含み、かつ15nm以下の1000 で4時間か焼後の平均サイズを有する第1結晶子と；  
 (c) 前記担体構造体上に分散した第2結晶子であって、  
 (i) 13nm以下の1000 で4時間か焼後の平均サイズを有するマグネシウムおよびアルミニウム複合酸化物、  
 (ii) 39nm以下の1000 で4時間か焼後の平均サイズを有するプラセオジウムおよびアルミニウム複合酸化物、または  
 (iii) (i) と (ii) との組み合わせを含む第2結晶子と；  
 を含む、無機酸化物材料であって、  
 $150m^2/g$  以上の900 で2時間か焼後の比表面積および  $1.0cm^3/g$  以上の900 で2時間か焼後の全細孔容積を有する、無機酸化物材料。

【請求項2】

前記材料が、40 ~ 80 pbwの  $Al_2O_3$  を含む、請求項1に記載の無機酸化物材料。

【請求項3】

前記材料が、10 ~ 30 pbwの  $CeO_2$  を含む、請求項1または2に記載の無機酸化

物材料。

【請求項 4】

前記材料が、10 ~ 30 p b w の  $MgO$  を含む、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の無機酸化物材料。

【請求項 5】

900 で 2 時間か焼後の前記材料の前記比表面積が、160  $m^2 / g$  以上である、請求項 4 に記載の無機酸化物材料。

【請求項 6】

900 で 2 時間か焼後の前記材料の全細孔容積が、1.10  $cm^3 / g$  以上である、請求項 4 に記載の無機酸化物材料。

10

【請求項 7】

前記材料が、5 ~ 15 p b w の  $Pr_6O_{11}$  を含む、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の無機酸化物材料。

【請求項 8】

900 で 2 時間か焼後の前記多孔質担体構造の前記比表面積が、200  $m^2 / g$  以上である、請求項 7 に記載の無機酸化物材料。

【請求項 9】

900 で 2 時間か焼後の前記多孔質担体構造の前記全細孔容積が、1.50  $cm^3 / g$  以上である、請求項 7 に記載の無機酸化物材料。

【請求項 10】

前記材料が、 $Y_2O_3$ 、 $La_2O_3$ 、 $Nd_2O_3$  および  $Gd_2O_3$  から選択される 1 ~ 10 p b w の酸化物または酸化物の混合物を含む、請求項 1 ~ 9 のいずれか一項に記載の無機酸化物材料。

20

【請求項 11】

前記材料が、1 ~ 4 p b w の  $La_2O_3$  を含む、請求項 1 ~ 10 のいずれか一項に記載の無機酸化物材料。

【請求項 12】

請求項 1 ~ 11 のいずれか一項に記載の無機酸化物材料上に担持された 1 つまたは複数の貴金属を含む、三元触媒。

【請求項 13】

内燃エンジンからの排ガスの処理方法であって、前記排ガスが処理されるように、前記排ガスを請求項 12 に記載の前記三元触媒と接触させる工程を含む方法。

30

【請求項 14】

前記排ガスから、 $CO$ 、 $NO_x$ 、未燃炭化水素、またはそれらの任意の組み合わせが取り除かれる、請求項 13 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【背景技術】

【0001】

関連出願の相互参照

本出願は、その全体を参照により本明細書によって援用される、2013年12月23日出願の米国仮特許出願第 61 / 920 , 172 号の優先権を主張するものである。

40

【0002】

内燃エンジンは、人間、動物および植物生態に公知の健康被害を与える副生成物を含有する排ガスを生成する。汚染物質としては、例えば、未燃炭化水素、一酸化炭素 ( $CO$ )、窒素の酸化物 ( $NO_x$ ) および他の残存化学種、例えば硫黄含有化合物が挙げられる。これらの汚染物質の排出は、ある程度、排ガス触媒によって制御される。使用に好適であるためには、例えば、車両用途において、そのような触媒は、活性 (着火)、効率 (例えば、変動する排ガス条件に対応する)、長期活性、機械的完全性、ならびに費用有効性に関して厳しい要件を満たさなければならない。未燃炭化水素、 $CO$  および  $NO_x$  酸化物汚染物質は、いわゆる「三元」触媒を使用して成功裡に処理されている。これらの貴金属含

50

有触媒は、高百分率の汚染物質を二酸化炭素、水（水蒸気）および窒素というより害の少ない生成物へ変換することができる。例えば、独国特許第05 38 30 318号明細書は、遭遇する様々な条件下で未燃炭化水素、CO、およびNO<sub>x</sub>酸化物汚染物質を効果的に変換することができる触媒金属としての、貴金属、典型的には、白金、パラジウム、ロジウムおよびそれらの混合物などの、白金族の金属の使用を記載している。

#### 【0003】

しかし、高レベルの変換を達成するために、三元触媒は、排ガス化学量論、すなわち、14.65:1（ラムダ（ $\lambda$ ）=1とも言われる）という規定の空気：燃料比の厳格な制限下に動作しなければならない。この化学量論で、化学還元性汚染物質、例えば、COは、NO<sub>x</sub>を窒素ガスへ変換する。したがって、エンジンが希薄燃料運転下にある場合、すなわち、排ガスが酸素に富む場合、NO<sub>x</sub>の変換を容易にするのに十分なCOが存在せず、三元触媒作用を非効率的にする。さらに、燃料結合硫黄の燃焼に由来する、排ガス中の硫黄の酸化物は、希薄燃料条件下で貴金属を被毒し、触媒有効性および耐久性のさらなる低下をもたらすことが知られている。

10

#### 【発明の概要】

#### 【0004】

汚染物質が多機能性の、貴金属触媒との接触によって成功裡に処理されているという事実にもかかわらず、典型的な触媒コンバーターの欠陥を克服し、だんだんと厳格になる排ガス基準に遅れずについていく材料を提供することが依然として必要とされている。したがって、改善された熱安定性、効率的なNO<sub>x</sub>処理、改善されたNO<sub>x</sub>貯蔵能、他の汚染物質（例えば、未燃炭化水素および一酸化炭素）の効率的な処理、改善された酸素貯蔵能、ならびに/または改善された耐硫黄性を示す多孔質無機酸化物を形成することが望ましい。

20

#### 【0005】

第1態様では、本教示は、

(a) 約25～約90 pbw、典型的には約40～約80 pbwのAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>と；

(b) 約5～約35 pbw、典型的には約10～約30 pbwのCeO<sub>2</sub>と；

(c) (i) 約5～約35 pbw、典型的には約10～約30 pbwのMgO、または

(c) (ii) 約2～約20 pbw、典型的には約5～約15 pbwのPr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>、

または

30

(c) (iii) 約5～約35 pbw、典型的には約10～約30 pbwのMgO、および約2～約20 pbw、典型的には約5～約15 pbwのPr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>と；

(d) 任意選択的に、約10 pbw以下の総計量の遷移金属、希土類、およびそれらの混合物から選択される1つまたは複数のドーパントの酸化物とを含む無機酸化物材料に関する。

#### 【0006】

ある実施形態では、本材料は、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>およびGd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>から選択される約1～約10 pbwの酸化物または酸化物の混合物を含む。ある実施形態では、本材料は、約1～約4 pbwのLa<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を含む。ある種の実施形態では、本材料は、(a) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>ならびにMgOおよびPr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>から選択される少なくとも1つの酸化物を含む結晶子と、(b) CeO<sub>2</sub>を含む結晶子とを含む。

40

#### 【0007】

第2態様では、本教示は、

(a) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を含む多孔質担体構造体と；

(b) 担体構造体上に分散した、CeO<sub>2</sub>を含み、かつ15 nm以下の1000 で4時間が焼後の平均サイズを有する第1結晶子と；

(c) 担体構造体上に分散した第2結晶子であって、

(i) 13 nm以下の1000 で4時間が焼後の平均サイズを有するマグネシウムおよびアルミニウム複合酸化物、

(ii) 39 nm以下の1000 で4時間が焼後の平均サイズを有するプラセオジム

50

およびアルミニウム複合酸化物、または

( i i i ) ( i ) と ( i i ) との組み合わせ

を含む第 2 結晶子と

を含む無機酸化物材料であって、

無機酸化物材料が、 $150 \text{ m}^2 / \text{g}$  以上の  $900$  で 2 時間か焼後の比表面積および  $1.0 \text{ cc} / \text{g}$  以上の  $900$  で 2 時間か焼後の全細孔容積を有する材料に関する。

【 0 0 0 8 】

ある実施形態では、本材料は、約  $40 \sim 80 \text{ pbw}$  の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  を含む。ある実施形態では、本材料は、約  $10 \sim 30 \text{ pbw}$  の  $\text{CeO}_2$  を含む。

【 0 0 0 9 】

ある実施形態では、本材料は、約  $10 \sim 30 \text{ pbw}$  の  $\text{MgO}$  を含む。ある実施形態では、 $900$  で 2 時間か焼後の本材料の比表面積は、約  $160 \text{ m}^2 / \text{g}$  以上である。ある実施形態では、 $900$  で 2 時間か焼後の本材料の全細孔容積は、約  $1.10 \text{ cm}^3 / \text{g}$  以上である。

【 0 0 1 0 】

ある実施形態では、本材料は、約  $5 \sim 15 \text{ pbw}$  の  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  を含む。ある実施形態では、 $900$  で 2 時間か焼後の多孔質担体構造体の比表面積は、約  $200 \text{ m}^2 / \text{g}$  以上である。ある実施形態では、 $900$  で 2 時間か焼後の多孔質担体構造体の全細孔容積は、約  $1.50 \text{ cm}^3 / \text{g}$  以上である。

【 0 0 1 1 】

第 3 態様では、本教示は、本明細書に記載される（例えば、上の第 1 および第 2 態様において記載されたような）無機酸化物材料上に担持された 1 つまたは複数の貴金属を含む触媒に関する。

【 0 0 1 2 】

第 4 態様では、本教示は、本明細書に記載される（例えば、上の第 3 態様において記載されたような）触媒を使用する内燃エンジンからの排ガスの処理方法に関する。本方法は一般に、排ガスが処理されるように、例えば、排ガス中の未燃炭化水素、 $\text{CO}$ 、 $\text{NO}_x$  および / または硫黄化合物が取り除かれるように排ガスを触媒と接触させる工程を含む。

【 0 0 1 3 】

第 5 態様では、本教示は、

( a ) ( i ) アルミニウム水和物ならびにマグネシウム水和物およびプラセオジウム水和物の少なくとも 1 つを含む粒子と、( i i ) セリウム水和物を含む粒子とを、

( 1 ) 同時に、約  $40$  よりも高い温度および約  $4 \sim 10.5$  の  $\text{pH}$  で水性媒体中で ( i ) および ( i i ) を形成することによって、または

( 2 ) 順次、約  $40$  よりも高い温度で、水性媒体の  $\text{pH}$  を約  $4 \sim 9$ （例えば、約  $4 \sim 6$ ）の  $\text{pH}$  に調整して ( i ) を形成し、水性媒体中で ( i i ) を形成することによって

形成する工程と；

( b ) 本粒子をか焼して多孔質無機複合酸化物を形成する工程と

を含む、多孔質無機複合酸化物の製造方法に関する。

【 0 0 1 4 】

その様々な実施形態において、本明細書に記載される無機酸化物材料は、改善された熱安定性、改善された  $\text{NO}_x$  吸着、効率的な  $\text{NO}_x$  処理、改善された酸素貯蔵能、他の汚染物質（例えば、未燃炭化水素および一酸化炭素）の効率的な処理、および / または改善された耐硫黄性を提供する。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 1 5 】

【 図 1 】本教示の材料を形成するための例示的な方法を表すフローダイヤグラムである。

【 図 2 】本教示の材料を形成するための追加の例示的な方法を表すフローダイヤグラムである。

10

20

30

40

50

## 【発明を実施するための形態】

## 【0016】

本明細書で用いるところでは、用語「粒子状物質」は、粉末、ビーズ、押出物などの形態での造形粒子を意味し、コア、担体ならびに得られた担持貴金属生成物に関連して用いられる。

## 【0017】

本明細書で用いるところでは、用語「ナノ粒子」は、約500nm以下、より典型的には約1~約100nm、さらにいっそう典型的には約1~約50nmの粒径を有する一次粒子を意味する。関連粒径は、X線回折データに基づいて計算するかまたは透過電子顕微鏡を用いる観察によって測定することができる。本明細書で用いるところでは、専門用語「一次粒子」は、単一のバラバラの粒子を意味し、専門用語「二次粒子」は、2つ以上の一次粒子の塊を意味する。「一次」または「二次」を明記しない「粒子」についての言及は、一次粒子、もしくは二次粒子、または一次粒子および二次粒子を意味する。

10

## 【0018】

本明細書で用いるところでは、用語「アルミナ」は、単独でのまたは他の金属および/もしくは金属酸化物との混合物としての形態のいずれかの酸化アルミニウムを意味する。

## 【0019】

本明細書で用いるところでは、用語「吸着された」または「吸着」はまとめて、イオン性、共有性もしくは混合した本質であってもよい化学反応によるか、物理的力によるかのどちらかによる；吸着（ガス、液体または溶解した物質を吸着材、例えば、アルミナの表面上に保持するまたは濃縮する能力）、および吸収（ガス、液体または溶解した物質を吸収材、例えば、アルミナの本体の全体にわたって保持するまたは濃縮する能力）の現象を意味するものとする。

20

## 【0020】

複合酸化物

本教示は概して、他の任意選択の材料の中でも、様々な相対量で、 $Al_2O_3$ と、 $CeO_2$ と、 $MgO$ および $Pr_6O_{11}$ の少なくとも1つを含む無機酸化物材料に関する。本明細書に記載される無機酸化物材料は典型的には、無機複合酸化物である。本明細書で用いるところでは、「無機複合酸化物」は、X線回折によって少なくとも2つのはっきりと異なる結晶学的相を含む無機酸化物材料を意味する。

30

## 【0021】

所与の組成物の所与の成分の相対量を記載するために本明細書で用いるところでは、所与の組成物の100pbwに基づく成分の専門用語「重量部」は、所与の組成物の総重量に基づく成分の「重量パーセント」に等しい。例えば、所与の組成物の100pbw当たりの所与の成分の10pbwへの言及は、組成物中の成分の言及10重量%と意味が等しい。

## 【0022】

特に明記しない限り、本明細書に記載される複合酸化物組成物のアルミニウム、セリウム、および他の元素のそれぞれの酸化物の相対量は、それぞれの元素の離散2成分酸化物（例えば、アルミニウムについては $Al_2O_3$ のような、セリウムについては $CeO_2$ のような、マグネシウムについては $MgO$ のような、プラセオジウムについては $Pr_6O_{11}$ のような、イットリウムについては $Y_2O_3$ のような、ランタンについては $La_2O_3$ のような、ネオジウムについては $Nd_2O_3$ のような、およびガドリニウムについては $Gd_2O_3$ のような）に基づいてそれぞれ表される。

40

## 【0023】

一実施形態では、本教示の複合酸化物は、複合酸化物の100pbw当たりの $Al_2O_3$ のpbwとして表される、約25~90pbw、より典型的には約40~80pbw、さらにいっそう典型的には約50~80pbwの $Al_2O_3$ の量で、アルミニウムの1つまたは複数の酸化物を含む。本教示の無機酸化物の酸化アルミニウム成分は、非晶質であっても結晶質であってもよい。

50

## 【0024】

一実施形態では、本教示の複合酸化物は、複合酸化物の100pbw当たりの $\text{CeO}_2$ のpbwとして表される、約5～35pbw、より典型的には約10～30pbw、さらにいっそう典型的には約10～20pbwの $\text{CeO}_2$ の量で、セリウムの1つまたは複数の酸化物を含む。

## 【0025】

一実施形態では、本教示の複合酸化物は、複合酸化物の100pbw当たりの $\text{MgO}$ のpbwとして表される、約5～35pbw、より典型的には約10～30pbw、さらにいっそう典型的には約15～25pbwの $\text{MgO}$ の量で、マグネシウムの1つまたは複数の酸化物を含む。ある実施形態では、無機複合酸化物は、マグネシウムの酸化物の少なくとも一部が、式 $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ に従った、アルミン酸マグネシウムスピネルの結晶子の形態で存在する、マグネシウムの1つまたは複数の酸化物を含む。

10

## 【0026】

一実施形態では、本教示の複合酸化物は、複合酸化物の100pbw当たりの $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ のpbwとして表される、約2～20pbw、より典型的には約5～15pbw、さらにいっそう典型的には、約5～10pbwの $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ の量でプラセオジムの1つまたは複数の酸化物を含む。ある実施形態では、無機複合酸化物は、プラセオジムの酸化物の少なくとも一部が、式 $\text{Pr}_x\text{Al}_{2-x}\text{O}_3$ （式中、 $0 < x < 2$ である）に従った、より典型的には $\text{PrAlO}_3$ のような、アルミン酸プラセオジムの結晶子の形態で存在する、プラセオジムの1つまたは複数の酸化物を含む。

20

## 【0027】

一実施形態では、本教示の複合酸化物は、アルミニウム、セリウム、マグネシウムおよびプラセオジムの少なくとも1つの酸化物、ならびに任意選択的に、遷移金属、希土類、およびそれらの混合物から選択される1つまたは複数のドーパントの酸化物を、複合酸化物の100pbw当たりのそれぞれの元素の離散2成分酸化物のpbwとして表される、それぞれ

(a) 約25～約90pbw、より典型的には約40～約80pbwの $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、

(b) 約5～約35pbw、より典型的には約10～約30pbwの $\text{CeO}_2$ 、

(c) (i) 約5～約35pbw、より典型的には約10～約30pbwの $\text{MgO}$ 、または

30

(c) (ii) 約2～約20pbw、より典型的には約5～約15pbwの $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ 、または

(c) (iii) 約5～約35pbw、より典型的には約10～約30pbw  $\text{MgO}$ 、および約2～約20pbw、より典型的には約5～約15pbwの $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ ；ならびに

(d) 任意選択的に、約10pbw以下の総計量の遷移金属、希土類、およびそれらの混合物から選択される1つまたは複数のドーパントの酸化物の量で含む。

## 【0028】

ドーパント元素の酸化物はそれぞれ独立して、アルミニウム、セリウム、マグネシウムもしくはプラセオジム、および/または他のドーパント元素の1つまたは複数の酸化物中の成分として、それぞれのドーパント元素の離散酸化物として存在してもよい。好適なドーパント元素としては、イットリウム(Y)、ランタン(La)、ネオジム(Nd)、サマリウム(Sa)、ユウロピウム(Eu)、ガドリニウム(Gd)、テルビウム(Tb)、ジスプロシウム(Dy)、ホルミウム(Ho)、エルビウム(Er)、ツリウム(Tm)、イッテルビウム(Yb)、ルテチウム(Lu)、およびスカンジウム(Sc)が挙げられる。一実施形態では、無機酸化物は、Y、La、Nd、およびGdの1つまたは複数の酸化物を含む。

40

## 【0029】

一実施形態では、複合酸化物の100pbw当たりのそれぞれのドーパント元素の離散

50

2成分酸化物の総計量のpbwとして表される、本教示の無機複合酸化物中の1つまたは複数のドーパント元素の酸化物の量は、1つまたは複数のドーパント元素の酸化物の0超～約15pbw、より典型的には約1～12pbw、さらにいっそう典型的には、約2～10pbwである。

【0030】

一実施形態では、本明細書に記載される複合酸化物は、アルミニウム、セリウム、マグネシウムおよびプラセオジムの少なくとも1つ、ならびに任意選択のドーパント(ランタン、ネオジム、ガドリニウムおよび/またはイットリウムなどの)の酸化物を含み、ここで:

$\text{La}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Nd}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Gd}_2\text{O}_3$  および/または  $\text{Y}_2\text{O}_3$  の総計量は、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  の100pbw当たり2pbw以上であり、そして

$\text{MgO}$  および  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  の総計量は、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  の100pbw当たり2pbw以上であり、

複合酸化物は、改善された酸化アルミニウム相安定性を示す。

【0031】

一実施形態では、本明細書に記載される無機複合酸化物は、Al、Ce、Pr、およびYの酸化物、Al、Ce、Pr、およびLaの酸化物、Al、Ce、Pr、およびNdの酸化物、Al、Ce、Pr、およびSaの酸化物、Al、Ce、Pr、およびEuの酸化物、Al、Ce、Pr、およびGdの酸化物、Al、Ce、Pr、およびTbの酸化物、Al、Ce、Pr、およびDyの酸化物、Al、Ce、Pr、およびHoの酸化物、Al、Ce、Pr、およびErの酸化物、Al、Ce、Pr、およびTmの酸化物、Al、Ce、Pr、およびYbの酸化物、Al、Ce、Pr、およびLuの酸化物、またはAl、Ce、Pr、およびScの酸化物を含む。

【0032】

一実施形態では、本明細書に記載される無機複合酸化物は、Al、Ce、Mg、およびLaの酸化物、Al、Ce、Mg、およびNdの酸化物、Al、Ce、Mg、およびSaの酸化物、Al、Ce、Mg、およびEuの酸化物、Al、Ce、Mg、およびGdの酸化物、Al、Ce、Mg、およびTbの酸化物、Al、Ce、Mg、およびDyの酸化物、Al、Ce、Mg、およびHoの酸化物、Al、Ce、Mg、およびErの酸化物、Al、Ce、Mg、およびTmの酸化物、Al、Ce、Mg、およびYbの酸化物、Al、Ce、Mg、およびLuの酸化物、ならびにAl、Ce、Mg、およびScの酸化物を含む。

【0033】

一実施形態では、本明細書に記載される無機複合酸化物は、Al、Ce、Mg、Pr、およびLaの酸化物、Al、Ce、Mg、Pr、およびNdの酸化物、Al、Ce、Mg、Pr、およびSaの酸化物、Al、Ce、Mg、Pr、およびEuの酸化物、Al、Ce、Mg、Pr、およびGdの酸化物、Al、Ce、Mg、Pr、およびTbの酸化物、Al、Ce、Mg、Pr、およびDyの酸化物、Al、Ce、Mg、Pr、およびHoの酸化物、Al、Ce、Mg、Pr、およびErの酸化物、Al、Ce、Mg、Pr、およびTmの酸化物、Al、Ce、Mg、Pr、およびYbの酸化物、Al、Ce、Mg、Pr、およびLuの酸化物、ならびにAl、Ce、Mg、Pr、およびScの酸化物を含む。

【0034】

一実施形態では、本教示の複合酸化物は、アルミニウムおよびランタンの酸化物を含み、ここで、それぞれの元素の離散2成分酸化物の量としてそれぞれ表される複合酸化物中のアルミニウムおよびランタンの酸化物の量に関して、 $\text{La}_2\text{O}_3$  の量は、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  の100pbw当たり2pbw以上であり、そして複合酸化物は、改善された酸化アルミニウム相安定性を示す。

【0035】

一実施形態では、本明細書に記載される無機酸化物は、YおよびLaの酸化物、Yおよ

10

20

30

40

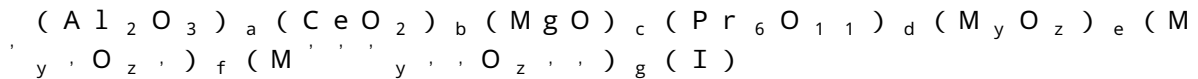
50

びNdの酸化物、YおよびGdの酸化物、LaおよびNdの酸化物、LaおよびGdの酸化物、またはLaおよびGdの酸化物を含む。一実施形態では、本明細書に記載される無機複合酸化物は、Al、Ce、Pr、YおよびGdの酸化物、Al、Ce、Pr、LaおよびNdの酸化物、Al、Ce、Pr、LaおよびGdの酸化物、ならびにAl、Ce、Pr、LaおよびGdの酸化物を含む。一実施形態では、本明細書に記載される無機複合酸化物は、Al、Ce、Mg、YおよびGdの酸化物、Al、Ce、Mg、LaおよびNdの酸化物、Al、Ce、Mg、LaおよびGdの酸化物、ならびにAl、Ce、Mg、LaおよびGdの酸化物を含む。一実施形態では、本明細書に記載される無機複合酸化物は、Al、Ce、Mg、Pr、YおよびGdの酸化物、Al、Ce、Mg、Pr、LaおよびNdの酸化物、Al、Ce、Mg、Pr、LaおよびGdの酸化物、ならびにAl、Ce、Mg、Pr、LaおよびGdの酸化物を含む。

10

## 【0036】

一実施形態では、無機複合酸化物は、式(I)：



(式中：

$M_yO_z$ 、 $M'_{y'}O_{z'}$ 、 $M''_{y''}O_{z''}$ のそれぞれは、 $Y_2O_3$ 、 $La_2O_3$ 、 $Nd_2O_3$ 、 $Gd_2O_3$ 、および他の希土類またはアルカリ土類金属から独立して選択される2成分酸化物であり、

係数a、b、c、d、e、およびfは、それぞれの2成分酸化物のそれぞれのモル量を反映し、ここで：

20

$$\frac{0.25}{0.05} a \quad \frac{0.95}{0.15} b,$$

$$\frac{0}{0} c \quad \frac{0.60}{0.02} d,$$

$$\frac{0}{0} e \quad \frac{0.03}{0.03} f,$$

$$\frac{0}{0} f \quad \frac{0.03}{0.03} g,$$

$$\frac{0}{0} g \quad \frac{0.03}{0.03} \text{である、}$$

ただし：

$$\frac{0}{0} g \quad \frac{0.03}{0.03} \text{である、}$$

ただし：

cまたはdの少なくとも1つは、ゼロよりも大きく、

30

M、M'、およびM''は、それぞれ異なる元素であり、

e + f + gの合計は、0.1以下である)

のように表される。

ある実施形態では、無機複合酸化物は、cが0.20未満であり、そのときdが0.002以上であるという条件で、式(I)として表される。

## 【0037】

ある実施形態では、本教示の無機酸化物は、分子レベルで均一に混合された、アルミニウムおよびマグネシウムおよび/またはプラセオジウム(ならびに任意選択のドーパント元素)の結晶子を示す。アルミニウムとマグネシウムおよび/またはプラセオジウムとの混合は、X線回折分析技術によって証明される。例えば、アルミニウムとマグネシウムとの混合の場合には、スピネル型結晶構造に関連する結晶相の存在は一般に、マグネシウムドーパされたアルミナに相当する。本教示の無機酸化物はまた、 $CeO_2$ の結晶子の存在を示す。 $CeO_2$ の離散結晶子は、蛍石型結晶構造に関連する結晶相として明白であろう。ある実施形態では、 $CeO_2$ の結晶子は、プラセオジウムでドーパされるであろう。

40

## 【0038】

一実施形態では、多孔質アルミナ構造体がアルミナの酸化物および、任意選択的に、1つまたは複数の関連ドーパント元素の酸化物を含む場合、無機酸化物は、表面積を有する多孔質アルミナ構造体を含む。無機酸化物はさらに、酸化アルミニウムと酸化マグネシウムまたは酸化プラセオジウムの少なくとも1つと、任意選択的に、多孔質アルミナ構造体の表面上に担持された、1つまたは複数の関連ドーパント元素の酸化物とを含む、構造体、

50

典型的にはナノ粒子を含む。無機酸化物はまた、多孔質アルミナ構造体の表面上にまた担持された酸化セリウムを含む、構造体、典型的にはナノ粒子を含む。ある実施形態では、酸化セリウムナノ粒子はまた、酸化プラセオジムを含む。

【0039】

一実施形態では、構造体は、1000 で4時間か焼後に、約10～約50 nm、より典型的には、約12～約35 nmの粒径または最長代表長さを有するナノ粒子である。一実施形態では、構造体は、1100 で4時間か焼後に、約10～約50 nm、より典型的には、約15～約40 nmの粒径または最長代表長さを有するナノ粒子である。粒径または最長代表長さは、XRD線幅拡大によって測定される。

【0040】

一実施形態では、構造体は、CeO<sub>2</sub>を含み、かつ1000 で4時間か焼後に、約3～約20 nm、より典型的には、約5～約15 nmの粒径または最長代表長さを有するナノ粒子である。一実施形態では、構造体は、CeO<sub>2</sub>を含み、かつ1100 で5時間か焼後に、約10～約30 nm、より典型的には、約12～約20 nmの粒径または最長代表長さを有するナノ粒子である。

【0041】

一実施形態では、構造体は、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>およびMgOを含み、かつ1000 で4時間か焼後に、約2～約20 nm、より典型的には、約5～約15 nmの粒径または最長代表長さを有するナノ粒子である。一実施形態では、構造体は、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>およびMgOを含み、かつ1100 で5時間か焼後に、約25～約50 nm、より典型的には、約30～約45 nmの粒径または最長代表長さを有するナノ粒子である。

【0042】

一実施形態では、構造体は、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>およびPr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>を含み、かつ1000 で4時間か焼後に、約25～約50 nm、より典型的には、約30～約40 nmの粒径または最長代表長さを有するナノ粒子である。一実施形態では、構造体は、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>およびPr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>を含み、かつ1100 で5時間か焼後に、約25～約50 nm、より典型的には、約30～約45 nmの粒径または最長代表長さを有するナノ粒子である。

【0043】

一実施形態では、本明細書に記載される無機酸化物は、約1～200マイクロメートル(「μm」)、より典型的には10～100 μmの平均粒径を有する粉末の形態に；または約1ミリメートル(「mm」)～10 mmの平均粒径を有するビーズの形態にある。あるいは、無機酸化物は、サイズと特定の形状とが予定される特定の用途によって決定される状態で、ペレットまたは押出物(例えば、形状が円筒形)の形態にあり得る。

【0044】

一実施形態では、本明細書に記載される無機複合酸化物は、良好な熱安定性を有する高い比表面積を示す。一実施形態では、本明細書に記載される無機複合酸化物は、900 で2時間か焼後に約150 m<sup>2</sup>/gよりも大きい、典型的には約160 m<sup>2</sup>/gよりも大きい、より典型的には約165 m<sup>2</sup>/gよりも大きいBET比表面積を示す。一実施形態では、本明細書に記載される無機複合酸化物は、1000 で4時間か焼後に約85 m<sup>2</sup>/gよりも大きい、典型的には約90 m<sup>2</sup>/gよりも大きい、より典型的には約95 m<sup>2</sup>/gよりも大きいBET比表面積を示す。一実施形態では、本明細書に記載される無機複合酸化物は、1100 で5時間か焼後に約40 m<sup>2</sup>/gよりも大きい、典型的には約50 m<sup>2</sup>/gよりも大きい、より典型的には約55 m<sup>2</sup>/gよりも大きいBET比表面積を示す。一実施形態では、本明細書に記載される無機複合酸化物は、MgOを含み、かつ900 で2時間か焼後に約160 m<sup>2</sup>/gよりも大きいBET比表面積を示す。別の実施形態では、本明細書に記載される無機複合酸化物は、MgOを含み、かつ1100 で5時間か焼後に約50 m<sup>2</sup>/gよりも大きいBET比表面積を示す。一実施形態では、本明細書に記載される無機複合酸化物は、Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>を含み、かつ900 で2時間か焼後に約200 m<sup>2</sup>/gよりも大きいBET比表面積を示す。別の実施形態では、本明細書に記載される無機複合酸化物は、Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>を含み、かつ1100 で5時間か焼後に約

10

20

30

40

50

80 m<sup>2</sup> / g よりも大きい B E T 比表面積を示す。B E T 比表面積は、窒素吸着技術を用いて測定される。

【0045】

一実施形態では、本明細書に記載される無機複合酸化物は、良好な熱安定性を有する細孔容積を示す。一実施形態では、本明細書に記載される無機複合酸化物は、900 で2時間が焼後に約 1.00 cm<sup>3</sup> / g よりも大きい、典型的には、約 1.10 cm<sup>3</sup> / g よりも大きい、より典型的には約 1.20 cm<sup>3</sup> / g よりも大きい細孔容積を示す。一実施形態では、本明細書に記載される無機複合酸化物は、MgO を含み、かつ 900 で2時間が焼後に約 1.10 cm<sup>3</sup> / g よりも大きい細孔容積を示す。一実施形態では、本明細書に記載される無機複合酸化物は、Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub> を含み、かつ 900 で2時間が焼後に約 1.50 cm<sup>3</sup> / g よりも大きい細孔容積を示す。細孔容積は、Barret - Joyner - Halenda (BJH) 法によって窒素吸着を用いて測定される。

10

【0046】

一実施形態では、本明細書に記載される無機複合酸化物は、900 で2時間が焼後に少なくとも約 15.0 nm、典型的には少なくとも約 17.5 nm、より典型的には少なくとも約 20 nm の平均孔径を示す。平均孔径もまた、Barret - Joyner - Halenda (BJH) 法によって窒素吸着を用いて測定される。

【0047】

ある実施形態では、本教示は、

(a) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を含む多孔質担体構造体と；

(b) CeO<sub>2</sub> を含み、かつ担体構造体上に分散した 15 nm 以下の 1000 で4時間が焼後の平均サイズを有する第1結晶子と；

(c)

(i) 担体構造体上に分散した 13 nm 以下の 1000 で4時間が焼後の平均サイズを有するマグネシウムおよびアルミニウム複合酸化物、

(i) 担体構造体上に分散した 39 nm 以下の 1000 で4時間が焼後の平均サイズを有するプラセオジウムおよびアルミニウム複合酸化物、または

(iii) (i) と (ii) との組み合わせ

を含む第2結晶子と

を含む無機酸化物材料であって、

無機酸化物材料が、150 m<sup>2</sup> / g 以上の 900 で2時間が焼後の比表面積および 1.0 cc / g 以上の 900 で2時間が焼後の全細孔容積を有する材料を提供する。ある種の実施形態では、第1結晶子はまた、酸化プラセオジウムを含む。

20

30

【0048】

本明細書に記載される無機酸化物は、改善された相安定性を示す。すなわち、ある実施形態では、無機複合酸化物は、高温での長期エージング時に最小限の相分離を示す。ある実施形態では、無機複合酸化物は、1100 で5時間のエージング後に最小限の相分離を示す。ある実施形態では、無機複合酸化物は、1200 で5時間のエージング後に最小限の相分離を示す。相分離は、例えば、X線回折 (XRD) スペクトルにおけるピーク分裂を観察することによって特定することができる。

40

【0049】

方法

本教示の多孔質無機複合酸化物は、水性媒体中でのアルミニウム前駆体材料と、セリウム前駆体材料と、マグネシウム前駆体材料および/またはプラセオジウム前駆体材料と、任意選択のドーパント前駆体材料との反応によって製造される。本明細書に言及されるように、水性媒体は、水を含み、かつ任意選択的に、メタノール、エタノール、プロパノールおよびブタノールなどの、例えば、低級アルカノール、エチレングリコールおよびプロピレングリコールなどの、低級グリコール、ならびにアセトンおよびメチルエチルケトンなどの、低級ケトンなどの1つまたは複数の水溶性有機液体をさらに含んでもよい媒体である。

50

## 【 0 0 5 0 】

無機複合酸化物を形成する例示的な方法を概略的に示す、フローダイアグラムが、図 1 および 2 に提供される。一実施形態では、粒子は、1 つまたは複数のアルミニウム前駆体材料と、マグネシウム前駆体材料および / またはプラセオジウム前駆体材料の少なくとも 1 つと、任意選択のドーパント前駆体材料とを含む水性の酸性金属前駆体組成物を、約 4 ~ 約 10 . 5、典型的には約 5 ~ 約 9 の pH、および少なくとも約 40、典型的には約 50 ~ 約 100、より典型的には約 50 ~ 約 75 の温度で 1 つまたは複数のアルミニウム前駆体材料を含む水性の塩基性金属前駆体組成物と接触させることによって形成される。セリウム前駆体材料および任意選択の追加のドーパント前駆体材料もまた導入される。例えば、セリウム前駆体材料および任意選択の追加のドーパント前駆体材料は、水性の酸性金属前駆体組成物中に存在してもよい。任意選択的に、これらの前駆体材料は、別個のフィード流れ中であってもよく、酸化アルミニウムの形成中に導入されてもよい。これらの前駆体材料はまた、別個のフィード流れ中であってもよく、酸化アルミニウムの形成の後に導入されてもよい。任意の所与の合成において、ある前駆体材料は、水性の酸性金属前駆体組成物中に存在してもよく、一方、他のものは、1 つまたは複数の別個のフィード流れ中であってもよいことは理解されるべきである。

10

## 【 0 0 5 1 】

pH は次に、水酸化アンモニウム、水酸化ナトリウム、または塩基性金属前駆体の添加によって、約 8 ~ 約 12、典型的には約 9 ~ 約 10 . 5 の pH に調整される。

## 【 0 0 5 2 】

セリウム前駆体材料および任意選択のドーパント前駆体材料が、水和酸化アルミニウムの形成の後に導入される場合、水和酸化アルミニウム粒子の水性スラリーの pH は典型的には、セリウム前駆体および / またはドーパント元素前駆体の添加前に酸（硝酸、硫酸、または酢酸などの）で、約 4 ~ 約 9、典型的には約 4 ~ 約 6 の pH に調整される。セリウム前駆体および / またはドーパント元素前駆体が次に、連続攪拌下に反応容器に添加される。pH は再び、水酸化アンモニウム、水酸化ナトリウムなどの、塩基、または塩基性金属前駆体の添加によって、約 8 ~ 約 12、典型的には約 8 ~ 約 10 の pH に調整される。

20

## 【 0 0 5 3 】

前駆体材料の混合は典型的には、約 5 分 ~ 約 10 時間、典型的には約 5 分 ~ 約 6 時間、より典型的には約 15 分 ~ 約 60 分の期間にわたって起こる。混合は、この段落で用いるところでは、すべての前駆体材料を組み合わせる行為ならびに組み合わせられた材料のその後の混合を含むことを意図する。

30

## 【 0 0 5 4 】

アルミニウム前駆体材料は、酸化アルミニウムの製造方法に依存するであろう。例えば、 $Al(OH)_3$ 、ペーサイト、ギブサイト、もしくはパイヤライト、またはそれらの混合物などの、水和酸化アルミニウムは、水性媒体中で形成される。水和酸化アルミニウムは、例えば、塩化アルミニウムなどの、ハロゲン化アルミニウムの水溶液に水酸化アンモニウムを添加することによって、または硫酸アルミニウムを、水性媒体中で、アルミン酸ナトリウムなどの、アルカリ金属アルミン酸塩と反応させることによってなどの、様々な公知の方法によって水溶性アルミニウム塩から水性媒体中で形成することができる。好適な水溶性アルミニウム塩は、 $Al^{3+}$  などの、アルミニウムカチオン、およびマイナスに帯電した対イオン、または  $Al(OH)_4^-$  などの、アルミニウム含有アニオン、およびプラスに帯電した対イオンを含む。一実施形態では、水溶性水アルミニウム塩は、アルミニウムカチオンおよび、例えば、ハロゲン化アルミニウム塩または硫酸アルミニウム塩などの、マイナスに帯電した対イオンをそれぞれ独立して含む 1 つまたは複数の水溶性アルミニウム塩を含む。別の実施形態では、水溶性アルミニウム塩は、アルミニウムアニオンおよび、例えば、水溶性アルカリ金属アルミン酸塩などの、プラスに帯電した対イオンをそれぞれ独立して含む 1 つまたは複数の水溶性アルミニウム塩を含む。別の実施形態では、水溶性アルミニウム塩は、アルミニウムカチオンおよびマイナスに帯電した対イオンをそれぞれ独立して含む 1 つまたは複数の水溶性アルミニウム塩、ならびにアルミニウムア

40

50

ニオンおよびプラスに帯電した対イオンをそれぞれ独立して含む1つまたは複数の水溶性アルミニウム塩を含む。

【0055】

金属酸化物用の前駆体材料は、当技術分野において一般に公知である。例えば、好適な水溶性セリウム前駆体としては、硝酸セリウム(III)、硝酸セリウム(IV)、硫酸セリウム(III)、硫酸セリウム(IV)、および硝酸アンモニウムセリウム(IV)、ならびに硝酸セリウム(III)と硝酸セリウム(IV)との混合物などの、それらの混合物が挙げられる。好適なマグネシウム前駆体材料としては、例えば、酢酸マグネシウム、硝酸マグネシウム、水酸化マグネシウム、およびそれらの混合物が挙げられる。好適なプラセオジム前駆体材料としては、例えば、硝酸プラセオジム、塩化プラセオジム、酢酸プラセオジム、ならびにそれらの混合物が挙げられる。

10

【0056】

水性の酸性前駆体組成物および水性の塩基性前駆体組成物の酸性度は任意選択的に、酸または塩基の添加によって、広範囲にわたって調整することができる。例えば、硝酸、塩酸、硫酸、もしくはそれらの混合物などの、酸が、前駆体組成物の酸性度を増加させるために添加されてもよいし、または水酸化ナトリウム、水酸化カリウムもしくは水酸化カリウムまたはそれらの混合物などの、塩基が、前駆体組成物の酸性度を低下させるために添加されてもよい。一実施形態では、前駆体組成物の酸性度は、反応器への前駆体組成物の導入前に酸を前駆体組成物に添加することによって調整される。一実施形態では、前駆体組成物の酸性度は、反応器への前駆体組成物の導入前に塩基を前駆体組成物に添加することによって調整される。

20

【0057】

所与のドーパント元素は、ドーパント元素前駆体、典型的には所望のドーパント元素の水溶性塩を添加することによって多孔質無機複合酸化物に典型的に導入される。好適なドーパント元素前駆体としては、例えば、硝酸イットリウム、塩化イットリウム、酢酸イットリウム、硝酸ランタン、塩化ランタン、酢酸ランタン、硝酸ネオジム、塩化ネオジム、酢酸ネオジム、硝酸ガドリニウム、塩化ガドリニウム、酢酸ガドリニウム、およびそれらの混合物などの、関連ドーパント元素の水溶性塩が挙げられる。

【0058】

セリウムおよび/またはドーパント元素はまた、溶媒中の元素のコロイド分散系として導入されてもよく、ここで、溶媒は、分散系安定化のための追加のイオンを含有してもよいであろう。コロイド懸濁液の良好な安定性を確保するために、および多孔質無機複合酸化物内の元素の高い分散を得るために、コロイドのサイズは好ましくは、1~100nmである。セリウムおよび/またはドーパント元素は、元素のコロイド粒子の形態での元素としておよび元素のイオン種の水溶液として同時に反応混合物に導入されてもよい。

30

【0059】

一実施形態では、アルミニウム、セリウム、マグネシウム、プラセオジム、および/またはドーパント元素水和物を含む沈澱した物質を含有する水溶液は、約20分~約6時間、より典型的には約20分~約1時間の期間、周囲温度よりも上の温度に、より典型的には約50~約200の温度に加熱される。100よりも高い温度については、加熱は、大気圧よりも高い圧力で圧力容器中で行われる。

40

【0060】

アルミニウム、セリウム、マグネシウム、プラセオジム、および/またはドーパント元素水和物を含む沈澱した材料は次に、典型的には濾過によって、水性媒体から単離される。一実施形態では、水性媒体からの粒子の単離前に、水性媒体中の粒子の懸濁液のpHは、懸濁液への酸、典型的には、硝酸、硫酸、または酢酸を含む酸の導入によって、約6~約7.5のpHに調整される。

【0061】

一実施形態では、粒子は、残留物を除去するために洗浄される。一実施形態では、水性媒体からの粒子の単離前に、1つまたは複数の水溶性塩が、洗浄効率を向上させるために

50

水性媒体中の粒子の懸濁液に添加される。好適な水溶性塩としては、例えば、硝酸アンモニウム、硫酸アンモニウム、水酸化アンモニウム、炭酸アンモニウム、炭酸カリウム、炭酸ナトリウム、重炭酸アルミニウム、およびそれらの混合物が挙げられる。

【0062】

洗浄は、熱水および/または例えば、硝酸アンモニウム、硫酸アンモニウム、水酸化アンモニウム、炭酸アンモニウムなどの水溶性アンモニウム塩、炭酸カリウム、炭酸ナトリウム、重炭酸アンモニウムなどまたはそれらの混合物の水溶液を使用して行われてもよい。洗浄工程の一実施形態では、アルミニウム水和物粒子または金属酸化物被覆アルミニウム水和物粒子のスラリーが脱水され、次に水溶性アンモニウム塩の水溶液で洗浄され、次に脱水され、次に水で洗浄され、そして次に洗浄済み粒子のウェットケーキを形成するために再び脱水される。一実施形態では、洗浄済み粒子のウェットケーキは、第2水性スラリーを形成するために水中に再分散させられる。

10

【0063】

一実施形態では、第2水性スラリーは次に、噴霧乾燥されて、アルミニウム水和物または金属前駆体接触アルミニウム水和物の粒子になる。別の実施形態では、第2水性スラリーのpHは、第2水性スラリーへの酸（例えば硝酸、硫酸、もしくは酢酸）または塩基（例えば水酸化ナトリウム）の導入によって、約4～約9の、より典型的には約6～約8.5のpHに調整される。一実施形態では、pH調整された第2スラリーは次に、約20分～約6時間、より典型的には約20分～約1時間の期間、周囲温度よりも上の温度に、より典型的には約50～約200の温度に、さらにいっそう典型的には約80～約200の温度に加熱される。100よりも高い温度については、加熱は、大気圧よりも高い圧力で圧力容器中で行われる。pH調整された第2スラリーの粒子は次に、第2スラリーの水性媒体から単離される。一実施形態では、第2スラリーから単離された粒子は、第3水性スラリーを形成するために水に再分散させられ、第3スラリーは噴霧乾燥される。

20

【0064】

単離されたまたは単離され、再分散させられ、そして噴霧乾燥された粒子は次に、上により詳細に記載された無機複合酸化物を形成するために焼かれる。一実施形態では、粒子は、多孔質無機複合酸化物生成物を形成するために、約30分以上、より典型的には約1～約5時間、高温で、典型的には400～1100で焼かれる。焼は、任意選択的に約20%以下の水蒸気の存在下で、空気、または窒素中で行うことができる。一実施形態では、無機酸化物の粒子は、1時間以上、より典型的には約2～4時間、400以上、より典型的には約600～約1100で焼かれる。

30

【0065】

触媒

本教示の多孔質無機複合酸化物は、1～200 $\mu\text{m}$ 、より典型的には10～100 $\mu\text{m}$ の粉末の形態にある場合にとりわけ、低表面積基材上の触媒コーティングとしてさらにも使用することができる。基材構造体は、特定の用途向けに様々な形態から選ぶことができる。そのような構造形態としては、モノリス、ハニカム、ワイヤーメッシュなどが挙げられる。基材構造体は普通は、例えば、アルミナ、シリカ-アルミナ、シリカ-マグネシア-アルミナ、ジルコニア、ムライト、コーディエライト、ならびにワイヤーメッシュなどの耐火材料で形成される。金属ハニカム基材もまた使用することができる。粉末は、水中にスラリー化され、少量の酸（典型的には鉱酸）の添加によって解膠させられ、次にウォッシュコーティング適用向けに好適な粒径への低減をもたらすために粉碎にかけられる。基材構造体は、基材をスラリー中へ浸漬することによってなどで、粉碎されたスラリーと接触させられる。過剰の材料は、吹き付け空気の適用によってなどで、除去され、引き続きコーテッド基材構造体をか焼して基材構造物への上記の（ウォッシュコート）無機複合酸化物粒子状物質の接着をもたらす。

40

【0066】

貴金属、通常、白金、パラジウム、ロジウムおよびそれらの混合物などの、白金族の金

50

属は、好適な従来型貴金属前駆体（酸性または塩基性）を使用して粒子状無機複合酸化物をウォッシュコーティングする前か、ウォッシュコートされた基材を好適な貴金属前駆体溶液（酸性か塩基性かのどちらかの）中に浸漬することによってウォッシュコーティングした後かのどちらかに、当業者に周知のやり方で適用することができる。より典型的には、多孔質無機複合酸化物が形成され、それに、それへの貴金属の適用、および最後に、基材上への触媒材料担持無機複合酸化物のウォッシュコーティングが続く。本明細書に記載される多孔質無機複合酸化物はまた、1つまたは複数の他の酸化物担体（アルミナ、マグネシア、セリア、セリア-ジルコニア、希土類酸化物-ジルコニア混合物を含むが、それらに限定されない）と混合され、次に基材上へこれらの生成物でウォッシュコートされてもよい。

10

#### 【0067】

貴金属触媒材料に加えて、本教示の無機複合酸化物はまた、様々な $\text{NO}_x$ 貯蔵材料を担持することができる。 $\text{NO}_x$ トラップは、排ガス中の窒素酸化物のレベルを下げる働きをする。エンジンが酸素に富む状態で動作している場合に生成する、窒素酸化物は、酸化触媒サイトで酸素と反応して $\text{NO}_2$ を形成することができ、 $\text{NO}_2$ は $\text{NO}_x$ 貯蔵材料によって吸着される。エンジンが次に多燃料条件にスイッチされる場合に、貯蔵された窒素酸化物は、還元触媒サイト上の還元化学種（例えば、炭化水素、 $\text{CO}$ 、および $\text{H}_2$ ）と反応して無害の $\text{N}_2$ を形成することができ、 $\text{N}_2$ は次にシステムから取り除かれる。これはそのとき、 $\text{NO}_x$ 貯蔵材料を、次の酸素に富むサイクル中の吸収のために完全に自由にする。好適な $\text{NO}_x$ 貯蔵材料としては、アルカリおよびアルカリ土類金属、 $\text{K}_2\text{O}$ および $\text{BaO}$ が挙げられるが、それらに限定されない。 $\text{NO}_x$ 貯蔵材料は、粒子状無機複合酸化物をウォッシュコーティングする前か後かのどちらかで、貴金属に似た、そしてまた当業者に周知のやり方で適用することができる。

20

#### 【0068】

本明細書に記載される無機複合酸化物は、独特のおよび非常に耐久性のある構造マトリックス内で組成の適切な柔軟性を提供して様々な排出用途向けに特有の、適合した相乗便益を与える。例えば、ある実施形態では、本教示の無機複合酸化物は、上により詳細に記載されたように、貴重族金属用の従来型酸化物担体として役立つ（例えば、三元触媒中の $\text{Pd}$ ）。この適用において、酸化物のドーパントイオンは、金属分散を安定化させ、局所レドックス機能を強化することによって活性を高め、そして例えば、硫黄含有中間体によって、白金族金属（ $\text{PGM}$ ）の一時的な被毒を制限することができる。他の例示実施形態では、本教示の無機複合酸化物は、再生可能な $\text{NO}_x$ 貯蔵/放出触媒（別称 $\text{NO}_x$ トラップ）として役立ち得る。これらの適用において、安定した分散カチオンのマトリックスは、 $\text{NO}$ および $\text{NO}_2$ 用の吸着サイトの高比面積を提供することができ、それは、従来の熱水焼結メカニズムによる失活に対する耐性の増加を提供する。同様に、さらに他の例示実施形態では、本教示の無機複合酸化物は、 $\text{NO}_x$ 捕捉剤として役立ち得る。この適用において、材料は、従来型尿素- $\text{SCR}$ 触媒と相乗的に動作して、アンモニアへの尿素の所要の加水分解に不都合である、「低温」状態中に低温 $\text{NO}_x$ 捕捉を提供することができる。いかなる特定の理論にも制約されることなく、本教示の無機複合酸化物を上記の適用向けに特に好適にする重要な特徴は、高い分散、活性および安定性で触媒活性イオンがその中へ導入され得るホストマトリックスを提供する $\text{Al}$ 含有構造体の能力であると考えられる。

30

40

#### 【0069】

本明細書に記載される無機複合酸化物を使用して製造された触媒は、内燃エンジンの排ガスシステムの一環として単独でか他の材料と組み合わせてかのどちらかでキャニスターなどへ直接装填することができる。したがって、普通は酸素、一酸化炭素、二酸化炭素、炭化水素、窒素酸化物、硫黄、硫黄化合物および硫酸化物を含む、排ガス生成物は、貴金属担持触媒との接触を提供するために排ガスシステムに通される。その結果は、より環境上許容される物質への有毒なおよび有害な排ガス生成物の変換を提供する。本明細書に記載される無機複合酸化物を使って形成された触媒を使用する場合、延長された活性期間

50

および高い全体活性を有する触媒システムが達成される。本教示の無機複合酸化物はまた、改善された熱安定性、ならびに小さい、熱安定性のある  $\text{CeO}_2$  結晶子、改善された酸素貯蔵能、改善された  $\text{NO}_x$  貯蔵能、そしてある実施形態では、改善された耐硫黄性を提供する。

#### 【0070】

本教示はまた、本明細書に記載される触媒を使用する内燃エンジンからの排ガスの処理方法に関する。本方法は一般に、排ガスが処理されるように（例えば、排ガス中の未燃炭化水素、 $\text{CO}$ 、 $\text{NO}_x$ 、および/または硫黄化合物の量が低下するように）排ガスを触媒と接触させる工程を含む。ある実施形態では、排ガスから、 $\text{CO}$ 、 $\text{NO}_x$ 、未燃炭化水素、またはそれらの任意の組み合わせが除去される。

10

#### 【0071】

特定のセットの特性、測定の単位、条件、物理的状态または百分率の表現などの、本明細書または特許請求の範囲に列挙される任意の範囲の数は、そのように列挙される任意の範囲内のいかなるサブセットの数をも含めて、そのような範囲内に入るいかなる数をも、参照によりまたは別のやり方で本明細書に明確に文字通り組み入れることを意図することが理解されるべきである。

#### 【0072】

以下の実施例は、特許請求される発明の具体的な例示として示される。しかし、本発明が実施例に示される具体的な詳細に限定されないことは理解されるべきである。実施例におけるおよび本明細書の残りにおけるすべての部および百分率は、特に明記しない限り重量による。

20

#### 【実施例】

#### 【0073】

特に明記しない限り、実施例1および2の複合酸化物のそれぞれの組成は、それぞれの元素の離散2成分酸化物の量としてそれぞれ表される、複合酸化物中のアルミニウム、セリウム、マグネシウムおよび/またはプラセオジウム、ならびにあらゆる任意選択のドーパント元素の酸化物の総計量を基準とする、複合酸化物中のアルミニウム、セリウム、マグネシウムおよび/またはプラセオジウム、ならびにあらゆる任意選択のドーパント元素の酸化物の相対量として示される。特に明記しない限り、様々な実施例において言及されるか焼は、空気中で行った。

30

#### 【0074】

実施例1および2の組成物についての分析結果を、900 で2時間か焼後の細孔容積 ( $PV_{900} / 2h (cm^3/g)$ )、900 で2時間か焼後の表面積 ( $SA_{900} / 2h (m^2/g)$ )、1000 で4時間か焼後の表面積 ( $SA_{1000} / 4h (m^2/g)$ )、1100 で5時間か焼後の表面積 ( $SA_{1100} / 5h (m^2/g)$ )、1000 で5時間か焼後の酸化物結晶子サイズ ( $Fcryst_{1000} / 5h (nm)$ )、および1100 で5時間か焼後の酸化物結晶子サイズ ( $Fcryst_{1100} / 5h (nm)$ )として、下の表Iに報告する。特に明記しない限り、細孔容積およびBET比表面積は、Micromeritics Tristar 3000装置を用いて窒素吸着技術によって測定した。細孔容積データは、 $P/P_0 = 0.01 \sim P/P_0 = 0.998$ の91の測定点を用いて収集した。比表面積 ( $SA$ ) は、1グラム当たりの平方メートル ( $m^2/g$ ) で報告し、細孔容積は、1グラム当たりの立方センチメートル ( $cm^3/g$ ) で報告し、か焼温度は、度摂氏 ( ) で報告し、時間は、時間 ( $hr$ ) で報告する。

40

#### 【0075】

#### 実施例1

実施例1の複合酸化物は、複合酸化物の100pbwを基準として、79.6pbwの  $Al_2O_3$  と、12.0pbwの  $CeO_2$  と、7.8pbwの  $Pr_6O_{11}$  とを含有し、次の前駆体水溶液：硫酸アルミニウム ( $Al_2O_3$  として濃度8.3重量%)、アルミン酸ナトリウム ( $Al_2O_3$  として濃度24.9重量%)、硝酸セリウム ( $CeO_2$  として

50

濃度 19.4 重量%)、および硝酸プラセオジウム ( $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  として濃度 27.0 重量%) を使用して製造した。

【0076】

酸性溶液 (溶液 A) を、硫酸アルミニウムと、硝酸セリウムと、硝酸プラセオジウムと、最終材料について 60 グラムの総酸化物基準に対して 192.1 g の脱イオン水とを混ぜ合わせることによって製造した。反応器中の温度を、沈澱の開始から濾過まで 65 に維持した。いくらかの脱イオン水を、攪拌モバイルを備えた加熱された 1 リットルの反応器に加えた。少量の溶液 A を、約 5 分にわたって反応器へ攪拌下に導入し、次に反応器を、いかなる新たな材料も添加することなくもう 5 分間攪拌下に保った。その後溶液 A の残りを、約 50 分にわたって攪拌下に反応器へ導入した。この工程における溶液 A の導入中に、pH を、反応器へのアルミン酸ナトリウム溶液の導入によって 5.2 の値に調整した。すべての溶液 A の添加後に、アルミン酸ナトリウム溶液の流れを、pH が約 20 分で 9.8 の値に達するように維持した。

10

【0077】

反応器内容物を次に濾過し、Buchner 漏斗において 60 での重炭酸アンモニウム溶液で洗浄して湿潤フィルターケーキを形成した。重炭酸アンモニウム溶液は、60 で脱イオン水の 1 リットル当たり 30 グラムの重炭酸アンモニウムを溶解させることによって調製し、洗浄のために使用される重炭酸アンモニウム溶液の容積は、反応器における水性媒体の容積の 2 倍に相当した。湿潤フィルターケーキを次に、60 での同じ容積の脱イオン水で洗浄した。結果として生じた湿潤フィルターケーキを次に、脱イオン水に分散させて約 10 重量% の固形分を含有するスラリーを形成した。このスラリーを噴霧乾燥させて乾燥粉末を得た。噴霧乾燥粉末を次に、900 で 2 時間か焼し、特性評価した。900 で 2 時間か焼後に、複合酸化物を次に、さらなる特性評価のためにより高い温度でか焼した。

20

【0078】

実施例 2

この実施例の複合酸化物は、複合酸化物の 100 pbw を基準として、57.6 pbw の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  と、2.3 pbw の  $\text{La}_2\text{O}_3$  と、20.0 pbw の  $\text{CeO}_2$  と、19.9 pbw の MgO とを含有し、次の前駆体水溶液：硫酸アルミニウム ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  として濃度 8.3 重量%)、アルミン酸ナトリウム ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  として濃度 24.9 重量%)、硝酸ランタン ( $\text{La}_2\text{O}_3$  として濃度 27.2 重量%)、硝酸セリウム ( $\text{CeO}_2$  として濃度 19.4 重量%)、および硝酸マグネシウム (MgO として濃度 8.3 重量%) を使用して製造した。

30

【0079】

酸性溶液 (溶液 A) を、硫酸アルミニウムと、硝酸ランタンと、硝酸セリウムと、硝酸マグネシウムと、最終材料について 95 グラムの総酸化物基準に対して 226.6 g の脱イオン水とを混ぜ合わせることによって製造した。反応器中の温度を、沈澱の開始から濾過まで 65 に維持した。いくらかの脱イオン水を、攪拌モバイルを備えた加熱された 1 リットルの反応器に加えた。溶液 A の一部を、約 5 分にわたって反応器へ攪拌下に導入し、次に反応器を、いかなる新たな材料も添加することなくもう 5 分間攪拌下に保った。その後溶液 A の残りを、約 50 分にわたって攪拌下に反応器へ導入した。この工程における溶液 A の導入中に、pH を、反応器へのアルミン酸ナトリウム溶液の導入によって 9.0 の値に調整した。すべての溶液 A の添加後に、アルミン酸ナトリウム溶液の流れを、pH が約 5 分で 10.3 の値に達するように維持した。

40

【0080】

反応器内容物を次に濾過し、Buchner 漏斗において 60 での重炭酸アンモニウム溶液で洗浄して湿潤フィルターケーキを形成した。重炭酸アンモニウム溶液は、60 で脱イオン水の 1 リットル当たり 30 グラムの重炭酸アンモニウムを溶解させることによって調製し、洗浄のために使用される重炭酸アンモニウム溶液の容積は、反応器における水性媒体の容積の 2 倍に相当した。湿潤フィルターケーキを次に、60 での同じ容積の

50

脱イオン水で洗浄した。結果として生じた湿潤フィルターケーキを次に、脱イオン水に分散させて約10重量%の固形分を含有するスラリーを形成した。このスラリーを噴霧乾燥させて乾燥粉末を得た。噴霧乾燥粉末を次に、900で2時間か焼し、特性評価した。900で2時間か焼後に、複合酸化物を次に、さらなる特性評価のためにより高い温度でか焼した。

【0081】

表1

実施例#	PV, n 900°C/2h (cm <sup>3</sup> /g)	SA, 900°C/2h (m <sup>2</sup> /g)	SA, 1000°C/4h (m <sup>2</sup> /g)	SA, 1100°C/5h (m <sup>2</sup> /g)	Fcryst 1000°C/4h (nm)	Fcryst 1100°C/5h (nm)
1	1.56	208	116	84	CeO <sub>2</sub> :12.8 PrAlO <sub>3</sub> :35.9	CeO <sub>2</sub> :18.6 PrAlO <sub>3</sub> :39.0
2	1.19	166	96	54	CeO <sub>2</sub> :12.8 MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> :10.5	CeO <sub>2</sub> :22.0 MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> :35.9

10

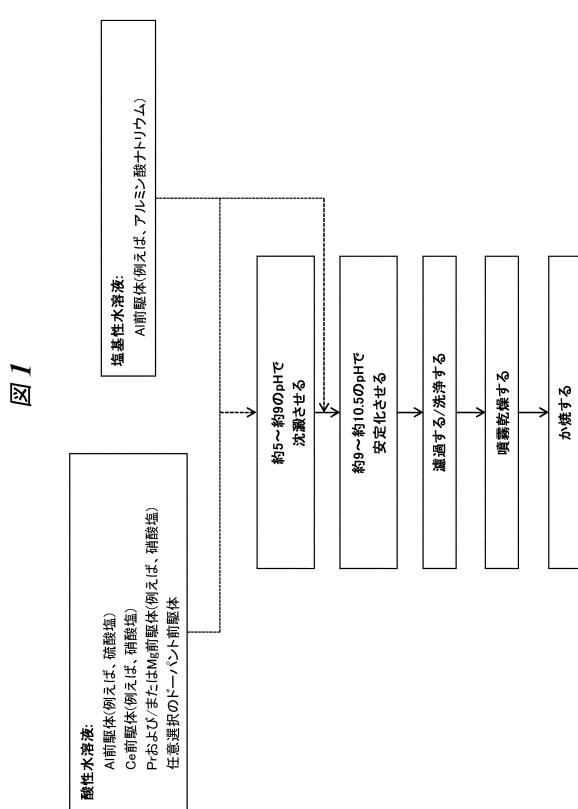
【0082】

予測実施例：貴金属の添加および触媒活性

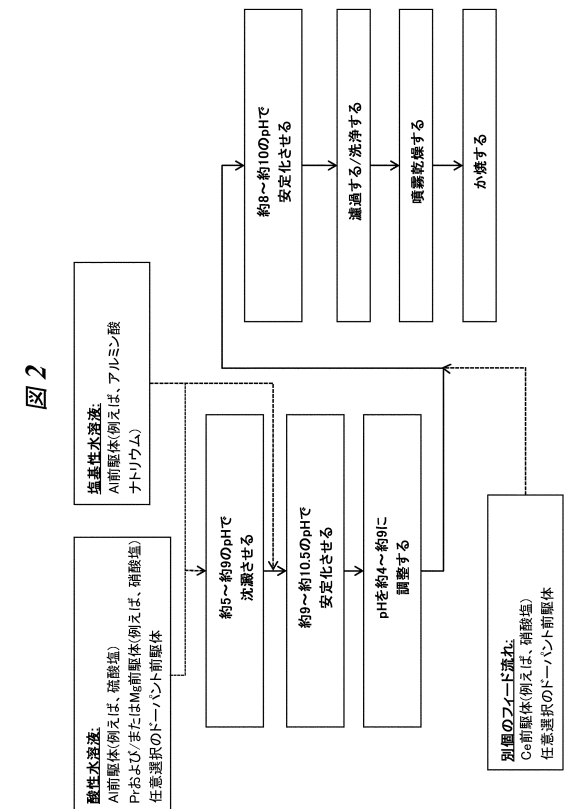
実施例1および2で合成された材料の長期耐久性を推定するために、貴金属が添加され、そして結果として生じた各触媒が長期間排ガスに暴露されるであろう。各触媒はまた、シミュレートされたエンジン排ガス（例えば、標準燃焼、希薄燃料および/または多燃料）を使用して三元触媒性能について測定されるであろう。三元触媒性能は、400でのCO、HCおよびNO<sub>x</sub>の%変換率として測定されるであろう。本触媒は、定常状態運転で優れた耐久性および優れたCO、HCおよびNO<sub>x</sub>変換率を有するであろうと预期される。

20

【図1】



【図2】



## フロントページの続き

(51)Int.Cl.			F I		
<i>F 0 1 N</i>	<i>3/10</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>B 0 1 D</i>	<i>53/94</i>	<i>2 4 5</i>
<i>F 0 1 N</i>	<i>3/28</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>B 0 1 D</i>	<i>53/94</i>	<i>2 8 0</i>
			<i>F 0 1 N</i>	<i>3/10</i>	<i>A</i>
			<i>F 0 1 N</i>	<i>3/28</i>	<i>3 0 1 A</i>

(72)発明者 サウスワード, パリー ダブリュ.エル.  
 アメリカ合衆国 ペンシルベニア 19125, フィラデルフィア, イースト コロンビア  
 アヴェニュー 1125 201番

(72)発明者 フランシス, フランシス  
 アメリカ合衆国 メリーランド 21045, コロンビア, オークランド ミルズ ロード  
 5653

(72)発明者 イングリッシュ, トーマス  
 アメリカ合衆国 ペンシルベニア 19428, コンショホッケン, ワシントン ストリート  
 309, アパートメント 2425

(72)発明者 オカンボ, ファビアン  
 フランス国 エフ-93120 ラ クールヌーヴ, アヴェニュー ロジェ サラングロ 2

審査官 壺内 信吾

(56)参考文献 米国特許出願公開第2013/0336864 (US, A1)  
 国際公開第2010/134326 (WO, A1)  
 米国特許出願公開第2013/0336879 (US, A1)  
 特開2009-107901 (JP, A)  
 国際公開第2012/067654 (WO, A1)  
 特表2010-501346 (JP, A)  
 米国特許出願公開第2010/0227757 (US, A1)  
 米国特許出願公開第2010/0111789 (US, A1)  
 特表2015-521538 (JP, A)  
 米国特許出願公開第2012/0058030 (US, A1)  
 特開2014-014813 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B 0 1 J 2 1 / 0 0 - 3 8 / 7 4  
 B 0 1 D 5 3 / 8 6 , 5 3 / 9 4  
 F 0 1 N 3 / 0 0 - 3 / 3 8 , 9 / 0 0 - 1 1 / 0 0