

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5108879号
(P5108879)

(45) 発行日 平成24年12月26日(2012.12.26)

(24) 登録日 平成24年10月12日(2012.10.12)

(51) Int. Cl.	F I		
BO1J 29/70	(2006.01)	BO1J 29/70	ZABA
BO1D 53/94	(2006.01)	BO1D 53/36	IO2H
		BO1D 53/36	IO2D

請求項の数 13 (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願2009-516602 (P2009-516602)	(73) 特許権者	509352945
(86) (22) 出願日	平成19年12月13日(2007.12.13)		田中貴金属工業株式会社
(65) 公表番号	特表2009-538736 (P2009-538736A)		東京都千代田区丸の内2丁目7番3号
(43) 公表日	平成21年11月12日(2009.11.12)	(74) 代理人	110000268
(86) 国際出願番号	PCT/US2007/025566		特許業務法人田中・岡崎アンドアソシエイツ
(87) 国際公開番号	W02008/085280	(72) 発明者	マルヤラ, ラジャシェクハラム
(87) 国際公開日	平成20年7月17日(2008.7.17)		アメリカ合衆国 93010 カリフォルニア州, カミリロ ビスタ デル ソル 494
審査請求日	平成20年11月28日(2008.11.28)	(72) 発明者	アイレッツカヤ, スペトラーナ
(31) 優先権主張番号	11/651,290		アメリカ合衆国 93001 カリフォルニア州, ベントウーラ アパートメント 49, チャーチ ストリート 998
(32) 優先日	平成19年1月9日(2007.1.9)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		
(31) 優先権主張番号	11/731,570		
(32) 優先日	平成19年3月29日(2007.3.29)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高温アンモニアSCR触媒とその使用方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

300 超の排気温度でアンモニアにより窒素酸化物の選択的接触還元を行うための触媒であって、

ZSM-5とゼオライトベータとの混合物からなる第一成分と、

セリウムからなる第二成分と、

酸素貯蔵物質と、

さらに無機酸化物を含み、

酸素貯蔵物質は、 $Ce_{1-a}Zr_aO_2$ および $Ce_{1-c-d}Zr_cLa_nO_2$ からなる群から選択され、 La_n が Y、La、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Ho、Yb および前記各物質の各混合物からなる群から選択されるものであり、

第一成分、第二成分、酸素貯蔵物質を重量ベースで50:10:30の比率で含み、かつ第二成分の重量が金属重量ベースである触媒。

【請求項2】

請求項1記載の触媒であって、粉体である触媒。

【請求項3】

ゼオライトベータとZSM-5が1:1の比率で存在する、請求項1記載の触媒。

【請求項4】

請求項1記載の触媒であって、押し出しによってひとつの形状の型になる触媒。

【請求項5】

請求項 1 記載の触媒であって、基材上にコーティングされる触媒。

【請求項 6】

請求項 5 記載の触媒であって、基材が耐熱材、セラミック基材、ハニカム構造体、磁器基材、金属基材、セラミック発泡体、網状発泡体またはそれらの混合体からなる群から選択され、その基材上に沈着される触媒で、基材が複数の流路および多孔性を有する触媒。

【請求項 7】

請求項 1 記載の触媒であって、第二成分が第一成分でイオン交換担持され、酸素貯蔵物質と混合されて最終的な触媒が得られる触媒。

【請求項 8】

請求項 1 記載の触媒であって、50 重量パーセントの第一成分、10 重量パーセントの第二成分、30 重量パーセントの酸素貯蔵物質、および 10 重量パーセントの無機酸化物を含み、第二成分の重量パーセントが金属重量ベースとなっている触媒。

10

【請求項 9】

請求項 1 記載の触媒であって、無機酸化物が Al_2O_3 、 SiO_2 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 SnO_2 ならびにそれらの化合物および混合物からなる群から選択されている触媒。

【請求項 10】

請求項 1 記載の触媒であって、酸素貯蔵物質が $Ce_{0.24}Zr_{0.66}La_{0.04}Y_{0.06}O_2$ を含み、無機酸化物がアルミナを含む触媒。

【請求項 11】

$1,000\text{ hr}^{-1} \sim 150,000\text{ hr}^{-1}$ の間の空間速度のガス流の中で吸引窒素酸

20

化物の選択的接触還元を行う方法であって、そのガス流には窒素酸化物を含み、

ZSM-5 とゼオライトベータとの混合物からなる第一成分と、

セリウムからなる第二成分と、

酸素貯蔵物質と、

さらに無機酸化物を含み、

酸素貯蔵物質は、 $Ce_{1-a}Zr_aO_2$ および $Ce_{1-c-d}Zr_cLa_nO_2$ からなる群から選択され、 La_n が Y、La、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Ho、Yb および前記各物質の各混合物からなる群から選択されるものであり、

第一成分、第二成分、酸素貯蔵物質を重量ベースで 50 : 10 : 30 の比率で含み、かつ

30

第二成分の重量が金属重量ベースである触媒の存在下でアンモニアにガス流を接触させる

ことを含む方法。

【請求項 12】

基材と、

アンモニアによる窒素酸化物の選択的接触還元のための触媒、

を含む触媒組成であって、

触媒は、基材上に配置され、

ZSM-5 とゼオライトベータと混合物からなる第一成分と、

セリウムからなる第二成分と、

酸素貯蔵物質と、

さらに無機酸化物を含み、

40

酸素貯蔵物質は、 $Ce_{1-a}Zr_aO_2$ および $Ce_{1-c-d}Zr_cLa_nO_2$ からなる群から選択され、 La_n が Y、La、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Ho、Yb および前記各物質の各混合物からなる群から選択されるものであり、

第一成分、第二成分、酸素貯蔵物質を重量ベースで 50 : 10 : 30 の比率で含み、かつ

第二成分の重量が金属重量ベースである触媒、を含む触媒組成。

【請求項 13】

ゼオライトおよび酸素貯蔵物質のうち少なくとも一つがウォッシュコート形態で基材上に配置される、請求項 12 記載の触媒組成。

【発明の詳細な説明】

【発明の詳細な説明】

50

【技術分野】

【0001】

この発明は高温でアンモニアにより低レベルの窒素酸化物から超低レベルの窒素酸化物への選択的接触還元を行うための触媒と方法とに関する。

【背景技術】

【0002】

窒素酸化物は発電所、産業プロセス、単純/複合サイクルガスタービン、ガスエンジン、ディーゼルエンジンなどの固定汚染源からの排ガス中に含まれている。これらの汚染源からの排出は米国と欧州の両方で規制の対象となっている。排気基準を規制する法律は近年厳しくなっており、将来も引き続き厳しさを増すことになるだろう。多くの国で NO_x の90%除去を求めている。現代のガスタービンは一般的に約25ppmの NO_x を排出するので、政府規制に適合するためには NO_x レベルを約2.5ppmに低減する必要がある。

10

【0003】

ディーゼルエンジンは通常、化学量論的な数値を超える空気燃料混合比で動作する。ディーゼル燃料車両からの窒素酸化物や粒子状物質の排出は有意な量になる可能性がある。ディーゼル車両からの排出も米国と欧州の両方で規制の対象となっている。

【0004】

排ガス中の NO_x の除去方法として、高温で触媒の存在下においてアンモニアなどの還元剤に排気流を接触させる方法がある。 NO_x と還元剤との触媒反応は選択的接触還元(SCR)と呼ばれている。尿素、水酸化アンモニウム、蟻酸アンモニウムおよびその他の窒素含有化学物質もアンモニアの供給源として使用することができる。

20

【0005】

排ガスの温度は使用可能な触媒の種類を決定する上で非常に重要である。なぜなら特定の触媒は特定の温度範囲において作用(または最大限作用)するからである。ディーゼルエンジンからの排ガスは通常、やや低く約200であるが、ガスタービンとガスエンジンからの排ガスは通常、約300~約700の範囲内にある。従って、ディーゼル用途で使用する触媒はそれをガスタービンまたはガスエンジンで使用した場合には効果的作用は期待できず、その逆も同様である。

30

【0006】

従来のアンモニアSCR触媒はバナジウム/チタニウムをベースにしている。たとえば、Imanariら(米国特許4,833,113)はチタニウムの酸化物、タングステンの酸化物、バナジウムの酸化物からなるSCR触媒について記述している。バナジウム/チタニウムをベースとしたアンモニアSCR触媒は、通常、約250~370の温度で作用する。軽量ディーゼル車両からの排ガスは、通常、約200以下の温度である。バナジウム/チタニウムSCR触媒は200のような低い温度、あるいは高温では有意な活性を有しない。

【0007】

Byrne(米国特許4,961,917、Engelhard Corporationに承継)はアンモニア、窒素酸化物および酸素を鉄または銅促進ゼオライト触媒に通して、窒素酸化物の還元を選択的に触媒する方法を開示している。新鮮な銅促進触媒は活性が優れている。しかし、銅触媒はエージング時に著しく非活性化する。鉄触媒は銅触媒に比べてはるかに安定しているが、多くのディーゼル排気流中に生じる200より有意に高い約350~500で活性が最大となる。さらに、銅触媒と鉄触媒はガスエンジンやガスタービンで生じることが多い500より高い温度では活性が低くなり、 NO_x を還元する上であまり効率的ではない。

40

【0008】

Itoら(米国特許番号5,900,222)は、ゼオライト触媒と還元剤を含有するセリウムを用いて300~560の温度で NO_x 含有ガスを処理するプロセスについて

50

記述している。I t oの特許で説明されている触媒は、主にディーゼル排ガスで使用するようになっていた。ディーゼルエンジンは一般的にガスタービンやガスエンジンよりもはるかに高いレベルの NO_x を排出する。 NO_x 変換の速度は還元される NO_x の存在量との関数であるため、多量の NO_x を還元するのに効果的な触媒は少量の NO_x を還元するためには有効でないことがあり、その逆もまた同様である。

【0009】

I c h i k iら(米国特許出願公開番号2005/0159304)は高温で使用される脱硝触媒について教示している。複数の触媒について記述されているが、その一つは酸化タングステン、酸化モリブデン、酸化ホウ素のうち少なくとも一つと酸化チタンとから構成される複合酸化物を含有する。別の触媒は酸化ジルコニウムと SO_3 または SO_4^{2-} とを含有する。記述されている最後の触媒は酸化ジルコニウムと SO_3 または SO_4^{2-} を含む担体上に支持された酸化タングステン、酸化モリブデン、酸化ホウ素のうち少なくとも一つを含有する。長期的なデータは提供されていない。説明されている一部の触媒に見られる欠点として、触媒を調製する上で硫酸を用いていることやそのような触媒が長期的には活性でなくなる可能性が挙げられる。

10

【0010】

エージングに対しても安定しており、かつ高温で活性があり、低レベルの吸引 NO_x をさらに還元する上で有効なアンモニアSCR触媒が必要とされている。

【発明の開示】

【0011】

この発明は触媒の存在下でガス流をアンモニアと接触させることにより、ガス流中の窒素酸化物をアンモニアで選択的に還元させる触媒およびその方法である。この触媒は、ZSM-5、ZSM-11、ZSM-12、ZSM-18、ZSM-23、MCMゼオライト、モルデナイト、ファージャサイト、フェリエライト、ゼオライトベータおよび前記各物質の各混合物からなる群から選択されたゼオライトまたはゼオライト混合物を含む第一成分と、セリウム、鉄、銅、ガリウム、マンガン、クロム、コバルト、モリブデン、スズ、レニウム、タンタル、オスミウム、バリウム、ホウ素、カルシウム、ストロンチウム、カリウム、バナジウム、ニッケル、タングステン、アクチニド、アクチニド混合物、ランタニド、ランタニド混合物および前記各物質の各混合物からなる群から選択された少なくとも一つの物質を含む第二成分と、任意に酸素貯蔵物質(「OSM」と、任意に無機酸化物とを含有する。この発明の触媒は約300~約700の高温排ガスに対して使用するために特別の実用性を有する。排ガスの温度とは、エンジンから排出された時点での温度を意味することに注意されたい。

20

30

【図面の簡単な説明】

【0012】

図1は、セリウム混合ウォッシュコート触媒に対するセリウム負荷が19g/Lとなっているセリウム混合ウォッシュコート触媒を用いた場合の摂氏温度に対するパーセント NO_x 変換を示す図である。この図は、さまざまな吸引 NO_x 条件での5つの釣鐘曲線を示している。

【0013】

図2は、さまざまなセリウム混合ウォッシュコートおよびセリウムを含有しない混合ウォッシュコート触媒を用いた場合の摂氏温度に対するパーセント NO_x 変換を示す図である。

40

【0014】

図3は、さまざまな量のセリウムを含有する触媒を使用した場合の NH_3/NO_x 比率に対するパーセント NO_x 変換および NH_3 スリップを示す図である。

【0015】

図4は、さまざまな混合ウォッシュコート負荷をもつ触媒を使用した場合の NH_3/NO_x 比率に対するパーセント NO_x 変換および NH_3 スリップを示す図である。

【0016】

50

図5は、セリウム混合ウォッシュコート触媒を使用した場合の時間単位の動作時間に対する500におけるNO_x変換を示す図である。

【0017】

自動車ならびにガスタービンなどのエンジンからの排ガスには窒素酸化物が含まれる。排ガス中の窒素酸化物は、選択的接触還元（SCR）触媒の存在下で排ガスをアンモニアなどの還元剤に接触させることで除去できる。アンモニアやその他の還元剤は窒素酸化物と反応して窒素と水を形成する。

【0018】

排ガス中の水蒸気はSCR触媒を非活性化し、NO_x変換を低下させることがある。従って、SCR触媒の水熱安定性は重要である。

10

【0019】

軽量ディーゼルエンジンからの排ガスは約200の低温である。それゆえ、SCR触媒の低温活性はディーゼルエンジン用途にとって重要である。ガスタービンやガスエンジンからの排ガスは約300～約700の高温である。それゆえ、SCR触媒の高温活性はガスエンジンおよびガスタービン用途にとって重要である。この発明の実施態様によるSCR触媒は高温においてNO_x変換活性が優れている。

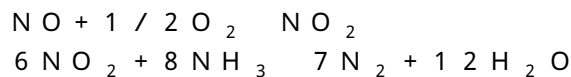
【0020】

Alcorn（米国特許4,912,726）によれば、NOの還元は酸素の存在が必要であるが、NO₂の還元には酸素が不要だと考えられている。AlcornはさらにNOよりNO₂のほうが還元しやすいと主張している。

20

【0021】

アンモニア-SCRプロセスは2段階のプロセスであり、以下のように反応が並行して起こることが証拠に裏付けてられているように思われるとAlcornは述べている。



【0022】

以下の各実施例に示すように、この発明の実施態様によるSCR触媒は低レベルの吸引NO_xに対して高温で活性が高い。この発明のSCR触媒は長期間にわたって高温での活性を維持する。

【0023】

30

この発明の触媒は、ZSM-5、ZSM-11、ZSM-12、ZSM-18、ZSM-23、MCMゼオライト、モルデナイト、ファージャサイト、フェリエライト、ゼオライトベータおよび前記各物質の各混合物からなる群から選択されたゼオライトまたはゼオライトの混合物を含む第一成分と、セリウム、鉄、銅、ガリウム、マンガン、クロム、コバルト、モリブデン、スズ、レニウム、タンタル、オスミウム、バリウム、ホウ素、カルシウム、ストロンチウム、カリウム、バナジウム、ニッケル、タングステン、アクチニド、アクチニド混合物、ランタニド、ランタニド混合物および前記各物質の各混合物からなる群から選択された少なくとも一つの物質を含む第二成分と、酸素貯蔵物質と、任意に無機酸化物とを含有する。ランタニドはY、La、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、HoまたはYbを意味するものと定義されている。アクチニドはTh、Pa、U、Np、Pu、Am、Cm、Bk、Cf、Es、Fm、Md、NoおよびLrを意味するものと定義されている。酸素貯蔵物質は以下で詳細に説明するように、一般的には酸化セリウムベースの物質である。無機酸化物は以下で詳細に説明するように、一般的にはアルミナ、シリカまたはチタニアである。

40

【0024】

この発明の触媒は先行技術に勝る便益を提供する。米国特許番号5,900,222など一部の先行技術特許はセリウム含有ゼオライトの触媒を対象としている。先行技術における全ての触媒はゼオライトから構成されているが、これは高価となる場合がある。一方、この発明の触媒はゼオライトまたはその混合物を含む第一成分と、セリウム、鉄、銅、ガリウム、マンガン、クロム、コバルト、モリブデン、スズ、レニウム、タンタル、オス

50

ミウム、バリウム、ホウ素、カルシウム、ストロンチウム、カリウム、バナジウム、ニッケル、タンゲステン、アクチニド、アクチニド混合物、ランタニド、ランタニド混合物および前記各物質の各混合物からなる群から選択された一つの物質を含む第二成分と、任意に酸素貯蔵物質と、任意に無機酸化物とを含有する。これらの追加成分が存在するおかげでゼオライトを100%用いる必要性がなくなり、高変換率を達成して、より経済的な触媒を生み出している。理論に拘束されることは望ましくないが、これらの追加成分によって触媒が低レベルの吸引 NO_x をさらに還元できるようになると考えられる。

【0025】

さらに、この発明の触媒は高温でよく作用する。長期間にわたって高温での大幅な非活性化を招くことなく、低レベルの吸引 NO_x を超低レベルに効果的に還元する有用な高温SCR触媒は現在までなかった。現行方式では、利用可能な触媒が活性となる温度まで排ガスを冷却することになっている。この冷却プロセスは費用や時間がかかり、大きな装置や広いスペースを必要とする。この発明の触媒によりこの問題を解決することができる。この触媒は高い排気温度で作用するので、大がかりな冷却プロセスを必要性としない。

【0026】

第一成分

この発明の実施態様による触媒は少なくとも一つのゼオライトを含む。このゼオライトはZSM-5、ゼオライトベータ、ZSM型ゼオライト、MCM型ゼオライト、モルデナイト、ファージャサイト、フェリエライトおよび前記各物質の各混合物からなる群から選択してもよい。一実施態様では、このゼオライトはZSM-5、ZSM-11、ZSM-12、ZSM-18、ZSM-23、MCMゼオライト、ゼオライトベータおよび前記各物質の各混合物からなる群から選択してもよい。一実施態様では、第一成分は二つ以上のゼオライトを含んでよいが、ZSM-5とゼオライトベータの混合物が望ましい。さらに一実施態様では、ゼオライトベータ対ZSM-5の比率は約1:約1である。別の実施態様では、第一成分はモルデナイトとZSM-5の混合物を含んでよいが、その比率は約1:約1であることが望ましい。さらに一実施態様では、第一成分はファージャサイトとZSM-5の混合物を含んでよいが、その比率は約1:約1であることが望ましい。ゼオライトはさまざまな比率で組み合わせてもよい。

【0027】

ゼオライトまたはゼオライト混合物は、H型、Na型、アンモニウム型またはそれらの混合物としてもよい。ゼオライトのH型はゼオライトまたはゼオライト混合物の好ましい型とすることができる。

【0028】

「交換」という用語はゼオライト上のプロトン部位が第二成分に置き換わることを意味するが、過剰な第二成分は洗い流される。「処理」および「交換」という用語は当分野の技術者には知られている。「処理」は「交換」、すなわち、ゼオライトが第二成分と混合され、ゼオライト上のプロトン部位が第二成分、たとえば、セリウムに置き換わること、さらにゼオライトが第二成分にドーブされることを意味するが、これには限定されない。また、ゼオライトは第二成分で処理してもよい。ゼオライトの $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比率は約1~約500までの範囲内であればよいが、約10~約150のほうが望ましく、最も望ましいのは約30~約70の範囲である。理論に拘束されることは望ましくないが、約10より大きな $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比率をもつゼオライトは、触媒の水熱安定性を高める上で有益な場合があると考えられている。約40という $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比率は好ましい比率である。

【0029】

触媒はゼオライトを約20~約100重量パーセント含んでよいが、約40~約80重量パーセントのほうが望ましく、最も望ましいのは約50重量パーセントである。

【0030】

第二成分

この発明の実施態様による触媒の第二成分は、セリウム、鉄、銅、ガリウム、マンガン

10

20

30

40

50

、クロム、コバルト、モリブデン、スズ、レニウム、タンタル、オスミウム、バリウム、ホウ素、カルシウム、ストロンチウム、カリウム、バナジウム、ニッケル、タングステン、アクチニド、アクチニド混合物、ランタニド、ランタニド混合物および前記各物質の各混合物、好ましくは、セリウムの各混合物からなる群から選択された少なくとも一つの成分を含んでもよい。

【0031】

この発明の触媒は第二成分を約1重量パーセント～約30重量パーセント含んでよいが、約5重量パーセント～約20重量パーセントのほうが望ましい。ここで第二成分の重量パーセントは、その総金属含有量の、ゼオライト、酸素貯蔵物質および無機酸化物（存在する場合としない場合がある）の合計重量に対する割合に基づいて計算したものである。

10

この発明の実施態様による触媒は、セリウム、鉄、銅、ガリウム、マンガン、クロム、コバルト、モリブデン、スズ、レニウム、タンタル、オスミウム、バリウム、ホウ素、カルシウム、ストロンチウム、カリウム、バナジウム、ニッケル、タングステン、アクチニド、アクチニド混合物、ランタニド、ランタニド混合物および前記各物質の各混合物からなる群から選択された第二成分に加えて、あるいは、その第二成分の一部の代替として、ストロンチウム第二成分を含んでもかまわない。理論に拘束されることは望ましくないが、ストロンチウム成分は触媒のレオロジーおよび粘性を向上させる可能性があると考えられている。

【0032】

この発明の実施態様による触媒がストロンチウム第二成分を含む場合、ストロンチウム第二成分の重量パーセントをストロンチウム金属に基づいて計算すると、当該触媒はストロンチウム第二成分を約2重量パーセント～約35重量パーセント含んでよいが、約5重量パーセント～約25重量パーセントのほうが望ましく、最も望ましいのは約8重量パーセント～約15重量パーセントである。

20

【0033】

酸素貯蔵物質

酸素貯蔵物質は、この発明の触媒の追加成分である。酸素貯蔵物質は一般的に酸化セリウムベースの物質を含んでもよい。酸素貯蔵物質は酸素が豊富な供給流から酸素を吸収し、酸素が不足している供給流に放出することができる。また、酸素貯蔵物質は第二成分の担体であってもよい。

30

【0034】

この発明のいくつかの実施態様では、酸素貯蔵物質は不要である。それらの実施態様では、触媒はZSM-5、ZSM-11、ZSM-12、ZSM-18、ZSM-23、MCMゼオライト、モルデナイト、ファージャサイト、フェリエライト、ゼオライトベータおよび前記各物質の各混合物からなる群から選択されたゼオライトまたはゼオライト混合物を含む第一成分と、セリウム、鉄、銅、ガリウム、マンガン、クロム、コバルト、モリブデン、スズ、レニウム、タンタル、オスミウム、バリウム、ホウ素、カルシウム、ストロンチウム、カリウム、バナジウム、ニッケル、タングステン、アクチニド、アクチニド混合物、ランタニド、ランタニド混合物および前記各物質の各混合物からなる群から選択された第二成分と、任意で無機酸化物とを含んでもよい。触媒は約50ppm以下という低レベルの吸引NO_xをさらに還元するために使用することができる。この発明のいくつかの実施態様では、触媒はこれより高いレベル、すなわち、約50ppm超のNO_xをそれより低いレベルに還元するために使用してもよい。

40

【0035】

酸化セリウムベースの物質が800以上の温度に加熱されると、酸化セリウムベースの物質の総表面積は一般的に低下することがある。一つ以上の金属酸化物は酸化セリウムベースの物質に添加して、高温下の酸化セリウムベースの物質の焼結度を低下させることができる。酸化セリウムベースの物質に添加できる金属酸化物で望ましいのは、たとえば、一つ以上のZrO₂、Al₂O₃、La₂O₃またはその他の希土類金属酸化物としてもよい。希土類金属はスカンジウムおよびイットリウム、ならびに、原子番号57～71

50

の元素と定義されている。この発明の一実施態様では、酸素貯蔵物質は化学式が $Ce_{1-a}Zr_aO_2$ または $Ce_{1-c-d}Zr_cLan_dO_2$ の組成をもつ酸化セリウムベースの物質としてもよく、この場合 Lan は Y 、 La 、 Pr 、 Nd 、 Sm 、 Eu 、 Gd 、 Ho 、 Yb または前記各物質の各混合物の少なくとも一つであり、「 a 」は約 0 ~ 約 1、「 c 」は約 0 ~ 約 1、そして「 d 」は約 0 ~ 約 1 の値としてもよいが、「 $c + d$ 」は約 0 に等しくはならない。

【0036】

別の実施態様では、この発明による触媒中の酸素貯蔵物質は化学式が $Ce_{0.24}Zr_{0.66}La_{0.04}Y_{0.06}O_2$ (CZLY)、 $Ce_{0.24}Zr_{0.67}Ln_{0.09}O_2$ (CZL)、 $Ce_{0.68}Zr_{0.32}O_2$ (CZO)、 $Ce_{0.24}Zr_{0.67}Nd_{0.09}O_2$ (CZN) のいずれかであればよい。この発明の好ましい一実施態様では、酸素貯蔵物質は $Ce_{0.24}Zr_{0.66}La_{0.04}Y_{0.06}O_2$ (CZLY) である。別の好ましい実施態様では、酸素貯蔵物質は $Ce_{0.68}Zr_{0.32}O_2$ (CZO) である。その他の酸素貯蔵物質も適している場合がある。

【0037】

この発明の実施態様による触媒が少なくとも一つの酸素貯蔵物質を含む場合、当該触媒は酸素貯蔵物質を約 10 重量パーセント ~ 約 90 重量パーセント含んでよいが、約 20 重量パーセント ~ 約 70 重量パーセント、さらに約 30 重量パーセント ~ 約 60 重量パーセントのほうが望ましく、最も望ましいのは約 40 重量パーセントである。酸素貯蔵物質の重量パーセントは酸化物を基礎にしている。

【0038】

理論に拘束されることは望ましくないが、酸素貯蔵物質は NO を NO_2 に酸化する触媒の能力を向上させることにより、この発明の実施態様による触媒の性能を高める可能性があると考えられている。 NO_2 は NO より急速にアンモニアまたはその他の還元剤と反応することがある。従って、 NO を NO_2 に酸化する触媒の能力を向上させることで、 NO_x の選択的還元をアンモニアで触媒する触媒の活性を向上させることができる。酸素貯蔵物質は同物質を含む任意のウォッシュコート（以下に説明）に対する水性スラリーのレオロジーも向上させる可能性がある。

【0039】

無機酸化物

この発明による触媒は Al_2O_3 、 SiO_2 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 SnO_2 、および前記各物質の溶液、化合物および混合物からなる群から選ばれた少なくとも一つの無機酸化物を含んでもよい。これに限定されるものではないが、アルミナはこの発明の実施態様による触媒で使用する無機酸化物である。無機酸化物の一つの作用は第一成分と第二成分を分散することと、基材との結合を促進することである。無機酸化物は、たとえば、以下に説明するようにウォッシュコートの一部として使用してもよい。無機酸化物は酸素貯蔵物質の全部または一部の代用とすることもできる。一実施態様では、酸素貯蔵物質の量と無機酸化物の量との合計は酸素貯蔵物質のみに対してあらかじめ与えた量としてもよい。その他の無機酸化物は全部または一部を酸素貯蔵物質の代用にしてよいが、この無機酸化物は酸素貯蔵物質とは異なる作用を有することがある。触媒をモノリス上に塗布すれば、無機酸化物は任意のウォッシュコートに対する水性スラリーのレオロジーを向上させ、基材へのウォッシュコートの付着を強化する可能性がある。

【0040】

成形触媒

一実施態様では、この発明の触媒はハニカム、ペレット、またはビーズなどの適切な形状に成形してもよい。別の実施態様では、この触媒は押し出し成形品に押し出してもよい。

【0041】

一実施態様では、この発明の実施態様による触媒は、ZSM-5、ZSM-11、ZSM-12、ZSM-18、ZSM-23、MCM ゼオライト、モルデナイト、ファージ

10

20

30

40

50

ヤサイト、フェリエライト、ゼオライトベータおよび前記各物質の各混合物からなる群から選択されたゼオライトまたはゼオライト混合物を含む第一成分と、ペーストを形成するためのセリウム、鉄、銅、ガリウム、マンガン、クロム、コバルト、モリブデン、スズ、レニウム、タンタル、オスミウム、バリウム、ホウ素、カルシウム、ストロンチウム、カリウム、バナジウム、ニッケル、タングステン、アクチニド、アクチニド混合物、ランタニド、ランタニド混合物および前記各物質の各混合物からなる群から選択された少なくとも一つの物質を含む第二成分とのうち少なくとも一つを粉碎または混練することにより形成してもよい。酸素貯蔵物質もその他の成分のいずれか、またはすべてと一併に粉碎または混練してもよい。触媒の残りの成分は当該技術で周知の方法で添加してもよい。

【0042】

ペーストは金型を通して押し出して、押し出し成形品を形成してもよい。押し出し成形品は乾燥と煏焼を行うことで触媒を形成してもよい。成形触媒を形成するその他の方法も

適切な場合がある。

【0043】

触媒組成

有利なことに、この発明の実施態様による触媒は基材と組み合わせて、触媒組成を形成してもよい。従って、この発明の別の側面から以下を含む触媒組成が得られる。

(a) 基材

(b) 以下を含む触媒

ZSM-5、ZSM-11、ZSM-12、ZSM-18、ZSM-23、MCM ゼオライト、モルデナイト、ファージャサイト、フェリエライト、ゼオライトベータおよび前記各物質の各混合物からなる群から選択されたゼオライトまたはゼオライト混合物を含む第一成分、

セリウム、鉄、銅、ガリウム、マンガン、クロム、コバルト、モリブデン、スズ、レニウム、タンタル、オスミウム、バリウム、ホウ素、カルシウム、ストロンチウム、カリウム、バナジウム、ニッケル、タングステン、アクチニド、アクチニド混合物、ランタニド、ランタニド混合物および前記各物質の各混合物からなる群から選択された少なくとも一つの物質を含む第二成分、

酸素貯蔵物質(任意)、

無機酸化物(任意)。

【0044】

無機酸化物はウォッシュコートの一部としてもよく、あるいは、ウォッシュコートから分離していてもよい。別の実施態様では、無機酸化物はウォッシュコートの一部であってもよい。

【0045】

基材

ここで使用する基材は触媒を支持するための技術的に知られた任意の支持構造体であればよい。基材は、複数の流路と必要な多孔性を有する耐熱材、セラミック基材、ハニカム構造体、磁器基材、金属基材、セラミック発泡体、網状発泡体またはこれらの適切な組合せとすることができる。多孔性は基材に依存する。さらに、流路の数は使用基材によって変わることがある。モノリス基材に存在する流路については以下に詳細に説明する。適切な基材の種別および形状は当分野の技術者には明らかであろう。この発明の一実施態様では、基材はビーズまたはペレットの形状としてもよい。ビーズまたはペレットはアルミナ、シリカ・アルミナ、シリカ、チタニア、前記各物質の各混合物または任意の適切な物質から形成してもよい。この発明の実施態様では、基材はハニカム担体としてもよい。ハニカム担体はセラミックハニカム担体または金属ハニカム担体としてもよい。セラミックハニカム担体は、たとえば、シリマナイト、ジルコニア、葉長石、スボジュミン、ケイ酸マグネシウム、ムライト、アルミナ、コージライト($Mg_2Al_4Si_5O_{18}$)、その他のアルミノケイ酸塩物質、炭化ケイ素または前記各物質の各組合せから形成してもよい。

10

20

30

40

50

その他のセラミック担体も適切な場合がある、

【0046】

担体が金属ハニカム担体の場合、金属は耐熱合金、特に鉄が実質的成分または主要成分である合金としてもよい。金属担体の表面は約1000 を超える高温で酸化させ、合金の表面に酸化被膜を形成することにより、合金の耐食性を向上させてもよい。合金の表面の酸化被膜はモノリス担体の表面へのウォッシュコートの付着を強化することもある。金属製かセラミック製かを問わず、すべての基材担体は立体的な支持構造を有するものが好ましい。

【0047】

この発明の一実施態様では、基材はモノリスを通してのびている複数の細かい平行な流路を有するモノリス担体としてもよい。流路は任意の適切な断面形状およびサイズのものであればよい。流路は、たとえば、台形、長方形、正方形、正弦曲線、六角形、楕円または円形としてもよいが、その他の形状も適切である。モノリスは1平方インチの断面あたり約9個～約1200個以上のガス吸引孔または流路を具備してよいが、これより少ない流路を使用してもかまわない。

【0048】

また基材は粒子状物質のための任意の適切なフィルターとすることもできる。基材の適切な形状の一部には、織布フィルター、特に織布セラミックファイバーフィルター、金網、ディスクフィルター、セラミックハニカムモノリス、セラミックまたは金属の発泡体、壁流フィルターおよび他の適切なフィルターを含めてもよい。壁流フィルターは自動車排ガス触媒用のハニカム基材に類似している。壁流フィルターが通常の自動車排ガス触媒を形成するために使用することがあるハニカム基材と異なる点は、排ガスが壁流フィルターの入口から出口へ移動する間に壁流フィルターの多孔性壁を通して強制的に流れるように、壁流フィルターの流路の入口と出口に交互に栓がされているという点である。

【0049】

ウォッシュコート

一実施態様では、この発明の触媒の少なくとも一部分をウォッシュコートの形態で基材上に配置してもよい。ここで使用する「ウォッシュコート」という用語は、基材支持構造体上または固体支持構造体上の酸化物固体のコーティングのことを指す。ウォッシュコート中の酸化物固体は一つ以上の担体物質酸化物、一つ以上の触媒酸化物、または担体物質酸化物と触媒酸化物との混合物でもよい。担体物質酸化物は多孔性の固体酸化物であって、これは分散相のために大きな表面積を備えるために使用されることがある。担体物質は通常、高温および還元・酸化条件の範囲で安定している。ゼオライトと酸素貯蔵物質は酸化物固体でもよく、それぞれがウォッシュコートの一部または全部であってもかまわない。無機酸化物も酸化物固体でよく、ウォッシュコートの一部または全部であってもかまわない。

【0050】

一実施態様では、担体物質を水中につるして水性スラリーを形成し、さらにその水性スラリーをウォッシュコートとして基材上に配置することにより（配置には、沈着、付着、硬化、コーティングおよび被膜を基材上にコーティングするための既知のコーティングプロセスが含まれるが、これらに限定されない）、ウォッシュコートを基材上に形成してもよい。スラリー中の担体物質はゼオライトもしくはゼオライトの混合物、または、ゼオライト（一つ以上）および酸素貯蔵物質を含んでもよい。一実施態様では、ウォッシュコートを含む酸化物固体は任意にゼオライト（複数の場合もある）および/または酸素貯蔵物質を含んでもよい。別の実施態様では、ウォッシュコートはアルミナ、シリカ、チタニア、シリカ・アルミナならびに前記各物質の各固溶液、各化合物および各混合物からなる群から選択された少なくとも一つの無機酸化物をさらに含んでもよい。

【0051】

第二成分の塩などその他の成分を水性スラリーに任意に添加してもよい。酸性溶液や塩基溶液、さまざまな塩または有機化合物などその他の成分を水性スラリーに添加して、水

10

20

30

40

50

性スラリーのレオロジーを調節してもよい。レオロジーを調節するために使用できる化合物のいくつかの例には、水酸化アンモニウム、水酸化アルミニウム、酢酸、クエン酸、水酸化テトラエチルアンモニウム、その他のテトラアルキルアンモニウム塩、酢酸アンモニウム、クエン酸アンモニウム、グリセロール、ポリエチレングリコールなどの市販ポリマーおよびその他の適切なポリマーが含まれるが、これらに限定されない。

【0052】

一実施態様では、第二成分を酸化物やその他の化合物、たとえば、硝酸塩、酢酸塩、その他の塩および/または前記各物質の各混合物として水性スラリーに添加してもよい。このスラリーを任意の適切な方法で基材上に配置してもよい。たとえば、基材をスラリーに浸漬してもよいし、あるいは、スラリーを基材に噴霧してもよい。当分野の技術者には周知の基材にスラリーを沈着させるその他の方法を別の実施態様で使用してもよい。基材が平行な流路を有するモノリス担体であれば、ウォッシュコートをそれらの流路の壁面上に形成してもよい。流路を流れるガスは流路の壁面上のウォッシュコートだけでなく、ウォッシュコート上に支持されている物質にも接触する可能性がある。

10

【0053】

酸素貯蔵物質はウォッシュコートスラリーのレオロジーを向上させる可能性があると考えられている。そのような向上は触媒のプロセス制御および/または製造において見られることがある。酸素貯蔵物質の存在に起因するウォッシュコートスラリーのレオロジー強化によって、ウォッシュコートスラリーの基材に対する付着力が強化されることがある。

【0054】

この発明の実施態様では、ゼオライトおよび任意に酸素貯蔵物質を基材に沈着させるスラリーによりウォッシュコートを形成してもよい。またウォッシュコートはアルミナ、シリカ、チタニア、シリカ・アルミナおよび前記物質の固溶体、各化合物および各混合物からなる群から選択された少なくとも一つの無機酸化物を含んでもよい。ウォッシュコートを基材上に配置した後、第二成分の水溶性前駆体塩類を含む溶液をウォッシュコートに含浸および/または交換してもよい。別の実施態様では、第二成分の塩をウォッシュコート用の水性スラリーに添加してもよい。さらに別の実施態様では、第二成分をウォッシュコート用の水性スラリーに酸化物として添加してもよい。

20

【0055】

基材、ウォッシュコートおよび含浸または交換された溶液（第二成分の水溶性前駆体塩類を含む）を、ウォッシュコートおよび/または溶液を基材に添加する前または後に煅焼して、触媒組成を形成してもよい。一実施態様では、ウォッシュコートおよび含浸または交換された溶液は煅焼前に乾燥してもよい。

30

【0056】

NO_x 除去方法

排ガス中に含まれるNO_xを還元するのに十分なアンモニアの存在下で、この発明の実施態様による触媒に排ガスを接触させてもよい。排ガスをこの発明の実施態様による触媒と接触させる前に、通常はアンモニアを排ガス中に導入してもよい。排ガスおよび還元剤としてのアンモニアを触媒と接触させ、それによって排ガス中の窒素酸化物を還元してもよい。

40

【0057】

アンモニア供給源としては、尿素、水酸化アンモニウム、蟻酸アンモニウム、アンモニアガスまたはその他の任意の適切なアンモニア供給源を使用してもよい。

【0058】

アンモニア/NO_xモル比は約0.5~約4までの範囲内としてよいが、約0.6~約2のほうが望ましく、最も望ましいのは約0.8~約1.5の範囲である。排ガス中の過剰なアンモニアを最小限にするためには、低アンモニア/NO_x比が一般的には望ましい。排ガス中の過剰なアンモニアは健康上または臭気上の問題で望ましくない場合がある。

50

【0059】

触媒を通過する排ガスとアンモニアの空間速度は約 $1,000\text{ hr}^{-1}$ ～約 $150,000\text{ hr}^{-1}$ の範囲内としてよいが、約 $5,000\text{ hr}^{-1}$ ～約 $100,000\text{ hr}^{-1}$ のほうが望ましく、最も望ましいのは約 $10,000\text{ hr}^{-1}$ ～約 $60,000\text{ hr}^{-1}$ の範囲である。

【0060】

排ガスとアンモニアは約 300 ～約 700 の温度で触媒と接触させてもよいが、約 350 ～ 600 のほうが望ましく、最も望ましいのは約 450 ～約 600 である。

【0061】

過剰なアンモニアが排ガス中に存在する場合は、その過剰なアンモニアの少なくとも一部をこの発明の実施態様による触媒によって酸化させて窒素にしてもよい。

【0062】

次の各実施例はこの発明の適用範囲を例証することを意図しているのもであって、この適用範囲を限定することを意図しているのではない。代わりに、当分野の技術者に周知のその他の手順を使用してもよいと考えられる。

【実施例】

【0063】

実施例1：セリウム混合ウォッシュコート触媒の調製

セリウム混合ウォッシュコート触媒（触媒1）を次のように調製した。混合ウォッシュコートの水性スラリーを形成した。混合ウォッシュコートはアルミナ約10%、混合ゼオライト50%および $\text{Ce}_{0.24}\text{Zr}_{0.66}\text{La}_{0.04}\text{Y}_{0.06}\text{O}_{2.40}$ を含有していた。混合ゼオライトはH-ZSM-50およびHベータを重量比で50：50の割合で含んでいた。すべてのパーセントは特に明記されていない限り重量によるものである。

【0064】

スラリーは約 $4\sim 5\ \mu$ の粒子サイズにボールミル粉碎を行った。スラリーを1平方インチあたり400セルのモノリス基材上に配置して、そのモノリスの壁面流路を約 160 g/L の負荷によるウォッシュコートでコーティングした。コーティングされたモノリスを光の下に置いて、どの流路も混合ウォッシュコートスラリーで塞がれていないことを確認した。塞がったり詰まったりした流路があれば、それらの流路はエアナイフを用いてエアブローにより開通させた。ウォッシュコート処理済み基材は約10時間から15時間、空いた流路に室温でエアブローを通すことにより乾燥させた。乾燥したウォッシュコート処理済み基材は

約4時間、固定反射炉内において約 550°C で煨焼した。

【0065】

煨焼処理済み基材は室温まで冷却し、ウォッシュコート処理済み基材の水分吸収を定量

した。混合ウォッシュコート触媒を含有するセリウムを 19 g/L の触媒のセリウム金属負荷で形成するのに十分な硝酸セリウム溶液を、ウォッシュコート処理済み基材の水分吸収に等しい量の蒸留水に溶解させた。この硝酸セリウム溶液をウォッシュコート処理済み基材に均一に含浸させた。硝酸セリウム溶液が含浸したモノリスを光の下に置いて、硝酸セリウム含浸溶液がどの流路も塞いでいないことを確認した。塞がったり、詰まったり、あるいは不正な状態になったりした流路があれば、それらの流路はエアナイフを用いてエアブローにより開通させた。基材は約10時間～15時間、流路に室温でエアブローを通すことに

より乾燥させた。乾燥した基材は約1時間、約 550°C で煨焼した。

【0066】

同様の手順を用いて、 5 g/L 、 10 g/L 、 22 g/L 、 30 g/L および 40 g/L

10

20

30

40

50

Lのセリウム負荷をもつセリウム混合ウォッシュコート触媒を得た。

【0067】

19 g/Lのセリウム負荷と約160 g/Lの混合ウォッシュコート負荷によるセリウム触媒を、 NH_3/NO_x 比を1、空間速度を15,000 hr^{-1} としたさまざまな吸引 NO_x 条件で、300 から700 の温度で試験した。結果を図1に示す。

【0068】

結果によれば、セリウム含有触媒の性能は試験条件、具体的には高温時には、除去する必要がある NO_x 存在量に特に依存している。たとえば、550 の温度では、5 ppm NO_x を含有する供給ガスを試験したとき、 NO_x 除去効率は約60%であったのに対して、550 の温度で50 ppm NO_x を含有する供給ガスに対して同じ触媒を用いた場合は、観察された NO_x 除去効率は約90%であった。

【0069】

実施例2：セリウム混合ウォッシュコート触媒の調製

セリウム混合ウォッシュコート触媒（触媒2）を次のように調製した。セリウムを含有する混合ウォッシュコートの水性スラリーを形成した。アルミナ10%、混合ゼオライト50%および $\text{Ce}_{0.24}\text{Zr}_{0.66}\text{La}_{0.04}\text{Y}_{0.06}\text{O}_{2.40}$ の粉体を硝酸セリウムおよび水含有する溶液と混合した。混合ゼオライトはH-ZSM-5およびHベータを重量比で50：50の割合で含んでいた。最終的な触媒でセリウムが22 g/Lになるように、十分な硝酸セリウムを用いた。

【0070】

スラリーをボールミル粉砕して約4～5 μ の粒子サイズ（ d_{50} ）にした。スラリーを1平方インチあたり400セルのモノリス基材上に配置し、そのモノリスの壁面流路を約160 g/Lの負荷によるセリウム含有混合ウォッシュコートでコーティングした。コーティングされたモノリスを光の下に置いて、いずれの流路も混合ウォッシュコートスラリーで塞がれていないことを確認した。塞がったり詰まったりした流路があれば、それらの流路はエアナイフを用いてエアブローにより開通させた。セリウム含有混合ウォッシュコート基材は約10時間から15時間、空いた流路に室温でエアブローを通すことにより乾燥させた。乾燥した

ウォッシュコート処理済み基材は約4時間、固定反射炉内において約550°Cで煨焼した。

煨焼した基材を室温まで冷却して、22 g/Lのセリウム含有混合ウォッシュコート触媒（触媒2）を得た。

【0071】

実施例3：セリウムを含有しない混合ウォッシュコート触媒の調製

セリウムを含有しない触媒を、硝酸セリウム溶液を粉体混合物に添加しない点を除けば、実施例2に記載の手順に従って調製した。実施例2に記載の粉体を水と混合して、スラリーを形成した。最終的な触媒に対する混合ウォッシュコート負荷は約160 g/Lであった。

【0072】

実施例4：ゼオライトを含有しない混合ウォッシュコート触媒の調製

Al_2O_3 および $\text{Ce}_{0.24}\text{Zr}_{0.66}\text{La}_{0.04}\text{Y}_{0.06}\text{O}_2$ の粉体を50：50の比率で組み合わせた。この混合物を水および硝酸セリウム溶液と混ぜ合わせてスラリーを調製した。最終的な触媒でセリウムが22 g/Lとなるように、十分な硝酸セリウム溶液を使用した。このスラリーを1平方インチあたり400セルの基材にコーティングし、実施例2に記載の手順に従って最終的な触媒を得た、最終的な触媒に対する混合ウォッシュコート負荷は約160 g/Lで、セリウム負荷は22 g/Lであった（触媒3）。

【0073】

実施例5：さまざまな混合ウォッシュコート触媒の性能

実施例1、2および4に従って調製したセリウム含有の混合ウォッシュコート触媒と、実施例3に従って調製したセリウムを含有しない混合ウォッシュコート触媒の NO_x 還元活

10

20

30

40

50

性について、50 ppm 吸引 NO_x と 50 ppm NH_3 とを使用して、300 ~ 700 の温度で試験した。25,000 h^{-1} の空間速度で比較試験を実施した。結果を図2に示した。

【0074】

結果によれば、セリウムが混合ウォッシュコートにどのように導入されるかにかかわらず、特に高温での NO_x 変換のレベルは同じであった。300 ~ 500 の温度において良好な性能を発揮するには、混合ウォッシュコート中にセリウムが必要であるということも図2は示している。実施例4に記載の触媒を用いて試験を実施したとき、マイナスの NO_x 変換が観察された。これはなぜかということ、この触媒は NH_3 による NO_x から N_2 への変換について不活性であっただけでなく、 NH_3 から NO_x への酸化も行ったため、触媒前の供給組成と比較したとき、触媒後のガス組成の総 NO_x 含有量が増加したのである。

10

【0075】

実施例6：混合ウォッシュコートに対してさまざまなセリウム負荷をかけた実施例の性能
 実施例1に記載されているようにさまざまなセリウム負荷で触媒標本を調製し、さまざまな $\text{NH}_3 / \text{NO}_x$ 比で NO_x 変換活性について試験した。図3は、X軸上のさまざまな $\text{NH}_3 / \text{NO}_x$ 比に対する第1のY軸上の NO_x 変換および第2のY軸上の NH_3 スリップを示したものである。 $\text{NH}_3 / \text{NO}_x$ 比は0.8 ~ 1.2まで変化させた。さまざまなセリウム負荷を有するすべての触媒標本は、試験条件下で非常に高い NO_x 変換を示した。さまざまなセリウム負荷を有する混合ウォッシュコート触媒は、また、非常に小さな NH_3 スリップを示した。

20

【0076】

実施例7：さまざまな混合ウォッシュコート負荷を有する実施例の性能

また実施例2に記載の手順に従い、すでにセリウムを含有する混合ウォッシュコートを使用して、さまざまなウォッシュコート負荷を有する触媒標本を調製した。各標本は75.1 g/L、90.2 g/L、127.8 g/L、142.5 g/L および 164 g/L の混合ウォッシュコート負荷を有していた。さまざまな $\text{NH}_3 / \text{NO}_x$ 比で NO_x 変換活性について各触媒標本を試験した。図4はX軸上の $\text{NH}_3 / \text{NO}_x$ 比に対する第1のY軸上の NO_x 変換および第2のY軸上の NH_3 スリップを示したものである。 $\text{NH}_3 / \text{NO}_x$ 比は0.8 ~ 1.2まで変化させた。良好な NO_x 変換と低 NO_3 スリップをさまざまな試験条件下で達成するためには、160 g/L のウォッシュコート負荷が最適であることを結果は示唆している。

30

【0077】

実施例8：長期的活性試験

実施例1に記載の触媒標本を用いて、50 ppm NO_x 、50 ppm NH_3 、15% O_2 、10% H_2O 、5% CO_2 および残りを N_2 として含有する供給ガスにより500で試験を実施した。試験は100時間中断なく実施し、15分ごとにデータを収集した。図5は時間単位の作用時間に対する NO_x 変換を示したものである。500では触媒の有意な非活性化は観察されないことを結果は示している。

【0078】

この発明の実施態様による触媒は高温において高い NO_x 変換活性を有しており、低レベルの吸引 NO_x をさらに還元することができる。さらに、この発明の実施態様による触媒は高い水熱安定性も有している。

40

【0079】

この発明の実施態様による触媒は、過剰な酸素を有し、温度範囲が約300 ~ 約700であるガス流に対して用途がある。用途例の一部には、ガスタービン、ガスエンジン、発電所、化学工場などからの排ガスおよびその他の適切な用途が含まれることもあるが、これらに限定されない。

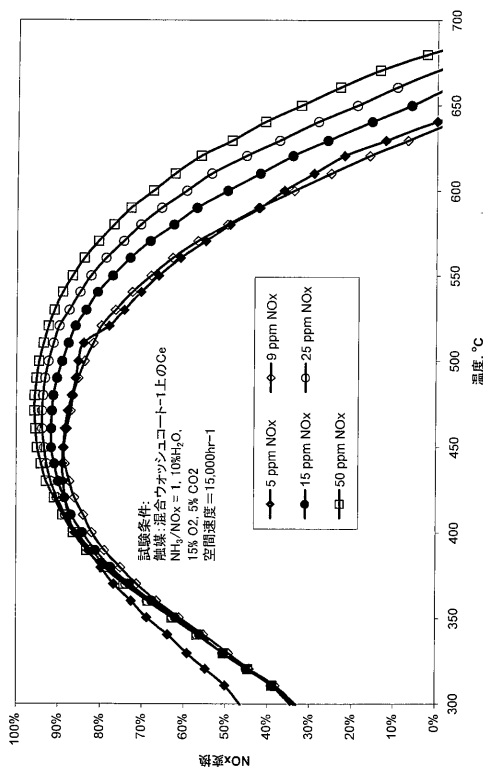
【0080】

この発明はその本質的な特性から逸脱することなくその他の特定形態で具現化してもよ

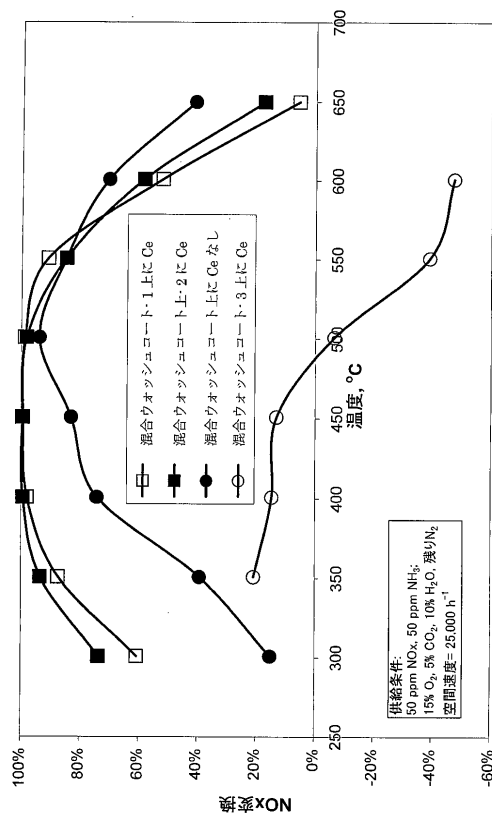
50

い。記載されている実施態様は、あらゆる点において、例証的なものとしてのみ考えるべきであり、制限的なものとして考えるべきではない。したがって、この発明の適用範囲は前記記載によってでなく、付属の請求項によって示される。諸請求項の意味および等価性の範囲内で行われるあらゆる変更は、それらの適用範囲内とみなされるべきである。

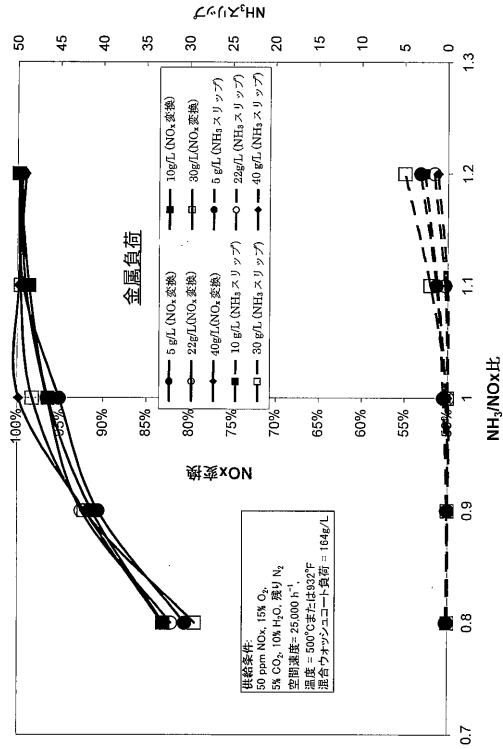
【図1】



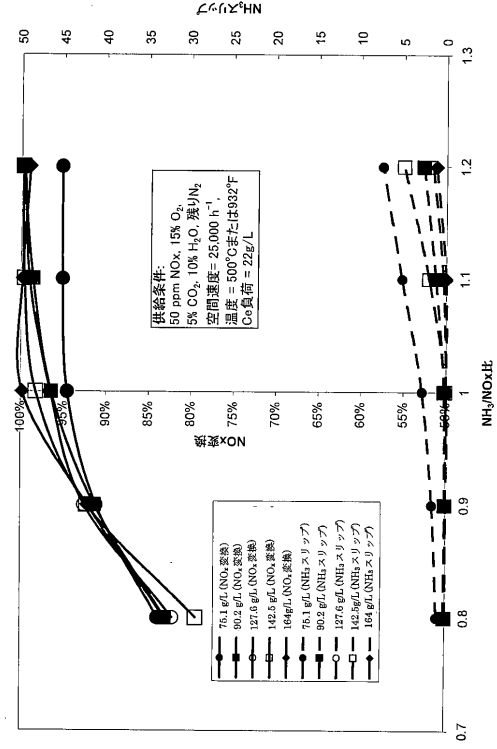
【図2】



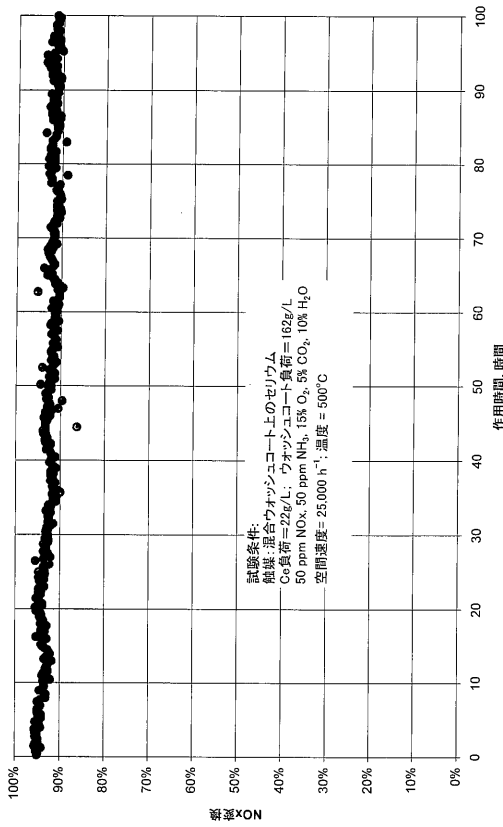
【 図 3 】



【 図 4 】



【 図 5 】



フロントページの続き

(72)発明者 デガンズ, エリック

アメリカ合衆国 93117 カリフォルニア州, ゴレタ, #101 クローバーウォーク 72
8

(72)発明者 ゴールデン, ステファン, ジェイ.

アメリカ合衆国 93111 カリフォルニア州, サンタ バーバラ, デントロ ドライブ 58
4

審査官 吉田 直裕

(56)参考文献 国際公開第2005/099873(WO, A1)

国際公開第2005/044426(WO, A1)

特表2004-529837(JP, A)

特開2005-231951(JP, A)

国際公開第2006/011575(WO, A1)

米国特許出願公開第2006/0039843(US, A1)

再公表特許第2006/011575(JP, A1)

Gongshin Qi et al., A superior catalyst for low-temperature NO reduction with NH₃, Chem. Commun., 2003年 3月 3日, p. 848-849

R. Q. Long et al., Superior Fe-ZSM-5 Catalyst for Selective Catalytic Reduction of Nitric Oxide by Ammonia, J. Am. Chem. Soc., 1999年 5月27日, vol. 121, p. 5595-5596

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B01J21/00-38/74

B01D53/86,94

JSTPlus(JDreamII)