

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3571292号

(P3571292)

(45) 発行日 平成16年9月29日(2004.9.29)

(24) 登録日 平成16年7月2日(2004.7.2)

(51) Int. Cl.⁷

F I

B O 1 D 53/94

B O 1 D 53/36 1 O 3 B

B O 1 J 23/34

B O 1 J 23/34 Z A B A

請求項の数 15 (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2000-520229 (P2000-520229)	(73) 特許権者	390023135
(86) (22) 出願日	平成10年11月9日 (1998.11.9)		ロディア・シミ
(65) 公表番号	特表2001-522713 (P2001-522713A)		RHONE-POULENC CHIMI
(43) 公表日	平成13年11月20日 (2001.11.20)		E
(86) 国際出願番号	PCT/FR1998/002392		フランス国92512プーロニユピランク
(87) 国際公開番号	W01999/024153		ール・セデックス、ケ・アルフォンス・ル
(87) 国際公開日	平成11年5月20日 (1999.5.20)		・ガロ26
審査請求日	平成12年5月10日 (2000.5.10)	(74) 代理人	100067817
(31) 優先権主張番号	97/14083		弁理士 倉内 基弘
(32) 優先日	平成9年11月10日 (1997.11.10)	(74) 代理人	100085774
(33) 優先権主張国	フランス (FR)		弁理士 風間 弘志
前置審査		(72) 発明者	カトリーヌ エドゥアン
			フランス国 エフ60270 グーヴィウ
			、リュ デ ジャサント、1

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】セリウム酸化物とジルコニウム酸化物とスカンジウム又は希土類酸化物とから構成される担体を含む組成物を用いる排気ガス処理方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

セリウム酸化物とジルコニウム酸化物とスカンジウム酸化物又はセリウム以外の希土類の酸化物とから構成される担体、並びに、マンガンとアルカリ金属、アルカリ土類金属及び希土類から選択される少なくとも1種のその他の元素とから構成される担持相を含む組成物をNO_xトラップとして用いることを特徴とする、窒素酸化物(NO_x)の放出を減少させるために、化学量論的値より過剰量の酸素を有するガスを処理する方法。

【請求項2】

セリウム酸化物とジルコニウム酸化物とスカンジウム酸化物又はセリウム以外の希土類の酸化物とから構成される担体、並びに、マンガンとアルカリ金属、アルカリ土類金属及び希土類から選択される少なくとも1種のその他の元素とから構成される担持相を含む組成物をNO_xトラップとして用いること、並びに前記NO_xトラップ組成物と組み合わせて3ウェイ触媒を用いることを特徴とする、窒素酸化物(NO_x)の放出を減少させるために、化学量論的値より過剰量の酸素を有するガスを処理する方法。

【請求項3】

前記のその他の元素がアルカリ金属及びアルカリ土類金属から選択される組成物を用いることを特徴とする、請求項1又は2記載の方法。

【請求項4】

前記のアルカリ金属がカリウムであり且つ前記のアルカリ土類金属がバリウムである組成物を用いることを特徴とする、請求項3記載の方法。

10

20

【請求項 5】

前記のその他の元素が希土類から選択される組成物を用いることを特徴とする、請求項 1 又は 2 記載の方法。

【請求項 6】

担持相がマンガンとプラセオジムとから構成される組成物を用いることを特徴とする、請求項 1、2 又は 5 記載の方法。

【請求項 7】

担体中のセリウム / ジルコニウムの原子割合が少なくとも 1 である組成物を用いることを特徴とする、請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の方法。

【請求項 8】

担体が 900 において 6 時間のか焼の後に少なくとも $35 \text{ m}^2 / \text{g}$ の比表面積を有する組成物を用いることを特徴とする、請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の方法。

10

【請求項 9】

担体が 400 において少なくとも O_2 1.5 ミリリットル / g の酸素貯蔵能力を有する組成物を用いることを特徴とする、請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載の方法。

【請求項 10】

担体が式 $\text{Ce}_x \text{Zr}_y \text{M}_z \text{O}_2$

(ここで、M はスカンジウム及びセリウム以外の希土類を含む群から選択される少なくとも 1 種の元素を表わし、

z は $0 < z \leq 0.3$ であり、

x 及び y は $1 \leq x / y \leq 19$ の関係を満たし、

x、y 及び z は式 $x + y + z = 1$ の関係を有する)

を満たす組成物を用いることを特徴とする、請求項 1 ~ 9 のいずれかに記載の方法。

20

【請求項 11】

担体が固溶体の形にある組成物を用いることを特徴とする、請求項 1 ~ 10 のいずれかに記載の方法。

【請求項 12】

担体の組成中に含まれる希土類がランタン、ネオジウム又はプラセオジウムである組成物を用いることを特徴とする、請求項 1 ~ 11 のいずれかに記載の方法。

【請求項 13】

担体が

- ・液状媒体中でセリウム化合物とスカンジウム又は希土類化合物とジルコニウム溶液(この溶液の酸-塩基滴定の際に当量点に達するのに必要な塩基の量がモル比条件 $\text{OH}^- / \text{Zr} = 1.65$ を満たすようなもの)とを含有する混合物を調製し、

- ・この混合物を加熱し、

- ・得られた沈殿を回収し、

- ・この沈殿をか焼する

ことを含む方法によって得られたものである組成物を用いることを特徴とする、請求項 1 ~ 12 のいずれかに記載の方法。

30

【請求項 14】

触媒相(担持相)がマンガン及びカリウムを含み、マンガン及びカリウムの 2 種の元素の内の少なくとも一方の少なくとも一部が過マンガン酸カリウムによって供給される方法によって得られた組成物を用いることを特徴とする、請求項 1 ~ 13 のいずれかに記載の方法。

40

【請求項 15】

内燃エンジンからの排気ガスを処理することを特徴とする、請求項 1 ~ 14 のいずれかに記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

本発明は、セリウム酸化物とジルコニウム酸化物とスカンジウム又は希土類酸化物とから

50

構成される担体を含有する組成物並びに排気ガス処理のためのその使用に関する。

【0002】

自動車からの排気ガス中の窒素酸化物(NO_x)排出を特に「3ウェイ」触媒を用いることによって減少させることが知られている。この3ウェイ触媒は、混合物中に存在する還元性ガスを化学量論的に用いるものである。過剰の酸素はこの触媒の性能の著しい劣化をもたらす。

【0003】

ある種のエンジン、例えばディーゼルエンジン又は希薄混合ガソリン燃焼エンジンは燃料を節約するが、しかし常に大過剰(例えば少なくとも5%)の酸素を含有する排気ガスを排出する。従って、標準的な3ウェイ触媒はこの場合には NO_x 排出に対しては効果がな

10

【0004】

従って、これらのタイプのエンジンについて NO_x を減少させるため、そして一般的に NO_x を含有するガスを処理するために効果的な触媒についての真の要望がある。

【0005】

この要望を満たすことができる触媒のタイプとして、 NO を NO_2 に酸化し次いでこうして生成した NO_2 を吸収することができる NO_x トラップと称される系が提唱されている。ある種の条件下において NO_2 が再び放出され、次いで排気ガス中に含有される還元性化学種によって N_2 に還元される。これらの NO_x トラップは白金を基とするのが一般的

20

【0006】

従って、本発明の目的は、必ずしも白金を用いることなく NO_x トラップとして用いることができる触媒を開発することにある。

【0007】

この目的のために、本発明の組成物は、セリウム酸化物とジルコニウム酸化物とスカンジウム酸化物又はセリウム以外の希土類の酸化物とから構成される担体、並びに、マンガンとアルカリ金属、アルカリ土類金属及び希土類から選択される少なくとも1種のその他の元素とから構成される担持相(本明細書において用語「担持相」とは、担持される相又は担持された相を言うものとする)を含むことを特徴とする。

30

【0008】

本発明はまた、前記の組成物を用いることを特徴とする、窒素酸化物を減少させるためのガスの処理方法にも関する。

【0009】

本発明のその他の特徴、詳細及び利点は、以下の説明並びに本発明を例示することが意図される様々な具体的なしかし非限定的な実施例を読めば、さらにより充分に明らかになるだろう。

【0010】

本発明の組成物は、担体上に担持された相を含む。

40

この担持された相は、より特定的には2つの態様に相当することができる。

【0011】

第一の態様に従えば、この相はマンガンに加えてアルカリ金属及び(又は)アルカリ土類金属とから構成される。アルカリ金属はより特定的にはナトリウム又はカリウムであることができる。アルカリ土類金属はより特定的にはバリウム又はストロンチウムであることができる。

【0012】

第二の態様に従えば、担持相はマンガンと希土類から選択される少なくとも1種の元素とから構成される。

ここで及び本明細書全体において、用語「希土類」とは、イットリウム並びに周期表中の

50

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。

【0013】

希土類はより特定的にはランタン、セリウム、プラセオジウム、ネオジウム、ユーロピウム、サマリウム、ガドリニウム又はテルビウムから選択することができる。この第二の態様の範囲内で有利な具体例としては、マンガンとプラセオジウムとから構成される担持相を挙げることができる。

【0014】

最後に、マンガンと、一方が希土類であり且つもう一方がアルカリ金属及びアルカリ土類金属から選択される少なくとも2種のその他の元素とから構成される担持相を用いることも本発明の範囲内で完全に可能なことである。

10

【0015】

特定の具体例に従えば、本発明の組成物は、マンガン及びカリウムの2種の元素の内の少なくとも一方の少なくとも一部が過マンガン酸カリウムによって供給される方法によって得ることができる。過マンガン酸塩によって供給されるのは、それらの内の一方の元素のみであってもよく、またその一部のみであってもよいということに留意すべきである。逆に、2種の元素の全部を過マンガン酸塩経路で供給することもでき、そのようにするのが好ましい。これら2つの可能性の間のすべての変法を構想することができる。この具体例は、 NO_x 吸着能力が高い組成物を得ることを可能にする。

【0016】

本発明の組成物の別の重要な特徴は、担持相の担体の性状である。

20

【0017】

前記のように、担体はセリウム酸化物とジルコニウム酸化物とスカンジウム又はセリウム以外の希土類の酸化物とから構成される。ここで及び本明細書全体において、本発明はセリウム酸化物とジルコニウム酸化物と第三成分としてのスカンジウム酸化物及び希土類酸化物から選択される2種以上の酸化物の組合せ物とから構成される任意の担体にも適用されるということが強調されるべきである。

【0018】

用いられる担体は、セリウム / ジルコニウムの原子割合が少なくとも1であるものが好ましい。

【0019】

担体の組成中に含まれる希土類としては、より特定的にはランタン、ネオジウム及びプラセオジウムを挙げることができる。

30

【0020】

また、より特定的には、全体式 $\text{Ce}_x \text{Zr}_y \text{M}_z \text{O}_2$ を満たす担体を用いることもできる。ここで、Mはスカンジウム及びセリウム以外の希土類を含む群から選択される少なくとも1種の元素を表わし、 x 、 y 及び z は、 $0 < z \leq 0.3$ 、 $1 \leq x/y \leq 1.9$ 及び $x + y + z = 1$ の関係式を満たすものである。

【0021】

より特定的には、 x 、 y 及び z は、 $0.02 \leq z \leq 0.2$ 、 $1 \leq x/y \leq 9$ の関係式を満たすものであることができ、最後の比はより特定的には $1.5 \sim 4$ の範囲であることができる。

40

【0022】

1つの特定の具体例に従えば、担体は固溶体の形にある。この場合、担体のX線回折スペクトルはその中に単一の均質な相が存在することを明らかにする。より一層セリウムに富んだ担体に関しては、この相は実際には格子パラメーターが純粋なセリウム酸化物と比較して多かれ少なかれずれている結晶化セリウム酸化物 CeO_2 のものに相当し、これはジルコニウム並びにその他の元素（スカンジウム及びセリウム以外の希土類）がセリウム酸化物の結晶格子中に組み込まれて真の固溶体が得られていることを示す。

【0023】

本発明の好ましい態様に従えば、所定温度における比表面積並びに酸素貯蔵能力（容量）

50

によって特徴付けられる担体が用いられる。

【0024】

用語「比表面積」とは、「ジャーナル・オブ・ジ・アメリカン・ケミカル・ソサエティ（Journal of the American Chemical Society）」、60、309（1938）に記載されたブルナウアー - エメット - テラー（Brunauer - Emmett - Teller）法に基づいて確立されたASTM規格D - 3663 - 78に従って窒素の吸着によって決定されるBET比表面積を意味するものとする。

【0025】

かくして、900 において6時間のか焼の後に少なくとも $35 \text{ m}^2 / \text{g}$ の比表面積を有する担体を用いることができる。この比表面積はより特定的には少なくとも $40 \text{ m}^2 / \text{g}$ であることができる。さらにより特定的にはこれは少なくとも $45 \text{ m}^2 / \text{g}$ であることができる。

【0026】

これらの担体はまた、1000 において6時間のか焼の後にさえ依然としてかなりの比表面積を有することもできる。これらの比表面積は、少なくとも $14 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、より特定的には少なくとも $20 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、さらにより特定的には少なくとも $30 \text{ m}^2 / \text{g}$ であることができる。

【0027】

この態様の担体の別の特徴は、それらの酸素貯蔵能力である。この酸素貯蔵能力は400 において測定されたときに少なくとも O_2 1.5ミリリットル/gである。より特定的にはこの酸素貯蔵能力は少なくとも O_2 1.8ミリリットル/g、さらにより特定的には少なくとも O_2 2ミリリットル/gであることができる。最良の場合、この酸素貯蔵能力は少なくとも O_2 2.5ミリリットル/gであることができる。この酸素貯蔵能力は、担体又は製品が酸素と共に注入された一酸化炭素を連続的に酸化する能力及びこの製品を再酸化するために注入された酸素を消費する能力を評価する試験によって測定される。用いられる方法は、交互法と称される。

【0028】

キャリアーガスは10リットル/時間の流量の純粋なヘリウムである。注入はガス16ミリリットルを収納するループを介して実施される。COはヘリウム中にCOを5%の濃度で希釈して含有させたガス混合物を用いて注入され、 O_2 はヘリウム中に O_2 を2.5%の濃度で希釈して含有させたガス混合物を用いて注入される。これらのガスは、熱伝導率検知器を用いたクロマトグラフィーによって分析される。

【0029】

消費された酸素の量から、酸素貯蔵能力を決定することができる。酸素貯蔵力の特徴値は、導入した製品1g当たりの酸素のミリリットル数（標準温度及び圧力条件下）で表わされ、400 において測定される。ここで及び本明細書の残りの部分に与えられる酸素貯蔵能力の測定は、マッフル炉中で空気雰囲気下で900 において6時間前処理された製品から行なわれたものである。

【0030】

本発明の組成物の担体は、既知の態様で調製することができる。かくしてこれらは酸化物又は任意のその他の前駆体（例えば炭酸塩）の固体 - 固体反応を用いて得ることができる。これらはまた、湿式経路で、即ちセリウム、ジルコニウム及び第三成分の塩を塩基によって沈殿させ、次いでか焼することによって、調製することもできる。

【0031】

比表面積及び酸素貯蔵能力によって規定される担体を用いる前記の好ましい態様の場合においては、液状媒体中でセリウム化合物とスカンジウム又は希土類化合物とジルコニウム溶液（この溶液の酸 - 塩基滴定の際に当量点に達するのに必要な塩基の量がモル比条件 $\text{OH}^- / \text{Zr} = 1.65$ を満たすようなもの（この溶液を酸 - 塩基滴定した際に OH^- / Zr モル比として表わして1.65以下の量の塩基によって当量点に達するようなもの））

とを含有する混合物を調製し、この混合物を加熱し、得られた沈殿を回収し、この沈殿をか焼するという方法によって担体を得ることができる。

【0032】

この方法を以下により具体的に説明する。

【0033】

この方法の第一工程は、液状媒体中、一般的には水性相中に少なくとも1種のセリウム化合物と少なくとも1種のジルコニウム化合物とスカンジウム又は希土類金属化合物とを含有させた混合物を調製することから成る。この混合物は、ジルコニウム溶液を用いることによって調製される。

【0034】

このジルコニウム溶液は、ジルコニウムを含有する反応成分に対して酸を作用させることによって製造することができる。好適な反応成分の例には、ジルコニウムの炭酸塩、水酸化物又は酸化物が包含される。前記の作用は、硝酸、塩酸又は硫酸のような無機酸を用いて実施することができる。硝酸が好ましい酸であり、従って特に特定的には炭酸ジルコニウムに対して硝酸を作用させることによって製造される硝酸ジルコニルを用いることを挙げることができる。また、酸は、酢酸又はクエン酸のような有機酸であってもよい。

【0035】

このジルコニウム溶液は、次の特徴を持っていなければならない。この溶液を酸-塩基滴定した際に当量点に達するのに必要な塩基の量が、 $\text{OH}^- / \text{Zr} = 1.65$ のモル比条件を満たさなければならない。より特定的にはこの比はせいぜい1.5、さらにより特定的にはせいぜい1.3であることができる。一般的に、この比が小さくなるにつれて得られる製品の比表面積が大きくなる傾向がある。

【0036】

酸/塩基滴定は、既知の方法で実施される。最適条件下でこの滴定を実施するためには、元素状ジルコニウムとして表わして約 3×10^{-2} モル/リットルの濃度に調節した溶液を滴定することができる。この溶液に攪拌しながら1N水酸化ナトリウム溶液を添加する。これらの条件下で、当量点の測定(溶液のpHの変化)がはっきりと行なわれる。この当量点は、 OH^- / Zr モル比で表わされる。

【0037】

挙げることができるセリウム化合物の特定の例には、セリウム(IV)塩のようなセリウム塩、例えば硝酸第二セリウム又は硝酸第二セリウムアンモニウム(ここではこれらが特に好適である)が包含される。硝酸第二セリウムを用いるのが好ましい。セリウム(IV)塩の溶液は第一セリウムの状態のセリウムを含有していてもよいが、しかしセリウム(IV)を少なくとも85%含有するのが好ましい。硝酸第二セリウム水溶液は例えば硝酸と酸化第二セリウム水和物とを反応させることによって得ることができ、前記酸化第二セリウム水和物は第一セリウム塩(例えば硝酸第一セリウム)の溶液とアンモニア水とを過酸化水素の存在下で反応させることによって慣用的に調製される。また、フランス国特許第2570087号明細書に記載されたような硝酸第一セリウム溶液の電解酸化を伴う方法に従って得られた硝酸第二セリウム溶液を用いることもでき、これが有利な出発物質となることがある。

【0038】

セリウム(IV)塩の水溶液はある程度の初期遊離酸性度、例えば0.1~4Nの範囲の規定度を有することができるということがここでは注目されるだろう。本発明に従えば、実際に前記のある程度の遊離酸性度を有するセリウム(IV)の初期溶液と、例えばアンモニア水又はアルカリ金属(ナトリウム、カリウム等)の水酸化物の溶液のような塩基(好ましくはアンモニア水)を添加することによって前もってある程度強力に中和してこの酸性度を制限しておいた溶液とを、同等に用いることができる。後者の場合、初期セリウム溶液の中和度(r)は実際、次式:

【数1】

10

20

30

40

$$r = \frac{n_3 - n_2}{n_1}$$

(ここで、 n_1 は中和後に溶液中に存在するCe(IV)の合計モル数を表わし、 n_2 はセリウム(IV)塩水溶液によって寄与される初期遊離酸性度を中和するのに実際に必要なOH⁻イオンのモル数を表わし、 n_3 は塩基の添加によって寄与されるOH⁻イオンの合計モル数を表わす)によって規定することができる。この「中和」態様を採用する場合には、すべての場合において塩基の使用量は必ず、水酸化物種Ce(OH)₄の完全な沈殿を得るのに必要な塩基の量($r = 4$)よりも少なくする。実施に当たっては、これは1以下、好ましくは0.5以下への中和度の制限を伴うだろう。

【0039】

スカンジウム化合物又は希土類化合物は、特定的には水中に可溶の化合物であるのが好ましい。

【0040】

懸案の方法において用いることができるスカンジウム化合物又は希土類化合物の例としては、例えば無機又は有機酸の塩、例えば硫酸塩、硝酸塩、塩化物又は酢酸塩タイプの塩を挙げることができる。硝酸塩が特に好適であるということが注目されよう。これらの化合物はまた、ゾルの形で導入することもできる。これらのゾルは、例えば塩基を用いてこれらの化合物の塩を中和することによって得ることができる。

【0041】

混合物中に存在させるセリウム、ジルコニウム及び希土類又はスカンジウムの量は、所望の最終組成を有する担体を得るのに必要な化学量論的割合に対応していなければならない。

【0042】

こうして初期混合物が得られたら、これを次いで懸案の方法の第二工程に従って加熱する。

【0043】

この熱処理は熱加水分解とも称され、この熱処理を実施する温度は80 ~ 反応媒体の臨界温度の範囲、特に80 ~ 350 の範囲、好ましくは90 ~ 200 の範囲にすることができる。

【0044】

この処理は、採用する温度条件に応じて、常圧下で実施することもでき、加圧下、例えば熱処理の温度に対応する飽和蒸気圧下で実施することもできる。処理温度を反応媒体の還流温度以上(即ち一般的に100 以上)、例えば150 ~ 350 の範囲から選択する場合には、前記化学種を含有する水性混合物を密閉空間(より一般的にはオートクレーブと称される密閉反応器)中に導入することによって操作を実施する。この場合、必要な圧力は単に反応混合物を加熱するだけで得られる(自己圧力)。かくして、前記の温度条件下及び水性媒体中では、密閉反応器中の圧力は例えば1バール(10⁵ Pa)よりも大きい値~165バール(165 × 10⁵ Pa)の範囲、好ましくは5バール(5 × 10⁵ Pa)~165バール(165 × 10⁵ Pa)の範囲で変化すると例として示しておくことができる。もちろん、加熱から生じる圧力に外部圧を追加することもできる。

【0045】

加熱は、空気雰囲気下で実施することもでき、不活性ガス雰囲気下、好ましくは窒素雰囲気下で実施することもできる。

【0046】

処理時間は臨界的なものではなく、広い範囲内で変えることができ、例えば1 ~ 48時間の範囲、好ましくは2 ~ 24時間の範囲にすることができる。

【0047】

10

20

30

40

50

加熱工程が終わったら、固体状沈殿を回収する。この固体状沈殿は、任意の慣用の固液分離技術、例えば濾過、沈降、乾燥又は遠心分離によってその媒体から分離することができる。

【0048】

加熱工程の後に、沈殿媒体に塩基、例えばアンモニア水を導入することができ、そうするのが有利である。これによって、沈殿した化学種の回収率を高めることができる。

また、同様に加熱工程の後に過酸化水素を添加することもできる。

【0049】

次いで回収された生成物を室温～沸点の範囲の温度の水及び（又は）アンモニア水によって洗浄することができる。残留水を除去するために、洗浄された生成物を最後に随意に例えば空気中で乾燥させることができる。これは80～300の範囲、好ましくは100～150の範囲であってよい温度において行なわれ、この乾燥は一定重量が得られるまで続ける。

10

【0050】

もちろん、生成物を回収し且つ随意に塩基又は過酸化水素を添加した後に、前記の加熱工程を1回又は2回以上同一の態様で又は異なる態様で繰り返すこともでき、この場合、生成物は液状媒体中、特に水中に戻され、そして例えば熱処理サイクルが実施される。

【0051】

この方法の最後の工程において、回収された沈殿を次いで、随意に洗浄し且つ（又は）乾燥させた後に、か焼する。特定の具体的な例に従えば、熱加水分解処理をし且つ随意に生成物を液状媒体中に戻して追加の処理をした後に、得られた反応媒体を直接噴霧によって乾燥させることができる。

20

【0052】

か焼は、200～1200の範囲の温度において実施するのが一般的であり、300～900の範囲の温度において実施するのが好ましい。このか焼温度は、前駆体を酸化物に転化させるのに十分なものでなければならず、また、この温度は、担体の将来の使用温度に基づいて、そして採用するか焼温度が高くなるにつれて生成物の比表面積が通約的に小さくなるという事実を考慮に入れて、選択される。か焼時間は広い範囲内で変えることができ、例えば1～24時間の範囲、好ましくは4～10時間の範囲にすることができる。か焼は空気雰囲気下で実施するのが一般的にであるが、しかし例えば不活性ガス雰囲気下で実施されるか焼ももちろん除外されない。

30

【0053】

担持相を、担体上に知られている方法で付着させてよい。用いる手順は、含浸法を含むことができる。担持相における元素の塩の溶液又はスリップ或は化合物を、こうして初めに形成することになる。

【0054】

選ぶことができる塩の例は、硝酸塩、硫酸塩又は塩化物のような無機酸の塩を含む。

【0055】

また、有機酸の塩、特に飽和脂肪族カルボン酸の塩又はヒドロキシカルボン酸の塩を用いることも可能である。挙げる例は、ギ酸塩、酢酸塩、プロピオン酸塩、シュウ酸塩又はクエン酸塩を含む。

40

【0056】

次いで、担体に溶液又はスリップを含浸させる。担体を、含浸させた後に、随意に乾燥させ、次いで、か焼する。含浸させる前にまだか焼していない担体を用いることが可能であることに留意すべきである。

【0057】

担持相は、また、担持相及び担体の元素の塩又は化合物をベースにした懸濁液をアトマイズすることによって付着させてもよい。

【0058】

担持相の元素を2つの工程で付着させることが有利になり得る。すなわち、マンガン及び

50

カリウム並びにマンガン及びプラセオジムから相互的に構成される担持相の場合には、第一の場合にマンガンを付着させ次いでカリウムを付着させ、第二の場合にプラセオジムを付着させ次いでマンガンを付着させるのが有利になり得る。

【0059】

上に示した通りに、担持相がマンガン及びカリウムを含む場合に適用する特定の実施態様について、マンガン及びカリウム元素の内の少なくとも一方の少なくとも一部を過マンガン酸カリウムによって供給してもよい。

【0060】

最後に、担持相の元素の内の少なくとも一種を、担体を実際に調製する間に担体中に導入することが、本発明の範囲で可能であることに留意すべきである。

10

【0061】

マンガン、アルカリ金属、アルカリ土類金属及び希土類のレベルは、広い割合で変えることができる。最少の割合は、それより低いと、 NO_x 吸着活性がもはや観測されないものである。それらは、特に2～50%、一層特に5～30%にすることができ、これらのレベルは、担体の元素及び担持相に関係する元素の合計に対する原子%として表す。

【0062】

上記した通りに、本発明の組成物は、粉末の形態であるが、随意に造形して可変サイズの顆粒、球、円柱又はハネカムの形態にしてもよい。組成物は、例えば金属又はセラミックモノスタイプの基材上にこれらの組成物を基とし且つ触媒的性質を有する薄め塗膜（ウォッシュコート）を含む触媒系において使用することができる。

20

【0063】

本発明は、また、本発明の組成物を使用して窒素酸化物の排出を減少させる目的でガスを処理する方法にも関する。

【0064】

本発明によって処理することができるガスは、例えばガスタービンや火力発電所ボイラー、内燃機関によるそれらの排出物である。内燃機関の場合、これらは、特にディーゼルエンジン又は希薄混合気燃焼エンジンであることができる。

【0065】

発明の組成物は、酸素を高いレベルで有するガスと接触させる時に、 NO_x トラップとして機能する。酸素を高いレベルで有するガスなる用語は、燃料を化学量論的に燃焼するために要する量に対して酸素を過剰に有するガス、一層詳細には化学量論値 = 1 に対して酸素を過剰に有するガスを意味する意図である。値を、それ自体知られている、特に内燃機関の分野において知られている様式で空気/燃料比と関連させる。そのようなガスは、酸素レベル（容積によって表す）少なくとも2%を有するもの、並びに酸素を更に高いレベルで有するもの、例えばディーゼルタイプのエンジンからのガス、すなわち酸素レベル少なくとも5%又は5%、一層特に10%よりも多く有するガスであり、このレベルは、5～20%の間に存在することが可能である。

30

【0066】

発明の組成物は、3ウェイ触媒のような相補的な排出物質制御系と関係付けることができ、 λ の値が1以下である時にガスにおいて、さもなくば燃料注入又はディーゼルエンジン用排ガス循環（EGR）を伴う系において有効である。発明の組成物は、また、ディーゼルエンジン用 NO_x 触媒と関係付けることもできる。

40

【0067】

発明は、また、窒素酸化物排出物質を減少させる目的でガスを処理する触媒系にも関し、かかるガスは、上述したタイプのもの、一層特に化学量論値に対して酸素を過剰に有するものにすることができる。この系は、上記した通りの組成物を含むことを特徴とする。

【0068】

以下、実施例を挙げることにする。

【0069】

実施例

50

担体の調製

酸化物の重量で表わして72/24/4の割合の酸化セリウムと酸化ジルコニウムと酸化ランタンとから構成される担体を使用する。

【0070】

上記の組成を得るために要する化学量論的割合で、 NH_4OH により $r = -0.22$ (r は、上に規定した通りである)になるように予備中和した硝酸第二セリウムの溶液、硝酸ランタンの溶液及び上に規定した意味でモル比条件 $\text{OH}^- / Zr = 1.17$ を満足する硝酸ジルコニルの溶液を混合する。

【0071】

この混合物の濃度(種々の元素の酸化物として表す)を調整して80g/リットルにする。次いで、この混合物を4時間150℃に加熱する。 10

【0072】

次いで、アンモニア溶液を反応媒体に、pHを8.5よりも高くするように加える。このようにして得られた反応媒体を2時間沸騰に加熱する。沈降し、次いで引き出した後に、固体生成物を再懸濁させ、このようにして得られた媒体を100℃で1時間処理する。次いで、生成物をろ過する。残りの例について担体として使用する意図の生成物を温度550℃で2時間か焼する。

【0073】

900℃で6時間か焼した生成物は、比表面積 $51\text{m}^2/\text{g}$ を有することに留意すべきである。上に挙げた条件下で測定した生成物の酸素貯蔵能力は、2.8ミリリットル O_2/g である。 20

【0074】

触媒の調製

出発原料:

硝酸マンガン $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 、硝酸プラセオジウム $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$ 、硝酸カリウム KNO_3 、過マンガン酸カリウム KMnO_4 及び酢酸バリウム $\text{Ba}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ を利用する。

【0075】

担持相の元素、レベル及び付着:

付着させる手順は、2つの工程を伴う。 30

第一工程: 第一活性元素の付着

この工程は、活性元素を、Mnの場合には5~10原子%の範囲の量で、Ba及びPrの場合には15原子%の量で付着させることから成り、原子%は、下記のようにして計算する:

$$[X] / ([X] + [\text{CeO}_2] + [\text{ZrO}_2] + [\text{La}_2\text{O}_3]) = 0.05 \text{ 又は } 0.1 \quad (X = \text{Mn})$$

$$[X] / ([X] + [\text{CeO}_2] + [\text{ZrO}_2] + [\text{La}_2\text{O}_3]) = 0.15 \quad (X = \text{Pr, Ba})$$

【0076】

第二工程: 第二活性元素の付着 40

この工程は、第二活性元素を、Kの場合には15~20原子%の範囲の量で、Mnの場合には5原子%の量で付着させることから成り、原子%は、下記のようにして計算する:

$$[Y] / ([X] + [Y] + [\text{CeO}_2] + [\text{ZrO}_2] + [\text{La}_2\text{O}_3]) = 0.15 \text{ 又は } 0.2 \quad (Y = \text{K})$$

$$[Y] / ([X] + [Y] + [\text{CeO}_2] + [\text{ZrO}_2] + [\text{La}_2\text{O}_3]) = 0.05 \quad (Y = \text{Mn})$$

【0077】

過マンガン酸カリウム(KMnO_4)をプリカーサー(前駆物質)として使用する場合に、付着は、単一工程で行う。付着させるモル数は、下記のようにして計算して13.6%に等しい:

$$\frac{[X]}{([X] + [CeO_2] + [ZrO_2] + [La_2O_3])} = 0.136$$

(X = $KMnO_4$)

【0078】

2つの付着方法を使用する：例1について乾燥含浸及びその他の場合ではBuchi（登録商標）アトマイゼーション。

【0079】

乾燥含浸：

これは、当該担体に、容積が担体の細孔容積（水で求めて： $0.5 \text{ cm}^3 / \text{g}$ ）に等しくかつ濃度は所望する濃度を達成することを可能にする溶液に溶解した担持相の元素を含浸させるに在る。

【0080】

本場合では、元素を、順々に担体上に含浸させる。

【0081】

作業プロトコルは、下記の通りである：

- 第一元素を乾燥含浸させる
- ストープ乾燥させる（110、2時間）
- 600 で2時間か焼する（5 /分）
- 第二元素を乾燥含浸させる
- ストープ乾燥させる（110、2時間）
- 600 で2時間か焼する（5 /分）。

【0082】

Buchi（登録商標）アトマイゼーション：

付着させるべき元素及び担体（ $C = 150 \text{ g} / \text{リットル}$ ）を含有する懸濁液を調製する。次いで、懸濁液をBuchiアトマイズする。乾燥させた固体を600 で2時間か焼する（上昇速度5 /分）。

【0083】

作業を、付着させるべき第二元素で繰り返す。

【0084】

Buchi入口及び出口温度は、それぞれ210 及び120 に等しい。

【0085】

- 触媒テスト

触媒テストを下記のようにして行う：

粉末形態の NO_x トラップ0.15 gを石英反応装置中に導入する。使用する粉末をあらかじめ圧縮し、粉砕し、粒子寸法0.125 ~ 0.250 mmの画分を分離するように篩い分けした。

【0086】

反応装置の入口における反応混合物は、下記の組成を有する（容積による）：

NO : 300 v p m

O_2 : 10 %

CO_2 : 10 %

H_2O : 10 %

N_2 : 100 %に足る十分な量

【0087】

総括流量は、30リットル（s t p）/時である。

【0088】

毎時空間速度は、150, 000 時^{-1} 程度である。

【0089】

NO 及び NO_x （ $NO_x = NO + NO_2$ ）信号を連続して記録し、反応装置内の温度も連続して記録する。

【0090】

10

20

30

40

50

NO及びNO_x信号を、化学ルミネセンス原理に基づいたE c o p h y s i c s NO_x分析計によって与える。

【0091】

NO_xトラップの評価は、2つに分ける。

【0092】

第一に、最大吸着の温度T_{m a x}を、NO_xを125で15分間吸着させ、次いで同じ混合物下で600に加熱することによって求める。NO_xプロファイルは、T_{m a x}と呼ぶ所定の温度で吸着最大を示す。

【0093】

第二に、最大吸着の温度において等温吸着された量（NOのモルの数として）を求める。 10

【0094】

量を積分法によって計算する。

【0095】

結果

結果を、下記の表に挙げる：

【0096】

【表1】

例	担持相の組成 (原子%)	BET表面積 m ² /g	吸収された量(10 ⁻⁵ モル NO/生成物150mg)	Tmax °C
1	Mn 5%, K 15%	47	4.4	305
2	Ba 15%, Mn 5%	67	3.3	275
3	Mn 5%, K 20%	33	5.2	325
4	Mn 10%, K 15%	49	5.2	295
5	Mn 13.6%, K 13.6%	49	6.9	300
6	Pr 15%, Mn 5%	77	3.1	270

20

30

【0097】

T_{m a x}は、所定の組成物について300に等しく又はそれよりも高くなり得ることに留意されよう。

フロントページの続き

(72)発明者 ティエリー セギロン

フランス国 エフ92800 ピュトー、リュ ルージェ ド リール、8

審査官 井上 雅博

(56)参考文献 国際公開第97/010892(WO, A1)

国際公開第97/002213(WO, A1)

特開平09-175822(JP, A)

特開平09-175823(JP, A)

特開平08-215569(JP, A)

特開平06-226094(JP, A)

特開平09-262474(JP, A)

特開平09-253496(JP, A)

特開平09-112252(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)

B01D 53/94

B01J 21/00-38/74