

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公表特許公報(A)

(11)公表番号

特表2022-535124

(P2022-535124A)

(43)公表日 令和4年8月4日(2022.8.4)

(51)国際特許分類	F I	テーマコード(参考)
B 0 1 J 37/02 (2006.01)	B 0 1 J 37/02	1 0 1 A 3 G 0 9 1
B 0 1 J 37/08 (2006.01)	B 0 1 J 37/08	Z A B 4 D 1 4 8
B 0 1 J 23/22 (2006.01)	B 0 1 J 23/22	A 4 G 1 6 9
B 0 1 J 23/30 (2006.01)	B 0 1 J 23/30	A
B 0 1 J 23/20 (2006.01)	B 0 1 J 23/20	A

審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全33頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2021-572083(P2021-572083)  
 (86)(22)出願日 令和1年6月4日(2019.6.4)  
 (85)翻訳文提出日 令和4年1月17日(2022.1.17)  
 (86)国際出願番号 PCT/IB2019/000709  
 (87)国際公開番号 WO2020/245620  
 (87)国際公開日 令和2年12月10日(2020.12.10)  
 (81)指定国・地域 AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA,RW,SD,SL,ST,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,RU,TJ,TM),EP(AL,AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,MK,MT,NL,NO,PL,PT,RO,RS,SE,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,KM,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,B

最終頁に続く

(71)出願人 509043571  
 トヨタ・モーター・ヨーロッパ  
 TOYOTA MOTOR EUROPE  
 ベルギー、1140ブリュッセル、ア  
 ブニュー・デュ・ブルジェ、60  
 (71)出願人 501455677  
 サントル・ナシオナル・ドゥ・ラ・ルシ  
 エルシュ・シアンティフィーク  
 フランス国75016パリ リュー・  
 ミケランジュ 3  
 (71)出願人 596096180  
 ユニベルシテ・クロード・ベルナルド・  
 リヨン・ブルミエ  
 フランス、69100 ヴィユールバン  
 ヌ、ブルヴァール ドゥ オンズ ノヴァ  
 最終頁に続く

(54)【発明の名称】 NH<sub>3</sub>-SCR触媒としての高分散金属担持酸化物、および合成プロセス

(57)【要約】

本発明は、触媒材料を調製するためのプロセスであつて、

(a) 表面ヒドロキシル(OH)基を有する担体材料を提供する工程であつて、担体材料は、セリア(CeO<sub>2</sub>)、ジルコニア(ZrO<sub>2</sub>)、またはこれらの2つ以上の組み合わせであり、担体材料は、担体材料1gあたり少なくとも0.3mmolおよび多くとも2.0mmolのOH基を含有する、工程と、

(b) 工程(a)の表面ヒドロキシル(OH)基を有する担体材料を、

(b1) その酸素原子を介して第5族(V、Nb、Ta)または第6族(Cr、Mo、W)の金属元素に結合している少なくとも1つのアルコキシ基またはフェノキシ基を含有する化合物、

(b2) 炭素原子を介して第5族(V、Nb、Ta)または第6族(Cr、Mo、W)の金属元素に結合している少なくとも1つの炭化水素基を含有する化合物、

(b3) 炭素原子を介して銅(Cu)である金属元素に結合している少なくとも1つの炭化水素基を含有する

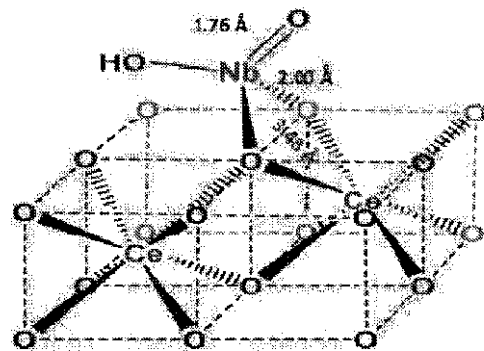


Figure 16

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

触媒材料を調製するためのプロセスであって、

(a) 表面ヒドロキシル(OH)基を有する担体材料を提供する工程であって、前記担体材料は、セリア( $CeO_2$ )、ジルコニア( $ZrO_2$ )、またはこれらの組み合わせであり、前記担体材料は、前記担体材料 1 g あたり少なくとも  $0.3\text{ mmol}$  および多くとも  $2.0\text{ mmol}$  の OH 基を含有する、工程と、

(b) 前記工程(a)の表面ヒドロキシル(OH)基を有する担体材料を、

(b1) その酸素原子を介して第 5 族(V、Nb、Ta)または第 6 族(Cr、Mo、W)の金属元素に結合している少なくとも 1 つのアルコキシ基またはフェノキシ基を含有する化合物、

10

(b2) 炭素原子を介して第 5 族(V、Nb、Ta)または第 6 族(Cr、Mo、W)の金属元素に結合している少なくとも 1 つの炭化水素基を含有する化合物、

(b3) 炭素原子を介して銅(Cu)である金属元素に結合している少なくとも 1 つの炭化水素基を含有する化合物、のうちの少なくとも 1 つと反応させる工程と、

(c) 第 5 族もしくは第 6 族の金属元素または Cu が酸化物として前記担体材料上に存在している触媒材料を提供するために、前記工程(b)において得られる生成物をか焼する工程とを含む、プロセス。

## 【請求項 2】

前記担体材料は、セリア( $CeO_2$ )担体またはセリア-ジルコニア( $CeO_2-ZrO_2$ )担体である、請求項 1 に記載のプロセス。

20

## 【請求項 3】

前記担体材料は、前記担体材料 1 g あたり少なくとも  $0.5\text{ mmol}$  および多くとも  $1.3\text{ mmol}$  の OH 基を含有する、請求項 1 または 2 に記載のプロセス。

## 【請求項 4】

その酸素原子を介して第 5 族(V、Nb、Ta)または第 6 族(Cr、Mo、W)の金属元素に結合している少なくとも 1 つのアルコキシ基またはフェノキシ基を含有する前記化合物は、 $[Nb(OEt)_5]_2$ 、Ar が 1, 3, 5-トリメチルフェニル( $CH_3$ ) $_3C_6H_2$  基である Nb(OAr) $_5$ 、 $[W=O(OEt)_4]_2$ 、 $[V(=O)(OEt)_3]_2$ 、 $[V(=O)(O^iPr)_3]$ 、および  $[Ta(OEt)_5]_2$  からなる群より選択される少なくとも 1 種の化合物である、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載のプロセス。

30

## 【請求項 5】

炭素原子を介して第 5 族(V、Nb、Ta)または第 6 族(Cr、Mo、W)の金属元素に結合している少なくとも 1 つの炭化水素基を含有する前記化合物は、 $W^tBu(C^tBu)_3$  および  $Mo(O)_2Mesityl_2$  からなる群より選択される少なくとも 1 種の化合物である、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載のプロセス。

## 【請求項 6】

炭素原子を介して銅(Cu)である金属元素に結合している少なくとも 1 つの炭化水素基を含有する前記化合物は、 $[Cu_5(Mes)_5]$  である、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載のプロセス。

40

## 【請求項 7】

前記か焼工程(c)における温度は、最低でも  $300$ 、好ましくは最低でも  $400$  であり、前記か焼工程の継続時間は、最短でも 1 時間、好ましくは最短でも 8 時間である、請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載のプロセス。

## 【請求項 8】

前記か焼工程(c)における温度は最高でも  $700$  である、および/または前記か焼工程の継続時間は最長でも 30 時間である、請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載のプロセス。

## 【請求項 9】

50

前記工程 ( b 1 ) または ( b 2 ) において得られる化合物は、前記工程 ( b 1 ) または ( b 2 ) において得られる化合物の元素分析において、第 5 族 ( V 、 N b 、 T a ) もしくは第 6 族 ( C r 、 M o 、 W ) の金属元素または C u を、少なくとも 0 . 1 重量 % および多くとも 5 . 0 重量 % 、好ましくは少なくとも 0 . 5 重量 % および多くとも 2 . 0 重量 % 有する、請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載のプロセス。

【請求項 1 0】

前記か焼工程 ( c ) の後に得られる化合物は、前記か焼工程 ( c ) の後に得られる化合物の元素分析において、第 5 族 ( V 、 N b 、 T a ) もしくは第 6 族 ( C r 、 M o 、 W ) の金属元素または C u を、少なくとも 0 . 1 重量 % および多くとも 5 . 0 重量 % 、好ましくは少なくとも 0 . 5 重量 % および多くとも 2 . 0 重量 % 有する、請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項に記載のプロセス。

10

【請求項 1 1】

請求項 1 ~ 1 0 のいずれか 1 項に記載のプロセスによって得ることのできる触媒材料。

【請求項 1 2】

元素分析による測定によると、第 5 族 ( V 、 N b 、 T a ) もしくは第 6 族 ( C r 、 M o 、 W ) の金属元素または C u を、少なくとも 0 . 1 重量 % および多くとも 5 . 0 重量 % 、好ましくは少なくとも 0 . 5 重量 % および多くとも 2 . 0 重量 % 有する、請求項 1 1 に記載の触媒材料。

【請求項 1 3】

窒素酸化物 ( N O x ) を還元するためのアンモニア選択触媒還元 ( N H 3 - S C R ) 触媒としての、請求項 1 1 または 1 2 のいずれか 1 項に記載の触媒材料の使用。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

発明の分野

本発明は、窒素酸化物 ( N O x ) を還元するためのアンモニア選択触媒還元 ( N H 3 - S C R ) 触媒の合成に関する。

【背景技術】

【0 0 0 2】

化石燃料駆動式車両からの排気ガスまたは発電所などの固定汚染源中に含まれる有毒 N O x ガス ( N O 、 N O 2 、 N 2 O ) は、環境中に放出される前に N 2 に変換される必要がある。これは、通常、三元触媒 ( T W C ) などの種々の N O x 還元触媒、N O x 吸蔵還元 ( N S R ) 、または外部の還元剤としてアンモニアを使用する選択触媒還元 ( S C R ) ( N H 3 - S C R ) を用いて行なわれる。

30

【0 0 0 3】

V 2 O 5 などの金属酸化物は、良好な N H 3 - S C R 触媒として知られている。その触媒活性は、表面種の酸性度と還元性とが補完し合う特徴によって実現されるということが示唆されている。簡潔には、N H 3 がブレンステッド酸部位 ( V 5 + - O H ) に吸着され、続いて、隣接する V = O 表面基を介して酸化還元サイクル ( V 5 + = O / V 4 + - O H ) を経て N - H 活性化が生じる。得られた表面錯体が、気体状の N O または弱く吸着された N O と、ラングミュア - ヒンシェルウッド反応機構およびレイ - リディール反応機構をそれぞれ経て反応して、中間体種 N H 2 N O を形成し、これが分解されて N 2 および H 2 O となる。また、ルイス酸部位への N H 3 の吸着を伴う別の機構 ( アミド - ニトロサミド ) も提案されている。さらに、実際的な条件下においては、特に過酸化触媒性のコンバータが S C R 触媒性のコンバータの上流に配置される場合に、これが二酸化窒素の形成を誘発して、高速 S C R ( f a s t - S C R ) として知られる S C R 反応にとって有利となる。実際、N O 2 は、還元された種が高速で再酸化されるのを可能とする。しかしながら、最適な N O 2 / N O 比率は 1 であり、過剰に存在する N O 2 は比較的ゆっくりとした反応を経て還元されて、総 S C R 反応速度が低下する。V 2 O 5 などの金属酸化物触媒は、ほとんどの場合には含浸などの合成経路によって開発され、これにより、通常、担体上に

40

50

分散した金属のナノ粒子が生成される。このような触媒は、低 $\text{NO}_x$ 変換度および/または低 $\text{N}_2$ 選択性といったように、低性能であることが問題である。

【0004】

先行技術の触媒はCuやFeを使用することが多く、これらがゼオライト材料中に組み込まれると $\text{NH}_3$ -SCRのための良好な活性部位となることがよく認識されている。担体材料については、先行技術では $\text{SiO}_2$ を使用することが多く、これは、比表面積が大きく、活性部位の数を増やすことによってSCR性能を改善できることが予期され得る。

【0005】

US9,283,548 B2は、 $\text{MA}/\text{CeO}_2$  ( $M = \text{Fe}, \text{Cu}$ ;  $A = \text{K}, \text{Na}$ ) という種類の触媒を開示しており、その合成経路は、EDTA、DTPAなどのキレート剤を用いた含浸である。

10

【0006】

J. Phys. Chem. B 2006, 110, 9593 - 9600 [Tian 2006]は、 $\text{VO}_x/\text{AO}_2$  ( $A = \text{Ce}, \text{Si}, \text{Z}$ ) という種類の触媒を開示しており、その合成経路は含浸である。用途は、プロパンの酸化的脱水素(ODH)を含む。バナジウムオキシソ-イソプロポキシドの分散と物理吸着(化学吸着ではなく)とが達成されている。

【0007】

J. Phys. Chem. B 1999, 103, 6015 - 6024 [Burcham 1999]は、 $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$  という種類の触媒を開示しており、その合成経路は含浸である。この文献は、孤立した表面種Nbについて記載しており、振動分光法によって特徴づけている。調製は水中で実施しており、この金属を、プロトンリシスによりグラフト化するのではなく、表面上に堆積させている。

20

【0008】

J. Phys. Chem. C 2011, 115, 25368-25378 [Wu 2011]は、 $\text{VO}_x/\text{CeO}_2$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$  という種類の触媒を開示しており、その合成経路は含浸である。溶媒としてイソプロパノールを使用しており、表面上に前駆体をグラフト化するのではなく、単にバナジウムオキシソ-イソプロポキシドを分散および物理吸着させている。

【0009】

Appl. Catal. B 62, 2006, 369 [Chmielarz 2006]は、FeまたはCu/ $\text{SiO}_2$  という種類の触媒を開示している(3通りの異なる型)。ゼオライトが使用された場合にCuおよびFeが良好な $\text{NH}_3$ -SCR性能を示すことが広く知られている(イオン交換合成)。こうした触媒材料が、 $\text{NH}_3$ -SCRによる $\text{NO}_x$ 除去のために使用された。合成は、前駆体 $\text{Fe}(\text{acac})_3$ 、 $\text{Cu}(\text{acac})$  ( $\text{acac} = \text{アセチルアセトナート}$ ) を使用する分子設計分散(MDD)によって行なわれた。

30

【0010】

Science 2007, 317, 1056-1060 [Avenier 2007]は、シリカ表面に担持された孤立したタンタル(III)およびタンタル(V)の水素化物の中心 [ $(\text{Si}-\text{O})_2\text{TaIII}-\text{H}$ ] および [ $(\text{Si}-\text{O})_2\text{TaV}-\text{H}_3$ ] 上における二窒素の開裂を記載している。

【0011】

EP2985077 A1は、タングステンまたはモリブデンのトリアルキルオキシ錯体などの、 $\text{SiO}_2$ に担持されたモリブデン錯体またはタングステン錯体、その調製、およびオレフィンメタセシスにおける使用を記載している。

40

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0012】

発明の概要

窒素酸化物( $\text{NO}_x$ )を還元するためのアンモニア選択触媒還元( $\text{NH}_3$ -SCR)触媒の分野における先行技術の生成物およびプロセスに関連する問題に対処するために、本発明に係るプロセスおよび生成物を開発した。

50

## 【 0 0 1 3 】

表面有機金属化学 (S O M C) のアプローチによれば、有機金属前駆体のグラフト化により、すなわち前駆体と表面ヒドロキシル基との間の化学結合形成により、担体材料の表面を改変でき、これによって、グラフト化された材料の当該局所構造を保存できるため、従来の合成方法では担体材料表面上に多種多様な種が通常形成されるところ、その可能性を最小限にすることができる。この方法論を使用することにより、異なる金属で担持される金属酸化物触媒を合成できる。材料を合成するための典型的な S O M C 手順は、以下の 3 つの工程からなる：

・ 工程 1：調製、例：

担体材料：

か焼

水和

脱ヒドロキシル化により、ヒドロキシル基の濃度を制御

金属前駆体：

合成 (入手困難なものについて)

・ 工程 2：グラフト化

たとえばトルエンなどの溶液中において、典型的には室温 (25 以下) で、金属前駆体を担体材料の表面ヒドロキシル基と反応

洗浄および乾燥

・ 工程 3：活性化

典型的には空気気流中において約 500 またはそれ以上で 16 時間が焼することにより、残存する有機配位子を除去

【課題を解決するための手段】

## 【 0 0 1 4 】

本発明は、新しい S O M C 手順を使用することによる、N O x 還元性能が改善された新しい酸化物 N H 3 - S C R 触媒の開発を開示する。

## 【 0 0 1 5 】

よって、第 1 の態様において、本発明は、触媒材料を調製するためのプロセスであって、

( a ) 表面ヒドロキシル ( O H ) 基を有する担体材料を提供する工程であって、担体材料は、セリア ( C e O 2 )、ジルコニア ( Z r O 2 )、またはこれらの組み合わせであり、担体材料は、担体材料 1 g あたり少なくとも 0 . 3 m m o l および多くとも 2 . 0 m m o l の O H 基を含有する、工程と、

( b ) 工程 ( a ) の表面ヒドロキシル ( O H ) 基を有する担体材料を、

( b 1 ) その酸素原子を介して第 5 族 ( V 、 N b 、 T a ) または第 6 族 ( C r 、 M o 、 W ) の金属元素に結合している少なくとも 1 つのアルコキシ基またはフェノキシ基を含有する化合物、

( b 2 ) 炭素原子を介して第 5 族 ( V 、 N b 、 T a ) または第 6 族 ( C r 、 M o 、 W ) の金属元素に結合している少なくとも 1 つの炭化水素基を含有する化合物、

( b 3 ) 炭素原子を介して銅 ( C u ) である金属元素に結合している少なくとも 1 つの炭化水素基を含有する化合物、の少なくとも 1 つと反応させる工程と、

( c ) 第 5 族もしくは第 6 族の金属元素または C u が酸化物として担体材料上に存在している触媒材料を提供するために、工程 ( b ) において得られる生成物をか焼する工程とを含む、プロセスに関する。

## 【 0 0 1 6 】

よって、第 2 の態様において、本発明は、上述されるプロセスによって得ることのできる触媒材料に関する。有利な実施形態において、本発明に係る触媒材料は、元素分析による測定によると、第 5 族 ( V 、 N b 、 T a ) もしくは第 6 族 ( C r 、 M o 、 W ) の金属元素または C u を、少なくとも 0 . 1 重量% および多くとも 5 . 0 重量%、より好ましくは少なくとも 0 . 5 重量% および多くとも 2 . 0 重量% 含有する。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 1 7 】

第3の態様において、本発明は、窒素酸化物 ( $\text{NO}_x$ ) を還元するためのアンモニア選択触媒還元 ( $\text{NH}_3$ -SCR) 触媒としての、上述される触媒材料の使用に関する。

## 【 図面の簡単な説明 】

## 【 0 0 1 8 】

【 図 1 】 従来の合成によるナノ粒子分散 (a) と比較した、SOMCアプローチにより合成した触媒中における金属の分散 (b、c、d、e) の概略図である。

【 図 2 a 】  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  バルク酸化物、裸の  $\text{CeO}_2$  酸化物、含浸により調製した  $\text{NbO}_x$  (1重量%) /  $\text{CeO}_2$  などの異なる材料との比較において、 $\text{NbO}_x$  (0.8重量%) /  $\text{CeO}_2$  および  $\text{NbO}_x$  (1.2重量%) /  $\text{CeO}_2$  を示す。

10

【 図 2 b 】 伝統的な  $(\text{NH}_4)_10\text{H}_2(\text{W}_2\text{O}_7)_6$  の水含浸によって単量体前駆体から調製した2種の触媒の触媒活性 vs. 温度プロファイルを示す。

【 図 2 c 】 従来の方法 ( $\text{Nb-NP}$  含浸により調製した  $\text{CeO}_2$  上の  $\text{Nb}$  ナノ粒子) または先行技術に記載される従来の方法によって調製したものと比較において、SOMC方法論により合成した触媒の  $\text{NH}_3$ -SCR 活性を示す。

【 図 3 】 a) 500 でか焼し、25 で水和させ、200 でジヒドロキシル化した後のセリアのDRIFTスペクトルと、b) 文献にしたがう ( $\text{CeO-H}$ ) 伸縮振動の特性とを示す。

【 図 4 】 200 において脱ヒドロキシル化した後のセリアの77Kにおける窒素の物理吸着等温線を示す。

20

【 図 5 a 】 前処理後の a) セリアの粉末X線回折パターンを示す。

【 図 5 b 】 200 で脱ヒドロキシル化した  $\text{CeO}_2$  の表面ヒドロキシドと  $[\text{Nb}(\text{OEt})_5]_2$  との表面有機金属グラフト化を示す。

【 図 6 】 a) 200 で脱ヒドロキシル化したセリア ( $\text{CeO}_2$ -200) および b)  $[\text{Nb}(\text{OEt})_5]_2$  のグラフト化後のもののDRIFT分光分析スペクトルを示す。

【 図 7 】 セリア上にグラフト化した  $[\text{Nb}(\text{OEt})_5]_2$  の  $^1\text{H}$  および  $^{13}\text{C}$  CP MAS 固体NMR分光法を示す。

【 図 8 】 セリアおよび  $[\text{Nb}(\text{OEt})_5]_2 / \text{CeO}_2$  の赤外電子常磁性共鳴 (EPR) スペクトルを示す。

【 図 9 】 200 で脱ヒドロキシル化したセリア上にグラフト化した  $[\text{Nb}(\text{OEt})_5]_2$  (b) および乾燥空気中において500 でか焼した後の最終の  $\text{NbO}_x / \text{CeO}_2$  (a) のDRIFTスペクトルを示す。

30

【 図 10 】 乾燥空気中において500 で16時間か焼した後のセリア上にバナジウムを1.1重量%含有する材料の77Kにおける窒素の物理吸着等温線を示す。

【 図 11 】 a) セリア、b) セリア上にグラフト化した  $\text{Nb}(\text{OEt})_5$ 、c) セリア触媒上の  $\text{NbO}_x$  の粉末X線回折パターンを示す。

【 図 12 】 触媒 (セリア上の  $\text{NbO}_x$ ) のEDXマッピングを示す。

【 図 13 】 1.8重量%のニオブを有する触媒  $\text{NbO}_x / \text{CeO}_2$  をサンプリングするToF-Sims正極性 (ToF-Sims Polarity positive) を示す。

40

【 図 14 】  $\text{Nb}$  が配位4 ([4])、5 ([5])、または6 ([6]) である周知の結晶と比較した、 $\text{Nb}$  含量が0.8および1.8重量%である試料についてのニオブK-エッジXANESを示す。

【 図 15 】  $\text{Nb}$  含量が0.8および1.8重量%である試料についてのニオブK-エッジ  $k_3$  加重EXAFS (左) と、対応するフーリエ変換係数 (右) とを示す。

【 図 16 】  $[\text{Nb}(\text{OEt})_5]_2 / \text{CeO}_2$  (200) をか焼した後に得られる材料  $\text{NbO}_x / \text{CeO}_2$  の構造を示す。

【 図 17 】 a)  $\text{Nb}$  含有量が1.8重量%である  $\text{NbO}_x / \text{CeO}_2$  の拡散反射UV-Visスペクトル、b) UV-VisDRSスペクトルおよびエッジエネルギー値を示す。

【 図 18 】 セリア、 $[\text{Nb}(\text{OEt})_5]_2 / \text{CeO}_2$ 、および  $\text{NbO}_x / \text{CeO}_2$  の赤

50

外電子常磁性共鳴 (EPR) スペクトルを示す。

【図19】Nb(a)、Nb<sub>3</sub>d、およびNb<sub>3</sub>p(b、c)が1.8重量%である触媒NbO<sub>x</sub>/CeO<sub>2</sub>のXPSスペクトルを示す。

【図20】W(<sup>182</sup>CtBu)(<sup>182</sup>CH<sub>2</sub>tBu)<sub>3</sub>/CeO<sub>2</sub>-200材料の<sup>1</sup>H MAS(左)および<sup>13</sup>C CP/MAS(右)の固体NMRスペクトルを示す。

【図21】CeO<sub>2</sub>-200上のW(<sup>182</sup>CtBu)(<sup>182</sup>CH<sub>2</sub>tBu)<sub>3</sub>のグラフト化を示す。

【図22】a)200で脱ヒドロキシル化したセリアおよびb)W(<sup>182</sup>CtBu)(<sup>182</sup>CH<sub>2</sub>tBu)<sub>3</sub>のグラフト化後のもののDRIFTスペクトルを示す(右に示す2つの挿入図は特定の波数範囲を拡大したもの)。

【図23】W(<sup>182</sup>CtBu)(<sup>182</sup>CH<sub>2</sub>tBu)<sub>3</sub>/CeO<sub>2</sub>-200の<sup>1</sup>H MAS(左)および<sup>13</sup>C(右)NMRスペクトルを示す。

【図24】固体のW(<sup>182</sup>CtBu)(<sup>182</sup>CH<sub>2</sub>tBu)<sub>3</sub>/CeO<sub>2</sub>-200のW LII I-エッジk<sub>3</sub>加重EXAFS(左)およびフーリエ変換(右)を示す(実線は実験、破線は球面波理論)。

【図25】W(<sup>182</sup>CtBu)(<sup>182</sup>CH<sub>2</sub>tBu)<sub>3</sub>/CeO<sub>2</sub>-200について提案される構造を示す。

【図26】a)200で脱ヒドロキシル化したセリア、およびb)W(<sup>182</sup>CtBu)(<sup>182</sup>CH<sub>2</sub>tBu)<sub>3</sub>/CeO<sub>2</sub>-200のか焼後のW(<sup>182</sup>CtBu)(<sup>182</sup>CH<sub>2</sub>tBu)<sub>3</sub>のグラフト化後のもののDRIFTスペクトルを示す。

【図27】WO<sub>x</sub>/CeO<sub>2</sub>-200)か焼後のW(<sup>182</sup>CtBu)(<sup>182</sup>CH<sub>2</sub>tBu)<sub>3</sub>/CeO<sub>2</sub>-200のBET比表面積(BET Surface Area)分析を示す。

【図28】セリア-ジルコニアのin situ温度依存性DRIFTスペクトルおよび異なる表面(MO-H)伸縮振動の特性を示す。

【図29】200でジヒドロキシル化した後のセリア-ジルコニアの77Kにおける窒素の物理吸着等温線を示す。

【図30】a)200で脱ヒドロキシル化したCeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>およびb)Al(iBu)<sub>3</sub>のグラフト化後のもののDRIFTスペクトルを示す。

【図31】Al(iBu)<sub>3</sub>/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>-200の<sup>1</sup>H MAS(左)および<sup>13</sup>C(右)NMRスペクトルを示す。

【発明を実施するための形態】

【0019】

発明の詳細な説明

本発明に係る触媒は、原子規模分散(図1b~図1eを参照)の特徴を示すと考えられ、その結果として高いNH<sub>3</sub>-SCR性能が得られる(図2)。本発明によって生成される触媒は、NH<sub>3</sub>-SCR反応において高いNO<sub>x</sub>変換度を示し得る。本発明に係る有利な特徴は以下を含む：

- ・含浸ではなく、グラフト化(前駆体と表面との間の化学反応)のプロセス
- ・ナノ粒子ではなく原子規模分散によりグラフト化された金属
- ・担体を熱的に前処理(脱ヒドロキシル化)して所望のアンカーポイント(OH)を得る、かつ、グラフト化によって表面種を良好に分散させることにより活性金属中心の焼結を防止する。

【0020】

本発明において、V、Nb、Ta、W、Moなどの遷移金属基から選択される金属と、CeO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub>、またはこれらの混合物(CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>など)から選択される担体材料との好適な組み合わせを有する新しいNH<sub>3</sub>-SCR触媒が開示される。こうした触媒は、様々な有機金属の金属前駆体を使用する新しいSOMC手順によって調製される。

【0021】

従来の酸化物触媒は、通常、酸化物上に担持された大きな金属粒子からなる。活性部位

10

20

30

40

50

は明確に定義されていない。本発明において開示される触媒は、100%に近い金属の原子規模分散を提供し得る（図1b中の構造を参照）。このように高分散した金属部位は、単により高い密度の活性部位を与えるだけでなく、 $\text{NH}_3$ -SCRの触媒機構を変化させ、これにより、金属部位に吸着された $\text{NH}_3$ が担体表面上に吸着された $\text{NO}_x$ と活発に反応できるようになると考えられる。言い換えると、新しい触媒においては、金属と担体材料との相互作用が促進されて、その結果として触媒性能が向上する。

#### 【0022】

図1は、触媒中における金属の分散を示す概略図であり、先行技術における従来の方法ではこれらの種の混合物が生成され、その大部分がナノ粒子形態である（孤立した種の定量的評価はしていない）。先行技術において報告されている触媒には、 $\text{NH}_3$ -SCR反応における $\text{NO}_x$ 変換度が低いという共通の問題がある。これとは対照的に、本発明によって生成される触媒は、従来の触媒と比較して、 $\text{NH}_3$ -SCR反応における $\text{NO}_x$ 変換度が大幅に高くなり得る。図2aは、SOMC方法論により調製した $\text{NbO}_x$ （0.8重量%）/ $\text{CeO}_2$ および $\text{NbO}_x$ （1.2重量%）/ $\text{CeO}_2$ という2種の触媒についての触媒活性vs.温度プロファイルを、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ バルク酸化物、裸の $\text{CeO}_2$ 酸化物、含浸により調製した $\text{NbO}_x$ （1重量%）/ $\text{CeO}_2$ などの種々の材料と比較して示す。SOMCプロセス（詳細は実施例2b）により調製した $\text{WO}_x$ / $\text{CeO}_2$ の例が、3.2重量%という同じW含量が含浸された触媒との比較において、図2b中に示される。SOMC  $\text{WO}_x$ / $\text{CeO}_2$ 触媒上での $\text{NO}_x$ 変換度は、広い温度範囲にわたって、比較的高い。

10

20

#### 【0023】

図2cは、SOMC方法論で合成した金属/担体材料の異なる組み合わせによる様々な触媒が有する最も高い $\text{NO}_x$ 変換度を、先行技術に記載される方法で合成した触媒（たとえば、上述されるChmielarz 2006に記載される $\text{Fe}/\text{SiO}_2$ ）の場合との比較において示す。 $\text{WO}_x/\text{TiO}_2$ 、 $\text{WO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{FeO}_x/\text{CeO}_2$ 、 $\text{NbO}_x/\text{SiO}_2$ などのいくつかのその他の触媒についても、比較のために調製および試験したが、これらは $\text{NO}_x$ 変換度が低いことから、高い $\text{NH}_3$ -SCR性能を生じる好適な金属/担体の組み合わせの予測は容易でないことがさらに立証される。注意すべきことには、ここで示されるこれらの最高値（各触媒による）は、同じ温度でのものではなく、典型的には200~500の様々な温度でのものである。 $\text{MoO}_x/\text{CeO}_2$ 、 $\text{WO}_x$ / $\text{CeO}_2$ 、 $\text{WO}_x/\text{CeO}_2$ - $\text{ZrO}_2$ などの多くの触媒は、広い温度範囲にわたって、典型的には200~500において、 $\text{NO}_x$ 変換度が100%である。

30

#### 【0024】

セリア（ $\text{CeO}_2$ ）および/またはジルコニア（ $\text{ZrO}_2$ ）の形態である適切な担体材料は、商業的供給元から入手できる。たとえば、セリアは、SOLVAYなどの供給元から入手でき、典型的には比表面積が約 $250\text{ m}^2/\text{g}$ である。

#### 【0025】

制御された特定の濃度のOH基を担体材料上に提供できる有利な一実施形態において、本発明に係るプロセスの工程(a)における材料を提供するために、酸化物担体材料（典型的な市販の試料において入手したもの）の水和を、まずは水分を用い、続いて減圧下での加熱を経るジヒドロキシル化によって、行ない得る。OH基の濃度は、処理温度の影響を顕著に受ける。セリア（ $\text{CeO}_2$ ）担体材料を処理するための一般的に適切なプロセスにおいては、圧力約 $10^{-5}\text{ mbar}$ 、温度200、典型的には16時間というのが、有利な処理条件である。担体材料上のOH基の濃度は、たとえば、 $\text{Al}(\text{iBu})_3$ との反応を経て化学滴定によって求めることができ、この物質は、表面ヒドロキシル基と定量的に反応してOH基について1当量のイソブタンを放出する。

40

#### 【0026】

本発明において好ましい担体材料は、セリア（ $\text{CeO}_2$ ）担体またはセリア-ジルコニア（ $\text{CeO}_2$ - $\text{ZrO}_2$ ）担体である。混合型セリア-ジルコニア（ $\text{CeO}_2$ - $\text{ZrO}_2$ ）担体について、 $\text{ZrO}_2$ の量は、20~80重量%、好ましくは30~60重量%の範

50



囲であってよい。ZrO<sub>2</sub>含有量がこれよりも高いと、実際には、OH基の濃度が低下し得る。CeO<sub>2</sub>およびCeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>は、先行技術においてSCR触媒のための良好な担体材料としては周知されておらず、こうした材料は、通常、SiO<sub>2</sub>よりも比表面積(SSA)が小さい。

【0027】

本発明に係るグラフト化工程(b)において、制御された濃度のヒドロキシル基(OH)を有する担体材料を、変形型プロセス(b1)~(b3)に従って、3種のグラフト化試薬のうちの1種と反応させる。

【0028】

変形型プロセス(b1)によれば、制御された濃度のヒドロキシル基(OH)を有する担体材料を、その酸素原子を介して第5族(V、Nb、Ta)または第6族(Cr、Mo、W)の金属元素に結合している少なくとも1つのアルコキシ基またはフェノキシ基を含有する化合物と反応させる。これらの化合物において、第5族または第6族の金属原子は、酸素原子を介してアルキル基(置換されていてよい)の炭素原子に結合しているか、または、酸素原子を介してアリール基(置換されていてよい)の炭素原子に結合している。第5族または第6族の金属原子は、1つ以上のアルコキシ基またはフェノキシ基とは別に、自身に結合した、非置換の酸素(元は当該金属原子に二重結合していた)などの、その他の種類の基を有し得る。その酸素原子を介して第5族(V、Nb、Ta)または第6族(Cr、Mo、W)の金属元素に結合している少なくとも1つのアルコキシ基またはフェノキシ基を含有する化合物の例は、[Nb(OEt)<sub>5</sub>]<sub>2</sub>、Arが1,3,5-トリメチルフェニル(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>基であるNb(OAr)<sub>5</sub>、[W=O(OEt)<sub>4</sub>]<sub>2</sub>、[V(=O)(OEt)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>、[V(=O)(OiPr)<sub>3</sub>]、および[Ta(OEt)<sub>5</sub>]<sub>2</sub>を含む。

【0029】

変形型プロセス(b2)によれば、制御された濃度のヒドロキシル基(OH)を有する担体材料を、炭素原子を介して第5族(V、Nb、Ta)または第6族(Cr、Mo、W)の金属元素に結合している少なくとも1つの炭化水素基を含有する化合物と反応させる。この場合の炭化水素基はアルキル基またはアリール基であってよく、第5族または第6族金属原子は、1つ以上のアルキル基またはアリール基とは別に、自身に結合した、(元は当該金属原子に二重結合していた)非置換の酸素などの、その他の種類の基を有し得る。炭素原子を介して第5族(V、Nb、Ta)または第6族(Cr、Mo、W)の金属元素に結合している少なくとも1つの炭化水素基を含有する化合物の例は、W<sup>ct</sup>Bu(CH<sub>2</sub><sup>ct</sup>Bu)<sub>3</sub>およびMo(O)<sub>2</sub>Mesityl<sub>2</sub>を含む。

【0030】

変形型プロセス(b3)によれば、制御された濃度のヒドロキシル基(OH)を有する担体材料を、炭素原子を介して銅(Cu)である金属元素に結合している少なくとも1つの炭化水素基を含有する化合物と反応させる。この場合の炭化水素基はアルキル基またはアリール基であってよく、銅(Cu)金属原子は、1つ以上のアルキル基またはアリール基とは別に、自身に結合した、(元は当該金属原子に二重結合していた)非置換の酸素などの、その他の種類の基を有し得る。炭素原子を介して銅(Cu)である金属元素に結合している少なくとも1つの炭化水素基を含有する化合物の例は、[Cu<sub>5</sub>(Mes)<sub>5</sub>]を含む。

【0031】

機能化(グラフト化)段階について、一般的に適切な溶媒は、特に炭化水素溶媒などの、非極性溶媒を含む。溶媒の具体例は、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、トルエン、キシレン、およびメシチレンを含む。グラフト化のための反応条件の観点において、温度は室温から還流条件までの範囲であってよく、反応時間は適切には1時間~60時間であってよい。

【0032】

活性化(か焼)プロセスについて、活性化プロセスは、200 ~ 700、好ましく

は300 ~ 500 の温度で実施してよい。か焼は、適切には、乾燥空気などの酸素含有雰囲気中において実施してよい。

【0033】

本発明の好ましい実施形態において、プロセスは、工程(b1)または(b2)において得られる化合物が、工程(b1)または(b2)において得られる化合物の元素分析において求められ得るところの、第5族(V、Nb、Ta)もしくは第6族(Cr、Mo、W)の金属元素またはCuを、少なくとも0.1重量%および多くとも5.0重量%、好ましくは少なくとも0.5重量%および多くとも2.0重量%有するように実施される。

【0034】

本発明の好ましい実施形態において、プロセスは、か焼工程(c)の後に得られる化合物が、か焼工程(c)の後に得られる化合物の元素分析において、第5族(V、Nb、Ta)もしくは第6族(Cr、Mo、W)の金属元素またはCuを、少なくとも0.1重量%および多くとも5.0重量%、好ましくは少なくとも0.5重量%および多くとも2.0重量%有するように実施される。

10

【0035】

本発明の好ましい実施形態においては第5族または第6族の金属が使用され、これらについて、ゼオライト材料中に組み込まれた場合にNH<sub>3</sub>-SCRのための良好な活性部位となることは周知されていない。当該群の金属は、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>などのように1つの形態でNH<sub>3</sub>-SCR触媒として使用されてきた可能性はあるが、担体材料としての他の酸化物上に分散させた場合に高いNH<sub>3</sub>-SCR性能を示し得るということは予期されていなかった。よって、本発明において提案される金属と担体材料との組み合わせがNH<sub>3</sub>-SCR性能を有意に改善し得ること、または、酸化物上における金属の原子規模分散がNH<sub>3</sub>-SCR性能を有意に改善し得ること、の予測は容易ではなかったと本発明者らは考える。

20

【0036】

本発明に係る触媒材料は、触媒プロセスにおいて気体反応物と相互作用できる。特定の実施形態において、触媒材料は、金属プレート、波型金属プレート、またはハニカムなどの不活性基材に塗布されてもよい。代替的には、触媒材料は、ハニカムなどの多孔質構造へと変換され得る押出可能ペーストを提供するために、フィラーおよびバインダなどのその他の固体と組み合わせられてもよい。

【0037】

本発明に係る触媒材料に基づく触媒コンバータは、適切には、排気ガスが通過し得る通路が形成されるように担持元素上に配置された触媒材料を含んでよく、担持された触媒材料は、適切には、金属ケース内に収納されていてよい。金属ケースは、一般的に、排気ガスを触媒材料へと移送するためのパイプなどの、1つ以上の入口と接続される。

30

【0038】

NH<sub>3</sub>-SCR触媒作用において機能するために、触媒コンバータは、適切には、アンモニアが排気ガスと接触できるような様式でアンモニア供給源と接続される。アンモニアは、無水アンモニア、アンモニア水、尿素、炭酸アンモニウム、ギ酸アンモニウム、またはカルバミン酸アンモニウムとして提供され得る。いくつかの実施形態において、アンモニア供給源を入れるために、アンモニア貯蔵槽が使用される。

40

【0039】

SCRシステムは、NO<sub>x</sub>還元を必要とする様々なシステムの中に統合することができる。用途は、乗用車、トラック、事業用ボイラー、工業用ボイラー、固形廃棄物用ボイラー、船舶、機関車、トンネル掘削機、潜水艦、建設機器、ガスタービン、発電所、飛行機、芝刈機、またはチェーンソーのエンジンシステムを含む。よって、本発明に係る触媒材料を使用するNO<sub>x</sub>の触媒還元は、輸送用途だけでなく発電デバイス中でも発電のために化石燃料が使用されるような状況において、および化石燃料を使用する家庭用電化製品において、一般的に関心を持たれるものである。

【0040】

本発明の実施において、本発明の実施において有利、好適、適切、または一般的に適用

50

可能であるとして本明細書中のここよりも前の部分で別々に記載および提示されている任意の特徴または実施形態を互いに組み合わせることが想定され得る。こうした組み合わせが相互に排他的であると本明細書中に記載されている場合、またはこうした組み合わせが相互に排他的であるということが文脈から明らかに理解される場合を除いて、本記載は、本明細書中において記載される特徴または実施形態のこうした組み合わせのすべてを含むとみなされるべきである。

【実施例】

【0041】

実験の項 - 実施例

以下の実験の項は、本発明の実施を実験によって例証するものであるが、本発明の範囲が以下の具体例に限定されると考えられるべきではない。 10

【0042】

実施例 1 a - 前駆体として  $[Nb(OEt)_5]_2$  を使用する  $NbO_x / CeO_2$  の調製

工程 1 : 担体材料セリア ( $CeO_2$ ) の前処理

Solvay (Rare Earth La Rochelle) から入手した Ceria Actalys HAS-5 Actalys 922 ( $CeO_2$  - (200)、比表面積が  $210 \pm 11 m^2 g^{-1}$  であるセリア) を、乾燥空気気流中において 500 で 16 時間か焼し、かつ、真空下において高温で脱気した。湿気と不活性雰囲気中における再水和の後、セリアを、高真空下 ( $10^{-5} Torr$ ) において 200 で 15 時間かけて部分的に脱ヒドロキシル化して、比表面積が  $200 \pm 9 m^2 \cdot g^{-1}$  である黄色固体を得た。 20

【0043】

担体セリアを、DRIFT、BET、NMR、および XRD によって特徴づけた。

DRIFT によるセリアの特徴づけ

図 3 中に示される DRIFT 実験は、か焼および水和後の真空下 ( $10^{-5} mbar$ ) における 200 での熱処理によって、物理吸着された水が除去されたことを示し、主として、架橋された OH 基を示す。図 3 a) 中に示される、200 において脱ヒドロキシル化したセリアのスペクトルは、図 3 b) 中に示される表面  $Ce_{x}O-H$  の異なる構造 (末端および架橋 OH) に起因する 4 つの振動バンドを示した。孤立した OH の  $3712 cm^{-1}$  におけるバンドの強度は弱く、IR シグナルは、架橋されたヒドロキシル基の  $3630 cm^{-1}$  を中心とするブロードなシグナルの方がむしろ優勢である。この事実は、このセリアが少量の (100) ファセットと優勢な (111 ファセット) を示すことを示唆していると考えられる。また、 $3527 cm^{-1}$  を中心とする (OH) の大きなバンドは、孔の中に残存するオキシ水酸化セリウム相に対応する。 30

【0044】

セリアのヒドロキシル基の滴定

表面ヒドロキシドのグラフト化および機能化を最適な条件下において達成するためには、それらの量を知ることが望ましい。信頼できる定量法には、 $Al(iBu)_3$  を使用してこれらを反応させることによる化学滴定が含まれる。この物質は、表面ヒドロキシル基と定量的に反応して、OH に対して 1 当量のイソブタンを放出することが知られている。GC によるイソブタンの定量化により、 $Al(iBu)_3$  がセリアの OH 基と反応して  $0.7 mmol / g$  の OH を与えることが示される。 40

【0045】

200 における脱ヒドロキシル化後のセリアの比表面積

得られた材料について測定した BET 比表面積 (図 4) はおよそ  $207 \pm 10 m^2 / g$  であった。

【0046】

200 において脱ヒドロキシル化したセリアの XRD による特徴づけ

X 線回折分析により、前処理 (500 における空気中でのか焼、および 200 にお 50

けるジヒドロキシ化)によって立方晶フローライト構造が保存されることがわかった(図5a)。セリアと処理後のセリアとは、XRDパターンが同じである。この観察は、500での焼に続いて200で水和およびジヒドロキシ化を行っても担体の結晶構造が影響を受けなかったことを示唆する。回折パターンから微結晶の平均サイズを評価できた、というのは、これが、シェラーの式による回折ピークのブロード化に関連しているためである。セリアの平均結晶サイズは約4nmであった。

#### 【0047】

工程2: CeO<sub>2</sub> - (200) 上への前駆体 [Nb(OEt)<sub>5</sub>]<sub>2</sub> のグラフト化  
 グローブボックス内で、またはダブルシュレンク技術を使用して、グラフト化を行なった。このアプローチにより、洗浄およびろ過のサイクルを経て未反応の錯体を抽出することができた。 10

#### 【0048】

トルエン(20ml)中の所望量の [Nb(OEt)<sub>5</sub>]<sub>2</sub> と CeO<sub>2</sub> (200) (4g) との混合物を、25において4時間混合した。ろ過後、固体の [Nb(OEt)<sub>5</sub>]<sub>2</sub> - CeO<sub>2</sub> - (200) を、トルエン10mlおよびペンタン10mlで3回洗浄した。得られた粉末を、真空下(10<sup>-5</sup>Torr)において乾燥させた(図5bを参照)。中間生成物を、DRIFT、NMR、ICPによって特徴づけた。

#### 【0049】

DRIFTによる中間生成物 [Nb(OEt)<sub>5</sub>]<sub>2</sub> / CeO<sub>2</sub> - (200) の特徴づけ 20

セリア上に [Nb(OEt)<sub>5</sub>]<sub>2</sub> / CeO<sub>2</sub> - (200) をグラフト化して [Nb(OEt)<sub>5</sub>]<sub>2</sub> / CeO<sub>2</sub> - (200) を形成する反応を、DRIFT分光法によって監視する(図6)。グラフト化反応および過剰な錯体の除去の後、3747cm<sup>-1</sup>の(CeO-H)の異なる振動様式に起因する3400~3700cm<sup>-1</sup>のバンドが完全に消えた。3100~2850cm<sup>-1</sup>の範囲および1620~1400cm<sup>-1</sup>に新しいバンドが観察され、これらのピークは、表面上に化学吸着した配位子の脂肪族(C-H)および(C-H)の振動に特徴的なものである。これにより、プロトンリシスおよびエタノール形成によってセリアの表面ヒドロキシ基とニオブエトキシド前駆体との間で化学反応が生じたことが確かめられる。

#### 【0050】

元素分析による中間生成物 [Nb(OEt)<sub>5</sub>]<sub>2</sub> / CeO<sub>2</sub> - (200) の特徴づけ  
 この材料([Nb(OEt)<sub>5</sub>]<sub>2</sub>@CeO<sub>2</sub> - (200))について行なった物質収支測定により、NbおよびCがそれぞれ1.8重量%および1.41重量%ずつ存在していることが示された(C/Nb=6.1)。このことは、ニオブエトキシ断片の構造がセリアの表面上で二座二量体種であることを強く示唆する(図5b)。グラフト化中に生成されるエタノールは、表面に強く結合されたままであるため、評価しなかった。 30

#### 【0051】

固体NMRによる中間生成物 [Nb(OEt)<sub>5</sub>]<sub>2</sub> / CeO<sub>2</sub> - (200) の特徴づけ

得られた材料([Nb(OEt)<sub>5</sub>]<sub>2</sub>@CeO<sub>2</sub> - (200))の特徴づけを、<sup>1</sup>Hおよび<sup>13</sup>C CP MAS 固体NMR分光法によって行なった(図7)。<sup>1</sup>H MAS NMRスペクトルは、ニオブのエトキシ配位子の-OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>および-OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>と、担体表面に配位されたままであり得るエタノール(エタノールはグラフト化プロセス中に放出される)とに起因する、1.6ppmのブロードなシグナルと6ppmのショルダーとを示す。また、<sup>13</sup>C CP MAS NMRデータは18ppmおよび80ppmにおけるシグナルを示し、これらは末端の-OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>基および-OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>基にそれぞれ特定できる。同様に、67におけるピークは、担体に配位しているエタノールのOCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>基に対応する。この観察は、ニオブエトキシドの錯体がセリアにグラフト化していることを示唆する。 40

#### 【0052】

工程 3 : 中間生成物  $[Nb(OEt)_5]_2 / CeO_2$  のか焼により触媒  $\{NbO_x\} - CeO_2 - (200)$  を得る

材料  $[Nb(OEt)_5]_2 / CeO_2 - (200)$  を、ガラスリアクタを使用して、乾燥空気の連続流中において 500 で 16 時間が焼した。回収された材料  $\{NbO_x\} - CeO_2 - (200)$  を、触媒試験よりも前に特徴づけた。この手順によって、異なる試料を調製した: Nb 0.4 ~ 1.83 重量%。1.82 重量% の Nb を有する試料の特徴づけが、以下に示される。

【0053】

EPR による  $NbO_x / CeO_2$  の特徴づけ (試料 1.8 重量% Nb)

セリアの電子常磁性共鳴 (EPR) スペクトル (図 8) は、 $g = 2.011$  において  $O_2$  - 種に特異的なシグナルを示した。このピークは、Nb 錯体のグラフト化と、 $g_1 = 1.95$  における  $CeO_2$  上の  $Ce^{3+}$  に特異的な弱いシグナルの出現とに伴って消えた。

【0054】

DRIFT による  $NbO_x / CeO_2$  の特徴づけ (試料 1.8 重量% Nb)

赤外スペクトル (図 9) は (C-H) および (C-H) のバンドが消えたことを示し、このことは有機断片が完全に分解されたことを示す。また、OH 伸縮振動の領域における新しいバンドが、(CeO-H) に起因する  $3400 \sim 3700 \text{ cm}^{-1}$  と、(NbO-H) と特定できる  $3490 \text{ cm}^{-1}$  とに観察される。

【0055】

BET による  $NbO_x / CeO_2$  の特徴づけ (試料 1.8 重量% Nb)

得られた材料について測定した BET 比表面積 (図 10) はおよそ  $186 \pm 9 \text{ m}^2 / \text{g}$  であることがわかり、これは、同じ条件下でか焼したニートセリアの場合のおよそ  $207 \pm 10 \text{ m}^2 / \text{g}$  に近かった。このことは、結晶構造が保存されて、グラフト化とか焼のプロセスが粒子の焼結を誘発しない、ということを含意すると考えられる。また、孔の体積は、体積のうちのいくらかを占める有機金属断片が存在するために、 $0.7 \text{ cm}^3 / \text{g}$  からおよそ  $0.6 \text{ cm}^3 / \text{g}$  へのわずかな減少を示した。

【0056】

X線回折による  $NbO_x / CeO_2$  の特徴づけ (試料 1.8 重量% Nb)

X線回折分析により、前処理 (500 における空気中でのか焼、および 200 におけるジヒドロキシル化) によって立方晶フローライト構造が保存されることがわかった (図 11)。セリアとか焼後の  $NbO_x / CeO_2$  とは、XRD パターンが同じである。この観察は、機能化を行なっても担体の結晶構造は影響を受けず、ニオブ酸化物種は検出限界未満であり表面上に均一に分布しているということを示唆する。回折パターンから微結晶の平均サイズを評価できた、というのは、これが、シェラーの式による回折ピークのブロード化に関連しているためである。平均結晶サイズは、セリアについては約 4 nm であり、触媒  $NbO_x / CeO_2$  については、熱処理に伴って増加して 6 nm に達することがわかった。

【0057】

EDX による  $NbO_x / CeO_2$  の特徴づけ (試料 1.8 重量% Nb)

触媒  $NbO_x 1.8 / CeO_2$  について行なったエネルギー分散型分析 (EDX) マッピング (図 12) は、ニオブ原子がセリア表面に良好に分布していて Nb の構造が主に孤立した元素であることを示した。

【0058】

ToF-SIMS による  $NbO_x / CeO_2$  の特徴づけ (試料 1.8 重量% Nb)

二次イオン質量分析法 (SIMS) により照射後に検出された種の大部分は、検体の表面に集束一次イオンビームをスパッタリングして放出される二次イオンを回収および分析することによって固体表面および薄膜の組成を分析するために使用される技術である。こうした二次イオンの質量/荷電の比率を質量分析計で測定して、表面の深さ 1 ~ 2 nm における元素、同位体、または分子組成を求める。検出される ToF-SIMS (図 13) 種は、いくらか極微量の二量体種 ( $Nb_2O_5^-$ 、 $Nb_2O_6^-$ 、 $CeNb_2O_6^+$ 、C

$e_2 Nb_2 O_7^+$ 、 $Ce_3 Nb_2 O_9^+$ )を伴う単量体( $Nb^+$ 、 $NbO_x^{+/-}$ 、 $Ce_x NbO_y^{+/-}$ )であって、この特徴づけ技術では多量体種は検出されない。

【0059】

XASによる $NbO_x/CeO_2$ の特徴づけ(試料0.8、1.2、および1.8重量% Nb)

担持された種の構造を決定するために、Nb含量が0.8、1.2、および1.8重量%である3つの試料をX線吸収分光法によって調べた(図14および図15)。XANESデータは、酸化セリウム表面上のNb種(重要なプレッジシグナルを示すスペクトルを有する)が四面体環境にあることを示唆した。含量が最も多い試料(1.8重量%)のEXAFS(図16および表1)のフィットから抽出したパラメータは、オキソ配位に起因するおよそ1つの酸素原子を1.76(2)に有する、および2つの表面酸化物配位子および1つのヒドロキシル配位に起因する可能性が非常に高いおよそ3つの酸素原子を2.005(20)に有する、 $(O)_3 Nb(=O)$ 構造と整合する。フィットは、3.54(3)におけるおよそ1つのセリウム原子のみのさらなる後方散乱層を加えることによって改善し得た。ニオブが第2の近接体として含まれることは、統計学的に実証されなかった。よって、このEXAFS研究は、以下に図5b中に示される、表面からの1つのCe原子を第2の近接体として有する $(O)_3 Nb(=O)$ 四面体構造と整合する(表1)。

【0060】

結論として、上述される技術(とりわけEDXおよびEXAFS)によって、ニオブがセリア表面上に良好に分布していることと、Nbの構造が主として、オキソヒドロキソ配位を有する孤立した二座種であることが観察された(表1中)。

【0061】

【表1】

表1：酸化セリウムの表面におけるニオブ種についてのEXAFSパラメータ<sup>a</sup>

近接体の種類	近接体の数	距離 (Å)	$\sigma^2$ (Å <sup>2</sup> )
Nb= <u>O</u>	0.8(2)	1.76(2)	0.0030(26)
Nb- <u>OCe<sub>x</sub></u>	2.9(7)	2.0005(20)	0.0041(17)
Nb-O- <u>Ce</u>	0.7(5)	3.54(3)	0.0034(15)
(Nb- <u>Nb</u> )	0.1(4)	3.32(3)	0.006(5)

EXAFSフィッティングプログラム「RoundMidnight」によって生じた誤差が括弧内に示される。

<sup>a</sup>  $\Delta k$ : [2.8–16.2 Å<sup>-1</sup>] –  $\Delta R$  [1.0–3.9 Å]; フィット残差 (Fit residue):  $\rho=9.7\%$

【0062】

UV-Visによる $NbO_x/CeO_2$ の特徴づけ(試料1.8重量% Nb)

ニオブ吸着種(ad-species)の全般的な分散についての十分な理解が、UV-Vis-DRS分析によって得られた(図17)。これは、主として、担持されたNb

OxおよびNb含有混合酸化物の構造を明らかにするために使用されている。より具体的には、配位子から金属への電荷移動(LMCT)遷移のUV-vis DRSエッジエネルギーEg(eV)と、NbOx配位構造のための架橋Nb-O-Nb結合の数とが直線的な関係にあることが実証されている。強吸収性の材料の存在は、DRSスペクトルの歪みを伴い得て、かつこれを引き起こし得て、Eg値の确实性に影響を及ぼし得る。残念なことに本研究においてもこれが当てはまり、Nb(5)カチオンと担体CeO<sub>2</sub>のLMCT遷移が重なり合う。しかしながら、MgO、SiO<sub>2</sub>、およびAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>などの透明なマトリックス中に試料を分散させることによって、または担体をベースライン基準とみなすことによって、この影響が軽減されることが実証されている。299nmにおけるピークはおそらく、単量体種中の四面体Nb(IV)に起因する。346および399nmにおけるピークはそれぞれ八面体Nb(5)の単量体種および多量体種に起因する可能性が非常に高い。結晶性のNb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>相およびCeVO<sub>4</sub>相に特徴的なバンドは見られなかった。また、多量体種の四面体配位における酸素とNb(IV)との間の荷電移動遷移に起因する259nmにおけるバンドは、残念なことに、Ce<sup>3+</sup>O<sup>-2</sup>およびCe<sup>4+</sup>O<sup>-2</sup>の荷電移動に起因するセリアのバンドと重なり合う。

10

## 【0063】

EPRによるNbOx/CeO<sub>2</sub>の特徴づけ(試料 1.8重量% Nb)

乾燥空気中における500°Cでの焼の後、図18中に示される電子常磁性共鳴スペクトル(EPR)はO<sub>2</sub>-ラジカルに起因するシグナル(g=2.011)を示し、一方、Ce<sup>3+</sup>の量は、おそらくはNbに配位しているもののために、保存されている。

20

## 【0064】

XPSによるNbOx/CeO<sub>2</sub>の特徴づけ(試料 1.8重量% Nb)

X線光電子分光法を使用して、ニオブ担体およびセリア担体の電子の状態を調べた(図19)。Nbを1.8重量%含有する酸化された触媒NbOx/CeO<sub>2</sub>のためのCe(3d)、O(1s)、ならびにNb(3d)および(3p)のスペクトル。概して、一対のスピン軌道二重項に起因するCe 3d領域に8つの特徴がみられる。O 1sは、格子酸素および表面酸素(O<sub>2</sub>-およびO-)とそれぞれ特定される529.6、531、および532eVにおけるspectrum tow結合エネルギーを示した。また、スペクトルのフィッティングにより、V(V)のV3p/2およびV3p1/2の両方(BE値が365および380eV.42)の存在が強調された。CeO<sub>2</sub>担体についてのCe<sup>3+</sup>イオンの画分は24%であると推定した。

30

## 【0065】

実施例1b: Arが2,6-ジイソプロピル-フェニルである[Nb(OAr)<sub>5</sub>]を前駆体として使用することによる[NbOx]/CeO<sub>2</sub>-200の調製

工程1: 担体材料CeO<sub>2</sub>の前処理

担体材料の前処理を、上述される実施例1aの工程1における担体の前処理と同じように行なった。

## 【0066】

工程2: CeO<sub>2</sub>-(200)上への[Nb(OAr)<sub>5</sub>]前駆体のグラフト化

トルエン(20mL)中の[Nb(OAr)<sub>5</sub>](1.225mg、1.75mmol)およびCeO<sub>2</sub>-(200)(2.5g)の混合物を、25°Cにおいて12時間攪拌した。その後、固体の[Nb(OAr)<sub>5</sub>]/CeO<sub>2</sub>-200をトルエンで3回洗浄した。得られた黄色粉末を真空下(10<sup>-5</sup>Torr)において乾燥させた。<sup>1</sup>H MAS NMR(ppm, 500MHz): 6.4(OAr芳香プロトン)、1.8(メチルのArMeプロトン) <sup>13</sup>C CP MAS NMR(ppm, 200MHz): 158.7(アリアル*ipso* OAr C-*ipso*)、118.5-126.8(OAr芳香族炭素)、16.7(ArCH<sub>3</sub>メチル)。元素分析 %Nb=0.99重量% %C=5.19重量% C/Nb=40.6(th 32)。

40

## 【0067】

工程3: か焼

50

材料  $[\text{Nb}(\text{Oar})_5] / \text{CeO}_2 - 200$  を、ガラスリアクタを使用して、乾燥空気の連続流中において  $500^\circ\text{C}$  で16時間か焼した。回収した材料を、触媒試験よりも前に特徴づけた。DRIFT分析により、アールオキシ部位のCH基が完全に消え、ヒドロキシル基 ( $\text{Nb}-\text{OH}$  および  $\text{Ce}-\text{OH}$ ) に起因する新しいシグナル約  $3690\text{ cm}^{-1}$  が現れたことが示された。触媒の比表面積測定により、か焼後の表面はおよそ  $135\text{ m}^2/\text{g}$  であった。

#### 【0068】

実施例 2a：前駆体として  $[\text{W}=\text{O}(\text{Oet})_4]_2$  を使用することによる  $\text{Wox} / \text{CeO}_2$  の調製

トルエン ( $30\text{ mL}$ ) 中の  $[\text{W}=\text{O}(\text{Oet})_4]_2$  ( $0.625\text{ g}$ 、 $1\text{ mmol}$ ) および  $6\text{ g}$  の  $\text{CeO}_2 - (200)$  の混合物を、 $25^\circ\text{C}$  において12時間攪拌した。その後、得られた固体の  $[\text{W}=\text{O}(\text{Oet})_4]_2 / \text{CeO}_2$  を、未反応の錯体を抽出するためにトルエンで3回洗浄し、次いでトルエンを除去するためにペンタンで洗浄した。得られた黄色粉末を真空下 ( $10^{-5}\text{ Torr}$ ) において乾燥させた。

#### 【0069】

$^1\text{H MAS NMR}$  ( $\text{ppm}$ ,  $500\text{ MHz}$ ):  $4.8$  ( $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ )、 $1.3$  ( $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ )  $^{13}\text{C CP MAS NMR}$  ( $\text{ppm}$ ,  $200\text{ MHz}$ ):  $68.5$  (末端  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ )、 $64.6$  (架橋  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ )、 $18.3$  (末端  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ )、 $16.5$  (架橋  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ )。元素分析 %W =  $4.1$  重量% %C =  $1.2$  重量% C/W =  $4.5$  (th 6)。DRIFT分析により、 $\text{Ce}-\text{OH}$  に対応する比較的高い波数 ( $\text{OH}$ ) =  $3400 - 3700\text{ cm}^{-1}$  におけるバンドがタンゲステン錯体と選択的に反応したことが示された。また、 $2850 \sim 3050$  および  $1110 \sim 1470\text{ cm}^{-1}$  領域のそれぞれにおいて ( $\text{C}-\text{H}$ ) および ( $\text{C}-\text{H}$ ) に特徴的なバンドが見られる。

#### 【0070】

材料  $[\text{W}=\text{O}(\text{OEt})_4]_2 / \text{CeO}_2$  を、ガラスリアクタを使用して、乾燥空気の連続流中において  $500^\circ\text{C}$  で16時間か焼した。回収した材料を、触媒試験よりも前に特徴づけた。DRIFT分析により、エトキシ部位のCH基が完全に消え、ヒドロキシル基 ( $\text{W}-\text{OH}$  および  $\text{Ce}-\text{OH}$ ) に起因する新しいシグナル約  $3690\text{ cm}^{-1}$  が現れたことが示された。触媒の比表面積から、 $200^\circ\text{C}$  において脱ヒドロキシル化したニートセリア ( $220\text{ m}^2/\text{g}$ ) との比較において、か焼後に比表面積が減少して  $145\text{ m}^2/\text{g}$  となったことが示された。

#### 【0071】

実施例 2b：触媒  $\text{Wox} / \text{CeO}_2$  の調製

工程 1： $\text{CeO}_2$  の前処理

担体材料の前処理を、上述される実施例 1 の工程 1 における担体の前処理と同じように行なった。

#### 【0072】

前駆体としての  $\text{W}(\text{C}^t\text{Bu})(\text{CH}_2^t\text{Bu})_3$  の調製

中間生成物を ( $\text{NMR}$  により) 追跡する目的で、 $\text{W}^*\text{C}^t\text{Bu}(\text{CH}_2^t\text{Bu})_3$  前駆体 ( $^*\text{C}$  が  $^{13}\text{C}$  または  $^{12}\text{C}$  同位体) を合成して  $\text{Wox} / \text{CeO}_2$  触媒を調製した。

#### 【0073】

$\text{W}(\text{C}^t\text{Bu})(\text{CH}_2^t\text{Bu})_3$  の合成

報告されている合成法を改変することによって、分子前駆体を調製した。まず、 $2,6$ -ジイソプロピルフェノールをトルエン中の  $\text{WCl}_6$  に添加することによって、 $\text{W}(\text{Oar})_3\text{Cl}_3$  ( $\text{Ar} = 2,6$ -ジイソプロピルベンジル) を調製した。過剰なプロポフェールをペンタンで洗浄した後、黒い微晶質状の生成物を集める。エーテル ( $43\text{ mL}$ 、 $68.8\text{ mmol}$ ) 中の  $\text{Mg}(\text{CH}_2^t\text{Bu})\text{Cl}$  の  $1.6\text{ M}$  溶液を、 $0^\circ\text{C}$  のエーテル  $100\text{ mL}$  中の  $\text{W}(\text{Oar})_3\text{Cl}_3$  ( $9.3\text{ g}$ 、 $11.3\text{ mmol}$ ) の溶液に滴下した。真空下においてエーテルを除去し、残った固体を、ペンタン  $50\text{ mL}$  を用いて3回抽出した



。次いで、真空下においてすべての揮発性物質を除去し、残った油性の生成物を 80 および  $10^{-5}$  mbar において昇華させて、3.2 g (60%) の黄色固体を得た。 $^1\text{H}$  NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 300 MHz): 1.56 (9 H, s,  $\text{CC}(\text{CH}_3)_3$ )、1.15 (27 H, s,  $\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$ )、0.97 (6 H, s,  $\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$ )、 $^2\text{J}(\text{HW}) = 9.7 \text{ Hz}$ 。 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 75.5 MHz): 316.2 ( $\text{CC}(\text{CH}_3)_3$ )、 $^1\text{J}(\text{CW}) = 230 \text{ Hz}$ 、103.4 ( $\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$ )、 $^1\text{J}(\text{CW}) = 90 \text{ Hz}$ 、52.8 ( $\text{CC}(\text{CH}_3)_3$ )、34.5 ( $\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$ )、34.4 ( $\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$ )、32.4 ( $\text{CC}(\text{CH}_3)_3$ )。

【0074】

10

工程 2a セリア上への  $^{13}\text{C}$  標識前駆体  $[\text{W}(\text{C}^t\text{Bu})(\text{CH}_2^t\text{Bu})_3]$  のグラフト化

標識していない前駆体の調製について記載されたものと同じ手順を用いて、 $^{13}\text{C}$  エンリッチ表面化合物を調製した。元素分析: W 3.2 重量%。固体 MAS: 残念なことに、常磁性 Ce(III) が存在するために、シグナルがブロードであり、 $^t\text{Bu}$  断片のメチル基に起因する大きなピークがおよそ 34 ppm に観察される。図 20 は、 $[\text{W}(\text{C}^t\text{Bu})(\text{CH}_2^t\text{Bu})_3]/\text{CeO}_2-200$  材料の  $^1\text{H}$  MAS (左) および  $^{13}\text{C}$  CP/MAS (右) の固体 NMR スペクトルを示す。カルビン炭素 ( $\text{W}-\text{C}^t\text{Bu}$ ) は検出されない。

【0075】

20

工程 2b:  $\text{CeO}_2-200$  上への前駆体  $[\text{W}(\text{C}^t\text{Bu})(\text{CH}_2^t\text{Bu})_3]$  のグラフト化

$[\text{W}(\text{C}^t\text{Bu})(\text{CH}_2^t\text{Bu})_3]$  (1.6 g, 1.2 mmol) および  $\text{CeO}_2-(200)$  (7 g) の混合物を、ペンタン中で 4 時間攪拌した。放出されたネオペンタンを 6 L の容器中に凝縮して、GC によって定量した。次いで、固体の  $[\text{W}(\text{C}^t\text{Bu})(\text{CH}_2^t\text{Bu})_3]/\text{CeO}_2-200$  をペンタンで 3 回洗浄した。得られた灰色粉末を真空下 ( $10^{-5}$  Torr) において乾燥させた。

【0076】

200 において部分的に脱ヒドロキシル化したセリア上への  $[\text{W}(\text{C}^t\text{Bu})(\text{CH}_2^t\text{Bu})_3]$  のセリアグラフト化の表面有機金属化学を図 21 中に示し、これは、 $\text{CeO}_2-200$  上への  $[\text{W}(\text{C}^t\text{Bu})(\text{CH}_2^t\text{Bu})_3]$  のグラフト化を示している。放出されたネオペンタンを集め、GC によって定量した (セリア 1 グラムあたりネオペンタン 0.23 mmol)。

30

【0077】

DRIFT による  $[\text{W}(\text{C}^t\text{Bu})(\text{CH}_2^t\text{Bu})_3]/\text{CeO}_2-200$  の特徴づけ  
得られた材料の DRIFT スペクトル (図 22) は、OH 基が一部消費され、これに付随して  $2800 \sim 3050 \text{ cm}^{-1}$  にアルキル基が現れたことを示す。 $2110 \text{ cm}^{-1}$  に小さなバンドを観察できることが注目に値する。図 22 は、a) 200 で脱ヒドロキシル化したセリア、および b)  $[\text{W}(\text{C}^t\text{Bu})(\text{CH}_2^t\text{Bu})_3]$  のグラフト化後のものの DRIFT スペクトルを示す (右に示す 2 つの挿入図は特定の波数範囲を拡大したものの)。

40

【0078】

ICP による  $[\text{W}(\text{C}^t\text{Bu})(\text{CH}_2^t\text{Bu})_3]/\text{CeO}_2-200$  の特徴づけ  
元素分析から、タングステン含量が 3.3 重量% ( $0.18 \text{ mmol/g}$  に対応) でありかつ炭素重量が 2.16 重量% であることがわかり、これにより C/W 比率は 9.95 となり、2 つのネオペンチル配位子を有するビスグラフト化種に対応する。さらに、グラフト化プロセス中に放出されたガスの定性 GC 分析から、 $0.3 \text{ mmol}$  のネオペンタン、W 1 つあたりにおよそ 1.7 個の  $^t\text{BuCH}_3$  の存在が明らかとなった。この結果は、およそ 2 個であると予期していた値からそれほど離れておらず、この不一致は実験誤差によるものである。

50

## 【0079】

NMRによる $W(C^tBu)(CH_2^tBu)_3/CeO_2-200$ の特徴づけ  
 $^1H$ 固体NMRは、常磁性の種によってシグナルがブロードになったりシフトしたりしているために、情報としての価値がかなり低い。かなりブロードになってはいるが、 $^{13}C$ CPMASスペクトルは、 $W-CH_2$ 断片および $^tBu$ 断片の存在を示す(図23、 $W(C^tBu)(CH_2^tBu)_3/CeO_2-200$ の $^1H$  MAS(左)および $^{13}C$ (右)NMRスペクトルを示す)。

## 【0080】

担持された種の構造を調べるために、 $W$ を3.3重量%有する試料をX線吸収分光法によって調べた(図24)。図24は、固体の $W(C^tBu)(CH_2^tBu)_3/CeO_2-200$ の $W$  LIII-エッジk3加重EXAFS(左)およびフーリエ変換(右)を示す(実線は実験、破線は球面波理論)。

10

## 【0081】

EXAFSによる $W(C^tBu)(CH_2^tBu)_3/CeO_2-200$ の特徴づけ  
EXAFSのフィットから抽出したパラメータは、オキソ配位子に起因するおよそ2つの酸素原子を1.78(2)に有する、ならびに2つのネオペンチレジン(neopentylidene)ネオペンチル配位子にそれぞれ起因する可能性が非常に高いおよそ2つの炭素原子を1.78(2)および2.25(2)に有する、 $(O)_2W(C^tBu)(CH_2^tBu)$ 構造と整合する。フィットは、3.58(3)におけるおよそ1つのセリウム原子のみのさらなる後方散乱層を加えることによっても改善し得た。タングステンが第2の近接体として含まれることは、統計学的に実証されなかった。よって、このEXAFS研究は、 $W(C^tBu)(CH_2^tBu)_3/CeO_2-200$ について提案される構造を示す図25中に示される $(O)_2W(C^tBu)(CH_2^tBu)$ 八面体構造と整合する。

20

## 【0082】

工程3：か焼

材料 $[W(C^tBu)(CH_2^tBu)_3]/CeO_2$ を、ガラスリアクタを使用して、乾燥空気の連続流中において500で16時間か焼した。回収した材料を、触媒試験よりも前に特徴づけた。DRIFT分析(図26)により、予期された通りにアルキル基が燃えて除去されたことが示された。また、新しい伸縮バンドが、 $(W-OH-Ce-OH)$ 伸縮振動)に起因する $3750\sim 3500\text{ cm}^{-1}$ の領域に現れた。図26は、a)200で脱ヒドロキシル化したセリア、b) $W(C^tBu)(CH_2^tBu)_3$ のグラフト化後のもの、およびc) $W(C^tBu)(CH_2^tBu)_3/CeO_2-200$ のか焼後のもののDRIFTスペクトルを示す。

30

## 【0083】

図27中に強調されるBET比表面積分析は、比表面積が純材料( $258\text{ m}^2/\text{g}$ )から穏やかに減少して $157\text{ m}^2/\text{g}$ になったことを示す。図27は、 $WO_x/CeO_2-(200)$ か焼後の $W(C^tBu)(CH_2^tBu)_3/CeO_2-200$ のBET比表面積分析を示す。

## 【0084】

実施例3a：前駆体として $[V(=O)(OEt)_3]_2$ を使用することによる $VO_x/CeO_2$ の調製

トルエン(20ml)中の所望量の $[V(=O)(OEt)_3]_2$ および $CeO_2-(200)$ (4g)の混合物を、25において4時間混合した。その後、固体の $[V(=O)(OEt)_3]_2/CeO_2-(200)$ を、トルエン10mlおよびペンタン10mlで3回洗浄した。得られた粉末を真空下( $10^{-5}\text{ Torr}$ )において乾燥させた。

40

## 【0085】

$\{VO_x\}_1-CeO_2-(200)$ の合成において、材料 $[V(=O)(OEt)_3]_2-CeO_2-(200)$ を、ガラスリアクタを使用して、乾燥空気の連続流中において500で16時間か焼した。回収した材料を、触媒試験よりも前に、元素分析、XP

50

S、RAMAN、DRIFT、およびUVvisによって特徴づけた。この手順によって、異なる試料を調製した：0.2～1.48重量% V。

【0086】

実施例3b：前駆体として[V(=O)(OiPr)<sub>3</sub>]を使用することによるVOx/CeO<sub>2</sub>の調製

トルエン(20mL)中の[V(=O)(OiPr)<sub>3</sub>](340mg、1.4mmol)およびCeO<sub>2</sub>-(200)(4g)の混合物を、25℃において2時間混合した。その後、固体の[V(=O)(OiPr)<sub>3</sub>]/CeO<sub>2</sub>-200を、トルエン10mLおよびペンタン10mLで3回洗浄した。得られた粉末を真空下(10<sup>-5</sup>Torr)において乾燥させた。<sup>1</sup>H MAS NMR(ppm, 500MHz)：1.3(OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sup>13</sup>C CP MAS NMR(ppm, 200MHz)：76.2(OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)、および23.8(OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)。元素分析% V=1.48重量%、%C=1.39重量% C/V=4(th 6)。

10

【0087】

材料[V(=O)(OiPr)<sub>3</sub>]/CeO<sub>2</sub>-200を、ガラスリアクタを使用して、乾燥空気の連続流中において500℃で16時間が焼した。回収した材料を、触媒試験よりも前に特徴づけた。DRIFT分析により、イソプロポキシ部位のCH基が完全に消え、ヒドロキシル基(V-OHおよびCe-OH)に起因する新しいシグナル約3690cm<sup>-1</sup>が現れたことが示された。触媒の比表面積測定により、か焼後の表面はおおよそ100m<sup>2</sup>/gであった。

20

【0088】

実施例4：前駆体として[Ta(OEt)<sub>5</sub>]<sub>2</sub>を使用することによるTaOx/CeO<sub>2</sub>の調製

トルエン(20mL)中の[Ta(OEt)<sub>5</sub>]<sub>2</sub>(1.425g、1.75mmol)およびCeO<sub>2</sub>-(200)(2.5g)の混合物を、25℃において12時間攪拌した。その後、固体の[Ta(OEt)<sub>5</sub>]<sub>2</sub>/CeO<sub>2</sub>-200を、10mLのトルエンおよびペンタンで3回洗浄した。得られた黄色粉末を真空下(10<sup>-5</sup>Torr)において乾燥させた。<sup>1</sup>H MAS NMR(ppm, 500MHz)：4.3(OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)、1.1(OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sup>13</sup>C CP MAS NMR(ppm, 200MHz)：66.9(末端OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)、64.6(架橋OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)、18.6(末端OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)、16.8(架橋OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)。元素分析% Ta=3.9重量%、%C=2.32重量%、C/Ta=9(th 8)。

30

【0089】

材料[Ta(OEt)<sub>5</sub>]<sub>2</sub>/CeO<sub>2</sub>-200を、ガラスリアクタを使用して、乾燥空気の連続流中において500℃において16時間が焼した。回収した材料を、触媒試験よりも前に特徴づけた。DRIFT分析により、エトキシ部位のCH基が完全に消え、ヒドロキシル基(Ta-OHおよびCe-OH)に起因する新しいシグナル約3690cm<sup>-1</sup>が現れたことが示された。触媒の比表面積測定により、か焼後の表面はおおよそ125m<sup>2</sup>/gであった。

【0090】

実施例5：前駆体として[Cu<sub>5</sub>(Mes)<sub>5</sub>]を使用することによるCuOx/CeO<sub>2</sub>の調製

[Cu<sub>5</sub>(Mes)<sub>5</sub>](1.6g、1.75mmol)およびCeO<sub>2</sub>-(200)(2.5g)の混合物を、25℃において12時間攪拌した(「Mesityl」(メチル)(Mes)は1,3,5-トリメチルフェニル(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>基である)。次いでトルエンを添加し、その後、固体の[Cu<sub>5</sub>(Mes)<sub>5</sub>]/CeO<sub>2</sub>-200を、10mLのトルエンおよびペンタンで3回洗浄した。得られた黄色粉末を真空下(10<sup>-5</sup>Torr)において乾燥させた。<sup>1</sup>H MAS NMR(ppm, 500MHz)：7.0(Ar)、2.4(ArMe)<sup>13</sup>C CP MAS NMR(ppm, 200MHz)：160-126(Ar)、29(p-Me)、19(o-Me)。元素分析

40

50

% Cu = 1.89 重量%、% C = 3.2 重量%、C / Cu = 9。

【0091】

材料 [Cu<sub>5</sub>(Mes)<sub>5</sub>] / CeO<sub>2</sub>-200 を、ガラスリアクタを使用して、乾燥空気の連続流中において500 で16時間が焼した。回収した材料を、触媒試験よりも前に特徴づけた。DRIFT分析により、メシチレン基のCH基が完全に消えたことが示された。触媒の比表面積測定により、か焼後の表面はおよそ155 m<sup>2</sup> / gであった。

【0092】

実施例6：前駆体としてMo(O)<sub>2</sub>Mesityl<sub>2</sub>を使用することによるMoO<sub>x</sub> / CeO<sub>2</sub>の調製

Mo(O)<sub>2</sub>Mesityl<sub>2</sub>のペンタン溶液をCeO<sub>2</sub>に含浸させた。20 mlのペンタン中の450 mgのMo(O)<sub>2</sub>Mesityl<sub>2</sub> (1 mmol)の溶液を、4 g mgのCeO<sub>2</sub>に添加した。固体をろ過し、ペンタン10 mLで3回洗浄して、未反応の錯体を除去した。DRIFT分析により、Ce-OHに対応する比較的高い波数( (OH) = 3400 - 3700 cm<sup>-1</sup>)におけるバンドがモリブデン錯体と選択的に反応したことが示された。また、2850 ~ 3050 および1110 ~ 1470 cm<sup>-1</sup>領域のそれぞれにおいて (C-H) および (C-H) に特徴的なバンドが見られる。未焼結の材料を、ガラスリアクタを使用して、乾燥空気の連続流中において500 で16時間が焼した。回収した材料を、触媒試験よりも前に特徴づけた。DRIFT分析により、メシチル部位のCH基が完全に消え、ヒドロキシル基に起因する新しいシグナル約3690 cm<sup>-1</sup>が現れたことが示された。元素分析 % Mo = 3.05 重量%。

【0093】

実施例7：触媒NbO<sub>x</sub> / CeO<sub>2</sub> - ZrO<sub>2</sub>の調製

担体CeO<sub>2</sub> - ZrO<sub>2</sub> - (200)の調製

この新しい触媒組成は、その他のレアアースまたはジルコニウムなどの遷移金属の酸化物でドーパされたセリアの使用を伴い、これによって、担体の熱安定性が増大し、低温酸化還元性能が向上する。

【0094】

セリア-ジルコニア(比表面積110 ± 6 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>)を、乾燥空気気流中において500 でか焼した。不活性雰囲気中において再水和させた後、高真空下(10<sup>-5</sup> Torr)において200 で15時間かけてセリアを部分的に脱ヒドロキシル化して、比表面積が97 ± 9 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>(窒素吸着により、図29)であり2.4 OH nm<sup>-2</sup>に対応する0.4 mmol OH g<sup>-1</sup>を含有する黄色固体を得た。また、CeO<sub>2</sub> - ZrO<sub>2</sub>の脱ヒドロキシル化も200 において行なった。最終的なDRIFTスペクトルは、CeO<sub>2</sub> - ZrO<sub>2</sub>上に異なるヒドロキシル基が存在することを示し、このことは文献の記載と整合する(図28)。よって、図28は、セリア-ジルコニアのin situ温度依存性DRIFTスペクトルおよび異なる表面(MO-H)伸縮振動の特性を示し、図29は、200 で脱ヒドロキシル化した後のセリア-ジルコニアの77 Kにおける窒素の吸着等温線を示す。

【0095】

200 で脱ヒドロキシル化したCeO<sub>2</sub> - ZrO<sub>2</sub>上の反応性ヒドロキシル基の滴定  
200 で脱ヒドロキシル化したCeO<sub>2</sub> - ZrO<sub>2</sub>の表面OHの数を、反応性が非常に高いことが知られているAl(iBu)<sub>3</sub>を用いた滴定によって求めた。Al(iBu)<sub>3</sub>と表面OHとの反応により、1分子のイソブテンが放出される(GCにより定量)。Al(iBu)<sub>3</sub>を用いる表面OH基の定量化によって0.4 mmol OH / gであることが分かり、これは2.4 OH / nm<sup>2</sup>に対応する。

【0096】

DRIFTスペクトルによって、すべての種類の表面OH基が反応したことが確認された(図30)。よって、Al(iBu)<sub>3</sub>を用いる表面OH基の定量化により、2.4 OH / nm<sup>2</sup>に対応する0.4 mmol OH / gであることが分かる。よって、図30は、a) 200 で脱ヒドロキシル化したCeO<sub>2</sub> - ZrO<sub>2</sub>およびb) Al(iBu)

3のグラフト化後のもののDRIFTスペクトルを示す。

【0097】

また、固体NMRスペクトル(図31)はイソブチル基の存在を示すが、おそらくはグラフト化中における担体の還元のために、常磁性によってシグナルがブロードになる。よって、図31は、Al(iBu)3/CeO2-ZrO2-200の1H MAS(左)および13C(右)NMRスペクトルを示す。

【0098】

グラフト化により[Nb(OEt)5]2/CeO2-ZrO2-(200)を得る  
グローブボックス内で、またはダブルシュリンク技術を使用して、グラフト化を行なった。このアプローチにより、洗浄およびろ過のサイクルを経て未反応の錯体を抽出することができた。

10

【0099】

トルエン(20ml)中の所望量の[[Nb(OEt)5]2および/CeO2-ZrO2-(200)(4g)の混合物を、25において4時間混合した。その後、固体の[Nb(OEt)5]2/CeO2-ZrO2-(200)を、トルエン10mlおよびペンタン10mlで3回洗浄した。得られた粉末を真空下(10-5 Torr)において乾燥させた。

【0100】

NbOx/CeO2-ZrO2-(200)の合成

材料[Nb(OEt)5]2/CeO2-ZrO2-(200)を、ガラスリアクタを使用して、乾燥空気の連続流中において500で16時間焼した。回収した材料を、触媒試験よりも前に特徴づけた。この手順によって、0.45~1.22重量% Nbの範囲の、異なる試料を調製した。

20

【0101】

触媒活性試験条件

およそ33mgのペレット試料を1トンの圧力下で調製して、石英リアクタ(径4.5mm)中に入れた。NO 300ppm、NH3、350ppm、O2 10%、H2O、3%、CO2 10%、He(残部)からなるガス混合物を、300ml/分の速度で触媒層に流した。リアクタを加熱速度10/分にて室温から600に加熱した。この系を600において10分間維持した後、室温に冷却した。加熱および冷却中に、出口におけるガス組成を、FTIR、MS、および化学発光の組み合わせによって監視した。

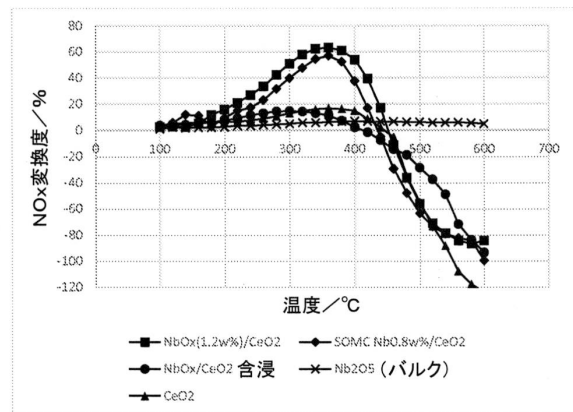
30

【図面】

【図1】

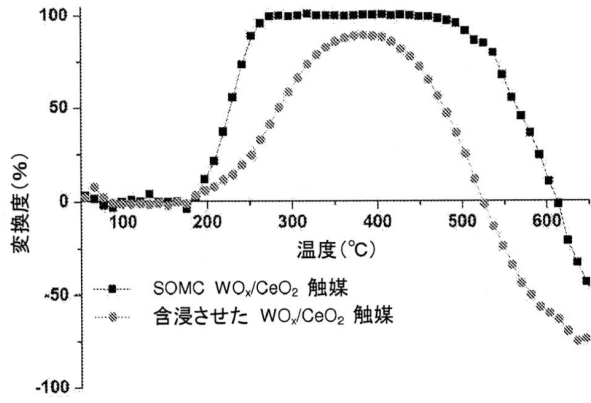


【図2a】

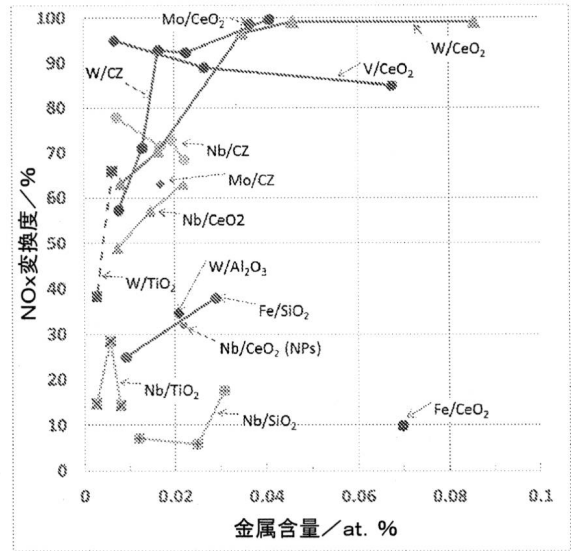


40

【 図 2 b 】



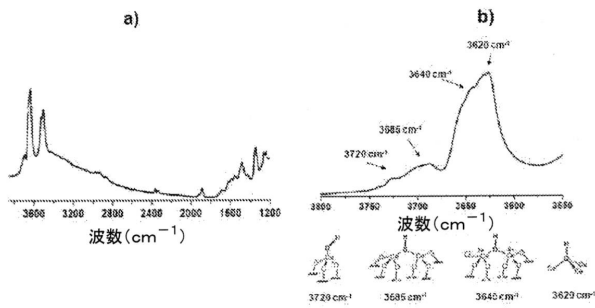
【 図 2 c 】



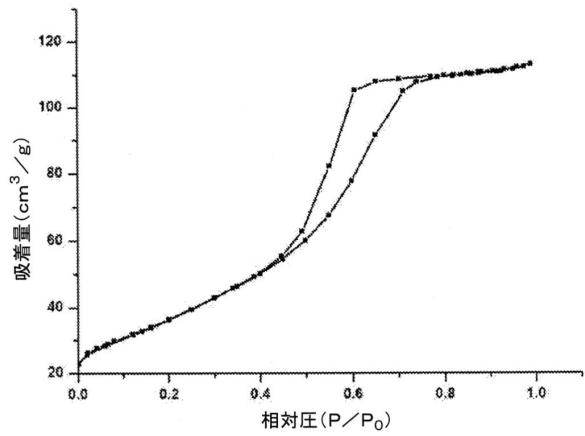
10

20

【 図 3 】



【 図 4 】



30

40

50

【 5 a 】

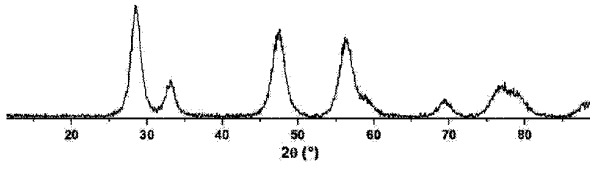


Figure 5a

【 5 b 】

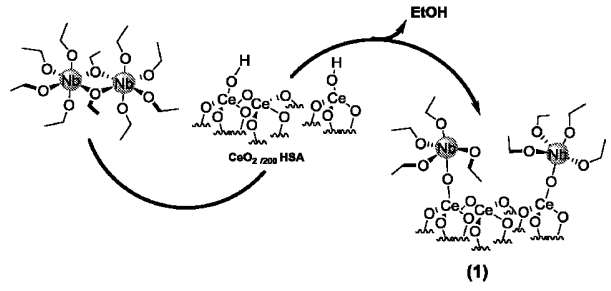
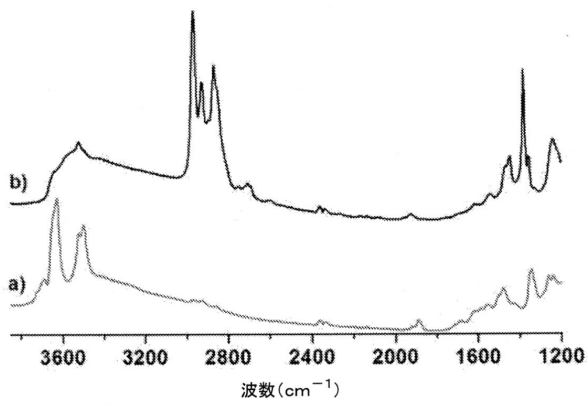


Figure 5b

10

【 6 】



【 7 】

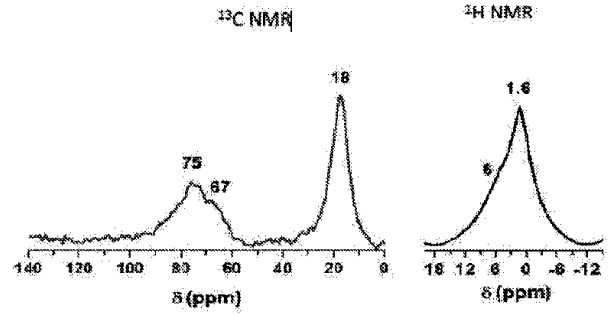


Figure 7

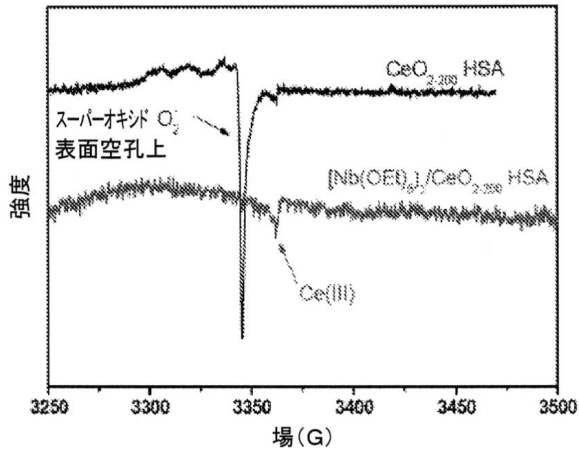
20

30

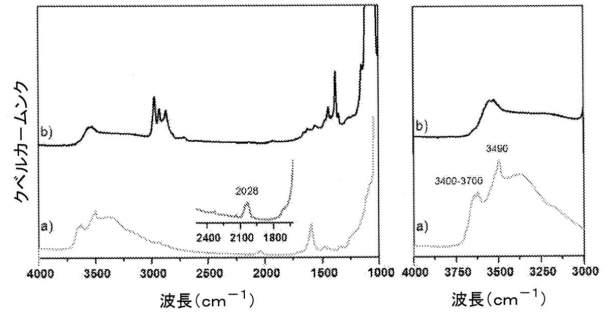
40

50

【 図 8 】

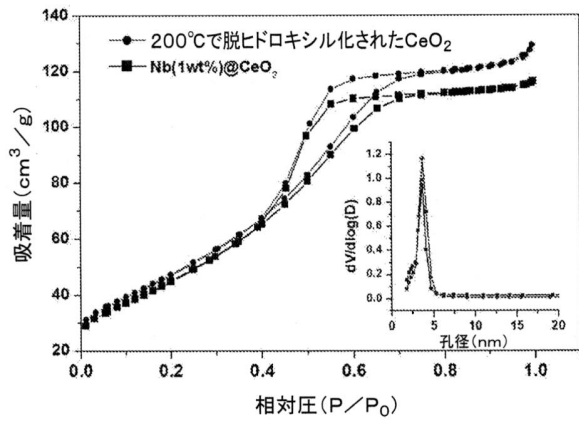


【 図 9 】

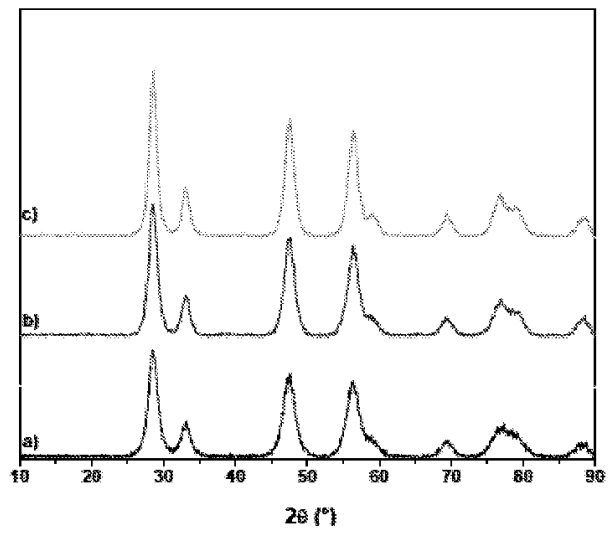


10

【 図 10 】



【 図 11 】



20

30

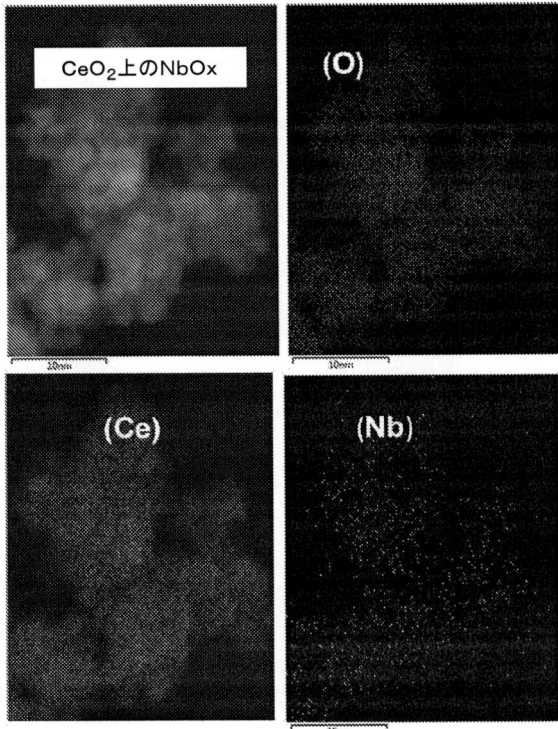
Figure 11

40

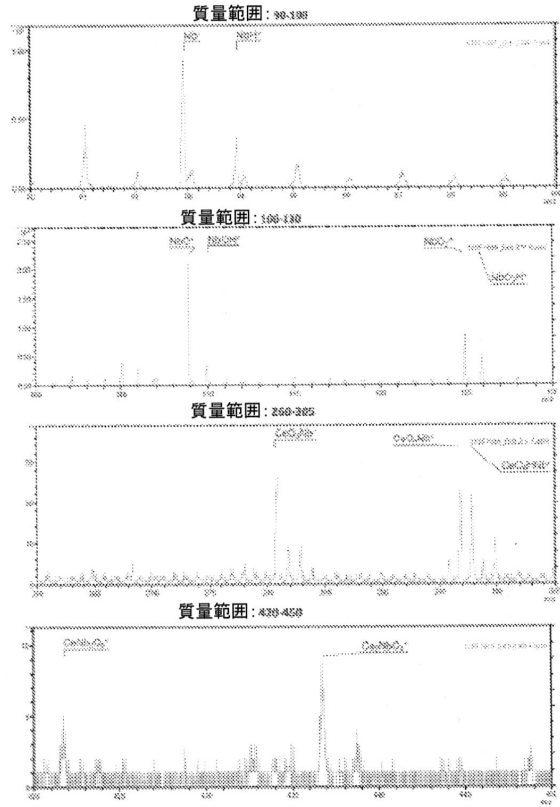
50



【 図 1 2 】



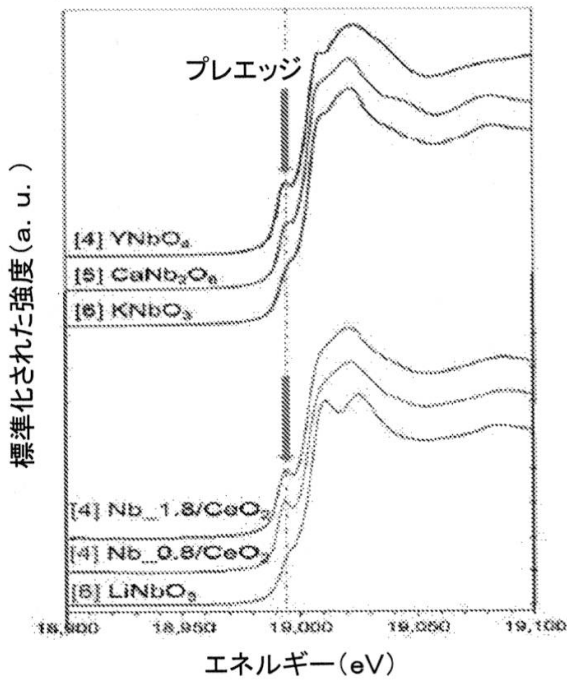
【 図 1 3 】



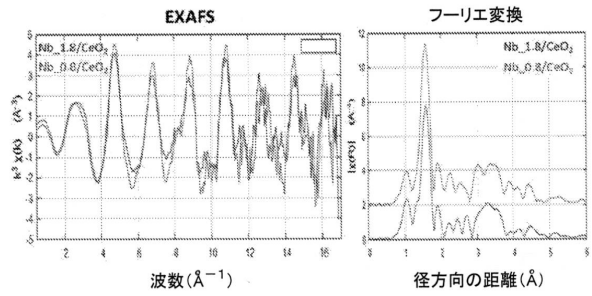
10

20

【 図 1 4 】



【 図 1 5 】



30

40

50

【 図 1 6 】

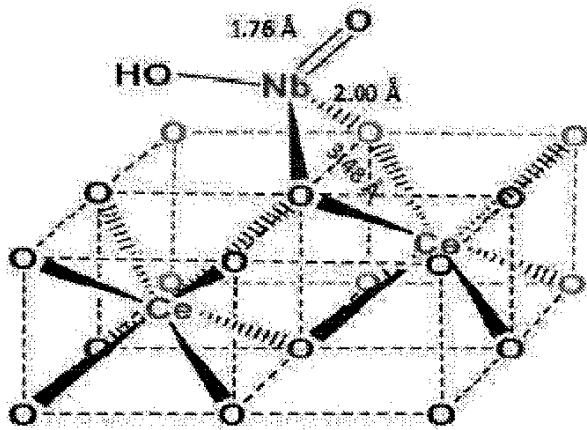
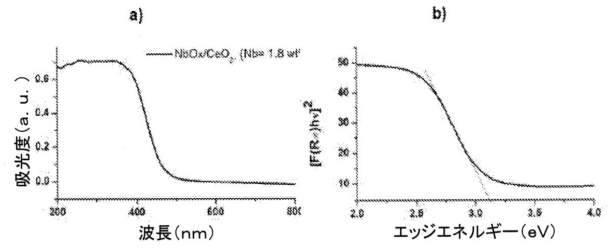


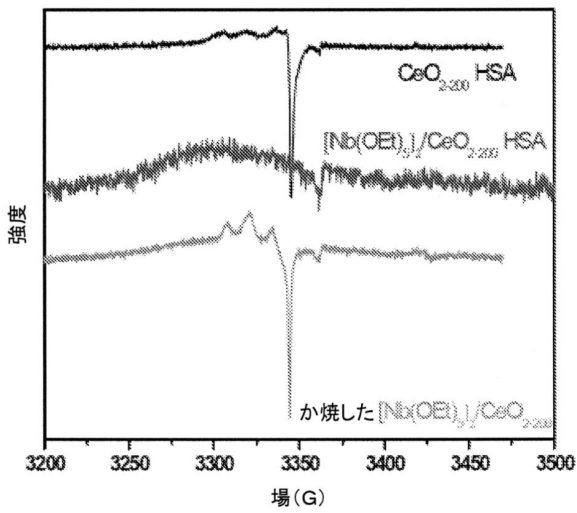
Figure 16

【 図 1 7 】

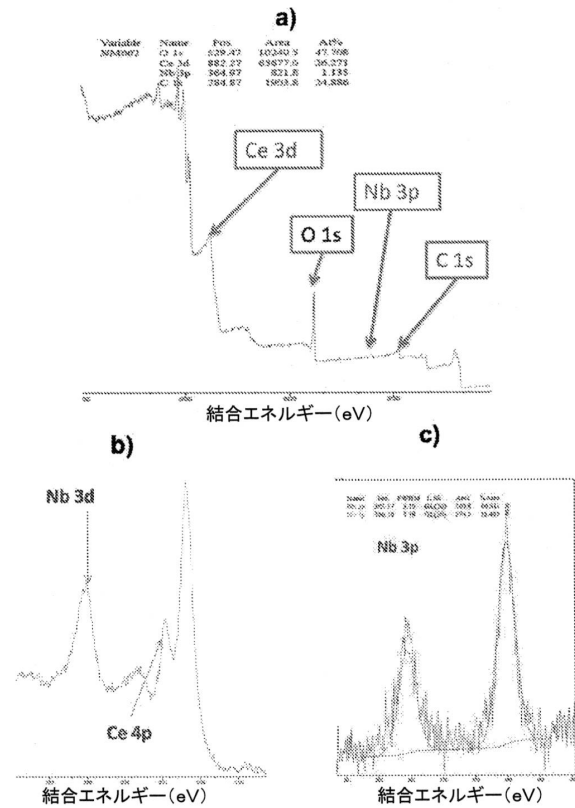


10

【 図 1 8 】



【 図 1 9 】



20

30

40

50

【 20 】

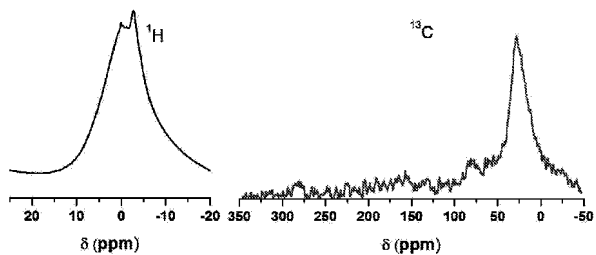


Figure 20

【 21 】

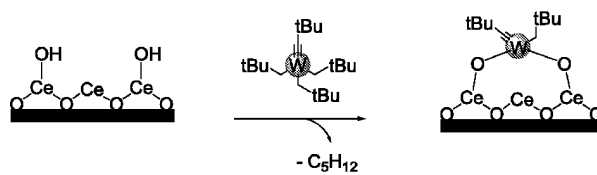
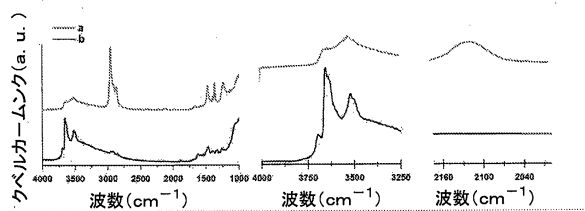


Figure 21

10

【 22 】



【 23 】

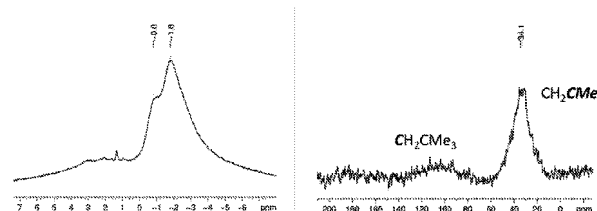


Figure 23

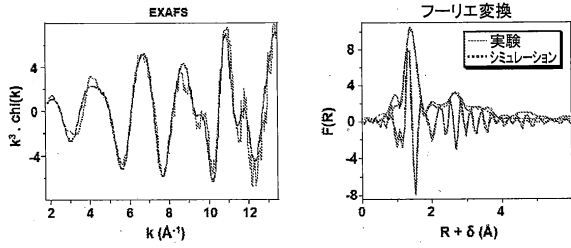
20

30

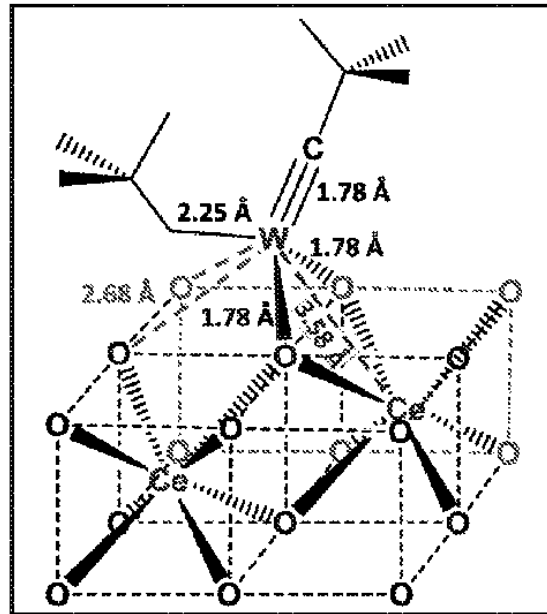
40

50

【 図 2 4 】



【 図 2 5 】

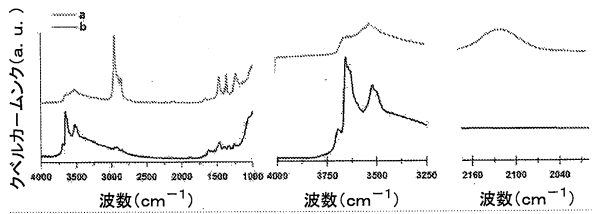


10

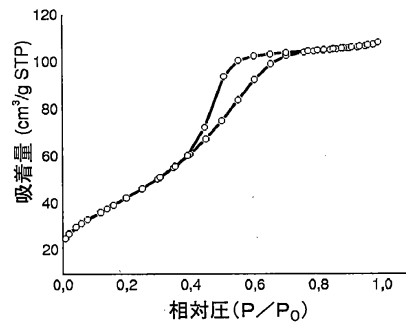
20

Figure 25

【 図 2 6 】



【 図 2 7 】

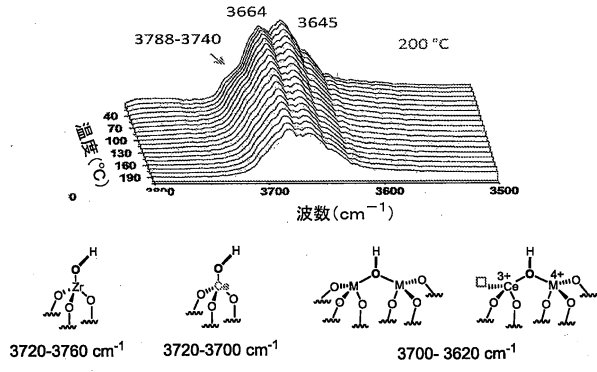


30

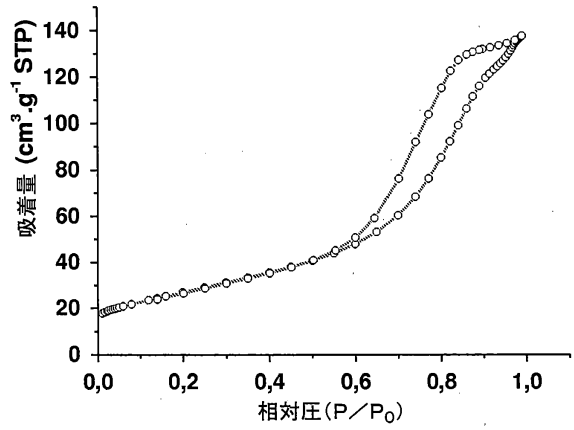
40

50

【 図 2 8 】

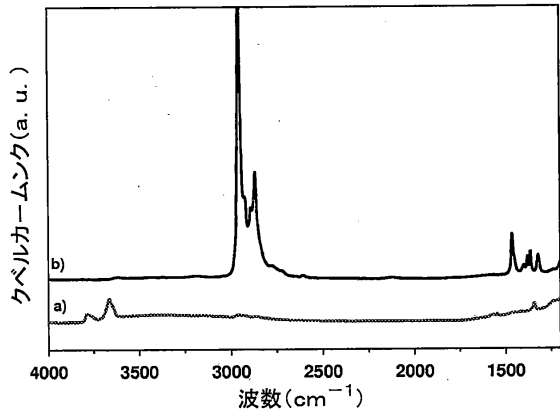


【 図 2 9 】



10

【 図 3 0 】



【 図 3 1 】

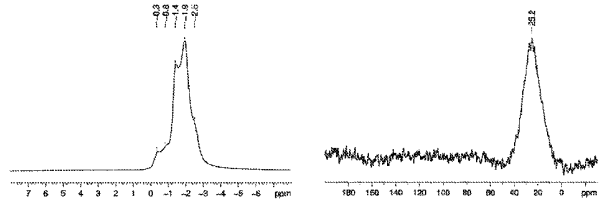


Figure 31

20

30

40

50

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/IB2019/000709

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
INV.	B01J37/02	B01J37/08
	B01J23/20	B01J23/22
	B01D53/86	B01D53/94
	B01J35/00	B01J21/06
	B01J23/28	B01J23/30
		B01J23/10
		B01J23/72
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)		
B01J B01D		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2017/128913 A1 (GOFFE RANDAL A [US]) 11 May 2017 (2017-05-11)	11-13
Y	pages 7-9, paragraphs 54,86,87,107-109; examples 1,7; table 2	1-13
X	WO 2019/030681 A1 (UNIV KING ABDULLAH SCI & TECH [SA]; CENTRE NAT RECH SCIENT [FR] ET AL.) 14 February 2019 (2019-02-14)	1-3,5, 7-12
Y	paragraphs [0010], [0049], [0068] - [0090], [0135] - [0138], [0140], [0142], [0144] - [0146], [0176]; claims 1,3-12; examples 1-12	1-13
	----- -/--	
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents :		
*A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance		*T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
*E* earlier application or patent but published on or after the international filing date		*X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
*L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)		*Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
*O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means		*Z* document member of the same patent family
*P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
8 June 2020		18/06/2020
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer  Goebel, Matthias

10

20

30

40

1

50



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International application No PCT/IB2019/000709
---

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2017128913 A1	11-05-2017	NONE	
-----			
WO 2019030681 A1	14-02-2019	EP 3664933 A1	17-06-2020
		WO 2019030681 A1	14-02-2019
-----			
WO 2016193295 A1	08-12-2016	FR 3036979 A1	09-12-2016
		WO 2016193295 A1	08-12-2016
-----			

10

20

30

40

50



## フロントページの続き

(51)国際特許分類	F I	テーマコード (参考)
B 0 1 J 23/83 (2006.01)	B 0 1 J 23/83	A
B 0 1 J 23/28 (2006.01)	B 0 1 J 23/28	A
B 0 1 D 53/86 (2006.01)	B 0 1 D 53/86	2 2 2
B 0 1 D 53/94 (2006.01)	B 0 1 D 53/94	2 2 0
F 0 1 N 3/08 (2006.01)	F 0 1 N 3/08	B

G,BH,BN,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CL,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DJ,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,  
GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IR,IS,JO,JP,KE,KG,KH,KN,KP,KR,KW,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LU,LY,MA,  
MD,ME,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PA,PE,PG,PH,PL,PT,QA,RO,RS,RU,R  
W,SA,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,ZA,ZM,ZW  
ンブル 1 9 1 8 , 4 3

- (71)出願人 518184432  
エコール・シュペリウール・ドゥ・シミ・フィジーク・エレクトロニク・ドゥ・リヨン  
ECOLE SUPERIEURE DE CHIMIE PHYSIQUE ELECTRONIQUE DE LYON  
フランス、6 9 1 0 0 ビルールバンヌ、プールパール・デュ・1 1・ノバンブル・1 9 1 8、4  
3、ドメヌ・シアンティフィーク・ドゥ・ラ・ドゥア
- (74)代理人 110001195弁理士法人深見特許事務所
- (72)発明者 グエン, フック・ハイ  
ベルギー、1 1 4 0 ブリュッセル、アブニュ・デュ・ブルジェ、6 0、トヨタ・モーター・ヨー  
ロッパ、ヨーロッパ・テクニカル・アドミニストレーション・ディビジョン内
- (72)発明者 メルル, ニコラ  
フランス、5 9 7 0 0 マルク - アン - バルール、プールパール・クレマンソー、1 7
- (72)発明者 シャルラン, マルク - オリピエ  
フランス、4 3 0 0 0 サント - シゴレーヌ、アンバス・ドゥ・ラ・ロシュ・デ・タイヤ、5
- (72)発明者 セット, カイ・チュン  
フランス、6 9 1 0 0 ビルールバンヌ、アブニュ・ガリーヌ、8 2
- (72)発明者 タウフィク, モスタファ  
フランス、6 9 1 0 0 ビルールバンヌ、リュ・ジェネラル・ダヤン、2

F ターム (参考) 3G091 AA02 AA04 AA05 AA06 AA07 AB05 BA14 CA17 GB01W GB10W  
4D148 AA06 AB02 AC03 AC04 BA08X BA19X BA23X BA24X BA25Y BA26X  
BA27X BA35X BA41X BA42X  
4G169 AA03 AA08 AA09 AA11 BA05A BA05B BA21C BA27C BB04A BB04B  
BB05C BB06A BB06B BC31A BC31B BC43A BC43B BC51A BC51B BC54A BC54B  
BC55A BC55B BC56A BC56B BC58A BC59A BC59B BC60A BC60B BE01C BE02C  
BE06C BE37C CA02 CA03 CA08 CA13 DA06 EA01Y EA02Y EA11 EA18  
EA22 EC03Y EC22Y EC25 EC27 FA01 FA02 FB05 FB14 FB17 FB20  
FB30 FB80 FC02 FC07 FC08

## 【要約の続き】

化合物のうちの少なくとも1つと反応させる工程と、

(c) 第5族もしくは第6族の金属元素またはCuが酸化物として担体材料上に存在している触媒材料を提供するために、工程(b)において得られる生成物をか焼する工程とを含む、プロセスに関する。本発明は、さらに、上述されるプロセスによって得ることのできる触媒材料と、窒素酸化物(NO<sub>x</sub>)を還元するためのアンモニア選択触媒還元(NH<sub>3</sub>-SCR)触媒としての当該触媒材料の使用とに関する。