

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6104882号
(P6104882)

(45) 発行日 平成29年3月29日 (2017.3.29)

(24) 登録日 平成29年3月10日 (2017.3.10)

(51) Int. Cl.

F I

B O 1 J 29/85 (2006.01)
C O 1 B 37/08 (2006.01)
B O 1 D 53/86 (2006.01)
B O 1 J 37/10 (2006.01)

B O 1 J 29/85 Z A B A
 C O 1 B 37/08
 B O 1 D 53/86 2 2 3
 B O 1 J 37/10

請求項の数 10 (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願2014-503909 (P2014-503909)
 (86) (22) 出願日 平成24年4月3日 (2012.4.3)
 (65) 公表番号 特表2014-514147 (P2014-514147A)
 (43) 公表日 平成26年6月19日 (2014.6.19)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2012/031989
 (87) 国際公開番号 W02012/138652
 (87) 国際公開日 平成24年10月11日 (2012.10.11)
 審査請求日 平成27年3月24日 (2015.3.24)
 (31) 優先権主張番号 61/471,488
 (32) 優先日 平成23年4月4日 (2011.4.4)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

前置審査

(73) 特許権者 503003957
 ビーキュー コーポレイション
 アメリカ合衆国 1 9 4 8 2 - 0 8 4 0 ペン
 シルベニア州 バレー・フォージ、ポスト
 ・オフィス・ボックス 8 4 0
 (74) 代理人 100100158
 弁理士 鮫島 睦
 (74) 代理人 100138863
 弁理士 言上 恵一
 (74) 代理人 100132252
 弁理士 吉田 環
 (74) 代理人 100156085
 弁理士 新免 勝利

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 Fe-SAPO-34 触媒及びその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

Fe-SAPO-34 モレキュラーシーブを有する触媒であって、前記モレキュラーシーブが、フレームワーク鉄と、イオン交換サイトにおける鉄カチオンの両方を有し、

前記 Fe-SAPO-34 が、前記触媒の合計重量の 0.5 ~ 10 重量パーセントの鉄 (Fe) を有し、

前記 Fe-SAPO-34 が、 0.56 以下の $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ 割合 (SAR) を有し、 $1 \sim 16$ 時間にわたって 10 体積パーセント以下の水蒸気の下において $700 \sim 900$ の温度で蒸気により処理した後、 $250 \sim 300$ において 40% よりも大きい転化率のアンモニア又は尿素による窒素酸化物 (NO_x) の選択触媒還元を示す、触媒

10

【請求項 2】

前記 Fe-SAPO-34 が、前記モレキュラーシーブの合計重量の $1 \sim 20$ 重量パーセントの SiO_2 を有する、請求項 1 に記載の触媒。

【請求項 3】

前記 Fe-SAPO-34 が、 0.3 ミクロンよりも大きい結晶寸法を有する、請求項 1 に記載の触媒。

【請求項 4】

前記 Fe-SAPO-34 が、 10 ミクロンまでの結晶寸法を有する、請求項 3 に記載の触媒。

20

【請求項 5】

請求項 1 に記載の触媒であって、前記モレキュラーシーブが、250～300 において40%よりも大きい転化率のアンモニア又は尿素による窒素酸化物(NO_x)の選択触媒還元を達成するのに十分な量のFeを有する、触媒。

【請求項 6】

前記モレキュラーシーブが、700 までの温度において、10体積%までの水蒸気の存在下で16時間にわたって処理された後に、その初期表面の少なくとも80%を維持する、請求項 5 に記載の触媒。

【請求項 7】

排気ガスにおける NO_x の選択触媒還元(SCR)方法であって、前記方法が、排気ガスを、Fe-SAPO-34モレキュラーシーブを有する触媒と接触させる工程を含み、前記モレキュラーシーブが、フレームワーク鉄と、イオン交換サイトにおける鉄カチオンの両方を有し、

前記Fe-SAPO-34が、前記モレキュラーシーブの合計重量の0.5～10重量パーセントの鉄(Fe)を有し、

前記Fe-SAPO-34が、0.56以下の $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 割合(SAR)を有し、1～16時間にわたって10体積パーセント以下の水蒸気の存在下において700～900 の温度で蒸気により処理した後、250～300 において40%よりも大きい転化率のアンモニア又は尿素による窒素酸化物の選択触媒還元を示す、方法。

【請求項 8】

前記接触させる工程を、アンモニア、尿素またはアンモニア発生化合物の存在下で行う、請求項 7 に記載の方法。

【請求項 9】

前記Fe-SAPO-34が、前記モレキュラーシーブの合計重量の1.0～5.0重量パーセントの鉄(Fe)を有する、請求項 7 に記載の方法。

【請求項 10】

前記Fe-SAPO-34が、前記モレキュラーシーブの合計重量の1～20重量パーセントの SiO_2 を有する、請求項 7 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本出願は、2011年4月4日出願の米国仮特許出願第61/471488号(参照によって本明細書にその全体が組み込まれる)に対して国内優先権の利益を主張する。

【0002】

本開示は、直接合成による鉄含有シリコアルミノホスフェート(「Fe-SAPO-34」)モレキュラーシーブの製造方法に関する。本開示は、そのような方法により製造したFe-SAPO-34に関し、および排気ガス中の汚染物質を減少させる際に、開示されたFe-SAPO-34を使用する方法にも関する。このような方法は、窒素酸化物(「 NO_x 」)により汚れている排気ガスの選択触媒還元(「SCR」)を含む。

【背景技術】

【0003】

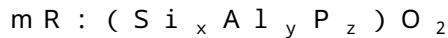
細孔結晶材料、ならびに触媒およびモレキュラーシーブ吸着剤としてのそれらの使用が当技術分野で知られている。細孔結晶材料は、結晶性アルミノケイ酸塩ゼオライト、金属有機ケイ酸塩およびとりわけアルミノホスフェートを含む。その材料の一つの触媒的使用として、酸素の存在下でアンモニアを用いた NO_x のSCRがあり、および異なる供給原料の転化処理、例えば、オレフィン反応系に対する酸素処理がある。

【0004】

ZSM-5およびBetaなどの金属を有する中程度～大きな細孔ゼオライトが、アンモニアなどの還元剤を用いた NO_x のSCRに関して従来から知られている。

【0005】

結晶性と細孔性の両方を有しておりアルミノケイ酸塩ゼオライトとアルミノホスフェートの両方の特性を示すシリコン置換アルミノホスフェートの1つの分類が従来から知られており、米国特許第4,440,871号公報に開示されている。シリコアルミノホスフェート(SAPOs)は、そこに組み込まれているシリコンを有する3次元の細孔アルミノホスフェートの結晶フレームワークを有する合成材料である。フレームワーク構造は、 PO_2^+ 、 AlO_2^- 、および SiO_2 の4面体ユニットから成る。無水ベースにおける実験化学組成は：



[式中、Rは、結晶内細孔系(システム)に存在する少なくとも1つの有機テンプレート剤を表し；mは、 $(\text{Si}_x \text{Al}_y \text{P}_z) \text{O}_2$ のモル当たり存在するRのモルを表しおよび0~0.3の値を有し；x、y、およびzは、それぞれ、四面体酸化物として存在しているシリコン、アルミニウム、およびホスフェートのモル分率を表す]

である。

【0006】

米国特許第7,645,718号は、鉄塩溶液を用いた液相イオン交換法によるFe交換SAPO-34の製造方法を開示している。少量のFeのみを、液相イオン交換を用いてSAPO-34において交換した。

【0007】

SCR用途に用いるために FeCl_3 の昇華によりFe-SAPO-34を製造する方法が、KucherovらのCatalysis Letters 56 (1998) 173-181に開示されている。鉄の分散は、昇華法を用いた中細孔ZSM-5ほど優れていない。

【0008】

特許出願W02008/132452号は、アンモニア-SCRのために硝酸(第二)鉄溶液中のSAPO-34スラリーからFe-SAPO-34を製造する方法を開示している。

【0009】

米国特許出願第2009/0048095A1号は、高シリカFe菱沸石の製造方法及びSCRためのその使用を開示している。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

従来技術は、イオン交換または含浸などのいくつかの中間工程を必要としないFe-SAPO-34の製造方法について言及していない。したがって、イオン交換又は含浸を必要とせず優れた活性及び安定性を示すFe-SAPO-34を製造する改善および簡素化された方法への要求がある。これを受けて、本発明者らは、フレームワーク鉄と、イオン交換サイトにおける鉄カチオンの両方が含まれるFe-SAPO-34の直接合成法を見出した。

【課題を解決するための手段】

【0011】

したがって、本開示は、一般に、Fe-SAPO-34の製造方法を提供し、該方法は、鉄塩、アルミナ、シリカ、リン酸塩、少なくとも一種の有機化合物および水の源を混合してゲルを形成し；140~220の温度範囲においてオートクレーブ内でゲルを加熱して、結晶性Fe-SAPO-34生成物を形成し；生成物を焼成し；および酸又は蒸気と生成物を接触させることを含む。鉄含有生成物は、少なくとも0.5%、例えば、1.0~5.0%の鉄を有し、フレームワーク鉄と、イオン交換サイトにおける鉄カチオンの両方を有する。

【0012】

本開示の他の態様は、排気ガス中の NO_x のSCR方法を含む。1つのこのような方法は、アンモニアまたは尿素の存在下において排気ガスを、本明細書に記載されているFe-SAPO-34と接触させることを含む。

【0013】

上述の発明の主題とは別に、本開示は、以下に説明するような多くの他の例示的な特徴を有する。前述の説明および以下の説明の両方が、単なる例示であることを理解されたい。

【図面の簡単な説明】

【0014】

【図1】図1は、実施例1～6に係る直接合成により製造される様々なFe-SAPO-34のSCR活性データを比較する。

【図2】図2は、実施例5に記載されるように製造されており蒸気処理した及び蒸気処理していないFe-SAPO-34のSCR活性データを比較する。蒸気条件は、700、16時間、10%の蒸気である。

【図3】図3は、Fe-SAPO-34のSCR活性にける酸処理および蒸気処理の効果を示す。図3もまた、さらに厳しい条件(900、1時間、10%の蒸気対700、16時間、10%の蒸気)におけるSCR活性を比較する。

【図4】図4は、実施例1に記載されるFe-SAPO-34の走査型電子顕微鏡像(「SEM」)である。

【図5】図5は、実施例2に記載されるFe-SAPO-34のSEMである。

【図6】図6は、実施例3に記載されるFe-SAPO-34のSEMである。

【図7】図7は、実施例6に記載されるFe-SAPO-34のSEMである。

【図8】図8は、実施例1に記載されるFe-SAPO-34のX線回折パターン(XRD)である。

【図9】図9は、実施例2に記載されるFe-SAPO-34のXRDである。

【図10】図10は、実施例3に記載されるFe-SAPO-34のXRDである。

【図11】図11は、実施例6に記載されるFe-SAPO-34のXRDである。

【発明を実施するための形態】

【0015】

「水熱的に安定な(Hydrothermally stable)」は、所定の時間に亘って高い温度および/または湿度条件(室温と比較して)に暴露された後に初期表面積および/または細孔容量の所定パーセントを保持する能力を有することを意味する。

【0016】

例えば、1つの実施形態では、それは、自動車の排気ガス内に存在しているそれらをシミュレーションする条件(例えば、10体積パーセント(vol%)以下の水蒸気の存在下において900以下の温度で1時間以下、またはさらに16時間以下に亘って(例えば、1時間～16時間の時間範囲にわたって))に暴露された後にその表面積および細孔容量の少なくとも80%(例えば、少なくとも85%、少なくとも90%、またはたとえ少なくとも95%等)を保有することを意味することが意図される。

【0017】

「初期表面積」は、いずれかのエージング条件に暴露される前の新たに作った結晶材料の表面積を意味する。

【0018】

「初期細孔容量」は、いずれかのエージング条件に暴露される前の新たに作った結晶材料の細孔容量を意味する。

【0019】

「直接合成」(または任意のその種類)は、SAPO-34を形成した後の鉄ドーピングプロセス、例えば、後続のイオン交換または含浸法を必要としない方法のことを言う。

【0020】

「選択触媒還元(Selective Catalytic Reduction)」または「SCR」は、酸素の存在下においてNO_x(典型的には、アンモニアにより)を還元して窒素およびH₂Oを形成することを言う。

【0021】

「排気ガス(Exhaust gas)」は、産業プロセスまたは作業においておよび例えば、任

10

20

30

40

50

意の形態の自動車からの内燃エンジンによって形成される全ての廃ガスのことを言う。

【0022】

フレームワーク鉄と、本開示のイオン交換サイトにおける鉄カチオンの両方を有する Fe - S A P O - 3 4 モレキュラーシーブは、高い温度および湿度に暴露された後の表面積および細孔容量の安定性により明白であるように、優れた水熱特性を示す。

【0023】

Fe - S A P O - 3 4 モレキュラーシーブが開示されており、ここで、鉄は、材料の合計重量の少なくとも 0.5 重量パーセント、例えば、材料の合計重量の 1.0 ~ 10.0 の範囲、またはさらに 1.0 ~ 5.0 重量パーセントを有する。

【0024】

1つの実施形態では、本明細書に記載される Fe - S A P O - 3 4 は、0.3 ミクロンより大きい結晶寸法、例えば、0.5 ~ 10 ミクロンの範囲の寸法を有する。

【0025】

排気ガス内の NO_x の選択触媒還元 (SCR) 法も開示される。

【0026】

1つの実施形態において、当該方法は、典型的には、アンモニアまたは尿素の存在下において排気ガスを、本明細書に記載される Fe - S A P O - 3 4 を有する触媒に接触することを含む。

【0027】

例えば、当該方法は、排気ガスを、0.3 ミクロンよりも大きい結晶寸法および合計組成物の重量当たり 0.5 ~ 10 重量パーセントの鉄を有する Fe - S A P O - 3 4 に接触させることを有する。

【0028】

Fe - S A P O - 3 4 は、250 ~ 300 において 40% より大きい転化率のアンモニア又は尿素による NO_x の選択触媒還元を一般に示す。

【0029】

他の実施形態では、本明細書に記載された Fe - S A P O - 3 4 材料は、250-300 において、効率的に 40% より大きい、例えば、60% より大きい転化率を有する。

【0030】

本明細書に記載の物品は、溝付きもしくはハニカム形状本体；充填層；微粒子；または構造片の形態であってよい。

【0031】

充填層は、玉石、小石、ペレット、タブレット、押出成形品、他の粒子、またはそれらの組合せを含む。

【0032】

本明細書に記載の構造片は、プレートまたはチューブの形態であってよい。

【0033】

1つの実施形態において、Fe - S A P O - 3 4 モレキュラーシーブを有する混合物を押出しすることにより、溝付きまたはハニカム形状本体もしくは構造片を形成する。

【0034】

別の実施形態では、溝付きもしくはハニカム形状本体または構造片が、Fe - S A P O - 3 4 モレキュラーシーブを有する混合物を、予め成形されている基板に被覆又はコーティングすることによって形成されている。

【0035】

本発明の Fe - S A P O - 3 4 組成物は、本明細書で特定するような優れた水熱および熱特性を示す。

【0036】

例えば、10 体積% 以下の水蒸気の存在下において 700 以下の温度で 16 時間に亘って処理した後において、本発明の組成物は、それらの初期表面積の少なくとも 60% (例えば 少なくとも 70%、またはたとえ少なくとも 80% 等) を維持する。

10

20

30

40

50

【 0 0 3 7 】

同様に、処理後の本発明の組成物は、それらの初期細孔容量と類似のパーセントを維持する。

【 0 0 3 8 】

本発明の Fe-SAPO-34 は、それらの優れた熱および水熱安定性にある程度起因して、例えば、自動車の排気ガスにおける NO_x の還元のために、排気ガスの触媒として有益である。

【 0 0 3 9 】

極端な条件下において、自動車の排気ガスの触媒は、700、例えば、900 以上まで加熱されるように暴露される。

10

【 0 0 4 0 】

従って、自動車の排気ガスの触媒によっては、900 以下およびそれを上回る温度において安定であることが要求されることがある。

【 0 0 4 1 】

本発明は、また、典型的には、排気ガスの排出前における還元方法に関する。上述したように、用語「排気ガス(exhaust gas)」は、産業プロセスまたは作業においておよび内燃エンジンによって形成される全ての廃ガス(この組成は変化する)のことを言う。開示された材料により処理できる排気ガスの種類の例は、限定されるものではなく、自動車の排気ガスと、例えば、発電所、固定ディーゼルエンジン、および石炭燃焼工場等のような固定源からの排気ガスとの両方を有する。

20

【 0 0 4 2 】

例えば、本発明は、 NO_x により汚れた排気ガスのSCR法に関する。排気ガスの窒素酸化物は、一般的に NO および NO_2 である；しかしながら、本発明は、 NO_x として特定された分類の窒素酸化物の還元に関する。排気ガスにおける窒素酸化物を、アンモニアにより還元して窒素と水を形成する。上述したように、還元は、酸素によるアンモニアの酸化についての NO_x 還元を優先的に促進する(従って、「選択触媒還元」)ように触媒できる。

【 0 0 4 3 】

1つの実施形態では、排気ガスのSCRのための本方法は、(1)アンモニアまたは尿素を排気ガスに加えてガス混合物を作り；および(2)ガス混合物を、 Fe-SAPO-34 を有する触媒に接触させ； NO_x およびアンモニアのガス混合物を窒素と水とに転化することを含んでよい。1つの実施形態では、排気ガスの NO_x が実質的に転化される。

30

【 0 0 4 4 】

本発明の Fe-SAPO-34 は、反応器システムにおける酸素化物含有原料の1つ以上のオレフィンへの転化にも有益であり得る。とりわけ、組成物は、メタノールをオレフィンに転化するのに用いることができる。

【 0 0 4 5 】

本発明に係る Fe-SAPO-34 の製造方法も開示される。1つの実施形態において、これは、テトラエチルアンモニウム水酸化物溶液(例えば、35%TEAOH等)などの有機構造指向剤、アルミニウム前駆体(例えば、擬ペーミトアルミナ)、および脱イオン水を一体に混合することを含む。このような混合物に、鉄またはホスフェートおよびシリカゾルの源を有する他の既知の含有物を攪拌しながら添加してゲルを形成できる。特定のゼオライトのような結晶の種(シード)を、ゲルに添加して所望の分子組成を形成できる。

40

【 0 0 4 6 】

次いで、ゲルを、所定の時間および温度においてオートクレーブ内で加熱し、生成物を冷却、洗浄、およびろ過した後実質的に純粋な相組成をもたらすことができる。当業者に理解されるように、生成物は、所望のSARを達成でき、および/または焼成(または、か焼)する際に有機残留物を除去できる。

【 0 0 4 7 】

50

本発明は、本明細書に記載の $\text{Fe} - \text{SAPO} - 34$ を有する触媒組成物にも関する。

【0048】

1つの実施形態において、本発明は、少なくとも $600 \text{ m}^2 / \text{g}$ の初期表面積を有する $\text{Fe} - \text{SAPO} - 34$ を有する触媒組成物に関し、ここで、10体積%までの水蒸気の存在下において900 までの温度で16時間までの時間に亘って処理した後の表面積は、初期表面積およびマトリックス材料の少なくとも80%である。本発明の別の態様において、触媒組成物は、とりわけ鉄または銅によるカチオン交換 $\text{SAPO} - 34$ 組成物を含んでよい。

【0049】

限定されるものではないが：溝付きまたはハニカム状本体；玉石、小石、ペレット、タブレット、押出成形物または他の粒子の充填層；微粒子；およびプレートまたはチューブ等の構造片を有する任意の適切な物理的形態の触媒を利用してよい。

10

【0050】

本発明は、限定されるものではないが、本発明の単なる例として意図される以下の実施例によって更に明らかにされる。

【実施例】

【0051】

実施例1（直接合成 $\text{Fe} - \text{SAPO} - 34$ ：2460-158）

リン酸、脱イオン化水、アンモニア安定シリカゾル（Nyacol 2040NH4）、TEAOH溶液、硝酸（第二）鉄および擬ペーマイトアルミナを一体に混合して、以下の組成（0.40 SiO_2 ：1.0 Al_2O_3 ：1.0 P_2O_5 ：0.025 Fe_2O_3 ：0.75 TEAOH：30.8 H_2O ）を有するゲルを形成した。

20

【0052】

ゲルを、オートクレーブに充填する前に、約30分にわたって室温で攪拌した。オートクレーブを、180 まで加熱して、300 rpmで攪拌しながら12時間に亘ってその温度で維持した。冷却後、生成物を、ろ過によって回収して脱イオン水により洗浄した。次いで、生成物を乾燥および焼成（calcine）して、全ての有機残留物を除去した。得られる生成物は、純粋な相の $\text{SAPO} - 34$ のXRDパターンを有し、0.38の $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ 割合（SAR）を有し、及び1.6重量%の Fe_2O_3 を含んでいた。550 で焼成して有機テンプレート除去した後に、材料は、 $709 \text{ m}^2 / \text{g}$ の表面積及び0.27 cc/gの細孔容量を有する。焼成した試料は、700 で16時間にわたって、10体積%で蒸気処理した。蒸気処理された試料は、 $699 \text{ m}^2 / \text{g}$ の表面積と0.27 cc/gの細孔容量を有した。

30

【0053】

実施例2（直接合成 $\text{Fe} - \text{SAPO} - 34$ ：2460-150）

リン酸、脱イオン水、アンモニア安定シリカゾル（Nyacol 2040NH4）、ジ-n-プロピルアミン（DPA）、TEAOH溶液、硝酸（第二）鉄および擬ペーマイトアルミナを、一体に混合して、以下の組成（0.40 SiO_2 ：1.0 Al_2O_3 ：1.0 P_2O_5 ：0.025 Fe_2O_3 ：0.5 DPA：0.5 TEAOH：30.8 H_2O ）を有するゲルを形成した。

【0054】

40

ゲルを、オートクレーブに詰める前に室温で約30分間攪拌した。オートクレーブを、180 まで加熱して、300 rpmで攪拌しながらその温度で12時間に亘って維持した。冷却後、生成物を、ろ過により回収して脱イオン水により洗浄した。次いで、有機物を除去するように、生成物を乾燥および焼成した。得られる生成物は、純粋な相の $\text{SAPO} - 34$ のXRDパターンを有し、0.32の $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ 割合（SAR）を有し、及び1.6重量%の Fe_2O_3 を含んでいた。550 で焼成して有機テンプレート除去した後に、材料は、 $738 \text{ m}^2 / \text{g}$ の表面積及び0.28 cc/gの細孔容量を有する。焼成した試料は、900 で1時間にわたって、10体積%で蒸気処理した。蒸気処理された試料は、 $543 \text{ m}^2 / \text{g}$ の表面積と0.25 cc/gの細孔容量を有した。

【0055】

50

実施例 3 (直接合成 Fe - S A P O - 3 4 : 2550-41-1)

リン酸、脱イオン水、シリカゾル (Nyacol 2040NH4)、T E A O H 溶液、モルホリン、硝酸 (第二) 鉄および擬ペーマイトアルミナを、一体に混合して、以下の組成 (0.40 SiO_2 : $1.0 \text{ Al}_2\text{O}_3$: $1.1 \text{ P}_2\text{O}_5$: $0.035 \text{ Fe}_2\text{O}_3$: 0.50 TEAOH : 1.0 モルホリン : $32 \text{ H}_2\text{O}$) を有するゲルを形成した。

【 0 0 5 6 】

ゲルを、オートクレーブに詰める前に室温で約 9 0 分間攪拌した。オートクレーブを、1 8 0 まで加熱して、1 5 0 r p m で攪拌しながらその温度で 2 4 時間に亘って維持した。冷却後、生成物を、ろ過により回収して脱イオン水により洗浄した。次いで、有機物を除去するように、生成物を乾燥および焼成した。得られる生成物は、S A P O - 3 4 の X R D パターンを有し、0 . 3 5 の $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ 割合 (S A R) を有し、及び 1 . 8 重量%の Fe_2O_3 を含んでいた。

10

【 0 0 5 7 】

実施例 4 (直接合成 Fe - S A P O - 3 4 : 2550-5-1)

リン酸、脱イオン水、シリカゾル (Nyacol 2040NH4)、T E A O H 溶液、モルホリン、硝酸 (第二) 鉄および擬ペーマイトアルミナを、一体に混合して、以下の組成 (0.40 SiO_2 : $1.0 \text{ Al}_2\text{O}_3$: $1.1 \text{ P}_2\text{O}_5$: $0.035 \text{ Fe}_2\text{O}_3$: 0.50 TEAOH : 1.0 モルホリン : $32 \text{ H}_2\text{O}$) を有するゲルを形成した。

【 0 0 5 8 】

ゲルを、オートクレーブに詰める前に室温で約 9 0 分間攪拌した。オートクレーブを、1 8 0 まで加熱して、1 5 0 r p m で攪拌しながらその温度で 1 2 時間に亘って維持した。冷却後、生成物を、ろ過により回収して脱イオン水により洗浄した。次いで、有機物を除去するように、生成物を乾燥および焼成した。得られる生成物は、S A P O - 3 4 の X R D パターンを有し、0 . 3 6 の $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ 割合 (S A R) を有し、及び 3 . 1 重量%の Fe_2O_3 を含んでいた。

20

【 0 0 5 9 】

実施例 5 (直接合成 Fe - S A P O - 3 4 : 2563-40-1)

リン酸、脱イオン水、シリカゾル (Nyacol 2040NH4)、T E A O H 溶液、モルホリン、硝酸 (第二) 鉄および擬ペーマイトアルミナを、一体に混合して、以下の組成 (0.60 SiO_2 : $1.0 \text{ Al}_2\text{O}_3$: $0.95 \text{ P}_2\text{O}_5$: $0.060 \text{ Fe}_2\text{O}_3$: 0.40 TEAOH : 1.0 モルホリン : $33 \text{ H}_2\text{O}$) を有するゲルを形成した。

30

【 0 0 6 0 】

Fe - S A P O - 3 4 のシード (seed) (Zeolyst International) を、ゲル中の SiO_2 、 Al_2O_3 および P_2O_5 の合計の 0 . 5 重量%に対応する量でゲルに加えた。ゲルを、オートクレーブに充填する前に約 3 0 分にわたって室温で攪拌した。オートクレーブを、1 8 0 まで加熱して、3 0 0 r p m で攪拌しながらその温度で 1 8 時間に亘って維持した。冷却後、生成物を、ろ過により回収して脱イオン水により洗浄した。次いで、有機物を除去するように、生成物を乾燥および焼成した。得られる生成物は、S A P O - 3 4 の X R D パターンを有し、0 . 5 6 の $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ 割合 (S A R) を有し、及び 3 . 7 重量%の Fe_2O_3 を含んでいた。焼成後の材料は、 $559 \text{ m}^2 / \text{g}$ の表面積及び $0.21 \text{ cc} / \text{g}$ の細孔容量を有する。焼成した試料は、7 0 0 で 1 6 時間にわたって、1 0 体積%で蒸気処理した。蒸気処理された試料は、 $572 \text{ m}^2 / \text{g}$ の表面積と $0.22 \text{ cc} / \text{g}$ の細孔容量を有した。

40

【 0 0 6 1 】

実施例 6 (直接合成 Fe - S A P O - 3 4 : 2563-57-1)

リン酸、脱イオン水、シリカゾル (Nyacol 2040NH4)、T E A O H 溶液、モルホリン、硝酸 (第二) 鉄および擬ペーマイトアルミナを、一体に混合して、以下の組成 (0.60 SiO_2 : $1.0 \text{ Al}_2\text{O}_3$: $0.95 \text{ P}_2\text{O}_5$: $0.060 \text{ Fe}_2\text{O}_3$: 0.40 TEAOH : 1.0 モルホリン : $33 \text{ H}_2\text{O}$) を有するゲルを形成した。

【 0 0 6 2 】

50

S A P O - 3 4 のシード (seed) を、ゲル中の SiO_2 、 Al_2O_3 および P_2O_5 の合計の 0.5 重量% に対応する量でゲルに加えた。ゲルを、オートクレーブに詰める前に室温で約 30 分間攪拌した。オートクレーブを、180 まで加熱して、300 rpm で攪拌しながらその温度で 36 時間に亘って維持した。冷却後、生成物を、ろ過により回収して脱イオン水により洗浄した。次いで、有機物を除去するように、生成物を乾燥および焼成した。得られる生成物は、S A P O - 3 4 の X R D パターンを有し、0.55 の $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ 割合 (S A R) を有し、及び 3.8 重量% の Fe_2O_3 を含んでいた。焼成後の材料は、 $679 \text{ m}^2 / \text{g}$ の表面積及び $0.26 \text{ cc} / \text{g}$ の細孔容量を有する。焼成した試料は、700 で 16 時間にわたって、10 体積% で蒸気処理した。蒸気処理された試料は、 $673 \text{ m}^2 / \text{g}$ の表面積と $0.26 \text{ cc} / \text{g}$ の細孔容量を有した。

10

【0063】

実施例 7 (直接合成 F e - S A P O - 3 4 : 2563-53-1)

リン酸、脱イオン水、シリカゾル (Nyacol 2040NH4)、T E A O H 溶液、モルホリン、硝酸 (第二) 鉄および擬ペーマイトアルミナを、一体に混合して、以下の組成 ($0.40 \text{ SiO}_2 : 1.0 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 1.1 \text{ P}_2\text{O}_5 : 0.050 \text{ Fe}_2\text{O}_3 : 0.50 \text{ TEAOH} : 1.0 \text{ モルホリン} : 32 \text{ H}_2\text{O}$) を有するゲルを形成した。

【0064】

S A P O - 3 4 のシード (seed) を、ゲル中の SiO_2 、 Al_2O_3 および P_2O_5 の合計の 1.0 重量% に対応する量でゲルに加えた。ゲルを、オートクレーブに詰める前に室温で約 120 分間攪拌した。オートクレーブを、180 まで加熱して、150 rpm で攪拌しながらその温度で 24 時間に亘って維持した。冷却後、生成物を、ろ過により回収して脱イオン水により洗浄した。次いで、有機物を除去するように、生成物を乾燥および焼成した。得られる生成物は、S A P O - 3 4 の X R D パターンを有し、0.41 の $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ 割合 (S A R) を有し、及び 3.1 重量% の Fe_2O_3 を含んでいた。焼成後の材料は、 $669 \text{ m}^2 / \text{g}$ の表面積及び $0.26 \text{ cc} / \text{g}$ の細孔容量を有する。

20

【0065】

実施例 7 からの焼成した材料の部分を、希硝酸で処理した。1.60 g の濃硝酸量を、129.5 g の脱イオン水に添加して、希硝酸を作った。実施例 7 からの焼成材料の乾燥原料に基づく 20 g を、希硫酸に添加し、およびスラリーを、80 まで加熱し、2 時間にわたってこの温度で保持した。冷却後、生成物を、ろ過によって回収して脱イオン水により洗浄した。酸処理後の材料は、 $659 \text{ m}^2 / \text{g}$ の表面積及び $0.25 \text{ cc} / \text{g}$ の細孔容量を有する。酸処理後の材料は、次いで、700 で 16 時間にわたっておよび 900 で 1 時間にわたって個別に 10 体積% で蒸気処理した。700 / 16 時間の蒸気処理された試料は、 $681 \text{ m}^2 / \text{g}$ の表面積と $0.27 \text{ cc} / \text{g}$ の細孔容量を有した。900 / 1 時間の蒸気処理された試料は、 $670 \text{ m}^2 / \text{g}$ の表面積と $0.26 \text{ cc} / \text{g}$ の細孔容量を有した。

30

【0066】

蒸気処理

上記試料を、1 ~ 16 時間にわたって 10 体積パーセント水蒸気の存在下において 700 ~ 900 の温度で蒸気により処理した。還元体としてアンモニアを用いた NO_x 転化のための蒸気処理した材料の活性を、フロースルー型反応器により試験した。粉末ゼオライト試料を、35 / 70 メッシュに押し付けて、ふるい分けし、石英管反応器に充填した。反応器温度を上昇して、 NO_x 転化を、赤外線分析器によりそれぞれの温度間隔で求めた。結果およびガス流れ条件は、以下に図 1 ~ 3 に示す。

40

【0067】

他に表示がなければ、明細書および特許請求の範囲で使用される材料、反応条件などの量を表現する全ての数は、用語「約」により、全ての例で変更されるものとして理解されたい。従って、それとは反対に表示されない限り、以下の明細書および添付の特許請求の範囲に示される数値パラメータは、本発明により得られようとする所望特性に従って変更できる近似値である。

50

【 0 0 6 8 】

本発明の他の実施形態は、明細書の考慮および明細書に開示される発明の実施から当業者に明らかである。明細書および例が、単なる例として考えられ、発明の真の範囲が、以下の特許請求の範囲により示されるものであることが意図される。

なお、本開示は以下の態様を含む。

・ 態様 1

Fe - S A P O - 3 4 モレキュラーシーブを有する触媒であって、前記モレキュラーシーブが、フレームワーク鉄と、イオン交換サイトにおける鉄カチオンの両方を有する、触媒。

10

・ 態様 2

前記 Fe - S A P O - 3 4 が、前記触媒の合計重量の 0 . 5 ~ 1 0 重量パーセントの鉄 (Fe) を有する、態様 1 に記載の触媒。

・ 態様 3

前記 Fe - S A P O - 3 4 が、前記モレキュラーシーブの合計重量の 1 ~ 2 0 重量パーセントの S i O 2 を有する、態様 1 に記載の触媒。

・ 態様 4

前記 Fe - S A P O - 3 4 が、 0 . 3 ミクロンよりも大きい結晶寸法を有する、態様 1 に記載の触媒。

20

・ 態様 5

前記 Fe - S A P O - 3 4 が、 1 0 ミクロンまでの結晶寸法を有する、態様 4 に記載の触媒。

・ 態様 6

前記 Fe - S A P O - 3 4 が、排気ガス中で 2 5 0 ~ 3 0 0 において 4 0 % よりも大きい転化率のアンモニア又は尿素による窒素酸化物 (N O x) の選択触媒還元を示す、態様 1 に記載の触媒。

30

・ 態様 7

Fe - S A P O - 3 4 モレキュラーシーブを有する触媒であって、前記モレキュラーシーブが、 2 5 0 ~ 3 0 0 において 4 0 % よりも大きい転化率のアンモニア又は尿素による窒素酸化物 (N O x) の選択触媒還元を達成するのに十分な量の Fe を有する、触媒。

・ 態様 8

前記モレキュラーシーブが、 7 0 0 までの温度において、 1 0 体積%までの水蒸気の存在下で 1 6 時間にわたって処理された後に、その初期表面の少なくとも 8 0 % を維持する、態様 7 に記載の触媒。

40

・ 態様 9

排気ガスにおける N O x の選択触媒還元 (S C R) 方法であって、前記方法が、排気ガスを、 Fe - S A P O - 3 4 を有する触媒と接触させる工程を含み、前記モレキュラーシーブが、フレームワーク鉄と、イオン交換サイトにおける鉄カチオンの両方を有する、方法。

・ 態様 1 0

前記接触させる工程を、アンモニア、尿素またはアンモニア発生化合物の存在下で行う、態様 9 に記載の方法。

50

・ 態様 1 1

前記 F e - S A P O - 3 4 が、前記モレキュラーシーブの合計重量の 0 . 5 ~ 1 0 重量パーセントの鉄 (F e) を有する、態様 9 に記載の方法。

・ 態様 1 2

前記 F e - S A P O - 3 4 が、前記モレキュラーシーブの合計重量の 1 . 0 ~ 5 . 0 重量パーセントの鉄 (F e) を有する、態様 1 1 に記載の方法。

・ 態様 1 3

前記 F e - S A P O - 3 4 が、前記モレキュラーシーブの合計重量の 1 ~ 2 0 重量パーセントの S i O 2 を有する、態様 9 に記載の方法。

10

・ 態様 1 4

前記 F e - S A P O - 3 4 が、排気ガス中で 2 5 0 ~ 3 0 0 において 4 0 % よりも大きい転化率のアンモニア又は尿素による窒素酸化物の選択触媒還元を示す、態様 9 に記載の方法。

・ 態様 1 5

F e - S A P O - 3 4 を有する触媒の製造方法であって、前記方法が、鉄塩、アルミナ、シリカ、ホスフェート、少なくとも 1 つの有機構造指向剤および水の供給源を混合してゲルを形成する工程と； 1 4 0 ~ 2 2 0 の範囲の温度においてオートクレーブ内で前記ゲルを加熱して、結晶性 F e - S A P O - 3 4 生成物を形成する工程と；前記生成物を焼成する工程と；および前記生成物を酸または蒸気と接触させる工程とを有する、F e - S A P O - 3 4 を有する触媒の製造方法。

20

・ 態様 1 6

前記鉄塩が、硝酸塩、塩化物または硫酸塩から選択される第一鉄塩または第二鉄塩である、態様 1 5 に記載の方法。

30

・ 態様 1 7

前記アルミナが、擬ペーミトアルミナである、態様 1 5 に記載の方法。

・ 態様 1 8

前記シリカの供給源が、シリカゾル、沈降シリカ、またはシリカゲルである、態様 1 5 に記載の方法。

・ 態様 1 9

前記ホスフェートの供給源がリン酸である、態様 1 5 に記載の方法。

40

・ 態様 2 0

前記有機構造指向剤は、テトラエチルアンモニウム水酸化物 (T E A O H)、ジプロピルアミン、モルホリン、トリエチルアミンまたはそれらの混合物から成る群から選択される、態様 1 5 に記載の方法。

・ 態様 2 1

前記酸処理が、F e - S A P O - 3 4 触媒を、鉱酸または有機酸から選択される酸溶液と接触させることである、態様 1 5 に記載の方法。

・ 態様 2 2

50

前記生成物を蒸気と接触させる前記工程が、200～900の温度範囲において、
前記生成物を、水蒸気を含むガス流と接触させることを含む、態様15に記載の方法。

【図1】

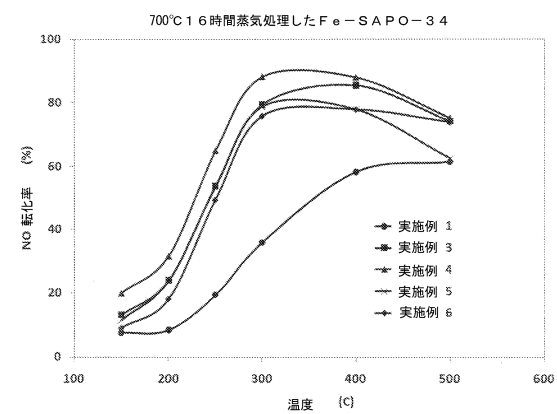


Figure 1

【図2】

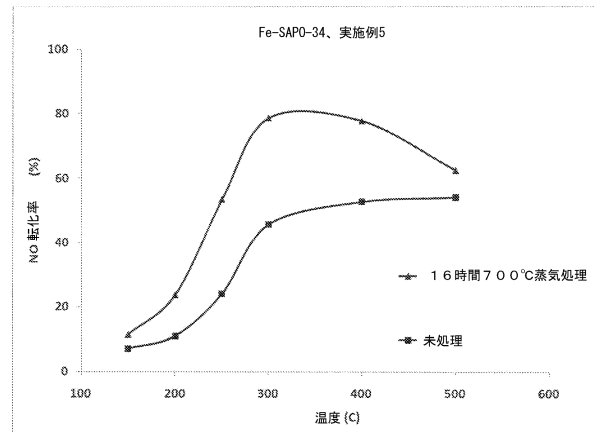


Figure 2

【図 3】

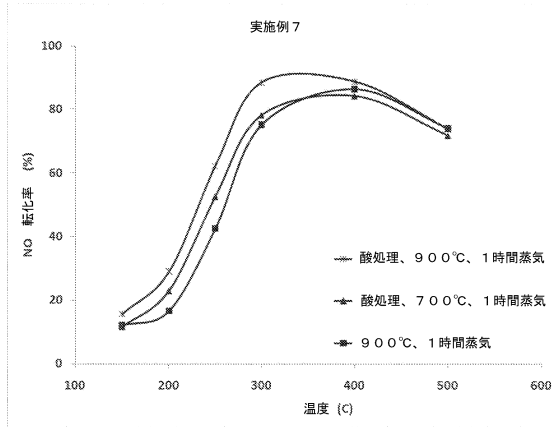


Figure 3

【図 4】

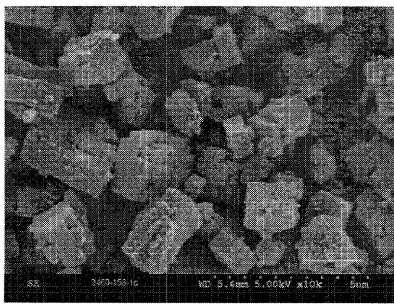


Figure 4

【図 5】

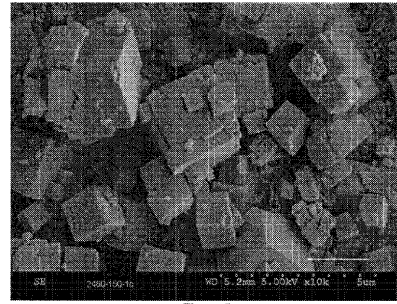


Figure 5

【図 6】

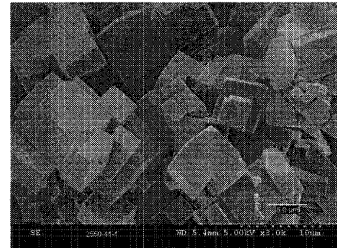


Figure 6

【図 7】

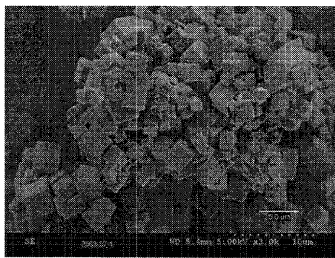


Figure 7

【図 9】

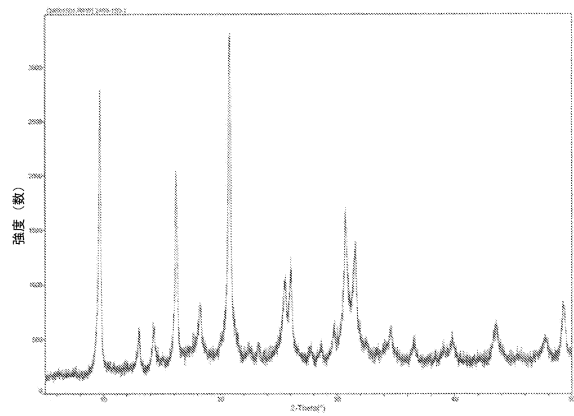


Figure 9

【図 8】

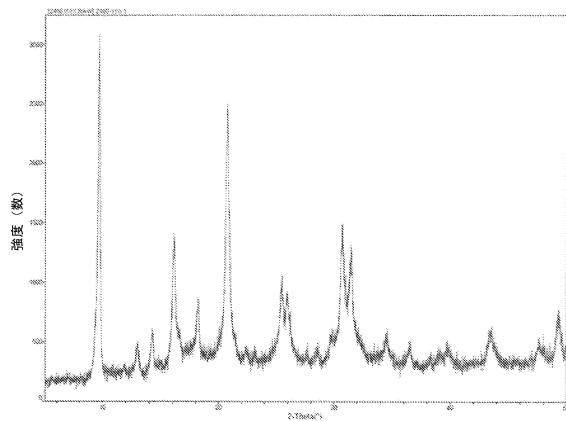


Figure 8


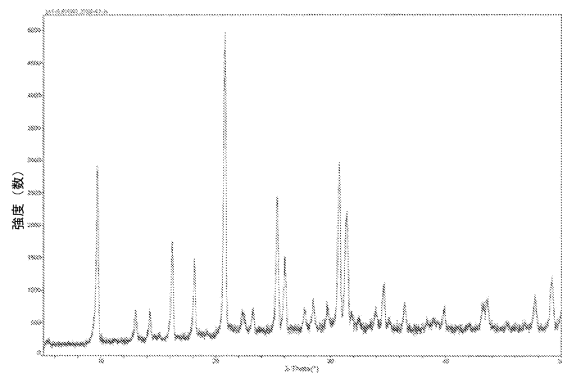
【 1 0】

Figure 10


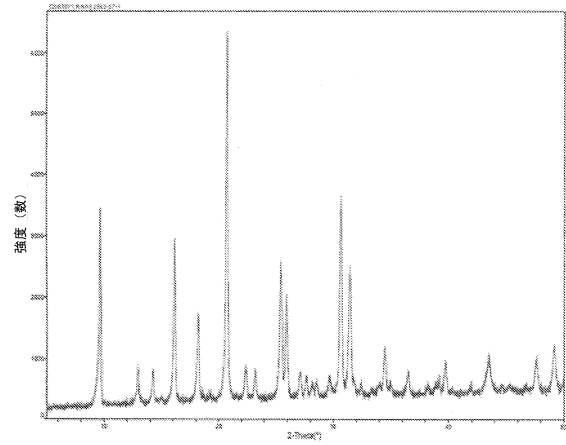
【 1 1】

Figure 11

フロントページの続き

- (72)発明者 ホン・シン・リ
アメリカ合衆国 1 9 4 4 6 ペンシルベニア州ランズデイル、チャーター・オークス・ドライブ 1 0
4 8 番
- (72)発明者 ウィリアム・イー・コーミアー
アメリカ合衆国 1 9 4 3 8 ペンシルベニア州ハーレーズビル、マスターズ・ウェイ 9 3 0 番
- (72)発明者 ビョルン・モデン
アメリカ合衆国 1 9 3 4 2 ペンシルベニア州グレン・ミルズ、サウス・アゼイリア・コート 2 3 2
番

審査官 岡田 隆介

- (56)参考文献 特表 2 0 1 0 - 5 2 2 6 8 8 (J P , A)
特表 2 0 1 0 - 5 2 4 6 7 7 (J P , A)
特表 2 0 1 0 - 5 3 6 6 9 2 (J P , A)
KANG, M. , Methanol conversion on metal-incorporated SAPO-34s (MeAPSO-34s) , Journal of
Molecular Catalysis A: Chemical , 2 0 0 0 年 , Vol. 160 , p. 437-444
WEI, Y. et al. , Synthesis, characterization and catalytic performance of metal-incorpo
rated SAPO-34 for chloromethane transformation to light olefins , Catalysis Today , 2 0
0 8 年 , Vol. 131 , p. 262-269

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

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