

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6388591号
(P6388591)

(45) 発行日 平成30年9月12日 (2018.9.12)

(24) 登録日 平成30年8月24日 (2018.8.24)

(51) Int. Cl.

F I

B O 1 J 29/76 (2006.01)

C O 1 B 39/46 (2006.01)

C O 1 B 39/54 (2006.01)

B O 1 D 53/94 (2006.01)

B O 1 J 29/80 (2006.01)

B O 1 J 29/76 Z A B A

C O 1 B 39/46

C O 1 B 39/54

B O 1 D 53/94 2 2 2

B O 1 D 53/94 4 0 0

請求項の数 8 (全 22 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2015-537835 (P2015-537835)
 (86) (22) 出願日 平成25年10月17日 (2013.10.17)
 (65) 公表番号 特表2015-533343 (P2015-533343A)
 (43) 公表日 平成27年11月24日 (2015.11.24)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2013/065501
 (87) 国際公開番号 W02014/062952
 (87) 国際公開日 平成26年4月24日 (2014.4.24)
 審査請求日 平成28年10月14日 (2016.10.14)
 (31) 優先権主張番号 14/056, 431
 (32) 優先日 平成25年10月17日 (2013.10.17)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)
 (31) 優先権主張番号 61/716, 067
 (32) 優先日 平成24年10月19日 (2012.10.19)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

前置審査

(73) 特許権者 505470786
 ビーエーエスエフ コーポレーション
 アメリカ合衆国、ニュージャージー州、0
 7 9 3 2、フローラム パーク、パーク
 アヴェニュー、1 0 0
 (74) 代理人 100100354
 弁理士 江藤 聡明
 (72) 発明者 モナハン、ジャヤ、エル.
 アメリカ合衆国、0 8 8 2 0 ニュージャ
 ーギー州、エジソン、リンダ レーン 6
 8
 (72) 発明者 バーク、パトリック
 アメリカ合衆国、0 7 7 2 8 ニュージャ
 ーギー州、フリーホルド、ジュニパー
 ドライブ 1 0 4

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 低温性能を向上させるための促進剤を有する8員環小孔分子ふるい

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

銅及びアルカリ土類成分で促進化した8員環小孔分子ふるいを含む選択的触媒還元用触媒であって、前記触媒が、還元剤の存在下で、窒素酸化物の還元を触媒する効果があり、前記銅及び前記アルカリ土類成分は、8員環小孔分子ふるい中へ交換され、前記アルカリ土類成分は、バリウム、ストロンチウム、及びそれらの組み合わせから選択され、前記8員環小孔分子ふるいが、50ナノメートル～500ナノメートルの範囲の結晶子サイズを有し、前記アルカリ土類成分の負荷量は、2.5質量%未満であることを特徴とする触媒。

【請求項 2】

前記8員環小孔分子ふるいが、A E I、A F T、A F X、C H A、E A B、E R I、K F I、L E V、S A S、S A T、及びS A Vからなる群から選択される請求項1に記載の触媒。

【請求項 3】

前記8員環小孔分子ふるいが、C H A結晶構造を有する請求項2に記載の触媒。

【請求項 4】

前記C H A結晶構造を有する8員環小孔分子ふるいが、アルミノケイ酸塩ゼオライト、ホウケイ酸塩、ガロケイ酸塩、S A P O、A L P O、M E A P S O、及びM e A P Oからなる群から選択される請求項3に記載の触媒。

【請求項 5】

前記分子ふるいが、S S Z - 1 3、S S Z - 6 2、天然チャバザイト、ゼオライトK -

10

20

G、リンデD、リンデR、LZ-218、LZ-235、LZ-236、ZK-14、SAPO-34、SAPO-44、SAPO-47、及びZYT-6からなる群から選択される請求項4に記載の触媒。

【請求項6】

前記CHA結晶構造を有する8員環小孔分子ふるいが、アルミノケイ酸塩ゼオライトである請求項3に記載の触媒。

【請求項7】

前記アルミノケイ酸塩ゼオライトが、SSZ-13及びSSZ-62から選択される請求項6に記載の触媒。

【請求項8】

前記CHA結晶構造を有する8員環小孔分子ふるいが、SAPOである請求項3に記載の触媒。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

〔優先権〕

この特許出願は、2012年10月19日に出願された係属している特許出願第61/716067号及び2013年10月17日出願された第14/056431号に優先権を主張する。

【0002】

本発明は、選択的触媒還元用触媒の分野に関連する。より具体的には、本発明は、銅及びアルカリ土類成分で促進化した8員環小孔分子ふるいを含む選択的触媒還元用触媒、及びこれらの触媒を、排ガス中の汚染物質を低減すること等の様々なプロセスに使用方法に関連する。

【背景技術】

【0003】

ゼオライト等の分子ふるいは、多数の、製油所における化学反応、及び石油化学反応、並びに触媒作用、吸着、分離、及びクロマトグラフィを触媒するために広く使用されてきている。例えば、ゼオライトに関して、合成及び天然ゼオライトの両方、並びにメタノールのオレフィンへの変換(MTO反応)、及び酸素の存在下で、アンモニア、尿素又は炭化水素等の還元剤と共に行なわれる窒素酸化物の選択的触媒還元(SCR)を含む、いくつかの反応を促進することにおけるそれらの使用が、当技術分野においてよく知られている。ゼオライトは、ゼオライトの種類、並びにゼオライト格子に含まれるカチオンの種類及び量に依存して、直径で約3~10オングストロームの範囲であるかなり均一な細孔径を有する結晶物質である。8員環細孔開口(8-ring pore opening)及び二重6員環二次基礎単位(double-six ring secondary building unit)を有するゼオライト、特にかご様構造(cage-like structure)を有するゼオライトは、最近、SCR触媒としての使用への関心が見出されている。これらの特性を有するゼオライトの具体的な種類は、その3次元多孔性を通じて到達できる8員環細孔開口(~3.8オングストローム)を有する小孔ゼオライトである、チャバザイト(CHA)である。かご様構造は、二重6員環基礎単位の4環の接続に起因する。

【0004】

SCRプロセスにおいて使用される触媒は、理想的には、熱水条件下で、広い範囲の使用温度条件、例えば200~600又はそれ以上にわたり良好な触媒活性を維持することが出来るべきである。熱水条件は、煤フィルター、粒子の除去のために使用される排ガス処理システムの構成要素の再生中等において、実際によく遭遇する。

【0005】

アンモニアと共に行なわれる窒素酸化物の選択的触媒還元のための、特に鉄で促進化した(iron-promoted)、及び銅で促進化した(copper-promoted)ゼオライト触媒を含む、金属で促進化した(metal-promoted)ゼオライト触媒が知られている。鉄で促進化したゼ

10

20

30

40

50

オライトベータは、アンモニアと共に行なわれる窒素酸化物の選択的還元用の効果的な市販の触媒である。残念ながら、例えば局部的に700 を超える温度での煤フィルターの再生中に示される、厳しい熱水条件下では、多くの金属で促進化したゼオライトの活性が低下し始めることが認められている。この低下は、しばしば、ゼオライトの脱アルミニウム、及び結果として生じるゼオライト内の金属含有活性中心の減少に起因する。

【0006】

ゼオライトの合成は、ゼオライトの種類に従って変わるが、通常は、ゼオライトは、構造指向剤 (structure directing agent) (SDA) (鋳型又は有機鋳型と称されることがある) を、シリカ及びアルミナ源と一緒に使用して合成される。構造指向剤は、有機、すなわち水酸化テトラエチルアンモニウム (TEAOH)、又は無機カチオン、すなわち Na^+ 若しくは K^+ の形態であり得る。結晶化中に、4面体のシリカ-アルミナ単位が、所望の骨格を形成するようにSDAの周囲に構造化し、SDAは、しばしばゼオライト結晶の細孔構造中に組み込まれる。

【0007】

CHA構造型、及び1より大きいシリカのアルミナに対するモル比を有する、金属で促進化した、特に銅で促進化したアルミノケイ酸塩ゼオライト、特に5、10又は15以上で、約1000、500、250、100及び50未満のシリカのアルミナに対する比を有するものは、最近、窒素還元剤を使用する希薄燃焼エンジンにおける窒素酸化物のSCR用の触媒として、高度の関心を呼んでいる。これは、米国特許番号7,601,662に記載されているように、これらの材料の優れた熱水耐久性に加えて、広い温度ウィンドウ (temperature window) のためである。米国特許番号7,601,662に記載された金属で促進化したゼオライトの発見の前に、その文献は、多数の金属で促進化したゼオライトが、特許及び科学文献においてSCR触媒としての使用のために提案されていることを示していたものの、提案された材料のそれぞれは、以下の欠点：(1)低温、例えば350 以下での窒素酸化物の不十分な変換；及び(2)SCRによる窒素酸化物の変換における触媒活性の著しい低下により示される不十分な熱水安定性；の1個又は両方を抱えていた。したがって、米国特許番号7,601,662に記載された発明は、低温での窒素酸化物の変換、及び650 を越えた温度での熱水経時変化後のSCR触媒活性の保持を備える材料を提供する切実な未解決の要求に対処した。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

【特許文献1】米国特許番号7,601,662

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

したがって、現政府の NO_x 規制 (例えば、Euro6) を満たす課題の一つは、既存のCu-SSZ13ベースのSCR触媒の低温性能の向上である。さらに小型ディーゼル (light duty diesel) (LDD) の応用は、低い NH_3 貯蔵レベルで、高速過渡 NO_x 変換応答 (fast transient NO_x conversion response) を要求する。現在のSCR技術は、その最高 NH_3 貯蔵容量、2.2 g/Lで、最大 NO_x 変換を有するものの、小型ディーゼルの顧客は、0.5 g/L ~ 1 g/Lの NH_3 貯蔵レベルで、同じ最大 NO_x 変換を要求する。それにより、SCR触媒は、Cu-SSZ13に対して、著しくより低い NH_3 充填レベルで、最適性能を示すことが必要とされる。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明の第一の態様は、銅及びアルカリ土類成分で促進化した8員環小孔分子ふるいを含む選択的触媒還元用触媒であって、前記触媒が、還元剤の存在下で、窒素酸化物の還元を触媒する効果があることを特徴とする触媒を対象にする。

【0011】

－以上の実施形態において、８員環小孔分子ふるいは、ＡＥＩ、ＡＦＴ、ＡＦＸ、ＣＨＡ、ＥＡＢ、ＥＲＩ、ＫＦＩ、ＬＥＶ、ＳＡＳ、ＳＡＴ、及びＳＡＶからなる群から選択される。具体的な実施形態において、８員環小孔分子ふるいは、ＣＨＡ結晶構造を有する。

【００１２】

－以上の実施形態において、ＣＨＡ結晶構造を有する８員環小孔分子ふるいは、アルミノケイ酸塩ゼオライト、ホウケイ酸塩、ガロケイ酸塩、ＳＡＰＯ、ＡＬＰＯ、ＭｅＡＰＳＯ、及びＭｅＡＰＯからなる群から選択される。具体的な実施形態において、ＣＨＡ結晶構造を有する８員環小孔分子ふるいは、アルミノケイ酸塩である。さらに具体的な実施形態において、アルミノケイ酸塩は、ＳＳＺ－１３及びＳＳＺ－６２から選択される。具体的な実施形態において、アルミノケイ酸塩ゼオライトは、５及び１０の範囲内のシリカのアルミナに対するモル比を有する。

【００１３】

－以上の実施形態において、ＣＨＡ結晶構造を有する８員環小孔分子ふるいは、ＳＡＰＯである。

【００１４】

－以上の実施形態において、分子ふるいは、ＳＳＺ－１３、ＳＳＺ－６２、天然チャバザイト、ゼオライトＫ－Ｇ、リンデＤ、リンデＲ、ＬＺ－２１８、ＬＺ－２３５、ＬＺ－２３６、ＺＫ－１４、ＳＡＰＯ－３４、ＳＡＰＯ－４４、ＳＡＰＯ－４７、及びＺＹＴ－６からなる群から選択される。

【００１５】

－以上の実施形態において、アルカリ土類成分は、バリウム、マグネシウム、ベリリウム、カルシウム、ストロンチウム、ラジウム、及びそれらの組合せから選択される。具体的な実施形態において、アルカリ土類成分は、バリウム、マグネシウム、カルシウム、及びそれらの組合せから選択される。特に具体的な実施形態において、アルカリ土類成分は、バリウムである。

【００１６】

－以上の実施形態において、銅及びアルカリ土類成分は、８員環小孔分子ふるい中へ交換される。

【００１７】

－以上の実施形態において、触媒は、同様な条件下で試験された、銅で促進化したアルミノケイ酸塩ゼオライトを含む触媒よりも高い２００ での NO_x 変換を示す。

【００１８】

－以上の実施形態において、銅の負荷量は、１及び１０質量％の範囲内であり、アルカリ土類成分の負荷量は、５質量％未満である。－以上の実施形態において、銅の負荷量は、２及び８質量％の範囲内であり、アルカリ土類成分の負荷量は、２．５質量％未満である。具体的な実施形態において、銅の負荷量は、２及び４質量％の範囲内であり、アルカリ土類成分の負荷量は、１．５質量％未満である。

【００１９】

－以上の実施形態において、触媒は、 N_2O 、温室効果ガスの過剰な生成又は「生産（make）」なしに、２００ 及び５５０ の間の温度で、還元剤の存在下で、窒素酸化物の選択的触媒還元を触媒する効果がある。

【００２０】

本発明の第二の態様は、窒素酸化物（ NO_x ）を選択的に還元する方法であって、 NO_x を含有する排ガス流を、銅及びアルカリ土類成分で促進化した８員環小孔分子ふるいを含む選択的触媒還元用触媒と接触させることを含む方法を対象にする。

【００２１】

－以上の実施形態において、８員環小孔分子ふるいは、ＡＥＩ、ＡＦＴ、ＡＦＸ、ＣＨＡ、ＥＡＢ、ＥＲＩ、ＫＦＩ、ＬＥＶ、ＳＡＳ、ＳＡＴ、及びＳＡＶからなる群から選択される。－以上の実施形態において、８員環小孔分子ふるいは、ＣＨＡ結晶構造を有する

。CHA結晶構造を有する8員環小孔分子ふるいは、アルミノケイ酸塩ゼオライト、SAPO、ALPO、及びMeAPOからなる群から選択され得る。一以上の実施形態において、CHA結晶構造を有する8員環小孔分子ふるいは、SSZ-13、SSZ-62、天然チャバザイト、ゼオライトK-G、リンデD、リンデR、LZ-218、LZ-235、LZ-236、ZK-14、SAPO-34、SAPO-44、SAPO-47、ZYT-6、CuSAPO-34、CuSAPO-44、及びCuSAPO-47からなる群から選択される。

【0022】

具体的な実施形態において、CHA結晶構造を有する8員環小孔分子ふるいは、アルミノケイ酸塩ゼオライトである。アルミノケイ酸塩ゼオライトは、SSZ-13及びSSZ-62から選択され得る。

10

【0023】

一以上の実施形態において、アルカリ土類成分は、バリウム、マグネシウム、カルシウム、及びそれらの組合せから選択される。具体的な実施形態において、アルカリ土類成分は、バリウムである。

【0024】

本発明の別の態様は、ハニカム基板上に被着したウォッシュコート中に上記の触媒を含む触媒製品に関連する。ハニカム基板は、壁流フィルター(wall flow filter substrate)又はフロースルー基板(flow through substrate)を含み得る。さらなる別の態様は、ディーゼルエンジンより下流に配置される上記の触媒製品、及びエンジンからの排ガス流へ還元剤を添加するインジェクターを含む排ガス処理システムに関連する。

20

【図面の簡単な説明】

【0025】

【図1】図1は、Cu-CHA試料(実施例1)のNO_x変換を、Ba-Cu-CHA試料(実施例2)と比較する。

【図2】図2は、Cu-CHA試料(実施例1)及びBa-Cu-CHA試料(実施例2)について、NH₃貯蔵に対するNO_x変換を比較する。

【図3】図3は、2000及び1400cm⁻¹の間の、NO_x吸着後のN-O伸縮振動(stretching vibration)を示すCu-CHA試料(実施例1)及びBa-Cu-CHA試料(実施例2)の赤外線スペクトルを表す。

30

【図4】図4は、種々のアルカリ土類金属で促進化したCu-CHAの、200、1g/L NH₃貯蔵でのNO_x変換を比較する。

【図5】図5は、種々のアルカリ土類金属で促進化したCu-CHAについて、200及び600での定常状態のNO_x変換を比較する。

【発明を実施するための形態】

【0026】

本発明のいくつかの例となる実施形態を説明する前に、本発明は、以下の記載において説明される構造又はプロセス工程の詳細に限定されないことが理解されるべきである。本発明は、他の実施形態、及び種々の方法で実施又は実行することが可能である。

【0027】

40

政府の規制は、小型及び大型車用のNO_x還元技術の使用を義務付けている。尿素を使用するNO_xの選択的触媒還元(SCR)は、NO_x制御のための効果的且つ有力な排出制御技術である。政府の規制を満たすため、ベンチマーク技術に基づいた現在のCu-SSZ-13と比較して、向上した低温及び高温性能を有するSCR触媒が必要である。低いNH₃貯蔵レベルで、NO_x変換効率の向上を有するSCR触媒が提供される。

【0028】

本発明の実施形態は、分子ふるいを含む触媒、それらの調製方法、触媒製品、排ガスシステム、及びその触媒を用いる排ガスからの汚染物質を低減する方法を対象にする。

【0029】

本開示に使用される用語に関して、以下の定義が提供される。

50

【 0 0 3 0 】

本明細書では、分子ふるいは、一般に 4 面体型部位を含有し、細孔分布を有する酸素イオンの広範囲の三次元ネットワークに基づく物質を称する。ゼオライトは、分子ふるいの具体的な例であり、さらにケイ素及びアルミニウムを含む。触媒層において、「非ゼオライト担体 (non-zeolite-support)」又は「非ゼオライト担体 (non-zeolitic support)」への言及は、分子ふるい又はゼオライトではない物質であり、会合、分散、含浸、又はその他の適切な方法を通じて、貴金属、安定剤 (stabilizer)、促進剤 (promoter)、バインダー等を受け取る物質を称する。そのような非ゼオライト担体の例は、限定されないが、高表面積耐熱性金属酸化物を含む。高表面積耐熱性金属酸化物担体は、アルミナ、ジルコニア、シリカ、チタニア、シリカ - アルミナ、ジルコニア - アルミナ、チタニア - アルミナ、ランタナ - アルミナ、ランタナ - ジルコニア - アルミナ、バリア - アルミナ、バリア - ランタナ - アルミナ、バリア - ランタナ - ネオジミア - アルミナ、ジルコニア - シリカ、チタニア - シリカ、及びジルコニア - チタニアからなる群から選択される活性化された化合物を含み得る。

10

【 0 0 3 1 】

本明細書では、用語「触媒」は、反応を促進する物質を称する。本明細書では、成句「触媒組成物」は、2 種以上の触媒の組み合わせ、例えば、反応を促進する 2 種の異なる材料の組合せを称する。触媒組成物は、ウォッシュコート形態であり得る。本明細書では、用語「担体 (carrier)」は、触媒化したハニカム基板等の触媒種を運搬又は担持する担体を称する。

20

【 0 0 3 2 】

本明細書では、用語「基板」は、担体が、典型的には、その上に触媒種を有する複数の担体を含むウォッシュコート形態で、その上に配置されているモノリス材料 (monolithic material) を称する。ウォッシュコートは、規定の固形分 (例えば、30 ~ 90 質量%) の担体を液体溶媒中に含有するスラリーを調製し、その後、基板上へコーティングし、乾燥してウォッシュコート層を提供することによって形成される。

【 0 0 3 3 】

本明細書では、用語「ウォッシュコート」は、処理されるガス流の透過を可能にするように十分多孔性である、ハニカム型担体部材等の基板担体材料へ塗布された触媒又はその他の材料の薄い接着性のコーティングという当技術分野におけるその通常の意味を有する。

30

【 0 0 3 4 】

一以上の実施形態において、基板は、ハニカム構造を有するセラミック又は金属である。任意の適切な基板、例えば、流路がそこを通じて流体の流れに開いているように、基板の入口又は出口面から、そこを通じて延在する微細な平行のガス流路を有する型のモノリス基板が使用され得る。本質的にそれらの流体入口からそれらの流体出口への直線路である流路は、その上に触媒材料が、流路を通じて流れるガスが触媒材料と接触するようにウォッシュコートとしてコーティングされた壁によって特徴づけられる。モノリス基板の流路は、台形、長方形、正方形、正弦曲線形、六角形、長円形、円形等の任意の適切な断面形状及び大きさであり得る、薄壁チャンネル (thin-walled channel) である。そのような構造は、断面の平方インチ当たり、約 60 ~ 約 900 個又はそれ以上のガス入口開口部 (すなわち、セル) を含み得る。

40

【 0 0 3 5 】

セラミック基板は、任意の適切な耐熱性材料、例えばコージライト、コージライト - α - アルミナ、窒化ケイ素、ジルコンムライト、シリア輝石、アルミナ - シリカ - マグネシア、ジルコンケイ酸塩、シリマナイト、ケイ酸マグネシウム、ジルコン、ペタライト、 α - アルミナ、アルミノケイ酸塩等から作製され得る。

【 0 0 3 6 】

本発明の実施形態の触媒担体用に有用な基板はまた、金属的な性質であり得、1 種以上の金属又は金属合金から構成され得る。金属基板は、ペレット状、波板状又はモノリス形

50

状等の種々の形状で使用され得る。金属基板の具体的な例は、耐熱性の、卑金属合金、特に鉄が実質的又は主要な成分であるものを含む。そのような合金は、ニッケル、クロム、及びアルミニウムの１種以上を含み得、これらの金属の合計は、有利には、合金の少なくとも約１５質量％、例えば約１０～２５質量％のクロム、約１～８質量％のアルミニウム、及び約０～２０質量％のニッケルを含み得る。

【００３７】

濃い排気流を含む「濃ガス流 (rich gaseous stream)」は、 $\lambda < 1.0$ を有するガス流を意味する。

【００３８】

「濃い期間 (rich period)」は、排ガス組成物が濃い、すなわち $\lambda < 1.0$ を有する、排気処理の期間を称する。

10

【００３９】

「希土類金属成分」は、ランタン、セリウム、プラセオジウム及びネオジウムを含む、元素周期表に定義されるランタン系列の１種以上の酸化物を称する。希土類金属成分は、Ce、Pr、Nd、Eu、Nb、Sm、Yb、及びLaから選択される少なくとも１種の希土類金属を含み得る。

【００４０】

「アルカリ土類成分」は、ベリリウム (Be)、マグネシウム (Mg)、カルシウム (Ca)、ストロンチウム (Sr)、バリウム (Ba)、及びラジウム (Ra) を含む、元素周期表に定義される１種以上の化学元素を称する。

20

【００４１】

一以上の実施形態は、選択的触媒還元用触媒を対象にする。触媒は、銅及びアルカリ土類成分で促進化した８員環小孔分子ふるいを含む。触媒は、還元剤の存在下で、窒素酸化物の還元を触媒する効果がある。本明細書では、「促進化した (promoted)」は、分子ふるいに内在の不純物とは対照的に、分子ふるいに意図的に添加される成分を称する。したがって、促進剤 (promoter) は、意図的に添加された促進剤を有さない触媒と比較して触媒の活性を向上させるために、意図的に添加される。

【００４２】

分子ふるいは、８員環細孔開口及び二重６員環二次基礎単位、例えば、以下の構造型：AEI、AFT、AFX、CHA、EAB、ERI、KFI、LEV、SAS、SAT、及びSAVを有するものを有する。一以上の実施形態によれば、それらの構造型により分子ふるいを定義することによって、その構造型、及び同じ構造型を有するSAPO、AlPO及びMeAPO材料等の任意の及び全ての同形の骨格材料を含むことを意図していることは認められているだろう。

30

【００４３】

さらに具体的な実施形態において、アルミノケイ酸塩ゼオライト構造型への言及は、骨格中に置換されたリン又は他の金属を含まない分子ふるいに、材料を限定する。当然ながら、アルミノケイ酸塩ゼオライトは、その後に、鉄、銅、コバルト、ニッケル、セリウム、又は白金族金属等の１種以上の促進剤金属でイオン交換され得る。しかしながら、明確化のために、本明細書では、「アルミノケイ酸塩ゼオライト」は、SAPO、AlPO、及びMeAPO材料等のアルミノリン酸塩材料を除外し、より広い用語「ゼオライト」は、アルミノケイ酸塩及びアルミノリン酸塩を含むことを意図している。

40

【００４４】

一般に、銅及びアルカリ土類成分で促進化した８員環小孔分子ふるいに基づくSCR触媒は、Cu-SSZ-13と同等なNO_x変換活性を示す。一般に、触媒は、良好な低温NO_x変換活性（２００℃で、NO_x変換＞５０％）、及び良好な高温NO_x変換活性（４５０℃で、NO_x変換＞７０％）の両方を示す。NO_x活性は、５００ppmNO、５００ppmNH₃、１０％O₂、５％H₂O、残余のN₂のガス混合物中で、８０，０００h⁻¹の容積基準空間速度で、最大NH₃-スリップ条件で、定常状態条件下で測定される。

50

【 0 0 4 5 】

本明細書では、用語「 Na^+ 型チャバザイト」は、如何なるイオン交換なしでの、このゼオライトのか焼形態を称する。この形態において、一般にゼオライトは、イオン交換部位に Na^+ 及び H^+ カチオンの混合物を含有する。 Na^+ カチオンによって占有される部位の画分は、個別のバッチ及びレシピによって変わる。

【 0 0 4 6 】

分子ふるいは、ゼオライト - ゼオライト又は非ゼオライトであり得、及びゼオライト及び非ゼオライト分子ふるいは、国際ゼオライト学会によってCHA構造とも称される、チャバザイト結晶構造を有し得る。ゼオライトチャバザイトは、ゼオライト群の天然に生じる、近似式： $(\text{Ca}, \text{Na}_2, \text{K}_2, \text{Mg}) \text{Al}_2 \text{Si}_4 \text{O}_{12} \cdot 6 \text{H}_2 \text{O}$ （例えば、水和したカルシウムアルミニウムケイ酸塩）のテクトケイ酸塩鉱物を含む。ゼオライトチャバザイトの3種の合形成態は、「Zeolite Molecular Sieves」(D. W. Breck, published in 1973 by John Wiley & Sons)に記載され、これは参照により本明細書に取り込まれる。Breckにより報告された3種の合形成態は、J. Chem. Soc., p. 2822 (1956), Barrer et al.に記載されるゼオライトK - G、英国特許 番号868, 846 (1961)に記載されるゼオライトD、米国特許番号3, 030, 181に記載されるゼオライトRであり、これらは参照により本明細書に取り込まれる。ゼオライトチャバザイトの別の合形成態、SSZ - 13の合成は、米国特許番号4, 544, 538に記載され、これは参照により本明細書に取り込まれる。チャバザイト結晶構造を有する非ゼオライト分子ふるい、シリコアルミノリン酸塩34(SAPO - 34)の合形成態の合成は、米国特許番号4, 440, 871及び7, 264, 789に記載され、これらは参照により本明細書に取り込まれる。さらに別のチャバザイト構造を有する合成非ゼオライト分子ふるい、SAPO - 44を作製する方法は、米国特許番号6, 162, 415に記載され、これは参照により本明細書に取り込まれる。

【 0 0 4 7 】

一以上の実施形態において、銅及びアルカリ土類成分で促進化した8員環小孔分子ふるいは、AEI、AFT、AFX、CHA、EAB、ERI、KFI、LEV、SAS、SAT、及びSAVからなる群から選択される。具体的な実施形態において、銅及びアルカリ土類成分で促進化した8員環小孔分子ふるいは、全てのアルミノケイ酸塩、ホウケイ酸塩、ガロケイ酸塩、MeAPSO、及びMeAPO組成物を含み得る。これらは、限定されないが、SSZ - 13、SSZ - 62、天然チャバザイト、ゼオライトK - G、リンデD、リンデR、LZ - 218、LZ - 235、LZ - 236、ZK - 14、SAPO - 34、SAPO - 44、SAPO - 47、及びZYT - 6、CuSAPO - 34、CuSAPO - 44、及びCuSAPO - 47を含む。しかしながら、具体的な実施形態において、8員環小孔分子ふるいは、SSZ - 13及びSSZ - 62等のアルミノケイ酸塩組成物を有し、ホウケイ酸塩、ガロケイ酸塩、MeAPSO、SAPO、及びMeAPO組成物を除外するだろう。

【 0 0 4 8 】

一以上の実施形態において、8員環小孔分子ふるいは、CHA結晶構造を有し、CHA結晶構造を有するアルミノケイ酸塩ゼオライト、SAPO、ALPO、及びMeAPOからなる群から選択される。特に、CHA結晶構造を有する8員環小孔分子ふるいは、CHA結晶構造を有するアルミノケイ酸塩ゼオライトである。具体的な実施形態において、CHA結晶構造を有する8員環小孔分子ふるいは、SSZ - 13及びSSZ - 62等のアルミノケイ酸塩組成物を有するだろう。

【 0 0 4 9 】

質量%銅：

銅及びアルカリ土類成分で促進化した8員環小孔分子ふるいのCu含有量は、CuOとして計算され、揮発性物質なしを基準として報告すると、具体的な実施形態において、少なくとも約1.5質量%、さらに具体的には少なくとも約2質量%、及びさらにいっそう

10

20

30

40

50

具体的な実施形態において、少なくとも約 2.5 質量%である。さらにいっそう具体的な実施形態において、銅及びアルカリ土類成分で促進化した 8 員環小孔分子ふるいの Cu 含有量は、CuO として計算され、それぞれの場合、揮発性物質なしを基準として報告されたか焼した分子ふるいの総質量に基づいて、約 10 質量%以下、具体的には約 9 質量%以下、約 8 質量%以下、約 7 質量%以下、約 6 質量%以下、約 5 質量%以下、さらに具体的には約 4 質量%以下、及びさらにいっそう具体的には約 3.5 質量%以下の範囲である。したがって、具体的な実施形態において、銅及びアルカリ土類成分で促進化した 8 員環小孔分子ふるいの範囲は、CuO として計算され、それぞれの場合、揮発性物質なしを基準として報告すると、約 1 ~ 10 質量%、さらに具体的には約 1 ~ 9 質量%、さらにいっそう具体的には約 2 ~ 8 質量%、さらにいっそう具体的には約 2 ~ 約 7 質量%である。全ての質量%の値は、揮発性物質なしを基準として報告される。

10

【0050】

アルカリ土類促進剤

一以上の実施形態において、アルカリ土類成分は、バリウム、マグネシウム、ベリリウム、カルシウム、ストロンチウム、ラジウム、及びそれらの組合せから選択される。具体的な実施形態において、アルカリ土類成分は、バリウム、マグネシウム、カルシウム、及びそれらの組合せから選択される。さらに具体的な実施形態において、アルカリ土類成分は、バリウムである。

【0051】

一以上の実施形態において、アルカリ土類成分の負荷量は、5 質量%未満である。具体的な実施形態において、アルカリ土類成分の負荷量は、4 質量%、3 質量%、2.5 質量%、2 質量%、1.5 質量%、又は 1 質量%未満である。さらに具体的な実施形態において、アルカリ土類成分の負荷量は、0.5 質量%未満である。

20

【0052】

一以上の実施形態において、銅及びアルカリ土類成分は、8 員環小孔分子ふるい中へ交換される。

【0053】

シリカ/アルミナ:

具体的な実施形態において、銅及びアルカリ土類成分で促進化した 8 員環小孔分子ふるいは、約 1.5 より大きい、さらにいっそう具体的には約 2.0 より大きい、シリカのアルミナに対するモル比を有するアルミノケイ酸塩ゼオライトである。具体的な実施形態において、銅及びアルカリ土類成分で促進化した 8 員環小孔分子ふるいは、約 2.0 ~ 約 2.56 の範囲の、さらに具体的には、約 2.5 ~ 約 4.0 の範囲の、シリカのアルミナに対するモル比を有する。

30

【0054】

具体的な実施形態において、銅のアルミニウムに対する元素比は、約 0.25 を超える。さらに具体的な実施形態において、銅のアルミニウムに対する比は、約 0.25 ~ 約 1、さらにいっそう具体的には、約 0.25 ~ 約 0.5 である。さらにいっそう具体的な実施形態において、銅のアルミニウムに対する比は、約 0.3 ~ 約 0.4 である。

【0055】

SCR 活性:

具体的な実施形態において、銅及びアルカリ土類で促進化した 8 員環小孔分子ふるいは、 80000 h^{-1} のガス時間空間速度で測定された、少なくとも 50% の 200 での経時変化後の NO_x 変換を示す。具体的な実施形態において、銅及びアルカリ土類で促進化した 8 員環小孔分子ふるいは、 80000 h^{-1} のガス時間空間速度で測定される、少なくとも 70% の 450 での経時変化後の NO_x 変換を示す。さらに具体的には、500 ppm NO 、500 ppm NH_3 、10% O_2 、5% H_2O 、残余の N_2 のガス混合物中で、最大 NH_3 - スリップ条件で、定常状態条件下で、 80000 h^{-1} のガス時間容積基準空間速度で測定される、200 での経時変化後の NO_x 変換は、少なくとも 55% であり、450 で少なくとも 75% であり、さらにいっそう具体的には 200 での

40

50

経時変化後の NO_x 変換は、少なくとも60%であり、450 で少なくとも80%である。芯材(core)は、チューブ炉内で、 $4,000\text{ h}^{-1}$ の空間速度で、10% H_2O 、10% O_2 、残余の N_2 を含有するガス流中で、850 で6時間、熱水経時変化された。

【0056】

SCR活性の測定は、例えばWO2008/106519等の文献において、明示されている。

【0057】

ナトリウム含有量：

具体的な実施形態において、銅及びアルカリ土類で促進化した8員環小孔分子ふるいは、か焼した分子ふるいの総質量に基づいて2質量%未満のナトリウム含有量(揮発性物質なしを基準として、 Na_2O として報告される)を有する。さらに具体的な実施形態において、ナトリウム含有量は、1質量%未満、さらにいっそう具体的には2000ppm未満、さらにいっそう具体的には1000ppm未満、さらにいっそう具体的には500ppm未満、最も具体的には100ppm未満である。

10

【0058】

Na:Al:

具体的な実施形態において、銅及びアルカリ土類で促進化した8員環小孔分子ふるいは、0.7未満のナトリウムのアルミニウムに対する元素比を有する。さらに具体的な実施形態において、ナトリウムのアルミニウムに対する元素比は、0.35未満、さらにいっそう具体的には0.07未満、さらにいっそう具体的には0.03未満、及びさらにいっそう具体的には0.02未満である。

20

【0059】

Na:Cu:

具体的な実施形態において、銅及びアルカリ土類成分で促進化した8員環小孔分子ふるいは、0.5より大きい銅のナトリウムに対する元素比を有する。さらに具体的な実施形態において、銅のナトリウムに対する元素比は、1より大きく、さらにいっそう具体的には10より大きく、さらにいっそう具体的には50より大きい。

【0060】

CHA型分子ふるいの従来型のゼオライト合成

30

CHA構造を有する分子ふるいの従来型の合成として言及されるものにおいては、シリカ源、アルミナ源、及び構造指向剤が、アルカリ水性条件下で混合される。典型的なシリカ源は、種々の種類のヒュームドシリカ、沈殿シリカ、及びコロイド状シリカ、並びにケイ素アルコキシドを含む。典型的なアルミナ源は、ペーマイト、擬似ペーマイト(pseudo-boehmite)、水酸化アルミニウム、硫酸アルミニウム又はアルミン酸ナトリウム等のアルミニウム塩、及びアルミニウムアルコキシドを含む。水酸化ナトリウムが、典型的に反応混合物に添加される。この合成用の典型的な構造指向剤は、アダマンチルトリメチルアンモニウム水酸化物であるが、しかし他のアミン及び/又は第4級アンモニウム塩が、後者の構造指向剤に置き換え、又は加えられ得る。反応混合物は、圧力容器内で、攪拌しながら加熱され、結晶SSZ-13生成物を生じる。典型的な反応温度は、100及び200の範囲内であり、具体的な実施形態においては、135及び170の間である。典型的な反応時間は、1時間及び30日間の間であり、具体的な実施形態においては、10時間及び3日間の間である。

40

【0061】

反応の終わりに、任意にpHが6及び10の間に、具体的な実施形態においては、7及び7.5の間に調整され、生成物が濾過され、水で洗浄される。任意の酸が、pHの調整のために使用され得、具体的な実施形態において、硝酸が使用される。別法として、生成物は遠心分離され得る。有機添加剤は、固体生成物の取り扱い及び単離に役立つように使用され得る。噴霧乾燥は、生成物の加工における任意の工程である。固体生成物は、空気又は窒素中で、熱的に処理される。別法として、それぞれのガス処理は、様々な順序で適

50

用され得るか、又はガスの混合物が適用され得る。典型的なか焼温度は、400 ~ 850 の範囲内である。

【0062】

NH₄ - チャバザイトを形成するための任意のNH₄ - 交換：

任意に、得られたアルカリ金属分子ふるいは、NH₄ - 交換され、NH₄ - チャバザイトを形成する。NH₄ イオン交換は、当技術分野で知られた種々の技術、例えば、Bleken, F.; Bjorgen, M.; Palumbo, L.; Bordiga, S.; Svelle, S.; Lillerud, K.-P.; and Olsbye, U. Topics in Catalysis 52, (2009), 218 - 228 に従って実行され得る。

10

【0063】

本発明の実施形態に従うCHA型ゼオライトの合成

一以上の実施形態によれば、銅で促進化し、アルカリ土類でも促進化した8員環小孔分子ふるいを含む選択的触媒還元用触媒の合成方法。一以上の実施形態において、銅及びアルカリ土類成分で促進化した8員環小孔分子ふるいを含む選択的触媒還元用触媒の合成方法が提供される。特に、触媒は、銅及びバリウムで促進化したSSZ-13を含む。銅及びアルカリ土類で促進化したCHA型ゼオライト、特にSSZ-13及びSSZ-62等のCHA型アルミノケイ酸塩ゼオライトの合成が提供される。

【0064】

一般に、バリウムは、Ba²⁺塩溶液の銅で促進化した8員環小孔分子ふるいの水性スラリー中への滴加によって、銅で促進化した小孔分子ふるい(例えばCu-SSZ-13)中に取り込まれる。pHを、約5.5に調整し、続いて少なくとも12時間、混合物を攪拌する。前駆体スラリーが、所望の粒径のD₉₀値に前粉状化(pre-mill)する。その後、結果として得られたバリウム及び銅で促進化した8員環小孔分子ふるいを、セラミックフロースルーハニカム上へコーティングする。

20

【0065】

BET：

具体的な実施形態において、銅及びアルカリ土類成分で促進化した8員環小孔分子ふるいは、少なくとも約400 m²/g、さらに具体的には少なくとも約550 m²/g、さらにいっそう具体的には少なくとも約650 m²/gのDIN66131に従って測定されたBET表面積を示す。具体的な実施形態において、銅及びアルカリ土類成分で促進化した8員環小孔分子ふるいを含む選択的触媒還元用触媒は、約400 ~ 約750 m²/gの範囲、さらに具体的には約500 ~ 約750 m²/gの範囲、さらにいっそう具体的には約600からのBET表面積を示す。

30

【0066】

結晶子の平均長：

具体的な実施形態において、か焼した銅及びアルカリ土類成分で促進化した8員環小孔分子ふるいの結晶子は、SEMによって測定された、10ナノメートル~100マイクロメートルの範囲、具体的には50ナノメートル~5マイクロメートルの範囲、さらに具体的には50ナノメートル~500ナノメートルの範囲の平均長を有する。

40

【0067】

形状：

本発明の実施形態に従う銅及びアルカリ土類成分で促進化した8員環小孔分子ふるいは、上記の分離技術、例えばデカンテーション、ろ過、遠心分離、又は噴霧等から得られた粉末又は噴霧された材料の形態で提供され得る。

【0068】

一般に、粉末又は噴霧された材料は、例えば、所望の形状、例えば錠剤、円柱、球等の成形品を得るための適切な締め固めによって、如何なる他の化合物なしに成形され得る。

【0069】

例として、粉末又は噴霧された材料は、当技術分野で良く知られた適切な修飾剤(modi

50

fier)と混合されるか、又はコーティングされる。例として、シリカ、アルミナ、ゼオライト又は耐熱性バインダー(例えば、ジルコニウム前駆体)等の修飾剤が使用され得る。粉末又は噴霧された材料は、任意に適切な修飾剤で混合又はコーティングした後、例えば、水と共にスラリーに形成され、適切な耐熱性担体上に被着され得る(例えば、WO 2008/106519)。

【0070】

本発明の実施形態の銅及びアルカリ土類細分で促進化した8員環小孔分子ふるいはまた、任意の他の適切な形状の押出成形品、ペレット、錠剤又は粒子の形状で、粒子状触媒の充填床として、又は平板、サドル、チューブ等の成形部品としての使用のためにも提供され得る。

10

【0071】

具体的な実施形態において、分子ふるいは、実質的にアルミナ及びシリカからなり、約1~1000の範囲、及び具体的な実施形態において、1~500の範囲のシリカのアルミナに対する比を有し、さらに具体的な実施形態において、5~300、5~200、5~100、10~90、10~80、10~70、10~60、10~50、10~40、10~35及び10~30の範囲は、本発明の範囲内である。具体的な実施形態において、分子ふるいは、銅及びバリウムの両方で促進化したSSZ-13及び/又はSSZ-62である。

【0072】

SCR/排ガス処理システム：

20

一般に、上記の銅及びアルカリ土類成分で促進化した8員環小孔分子ふるいは、分子ふるい、吸収剤、触媒、触媒担体、又はそれらのバインダーとして使用され得る。特に具体的な実施形態において、その材料は触媒として使用される。

【0073】

また、また、本発明の実施形態は、本発明の実施形態に従う銅及びアルカリ土類成分で促進化した8員環小孔分子ふるいが、触媒活性材料として使用される化学反応を触媒する方法に関連する。

【0074】

とりわけ、前記触媒は、窒素酸化物(NO_x)の選択的還元(SCR)のための触媒として； NH_3 の酸化のため、特にディーゼルシステムにおける NH_3 スリップ(NH_3 slip)の酸化のため； N_2O の分解のため；煤酸化のため；予混合圧縮着火(Homogeneous Charge Compression Ignition)(HCCI)エンジン等の高度排ガスシステム(Advanced Emission System)における排ガス制御のため；流動式接触分解(fluid catalytic cracking)(FCC)プロセスにおける添加剤として；有機変換反応における触媒として；又は「固定汚染源(stationary source)」プロセスにおいて使用され得る。酸化反応における応用のため、具体的な実施形態において、さらなる貴金属成分が銅チャバザイトに添加される(例えば、Pd、Pt)。

30

【0075】

したがって、本発明の実施形態はまた、適切な還元条件下で、 NO_x を含有する流を、本発明の実施形態に従う銅及びアルカリ土類成分で促進化した8員環小孔分子ふるいを含有する触媒と接触させることによって、窒素酸化物(NO_x)を選択的に還元する方法に；適切な酸化条件下で、 NH_3 を含有する流を、本発明の実施形態に従う銅及びアルカリ土類成分で促進化した8員環小孔分子ふるいを含む選択的触媒還元用触媒と接触させることによって、 NH_3 を酸化、特にディーゼルシステムにおける NH_3 スリップを酸化する方法に；適切な分解条件下で、 N_2O を含有する流を、本発明の実施形態に従う銅及びアルカリ土類成分で促進化した8員環小孔分子ふるいを含む選択的触媒還元用触媒と接触させることによって、 N_2O を分解する方法に；適切な条件下で、排ガス流を、本発明の実施形態に従う銅及びアルカリ土類成分で促進化した8員環小孔分子ふるいを含む選択的触媒還元用触媒と接触させることによって、予混合圧縮着火(HCCI)エンジン等の高度排ガスシステムにおける排ガスを制御する方法に；銅及びアルカリ土類成分で促進化した

40

50

8員環小孔分子ふるいを含む選択的触媒還元用触媒を添加剤として使用する流動式接触分解FCCプロセスに；適切な変換条件下で、有機化合物を本発明の実施形態に従う銅及びアルカリ土類成分で促進化した8員環小孔分子ふるいを含む選択的触媒還元用触媒と接触させることによって、有機化合物を変換する方法に；本発明の実施形態に従う銅及びアルカリ土類成分で促進化した8員環小孔分子ふるいを含有する触媒が使用される、「固定汚染源」プロセスにも関連する。

【0076】

特に、本発明の実施形態に従う銅及びアルカリ土類成分で促進化した8員環小孔分子ふるいを含む選択的触媒還元用触媒が、触媒活性材料として使用される窒素酸化物の選択的還元は、アンモニア又は尿素の存在下で達成される。アンモニアは、固定式発電所用に選択される還元剤であるが、尿素は、移動型のSCRシステム用に選択される還元剤である。典型的に、SCRシステムは、車両の排ガス処理システムに組み込まれ、また、典型的には、以下の主要素：本発明の実施形態に従う銅及びアルカリ土類成分で促進化した8員環小孔分子ふるいを含む選択的触媒還元用触媒；尿素貯蔵タンク；尿素ポンプ；尿素注入系（urea dosing system）；尿素インジェクター／ノズル；及びそれぞれの制御装置（control unit）を含む。

【0077】

NO_xを還元する方法：

したがって、本発明はまた、窒素酸化物（NO_x）を選択的に還元する方法であって、窒素酸化物（NO_x）を含有するガス流、例えば、工業プロセス又は工程において形成される排ガス、具体的な実施形態においては、アンモニア及び／又は尿素も含有するガス流が、本発明の実施形態に従う銅及びアルカリ土類成分で促進化した8員環小孔分子ふるいを含む選択的触媒還元用触媒と接触される方法にも関連する。

【0078】

用語窒素酸化物、NO_xは、本発明の実施形態に関連して使用される場合、窒素の酸化物、特に酸化二窒素（N₂O）、一酸化窒素（NO）、三酸化二窒素（N₂O₃）、二酸化窒素（NO₂）、四酸化二窒素（N₂O₄）、五酸化二窒素（N₂O₅）、過酸化窒素（NO₃）を指定する。

【0079】

本発明の実施形態に従う銅及びアルカリ土類成分で促進化した8員環小孔分子ふるい、又は本発明の実施形態に従って得られる若しくは得られた銅及びアルカリ土類成分で促進化した8員環小孔分子ふるいを含む選択的触媒還元用触媒を使用して還元される窒素酸化物は、任意のプロセスによって、例えば、排ガス流として得られ得る。とりわけ、アジピン酸、硝酸、ヒドロキシルアミン誘導体、カプロラクタム、グリオキサール、メチルグリオキサール、グリオキシル酸を製造するプロセスにおいて、又は窒素含有物質を燃焼するプロセスにおいて得られるような排ガス流が、言及され得る。

【0080】

特に具体的な実施形態において、本発明の実施形態に従う銅及びアルカリ土類成分で促進化した8員環小孔分子ふるい、又は本発明の実施形態に従って得られる若しくは得られた銅及びアルカリ土類成分で促進化した8員環小孔分子ふるいを含む選択的触媒還元用触媒は、内燃機関、特に、化学量論の燃焼に要求される量を超えて空気を有する燃焼条件、すなわち希薄な条件で作動する、ディーゼルエンジンの排ガスからの窒素酸化物（NO_x）の除去のために使用される。

【0081】

したがって、本発明の実施形態はまた、内燃機関、特に、化学量論の燃焼に要求される量を超えて空気を有する燃焼条件、すなわち希薄な条件で作動するディーゼルエンジンの排ガスからの窒素酸化物（NO_x）を除去する方法であって、本発明の実施形態に従う銅及びアルカリ土類成分で促進化した8員環小孔分子ふるい、又は本発明の実施形態に従って得られる若しくは得られた銅及びアルカリ土類成分で促進化した8員環小孔分子ふるいを含む選択的触媒還元用触媒が、触媒活性材料として使用される方法にも関連する。

【 0 0 8 2 】

本発明の実施形態は、任意にアンモニア、尿素、及び／又は炭化水素等の還元剤、具体的な実施形態においては、アンモニア及び／又は尿素を含有する排ガス流、並びに基板上に配置された、上記プロセスによって得られる又は得られた、銅及びアルカリ土類成分で促進化した 8 員環小孔分子ふるいを含有する選択的触媒還元用触媒、例えば煤フィルター及びディーゼル酸化触媒等を含む排ガス処理システムに関連する。

【 0 0 8 3 】

触媒化又は非触媒化した煤フィルターは、前記触媒製品の上流又は下流であり得る。具体的な実施形態において、ディーゼル酸化触媒は、前記触媒製品の上流に位置している。具体的な実施形態において、前記ディーゼル酸化触媒及び前記触媒化した煤フィルターは、前記触媒製品から上流である。

10

【 0 0 8 4 】

具体的な実施形態において、排ガスは、ディーゼルエンジンから排ガスシステムにおける下流位置へ搬送され、さらに具体的な実施形態において、 NO_x を含んでおり、還元剤が添加され、添加された還元剤を有する排ガス流が前記触媒製品へ搬送される。

【 0 0 8 5 】

例えば、触媒化煤フィルター、ディーゼル酸化触媒、及び還元剤は、WO 2 0 0 8 / 1 0 6 5 1 9 に記載され、参照により取り込まれる。具体的な実施形態において、煤フィルターは、チャンネルが交互に遮蔽されて、ガス流が一方方向（入口方向）からチャンネルへ入り、チャンネル壁を通して流れ、他方向（出口方向）からチャンネルを出て行くことを可能とする、壁流フィルター基板（wall-flow filter substrate）を含む。

20

【 0 0 8 6 】

アンモニア酸化触媒は、システムからの任意のスリップしたアンモニアを除去するために、触媒製品の下流に供給され得る。具体的な実施形態において、AMOX 触媒は、白金、パラジウム、ロジウム又はそれらの組合せ等の白金族金属を含み得る。さらに具体的な実施形態において、AMOX 触媒は、銅及びアルカリ土類成分で促進化した 8 員環小孔分子ふるいを含有するウォッシュコートを含み得る。

【 0 0 8 7 】

そのような AMOX 触媒は、SCR 触媒を含む排ガス処理システムにおいて有用である。同一出願人による米国特許番号 5, 5 1 6, 4 9 7 に記載された通り（この全体の内容は、参照により取り込まれる）、酸素、窒素酸化物、及びアンモニアを含有するガス流は、連続して第一及び第二の触媒を通過され、第一の触媒は窒素酸化物の還元により働き、第二の触媒は過剰なアンモニアの酸化又は他の分解により働く。米国特許番号 5, 5 1 6, 4 9 7 に記載された通り、第一の触媒は、ゼオライトを含む SCR 触媒であり得、第二の触媒は、ゼオライトを含む AMOX 触媒であり得る。

30

【 0 0 8 8 】

AMOX 及び／又は SCR 触媒組成物は、フロースルー（flow through）、又は壁流フィルター上にコーティングされ得る。壁流基板が利用される場合、結果として生じるシステムはガス状汚染物質と共に、粒子状物質を除去することが出来るだろう。壁流フィルター基板は、コージライト、チタン酸アルミニウム、又は炭化ケイ素等の、当技術分野で一般に知られる材料から作製され得る。壁流基板上の触媒組成物の負荷量は、多孔性、及び壁厚等の基板特性に依存し、典型的にはフロースルー基板上の負荷量より低いことが理解されるだろう。

40

【 0 0 8 9 】

金属のイオン交換：

窒素酸化物の SCR を促進するため、適切な金属が、分子ふるい材料中へ交換される。適切な金属は、限定されないが、銅、鉄、コバルト、ニッケル、マンガン、セリウム、白金、パラジウム、ロジウム及びそれらの組合せを含む。具体的な実施形態において、銅が、分子ふるい中へイオン交換される。金属は、分子ふるいの製造の後に交換され得る。一以上の実施形態によれば、適合したコロイド（tailored colloid）が、構造指向剤、シリ

50

カ源、アルミナ源及び金属イオン（例えば、銅）源を含むように、金属の少なくとも一部が、適合したコロイド中に含まれ得る。

【 0 0 9 0 】

窒素酸化物のSCRのさらなる促進のため、適切なアルカリ土類が、分子ふるい材料中へ交換される。適切なアルカリ土類は、限定されないが、バリウム、マグネシウム、ベリリウム、カルシウム、ストロンチウム、ラジウム、及びそれらの組合せを含む。具体的な実施形態において、アルカリ土類成分は、バリウム、マグネシウム、カルシウム、及びそれらの組合せから選択される。特に具体的な実施形態において、バリウムが、分子ふるいの中に交換される。金属は、分子ふるいの製造の後、交換され得る。

【 0 0 9 1 】

金属チャバザイトを形成するためのアルカリ金属又は NH_4 -チャバザイト中への銅交換：

具体的な実施形態において、銅は、アルカリ金属又は NH_4 -チャバザイト中へイオン交換され、 Cu -チャバザイトを形成する。酢酸銅が使用される場合、銅イオン交換において使用される液体銅溶液の銅濃度は、具体的な実施形態において、約0.01～約0.4モルの範囲、さらに具体的には約0.05～約0.3モルの範囲、さらにいっそう具体的には約0.1～約0.25モルの範囲、さらにいっそう具体的には約0.125～約0.25モルの範囲、さらにいっそう具体的には約0.15～約0.225モルの範囲、及びさらにいっそう好ましくは約0.2からの範囲である。

【 0 0 9 2 】

本発明の実施形態によれば、本発明の8員環小孔分子ふるいは、触媒プロセスにおいて、例えば、触媒及び/又は触媒担体として、さらに具体的には触媒として使用される。一般に、本発明の8員環小孔分子ふるいは、任意の考えられる触媒プロセスであり、少なくとも1種の有機化合物、さらに具体的には少なくとも1個の炭素-炭素及び/又は炭素-酸素及び/又は炭素-窒素結合を含む有機化合物、さらに具体的には少なくとも1個の炭素-炭素及び/又は炭素-酸素結合を含む有機化合物、さらにいっそう具体的には少なくとも1個の炭素-炭素結合を含む有機化合物の変換を伴うプロセスにおいて使用され得る。本発明の特に具体的な実施形態において、8員環小孔分子ふるいは、メタノールからオレフィンへの(MTO)反応、エチレンからプロピレンへの(ETP)反応、並びにメタノール及びエチレンの共反応(CME)の任意の一以上の反応において、触媒及び/又は触媒担体として使用される。そのプロセスは、化合物を本発明の実施形態に従う触媒と接触させることを伴う。

【 0 0 9 3 】

本発明のさらなる実施形態によれば、本発明の8員環小孔分子ふるいは、少なくとも1個の窒素-酸素結合を含む少なくとも1種の化合物の変換を伴う触媒プロセスにおいて使用される。本発明の一以上の実施形態によれば、8員環小孔分子ふるいは、窒素酸化物 NO_x の選択的還元のための選択的触媒還元(SCR)において； NH_3 の酸化のため、特にディーゼルシステムにおける NH_3 スリップの酸化のため； N_2O の分解のため、触媒及び/又は触媒担体として使用される。用語窒素酸化物、 NO_x は、本発明に関連して使用される場合、窒素の酸化物、特に酸化二窒素(N_2O)、一酸化窒素(NO)、三酸化二窒素(N_2O_3)、二酸化窒素(NO_2)、四酸化二窒素(N_2O_4)、五酸化二窒素(N_2O_5)、過酸化窒素(NO_3)を指定する。本発明の特に具体的な実施形態によれば、少なくとも1個の窒素-酸素結合を含む少なくとも1種の化合物の変換を伴う触媒プロセスにおいて使用される、8員環小孔分子ふるいは、 Cu を含む。プロセスは、化合物を本発明の実施形態に従う触媒と接触させることにより遂行され得る。

【 0 0 9 4 】

したがって、本発明はまた、適切な還元条件下で、 NO_x を含有する流を、本発明に従う8員環小孔分子ふるいを含有する触媒と接触させることによって、窒素酸化物 NO_x を選択的に還元する方法に；適切な酸化条件化で、 NH_3 を含有する流を、本発明に従う8員環小孔分子ふるいを含有する触媒と接触させることによって、 NH_3 を酸化する、特に

10

20

30

40

50

ディーゼルシステムにおける NH_3 スリップを酸化する方法に；適切な分解条件下で、 N_2O を含有する流を、8員環小孔分子ふるいを含有する触媒と接触させることによって、 N_2O を分解する方法に；適切な条件下で、排ガス流を、8員環小孔分子ふるいを含む触媒と接触させることによって、予混合圧縮着火（HCCI）エンジン等の高度排ガスシステムにおける排ガスを制御する方法に；8員環小孔分子ふるいを添加剤として使用する流動式接触分解FCCプロセスに；適切な変換条件下で、有機化合物を、8員環小孔分子ふるいを含有する触媒と接触させることによって、有機化合物を変換する方法に；分子ふるい材料を含有する触媒を使用する、「固定汚染源」プロセスにも関連する。

【0095】

それにより、本発明の実施形態はまた、窒素酸化物 NO_x を選択的に還元する方法であって、窒素酸化物 NO_x を含有し、具体的にはアンモニア及び／又は尿素も含有するガス流が、例えば、成形触媒、具体的には8員環小孔分子ふるいが適切な耐熱性担体上に、さらにいっそう具体的には「ハニカム」担体上に被着される成形触媒の形態等の、本発明に従う8員環小孔分子ふるい、又は本発明に従って得られる若しくは得られた8員環小孔分子ふるい材料と接触される方法にも関連する。

10

【0096】

本発明の実施形態に従って得られる又は得られた8員環小孔分子ふるいを含む触媒を使用して還元される窒素酸化物は、任意のプロセスによって、例えば排ガス流として得られ得る。とりわけ、アジピン酸、硝酸、ヒドロキシルアミン誘導体、カプロラクタム、グリオキサール、メチルグリオキサール、グリオキシル酸を製造するプロセスにおいて、又は窒素含有物質を燃焼するプロセスにおいて得られるような排ガス流が、言及され得る。

20

【0097】

具体的な実施形態において、8員環小孔分子ふるい、又は本発明の実施形態に従って得られる若しくは得られた8員環小孔分子ふるいは、成形触媒として、さらにいっそう具体的には、8員環小孔分子ふるいが適切な耐熱性担体上に、さらにいっそう具体的には「ハニカム」担体上に被着される成形触媒として、窒素酸化物 NO_x の選択的還元のために、すなわち窒素酸化物の選択的触媒還元のために使用される。特に、本発明の実施形態に従う8員環小孔分子ふるいが、触媒活性材料として使用される窒素酸化物の選択的還元は、アンモニア又は尿素の存在下で実行される。アンモニアは、固定式発電所用に選択される還元剤であるが、尿素は、移動型のSCRシステム用に選択される還元剤である。典型的に、SCRシステムは、エンジン及び車両設計中に組み込まれ、また、典型的に以下の主要要素：本発明の実施形態に従う8員環小孔分子ふるいを含むSCR触媒；尿素貯蔵タンク；尿素ポンプ；尿素注入系（urea dosing system）；尿素インジェクター／ノズル；及びそれぞれの制御装置（control unit）を含む。

30

【0098】

さらに具体的な実施形態は、内燃機関、特に、化学量論の燃焼に要求される量を超えて空気を有する燃焼条件、すなわち希薄運転モードで作動するディーゼルエンジンの排ガスからの窒素酸化物 NO_x の除去のための本発明に従う8員環小孔分子ふるい、又は本発明に従って得られる若しくは得られた8員環小孔分子ふるいを含む触媒の使用に関連する。

【0099】

したがって、本発明の実施形態はまた、内燃機関、特に、化学量論の燃焼に要求される量を超えて空気を有する燃焼条件、すなわち希薄な条件で作動するディーゼルエンジンの排ガスからの窒素酸化物 NO_x を除去する方法であって、本発明に従う8員環小孔分子ふるい、又は本発明に従って得られる若しくは得られた8員環小孔分子ふるいを含有する触媒が、触媒活性材料として使用される方法にも関連する。

40

【0100】

したがって、本発明の実施形態は、本発明の8員環小孔分子ふるいの使用、特に触媒の分野における、及び／又は排ガスの処理であり、前記排ガス処理が工業及び自動車の排ガス処理を含む、排ガス処理における使用に関連する。これらの及び他の応用において、本発明の8員環小孔分子ふるいは、例として、分子ふるい、触媒、及び／又は触媒担体とし

50

て使用され得る。

【 0 1 0 1 】

ここで、以下の実施例を参照して本発明を説明する。本発明のいくつかの例示の実施形態を記載する前に、本発明は、以下の記載で説明される構成又はプロセス工程の詳細によって限定されないことが理解されるべきである。本発明は、他の実施形態、及び種々の方法で実施又は実行することが可能である。

【実施例】

【 0 1 0 2 】

[実施例 1 : 触媒試料の調製 (C u - S S Z - 1 3 、比較例)]

C u - C H A 粉末触媒を、30のシリカ/アルミナモル比を有する100gの NH_4^+ -型C H Aを400mlの酢酸銅 (I I) の約1.0M溶液と混合して、調製した。 NH_4^+ -型C H A及び銅イオンの間のイオン交換反応は、約80で約1時間スラリーを攪拌することによって実行した。その後、結果として生じた混合物をろ過し、ろ液が透明且つ無色で、実質的に試料中に残存する可溶の又は遊離の銅が無いことを示すまで、800mlの脱イオン水で3回洗浄し、洗浄した試料を、室温、空气中で乾燥した。

【 0 1 0 3 】

その後、結果として得られたC u - C H A生成物を、640、空气中で6時間か焼した。得られたC u - C H A触媒は、I C P分析による測定として、2から3.5質量%でC u Oを含んでいた。C u - C H Aスラリーを、90gの上記のC u - C H Aを215mlの脱イオン水と混合して、調製した。スラリーを粉状化 (m i l l) し、低濃度酢酸中の酢酸ジルコニウム (30% Z r O ₂ を含む) のバインダーを、スラリー中へ攪拌しながら添加した。

【 0 1 0 4 】

スラリーを400c p s i (セル / 平方インチ) のセル密度、及び6m i l の壁厚を有する、1" D × 3" L 多孔性セラミックコア上へコーティングした。コーティングしたコアを、110で、3時間乾燥し、約450で1時間か焼した。コーティングプロセスを1回繰り返して、2 ~ 3 g / i n ³ の範囲の目標ウォッシュコート負荷量を得た。

【 0 1 0 5 】

[実施例 2]

バリウムを取り込んだC u - S S Z - 1 3 (B a - C u - S S Z - 1 3) を、実施例 1 に従って調製したC u - S S Z - 1 3 の水性スラリー中にB a ²⁺ 塩溶液を滴加することによって調製した。実施例 1 において得られたC u - C H Aろ過ケーキを粉碎し、その後600で4時間か焼した。その後水性スラリーを45%目標固形分に調製し、続いて、ゼオライト固形分に基づいて、5% Z r O A c バインダーを添加した。混合物を良く混合して、その後粉状化 (m i l l) した。B a (O A c) ₂ の溶液 (30m l 、 0.5質量% B a O 負荷のため0.00822g / ゼオライトg) を、スラリーへ攪拌しながら滴加した。p Hは、15%水酸化アンモニウム溶液を使用して、4.5に調節した。スラリーは、その場でB a ²⁺ のイオン交換のために、一晚 (少なくとも12時間) 回転させた。結果として得られたB a - C u - S S Z - 1 3 スラリーを、セラミック製フロースローハニカム上へコーティングする。

【 0 1 0 6 】

[実施例 3 : 試料試験 (sample testing)]

コーティングされたモノリス試験スコア (monolithic test score) の調製のため、ろ過ケーキ (600、空气中で1時間か焼後、測定された45%の水分含有量) に脱イオン水を添加して、38 ~ 45%の固形分含有量のスラリーを作製した。その後C u - C H Aスラリーを、セラミックボールミル中で、前方レーザー散乱 (forward Laser Scattering) を使用するS y m p a t e c 粒径分析器で測定される10μm未満 (例えば4 ~ 10μm) のD₉₀の粒径へ粉状化 (m i l l) した。触媒の固有の活性を調べるため、酸又はバインダーを、スラリーに全く添加しなかった。粉状化 (m i l l) したスラリーを、400c p s i のセル密度、及び6m i l の壁厚を有する、1" 直径 × 2" 長さのセラミック製モ

10

20

30

40

50

ノリス（NGK）上へコーティングした。目標の乾燥増量（WO2008/106519における活性触媒の負荷量に相当する）は、 2 g/in^3 であった。典型的には、追加のコーティングの固形分含有量は、所望の目標乾燥増量の増加を満たすように調節しており、その目標に到達するために2～3回のコーティングが必要であった。それぞれのコーティングの後、コアを、空气中、 90°C で3時間乾燥した。最後の乾燥工程に続いて、マッフル炉にて空气中、 450°C で1時間か焼した。

【0107】

窒素酸化物選択的触媒還元（SCR）効率及び選択性を、 500 ppm のNO、 500 ppm の NH_3 、 $10\%\text{ O}_2$ 、 $5\%\text{ H}_2\text{O}$ 、残余の N_2 を含有する供給ガス混合物を、 $1\text{ " D} \times 3\text{ " L}$ 触媒コアを含有する定常状態の反応器へ加えることで測定した。反応は、 $80,000\text{ hr}^{-1}$ の空間速度で、 $150 \sim 460^\circ\text{C}$ の温度範囲をわたって行なった。

10

【0108】

試料を、 $10\%\text{ H}_2\text{O}$ の存在下で、 750°C で5時間、触媒コアの熱水経時変化し、続いて、未処理の触媒コアでのSCR評価のために上記で説明した同様なプロセスによって窒素酸化物のSCR効率及び選択性を測定した。

【0109】

図1は、実験用反応器で得られた定常状態の NO_x 変換で、実施例1を実施例2と比較する。結果を表1にまとめる。

【0110】

【表1】

20

実施例#	温度 ($^\circ\text{C}$)	NO_x 変換 (%)
1	200	54
	250	91
	300	96
	450	87
	550	80
2	200	70
	250	93
	300	95
	450	86
	550	78

30

【0111】

図2は、実験用反応器において、 190°C で得られた実施例1及び実施例2について、 NH_3 貯蔵に対する NO_x 変換を比較する。

【0112】

結果を表2にまとめる。

【0113】

40

【表 2】

実施例#	NO _x 変換 (%)	NH ₃ 貯蔵(190° Cで) (g/L)
1	21	0.5
	32	1.0
	40	1.5
	45	2.0
2	24	0.5
	39	1.0
	50	1.5
	60	2.0

10

【0114】

経時変化した Ba - Cu - SSZ - 13 は、200 で、Cu - SSZ - 13 と比較して 10 % 高い絶対的な NO_x 変換を有する。この低温 SCR 性能の向上は、Cu - SSZ - 13 の場合と比較して、より低い NH₃ 貯蔵で生じる。研究された Ba 負荷量の違い (0.5、1、及び 5 質量 % BaO) の中で、0.5 質量 % Ba 試料が、最も高い性能向上を示し、5 質量 % Ba 負荷量は、SCR 性能における有害な影響を示した。

【0115】

20

[実施例 4 : NO_x ドリフト (drift)]

BaO の影響を究明するため、NO_x 吸着を、2 : 1 の DE Cu (CHA) 対液体交換 FeCHA の試料について測定した。NO_x DRIFT 実験を、Excalibur FT - IR 機器で行なった。試料を、乾燥窒素 (g) 及びアルゴン (g) 中、450 で 1 時間脱水した。その後、試料を室温に冷却し、アルゴン (g) 中の 1 % NO_x で吸着させた。脱着の 45 分後、スペクトルを収集した。N - O 伸縮振動 (stretching vibration) を、2000 及び 1400 cm⁻¹ の間の、NO_x 吸着後の IR スペクトルの比較 (図 3) において示す。

【0116】

結果は、BaO の添加で、よりはるかに高い濃度の NO_x が、触媒表面上に貯蔵されていることを示す。

30

【0117】

[実施例 5 : さらなる金属促進剤]

さらなる金属、Ca、Mg、及び Sr を、0.5 質量 % の量で、実施例 2 における手順と同様に、Cu - CHA 中に取り込ませ、Ca - Cu - CHA、Mg - Cu - CHA、及び Sr - Cu - CHA を生成した。図 4 は、各試料の 200、1 g / L NH₃ 貯蔵での NO_x 変換を示す。Ba - Cu - CHA、Ca - Cu - CHA、及び Sr - Cu - CHA は、Cu - CHA と比較して、1 g / L NH₃ 貯蔵で、向上した低温変換を示した。図 5 は、実施例 1、実施例 2、及び Cu - CHA 中の促進化した他の (Ca、Sr) アルカリ土類元素について、200 及び 600 での定常状態の NO_x 変換を比較する。実施例 2、Ca - Cu - CHA、及び Sr - Cu - CHA は、200 で、実施例 1 に対して SCR 性能の向上を示す。実施例 2 及び Sr - Cu - CHA は、600 で、実施例 1 に対して SCR 性能の向上を示す。

40

【0118】

本明細書全体を通して、「一実施形態」、「ある実施形態」、「一以上の実施形態」又は「実施形態 (an embodiment)」への言及は、その実施形態に関連して記載した特定の特徴、構造、材料、又は特性が、本発明の少なくとも一実施形態に含まれることを意味する。したがって、本明細書全体を通して、様々な箇所における「一以上の実施形態において」、「ある実施形態において」、「一実施形態において」、「実施形態において (in an embodiment)」等の状況は、必ずしも本発明の同一の実施形態に言及するものではない

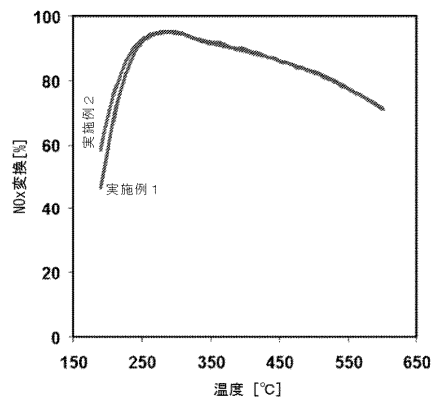
50

い。また、特定の特徴、構造、材料、又は特性は、一以上の実施形態において任意の適切な方法で組み合わせられ得る。

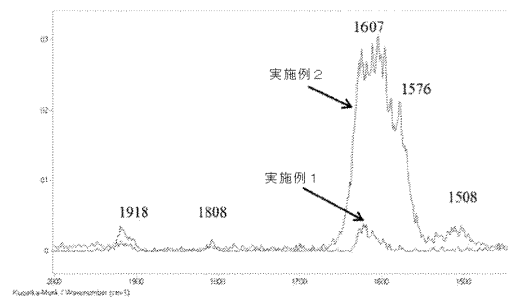
【 0 1 1 9 】

本明細書において、本発明は、特定の実施形態に言及して記載されているが、これらの実施形態は、単に、本発明の本質及び応用の実例となるものであることが理解されるべきである。種々の変更及び変形が、本発明の精神及び範囲から逸脱すること無しに、本発明の方法及び装置に行なわれることは、当業者に明らかであろう。したがって、本発明は、添付の特許請求の範囲及びその均等の範囲内にある変更及び変形を含むことが意図される。

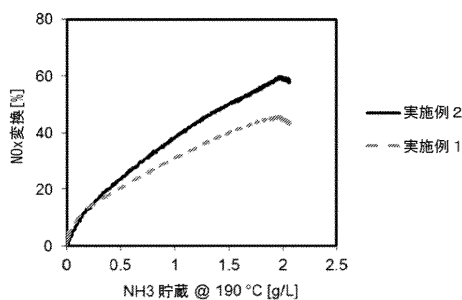
【 図 1 】



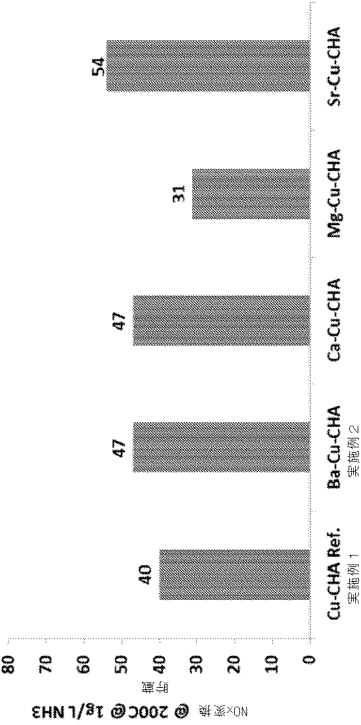
【 図 3 】



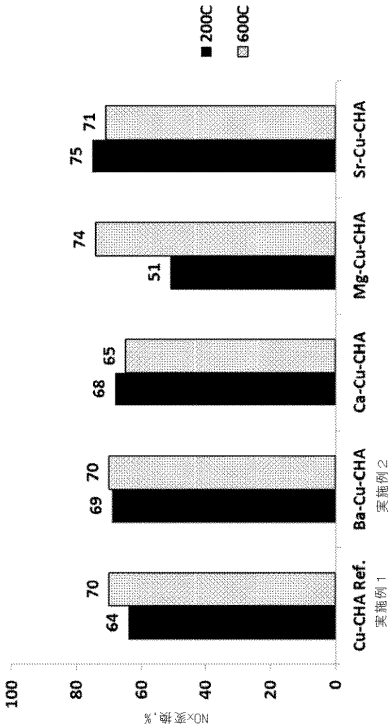
【 図 2 】



【 図 4 】



【 図 5 】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I

F 0 1 N	3/08	(2006.01)	B 0 1 J	29/80	A
F 0 1 N	3/10	(2006.01)	F 0 1 N	3/08	B
F 0 1 N	3/20	(2006.01)	F 0 1 N	3/10	A
			F 0 1 N	3/20	D

(72)発明者 ナガタ マカト
4 1 0 - 0 3 1 4 静岡県沼津市一本松 6 7 8

(72)発明者 バンノ ヤスユキ
4 1 0 - 0 3 1 4 静岡県沼津市一本松 6 7 8

(72)発明者 キム, ユンソク
韓国、4 0 4 - 2 0 1、アンサン、サンルク - ゴ、サ - ドン 1 5 3 2

審査官 森坂 英昭

(56)参考文献 特開 2 0 1 2 - 1 4 8 9 6 8 (J P , A)
国際公開第 2 0 1 1 / 1 1 2 9 4 9 (W O , A 1)
特表 2 0 1 2 - 5 2 2 6 3 6 (J P , A)
国際公開第 2 0 1 3 / 0 8 2 5 6 0 (W O , A 1)
国際公開第 2 0 1 3 / 1 5 5 2 4 4 (W O , A 1)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

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