

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5883000号
(P5883000)

(45) 発行日 平成28年3月9日(2016.3.9)

(24) 登録日 平成28年2月12日(2016.2.12)

(51) Int. Cl.	F I
BO1J 29/76 (2006.01)	BO1J 29/76 A
CO1B 39/30 (2006.01)	CO1B 39/30
BO1D 53/94 (2006.01)	BO1D 53/94 222

請求項の数 14 (全 25 頁)

(21) 出願番号	特願2013-519190 (P2013-519190)	(73) 特許権者	508020155
(86) (22) 出願日	平成23年7月5日(2011.7.5)		ビーエーエスエフ ソシエタス・ヨーロピア
(65) 公表番号	特表2013-530831 (P2013-530831A)		ア
(43) 公表日	平成25年8月1日(2013.8.1)		BASF SE
(86) 国際出願番号	PCT/IB2011/052979		ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハーフェン (番地なし)
(87) 国際公開番号	W02012/007873		D-67056 Ludwigshafen, Germany
(87) 国際公開日	平成24年1月19日(2012.1.19)	(74) 代理人	100100354
審査請求日	平成26年7月4日(2014.7.4)		弁理士 江藤 聡明
(31) 優先権主張番号	10169664.9	(72) 発明者	ブル, アイバー
(32) 優先日	平成22年7月15日(2010.7.15)		アメリカ合衆国、ニューヨーク州、12533、ホープウェル ジャンクション、バンウィック コート、6
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 NO_xの選択的還元用の銅含有ZSM-34、オフタイト (OFF) 及び/又はエリオナイト (ERI) ゼオライト材料

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

シリカ：アルミナモル比が4～50であり、CuOとしての銅含量が焼成ゼオライト材料の全質量に対して1～10質量%であり、金属酸化物としてのアルカリ金属含量が1.5～12質量%の範囲である銅含有ZSM-34、オフタイト (OFF) 及び/又はエリオナイト (ERI) ゼオライト材料。

【請求項2】

金属酸化物としてのアルカリ金属含量が1.5～5質量%の範囲である請求項1に記載の銅含有ZSM-34、OFF及び/又はERIゼオライト材料。

【請求項3】

フレッシュな又は750で時効処理後のゼオライト材料ではCuOとしての銅含量が焼成ゼオライト材料の全質量に対して1～5質量%の範囲であり、800時効処理後ゼオライト材料では焼成ゼオライト材料の全質量に対して1～3.5質量%の範囲である請求項1または2に記載の銅含有ZSM-34、OFF及び/又はERIゼオライト材料。

【請求項4】

シリカ：アルミナモル比が8～15である請求項1～3のいずれか一項に記載の銅含有ZSM-34、OFF及び/又はERIゼオライト材料。

【請求項5】

上記銅含有ZSM-34、OFF及び/又はERIゼオライト材料のシリカ：アルミナモル比が10～15の場合で、且つ

上記銅含有 Z S M - 3 4、O F F 及び / 又は E R I ゼオライト材料がフレッシュであるか 7 5 0 で 1 0 % スチーム中で 2 4 時間時効処理後の場合は、銅：アルミニウム原子比が 0 . 0 4 ~ 0 . 5 の範囲であり、

上記銅含有 Z S M - 3 4、O F F 及び / 又は E R I ゼオライト材料が 8 0 0 で 1 0 % スチーム中で 1 2 時間時効処理後の場合は、銅：アルミニウム原子比が 0 . 0 4 ~ 0 . 2 8 の範囲であり、又は

上記銅含有 Z S M - 3 4、O F F 及び / 又は E R I ゼオライト材料のシリカ：アルミナモル比が 4 ~ 1 0 の場合で、且つ

上記銅含有 Z S M - 3 4、O F F 及び / 又は E R I ゼオライト材料がフレッシュであるか 7 5 0 で 1 0 % スチーム中で 2 4 時間時効処理後の場合は、銅：アルミニウム原子比が 0 . 0 2 ~ 0 . 5 の範囲であり、

10

上記銅含有 Z S M - 3 4、O F F 及び / 又は E R I ゼオライト材料が 8 0 0 で 1 0 % スチーム中で 1 2 時間時効処理後の場合は、銅：アルミニウム原子比が 0 . 0 2 ~ 0 . 2 の範囲である、

請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の銅含有 Z S M - 3 4、O F F 及び / 又は E R I ゼオライト材料。

【請求項 6】

上記銅含有 Z S M - 3 4、O F F 及び / 又は E R I ゼオライト材料のシリカ：アルミナモル比が 4 ~ 1 5 である場合は、フレッシュな材料、7 5 0 で 1 0 % のスチーム中で 2 4 時間時効処理後の材料、又は 8 0 0 で 1 0 % のスチーム中で 1 2 時間時効処理後の材料の C u の 2 倍とアルカリ金属の合計：アルミニウムの原子比 $(2 C u + M) / A l$ が 0 . 2 1 ~ 1 の範囲である請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の銅含有 Z S M - 3 4、O F F 及び / 又は E R I ゼオライト材料。

20

【請求項 7】

上記銅含有 Z S M - 3 4、O F F 及び / 又は E R I ゼオライト材料のシリカ：アルミナモル比が 1 0 ~ 1 5 である場合は、フレッシュな材料、7 5 0 で 1 0 % のスチーム中で 2 4 時間時効処理後の材料、又は 8 0 0 で 1 0 % のスチーム中で 1 2 時間時効処理後の材料の銅：プロトンの原子比が 0 . 0 5 ~ 1 0 0 0 の範囲であり；

上記銅含有 Z S M - 3 4、O F F 及び / 又は E R I ゼオライト材料のシリカ：アルミナモル比が 4 ~ 1 0 である場合は、フレッシュな材料、7 5 0 で 1 0 % のスチーム中で 2 4 時間時効処理後の材料、又は 8 0 0 で 1 0 % のスチーム中で 1 2 時間時効処理後の材料の銅：プロトンの原子比が 0 . 0 2 ~ 5 0 0 の範囲である請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の銅含有 Z S M - 3 4、O F F 及び / 又は E R I ゼオライト材料。

30

【請求項 8】

時間当たりのガスの体積流量（空間速度）が $8 0 0 0 0 h^{-1}$ で測定した場合、

上記フレッシュな銅含有 Z S M - 3 4、O F F 及び / 又は E R I ゼオライト材料の 2 0 0 での N O 変換率が少なくとも 5 0 % で、4 5 0 で少なくとも 7 0 % であり；

上記 7 5 0 で時効処理後の銅含有 Z S M - 3 4、O F F 及び / 又は E R I ゼオライト材料の N O 変換率が 2 0 0 で少なくとも 5 0 %、4 5 0 で少なくとも 6 5 % であり；

上記 8 0 0 で時効処理後の銅含有 Z S M - 3 4、O F F 及び / 又は E R I ゼオライト材料の N O 変換率が 2 0 0 で少なくとも 5 0 %、4 5 0 で少なくとも 7 0 % である請求項 3、5 ~ 7 のいずれか一項に記載の銅含有 Z S M - 3 4、O F F 及び / 又は E R I ゼオライト材料。

40

【請求項 9】

上記銅含有 Z S M - 3 4、O F F 及び / 又は E R I ゼオライト材料の D I N - I S O - 9 2 7 7 により求めたラングミュア表面積が $4 0 0 ~ 9 0 0 m^2 / g$ の範囲であり、該銅含有 Z S M - 3 4、O F F 及び / 又は E R I ゼオライト材料の表面積が、最大 1 0 体積 % のスチームの存在下で 7 5 0 の温度に 1 ~ 4 8 時間暴露後にそのフレッシュ状態での表面積の少なくとも 7 0 % が維持される請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載の銅含有 Z S M - 3 4、O F F 及び / 又は E R I ゼオライト材料。

50

【請求項10】

ZSM-34が用いられる請求項1～9のいずれか一項に記載の銅含有ZSM-34、OFF及び/又はERIゼオライト材料。

【請求項11】

酸化窒素NO_xの選択的還元(SCR)に使用する触媒であって、支持体上に担持された請求項1～10のいずれか一項に記載の銅含有ZSM-34、OFF及び/又はERIゼオライト材料を含む触媒。

【請求項12】

請求項1～10のいずれか一項に記載の銅含有ZSM-34、OFF及び/又はERIゼオライト材料の製造方法であって、アンモニウム交換が行われない方法。

10

【請求項13】

アンモニア含有排ガス流と、請求項1～10のいずれか一項に記載の銅含有ZSM-34、OFF及び/又はERIゼオライト材料を含む触媒、又は請求項11の触媒と、煤フィルターとディーゼル酸化触媒とからなる排ガス処理システム。

【請求項14】

酸化窒素NO_xを含むガス流を請求項1～10のいずれか一項に記載の銅含有ZSM-34、OFF及び/又はERIゼオライト材料を含む触媒、又は請求項11の触媒と接触させる酸化窒素NO_xの選択的還元方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

20

【0001】

本発明は、シリカ：アルミナモル比が約4～約50であり、CuOとしての銅含量が焼成ゼオライト材料の全質量に対して約1～約10質量%であり、金属酸化物としてのアルカリ金属含量が約1.5～約12質量%の範囲である銅含有ZSM-34、オフタイト(OFF)及び/又はエリオナイト(ERI)ゼオライト材料に関する。

【背景技術】

【0002】

合成ゼオライトと天然ゼオライトの両方が、またこれらによる特定の反応の促進、例えば酸素存在下でのアンモニアによる酸化窒素の選択的還元の促進が先行技術からよく知られている。ゼオライトは、比較的均一な孔径をもつアルミノケイ酸塩の結晶性材料であり、その孔径は、ゼオライトの種類やゼオライト格子中に含まれるカチオンの種類と量により異なるが、約3～10オングストロームの範囲である。ZSM-34は、二つのよく似たゼオライトであるオフタイト(OFF)とエリオナイト(ERI)からなる「チャバザイト型」材料に属す連晶(intergrowth)構造物である(Nature、1967、214、p1005-と、ACTA Crystallographica、1972、B28、p825-)。このエリオナイト構造は、全てチャバザイト構造の共有の8員環と6員環と4員環からなるものである。しかしながら、これらの構成単位はユニークに連結されて、それぞれ六員環状開口部とダブルの六環配列をもつ隣接するカンクリナイトケージシステムからなる8員環ケージシステムを形成している。オフタイトは、さらにもう一つの12員環成形単位をもち、より複雑な、八員環の入口と上記の12員環の流路をもつグメリナイトケージをもつ多孔体構造を形成している。オフタイトはまた、エリオナイト中に見られるのと同じカンクリナイトケージとダブルの六環システムを有している。

30

40

【0003】

アルカリ金属が含まれると、ゼオライト系触媒の安定性が低下し、水熱条件下では脱アルミニウムを引き起こすと報告されている(D. W. Breck, Zeolite Molecular Sieves, p. 490-493)。先行技術からは、安定性の理由のため、あるいはアルカリ金属がゼオライトの酸サイトに有害であるため、活性金属の導入前にアルカリ金属含量を低下させるため、まずアンモニウム交換が実施されている(WO2008/132452)。

【0004】

50

カリウムは、ZSM-34中に存在する両構造の共通のカンクリナイトケージ内に位置する骨格外サイトに選択性を有すると報告されている(W. J. Mortimer, Compilation of extra-framework sites in zeolites and Zeolites, 1986, p. 474-)。

【0005】

センチ等(Applied Catalysis, 1995, p. 179-259)は、ゼオライト中の死容積の触媒に対する影響を検討している。ゼオライトYの性能は、活性金属の位置(ここではソーダライトケージ内に位置するCuが、アンモニアによるNOxの選択析接触還元で使用できない)により変化することが示されている。ソーダライトケージは6員環開口部を有するが、この開口部は反応ガスの拡散を許さないため、死容積と考えられている。

10

【0006】

ZSM-34は、いろいろなテンプレート剤(例えばコリン、テトラメチルアンモニウム、ヘキサメチレンジアミン)とOH源とを使用して製造できる。その合成は、1978年にUS4,086,186にモービルオイル社から報告されており、また詳細な合成と構造に関する総説が、続いてZeolites, 1986, p. 474-に報告されている。後者の文献はまた、結晶/粒子の形状がいろいろな合成上のパラメーターの影響を受けやすいことを示している。アスベストのような針状形状は健康安全性のため望ましくなく、他の形状が好ましい。ZSM-34は通常、SiO₂:Al₂O₃が約4~15の範囲の生成物組成で結晶化するが、US4,086,186では、その上限が50であるとされている。US4,116,813には、ZSM-34の炭化水素の変換での利用が報告されている。銅含有ZSM-34(Cu/ZSM-34)は開示されていない。

20

【0007】

R. ゾスタクによるモレキュラーシーブスハンドブック(Handbook of Molecular Sieves by R. Szostak)に記載のように、エリオナイトとその関連材料(例えば、LZ-220)の合成は、ベンジルトリメチルアンモニウムやベンジルトリエチルアンモニウム、テトラメチルアンモニウムなど多くのテンプレートを用いて可能である。

【0008】

オフタイトとその関連材料(TMA-OとLZ-217)の合成は、Handbook of Molecular Sieves by R. Szostakに報告されている。

30

【0009】

US4,116,813にも、ZSM-34の合成と構造、炭化水素変換での利用が開示されている。この構造中に導入して1b族~8族の金属を触媒活性な金属を製造できることが開示されている。しかしDeNOx触媒は開示されておらず、Cu/ZSM-34の例も与えられていない。

【0010】

また、US2,950,952とZeolite Molecular Sieve, 1974, 173で報告されているリンデT型も、エリオナイトとオフタイトの連晶である。この材料は、ナトリウムとカリウムの存在下で合成される。Cu含有リンデT型は、開示されていない。

40

【0011】

金属促進ゼオライトによる酸化窒素のアンモニアでの還元による窒素とH₂Oへの変換は、酸素によるアンモニアの酸化またはN₂Oなどの望ましくない副生成物の生成に先立って起こるため、このプロセスは、酸化窒素の「選択的」触媒的還元(「SCR」と呼ばれることが多く、場合によっては、本明細書中で単に「SCR」プロセスと称することがある。

【0012】

このSCRプロセスに用いる触媒は、理想的には水熱条件下で広範囲の使用温度条件で

50

(例えば、200 から600 以上)、良好な触媒活性を維持できることが必要である。実際に水熱条件に接触することが多く、例えば粒子除去に用いられる排ガス処理システムの一要素である煤フィルターの再生の際に接触することとなる。

【0013】

特に鉄促進及び銅促進ゼオライト触媒などの金属促進ゼオライト触媒で、アンモニアでの酸化窒素の選択的触媒的還元を用いるものが知られている。鉄促進ゼオライトベータ (US 4,961,917) は、アンモニアでの酸化窒素の選択的還元の効果的な市販の触媒である。残念ながら、厳しい水熱条件では、例えば局所的に700 を超える温度での煤フィルターの再生の際に見られる条件では、多くの金属促進ゼオライトの活性が低下し始めることが知られている。この活性の低下は、ゼオライトからのアルミニウムの離脱と、その結果としてのゼオライト中の金属含有活性中心の減少によるものとされる。

10

【0014】

WO 2008 / 106519 には、CHA 結晶構造をもち、シリカ：アルミナモル比が15より大きく、銅：アルミニウム原子比が0.25を越えるゼオライトを含む触媒が開示されている。この触媒は、NIV型CHAの硫酸銅または酢酸銅での銅交換により製造されている。硫酸銅でのイオン交換の結果得られるこの触媒の示すNOx変換率は、200 で45~59%であり、450 で約82%である。硫酸銅でのイオン交換で得られる触媒の示すNOx変換率は、200 で45~59%であり、450 で約82%である。これらの材料は、Feベータと比較して低温性能と水熱安定性に優れる。しかしながら、合成に必要なトリメチルアダマンチルアンモニウムヒドロキシドのコストが高いため、チャバザイトは依然として高価な材料である。

20

【0015】

WO 2008 / 132452 には、鉄及び/又は銅を加えることにより、Fe/ベータやCu/ベータ、Cu/ZSM-5と較べてNOx変換率を改善した多くのゼオライト材料が開示されている。実施例11には、このような材料としてCu/ZSM-34が示されている。この実施例では、水中での硝酸銅を用いる銅交換に先立ってアンモニウム交換が行われることが示されている。目標とする3質量%のCu含量(3.76質量%のCuO)とするため、水中でのイオン交換を複数回行うと記されている。このイオン交換試験の詳細は開示されていない。また、このゼオライトの重要な組成上のパラメーター、例えばSiO₂:Al₂O₃比やアルカリ金属含量の詳細も示されていない。ゼオライトからアルカリ金属含量を低下させるためにアンモニウム交換が用いられる。アルカリ金属含量は報告されていないが、一個または複数回のアンモニウム交換によりアルカリ金属含量が約1質量%M₂Oとなるため、この含量は、焼成品として約1質量%のM₂O(式中、MはK又はNa)と考えられる(実施例2、表1参照)。

30

【0016】

図15には、5%スチーム中750 で24時間の時効処理後のCu/ZSM-34のSCR性能が、CuSAPO-34などの他の材料と比較されている。NOx変換率は、200と450 でそれぞれ約70%と約88%である。この文献中にCu/ZSM-34の試験条件は明示されていないが、比較により推測可能である。したがって、WO 2008 / 132452 には、アルカリ含量が少なくとも1.5質量%であるCu/ZSM-34生成物は開示されていない。

40

【0017】

Briend等は、SAPO-34が、湿った環境では約100 未満の温度では不安定であり、構造が損傷を受けると報告している(J. Phys. Chem., 1995, Vol. 99, p 8270-8276)。しかしながら、100 を超える温度では安定性に問題はない。Poshustaraは、同様なSAPO-34膜の低温での湿度に対する不安定性を観察している(J. Membrane Science, 2001, Vol. 186, p. 25-40)。WO 2008 / 132452 は、Cu/SAPO-34で非常に良いNOx変換率を開示しているが、この材料は高温水熱時効処理に対して安定ではあるが、この低温での不安定性のため、このSAPO-34

50

の自動車用途での利用が制限される可能性がある。

【0018】

WO2008/118434とUS2010/0092362には、900 で10% スチーム中にて1~16時間の水熱時効処理した後も表面積と細孔体積を少なくとも80%保持できるエリオナイト(ERI)材料がSCR用途に相当であることが示されている。しかしながら、合成のデータや組成、表面積または触媒のデータは開示されていない。Cu/ZSM-34は開示されていない。

【0019】

WO2010/043891には、改善されたアンモニアでのNOxの選択的触媒還元触媒として、エリオナイト(ERI)などの小孔ゼオライト(環サイズが最大の8個の四面体原子である)が示されている。ZSM-34とリンデT型は開示されていない。大きな結晶サイズは改善された触媒安定性につながると説明しているが、与えられている触媒データはCuチャバザイトについてのみである。NOx変換率が200と400で報告されている。0.5マイクロメータより大きな結晶が請求されている。Cu/ZSM-34データは開示されていない。

10

【0020】

US4,220,632には、孔径が3~10オングストロームであるNa型またはH型ゼオライトを用いるNH₃-SCRプロセスが開示されている。ゼオライトXとモルデナイトと天然ゼオライトが、実施例に開示されている。Cu/ZSM-34は開示されていない。

20

【0021】

US20090199545、US20090199546及びUS20090199549には、ポリ塩化ジベンゾジオキシシ(PCDD)とポリ塩化ジベンゾジフラン(PCDF)の排出抑制のためのモレキュラーシーブとして、エリオナイト(ERI)とオフレタイト(OFF)とZSM-34が開示されている。これらの小空孔ゼオライトの分子ふるい特性を、SCR触媒の下流でまた精製したガス流の方向に使用することで、これが達成される。既存のSCR触媒を補助するためにCu、CoまたはFeをこれらのモレキュラーシーブに添加できると記述されている。しかしながら、これらの金属の含量についてはなんら開示がなく、また合成データや組成、表面積または触媒のデータも開示されていない。

30

【0022】

WO2009/135588には、分子ふるい効果のため、同じゼオライト中のSCR触媒の炭化水素による不活性化を防止するのに充分なほど小さな空孔を有するゼオライト(フェリエライトとチャバザイトとエリオナイト)が開示されている。これらのゼオライトはCuまたはFeを0.1~10質量%の量で含むことができると開示されている。しかしながら、Cu-ERIの合成データや組成、表面積または触媒に関するデータは開示されていない。

【0023】

US5,041,272には、酸素と水を含む排ガスから酸化窒素を除く方法であって、このガスを、CuとZn、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Rh、Pd、Pt、Moからなる群から選ばれる一種以上の金属で含浸された水素化ゼオライト触媒に接触させる方法が開示されている。このゼオライトのシリカ:アルミナ比は5より大きいことが必要であり、Y型ゼオライト、あるいはL型ゼオライト、オフレタイト-エリオナイト混晶型ゼオライト、フェリエライト型ゼオライト、モルデナイト型ゼオライト、クリノプチロタイプゼオライト、ZSM-5型ゼオライトであってもよい。しかしながら、Cu-オフレタイト-エリオナイトの合成データ、組成や表面積または触媒のデータは開示されていない。

40

【0024】

DE102006060807には、金属とプロトンを担持するゼオライト材料の製造方法であって、該ゼオライト材料が好ましくはAELやBEA、CHA、EUO、FAU

50

、FER、KFI、LTA、LTL、MAZ、MOR、MEL、MTW、LEV、OFF、TON、MFIであり、該金属がFe、Ag、またはCoである製造方法が開示されている。しかしながら、実施例の値として開示されているのは、全てFe-BEAのものである。

【0025】

WO2008/89957には、 V_2O_5 と WO_3 と TiO_2 から選ばれる少なくとも2種の酸化物と、金属ドープゼオライトとを含む触媒システムが開示されている。ゼオライトとしては、MFIとBEA、MOR、ERI、REYが開示されている。金属としてCoとCuとFeが開示されている。しかしながら、開示されている測定値は全てFe-BEAを用いる触媒システムのものである。

10

【0026】

WO2008/128748には、いろいろな触媒層を含む触媒であって、一層が、金属でドープされた、好ましくはFeとCu、Co、Agまたは混合物からなる群から選ばれる金属でドープされたゼオライト(好ましくは、AFIとAEL、BEA、CHA、EUO、FAU、FER、KFI、LTL、MAZ、MFI、MOR、ERI、OFF、TONからなる群から選ばれるゼオライト)を含むものが開示されている。しかしながら、ERIまたはOFFゼオライトの合成データや、組成、表面積または触媒のデータはいずれも開示されていない。

【先行技術文献】

【特許文献】

20

【0027】

【特許文献1】WO2008/132452

【特許文献2】US4,086,186

【特許文献3】US4,116,813

【特許文献4】US2,950,952

【特許文献5】US4,961,917

【特許文献6】WO2008/106519

【特許文献7】WO2008/118434

【特許文献8】US2010/0092362

【特許文献9】WO2010/043891

30

【特許文献10】US20090199545

【特許文献11】US20090199546

【特許文献12】US20090199549

【特許文献13】WO2009/135588

【特許文献14】US5,041,272

【特許文献15】DE102006060807

【特許文献16】WO2008/89957

【特許文献17】WO2008/128748

【非特許文献】

【0028】

40

【非特許文献1】Nature、1967、214、p1005-と、ACTA Crystallographica、1972、B28、p825-。

【0029】

【非特許文献2】D. W. Breck, Zeolite Molecular Sieves, p. 490-493。

【0030】

【非特許文献3】W. J. Mortimer, Compilation of extra-framework sites in zeolites and Zeolites, 1986, p. 474-。

【0031】

50

【非特許文献4】Applied Catalysis, 1995, p.179-259。

【0032】

【非特許文献5】Handbook of Molecular Sieves by R. Szostak。

【0033】

【非特許文献6】J. Phys. Chem., 1995, Vol. 99, p.8270-8276。

【0034】

【非特許文献7】J. Membrane Science, 2001, Vol. 186, p.25-40。 10

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0035】

Feベータは、アンモニアを用いるNO_xの選択的触媒還元に効果的な触媒であるが、上記の低温での要件を満足せず、ますます厳しくなる環境上の規制を満足するのに必要な水熱安定性を提供する必要がある。WO2008/106519とWO2008/132452とWO2008/118434のすべてで、CuSSZ-13が、Feベータと比較すると低温性能と水熱安定性を向上させるSCR触媒であると示されている。SSZ-13は、Cuでの修飾に先立って母体のゼオライトの製造に高価なテンプレート、トリメチルアダマンチルアンモニウムヒドロキシドが必要であり、このために高コストとなっているチャバザイト技術である。Cu/SAPO-34は、低いコストで高温水熱安定性と良いSCR性能を示すが、低温で湿った条件下での不安定性の懸念がこの技術の工業化を妨げている。 20

【0036】

したがって現在、SCR用途において水熱的に安定で経済的な触媒を提供する必要がある。現在のSCR触媒と類似のSCR性能と安定性を示す低コスト触媒が望ましい。またこれらの触媒は、広い温度範囲で高活性を示す必要がある。750を越える温度での水熱安定性が望ましい。水熱安定性に関する具体的な要件は、排気処理に用いられる触媒システムの構成により変動する。 30

【課題を解決するための手段】

【0037】

驚くべきことに、アルカリ金属含量が高いCu/ZSM-34触媒が、もしそのCu含量が注意深く制御されていると、厳しい水熱時効処理後でも高性能を示すことがあることが判明した。

【0038】

本発明は、アルカリ金属(カリウム)が、導入される触媒活性遷移金属(例えば銅)の位置を制御できるため、このためこれが安定性と触媒性能の両方で重要であることを示す。

【0039】 40

いずれかの特定の理論に拘泥するのではないが、アルカリ金属カチオン含量が低い場合、類似の触媒性能を得るためにはより高活性な金属を導入する必要があると考えられている。この理由は次の通りである。カンクリナイトケージ中に存在するアルカリ金属がイオン交換で除かれると、活性金属がこのカンクリナイトケージを占拠することとなる。このカンクリナイトケージは、上述のソーダライトケージのそれに似た6員環開口部をもつ。したがって、このカンクリナイトケージは触媒が到達しにくいカンクリナイトケージであると考えられるため、失われた触媒活性金属を補うためにはより高活性な金属を導入する必要がある。高アルカリ含量が、少量のCuが導入された場合であっても効果的な触媒を与え、より経済的なプロセスを与えることがわかった。

【0040】 50

Cu/ZSM-34、Cu/OFF又はCu/ERIでは、安価なテンプレートが使用できるため、CuSSZ-13と比べて大幅なコストダウンを可能とする。また、このアルミノケイ酸塩系の組成物には安定性の問題がない。また、アルカリ金属を除くのに必要なアンモニウム交換、焼成工程及び/又は他の加工工程をなくすことができ、Cu/ZSM-34の製造の簡略化とコストダウンが可能となる。このアルカリ含有組成物はまた、水蒸合成の際の活性金属の導入をやさしくする。また、低アルカリ金属含量のCu/ZSM-34触媒の触媒性能と同等以上の触媒性能を出すのにより少量のCuが必要となるため、より効果的な触媒が製造される。

【0041】

したがって、本発明は、シリカ：アルミナモル比が約4～約50であり、CuOとしての銅含量が焼成ゼオライト材料の全質量に対して約1～約10質量%であり、金属酸化物としてのアルカリ金属含量が約1.5～約12質量%の範囲である銅含有ZSM-34、OFF及び/又はERIゼオライト材料に関する。全ての化学分析値は、焼成品としての値である。

10

【0042】

本発明では、エリオナイトとオフタイトの連晶の全てをZSM-34であると考えられる。この銅含有ZSM-34ゼオライト材料がアルミノケイ酸塩組成物であることが好ましい。また本発明では、リンデT型は、ZSM-34に似たオフタイトとエリオナイトの連晶構造であると考えられる。

【0043】

特記しない場合、本明細書及び添付の請求項において単数形の表現は、複数の対象も含んでいるものとする。したがって、例えば「触媒」という時、これは2つ以上の触媒の混合物等を含んでいる。

20

【発明を実施するための形態】

【0044】

SiO₂/Al₂O₃ :

この銅含有ZSM-34、OFF及び/又はERIゼオライト材料のシリカ：アルミナモル比は約4～約15であることが好ましい。この銅含有ZSM-34、OFF及び/又はERI、好ましくはZSM-34のシリカ：アルミナモル比は、より好ましくは約8～約15の範囲であり、さらに好ましくは約10～約15の範囲である。

30

【0045】

アルカリ金属含量 :

この銅含有ZSM-34、OFF及び/又はERIゼオライト材料の金属酸化物としてのアルカリ金属含量が約1.5～約5質量%の範囲であることが好ましい。この銅含有ZSM-34、OFF及び/又はERI、好ましくはZSM-34ゼオライト材料の金属酸化物としてのアルカリ金属含量は、より好ましくは約2～約5質量%の範囲であり、さらに好ましくは約2～約2.5質量%の範囲である。全ての値は、焼成後の値（即ち、水と有機物とアンモニウムを含まない値）である。金属酸化物としての化学分析値の規定に、ゼオライト内のアルカリ金属の種別が含まれていないことに注意が必要である。

【0046】

銅の質量% :

この銅含有ZSM-34、OFF及び/又はERI型ゼオライト材料がフレッシュであるか750 で10%のスチーム中で24時間時効処理されたものである場合、そのCuOとしての銅含量は好ましくは約1～約7.5質量%の範囲である。この銅含有ZSM-34、OFF及び/又はERI、好ましくはZSM-34ゼオライト材料のより好ましい銅含量は約1～約5質量%の範囲であり、さらに好ましくは約2～約4.5質量%の範囲である。

40

【0047】

この銅含有ZSM-34、OFF及び/又はERIゼオライト材料が800 で10%スチーム中で12時間時効処理された場合、そのCuOとしての銅含量は好ましくは約1

50

～約3.9質量%の範囲である。より好ましい銅含有ZSM-34、OFF及び/又はERI、好ましくはZSM-34ゼオライト材料の銅含量は約1～約3.5質量%の範囲である。さらに好ましい銅含量は約1～約3.25質量%の範囲であり、さらに好ましくは約2～約3質量%の範囲である。

【0048】

全ての質量%の値は、焼成品としての値(即ち、水と有機物とアンモニウムを含まない値)である。金属酸化物としての化学分析値の規定に、ゼオライト内の銅の種別が含まれていないことに注意が必要である。

【0049】

Cu/Al:

この銅含有ZSM-34、OFF及び/又はERI、好ましくはZSM-34ゼオライト材料のシリカ：アルミナモル比が約10～約15で、もしこの銅含有ZSM-34、OFF及び/又はERIゼオライト材料がフレッシュであるか750で10%スチーム中で24時間時効処理されたものである場合、その銅：アルミニウム原子比は約0.04～約0.5の範囲であることが好ましい。より好ましい銅：アルミニウム原子比は、約0.04～約0.35の範囲であり、さらに好ましいのは約0.09～約0.3の範囲である。

【0050】

もしこの銅含有ZSM-34、OFF及び/又はERI、好ましくはZSM-34ゼオライト材料のシリカ：アルミナモル比が約10～約15で、もしその銅含有ZSM-34、OFF及び/又はERIゼオライト材料が800で10%スチーム中で12時間時効処理されたのなら、その銅：アルミニウム原子比は約0.04～約0.28の範囲であることが好ましい。より好ましい銅：アルミニウム原子比は約0.04～約0.22の範囲であり、さらに好ましくは約0.09～約0.2の範囲である。

【0051】

もしこの銅含有ZSM-34、OFF及び/又はERI、好ましくはZSM-34ゼオライト材料のシリカ：アルミナモル比が約4～約10で、もしこの銅含有ZSM-34、OFF及び/又はERIゼオライト材料がフレッシュであるか750で10%スチーム中で24時間時効処理されたものであるなら、この銅：アルミニウム原子比は約0.02～約0.5の範囲であることが好ましい。より好ましい銅：アルミニウム原子比は約0.02～約0.38の範囲である。さらに好ましい銅：アルミニウム原子比は約0.02～約0.25の範囲であり、さらに好ましくは約0.04～約0.22の範囲である。

【0052】

もしこの銅含有ZSM-34、OFF及び/又はERI、好ましくはZSM-34ゼオライト材料のシリカ：アルミナモル比が約4～約10で、もしこの銅含有ZSM-34、OFF及び/又はERIゼオライト材料が800で10%スチーム中で12時間時効処理されたものであるなら、この銅：アルミニウム原子比は約0.02～約0.2の範囲であることが好ましい。より好ましい銅：アルミニウム原子比は約0.02～約0.17の範囲である。さらに好ましい銅：アルミニウム原子比は約0.02～約0.16の範囲であり、さらに好ましくは約0.04～約0.14の範囲である。

【0053】

(2Cu+M)/Al:

もしこの銅含有ZSM-34、OFF及び/又はERI、好ましくはZSM-34ゼオライト材料のシリカ：アルミナモル比が約10～約15であり、もしこの銅含有ZSM-34、OFF及び/又はERIゼオライト材料がフレッシュであるか750で10%スチーム中で24時間時効処理されたものであるなら、Cuの2倍とアルカリ金属の合計：アルミニウムの原子比(2Cu+M)/Alは、約0.21～約1の範囲であることが好ましい。より好ましいCuの2倍とアルカリ金属の合計：アルミニウムの原子比は、約0.24～約1の範囲であり、さらに好ましくは約0.34～約1の範囲である。

10

20

30

40

50

【 0 0 5 4 】

もしこの銅含有 Z S M - 3 4、O F F 及び / 又は E R I、好ましくは Z S M - 3 4 ゼオライト材料のシリカ：アルミナモル比が約 1 0 ~ 約 1 5 で、もしこの銅含有 Z S M - 3 4、O F F 及び / 又は E R I ゼオライト材料が 8 0 0 で 1 0 % スチーム中で 1 2 時間時効処理されたものであるなら、この C u の 2 倍とアルカリ金属の合計：アルミニウムの原子比 $(2 C u + M) / A l$ は約 0 . 2 1 ~ 約 1 の範囲であることが好ましい。より好ましい C u の 2 倍とアルカリ金属の合計：アルミニウムの原子比は約 0 . 2 4 ~ 約 1 の範囲であり、さらに好ましくは約 0 . 3 4 ~ 約 0 . 8 3 の範囲である。

【 0 0 5 5 】

もしこの銅含有 Z S M - 3 4、O F F 及び / 又は E R I、好ましくは Z S M - 3 4 ゼオライト材料のシリカ：アルミナモル比が約 4 ~ 約 1 0 であり、もしこの銅含有 Z S M - 3 4、O F F 及び / 又は E R I ゼオライト材料がフレッシュであるか 7 5 0 で 1 0 % スチーム中で 2 4 時間時効処理されたものであるなら、この C u の 2 倍とアルカリ金属の合計：アルミニウムの原子比 $(2 C u + M) / A l$ は約 0 . 2 1 ~ 約 1 の範囲であることが好ましい。より好ましくはこの C u の 2 倍とアルカリ金属の合計：アルミニウムの原子比が約 0 . 2 4 ~ 約 1 の範囲であり、さらに好ましくは約 0 . 1 7 ~ 約 0 . 7 3 の範囲である。

10

【 0 0 5 6 】

もしこの銅含有 Z S M - 3 4、O F F 及び / 又は E R I、好ましくは Z S M - 3 4 ゼオライト材料のシリカ：アルミナモル比が約 4 ~ 約 1 0 であり、もし上記銅含有 Z S M - 3 4、O F F 及び / 又は E R I ゼオライト材料が 8 0 0 で 1 0 % スチーム中で 1 2 時間時効処理後であるなら、この C u の 2 倍とアルカリ金属の合計：アルミニウムの原子比 $(2 C u + M) / A l$ は約 0 . 2 1 ~ 約 1 の範囲であることが好ましい。より好ましくはこの C u の 2 倍とアルカリ金属の合計：アルミニウムの原子比が約 0 . 2 1 ~ 約 0 . 9 6 の範囲である。さらに好ましくはこの C u の 2 倍とアルカリ金属の合計：アルミニウムの原子比 $(2 C u + M) / A l$ が約 0 . 2 4 ~ 約 0 . 9 3 の範囲であり、さらに好ましくは約 0 . 1 7 ~ 約 0 . 5 8 の範囲である。

20

【 0 0 5 7 】

骨格外位置を占める遷移金属とアルカリ金属カチオンの原子比は、 $A l^{3+}$ のモル数に対する一価電荷のモル数であらわされる（即ち、1 モルの $C u^{2+}$ は 2 モルの一価電荷である）。言い換えればこの比率は、A l の各モルがゼオライト内部の骨格外の位置に 1 モルの一価電荷を存在させると仮定しての占拠された交換容量の比率を反映している。

30

【 0 0 5 8 】

C u / H :

もしこの銅含有 Z S M - 3 4、O F F 及び / 又は E R I、好ましくは Z S M - 3 4 ゼオライト材料のシリカ：アルミナモル比が約 1 0 ~ 約 1 5 で、もしこの銅含有 Z S M - 3 4、O F F 及び / 又は E R I ゼオライト材料がフレッシュであるか 7 5 0 で 1 0 % スチーム中で 2 4 時間時効処理されたものであるなら、その銅：プロトンの原子比が、約 0 . 0 5 ~ 約 1 0 0 0 の範囲であることが好ましい。より好ましくはこの銅：プロトン原子比が約 0 . 0 5 ~ 約 1 0 0 の範囲である。さらに好ましくはこの銅：プロトン原子比が約 0 . 0 5 ~ 約 3 0 の範囲であり、さらに好ましくは約 0 . 1 3 ~ 約 1 0 の範囲である。

40

【 0 0 5 9 】

もしこの銅含有 Z S M - 3 4、O F F 及び / 又は E R I、好ましくは Z S M - 3 4 ゼオライト材料のシリカ：アルミナモル比が約 1 0 ~ 約 1 5 で、もし上記銅含有 Z S M - 3 4、O F F 及び / 又は E R I ゼオライト材料が 8 0 0 で 1 0 % スチーム中で 1 2 時間時効処理後であるなら、この銅：プロトン原子比は好ましくは約 0 . 0 4 5 ~ 約 1 0 0 0 の範囲である。より好ましくはこの銅：プロトン原子比が約 0 . 0 5 ~ 約 5 0 の範囲である。さらに好ましくはこの銅：プロトン原子比が約 0 . 0 5 ~ 約 1 0 の範囲であり、さらに好ましくは約 0 . 1 3 ~ 約 1 . 2 である。

【 0 0 6 0 】

50

もしこの銅含有ZSM-34、OFF及び/又はERI、好ましくはZSM-34ゼオライト材料のシリカ：アルミナモル比が約4～約10であり、もしこの銅含有ZSM-34、OFF及び/又はERIゼオライト材料がフレッシュであるか750で10%スチーム中で24時間時効処理されたものであるなら、この銅：プロトン原子比は約0.02～約500の範囲であることが好ましい。より好ましくはこの銅：プロトン原子比が約0.02～約50の範囲である。さらに好ましくはこの銅：プロトン原子比が約0.02～約5の範囲であり、さらに好ましくは約0.05～約0.8である。

【0061】

もしこの銅含有ZSM-34、OFF及び/又はERI、好ましくはZSM-34ゼオライト材料のシリカ：アルミナモル比が約4～約10であり、もし上記銅含有ZSM-34、OFF及び/又はERIゼオライト材料が800で10%スチーム中で12時間時効処理後であるなら、この銅：プロトン原子比は約0.02～約500の範囲であることが好ましい。より好ましくはこの銅：プロトン原子比は約0.02～約10の範囲である。さらに好ましくはこの銅：プロトン原子比が約0.02～約5の範囲であり、さらに好ましくは約0.05～約0.33の範囲である。

10

【0062】

表面積：

好ましくは、この銅含有ZSM-34、OFF及び/又はERIゼオライト材料の、DIN-ISO-9277により求めたラングミュア表面積は約400～約900m²/gの範囲である。

20

【0063】

もしこの銅含有ZSM-34、OFF及び/又はERI、好ましくはZSM-34ゼオライト材料がフレッシュであるなら、このラングミュア表面積は、好ましくは約500～約800m²/gの範囲であり、さらに好ましくは約600～約700m²/gの範囲、さらに好ましくは約650～約700m²/gの範囲である。

【0064】

もしこの銅含有ZSM-34、OFF及び/又はERIゼオライト材料が750で10%スチーム中で24時間時効処理されたものであるなら、そのラングミュア表面積は、より好ましくは約450～約800m²/gの範囲であり、さらに好ましくは約500～約700m²/gの範囲、さらに好ましくは約550～約650m²/gの範囲である。

30

【0065】

もし上記銅含有ZSM-34、OFF及び/又はERIゼオライト材料が800で10%スチーム中で12時間時効処理されたものであるなら、そのラングミュア表面積は、より好ましくは約450～約800m²/gの範囲であり、さらに好ましくは約450～約700m²/gの範囲、さらに好ましくは約500～約650m²/gの範囲である。

【0066】

750で時効処理後の表面積の保持：

この銅含有ZSM-34、OFF及び/又はERI、好ましくはZSM-34ゼオライト材料の表面積が、750の温度に、最大で10体積%のスチームの存在下で、約1～約48時間の範囲で、好ましくは約6～約48時間の範囲、さらに好ましい約6～約24時間の範囲で曝された後であっても、そのフレッシュな表面積の少なくとも約70%を保持することが好ましく、より好ましくは少なくとも約75%、さらに好ましくは少なくとも約80%、より好ましくは少なくとも約82%を保持する。

40

【0067】

800で時効処理後の表面積の保持：

この銅含有ZSM-34、OFF及び/又はERI、好ましくはZSM-34ゼオライト材料の表面積は、800の温度に、最大で10体積%のスチームの存在下で、約1～約48時間の範囲で、好ましくは約6～約48時間の範囲、さらに好ましい約6～約24時間の範囲で曝された後であっても、そのフレッシュな表面積の少なくとも約60%を保持することが好ましく、さらに好ましくは少なくとも約65%、さらに好ましくは少なく

50

とも約70%、より好ましくは少なくとも約75%を保持する。

【0068】

遊離の銅：

イオン交換されてゼオライトの構造中の交換サイトに会合し銅レベルを増加させている銅に加えて、塩の形の非交換銅（いわゆる遊離銅）が、このZSM-34、OFF及び/又はERI、好ましくはZSM-34ゼオライト材料中に存在していてもよい。

【0069】

他の金属：

この銅含有ZSM-34、OFF及び/又はERI、好ましくはZSM-34ゼオライト材料は、一種以上の遷移金属を含んでいてもよい。好ましくはこのZSM-34、OFF及び/又はERI、好ましくはZSM-34ゼオライト材料が、NOをNO₂に酸化し及び/又はNH₃を貯蔵できる遷移金属を含んでもよい。この遷移金属は、好ましくはFeとCo、Ni、Zn、Y、Ce、Zr、Vからなる群から選ばれる。一般的には、全ての、Fe供給源や、Co、Ni、Zn、Y、Ce、Zr、Vの供給源が使用できる。例えば、硝酸塩やシュウ酸塩、硫酸塩、酢酸塩、炭酸物、水酸化物、アセチルアセトネート、酸化物、水和物、及び/又は塩化物、臭化物、ヨウ化物などの塩類があげられる。

【0070】

また、この銅含有ZSM-34、OFF及び/又はERI、好ましくはZSM-34ゼオライト材料は、一種以上のランタニドを含んでいてもよい。特に好ましいランタニド源は硝酸ランタンである。

【0071】

またこの銅含有ZSM-34、OFF及び/又はERI、好ましくはZSM-34ゼオライト材料は、一種以上の貴金属（例えば、PdやPt）を含んでいてもよい。

【0072】

TOC：

この焼成した銅含有ZSM-34、OFF及び/又はERI、好ましくはZSM-34ゼオライト材料のTOC含量は、このZSM-34、OFF及び/又はERI、好ましくはZSM-34ゼオライト材料の総重量に対して0.1質量%以下であることが好ましい。

【0073】

熱安定性：

この焼成した銅含有ZSM-34、OFF及び/又はERI、好ましくはZSM-34ゼオライト材料の、示差熱分析または示差走査熱量分析で求めた熱安定性は、好ましくは約900～約1400の範囲であり、好ましくは約1100～約1400の範囲、より好ましくは約1150～約1400の範囲である。熱安定性の測定は、例えばPCT/EP2009/056036、38頁に記載されている。

【0074】

ZSM-34、OFF及び/又はERI：

ZSM-34ゼオライト材料がゼオライト材料として使われることが好ましい。

【0075】

SCR活性値/NO変換率：

以下に述べる全てのNO変換率は、最大NH₃スリップ条件で定常状態条件の下、500ppmのNO、500ppmのNH₃、10%のO₂、5%のH₂O、残りがN₂の混合ガス中で測定したものである。

【0076】

フレッシュ：

このフレッシュな銅含有ZSM-34、OFF及び/又はERI、好ましくはZSM-34ゼオライト材料の、時間当たりのガスの体積流量（空間速度）が30000h⁻¹で求めたNO変換率は、好ましくは200で少なくとも約75%であり、より好ましくは少なくとも約80%、さらに好ましくは少なくとも約85%、さらに好ましくは少なくとも

10

20

30

40

50

も約 90%である。

【0077】

このフレッシュな銅含有 ZSM-34、OFF及び/又はERI、好ましくはZSM-34ゼオライト材料の、時間当たりのガスの体積流量(空間速度)が 30000h^{-1} で求めたNO変換率は、好ましくは450で少なくとも約80%であり、より好ましくは少なくとも約85%、さらに好ましくは少なくとも約90%、さらに好ましくは少なくとも約95%である。

【0078】

このフレッシュな銅含有 ZSM-34、OFF及び/又はERI、好ましくはZSM-34ゼオライト材料の、時間当たりのガスの体積流量(空間速度)が 80000h^{-1} で求めたNO変換率は、好ましくは200で少なくとも約50%であり、より好ましくは少なくとも約60%、さらに好ましくは少なくとも約70%、さらに好ましくは少なくとも約80%である。

10

【0079】

このフレッシュな銅含有 ZSM-34、OFF及び/又はERI、好ましくはZSM-34ゼオライト材料の、時間当たりのガスの体積流量(空間速度)が 80000h^{-1} で求めたNO変換率は、好ましくは450で少なくとも約70%であり、より好ましくは少なくとも約75%、さらに好ましくは少なくとも約80%、さらに好ましくは少なくとも約85%である。

【0080】

750での時効処理

この銅含有 ZSM-34、OFF及び/又はERI、好ましくはZSM-34は、空間速度が $12,500\text{h}^{-1}$ である、10%の H_2O と10%の O_2 、残り N_2 からなるガス流中で24時間750でチューブ炉中で水熱的に時効処理される。

20

【0081】

この750で時効処理後の、空間速度(時間当たりのガスの体積流量)が 30000h^{-1} で求めた200でのNO変換率は、好ましくは少なくとも約70%であり、より好ましくは少なくとも約75%、さらに好ましくは少なくとも約80%、さらに好ましくは少なくとも約85%である。

【0082】

この750で時効処理後の、空間速度(時間当たりのガスの体積流量)が 30000h^{-1} で求めた450でのNO変換率は、好ましくは少なくとも約70%であり、より好ましくは少なくとも約75%、さらに好ましくは少なくとも約80%、さらに好ましくは少なくとも約85%である。

30

【0083】

この750で時効処理後の、空間速度(時間当たりのガスの体積流量)が 80000h^{-1} で求めた200でのNO変換率は、好ましくは少なくとも約50%であり、より好ましくは少なくとも約60%、さらに好ましくは少なくとも約65%、さらに好ましくは少なくとも約70%である。

【0084】

この750で時効処理後の、空間速度(時間当たりのガスの体積流量)が 80000h^{-1} で求めた450でのNO変換率は、好ましくは少なくとも約65%であり、より好ましくは少なくとも約70%、さらに好ましくは少なくとも約75%であり、さらに好ましくは少なくとも約80%である。

40

【0085】

800での時効処理

この銅含有 ZSM-34、OFF及び/又はERI、好ましくはZSM-34は、空間速度が $12,500\text{h}^{-1}$ の、10%と H_2O と10%の O_2 、残りが N_2 からなるガス流中で24時間800で、チューブ炉で水熱的に時効処理される。

【0086】

50

この800 で時効処理後の銅含有ZSM-34、OFF及び/又はERI、好ましくはZSM-34ゼオライト材料の200 での、空間速度(時間当たりのガスの体積流量)が30000 h⁻¹で求めたNO変換率は、好ましくは少なくとも約70%であり、より好ましくは少なくとも約75%、さらに好ましくは少なくとも約80%、さらに好ましくは少なくとも約85%である。

【0087】

この800 で時効処理後の銅含有ZSM-34、OFF及び/又はERI、好ましくはZSM-34ゼオライト材料の450 での、空間速度(時間当たりのガスの体積流量)が30000 h⁻¹で求めたNO変換率は、好ましくは少なくとも約70%であり、より好ましくは少なくとも約75%、さらに好ましくは少なくとも約80%、さらに好ましくは少なくとも約85%である。

10

【0088】

この800 で時効処理後の銅含有ZSM-34、OFF及び/又はERI、好ましくはZSM-34ゼオライト材料の200 での、空間速度(時間当たりのガスの体積流量)が80000 h⁻¹で求めたNO変換率は、好ましくは少なくとも約50%であり、より好ましくは少なくとも約60%、さらに好ましくは少なくとも約65%、さらに好ましくは少なくとも約70%である。

【0089】

この800 で時効処理後の銅含有ZSM-34、OFF及び/又はERI、好ましくはZSM-34ゼオライト材料の450 での、空間速度(時間当たりのガスの体積流量)が80000 h⁻¹で求めたNO変換率は、好ましくは少なくとも約70%であり、より好ましくは少なくとも約75%、さらに好ましくは少なくとも約80%、さらに好ましくは少なくとも約85%である。

20

【0090】

高い空間速度の80000 h⁻¹が異なるゼオライト材料の性能差をより大きく区別するため、この空間速度が好ましい。

【0091】

このSCR活性の測定は、文献に、例えばWO2008/106519やWO2008/118434に記載されている。

【0092】

また、本発明は、シリカ：アルミナモル比が約4～約50であり、CuOとしての銅含量が焼成ゼオライト材料の全質量に対して約1～10質量%の範囲であり、金属酸化物としてのアルカリ金属含量が約1.5～12質量%である銅含有ZSM-34、OFF及び/又はERIゼオライト材料の製造方法であって、アンモニウム交換が行われない方法に関する。全ての値は、焼成品の値である。

30

【0093】

銅の供給源：

一般的には、全ての適当なCu供給源が使用可能である。例えば、酸化銅(II)や酢酸銅、硝酸銅、塩化銅、フッ化銅、硫酸銅、炭酸銅、銅イオンのアンモニア性溶液、シュウ酸銅があげられる。少なくとも一種のCu塩またはCu酸化物の水溶液が用いることが好ましい。酢酸銅及び/又は銅イオンのアンモニア性溶液、例えば銅テトラアミンが好ましい。二種以上の適当なCu供給源の混合物の使用も可能である。

40

【0094】

銅イオンのアンモニア性溶液：

Paniasら(Panias et al., Oryktos Ploutos (2000), 116, 47-56)は、アンモニア性水溶液中の2価の銅イオンの分別を報告している。2価銅のアミノ錯体Cu(NH₃)_n²⁺は、実際には弱酸性から強アルカリ性のアンモニア性溶液で銅のもつ主たる形である。このイオンCu(NH₃)₄²⁺は、Cu²⁺-NH₃-H₂Oシステムの最も重要なイオンである。これは、pHが5の弱酸性溶液からpHが14の強アルカリ溶液の広い領域で安定である。上記Cu²⁺

50

+ - NH₃ - H₂O系では、二価銅のヒドロキシル錯体は、pHが12を越える非常に強アルカリ溶液と総アンモニア濃度が0.1M未満の希薄アンモニア性溶液のみで得られる。アンモニア性溶液中では、銅は、強酸性水溶液でのみ遊離Cu²⁺イオンの形で存在しうる。

【0095】

ZSM-34、OFF及び/又はERIの合成：

ZSM-34構造の合成は、既知のいろいろな方法（例えば、US4,086,186と、Zeolites, 1986, p 474; Handbook of Molecular Sieves by R. Szostak）で実施可能である。

【0096】

濃度：

銅イオン交換で用いる液体銅溶液の銅濃度は、好ましくは約0.001～約1モル濃度の範囲であり、より好ましくは約0.01～約0.5モル濃度の範囲、さらに好ましくは約0.05～約0.3モル濃度の範囲、さらに好ましくは約0.05～約0.2モル濃度の範囲である。

【0097】

液：固比率：

Cu溶液を調整するのに用いられる水と銅塩の質量と、銅交換工程で用いられる出発ゼオライトの乾質量の比で定義される液：固体比率は、好ましくは約0.1～約800の範囲であり、より好ましくは約2～約80の範囲、さらに好ましくは約2～約20の範囲、さらに好ましくは約2～約10の範囲、さらに好ましくは約4～約8の範囲である。

【0098】

反応温度：

銅交換工程の反応温度は、好ましくは約15～約100の範囲であり、より好ましくは約20～約60の範囲である。銅イオンのアンモニア性溶液を銅源として使用する場合、この反応温度は好ましくは約20～約35の範囲であり、さらに好ましくは約20～約25の範囲である。

【0099】

反応物の添加順序：

反応物のゼオライトと銅源と水は、いずれの順序で添加してもよい。このゼオライトを前もって調整した銅塩または錯体の溶液に添加してもよく、その場合、この溶液は室温であっても前もってイオン交換温度に加熱されていてもよい。あるいは、このゼオライトを脱イオン水中のスラリーとし、次いでここに、室温のまたは前もってイオン交換温度に加熱した銅塩または錯体を添加してもよい。また、このゼオライト粉末またはフィルターケーキを、反応容器にポンプ輸送できるように特定量の水の中のスラリーとして、酢酸銅の溶液に添加してもよい。これも、前加熱せずに行っても前加熱後に行ってもよい。

【0100】

本発明は高い負荷量のアルカリ金属の導入を可能とするため、この材料の水熱結晶化の際にCuが導入可能であると考えられる。ある好ましい本発明の実施様態では、Cuが水熱結晶化の際に適当な銅供給源（Cu塩、酸化銅、銅錯体）から導入される。より好ましい供給源は、銅のアンモニア性溶液、例えば銅テトラアミンである。

【0101】

反応時間：

イオン交換工程の反応時間は、好ましくは約1秒～約48時間の範囲であり、より好ましくは約30秒～約8時間の範囲、さらに好ましくは約1分～約5時間の範囲、さらに好ましくは約10分～約1時間の範囲である。

【0102】

反応条件：

この水溶液を適当に攪拌することが好ましい。この攪拌や回転の典型的な値は10～500rpm（回転/分）である。一般に反応器の大きさが増加するとこの攪拌速度は低下

10

20

30

40

50

する。

【0103】

pHと酸性添加物の使用：

イオン交換工程のpHは、好ましくは約1～約6の範囲であり、より好ましくは約2～約6の範囲、さらに好ましくは約3～約5.5の範囲である。銅イオンのアンモニア性溶液を銅源として用いる場合、このイオン交換工程のpHは、約5～約14の範囲であり、より好ましくは約6～約12の範囲、さらに好ましくは約8～約11の範囲である。

【0104】

用いる出発原料によっては、この水溶液のpHを、上記の値となるように調整する必要があることもある。酢酸またはアンモニアを用いてpHを調整することが好ましく、これらは水溶液として添加できる。

10

【0105】

銅交換工程でのCu：Al比：

酢酸銅を用いる場合、銅交換工程用の銅溶液中のCu：Al比は、好ましくは約0.25～約2の範囲であり、より好ましくは約0.5～2の範囲、さらに好ましくは0.5～1.5の範囲、さらに好ましくは約0.5～約1.2の範囲である。銅イオンのアンモニア性溶液を用いる場合、このCu：Al比は、好ましくは約0.001～約1の範囲であり、より好ましくは約0.25～約0.8の範囲、さらに好ましくは約0.25～約0.6の範囲、さらに好ましくは約0.25～約0.5の範囲である。

【0106】

イオン交換の繰り返し：

銅交換工程を、0～10回、好ましくは0～2回繰り返してもよい。

20

【0107】

後処理：

この銅交換工程の後で、本発明の銅含有ZSM-34、OFF及び/又はERI、好ましくはZSM-34ゼオライト材料を含む交換スラリーを母液から適宜分離することができる。分離に先立って母液の温度を、適当な冷却速度で目標値まで適当に下げてもよい。この分離は、熟練者には公知の適当な方法で実施できる。このZSM-34、OFF及び/又はERI、好ましくはZSM-34ゼオライト材料を、熟練者には既知の適当な洗浄剤で少なくとも1回洗浄してもよい。分離後、また必要なら洗浄後に、この銅含有ZSM-34、OFF及び/又はERI、好ましくはZSM-34ゼオライト材料を乾燥し焼成してもよい。

30

【0108】

形状：

本発明のZSM-34、OFF及び/又はERI、好ましくはZSM-34ゼオライト材料または銅含有ZSM-34、OFF及び/又はERI、好ましくはZSM-34は、粉末材料または噴霧材料の形で与えられてもよい。一般に、この粉末または噴霧材料は、他のいずれの化合物も使用せずに成型可能であり、例えば適当な圧縮により成型して所望の形状の成型物（例えば、タブレットや円柱、球などの形状の成型物）を得ることができる。

40

【0109】

例えば、この粉末または噴霧材料を適当な耐火性バインダーと混合したり、これで被覆したりすることができる。例えば、このバインダーがジルコニウム前駆体であってもよい。この粉末または噴霧材料を、必要なら適当な耐火性バインダーと混合後あるいはこれで被覆後に、例えば水でスラリーとし、これを適当な耐火性担体上に塗布してもよい。

【0110】

本発明のCu含有ZSM-34、OFF及び/又はERI、好ましくはZSM-34ゼオライト材料は、押出品やペレット、タブレットまたはいずれか他の適当な形状の粒子の形で、粒子状触媒の充填床としての用途や、プレートやサドル、チューブなどの成型品としての用途に供給可能である。

50

【0111】

このように、本発明は、基材上に担持された銅含有ZSM-34、OFF及び/又はERI、好ましくはZSM-34ゼオライト材料を含む触媒に関する。

【0112】

この基材は、通常触媒の製造に用いられている材料のいずれであってもよく、通常セラミックス製または金属製のハニカム構造物を含んでいる。基材の入口または出口から微細な平行ガス流路が内部に伸びて内部を流れる流体の流動に開放されているモノリス基材のような、いずれか適当な基材を用いてもよい（ハニカムフロースルー基材と呼ばれる）。この基材はまた、流路が交互にブロックされており、一方向（入口方向）から流路に入るガス流が流路壁面を通過して他の方向（出口方向）に流路から出てくる壁面流型のフィルタ-基材であってもよい。また、好適な担体/基材や好適な塗装プロセスが、国際特許出願（出願番号PCT/EP2009/056036）やWO2008/106519に記載されている。なお、PCT/EP2009/056036とWO2008/106519を引用として本明細書に組み込む。

10

【0113】

一般に、上述の銅含有ZSM-34、OFF及び/又はERI、好ましくはZSM-34ゼオライト材料は、ゼオライト材料として、あるいは吸着剤、触媒、触媒支持体またはそのバインダーとして使用可能である。特に触媒としての使用が好ましい。

【0114】

また、本発明は、化学反応を触媒する方法であって、本発明の銅含有ZSM-34、OFF及び/又はERI、好ましくはZSM-34ゼオライト材料が触媒活性物質として用いられている方法に関する。

20

【0115】

特に、上記の触媒は、酸化窒素 NO_x の選択的還元（SCR）用の触媒用に； NH_3 の酸化、特にディーゼルシステム中の NH_3 スリップの酸化用に； N_2O の分解用に；煤の酸化用；予混合圧縮着火燃焼（HCCI）エンジンなどの先進排出システムでの排出コントロールに；流動クラッキング（FCC）プロセスの添加物として；有機変換反応の触媒として；または「定置型排出源」プロセス中の触媒として使用できる。酸化反応に使用するには、他の貴金属成分（例えばPdやPt）をこの銅チャバザイトに添加することが好ましい。

30

【0116】

したがって、本発明はまた、適当な還元条件下で、本発明の銅含有ZSM-34、OFF及び/又はERI、好ましくはZSM-34ゼオライト材料を含む触媒に NO_x 含有流を接触させて酸化窒素 NO_x を選択的に還元する方法に関し、また適当な酸化条件下で本発明の銅含有ZSM-34、OFF及び/又はERI、好ましくはZSM-34ゼオライト材料を含む触媒に NH_3 含有流を接触させて NH_3 を酸化する、特にディーゼルシステム中の NH_3 スリップを酸化する方法；や適当な分解条件下で本発明の銅含有ZSM-34、OFF及び/又はERI、好ましくはZSM-34ゼオライト材料を含む触媒に N_2O 含有流を接触させて N_2O を分解する方法；適当な条件下で本発明の銅含有ZSM-34、OFF及び/又はERI、好ましくはZSM-34ゼオライト材料を含む触媒に排出流を接触させて、予混合圧縮着火燃焼（HCCI）エンジンなどの先進排出システムの排気をコントロールする方法；本発明の銅含有ZSM-34、OFF及び/又はERI、好ましくはZSM-34ゼオライト材料が添加物として用いられる触媒クラッキングFCCプロセス；適当な変換条件下で本発明の銅含有ZSM-34、OFF及び/又はERI、好ましくはZSM-34ゼオライト材料を含む触媒に有機化合物を接触させて有機化合物を変換する方法；本発明のZSM-34、OFF及び/又はERI、好ましくはZSM-34ゼオライト材料を含む触媒が使用される「定置型の排出源」プロセスに関する。

40

【0117】

特に、本発明のZSM-34、OFF及び/又はERI、好ましくはZSM-34ゼオライト材料が触媒活性物質として用いられる酸化窒素の選択的還元は、アンモニアまたは

50

尿素の存在下で行われる。定置型の動力装置にはアンモニアが還元剤として選ばれるが、移動体のSCRシステムで尿素が還元剤としてよく選ばれる。通常、SCRシステムは、車両の排ガス処理システムと一体化されており、このようなシステムは、通常、以下の主要成分を含む：本発明のZSM-34、OFF及び/又はERI、好ましくはZSM-34ゼオライト材料を含むSCR触媒；尿素貯蔵槽；尿素ポンプ；尿素供給システム；尿素噴射器/ノズル；各制御装置。

【0118】

したがって、本発明はまた、酸化窒素NO_xを含むガス流を、例えば工業用プロセスまたは運転により生成される排ガスで、好ましくはアンモニア及び/又は尿素も含む排ガスを、本発明のZSM-34、OFF及び/又はERI、好ましくはZSM-34ゼオライト材料に接触させて酸化窒素NO_xを選択的に還元する方法に関する。

10

【0119】

本発明で用いられる用語の酸化窒素、NO_xは、窒素の酸化物であり、特に一酸化二窒素(N₂O)と一酸化窒素(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)、窒素過酸化物(NO₃)である。

【0120】

本発明のZSM-34、OFF及び/又はERI、好ましくはZSM-34ゼオライト材料、または本発明で得ることのできるまたは得られるZSM-34、OFF及び/又はERI、好ましくはZSM-34ゼオライト材料を含む触媒を使用して還元された酸化窒素が、例えば廃ガス流としていずれのプロセスから得られるものであってもよい。特に、アジピン酸や硝酸、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、グリオキシル酸の製造工程で得られる排ガス流や窒素含有材料の燃焼工程で得られた排ガス流があげられる。

20

【0121】

燃焼に必要な理論量より過剰の空気を用いる燃焼条件で運転している、即ち希薄燃焼条件で運転している内燃機関、特にディーゼルエンジンの排ガスから酸化窒素NO_xを除去するために、本発明のZSM-34、OFF及び/又はERI、好ましくはZSM-34ゼオライト材料または本発明で得ることのできるまたは得られるZSM-34、OFF及び/又はERI、好ましくはZSM-34ゼオライト材料を含む触媒を利用することが特に好ましい。

30

【0122】

したがって、本発明はまた燃焼に必要な理論量より過剰の空気での燃焼条件で運転している、即ち希薄燃焼条件で運転している内燃機関、特にディーゼルエンジンの排ガスから酸化窒素NO_xを除去する方法であって、本発明のZSM-34、OFF及び/又はERI、好ましくはZSM-34ゼオライト材料または本発明で得ることのできるまたは得られるZSM-34、OFF及び/又はERI、好ましくはZSM-34ゼオライト材料を含む触媒を触媒活性物質として使用する方法に関する。このNO_xの選択的還元では、N₂が主生成物である。つまり、N₂Oなどの副生成物が最小限である。

【0123】

本発明は、必要ならアンモニアや尿素及び/又は炭化水素などの還元剤を含む、好ましくはアンモニアまたは尿素を含む排ガス流と、銅含有ZSM-34、OFF及び/又はERI、好ましくはZSM-34ゼオライト材料を含み支持体上に担持された触媒と、煤フィルターとディーゼル酸化触媒とからなる排ガス処理システムに関する。

40

【0124】

触媒を担持または非担持の煤フィルターは、この触媒の上流にあっても下流にあってもよい。ディーゼル酸化触媒は、この触媒の上流にあることが好ましい。このディーゼル酸化触媒と触媒担持煤フィルターが、この触媒の上流にあることが好ましい。

【0125】

好ましくはNO_xを含む排気をディーゼルエンジンから排気システムの下流の位置に送

50

り、ここで還元剤を添加し、この還元剤を含む排気流を上記触媒に送りことが好ましい。

【0126】

例えば、煤フィルターとディーゼル酸化触媒と還元剤が、WO2008/106519に記載されている。なお、本文献を引用として本明細書に組み込む。

【0127】

以下の例は、本発明の方法と材料をさらに説明する。特記しない限り、本明細書と請求の範囲中の成分や反応条件等の量を示す全ての数字は、全ての例で「約」という語で修飾されていると理解すべきである。

【実施例】

【0128】

1. ZSM-34の市販試料

ZSM-34の市販試料を評価した。この材料のSiO₂:Al₂O₃比は約13であり、K₂Oレベルは2.2~2.4質量%の範囲であり、Na₂O負荷量は0.1質量%である。全ての値は焼成品の値である。この粉末の凝集物の大きさは、1.5μm(d₁₀)、6.85μm(d₅₀)、16.73μm(d₉₀)であり、一次結晶径は1.5~7μm(d₅₀)であった。この一次結晶の形状は六方晶型であった。

【0129】

2. アンモニウム交換(比較例用)

表1に、複数回のアンモニウム交換工程後に達成されたアルカリ金属含量のレベルを示す。一回のアンモニウム交換の後で、すでに1.27質量%-K₂Oのレベルに達していることが分る。さらなるアンモニウム交換工程により、K₂O負荷量が約1質量%となる。

【0130】

このアンモニウム交換工程は、通常、200gの硝酸アンモニウムを1000gの脱イオン水に溶解して行われた。この溶液を250rpmで攪拌し、この攪拌をイオン交換中ずっと維持した。次いでこれを80℃に加熱後、100gのゼオライトを添加した。温度を80℃に戻し、イオン交換を24時間行った。次いでこの溶液を冷却し、濾過して固体を分離した。この材料を脱イオン水で、洗液の伝導度が約200μS cm⁻¹となるまで洗浄した。次いでこの材料を120℃で乾燥した。

【0131】

【表1】

アルカリ金属含量	プロセス	K ₂ O (質量%)	Na ₂ O (質量%)	SiO ₂ :Al ₂ O ₃
高	受領試料(焼成品)	2.29	0.12	13.0
中	NH ₄ 交換	1.27	ND	12.6
	2回NH ₄ 交換	1.08	ND	12.5
	3回NH ₄ 交換	1.04	ND	12.5

表1: アンモニウム交換と組成の詳細 ND=不検出

【0132】

3. 銅交換

3.1. 試薬と懸濁液の調製

以下の出発原料を使用した:

- ・酢酸銅一水和物
- ・脱イオン水
- ・実施例1の市販のZSM-34

【0133】

3.2. イオン交換条件と化学分析

表2に、実施例A~Dの製造のイオン交換の際の重要な合成上のパラメーターと溶液が

10

20

30

40

50

らのCuのモル収率（即ちCu利用効率）を示す。酢酸銅溶液は、ジャケット付きガラス反応器中で酢酸銅一水和物を適量の脱イオン水に溶解して調整した。この液体：固体比率は20：1とした。即ち100gのZSM-34を、2kgの脱イオン水と目標濃度に達するのに必要な量の酢酸銅で交換した。例えばAの場合、5gの酢酸銅を1000mlの脱イオン水に溶解し、ここに50gのZSM-34を添加した。60の温度で1時間維持した。1時間のイオン交換後、このスラリーを熱のままブフナー漏斗で濾過した。次いでこのフィルターケーキを脱イオン水で、洗液の伝導度が $< 200 \mu S cm^{-1}$ となるまで洗浄した。試料を室温の洗液で洗浄した。次いで得られた粉末を120の炉中で16時間乾燥させた。表2に、得られた全ての生成物のCuO、K₂O、Na₂O負荷量を示す。全ての値は、焼成品の値である。

【0134】

【表2】

	実施例A	実施例B	実施例C	実施例D
Cu濃度 (M)	0.0125	0.0250	0.0500	0.1000
CuO (質量%)	1.96	2.67	3.88	4.49
K ₂ O (質量%)	2.421	2.30	2.44	2.16
Na ₂ O (質量%)	0.030	0.030	0.032	0.03
Cu : Al	0.10	0.14	0.20	0.24
(2Cu+M) : Al	0.43	0.48	0.63	0.69
Cu : H	0.18	0.27	0.55	0.77
モル-Cu / 100g-ゼオライト (モル)	0.025	0.034	0.049	0.056
Cu収率 (%)	98	67	49	28

表2：酢酸銅交換の詳細とCuZSM-34の化学分析と構成成分

【0135】

4．触媒の製造（実施例A～D）

試験前に、まず押出品として粉末を製造した。この製造は、例えばステファンベルケ社製ミキサー（モデル番号：0ZDe042/4s）中に、混合速度が80回転/分で18gの水と20gの乾燥粉末を投入して行った。この混合物を10分間かけて均一となるまで混合した。次いで、0.5gのポリエチレンオキッド（PEO）を加え、2分間かけて均一となるまで混合した。混合物にバインダーとして2.5質量%のPEOを添加した。次いで2gの水をゆっくりと添加し、このペーストを約5分間攪拌して均一とした。次いでこのペーストを2mm径で10cm長の押し出し孔を持つ自作プレスでプレスした。得られた押出品を120で5時間乾燥させ、540で5時間焼成した。ついでこの押出品をペレット状に砕き、ペレット径が0.5～1mmのものを捕集した。この大きさの画分を反応器中で試験に用いた。用いた篩は、レッチェ社製（500 μm 篩（S/N04025277）と1mm篩（S/N04009529））であり、ともに直径が200mmで高さが25mmであった。得られた触媒をフレッシュな状態と呼ぶ。これは、なんら水熱時効処理にかけられていないことを意味する。

【0136】

5．時効処理

時効処理反応器は、1mm厚の500mm高で18mm内径の大きさのスチールチューブ（グレード1.4841、ブールマングループ製）からなる。ニッケルマンツルの炉を用いて反応器を目標的反応温度に上げ、反応温度を試料の位置に置いた内部熱電対による追跡した。所定量の水を150で加熱してスチームを発生させ、スチール製予備加熱器を経由して送り、スタチックミキサー中で残留るガスと混合した。次いでこれらのガスをスチームとともに予備加熱機を通過させて目標温度とした。

【0137】

10

20

30

40

50

第4節で述べたようにして得た押出品を、チューブ炉内で、空間速度が $12,500\text{ h}^{-1}$ の10%の H_2O と10%の O_2 、残りが N_2 を含むガス流中で、750 で12時間または800 で12時間に水熱時効処理させた。750 での時効処理は、軽度水熱時効処理と考える。800 での時効処理は、重度水熱時効処理と考える。

【0138】

6. 触媒試験（実施例A～D）

上の第3節と第4節で得られた触媒試料（フレッシュと、750及び850 時効処理品）の NO_x 選択的触媒還元活性を、以下の反応器で評価した：

【0139】

反応器は、サイズが500mm高で18mm内径である1mm厚のスチールチューブ（グレード1.4541、プールマングループ製）である。銅マントルの炉を用いて反応器を目標的反応温度にまで加熱し、反応温度を試料位置にある内部熱電対で追跡した。

10

【0140】

5mlの試料を反応器に投入し、試料の両端をシリカウールのプラグで止めた。空の反応器体積部分を不活性なシリカ系材料で充填して（セラテック社、製品番号：1.080001.01.00.00；0.5～1mm、試料の下で45g、試料の上で108g）、試料高を制御した。

【0141】

500ppmの NO と500ppmの NH_3 、10%の O_2 、5%のスチーム、残りが He からなる供給混合ガスを作った。所定量の水を150 でスチール製予備加熱器（グレード1.4541、プールマン製、サイズ：6mm内径、900mm長）で加熱してスチームを作り、スタチックミキサー中の残留ガスと混合した。次いでこの混合ガスを、250 に設定された予備加熱機とスタチックミキサー通して、前節に記載のSCR反応器に導いた。

20

【0142】

この DeNO_x 活性は、常状態条件下で出口の NO_x と NH_3 と N_2O 濃度を、FTIR分光計を用いて測定して求めた。反応温度を200と450 として試料を試験した。また、時間当りのガスの体積空間速度を30000と80000 h^{-1} として試験した。 NO 変換率は、 $(\text{NO入口濃度}(\text{ppm}) - \text{NO出口濃度}(\text{ppm})) / \text{NO入口濃度}(\text{ppm}) \times 100$ のとして計算した。 N_2O の生成量も濃度(ppm)で報告する。

30

【0143】

表3に、製造した触媒の、フレッシュな状態と750 で時効処理後の状態での、反応温度が200と450 で上記の空間速度での DeNO_x 活性を示す。またこの表に、フレッシュな触媒と750 で時効処理後の触媒のラングミュア表面積を示す。また、表面積保持率は、時効処理後表面積からフレッシュ表面積の百分率として計算した。

【0144】

表4に、製造した触媒のフレッシュな状態と800 で時効処理後の状態での、反応温度が200と450 で上記の空間速度での DeNO_x 活性を示す。またこの表に、フレッシュな触媒と800 で時効処理後の触媒のラングミュア表面積を示す。また、表面積保持率を、フレッシュ試料の表面積に対する時効処理後の試料の表面積の百分率として計算する。表4は、より高温での水熱時効処理後では、適当な DeNO_x 活性と安定性を得るにはより厳格な組成の制御が必要であることを示す。

40

【0145】

全ての試料の N_2O の製造量は、200 で15ppm未満であり、450 では45ppm未満であった。

【0146】

【表 3】

		実施例 A	実施例 B	実施例 C	実施例 D
空間速度 8000h ⁻¹	フレッシュNO変換率、 200℃ (%)	58	68	73	83
	フレッシュNO変換率、 450℃ (%)	87	80	85	87
	750℃時効処理後NO 変換率、200℃ (%)	50	70	74	69
	750℃時効処理後NO 変換率、450℃ (%)	76	81	81	81
空間速度 3000h ⁻¹	フレッシュNO変換率、 200℃ (%)	84	80	90	86
	フレッシュNO変換率、 450℃ (%)	95	94	96	96
	750℃時効処理後NO 変換率、200℃ (%)	77	82	80	85
	750℃時効処理後NO 変換率、450℃ (%)	81	83	88	85
フレッシュラングミューア (m ² /g)		670.2	663.2	648.6	636.8
750℃時効処理後ラングミューア (m ² /g)		566.4	559	541	467.9
750℃時効処理後ラングミューア保持率 (%)		84.5	84.3	83.4	73.5

表 3：フレッシュな触媒と750℃で時効処理後の状態の触媒の触媒データと表面積データ

【0147】

【表 4】

		実施例A	実施例B	実施例C	実施例D
空間速度 =8000h ⁻¹	800℃時効処理後 NO変換率、 200℃ (%)	46	67	24	4
	800℃時効処理後 NO変換率、 450℃ (%)	69	87	46	35
空間速度 =3000h ⁻¹	800℃時効処理後 NO変換率、 200℃ (%)	70	87	48	4
	800℃時効処理後 NO変換率、 450℃ (%)	81	89	63	61
フレッシュラングミューア (m ² /g)		670.2	663.2	648.6	636.8
800℃時効処理後ラングミューア (m ² /g)		503.9	507.2	125	22
800℃時効処理後ラングミューア保持率 (%)		75.2	76.5	19.3	3.5

表 4：フレッシュな触媒と800℃で時効処理後の状態の触媒の触媒データと表面積データ

【0148】

6. 比較例

中間焼成と一連のアンモニウム交換を行って低アルカリ金属含量の比較例を製造した。この銅交換プロセスは、第2.2節に述べたものと同じであり、具体的な詳細を表5に示す。

【0149】

【表5】

	比較例E	比較例F
Cu濃度 (M)	0.0500	0.1000
CuO (質量%)	3.48	4.12
K ₂ O (質量%)	0.10	0.07
Na ₂ O (質量%)	ND	ND
Cu : Al	0.20	0.24
(2Cu+M) : Al	0.42	0.49
Cu : H	0.35	0.47
モル-Cu / 100g-ゼオライト (モル)	0.044	0.052
Cu収率 (%)	44	26

表5 : Cu/ZSM-34の酢酸銅交換条件と化学分析と組成

【0150】

フレッシュ触媒の製造とSCR性能は、第3節及び第5節に記載のものと同一である。体積空間速度は8000h⁻¹である。表3中の実施例CとDと表6の比較例EとFの比較から、フレッシュでの性能が、Cu : Al比が同一であっても高アルカリ金属含量の材料で優れていることがわかる。また表3の実施例AとBは、表6の比較例Fと比較して、Cu負荷量が大きく低下しても類似の性能を示している。

【0151】

【表6】

	比較例E	比較例F
フレッシュNO変換率、200℃ (%)	48	64
フレッシュNO変換率、450℃ (%)	81	93

表6 : フレッシュな比較例の触媒データ

10

20

30

フロントページの続き

(72)発明者 ミュラー、ウルリヒ
ドイツ、67435、ノイシュタット、アム、シュテケン、14アー

審査官 西山 義之

(56)参考文献 特開平06-015183(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B01J 21/00 - 38/74

B01D 53/86

B01D 53/94

C01B 33/20 - 39/54