

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5797749号  
(P5797749)

(45) 発行日 平成27年10月21日(2015.10.21)

(24) 登録日 平成27年8月28日(2015.8.28)

(51) Int.Cl.

F 1

|                   |                  |      |       |         |
|-------------------|------------------|------|-------|---------|
| <b>B01J 29/76</b> | <b>(2006.01)</b> | B01J | 29/76 | Z A B A |
| <b>B01J 37/30</b> | <b>(2006.01)</b> | B01J | 37/30 |         |
| <b>B01J 37/10</b> | <b>(2006.01)</b> | B01J | 37/10 |         |
| <b>B01J 35/08</b> | <b>(2006.01)</b> | B01J | 35/08 | Z       |
| <b>B01J 35/02</b> | <b>(2006.01)</b> | B01J | 35/02 | 3 O 1 A |

請求項の数 19 (全 19 頁) 最終頁に続く

|               |                               |
|---------------|-------------------------------|
| (21) 出願番号     | 特願2013-512084 (P2013-512084)  |
| (86) (22) 出願日 | 平成23年5月18日 (2011.5.18)        |
| (65) 公表番号     | 特表2013-526406 (P2013-526406A) |
| (43) 公表日      | 平成25年6月24日 (2013.6.24)        |
| (86) 國際出願番号   | PCT/US2011/036997             |
| (87) 國際公開番号   | W02011/146615                 |
| (87) 國際公開日    | 平成23年11月24日 (2011.11.24)      |
| 審査請求日         | 平成26年5月9日 (2014.5.9)          |
| (31) 優先権主張番号  | 61/347,210                    |
| (32) 優先日      | 平成22年5月21日 (2010.5.21)        |
| (33) 優先権主張国   | 米国(US)                        |

|           |                                                                                             |
|-----------|---------------------------------------------------------------------------------------------|
| (73) 特許権者 | 503003957<br>ピーキュー コーポレイション<br>アメリカ合衆国 19482-0840ペン<br>シルベニア州 バレー・フォージ、ポスト<br>・オフィス・ボックス840 |
| (74) 代理人  | 110001243<br>特許業務法人 谷・阿部特許事務所                                                               |
| (72) 発明者  | ホン・シン リー<br>アメリカ合衆国 19446 ペンシルベ<br>ニア州 ランスデール チャーター オー<br>クス ドライブ 1048                      |
| (72) 発明者  | ウィリアム イー. コーミア<br>アメリカ合衆国 19438 ペンシルベ<br>ニア州 ハーレーズビル マスターズ ウ<br>エイ 930                      |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 NO<sub>x</sub>還元のための新規の金属含有ゼオライトベータ

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

シリカ対アルミナモル比(SAR)が5から20の範囲である、有機分を含まない鉄含有ゼオライトベータであって、前記鉄が、少なくとも1.0wt.%の量であり、10体積%以下の水蒸気の存在下で700に16時間曝露後、アンモニア発生化合物による選択的接触還元について、60,000 h<sup>-1</sup>の毎時の空間速度で200で少なくとも40%のNO<sub>x</sub>変換を示し、少なくとも60%の前記鉄が、交換位置に孤立カチオンとして存在することを特徴とする、鉄含有ゼオライトベータ。

## 【請求項2】

前記ゼオライトベータが任意の有機の構造指向剤(SDA)を細孔構造内に含有する場合、それが合成の間の種材料に由来することを特徴とする、請求項1に記載の、有機分を含まない鉄含有ゼオライトベータ。

## 【請求項3】

前記シリカ対アルミナモル比(SAR)が、5から11の範囲であることを特徴とする、請求項2に記載の鉄含有ゼオライトベータ。

## 【請求項4】

前記鉄が、液相または固体イオン交換、含浸によって導入されているか、または直接合成によって組み込まれていることを特徴とする、請求項2に記載の鉄含有ゼオライトベータ。

## 【請求項5】

10

20

前記鉄が、前記材料の総重量の1.0から10wt.%の範囲の量を構成することを特徴とする、請求項2に記載の鉄含有ゼオライトベータ。

**【請求項6】**

前記鉄が、前記材料の総重量の2.0から10wt.%の範囲の量を構成することを特徴とする、請求項2に記載の鉄含有ゼオライトベータ。

**【請求項7】**

前記鉄が、前記材料の総重量の3.0から8.0wt.%の範囲の量を構成することを特徴とする、請求項2に記載の鉄含有ゼオライトベータ。

**【請求項8】**

10 体積%以下の水蒸気の存在下で700に16時間曝露後、アンモニア発生化合物による選択的接触還元について、200で少なくとも60%のNO<sub>x</sub>変換を示すことを特徴とする、請求項1に記載の鉄含有ゼオライトベータ。

**【請求項9】**

排気ガス中の窒素酸化物の選択的接触還元の方法であって、前記方法が、前記排気ガスを、有機分を含まず、0.1ミクロンより大きい結晶径を有するとともに、12以下のシリカ対アルミナモル比(SAR)を有する鉄含有ゼオライトベータを含む物品と少なくとも部分的に接触させるステップを含み、

前記ゼオライトベータが任意の有機の構造指向剤(EDA)を細孔構造内に含有するとともにそれが合成の間の種材料に由来する場合、前記鉄が、前記材料の総重量の少なくとも1.0重量パーセントを構成し、少なくとも60%の前記鉄が、カチオン交換位置に孤立カチオンとして存在することを特徴とする方法。

**【請求項10】**

前記シリカ対アルミナモル比(SAR)が5から11の範囲であることを特徴とする、請求項9に記載の方法。

**【請求項11】**

前記鉄の少なくとも80%が、カチオン交換位置に孤立カチオンとして存在することを特徴とする、請求項9または10に記載の方法。

**【請求項12】**

前記接触ステップが、アンモニア、アンモニア発生化合物、尿素、または炭化水素化合物の存在下で行われることを特徴とする、請求項9に記載の方法。

**【請求項13】**

前記ゼオライトベータが、10体積%以下の水蒸気の存在下で700に16時間曝露後、アンモニア発生化合物による選択的接触還元について、60,000h<sup>-1</sup>の毎時の空間速度で200で少なくとも40%のNO<sub>x</sub>変換を示すことを特徴とする、請求項9に記載の方法。

**【請求項14】**

前記ゼオライトベータが、10体積%以下の水蒸気の存在下で700に16時間曝露後、アンモニア発生化合物による選択的接触還元について、60,000h<sup>-1</sup>の毎時の空間速度で200で少なくとも60%のNO<sub>x</sub>変換を示すことを特徴とする、請求項9に記載の方法。

**【請求項15】**

前記鉄が、前記材料の総重量の1.0から10.0重量パーセントの範囲の量を構成することを特徴とする、請求項9に記載の方法。

**【請求項16】**

前記鉄が、前記材料の総重量の2.0から10.0wt.%の範囲の量を構成することを特徴とする、請求項9に記載の方法。

**【請求項17】**

前記鉄が、前記材料の総重量の3.0から8.0wt.%の範囲の量を構成することを特徴とする、請求項9に記載の方法。

**【請求項18】**

10

20

30

40

50

前記ゼオライトベータが、0.2から5ミクロンの範囲の結晶径を有することを特徴とする、請求項9に記載の方法。

【請求項19】

前記物品が、チャネル形状もしくはハニカム形状の物体、充填層、ミクロスフェア、またはプレートまたはチューブの形態の構造片の形態であり、前記充填層が、球状物、小石状の物、ペレット、タブレット、押出成形物、他の粒子、またはそれらの組み合わせを含み、前記チャネル形状もしくはハニカム形状の物体または構造片が、ベータゼオライトを含む混合物を押出成形することにより形成されることを特徴とする、請求項9に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

10

【技術分野】

【0001】

本開示は、金属含有ゼオライトベータ、およびその製造方法に関する。本開示はまた、そのようなゼオライトを使用する方法、例えば、排気ガス中の窒素酸化物( $\text{NO}_x$ )の選択的接触還元(SCR)のためのそのようなゼオライトの使用方法に関する。

【背景技術】

【0002】

本出願は、参照により本明細書にその全体が組み込まれている、2010年5月21日に出願した米国特許仮出願第61/347,210号の国内優先権の利益を主張するものである。

20

【0003】

窒素酸化物( $\text{NO}_x$ )は、主にそれらの腐食作用という理由により、汚染ガスであることが長く知られている。実際、それらは、酸性雨を引き起こす主な理由である。 $\text{NO}_x$ による汚染の主要な一因は、ディーゼル自動車、ならびに石炭火力発電所およびタービンなどの固定発生源の排気ガス中の $\text{NO}_x$ の排出である。これらの有害な排出を回避するために、SCRが用いられ、それは、 $\text{NO}_x$ を窒素と水に変換する際に、ゼオライト触媒の使用を含む。

【0004】

以下の特許、すなわち、特許文献1、特許文献2、特許文献3、特許文献4、特許文献5、特許文献6は、ゼオライトまたは類似の触媒材料の使用を開示しており、参照により本明細書に組み込む。

30

【0005】

一般に、ゼオライト、特にベータゼオライトの合成は、当技術分野で構造指向剤(SDA)として知られている、有機テンプレートの存在下で行われる。ベータゼオライトを合成するのに典型的に使用される1つの一般的SDAは、テトラエチルアンモニウムヒドロオキシド(TEAOH)である。しかし、材料コストの増大、処理ステップの増加、および環境への悪影響を含む、そのようなSDAの使用に関連する欠点があるので、ベータゼオライトなどのゼオライトを、有機SDAを使用せずに合成する方法を開発することが望ましい。

【0006】

40

有機分を含まないゼオライトベータの合成は、当技術分野で既知であった。例えば、いずれも参照によりそれらの全体が組み込まれている、非特許文献1および非特許文献2を参照されたい。しかし、これらの参考文献のいずれも、金属含有ゼオライトベータを製造する、特許請求している方法を開示していないし、 $\text{NO}_x$ の選択的接触還元に使用される方法も全く開示していない。したがって、金属をさらに含み、かつ、排気ガス中の $\text{NO}_x$ の選択的接触還元を可能にする、有機分を含まないゼオライトベータを合成する必要性が存在する。結果として、完成したFe-ベータ製品は、Fe分散性および選択的接触還元活性の点で、以前に開示されたいかなるFe-ゼオライトよりも優れている。

【先行技術文献】

【特許文献】

50

## 【0007】

【特許文献1】米国特許第4,952,385号明細書

【特許文献2】米国特許第4,961,917号明細書

【特許文献3】米国特許第5,451,387号明細書

【特許文献4】米国特許第6,689,709号明細書

【特許文献5】米国特許第7,118,722号明細書

【特許文献6】米国特許第6,890,501号明細書

【非特許文献】

## 【0008】

【非特許文献1】B. Xie, J. Song, L. Ren, Y. Ji, J. Li, F.-S. Xiao, Chemistry of Materials, 2008, 20, 4533 10

【非特許文献2】G. Majano, L. Delmotte, V. Valtchev, S. Mintova, Chemistry of Materials, 2009, 21, 4184

【非特許文献3】“Atlas of Zeolite Framework Types,” ed. Baerlocher et al., Sixth Revised Edition (Elsevier 2007)

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

## 【0009】

したがって、シリカ対アルミナ比(SAR)が5から20の範囲である、有機分を含まない金属含有ゼオライトベータ、およびその製造方法が開示される。本明細書に記述するベータゼオライトは、任意の有機の構造指向剤(SDA)を直接使用せずに合成される。したがって、得られるゼオライトベータは、シーディング材料(seeding materials)から生じる任意の残存する量を除いて、処理中のいかなる時点にも、その結晶構造において有機テンプレート材料を有しない。一実施形態では、本開示によるゼオライトベータの製造方法は、合成混合物からのシリカ利用率が30パーセントより大きい、例えば、40パーセントより大きい、またはさらには、50パーセントより大きい。 20

## 【0010】

一実施形態では、金属は、1~10wt.%の範囲の量などの、少なくとも0.5wt.%の量の鉄(Fe)または銅(Cu)を含む。

## 【0011】

一実施形態では、本明細書に記述する金属含有ゼオライトベータは、10%の蒸気を含む空气中で700において16時間蒸気処理された後に、200で、少なくとも40%のNO<sub>x</sub>変換を示す。 30

## 【0012】

本明細書に記述するゼオライトベータを使用する、排気ガス中の窒素酸化物の選択的接触還元の方法も開示される。一実施形態では、方法は、排気ガスと、SARが5から20の範囲であり、例えば、1~10wt.%などの少なくとも0.5wt%の量の鉄または銅などの金属を有する、金属含有ゼオライトベータとを少なくとも部分的に接触させるステップを含む。

## 【図面の簡単な説明】

## 【0013】

添付図面は、本明細書に組み込まれ、本明細書の一部を構成する。

【図1】本開示による試料および比較試料に関する、10%の蒸気を含む空气中で700において16時間蒸気処理されたFe-ベータ材料上のNO変換を示すグラフである。

【図2】例1のX線回折パターンである。

【図3】例3のX線回折パターンである。

【図4】例4のX線回折パターンである。

【図5】例1の物質の走査電子顕微鏡画像である。

【図6】例3の物質の走査電子顕微鏡画像である。

【図7】例4の物質の走査電子顕微鏡画像である。 50

【図8】Fe交換ゼオライトベータおよびモルデナイト試料のNH<sub>3</sub>-SCR活性を示すグラフである[蒸気処理：10%蒸気／空気において、16時間、700、SCR：500 ppm NO、500 ppm NH<sub>3</sub>、5%O<sub>2</sub>、バランス不活性ガス、SV：60000 h<sup>-1</sup>]。

【図9】異なる量のFeと交換された例4のNH<sub>3</sub>-SCR活性を示すグラフである[蒸気処理：10%蒸気／空気において、16時間、700、SCR：500 ppm NO、500 ppm NH<sub>3</sub>、5%O<sub>2</sub>、バランス不活性ガス、SV：60000 h<sup>-1</sup>]。

【図10】新鮮なFe交換ゼオライトベータ、モルデナイト、およびY試料のNH<sub>3</sub>-SCR活性を示すグラフである[SCR：500 ppm NO、500 ppm NH<sub>3</sub>、5%O<sub>2</sub>、バランス不活性ガス、SV：60000 h<sup>-1</sup>]。 10

【図11】新鮮なCu-ベータ、および蒸気処理されたCu-ベータのNH<sub>3</sub>-SCR活性を示すグラフである[蒸気処理：10%蒸気／空気において、16時間、700、SCR：500 ppm NO、500 ppm NH<sub>3</sub>、5%O<sub>2</sub>、バランス不活性ガス、SV：60000 h<sup>-1</sup>]。

【図12】スペクトルを記録する前に、以下の条件下で処理されたFe交換ゼオライトベータ試料のUVデータを示すグラフである：10%蒸気／空気において、700で、16時間蒸気処理し、その場で400に脱水し、続いて冷却し、周囲温度に下げる。

【図13】異なる量のFeと交換された例4のUVデータを示すグラフである。スペクトルを記録する前に、材料を以下の通りに処理した：10%蒸気／空気において、700で、16時間蒸気処理し、その場で400に脱水し、続いて冷却し、周囲温度に下げる。 20

#### 【発明を実施するための形態】

##### 【0014】

###### 定義

「有機分を含まない」は、合成の間に有機の構造指向剤（SDA）などの有機テンプレートを直接使用せずに、ベータゼオライトを製造する方法を指す。しかし、純粋なベータゼオライトなどのシーディング材料が使用される場合、シーディング材料は、SDAを用いてまたは用いずに製造されていてもよいと理解される。したがって、この用語は、得られるベータ生成物が、いかなる処理ステップの間にも、有機の構造指向剤（SDA）と決して直接接觸していないが、種材料がSDAを使用して、最大で残留的または二次的にこの細孔構造と接觸して、製造されていてもよいということを指す。一実施形態では、得られるベータゼオライトは、SDAを用いて残留的または二次的接觸に曝露されたとしても、結晶骨格の細孔容積を広げるために、1つまたは複数の合成後処理ステップを必要としない。 30

##### 【0015】

「シリカ利用率」は、シリカが、ゼオライトベータの合成において使用される効率を指す。シリカ利用率は、生成物のシリカ対アルミナ比（SAR）を、シーディング材料を除く合成混合物のSARで割ることによって算出することができる。

##### 【0016】

「水熱的に安定な」は、ある時間の間、（室温と比較して）高い温度および／または湿度条件に曝露された後に、一定の割合の初期表面積および／または初期微細孔容積を保持する能力を有することを意味する。 40

##### 【0017】

「初期表面積」は、任意の熟成条件への曝露前の、新しく製造された結晶性材料の表面積を意味する。

##### 【0018】

「初期微細孔容積」は、任意の熟成条件への曝露前の、新しく製造された結晶性材料の微細孔容積を意味する。

##### 【0019】

「直接合成」（またはその任意の変形）は、ゼオライトが形成された後に、その後のイ 50

オン交換または含浸法などの金属ドーピングプロセスを必要としない方法を指す。

**【0020】**

「イオン交換」は、ゼオライト材料中に含有される非骨格 (non-framework) イオン元素および / または分子を、金属などの他の元素および / または分子と交換することを指す。一般に、以下の群、すなわち、Cu、Fe、Co、Cr、Ni、V、およびNb、好ましくはCuおよびFeから選択される少なくとも1つの元素を含めた、ほとんどの任意の考えられる元素を、イオン交換ステップにおいて使用することができる。

**【0021】**

「国際ゼオライト協会の構造委員会 (the Structure Commission of the International Zeolite Association) により定義された」は、これに限定されないが、参照により本明細書にその全体が組み込まれている非特許文献3に記載されている構造を含めた構造を意味することを意図するものである。10

**【0022】**

「選択的接触還元」または「SCR」は、窒素およびH<sub>2</sub>Oを形成するための、酸素存在下での（典型的にはアンモニアによる）NO<sub>x</sub>の還元を指す。

**【0023】**

「排気ガス」は、工業的プロセスまたは作業において、および、任意の形態の自動車からなどの内燃機関によって形成される、いかなる廃ガスも指す。

**【0024】**

ゼオライトなどの結晶性の微細孔アルミニケイ酸塩に関連する独特な細孔構造により、触媒、吸着剤、イオン交換剤のようなものを含めた、多様な用途で使用することに成功している。特に、その独特な三次元の12員環チャネル系と、その高い熱安定性との組み合わせにより、ベータゼオライトは、最も重要な工業用ゼオライトの1つとなっている。従来このゼオライトは、有機の構造指向剤 (SDA) を含有する前駆体材料から調製された。ベータゼオライトを調製するのに典型的に使用される、(TEAOHおよびジベンジル-ジメチルアンモニウムヒドロオキシドなどの) SDAは、高価であるだけでなく、それらはゼオライト骨格中に必ず包まれ、その結果、それらの除去のために、除去ステップ、例えば、熱処理も必要となる。加えて、ベータゼオライトを調製するために有機SDAが使用された場合、シリカの多い生成物が通常得られる。例えば、合成ベータゼオライトの典型的なSARは、20超、しばしば40超である。20

**【0025】**

本発明によれば、有機の構造指向剤 (SDA) を使用せずに、金属含有ベータゼオライトを生成できることが判明した。有機テンプレートの使用を回避することによって、得られるベータゼオライトは、結晶性材料中に、求められていない有機材料を有しない。結果として、結晶化した材料からSDAを除去するための、か焼などの1つまたは複数の合成後処理が不要となる。

**【0026】**

したがって、有機の構造指向剤 (SDA) と決して接触していない金属含有ゼオライトベータ、およびその製造方法が開示される。一実施形態では、ゼオライトベータは、5から11の範囲などの、5から20、好ましくは12以下の範囲のSARを有する。40

**【0027】**

一実施形態では、本明細書に開示するゼオライトベータは、0.2から5ミクロンの範囲の結晶径などの、0.1ミクロンより大きい結晶径を有する。

**【0028】**

一実施形態では、ゼオライトベータの金属部分は、銅または鉄を含み、それらは、液相もしくは固体イオン交換により、または含浸などの様々な方法でゼオライトベータ中に導入するか、直接合成によって組み込むことができる。一実施形態では、金属部分は、材料の総重量の1.0～10.0重量パーセントの範囲などの、材料の総重量の少なくとも1.0重量パーセントを構成する。50

## 【0029】

一実施形態では、ゼオライトベータの金属部分は、材料の総重量の1.0から10.0重量パーセントの範囲の量の鉄を含み、少なくとも60パーセントの鉄が、交換位置で、孤立カチオン(isolated cation)として存在する。

## 【0030】

別の実施形態では、ゼオライトベータの金属部分は、材料の総重量の1.0から10.0重量パーセントの範囲の量の銅を含む。

## 【0031】

鉄の供給源は、典型的には、硝酸第二鉄、塩化第二鉄、塩化第一鉄、および硫酸第一鉄から選択される鉄の塩である。 10

## 【0032】

銅の供給源は、典型的には、酢酸第二銅、塩化第二銅、水酸化第二銅、硝酸第二銅、および硫酸第二銅から選択される。

## 【0033】

金属含有ゼオライトベータの製造方法も開示される。一般に、本方法は、NaOHとアルミナ源とを含む水溶液を最初に作ることにより、金属含有ベータゼオライトを製造することを対象とする。本開示において使用できるアルミナの供給源の非限定的な例としては、アルミニン酸ナトリウム、水酸化アルミニウム、アルミナ、硝酸アルミニウム、および硫酸アルミニウムがある。

## 【0034】

次に、シリカの供給源が、溶液に添加され、混合される。シリカの供給源は、シリカゲルまたはシリカゾルを含むことができ、それは、一般的に、激しい攪拌条件下で添加される。使用し得る他のシリカの供給源の非限定的な例としては、シリカゲル、ケイ酸ナトリウム、およびメタケイ酸ナトリウムなどの既知のケイ酸塩、ならびに、コロイドシリカ、沈降シリカ、シリカ - アルミナなどがある。 20

## 【0035】

次に、ゼオライトベータの供給源が、スラリーのシリカ含有量に対して、典型的には、10wt.%などの約1から15重量パーセントの範囲の量で添加される。ベータゼオライトの供給源は、市販のベータである。一実施形態では、ゼオライトベータの供給源は、ベータ骨格構造を有するゼオライト材料を含む種晶である。一方で、その混合物は、任意の既知の手段によって調製することができる。一実施形態では、かき混ぜまたは攪拌による混合が使用される。約30分間混合した後、ゲルが形成される。混合時間を、24時間まで、またはさらに48時間までにすることができる。 30

## 【0036】

次に、ゲルが加熱され、生成物を形成する。結晶化ステップの継続時間は、結晶径および純度などの、最終生成物の所望のパラメータに応じて異なる。純粋なゼオライトベータが形成されたら、合成を停止する。一実施形態では、結晶化ステップは、オートクレーブ内で、125などの、100から200の範囲の温度で、40から150時間、またはさらに50から125時間などの、24から200時間の範囲の時間、ゲルを加熱するステップを含む。 40

## 【0037】

原料を効率的に使用することが、ゼオライトの商業的製造において重要である。SDAを用いないゼオライトベータの合成において、シリカ利用率は、シリカが、合成混合物において、重量で最も多い構成成分なので、重要性が最も高い。商業的なゼオライト合成において、シリカ利用率は、40%より大きい、またはさらに50%より大きいなど、30%より大きくあるべきである。シリカ利用率は、生成物のシリカ対アルミナ比(SAR)を、シーディング材料を除く合成混合物のSARで割ることによって算出することができる。

## 【0038】

次に、結晶化材料は、単離、洗浄、および乾燥から選択される少なくとも1つのプロセ

10

20

30

40

50

スを用いて任意選択で処理される。結晶化生成物の単離は、濾過、限外濾過、ダイアフィルトレーション、遠心分離、および／またはデカンテーション法などの周知の技術を使用して起こり、濾過法は、吸引および／または圧力濾過ステップを含むことができる。

#### 【0039】

前述の濾過、洗浄および乾燥の手順の後に、結晶化生成物は、純粹相のベータゼオライトを示す。

#### 【0040】

任意選択の洗浄ステップに関して、使用することができる適切な作用物質としては、水、メタノール、エタノールもしくはプロパノールなどのアルコール、またはそれらの混合物がある。典型的には、単離および精製されたゼオライト材料は、流出液のpHが6から8の範囲になるまで洗浄される。10

#### 【0041】

該方法は、生成物からいかなる残留ナトリウムも除去する、追加のステップを含むことができる。これは、一般に、 $\text{Cl}$ 、 $\text{SO}_4$ 、 $\text{NO}_3$ のアンモニウム塩を含めた既知の塩などによるイオン交換プロセスを介して行われる。一実施形態では、残留ナトリウムは、 $\text{NH}_4\text{NO}_3$ などの所望の塩の溶液中に、生成物をスラリーにする、例えば、 $\text{NH}_4\text{NO}_3$ 溶液(3.6M)中に、少なくとも1回、固体をスラリーにすることによって除去される。

#### 【0042】

一実施形態では、生成物は、金属の量を増やす、または少なくとも1種の追加の金属を付加するために、イオン交換および／または含浸ステップにさらにかけることができる。20

#### 【0043】

本発明の製造方法および本発明のベータゼオライトに加えて、開示した本発明のベータゼオライトの使用方法が開示される。例えば、ディーゼルエンジンの典型的な排気ガスは、約2から15体積パーセントの酸素、および約20から500体積百万分率の窒素酸化物(普通、 $\text{NO}$ と $\text{NO}_2$ との混合物を含む)を含有する。窒素と $\text{H}_2\text{O}$ を形成するための、アンモニアによる窒素酸化物の還元は、金属促進ゼオライトによって触媒することができ、したがって、このプロセスは、しばしば、窒素酸化物の「選択的」接触還元(「SCR」)と呼ばれる。

#### 【0044】

したがって、排気ガス中の窒素酸化物の選択的接触還元の方法も開示される。一実施形態では、この方法は、30

排気ガスと、 $\text{SAR}$ が5と20との間である金属含有ゼオライトベータを含む物品とを少なくとも部分的に接触させるステップを含み、そこでは、ゼオライトベータが、有機の構造指向剤( $\text{SDA}$ )を用いずに製造され、金属が、1～10wt.%の範囲の量などの、少なくとも1.0wt%の量の鉄および／または銅を含む。

#### 【0045】

接触ステップは、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われると理解される。アンモニア発生化合物の非限定的な例としては、カルバミン酸アンモニウム、ギ酸アンモニウム、炭酸アンモニウム、および金属アンミン錯体がある。アンモニアを発生できる任意の化合物を、本明細書に記述する接触ステップにおいて使用することができると理解される。この実施形態では、接触ステップは、一般に、炭化水素化合物の存在下で行われる。40

#### 【0046】

一実施形態では、本明細書に記述する物品は、チャネル形状もしくはハニカム形状の物体、充填層、ミクロスフェア、または構造片の形態をとることができる。充填層は、球状物、小石状の物、ペレット、タブレット、押出成形物、他の粒子、またはそれらの組み合せを含むことができる。構造片は、平板または管の形態をとることができる。加えて、チャネル形状もしくはハニカム形状の物体、または構造片は、ベータゼオライトを含む混合物を押出成形することにより形成することができる。

#### 【0047】

10

20

30

40

50

一実施形態では、本明細書に記述する金属含有ゼオライトベータは、10体積%までの水蒸気の存在下で700に16時間曝露された後、アンモニア発生化合物による選択的接触還元について200で少なくとも40%のNO<sub>x</sub>変換を示す。

#### 【0048】

したがって、一実施形態では、排気ガスと、本明細書に開示するベータゼオライトとを少なくとも部分的に接触させるステップを含む、排気ガス中の窒素酸化物のSCRの方法も開示される。様々な排気ガス中の窒素酸化物の排出を減らすために、一般的に、アンモニアが、窒素酸化物を含有するガス流に添加される。本発明の一実施形態では、アンモニアを使用することにより、ガス流が、本発明のベータゼオライトと高温で接触した場合に、窒素酸化物の還元を触媒するようにする。

10

#### 【0049】

一実施形態では、ガス流にアンモニアを与えるために、尿素溶液を使用することができる。これは、自動車の排気処理用途、および固定のNO<sub>x</sub>の還元用途において使用する場合に、特に当てはまる。

#### 【0050】

開示したゼオライトで処理できる排気ガスのタイプの非限定的な例としては、ディーゼルエンジンを含む、路上用およびオフロード用の車からの両方の自動車の排気がある。加えて、発電所、固定ディーゼルエンジン、および石炭火力発電所などの固定発生源からの排気を処理することもできる。したがって、自動車の排気または固定発生源からの排気などの排気物質の処理方法も開示される。

20

#### 【0051】

本発明のベータゼオライトは、微粉の形態で提供することができ、それは、アルミナ、ペントナイト、シリカ、またはシリカ-アルミナなどの適切な耐熱性結合剤と混合されるか、その結合剤で被覆され、適切な耐熱性基材上に堆積するスラリーに形成される。一実施形態では、担体基材は、「ハニカム」構造を有することができる。そのような担体は、それを通して広がる、多くの細かい、平行な気体流路を有することができる。当技術分野で周知である。ハニカム構造を作るのに使用される材料の非限定的な例は、きん青石、ムライト、炭化ケイ素、アルミナ、チタニア、ジルコニア、シリカ、アルミナ-シリカ、アルミナ-ジルコニア、ステンレス鋼、Fe-Cr-Al合金、およびそれらの組み合わせを含む。

#### 【0052】

30

別の実施形態では、ベータゼオライトは、(基材上のコーティングとは対照的に)別個の形態で提供することができる。そのような形態の非限定的な例としては、例えば、充填層に使用するための、ペレット、タブレット、または任意の他の適切な形状の粒子がある。本発明によるベータゼオライトはまた、平板、管などの形状の断片に形成されてもよい。

#### 【0053】

上で検討した内容に加えて、本開示は、以下に説明するものなどの、いくつかの他の例示的な特徴を含む。前述の説明および以下の説明はいずれも、例示的なものに過ぎないことを理解されたい。

#### 【実施例】

40

#### 【0054】

例1

有機分を含まないベータ(SAR=10.3)の合成、および、それに続く、Fe-ベータ(4.0wt%Fe、SAR=10.3)を製造するためのFe交換

水、NaOH(50%)およびアルミニン酸ナトリウム(23.5%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、19.6%Na<sub>2</sub>O)を共に混合した。シリカゲル(PQ Corporation)を、溶液に添加し、1時間激しく混合した。最後に、スラリーのシリカ含有量に対して、5wt.%の量の市販のゼオライトベータ(Zeolyst International)を、混合物に添加して、30分間攪拌した。ゲルは、以下のモル組成を有していた。

#### 【0055】

50

15.0 SiO<sub>2</sub>: 1.0 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 3.8 Na<sub>2</sub>O: 25.9 H<sub>2</sub>O

【0056】

ゲルを、45mL Parrボンベ(bomb)に入れ、静的条件下で、120時間、125℃に加熱した。冷却した後、生成物を、濾過および洗浄により回収した。生成物のX線回折パターンは、純粋相のゼオライトベータを示した。

【0057】

残留ナトリウムを除去するために、固体を、3.6M NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>溶液中にスラリーにし、90℃で、2時間攪拌した。このNH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>交換プロセスを、2回繰り返した。濾過し、洗浄し、乾燥させた後、最終生成物は、シリカ対アルミナ比(SAR)が10.3であった。生成物のBET表面積は、665m<sup>2</sup>/gであり、微細孔容積は、0.23cc/gであった。  
10

【0058】

次いで、試料を、FeSO<sub>4</sub>溶液を用いて、70℃で、2時間イオン交換した。濾過し、洗浄し、乾燥させた後、Fe-ベータ生成物は、4.0wt.% Feを含有していた。

【0059】

10%蒸気/空気において、700℃で、16時間蒸気処理した後、材料のBET表面積は、461m<sup>2</sup>/gであり、微細孔容積は、0.15cc/gであった。

【0060】

例2(比較例)

水性イオン交換によるFe-ベータ(1.0wt.% Fe、SAR=25)

20

Zeolyst製の市販のベータゼオライト(CP814E、SAR=25)を、FeCl<sub>2</sub>溶液を用いて、80℃で、2時間イオン交換した。濾過し、洗浄し、乾燥させた後、Fe-ベータ生成物は、1.0wt.% Fe、693m<sup>2</sup>/gのBET表面積、および0.19cc/gの微細孔容積を有していた。

【0061】

10%蒸気/空気において、700℃で、16時間蒸気処理した後、材料の表面積は、590m<sup>2</sup>/gであり、微細孔容積は、0.16cc/gであった。

【0062】

例3

有機分を含まないベータの合成

30

水、NaOH(50%)およびアルミニ酸ナトリウム(23.5%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)を共に混合した。シリカゲル(PQ Corporation)を、溶液に添加し、1時間激しく混合した。最後に、スラリーのシリカ含有量に対して、10wt.%の量の市販のゼオライトベータ(Zeolyst International)を、混合物に添加して、24時間攪拌した。ゲルは、以下のモル組成を有していた。

【0063】

32.8SiO<sub>2</sub>: 1.0 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 9.2 Na<sub>2</sub>O: 79.4 H<sub>2</sub>O

【0064】

ゲルを、2リットルのParrオートクレーブに入れ、静的条件下で、125℃で、47時間加熱した。冷却した後、生成物を、濾過および洗浄により回収した。生成物のX線回折パターンは、純粋相のベータゼオライトを示した。  
40

【0065】

残留ナトリウムを除去するために、固体を、3.6M NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>溶液中にスラリーにし、90℃で、2時間攪拌した。このNH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>交換プロセスを、2回繰り返した。濾過し、洗浄し、乾燥させた後の材料の特性を、表1に列挙する。

【0066】

次いで、試料を、FeSO<sub>4</sub>溶液を用いて、70℃で、2時間イオン交換し、その後、濾過し、洗浄し、乾燥させた。Fe含有量、表面積、および微細孔容積を、表2に列挙する。

【0067】

50

## 例 4

## 有機分を含まないベータの合成

水、NaOH(50%)およびアルミニン酸ナトリウム(23.5%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)を共に混合した。シリカゲル(PQ Corporation)を、溶液に添加し、1時間激しく混合した。最後に、スラリーのシリカ含有量に対して、10wt.%の量の市販のゼオライトベータ(Zeolyst International)を、混合物に添加して、24時間攪拌した。ゲルは、以下のモル組成を有していた。

## 【0068】

22.0 SiO<sub>2</sub>: 1.0 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 6.2 Na<sub>2</sub>O : 33 7H<sub>2</sub>O

## 【0069】

ゲルを、2リットルのParrオートクレーブに入れ、100rpmで攪拌しながら、125度、52時間加熱した。冷却した後、生成物を、濾過および洗浄により回収した。生成物のX線回折パターンは、純粹相のベータゼオライトを示した。

## 【0070】

残留ナトリウムを除去するために、固体を、3.6M NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>溶液中にスラリーにし、90度、2時間攪拌した。このNH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>交換プロセスを、2回繰り返した。濾過し、洗浄し、乾燥させた後の材料の特性を、表1に列挙する。

## 【0071】

次いで、試料を、FeSO<sub>4</sub>溶液を用いて、70度、2時間イオン交換し、その後、濾過し、洗浄し、乾燥させた。Fe含有量、表面積、および微細孔容積を、表2に列挙する。

## 【0072】

また、この例からのNH<sub>4</sub>交換ベータを、FeSO<sub>4</sub>溶液を使用して、20度、2時間イオン交換し、異なるFe担持量(Fe-loadings)を得て、その後、濾過し、洗浄し、乾燥させた。

## 【0073】

また、この例からのNH<sub>4</sub>交換ベータを、硝酸銅を用いてイオン交換し、4.8%Cuを含有する試料を得た。

## 【0074】

## 【表1】

表1. 有機分を含まないNH<sub>4</sub>交換ベータ試料の特性

| 例                                                         | 1       | 2    | 3       | 4       |
|-----------------------------------------------------------|---------|------|---------|---------|
| 結晶径(ミクロン)                                                 | 0.4-0.6 | 0.1  | 0.1-0.3 | 0.2-0.5 |
| SAR(SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> モル比) | 10.3    | 23   | 10.8    | 9.3     |
| 表面積(m <sup>2</sup> /g)                                    | 665     | 696  | 679     | 672     |
| 微細孔容積(cc/g)                                               | 0.23    | 0.18 | 0.23    | 0.23    |
| 酸性度(mmol/g)                                               | 2.1     | 1.0  | 2.1     | 2.0     |
| 合成におけるシリカ利用率(%)                                           | 69      | -    | 33      | 42      |

## 【0075】

10

20

30

40

【表2】

表2. 新鮮な形態のFe交換ベータ試料、および10%水/空気において、700°Cで、  
16時間蒸気処理された後のFe交換ベータ試料の特性

| 例                          | 1    | 2    | 3    | 4    |
|----------------------------|------|------|------|------|
| Fe (wt%)                   | 4.0  | 1.0  | 3.4  | 2.0  |
| 新鮮な試料                      |      |      |      |      |
| 表面積 ( $m^2/g$ )            |      | 693  | 621  | 624  |
| 微細孔容積 (cc/g)               |      | 0.19 | 0.21 | 0.22 |
| 10%水/空気、700°Cで16h蒸気処理された試料 |      |      |      |      |
| 表面積 ( $m^2/g$ )            | 461  | 590  | 476  | 494  |
| 微細孔容積 (cc/g)               | 0.15 | 0.16 | 0.16 | 0.16 |
| 表面積保持率 (%)                 |      | 85   | 77   | 79   |

## 【0076】

## 例5(比較例)

水性イオン交換によるFe-モルデナイト(1.5wt.%Fe、SAR=14)

Zeolyst製の商業用のモルデナイトゼオライト(SAR=14)を、 $Fe_2O_3$ 溶液を用いて、700で、2時間イオン交換した。濾過し、洗浄し、乾燥させた後、Fe-モルデナイト生成物は、1.5wt.%Fe、 $522\text{m}^2/\text{g}$ のBET表面積、および0.19cc/gの微細孔容積を有していた。

## 【0077】

10%蒸気/空気において、700で、16時間蒸気処理した後、材料のBET表面積は、 $460\text{m}^2/\text{g}$ であり、微細孔容積は、0.15cc/gであった。

## 【0078】

## 例6(比較例)

水性イオン交換によるFe-Y(1.5wt.%Fe、SAR=5.5)

Zeolyst製の商業用のYゼオライト(CBV500、SAR=5.5)を、Fe交換した。濾過し、洗浄し、乾燥させた後、Fe-Y生成物は、1.5wt.%Fe、 $759\text{m}^2/\text{g}$ のBET表面積、および0.27cc/gの微細孔容積を有していた。

## 【0079】

フェリアルミニケイ酸塩(ferrialuminosilicate)ゼオライトを用いた、NOのNH<sub>3</sub>-SCR

NH<sub>3</sub>を還元剤として使用するNO変換に対する、Fe-ベータの活性を、流通型反応器において評価した。粉末のゼオライト試料を加圧し、35/70メッシュにふるい分け、石英管反応器に入れた。ガス流は、500ppm NO、500ppm NH<sub>3</sub>、5%O<sub>2</sub>、およびバランスN<sub>2</sub>を含有した。すべての反応についての毎時の空間速度は、60,000h<sup>-1</sup>であった。反応器の温度に勾配をつけ、NO変換を、各温度間隔で、赤外線分析計により決定した。図1は、10%H<sub>2</sub>O/空気において、700で、16時間蒸気処理されたFe-ベータ試料上での、NH<sub>3</sub>によるNOのSCRを比較するものである。

10  
20  
30  
40  
50

**【 0 0 8 0 】****F e 含有ゼオライトの F T - U V 分光測定**

その場で 400 で脱水された後の、蒸気処理された F e 試料に関して、周囲温度で、200 から 400 nm まで、UV スペクトルを収集して、それらを、図 12 および 13 に示す。そのスペクトルを、デコンボリューションして、 $R^2 > 0.99$  のフィット精度を有する、192、209、228、266 および 308 nm に中心がある 5 つのガウスピーク（各ピークについて、±10 nm の変動）を得た。ピーク面積ならびにピーク面積の割合を、表 3 に示す。300 nm 未満に中心があるピークは、孤立した F e 種と関連するのに対して、300 nm を上回るピークは、オリゴマーの F e 種と関連する。例 4 において製造されたベータに基づく異なる F e 担持量の F e 交換材料は、80 % より多い F e を、孤立した F e 部位として有するのに対して、比較例である例 2 は、73 % の孤立部位を有する。10

**【 0 0 8 1 】**

【表3】

表3. 図13からのUVデータのピーク積分

| 例                            | 4             | 4             | 4             | 4             | 4             |
|------------------------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| Fe (wt%)                     | 0.6           | 1.0           | 1.7           | 2.0           | 1.0           |
| 200°CでのNO <sub>x</sub> 変換(%) | 19            | 38            | 55            | 84            | 28            |
| 総面積(KM×nm)                   | 105           | 184           | 287           | 350           | 140           |
| ピーク位置                        | 面積<br>(KM×nm) | 面積<br>(KM×nm) | 面積<br>(KM×nm) | 面積<br>(KM×nm) | 面積<br>(KM×nm) |
| 192 nm                       | 6             | 5             | 7             | 7             | 12            |
| 209 nm                       | 21            | 40            | 56            | 87            | 13            |
| 228 nm                       | 27            | 47            | 73            | 101           | 33            |
| 266 nm                       | 33            | 62            | 97            | 98            | 44            |
| 308 nm                       | 19            | 31            | 55            | 57            | 38            |
| ピーク位置                        | 面積 %          |
| 192 nm                       | 5             | 3             | 3             | 2             | 9             |
| 209 nm                       | 20            | 22            | 19            | 25            | 9             |
| 228 nm                       | 26            | 25            | 25            | 20            | 24            |
| 266 nm                       | 31            | 33            | 34            | 28            | 31            |
| 308 nm                       | 18            | 17            | 19            | 16            | 27            |
| 孤立 Fe (<300nm) 率             | 82            | 83            | 81            | 84            | 73            |

【0082】

NH<sub>3</sub>-SCR活性は、209 nmおよび228 nmに中心があるUVピークのピーク面積とかなり相関する。すなわち、それらのピーク面積が広いほど、材料は、より活性である。例えば、1.0% Feを有する例4におけるベータは、209 nmおよび228 nmに、それぞれ、40および47面積単位(KM単位×nm)のピーク面積、ならびに、200で、38% NO<sub>x</sub>変換を有する。1.7% Feを有する例4におけるベータは、209 nmおよび228 nmに、それぞれ、55および73 KM単位×nmのピーク面積、ならびに、55%のNO<sub>x</sub>変換を有する。2.0% Feを有する例4におけるゼオライトベータは、209 nmおよび228 nmに、それぞれ、87および101 KM単位×nmのピーク面積、ならびに、84%のNO<sub>x</sub>変換を有する。NO<sub>x</sub>変換の増大は、209 nmおよび228 nmでのピーク面積の増加と同時に起き、それは、これらの帯域が、こ

10

20

30

40

50

これらの材料における、NH<sub>3</sub>-SCRの活性点と関連することを示唆する。

**【0083】**

別段の指示がない限り、本明細書および特許請求の範囲において使用する、成分の量、反応条件などを表すすべての数字は、すべての場合において、用語「約」によって修飾されると理解されたい。したがって、特に反対の指示がない限り、以下の明細書、および添付の特許請求の範囲に記述する、数のパラメータは、本発明によって得ようとする所望の特性に応じて変動し得る近似値である。

**【0084】**

本発明の他の実施形態は、本明細書の考察、および本明細書に開示する発明の実施から、当業者に明らかとなるであろう。本明細書および実施例は、例示的なものに過ぎないとみなし、発明の真の範囲および精神を、以下の特許請求の範囲により示すことを意図する。

本発明は以下の実施の態様を含むものである。

1. シリカ対アルミナモル比(SAR)が5から20の範囲である、有機分を含まない金属含有ゼオライトベータであって、前記金属が、少なくとも1.0wt.%の量の鉄および/または銅を含むことを特徴とする、金属含有ゼオライトベータ。

2. 前記ゼオライトベータが任意の有機の構造指向剤(SDA)を細孔構造内に含有する場合であることを条件として、それが合成の間の種材料に由来することを特徴とする、前記1に記載の、有機分を含まない金属含有ゼオライトベータ。

3. 前記SARが、5から11の範囲であることを特徴とする、前記1に記載の金属含有ゼオライトベータ。

4. 前記鉄または銅が、液相または固体イオン交換、含浸によって導入されているか、または直接合成によって組み込まれていることを特徴とする、前記1に記載の金属含有ゼオライトベータ。

5. 前記金属が、1.0から10wt.%の範囲の量の鉄を含むことを特徴とする、前記1に記載の金属含有ゼオライトベータ。

6. 前記金属が、2.0から10wt.%の範囲の量の鉄を含むことを特徴とする、前記1に記載の金属含有ゼオライトベータ。

7. 前記金属が、3.0から8.0wt.%の範囲の量の鉄を含むことを特徴とする、前記1に記載の金属含有ゼオライトベータ。

8. 少なくとも60%の鉄が、交換位置に孤立カチオンとして存在することを特徴とする、前記4に記載の金属含有ゼオライトベータ。

9. 前記金属が、1.0から10wt.%の範囲の量の銅を含むことを特徴とする、前記1に記載の金属含有ゼオライトベータ。

10. 前記金属が、2.0から10wt.%の範囲の量の銅を含むことを特徴とする、前記1に記載の金属含有ゼオライトベータ。

11. 10体積%以下の水蒸気の存在下で700に16時間曝露後、アンモニア発生化合物による選択的接触還元について、200で少なくとも40%のNOx変換を示すことを特徴とする、前記1に記載の金属含有ゼオライトベータ。

12. 10体積%以下の水蒸気の存在下で700に16時間曝露後、アンモニア発生化合物による選択的接触還元について、200で少なくとも60%のNOx変換を示すことを特徴とする、前記1に記載の金属含有ゼオライトベータ。

13. 排気ガス中の窒素酸化物の選択的接触還元の方法であって、前記方法が、前記排気ガスを、有機分を含まない金属含有ゼオライトベータを含む物品と少なくとも部分的に接触させるステップを含み、前記金属が、少なくとも0.5wt.%の量の鉄および/または銅を含むことを特徴とする方法。

14. 前記有機分を含まない金属含有ゼオライトベータが、5から20の範囲の、シリカ対アルミナモル比(SAR)を有することを特徴とする、前記13に記載の方法。

15. 前記ゼオライトベータが、5から11の範囲のSARを有することを特徴とする、前記14に記載の方法。

16. 前記ゼオライトベータが任意の有機の構造指向剤( SDA )を細孔構造内に含有

10

20

30

40

50

する場合を条件として、それが合成の間の種材料に由来することを特徴とする、前記 13 に記載の方法。

17. 前記接触ステップが、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われることを特徴とする、前記 13 に記載の方法。

18. 前記接触ステップが、炭化水素化合物の存在下で行われることを特徴とする、前記 13 に記載の方法。

19. 前記銅または鉄が、液相または固体イオン交換、含浸によって導入されるか、または直接合成によって組み込まれることを特徴とする、前記 13 に記載の方法。

20. 前記鉄が前記材料の総重量の少なくとも 1.0 重量パーセントを構成し、少なくとも 60% の鉄が交換位置に孤立カチオンとして存在することを特徴とする、前記 13 に記載の方法。 10

21. 前記鉄が前記材料の総重量の 1.0 から 10.0 重量パーセントの範囲の量を構成することを特徴とする、前記 13 に記載の方法。

22. 前記鉄が前記材料の総重量の 2.0 から 10.0 wt. % の範囲の量を構成することを特徴とする、前記 13 に記載の方法。

23. 前記鉄が前記材料の総重量の 3.0 から 8.0 wt. % の範囲の量を構成することを特徴とする、前記 13 に記載の方法。

24. 前記銅が前記材料の総重量の 1.0 から 10.0 wt. % の範囲の量を構成することを特徴とする、前記 13 に記載の方法。

25. 前記銅が前記材料の総重量の 2.0 から 10.0 wt. % の範囲の量を構成することを特徴とする、前記 13 に記載の方法。 20

26. 前記ゼオライトベータが、0.1 ミクロンより大きい結晶径を有することを特徴とする、前記 13 に記載の方法。

27. 前記ゼオライトベータが、0.2 から 5 ミクロンの範囲の結晶径を有することを特徴とする、前記 13 に記載の方法。

28. 前記物品が、チャネル形状もしくはハニカム形状の物体、充填層、ミクロスフェア、または構造片の形態であることを特徴とする、前記 13 に記載の方法。

29. 前記充填層が、球状物、小石状の物、ペレット、タブレット、押出成形物、他の粒子、またはそれらの組み合わせを含むことを特徴とする、前記 28 に記載の方法。

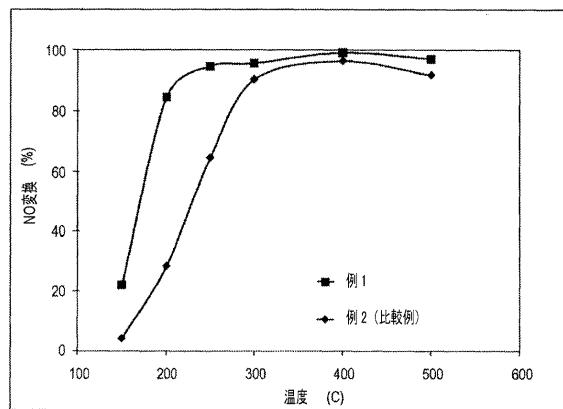
30. 前記構造片が、プレートまたはチューブの形態であることを特徴とする、前記 28 に記載の方法。 30

31. チャネル形状もしくはハニカム形状の物体、または構造片が、ベータゼオライトを含む混合物を押出成形することにより形成されることを特徴とする、前記 28 に記載の方法。

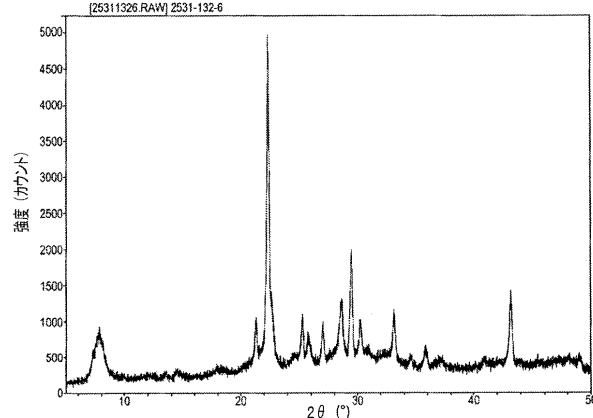
32. 任意のシーディング材料を除き、有機の構造指向剤 ( SDA ) を用いずに、シリカ対アルミニナモル比 ( SAR ) が 5 から 20 の範囲であるゼオライトベータを合成する方法であって、前記ゼオライトベータが、30 パーセントより大きい、合成混合物からのシリカ利用率を有することを特徴とする方法。

33. 前記ゼオライトベータが、50 パーセントより大きい、合成混合物からのシリカ利用率を有することを特徴とする、前記 32 に記載の方法。 40

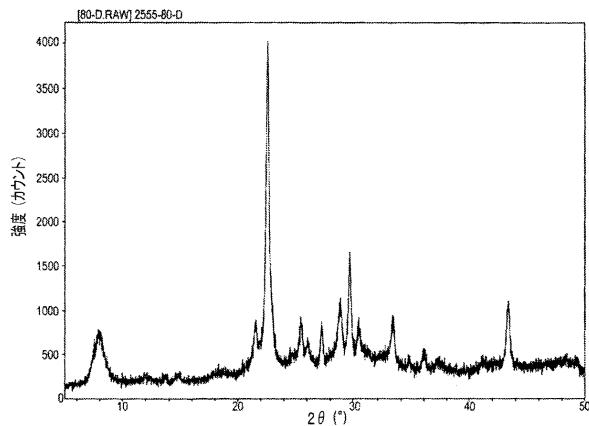
【図1】



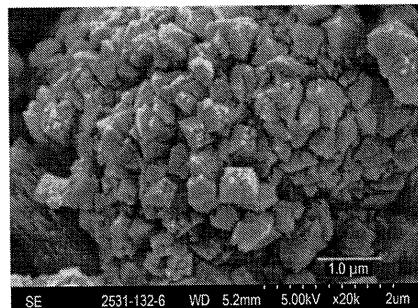
【図2】



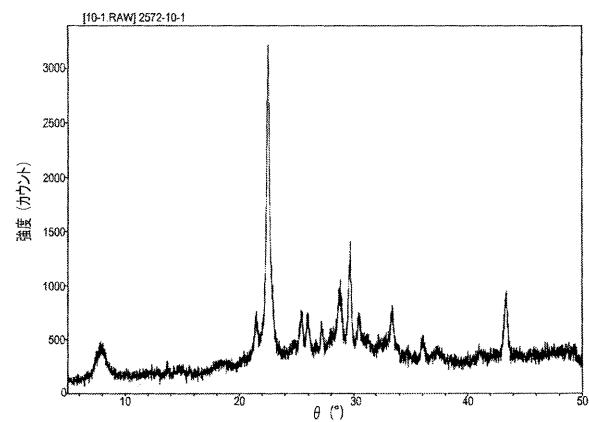
【図3】



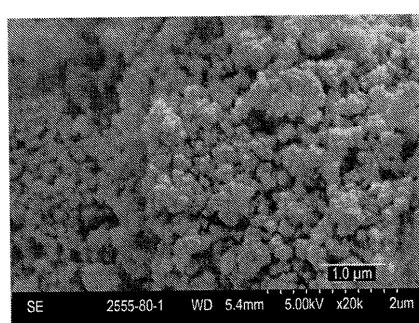
【図5】



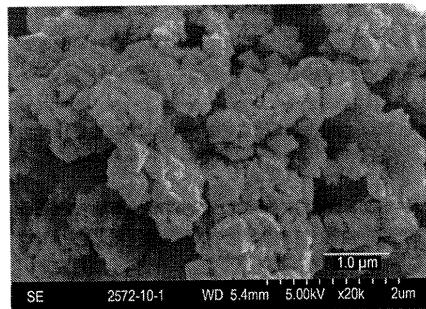
【図4】



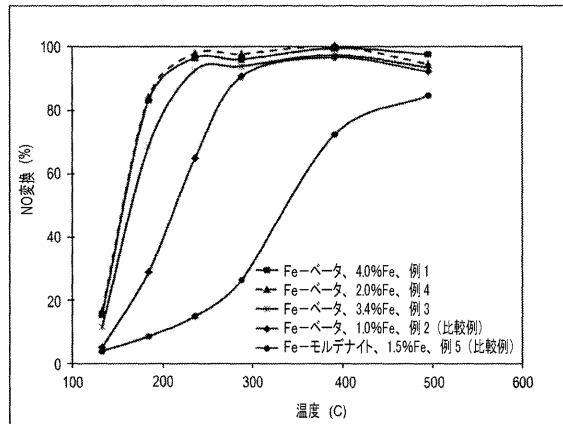
【図6】



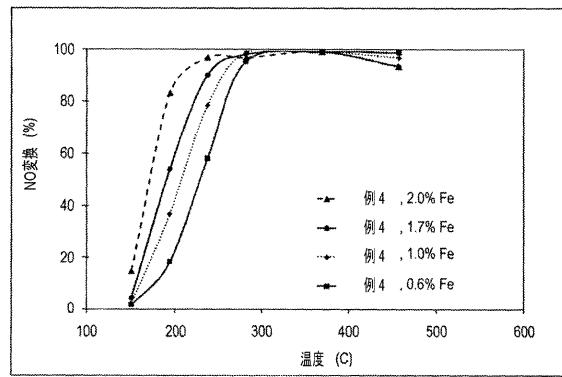
【図7】



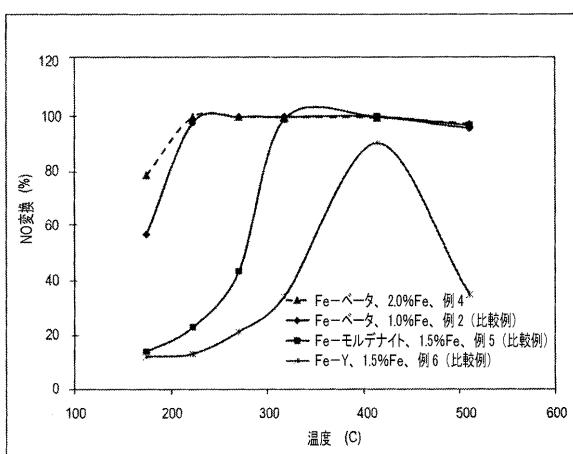
【図8】



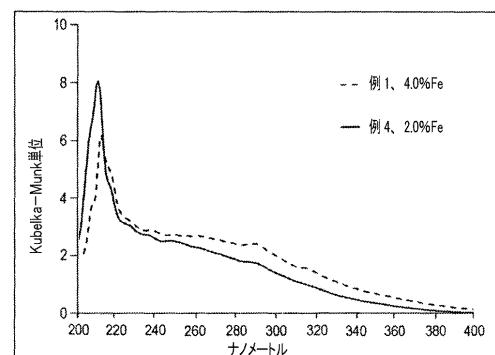
【図9】



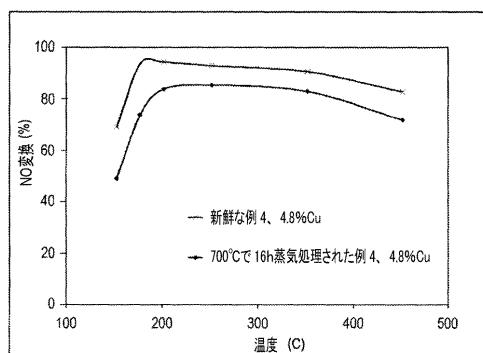
【図10】



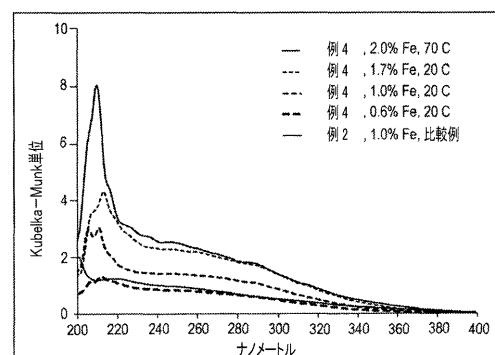
【図12】



【図11】



【図13】



---

フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F I

B 01 J 35/04 (2006.01)  
B 01 D 53/86 (2006.01)

B 01 J 35/02 3 1 1 Z  
B 01 J 35/04 3 0 1 N  
B 01 D 53/86 2 2 2

(72)発明者 ピヨーン モデン

アメリカ合衆国 19342 ペンシルベニア州 グレン ミルズ サウス アゼリー コート  
232

審査官 岡田 隆介

(56)参考文献 特開平02-293021(JP, A)

特開2010-096176(JP, A)

中国特許出願公開第101249968(CN, A)

Gerardo MAJANO et al., Al-Rich Zeolite Beta by Seeding in the Absence of Organic Template, Chemistry of MATERIALS, 2009年, Vol. 21, Issue 18, pp. 4184-4191

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B 01 J 21/00 - 38/74  
B 01 D 53/86、53/94  
C 01 B 33/20 - 39/54  
D W P I (Thomson Innovation)