

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2016年12月8日(08.12.2016)



(10) 国際公開番号

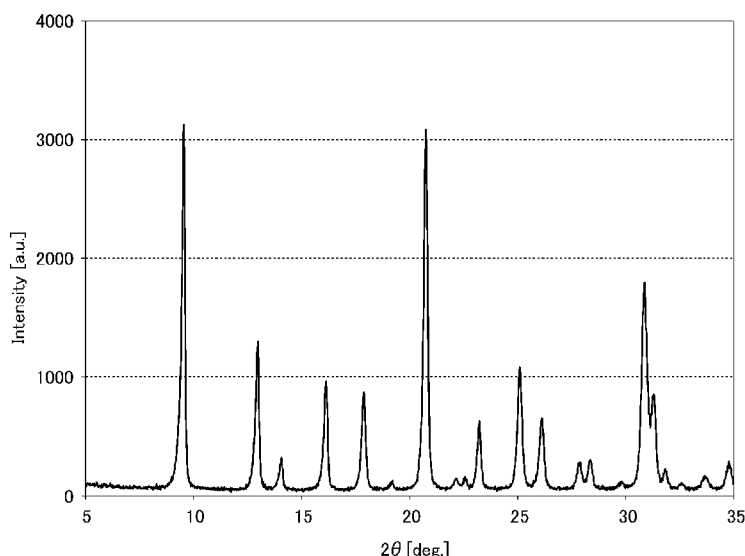
WO 2016/194956 A1

- (51) 国際特許分類:
C01B 39/48 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/066214
- (22) 国際出願日: 2016年6月1日(01.06.2016)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2015-111578 2015年6月1日(01.06.2015) JP
- (71) 出願人: イビデン株式会社 (IBIDEN CO., LTD.)
[JP/JP]; 〒5038604 岐阜県大垣市神田町2丁目1番地 Gifu (JP).
- (72) 発明者: 碓氷 豊浩 (USUI Toyohiro); 〒5010695 岐阜県揖斐郡揖斐川町北方1-1 イビデン株式会社大垣北事業場内 Gifu (JP). 島田 悟史 (SHIMADA Satoshi); 〒5010695 岐阜県揖斐郡揖斐川町北方1-1 イビデン株式会社大垣北事業場内 Gifu (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人栄光特許事務所 (EIKOH PATENT FIRM, P.C.); 〒1050003 東京都港区西新橋一丁目7番13号 虎ノ門イーストビルディング10階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING ZEOLITE

(54) 発明の名称: ゼオライトの製造方法

[図1]



(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide a method for producing a zeolite that has a CHA structure and on which Cu is supported, the method enabling an increase in ion exchange efficiency of Cu, effective utilization of Cu, and reduction in production cost. The present invention pertains to a method for producing a zeolite that has a CHA structure and on which Cu is supported comprises a mixing step for mixing a powder of a salt of Cu and a powder of a zeolite having a CHA structure, and a heating step for heating the obtained powder mixture.

(57) 要約: 本発明は、Cuのイオン交換効率が高く、Cuを有効に利用することができ、製造コストの低減を可能とする、Cuが担持されたCHA構造のゼオライトの製造方法を提供することを目的とする。本発明は、Cuを担持し、CHA構造を有するゼオライトを製造する方法であって、CHA構造を有するゼオライトの粉末およびCuの塩の粉末を混合する混合工程と、得られた混合粉末を加熱する加熱工程とを含む。

明 細 書

発明の名称：ゼオライトの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、ゼオライトの製造方法に関する。

背景技術

[0002] 従来から、自動車の排ガスを浄化するシステムの1つとして、アンモニアを用いて、 NO_x を窒素と水に還元するSCR (Selective Catalytic Reduction) システムが知られており、Cuが担持されたCHA構造のゼオライトは、SCR触媒作用を有するゼオライトとして注目されている。

[0003] このSCRシステムは、排ガスが通過する多数の貫通孔が長手方向に併設されたハニカムユニットをSCR触媒担体として用いており、例えば、特許文献1は、SCR触媒担体として使用した際の耐熱性、耐久性を上げることが目的として、その組成比 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ が1.5未満であり、かつ、粒子径が $1.0 \sim 8.0 \mu\text{m}$ の、Cuが担持されたCHA構造のゼオライトを開示している。

[0004] 一方、Cuが担持されたCHA構造のゼオライトの製造方法として、例えば特許文献2は、アルミナに対するシリカのモル比が1.0を超えるCHA構造を備えたゼオライトに対し、約0.001～約0.25モルのCu濃度の酢酸銅及び／又は銅イオンのアンモニア性溶液を用いてイオン交換する方法が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：日本国特開2012-211066号公報

特許文献2：日本国特表2013-514167号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかしながら、上記した従来技術には、次のような問題がある。

すなわち、特許文献2に記載の技術では、イオン交換の際に使用される溶液中のCuイオンのうち、その一部しかゼオライトに担持されず、Cuの多くは溶液中に残ってしまうという問題点がある。Cuイオンを含む溶液は、繰り返し使用することができるものの、その都度溶液のCu濃度やpHの調整、不純物の除去等が必要となる。また、イオン交換時の溶液濃度や温度によっては溶液中でCuが析出することがあり、こうなると、ゼオライトへは担持されなくなる。そのため、従来技術ではゼオライトの製造過程において多くのCuを無駄にしているのが現状である。

[0007] 本発明は、上記課題を解決するためになされたものであり、Cuのイオン交換効率が高く、Cuを有効に利用することができ、製造コストの低減を可能とする、Cuが担持されたCHA構造のゼオライトの製造方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0008] すなわち、本発明のゼオライトの製造方法は、Cuが担持されたCHA構造を有するゼオライトを製造する方法であって、

CHA構造を有するゼオライトの粉末およびCuの塩の粉末を混合する混合工程と、

得られた混合粉末を加熱する加熱工程とを含むことを特徴とする。

[0009] 本発明者らはCuのイオン交換効率を高め、かつCuを有効に利用できるCuが担持されたゼオライトの製造方法について鋭意検討を行った結果、Cuイオンを含む溶液でのイオン交換に替えて、Cuの塩の粉末を用いた固相でのイオン交換を採用することにより、ゼオライトに使用されるCuのほぼ全量を担持させることができ、Cuのイオン交換効率が高く、Cuを有効に利用することができ、製造コストの低減が可能となった。また、溶液を利用しないため、廃液が発生せず、その処理も不要となる。

[0010] 本発明のゼオライトの製造方法においては、上記混合粉末の水分量が30

質量%以下であることが好ましい。本発明では、上記のように固相でのイオン交換を採用するものであるが、混合粉末中の水分量を極端に規制するものではない。上記混合粉末が空気中の水分を含み、水分量が30質量%以下で存在しても、Cuのイオン交換効率を損ねることはない。

[0011] 本発明のゼオライトの製造方法においては、上記加熱工程における加熱温度が250～800℃であることが好ましい。250℃以上の加熱温度により、効率よくゼオライトにCuを担持させることができる。また800℃以下の加熱温度により、ゼオライトの結晶構造を破壊することがない。

[0012] 本発明のゼオライトの製造方法においては、使用するCuの塩が、硫酸銅、硝酸銅、酢酸銅および塩化銅からなる群より選ばれる一種以上の塩であることが好ましい。これらのCuの塩は低コストであり、本発明のゼオライトの製造方法のコストを一層低下させることができる。

[0013] 本発明のゼオライトの製造方法においては、使用するCuの塩が、硝酸銅であり、上記加熱工程における雰囲気が酸化雰囲気であることが好ましい。Cuが担持されたゼオライトはSCR触媒として酸化雰囲気で使用されるため、実使用の際に状態変化することを防ぐことができる。また、イオン交換において、真空や還元雰囲気に置換する必要がないため、連続的に加熱工程を行うことができる。

[0014] 本発明のゼオライトの製造方法においては、Cuが担持されたゼオライトにおけるCu/AI（モル比）が0.2～0.5であることが好ましい。該モル比が0.2以上であることにより、少量のゼオライトで高いNO_x浄化性能を得ることができる。また該モル比が0.5以下であることにより、高温でのアンモニア酸化によるNO_x浄化性能の低下を防止できる。また、該モル比が0.2～0.5とゼオライト中のAIに対して高確率でCuを担持するため、上記した固相でのイオン交換による効果をより発揮できる。

[0015] また本発明のゼオライトの製造方法においては、CHA構造を有するゼオライトにおけるSiO₂/Al₂O₃組成比（SAR）が15未満であることが好ましい。その組成比SiO₂/Al₂O₃が15未満であることにより、NO

xの浄化率をさらに高めることができる。その理由は、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ が15未満であることにより、アルミナ量が増え、それに比例して触媒として機能するCuの担持量を多くできるからある。また、SARが15未満であると、上記混合粉末におけるゼオライトに対するCuの塩の量が多くなるため、上記した固相でのイオン交換による効果をより発揮できる。

[0016] また本発明のゼオライトの製造方法においては、Cuが担持されたCHA構造を有するゼオライトの平均粒子径は、 $0.5\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。ゼオライトはCu担持の前後で粒子径が変化することはない、Cu担持前の平均粒子径が $0.5\mu\text{m}$ 以下と粒子径の小さいゼオライトを用いることで、ゼオライトとCuの塩の粉末が混合しやすく、Cuの塩の粉末の偏りが少ない混合粉末が得られるため、部分的にCuの担持量が異なることを防ぐことができる。

発明の効果

[0017] 以上のように本発明によれば、Cuのイオン交換効率が高く、Cuを有効に利用することができ、製造コストの低減を可能とする、Cuが担持されたCHA構造のゼオライトの製造方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0018] [図1]図1は、実施例1で合成したゼオライトのXRDパターンを示すチャートである。

[0019] (発明の詳細な説明)

以下、本発明について具体的に説明する。しかしながら、本発明は、以下の記載に限定されるものではなく、本発明の要旨を変更しない範囲において適宜変更して適用することができる。

尚、本明細書において、「質量」は「重量」のことを意味するものとする。

[0020] 本発明のゼオライトの製造方法は、以下の各工程を含むことを特徴とする。

CHA構造を有するゼオライトの粉末およびCuの塩の粉末を混合する混

合工程、および

得られた混合粉末を加熱する加熱工程。

[0021] なお本発明により製造されるゼオライトは、国際ゼオライト学会 (International Zeolite Association: IZA) において、CHAという構造コードで命名され、分類されており、天然に産出するチャバサイト (chabazite) と同等の結晶構造を有するゼオライトである。

[0022] まず、本発明のゼオライトの製造方法における混合工程について説明する。

CHA構造を有するゼオライト（以下、CHA型ゼオライトと言う。）は、合成しても市販品を利用してもよいが、合成する場合は、まず、Si源、Al源、アルカリ源、水及び構造規定剤を含む原料組成物を準備する。

[0023] Si源とは、ゼオライトのシリコン成分の原料となる化合物、塩及び組成物をいう。

本発明のゼオライトの製造方法において、Si源としては、例えば、コロイダルシリカ、無定型シリカ、珪酸ナトリウム、テトラエチルオルトシリケート、アルミノシリケートゲル等を用いることができ、これらを二種以上併用してもよい。これらの中では、コロイダルシリカが望ましい。

[0024] 本発明のゼオライトの製造方法において、Al源としては、例えば、硫酸アルミニウム、アルミン酸ナトリウム、水酸化アルミニウム、塩化アルミニウム、アルミノシリケートゲル、乾燥水酸化アルミニウムゲル等が挙げられる。これらのなかでは、乾燥水酸化アルミニウムゲルが好ましい。

[0025] 本発明のゼオライトの製造方法においては、ほぼ製造されるゼオライトのモル比 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) と同じモル比のSi源、Al源を用いることが望ましく、原料組成物中のモル比 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) を、5～30とすることが望ましく、10～15とすることがより望ましい。

[0026] 本発明のゼオライトの製造方法において、アルカリ源としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化ルビジウム、水酸化セシウム、

水酸化リチウム、アルミン酸塩及び珪酸塩中のアルカリ成分、アルミノシリケートゲル中のアルカリ成分等を用いることができ、これらを二種以上併用してもよい。

[0027] 本発明のゼオライトの製造方法において、水の量は、特に限定されるものではないが、 Si 源の Si 及び Al 源の Al の合計モル数に対する水のモル数の比（ H_2O モル数／ Si 及び Al の合計モル数）が12～30であることが望ましく、 Si 源の Si 及び Al 源の Al の合計モル数に対する水のモル数の比（ H_2O モル数／ Si 及び Al の合計モル数）が15～25であることがより望ましい。

[0028] 構造規定剤（以下、 SDA とも記載する。）とは、ゼオライトの細孔径や結晶構造を規定する有機分子を示す。構造規定剤の種類等によって、得られるゼオライトの構造等を制御することができる。

本発明のゼオライトの製造方法において、構造規定剤としては、 N ， N ， N －トリアルキルアダマンタンアンモニウムをカチオンとする水酸化物、ハロゲン化物、炭酸塩、メチルカーボネート塩、硫酸塩及び硝酸塩；及び N ， N ， N －トリメチルベンジルアンモニウムイオン、 N －アルキル－3－キヌクリジノールイオン、または N ， N ， N －トリアルキルエキソアミノノルボルナンをカチオンとする水酸化物、ハロゲン化物、炭酸塩、メチルカーボネート塩、硫酸塩及び硝酸塩からなる群から選ばれる少なくとも一種を用いることができる。これらの中では、 N ， N ， N －トリメチルアダマンタンアンモニウム水酸化物（以下、 TMAAOH とも記載する。）、 N ， N ， N －トリメチルアダマンタンアンモニウムハロゲン化物、 N ， N ， N －トリメチルアダマンタンアンモニウム炭酸塩、 N ， N ， N －トリメチルアダマンタンアンモニウムメチルカーボネート塩及び N ， N ， N －トリメチルアダマンタンアンモニウム硫酸塩からなる群から選ばれる少なくとも一種を用いることが望ましく、 TMAAOH を用いることがより望ましい。

[0029] 本発明のゼオライトの製造方法において、ゼオライトの合成においては、原料組成物に、さらにゼオライトの種結晶を加えてもよい。種結晶を用いる

ことにより、ゼオライトの結晶化速度が速くなり、ゼオライト製造における時間が短縮でき、収率が向上する。

[0030] ゼオライトの種結晶としては、CHA構造を有するゼオライトを用いることが望ましい。

[0031] ゼオライトの種結晶の添加量は、少ない方が望ましいが、反応速度や不純物の抑制効果等を考慮すると、原料組成物に含まれるシリカ成分に対して、0.1～20質量%であることが望ましく、0.5～15質量%であることがより望ましい。

[0032] 本発明のゼオライトの製造方法において、ゼオライトの合成においては、準備した原料組成物を反応させることにより、ゼオライトを合成する。具体的には、原料組成物を水熱合成することによりゼオライトを合成することが望ましい。

[0033] 水熱合成に用いられる反応容器は、既知の水熱合成に用いられるものであれば特に限定されず、オートクレーブなどの耐熱耐圧容器であればよい。反応容器に原料組成物を投入して密閉して加熱することにより、ゼオライトを結晶化させることができる。

[0034] 本発明のゼオライトの製造方法において、ゼオライトを合成する際、原料混合物は静置した状態でもよいが、攪拌混合した状態であることが望ましい。

[0035] 本発明のゼオライトの製造方法において、ゼオライトを合成する際の加熱温度は、100～200℃であることが望ましく、120～180℃であることがより望ましい。加熱温度が100℃未満であると、結晶化速度が遅くなり、収率が低下しやすくなる。一方、加熱温度が200℃を超えると、不純物が発生しやすくなる。

[0036] ゼオライトを合成における加熱時間は、10～200時間であることが望ましい。加熱時間が10時間未満であると、未反応の原料が残存し、収率が低下しやすくなる。一方、加熱時間が200時間を超えても、収率や結晶性の向上がほとんど見られない。

[0037] ゼオライトの合成における圧力は特に限定されず、密閉容器中に入れた原料組成物を上記温度範囲に加熱したときに生じる圧力で充分であるが、必要に応じて、窒素ガスなどの不活性ガスを加えて昇圧してもよい。

[0038] 上記のようにして得られたCHA型ゼオライトは、十分に放冷し、固液分離し、充分量の水で洗浄することが望ましい。

[0039] 上記のようにして得られたCHA型ゼオライトは、細孔内にSDAを含有しているため、必要に応じてこれを除去してもよい。例えば、酸性溶液又はSDA分解成分を含む薬液を用いた液相処理、レジンなどを用いた交換処理、熱分解処理などにより、SDAを除去することができる。

[0040] 本発明において、CHA型ゼオライトは、平均粒子径を $0.5\mu\text{m}$ 以下とすることが好ましい。平均粒子径を $0.5\mu\text{m}$ 以下とすることで、ゼオライトとCuの塩の粉末が混合しやすく、Cuの塩の粉末の偏りがない混合粉末が得られるため、部分的にCuの担持量が異なることを防ぐことができる。

なお、所望の粒子径のゼオライトを得る方法として、例えば、上記Si源として、比表面積が $150\sim 500\text{m}^2/\text{g}$ のシリカゾル、Al源として、乾燥水酸化アルミニウムゲルを選択する方法等が挙げられる。

[0041] ゼオライトの平均粒子径は、走査型電子顕微鏡（SEM、日立ハイテク社製、S-4800）を用いて、SEM写真を撮影し、10個の粒子の全対角線の長さを測定し、その平均値から求める。なお、測定条件は、加速電圧： 1kV 、エミッション： $10\mu\text{A}$ 、WD： 2.2mm 以下とする。一般にCHA型ゼオライトの粒子は立方体であり、SEM写真で二次元に撮像した時には正方形となる。そのため粒子の対角線は2本である。

[0042] シリカゾルの比表面積は、その固形分を透過型電子顕微鏡（TEM：Transmission Electron Microscope）にて50万倍で撮像して粒子径を測定し、その粒子径を比表面積に換算することによって求めることができる。TEM画像中の粒子の長径と短径を、スケールを用いて測定し、その平均値を粒子の粒子径とする。20個の粒子について同様に測定し、それらの粒子径の平均値を、全体の粒子径とする。比表面積

は以下の計算式にて算出する。なおシリカの密度は 2.2 g/cm^3 を用いる。

$$\text{比表面積 (m}^2\text{/g)} = 6000 / (\text{粒子径 (nm)} \times \text{密度 (g/cm}^3\text{)})$$

[0043] 本発明の混合工程は、CHA型ゼオライトの粉末とCuの塩の粉末とを混合する。

Cuの塩としては、硫酸銅、硝酸銅、酢酸銅および塩化銅からなる群より選ばれる一種以上の塩であるのが、製造コスト面から好ましい。

[0044] 混合方法における混合条件としては、例えば乳鉢、フードプロセッサー、ヘンシェル混合機等の公知のミキサーを用い、混合時間として例えば1分～30分、好ましくは1分～10分とする。

[0045] 本発明のゼオライトの製造方法において、CHA型ゼオライトの粉末とCuの塩の粉末との混合割合は、下記で説明するようにCuを担持するゼオライトにおけるCu/AI（モル比）が0.2～0.5となるようにするのが好ましい。

[0046] このようにして得られたCHA型ゼオライトの粉末とCuの塩の粉末とを含む混合粉末が得られる。なお、混合粉末の水分量は、30質量%以下であることができる。本発明では、下記で説明するように液相ではなく固相でのイオン交換を採用するものであるが、混合粉末中の水分量を極端に規制するものではない。具体的には上記混合粉末の水分量は30質量%以下であることができ、該水分量であってもCuのイオン交換効率を高める効果を損ねることがない。本発明のゼオライトの製造方法において、好ましい混合粉末の水分量は1～20質量%である。

水分量を1質量%以上とすることで、混合工程で粉末が静電気に帯電せず、より偏りなく混合することが可能となる。

なお混合粉末の水分量は、加熱乾燥式水分計（A & D社製 MX-50）で設定温度を200℃にして測定できる。

[0047] 次に、加熱工程について説明する。

本発明における加熱工程は、上記のようにして得られたC H A型ゼオライトの粉末とC uの塩の粉末とを含む混合粉末を加熱する工程である。

加熱手段としては、マッフル炉（デンケン・ハイデンタル製 K D F - S 1 0 0）、雰囲気炉（中外炉工業社製 F Q - 5 2 7 0）、等の加熱炉を使用することができる。

[0048] 加熱温度は、250～800℃が好ましい。250℃以上の加熱温度により、効率よくゼオライトにC uを担持させることができる。また800℃以下の加熱温度により、ゼオライトの結晶構造を破壊することがない。さらに好ましい加熱温度は、400～800℃である。

[0049] 加熱雰囲気は、空気中あるいは窒素、アルゴンのような不活性ガス雰囲気中であってもよい。

加熱する際の圧力は、大気圧で行うことができる。

加熱時間は、例えば0.5時間～24時間であり、好ましくは1時間～12時間である。

このような加熱工程により、C uイオン交換されたC H A型ゼオライトが得られる。

[0050] なお、本発明の加熱工程前のC H A型ゼオライトは、N H₄⁺型ゼオライトまたはH⁺型ゼオライトであるのが好ましい。このようなゼオライトを加熱工程に施すことにより、C uを担持したC H A型ゼオライトを効率的に製造することができる。

[0051] N H₄⁺型ゼオライトの調製方法としては、合成後のゼオライトに対し、アンモニア溶液を用いてイオン交換を行う方法が挙げられる。アンモニア溶液としては、例えばアンモニア水、硫酸アンモニウム水溶液、硝酸アンモニウム水溶液等が挙げられる。アンモニア溶液中のアンモニア濃度は、例えば、1～10質量%である。

アンモニア溶液を用いたイオン交換方法としては、上記のアンモニア溶液にゼオライトを浸漬することで行うことができる。アンモニア溶液の温度は例えば4～50℃、大気圧で、浸漬時間は例えば0.1時間～2時間である

。このようにして、 NH_4^+ 型ゼオライトが得られる。

[0052] H^+ 型ゼオライトの調製方法としては、上記のようにして得られた NH_4^+ 型ゼオライトを加熱する方法が挙げられる。

加熱温度は、例えば $350 \sim 650^\circ\text{C}$ である。

加熱時間は、例えば0.5時間～48時間である。

加熱手段としては、市販されている加熱炉を利用することができる。

[0053] なおゼオライトの結晶構造の解析は、X線回折(XRD)装置を用いて行うことができる。CHA型ゼオライトは、粉末X線解析法によるX線回折スペクトルで、 $2\theta = 20.7^\circ$ 付近、 25.1° 付近、 26.1° 付近にそれぞれ、CHA型ゼオライト結晶の(211)面、(104)面及び(220)面に相当するピークが現れる。

[0054] XRD測定は、X線回折装置(リガク社製Ultima IV)を用いて行う。なお、測定条件は、次の通りとする。

線源： $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0.154 \text{ nm}$)、測定法：FT法、回折角： $2\theta = 5 \sim 48^\circ$ 、ステップ幅： 0.02° 、積算時間：1秒、発散スリット、散乱スリット： $2/3^\circ$ 、発散縦制限スリット： 10 mm 、加速電圧： 40 kV 、加速電流： 40 mA 。

XRD測定前後でサンプル重量が0.1%以上の変化がないようにする。得られたXRDデータは、粉末X線回折パターン総合解析ソフトJADE 6.0を用いてピークサーチを行い、さらに各ピークの半値幅と積分強度を算出する。なお、ピークサーチの条件は次の通りとする。

フィルタータイプ：放物線フィルター、 $\text{K}\alpha 2$ ピークの消去：あり、ピーク位置定義：ピークトップ、閾値 σ ：3、ピーク強度%カットオフ：0.1、BG決定の範囲：1、BG平均化のポイント数：7。

得られたデータから、ゼオライトの(211)面($2\theta = 20.7^\circ$ 付近)、(104)面($2\theta = 25.1^\circ$ 付近)、(220)面($2\theta = 26.1^\circ$ 付近)の積分強度の和 X_0 を求めることができる。なお、ゼオライトの(211)面、(104)面、(220)面のピークの積分強度を用いるのは

、サンプルの吸水の影響が小さいためである。

本発明により製造されたゼオライトは、積分強度の和 X_0 が50000以上であることが好ましい。

[0055] 本発明により製造されたゼオライトは、 Cu/Al （モル比）が0.2～0.5であることが好ましい。

該モル比が0.2以上であることにより、少量のゼオライトで高い NO_x 浄化性能を得ることができる。また該モル比が0.5以下であることにより、高温でのアンモニア酸化により NO_x 浄化性能が低下することを防止できる。 Cu/Al モル比は蛍光X線分析装置を用いて測定することができる。

より好ましい Cu/Al （モル比）は、0.25～0.48である。

[0056] 本発明により製造されたゼオライトは、 SiO_2/Al_2O_3 組成比（SAR）が15未満であることが好ましい。上記 SiO_2/Al_2O_3 組成比とは、ゼオライト中の Al_2O_3 に対する SiO_2 のモル比（SAR）を意味している。その組成比 SiO_2/Al_2O_3 が15未満であることにより、ゼオライトの酸点を十分な数とすることができ、その酸点を利用して金属イオンとイオン交換することができ、 Cu を多く担持することができるので、 NO_x の浄化性能に優れている。また、SARが15未満であると、上記混合粉末におけるゼオライトに対する Cu の塩の量が多くなるため、上記した固相でのイオン交換による効果をより発揮できる。

より好ましい SiO_2/Al_2O_3 組成比は、10～14.9である。

なおゼオライトのモル比（ SiO_2/Al_2O_3 ）は、蛍光X線分析（XRF）を用いて測定することができる。

[0057] 本発明により製造されたゼオライトは、平均粒子径が0.5 μm 以下であることが望ましく、0.1～0.4 μm であることがより望ましい。平均粒子径が0.5 μm 以下と粒子径の小さいゼオライトを用いると、ゼオライトと Cu の塩の粉末が混合しやすく、 Cu の塩の粉末の偏りがない混合粉末が得られるため、部分的に Cu の担持量が異なることを防ぐことができる。平均粒子径が0.5 μm 以下の Cu が担持されたCHA型ゼオライトを用いて

ハニカム触媒を製造した場合、吸水変位量が小さくなる。そのため、ハニカム触媒の製造時および触媒としての使用時にクラックが生じにくく、耐熱性、耐久性に優れたハニカム触媒を得ることができる。一方、平均粒子径が $0.5\mu\text{m}$ を超えると、ハニカム触媒とした時の吸水変位量が大きくなり、ハニカム触媒にクラックが生じるおそれがある。

[0058] ゼオライトの平均粒子径は、走査型電子顕微鏡（SEM、日立ハイテク社製、S-4800）を用いて、SEM写真を撮影し、10個の粒子の全対角線の長さを測定し、その平均値から求める。なお、測定条件は、加速電圧： 1 kV 、エミッション： $10\mu\text{A}$ 、WD： 2.2 mm 以下とする。一般にCHA型ゼオライトの粒子は立方体であり、SEM写真で二次元に撮像した時には正方形となる。そのため粒子の対角線は2本である。

実施例

[0059] 以下、本発明をより具体的に開示した実施例を示す。なお、本発明はこの実施例のみに限定されるものではない。

[0060] <実施例1>

（混合工程）

Si源としてコロイダルシリカ（日産化学工業社製、スノーテックス）、Al源として乾燥水酸化アルミニウムゲル（富田製薬社製）、アルカリ源として水酸化ナトリウム（トクヤマ社製）と水酸化カリウム（東亜合成社製）、構造規定剤（SDA）としてN,N,N-トリメチルアダマンタンアンモニウム水酸化物（TMAAOH）25%水溶液（Sachem社製）、種結晶としてSSZ-13、脱イオン水を混合し、原料組成物を準備した。原料組成物のモル比は、 SiO_2 ： 15 mol 、 Al_2O_3 ： 1 mol 、 NaOH ： 2.6 mol 、 KOH ： 0.9 mol 、TMAAOH： 1.1 mol 、 H_2O ： 300 mol の割合とした。また原料組成物中の SiO_2 、 Al_2O_3 に5.0質量%の種結晶を加えた。原料組成物を500Lオートクレーブに装填し、加熱温度 160°C 、加熱時間48時間で水熱合成を行い、ゼオライトを合成した。続いて、ゼオライト細孔内に残存するTMAAOHを除去するた

めに、空気中で、550℃、4時間の条件で加熱処理を行った。

[0061] 硫酸アンモニウム1molを1Lの水に溶かした後、得られた溶液4gに対して上記で得られたゼオライトゼオライトを1gの割合で添加し、大気圧で1時間攪拌を行い、NH₄⁺型ゼオライトを得た。

[0062] 上記で得られたNH₄⁺型ゼオライトを、空気中で、550℃、4時間の条件で加熱処理を行い、H⁺型ゼオライトを得た。

[0063] 続いて、上記で得られたH⁺型ゼオライトに対し、Cu量が4.5質量%となるように、酢酸銅(II)の粉末を混合し、混合粉末を得た。なおこの混合工程では、乳鉢を使用し、混合温度は室温であり、混合時間は0.5時間とした。また混合粉末の水分量は、4.8質量%であった。

[0064] (加熱工程)

上記の混合工程で得られた混合粉末を、加熱処理に施した。なお、加熱装置、加熱条件は以下の通りである。

加熱装置：中外炉工業社製、装置型番FQ-5270

加熱温度：700℃

加熱雰囲気：N₂雰囲気

加熱時の圧力：大気圧

加熱時間：5時間

以上のようにして、Cuが担持されたCHA構造を有するゼオライトを製造した。

[0065] <ゼオライトの結晶構造の解析>

X線回折装置(リガク社製、Ultima IV)を用い、実施例1で得られたゼオライトおよび加熱工程前のゼオライトについて、XRD測定を行い、X線回折スペクトルの(211)面、(104)面及び(220)面の積分強度の和(X₀)を算出した。

測定条件は、線源：CuKα(λ=0.154nm)、測定法：FT法、回折角：2θ=5~48°、ステップ幅：0.02°、積算時間：1秒、発散スリット、散乱スリット：2/3°、発散縦制限スリット：10mm、加

速電圧：40 kV、加速電流：40 mAとした。

得られたXRDデータの解析は、粉末X線回折パターン総合解析ソフトJADE 6.0を用いて行った。なお、解析条件は、フィルタータイプ：放物線フィルター、 $K\alpha 2$ ピークの消去：あり、ピーク位置定義：ピークトップ、閾値 σ ：3、ピーク強度%カットオフ：0.1、BG決定の範囲：1、BG平均化のポイント数：7とした。

その結果を表1に示す。

[0066] 図1に、実施例1で合成したゼオライトのXRDパターンを示す。

図1より、実施例1で合成したゼオライトは、CHA構造を有するゼオライトであることが確認された。

[0067] <イオン交換効率の解析>

上記の加熱工程終了後に得られた、Cuが担持されたCHA構造を有するゼオライトに対し、更なる加熱処理を行った。なお、加熱装置、加熱条件は以下の通りである。

加熱装置：デンケン・ハイデンタル社製、装置型番KDF-S10

加熱温度：700℃

加熱雰囲気：空気雰囲気

加熱時の圧力：大気圧

加熱時間：4時間

[0068] H⁺型ゼオライトがCuイオンによりイオン交換されていない場合、上記更なる加熱処理後のゼオライトのX線回折スペクトルを取得すると、 $2\theta = 35.4^\circ$ 付近にCuOの(002)面、 38° 付近に(111)面に相当するピークが現れる。そのCuOの(002)(111)面の積分強度(X_1)を測定することにより、ゼオライトのCuイオンによるイオン交換効率を解析できる。

XRD測定は、X線回折装置（リガク社製Ultima IV）を用いて行う。なお、測定条件は、次の通りとする。

線源：CuK α ($\lambda = 0.154$ nm)、測定法：FT法、回折角： $2\theta =$

30°～45°、ステップ幅：0.02°、積算時間：5秒、発散スリット、散乱スリット：2/3°、発散縦制限スリット：10mm、加速電圧：40kV、加速電流：40mA。

XRD測定前後でサンプル重量が0.1%以上の変化がないようにする。得られたXRDデータは、粉末X線回折パターン総合解析ソフトJADE 6.0を用いてピークサーチを行い、さらに各ピークの半値幅と積分強度を算出する。なお、ピークサーチの条件は次の通りとする。

フィルタータイプ：放物線フィルター、 $K\alpha 2$ ピークの消去：あり、ピーク位置定義：ピークトップ、閾値 σ ：3、ピーク強度%カットオフ：0.1、BG決定の範囲：1、BG平均化のポイント数：7。

その結果を表1に示す。

[0069] <Cu担持量の測定>

蛍光X線分析装置（XRF、リガク社製 ZSX Primus 2）を用いて、実施例1で得られたゼオライトに担持されたCu量を測定した。測定条件は、X線管：Rh、定格最大出力：4kW、検出元素範囲：F～U、定量法：SQX法、分析領域：10mm ϕ とした。Cu担持量の測定値から、Cu/Alモル比を算出した。

結果を表1に示す。

[0070] <ゼオライトのモル比（SAR：SiO₂/Al₂O₃）の測定>

蛍光X線分析装置（XRF、リガク社製 ZSX Primus 2）を用いて、実施例1で得られたゼオライト（初期）のモル比（SAR：SiO₂/Al₂O₃）を測定した。測定条件は、X線管：Rh、定格最大出力：4kW、検出元素範囲：F～U、定量法：SQX法、分析領域：10mm ϕ とした。

結果を表1に示す。

[0071] <ゼオライトの粒子径の測定>

走査型電子顕微鏡（SEM、日立ハイテック社製、S-4800）を用いて、実施例1で得られたゼオライト（初期）のSEM写真を撮影し、それらの粒子径を測定した。測定条件は、加速電圧：1kV、エミッション：10 μ

A、WD：2.2 mm以下とした。測定倍率は、20000倍とした。10個の粒子の2つの対角線から粒子径を測定し、その平均値を求めた。

結果を表1に示す。

[0072] <実施例2～5>

表1に示すCuの塩の粉末を用いたこと以外は、実施例1と同様にゼオライトを作製した。但し、実施例2においては、加熱工程における加熱雰囲気空気をとした。

得られたゼオライトについて、実施例1と同様に、ゼオライトの結晶構造の解析、イオン交換効率の解析、Cu担持量の測定、ゼオライトのモル比の測定及びゼオライトの粒子径の測定を行った。

結果を表1に示す。

[0073] <参考例1>

実施例1で得られたH⁺型ゼオライトに対し0.5質量%の濃度の硫酸銅(II)水溶液を用い、アンモニア水を用いてpHを9に調整して溶液温度50℃、大気圧下、浸漬時間2時間の条件でイオン交換した。さらに溶液の濃度を0.5質量%に、pHを9に、その都度調製した後に、イオン交換を2回繰り返して、Cuイオン交換されたゼオライトを得た。

[0074] [表1]

表1

	Cuの塩	混合粉末の 水分量 (wt%)	積分強度の 和 (X ₀)	CuO(111)面の 積分強度 (X ₁)	Cu/Al比 (モル比)	SAR	平均粒子径 (μm)
実施例1	酢酸銅(II)	4.8	60869	0	0.33	12.9	0.49
実施例2	硝酸銅(II)	4.8	59777	483	0.32	12.8	0.49
実施例3	硫酸銅(II)	4.8	56922	573	0.34	13	0.49
実施例4	塩化銅(I)	4.8	60339	0	0.33	12.9	0.49
実施例5	塩化銅(II)	4.8	60829	697	0.33	12.9	0.49
参考例1	(酢酸銅(液相))	—	59985	0	0.33	12.9	0.49

[0075] 表1の結果より、実施例1～5で得られたゼオライトは、CHA構造を有するゼオライトの粉末およびCuの塩の粉末を混合する混合工程と、得られた混合粉末を加熱する加熱工程とを含む、製造方法により製造されたものであり、CuOの積分強度(X₁)が700以下、すなわちCuOが含まれてお

らず、Cuのイオン交換効率が低い結果となった。該結果から、Cuを有効に利用することができ、製造コストの低減が可能となる。

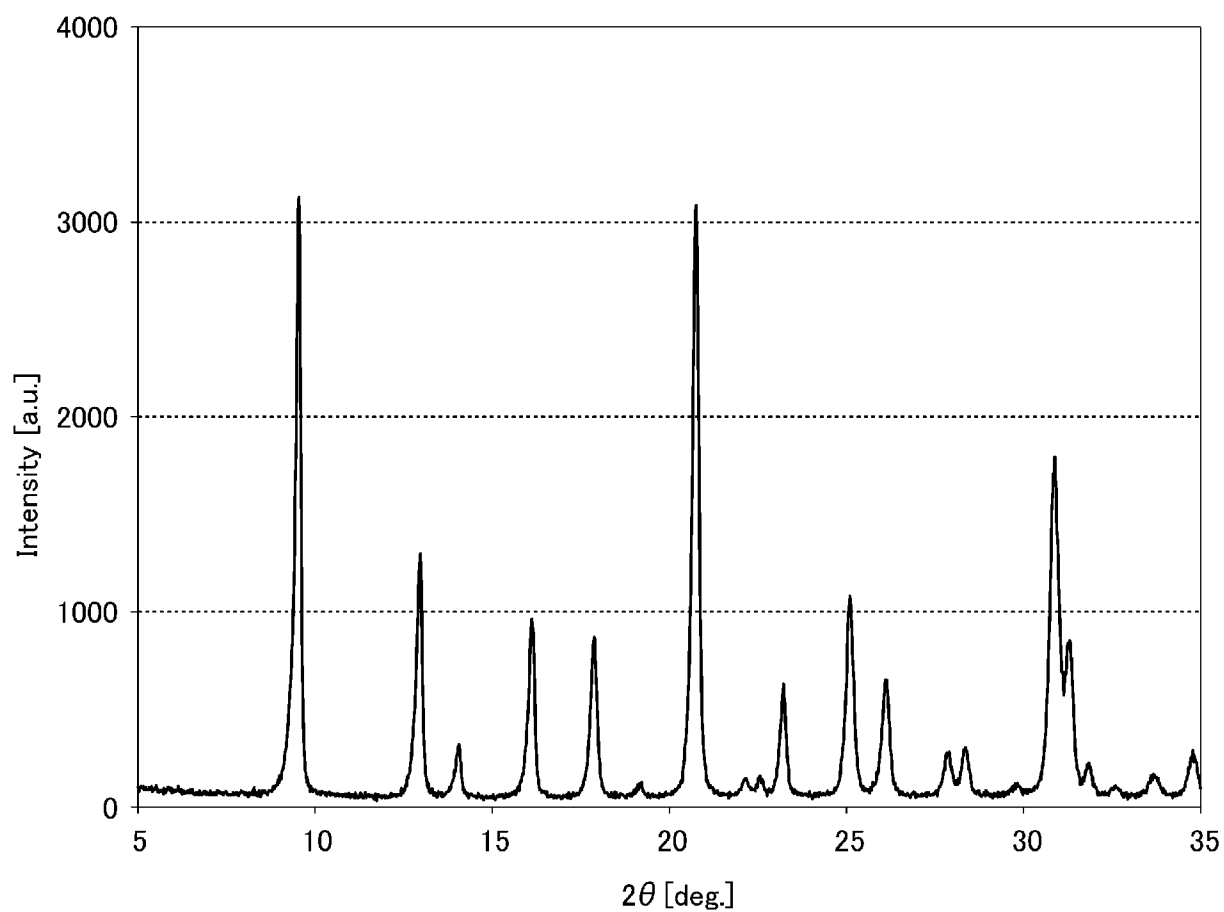
[0076] また、表1の結果から、実施例1～5で製造されたCuが担持されたCHA型のゼオライトは、積分強度の和(X_0)が55000以上であり、ゼオライトの結晶構造が損なわれずに維持されていることが分かった。

[0077] 本発明を詳細にまた特定の実施形態を参照して説明したが、本発明の精神と範囲を逸脱することなく様々な変更や修正を加えることができることは当業者にとって明らかである。本出願は、2015年6月1日出願の日本特許出願（特願2015-111578）に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

請求の範囲

- [請求項1] Cuが担持されたCHA構造を有するゼオライトを製造する方法であって、
- CHA構造を有するゼオライトの粉末およびCuの塩の粉末を混合する混合工程と、
- 得られた混合粉末を加熱する加熱工程と
- を含む、ゼオライトの製造方法。
- [請求項2] 前記混合粉末の水分量が30質量%以下である、請求項1に記載のゼオライトの製造方法。
- [請求項3] 前記加熱工程における混合粉末の加熱温度が250～800℃である、請求項1または2に記載のゼオライトの製造方法。
- [請求項4] 前記Cuの塩が、硫酸銅、硝酸銅、酢酸銅および塩化銅からなる群より選ばれる一種以上の塩である、請求項1～3のいずれか1項に記載のゼオライトの製造方法。
- [請求項5] 前記Cuの塩が、硝酸銅であり、前記加熱工程における雰囲気酸化物が酸化雰囲気である、請求項1～4のいずれか1項に記載のゼオライトの製造方法。
- [請求項6] 前記Cuが担持されたCHA構造を有するゼオライトにおけるCu／Al（モル比）が0.2～0.5である、請求項1～5のいずれか1項に記載のゼオライトの製造方法。
- [請求項7] 前記Cuが担持されたCHA構造を有するゼオライトのSiO₂／Al₂O₃組成比（SAR）が15未満である、請求項1～6のいずれか1項に記載のゼオライトの製造方法。
- [請求項8] 前記Cuが担持されたCHA構造を有するゼオライトの平均粒子径が0.5μm以下である、請求項1～7のいずれか1項に記載のゼオライトの製造方法。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/066214

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C01B39/48(2006.01) i		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C01B33/20-39/54, B01J21/00-37/84		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2016 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2016 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2016		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2014-507361 A (Umicore AG & Co. KG), 27 March 2014 (27.03.2014), abstract; claims; paragraphs [0001], [0024] to [0028], [0031] to [0033], [0048], [0053], [0059], [0067] to [0068], [0074] to [0085] & US 2013/0251611 A1 abstract; claims; examples & WO 2012/076648 A1 & EP 2463028 A1 & CN 103260757 A & KR 10-2014-0035323 A	1-5, 8 6-7
Y	JP 2012-211066 A (Tosoh Corp.), 01 November 2012 (01.11.2012), abstract; claims & US 2013/0280160 A1 abstract; claims & WO 2012/086753 A1 & EP 2657190 A1 & CN 103328385 A & KR 10-2013-0133245 A	6-7
☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 11 July 2016 (11.07.16)		Date of mailing of the international search report 19 July 2016 (19.07.16)
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/066214

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2013-95653 A (Tosoh Corp.), 20 May 2013 (20.05.2013), abstract; claims (Family: none)	6-7
A	JP 2014-210221 A (Cataler Corp.), 13 November 2014 (13.11.2014), entire text (Family: none)	1-8
A	JP 2015-510448 A (Johnson Matthey PLC), 09 April 2015 (09.04.2015), entire text & US 2015/0190791 A1 entire text & WO 2013/114172 A1 & EP 2809441 A & CN 104159667 A & KR 10-2014-0124387 A	1-8

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C01B39/48 (2006.01) i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C01B33/20-39/54, B01J21/00-37/84

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016年

国際調査で利用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	JP 2014-507361 A（ウミコレ・アーゲー・ウント・コ・カーゲー） 2014.03.27, [要約]、[特許請求の範囲]、[0001]、[0024]～[0028]、[0031]～[0033]、[0048]、[0053]、 [0059]、[0067]～[0068]、[0074]～[0085] & US 2013/0251611 A1, abstract, Claims, example & WO 2012/076648 A1 & EP 2463028 A1 & CN 103260757 A & KR 10-2014-0035323 A	1-5, 8 6-7
Y	JP 2012-211066 A（東ソー株式会社）2012.11.01, [要約]、[特許請求の範囲] & US 2013/0280160 A1, abstract, Claims & WO 2012/086753	6-7

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

11.07.2016

国際調査報告の発送日

19.07.2016

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A/J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

廣野 知子

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

4G

9266

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
	A1 & EP 2657190 A1 & CN 103328385 A & KR 10-2013-0133245 A	
Y	JP 2013-95653 A (東ソー株式会社) 2013.05.20, [要約]、[特許請求の範囲] (ファミリーなし)	6 - 7
A	JP 2014-210221 A (株式会社キャタラー) 2014.11.13, 全文 (ファミリーなし)	1 - 8
A	JP 2015-510448 A (ジョンソン、マッセイ、パブリック、リミテッド、カンパニー) 2015.04.09, 全文 & US 2015/0190791 A1, 全文 & WO 2013/114172 A1 & EP 2809441 A & CN 104159667 A & KR 10-2014-0124387 A	1 - 8