

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5882238号
(P5882238)

(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 1
B 0 1 J 29/80	(2006.01)
B 0 1 D 53/94	(2006.01)
F 0 1 N 3/10	(2006.01)
F 0 1 N 3/28	(2006.01)
B 0 1 J	29/80
B 0 1 D	53/94
F 0 1 N	3/10
F 0 1 N	3/28

Z A B A
2 2 2
A
3 0 1 C

請求項の数 6 (全 28 頁)

(21) 出願番号	特願2012-557283 (P2012-557283)
(86) (22) 出願日	平成23年3月11日 (2011.3.11)
(65) 公表番号	特表2013-522011 (P2013-522011A)
(43) 公表日	平成25年6月13日 (2013.6.13)
(86) 国際出願番号	PCT/US2011/028123
(87) 国際公開番号	W02011/112949
(87) 国際公開日	平成23年9月15日 (2011.9.15)
審査請求日	平成26年3月11日 (2014.3.11)
(31) 優先権主張番号	61/312,832
(32) 優先日	平成22年3月11日 (2010.3.11)
(33) 優先権主張国	米国 (US)

(73) 特許権者	590004718 ジョンソン、マッセイ、パブリック、リミテッド、カンパニー JOHNSON MATTHEY PUB LIC LIMITED COMPANY イギリス国ロンドン、ファリドン、ストリート、25、フィフス、フロア
(74) 代理人	100109726 弁理士 園田 吉隆
(74) 代理人	100101199 弁理士 小林 義教
(72) 発明者	ポール、ジェイ、アンダーセン アメリカ合衆国ペンシルバニア州、ブリマス、ミーティング、ブライトン、ロード、355

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 NO_x の選択触媒還元のための無秩序なモレキュラーシーブ担体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

NO_x の選択触媒還元用触媒であって、
 a) Cr, Mn, Fe, Co, Ce, Ni, Cu, Zn, Ga, Mo, Ru, Rh, Pd, Ag, In, Sn, Re, Ir, Pt、及びこれらの混合物からなる群より選択される一種以上の遷移金属と、
 b) 少なくとも 2 つの異なる小-細孔と、3 次元フレームワーク構造を備えてなる少なくとも一種の連晶相を有するモレキュラーシーブを備えてなる担体と、
 を備えてなり、

前記一種以上の遷移金属が、モレキュラーシーブの細孔の内部に存在し、及び / 又はモレキュラーシーブの外部表面に存在してなり、

第 1 フレームワーク構造が CHA であり、

第 2 フレームワーク構造が AFI、GME、AFX、AFT 及び LEV からなる群より選択される、

NO_x の選択触媒還元用触媒。

【請求項 2】

モル比が、5 : 99 ~ 15 : 85 である、請求項 1 に記載の触媒。

【請求項 3】

前記遷移金属が、前記担体の総重量に対して 0.01 ~ 6 重量 % の量で存在するものである、請求項 1 に記載の触媒。

10

20

【請求項 4】

前記遷移金属が、Cuであり、前記担体の総重量に対して1.5～2.5重量%の量で存在し、

前記担体が、5：95～15：85のモル比において、S A P O - 1 8 及び S A P O - 3 4 の連晶を備えてなるものである、請求項 1 に記載の触媒。

【請求項 5】

NO_xを還元する方法であって、

還元剤の存在下で、NO_xを含む排気ガス又は排煙ガスを触媒に露出させることを含んでなるものであり、前記触媒が、

a) Cr、Mn、Fe、Co、Ce、Ni、Cu、Zn、Ga、Mo、Ru、Rh、Pd、Ag、In、Sn、Re、Ir、Pt、及びこれらの混合物からなる群より選択される一種以上の遷移金属と、10

b) 少なくとも2つの異なる小-細孔と、3次元フレームワーク構造を備えてなる少なくとも一種の連晶相を有するモレキュラーシーブを備えてなる担体と、
を備えてなり、

前記一種以上の遷移金属が、モレキュラーシーブの細孔の内部に存在し、及び/又はモレキュラーシーブの外部表面に存在してなり、

第1フレームワーク構造がCHAであり、

第2フレームワーク構造がAEI、GME、AFX、AFT及びLEVからなる群より選択される、

NO_xを還元する方法。

【請求項 6】

排気ガス又は排煙ガスのNO_xを還元させる装置であって、

a) 触媒と、

b) 基材とを備えてなり、

前記触媒が、

i) Cr、Mn、Fe、Co、Ce、Ni、Cu、Zn、Ga、Mo、Ru、Rh、Pd、Ag、In、Sn、Re、Ir、Pt、及びこれらの混合物からなる群より選択される一種以上の遷移金属と、

i i) 少なくとも2つの異なる小-細孔と、3次元フレームワーク構造を備えてなる少なくとも一種の連晶相を有するモレキュラーシーブを備えてなる担体と、
を備えてなり、

前記一種以上の遷移金属が、モレキュラーシーブの細孔の内部に存在し、及び/又はモレキュラーシーブの外部表面に存在してなり、

第1フレームワーク構造がCHAであり、

第2フレームワーク構造がAEI、GME、AFX、AFT及びLEVからなる群より選択され、

前記触媒が前記基材の上に配置されてなり、

前記基材が、選択触媒還元(S C R)用フロースルーモノリス、選択触媒還元用ウォールフローフィルタ(S C R F)、及び/又はリーンNO_xトラップとしての使用に適したものである、NO_xを還元させる装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、選択触媒還元(selective catalytic reduction)で触媒として用いられる担体に関する。

【発明の背景】

【0002】

アンモニア又は尿素(urea)のような窒素系化合物によるNO_xの選択触媒還元(S C R)は、固定型産業設備を処理するために、火力発電所、ガスタービン、石炭火力発

10

20

30

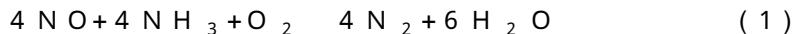
40

50

電所、化学処理産業における施設と再生ヒータとボイラ、炉 (furnace)、コークス炉、都市ゴミ施設と焼却炉、及び例えば、ディーゼル排気ガスの処理などのための多くの車両分野を含む多様な分野で発展してきた。

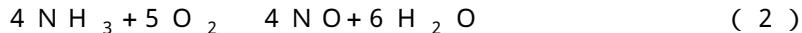
【0003】

NH₃-SCRシステムにおいて多用な化学反応が起きるが、これらは何れもNO_xを窒素に還元する好ましい反応を示す。主な反応は、反応式1の通りである。



【0004】

競争的に、酸素を含む非選択性反応は、2次排出物を生産し得るか、無駄にアンモニアを消耗し得る。このような非選択性反応としては、反応式2のようなアンモニアの完全酸化が挙げられる。



【0005】

また、反応式(3)のような副反応が起き、N₂Oのような好ましくない物質が生成されることもあり得る。



【0006】

NH₃を含むNO_xのSCRのための触媒は、例えばアルミノシリケートモレキュラーシーブを含むことができる。1つの用途は尿素のようなアンモニア前駆体から得るか、アンモニアそれ自体を注入して得られる還元剤により車両のディーゼルエンジンからのNO_x排出物を抑制することである。触媒活性を促進するために、遷移金属がアルミノシリケートモレキュラーシーブ内に混合され得る。最も一般的にテストされた遷移金属モレキュラーシーブは、Cu/ZSM-5、Cu/Beta、Fe/ZSM-5及びFe/Betaであるが、これはこれらが相対的に広い温度活性ウィンドウ(temperature activity window)を有するためである。

【0007】

WO2008/132452は、少なくとも1つの遷移金属を含むモレキュラーシーブ触媒の存在下で窒素酸化物を窒素還元剤と接触させることで、ガスの窒素酸化物を窒素に転換させる方法を開示している。前記モレキュラーシーブは、四面体原子の最大8員環を備えた小細孔(pore；ポア、空隙、間隙)ゼオライトであり、前記少なくとも1つの遷移金属は、Cr、Mn、Fe、Co、Ce、Ni、Cu、Zn、Ga、Mo、Ru、Rh、Pd、Ag、In、Sn、Re、Ir及びPtからなる群より選択される。

【発明の要約】

【0008】

遷移金属が担持された無秩序なモレキュラーシーブ触媒は、優れた熱及び熱水(hydrothermal)安定性と共に、向上したNH₃-SCR活性度を示すことができる。前記触媒は、繰り返されたリーン/リッチ高温エージングに対する耐性を有する。ある応用分野では、前記担体(即ち、モレキュラーシーブ)はそれ自体が触媒活性を示すことが立証されている。従って、「触媒」という用語は、本明細書において説明される金属要素の組成物に制限されない。

【0009】

本発明の一の実施態様によれば、NO_xの選択触媒還元のための触媒は、担体に担持されるCr、Mn、Fe、Co、Ce、Ni、Cu、Zn、Ga、Mo、Ru、Rh、Pd、Ag、In、Sn、Re、Ir、Pt、及びこれらの混合物からなる群より選択される一種以上の金属を含む。前記担体は、少なくとも1つの無秩序(disorder)を含むモレキュラーシーブを備える。

【0010】

本発明の他の実施態様によれば、NO_xの選択触媒還元用触媒は、Cr、Mn、Fe、Co、Ce、Ni、Cu、Zn、Ga、Mo、Ru、Rh、Pd、Ag、In、Sn、Re、Ir、Pt、及びこれらの混合物からなる群より選択される一種以上の遷移金属と担

10

20

30

40

50

体を含む。前記担体は、少なくとも2つの異なるフレームワーク構造と前記少なくとも2つの異なるフレームワーク構造の少なくとも1つの連晶 (intergrown: インターグロス) 相を含むモレキュラーシーブを備える。

【0011】

本発明の他の実施態様によれば、 NO_x の選択触媒還元用触媒は、少なくとも2つの異なるフレームワーク構造の連晶結晶を含むモレキュラーシーブに担持される Cr、Mn、Fe、Co、Ce、Ni、Cu、Zn、Ga、Mo、Ru、Rh、Pd、Ag、In、Sn、Re、Ir、Pt 及びこれらの混合物からなる群より選択される一種以上の遷移金属を含む。

【0012】

本発明の他の実施態様によれば、ガスで NO_x を還元させる方法は、 NO_x のような少なくとも1つの反応物を有するガスを触媒に露出させる段階を含む。前記触媒は、担体上に担持された一種以上の遷移金属を含み、前記担体は、少なくとも2つのフレームワーク構造の連晶を含む。

【0013】

図面の簡単な説明

本発明を更に明確に理解できるように、次の図面を参照する。

【0014】

図1は、純粋モレキュラーシーブ担持銅触媒 (それぞれCu/SAPO-34及びCu/SAPO-18) の温度に対する NO_x 転換率を示すグラフである。

【0015】

図2は、焼結 (calcinations) 後に銅交換された純粋モレキュラーシーブ担持SAPO-18、SAPO-34及びゼオライトベータの温度に対する NO_x 転換率を示すグラフである。

【0016】

図3は、熱水エージング後に銅交換された純粋モレキュラーシーブ担持SAPO-18、SAPO-34及びゼオライトベータの温度に対する NO_x 転換率を示すグラフである。

【0017】

図4は、AEI/CHAエンド部材と連晶AEI/CAHのDIFFA Xシミュレーションを説明するグラフである。

【0018】

図5は、DIFFA Xと連晶AEI-CHA物質により発生したシミュレートされた回折 (diffraction) を説明するグラフである。

【0019】

図6は、前記連晶AEI-CHAが $9.8^\circ - 12.0^\circ$ でピークがないことによって特徴付けられることを説明するグラフである。

【0020】

図7は、前記連晶AEI-CHAが 16.9° に集中した広いピークがないことによって特徴付けられることを説明するグラフである。

【0021】

図8は、10/90モル比の前記連晶AEI/CHAが 17.9° に集中した広いピークがないことによっても区別されることを説明するグラフである。

【0022】

図9は、AEI/CHA連晶が700 / 72 hr 热水エージング後にCu SCR製剤のCHAアルミニシリケートより向上した性能を示すことを説明するグラフである。

【発明の詳細な説明】

【0023】

本発明の態様は、触媒、前記触媒用として選択されたモレキュラーシーブ担体、及び NO_x の選択触媒還元での前記触媒の使用を含む。

【0024】

本発明の一の実施態様によって、NO_xの選択触媒還元のための触媒は、Cr、Mn、Fe、Co、Ce、Ni、Cu、Zn、Ga、Mo、Ru、Rh、Pd、Ag、In、Sn、Re、Ir、Pt及びこれらの混合物から選択される一種以上の担体に担持される遷移金属を含み、前記担体は、少なくとも1つの無秩序を有するモレキュラーシープを含む。

【0025】

モレキュラーシープは、当業者によく知られている。ここで用いられるように、「モレキュラーシープ」はガス又は液体用吸着剤として使用され得る、正確、且つ、均一な大きさの細孔を含む準安定(metastable)物質を意味することが理解される。前記細孔を介して通過するのに十分に小さな前記分子は吸着され、反面、より大きい分子は吸着されない。モレキュラーシープフレームワークは、一般に国際ゼオライト協会により認められるフレームワーク形態コードと定義され得る(<http://www.iza-online.org/>)。前記フレームワーク形態は、モレキュラーシープ又はそのケージ配列を含むゼオライト構造、チャネルシステムの次元(dimensionality)、細孔開口の概略的な大きさを説明する。構成、フレームワークの形状(geometry: ゲオメトリー)、欠陥の数及び性質とも関連する。前記モレキュラーシープの細孔大きさは、以下のように員環により定義され得る: 大細孔環は、12-員環又はこれよりも更に大きいものであり、中細孔環は、10-員環であり、小細孔環は、9-員環又はこれよりも小さなものである。好ましくは、小細孔環は、8-員環又はこれよりも小さい。

【0026】

モレキュラーシープをそのフレームワーク形態コード(FTC)で定義することによって、その「形態物質」(例えば、フレームワークを形成するために、最初に用いられた種)と任意の又はあらゆる同一構造の(isotropic)フレームワーク物質が含まれるということが認められ得る。ここでFTCの使用は、前記形態物質とそのFTCにより定義されたあらゆる同一構造のフレームワーク物質を言及するために意図されている。自然的に発生したもの(即ち、ミネラル)のようなモレキュラーシープ形態物質と、同一のフレームワーク形態コード内でのアイソタイプは、例えば選択触媒還元で使用中に明確になり得る、物質間の性質の差異を反映できる。

【0027】

本発明の分野で用いるためのモレキュラーシープは、自然モレキュラーシープと人造モレキュラーシープを含む。前記モレキュラーシープは、より均一なシリカに対するアルミニナ比(SAR)、微結晶(cristallite)大きさ、微結晶モルホロジー(morphology)、及び不純物(例えば、アルカリ土類金属)を有することができるため、人造モレキュラーシープを用いることが好ましい。

【0028】

モレキュラーシープは規則的であってもよく、無秩序であってもよい。規則的なモレキュラーシープ(例えば、規則的な結晶質固体)は、3次元で周期的に整列された結晶構造である。規則的なモレキュラーシープは、「純粋」モレキュラーシープとして考慮されることもあり得る。このような構造は、それらの繰り返す周期的ビルディングユニット(periodic building unit)(PerBUS)に基づいて分類され、仮に周期的規則性があらゆる3次元で現れれば、「エンド-部材構造」と呼ばれることができる。反面、無秩序なモレキュラーシープは、3次元よりも低い次元(例えば、0、1又は2次元)での周期的な配列を示す。無秩序な構造において、PerBUSのスタッキング(stacking)順序は、周期的な配列から外れる。これは、構造的に不变のPerBUSの構造的又はスタッキング無秩序として説明され得る。本発明の触媒用として用いられる担体は、少なくとも1つの無秩序又は欠陥を有するモレキュラーシープを含む。換言すると、モレキュラーシープは無秩序な構造であり、3次元の何れにおいても周期的な配列を有さない。

【0029】

10

20

30

40

50

選択されたモレキュラーシーブは、欠陥又はスタッキング無秩序、平面欠陥、及び相の連晶を含む（これに制限されるものではない）無秩序を含むことができる。スタッキング無秩序を備える層の構造において、単一のフレームワーク形態は周期的な配列から外れることができる。フレームワーク構造で平面欠陥は、例えば、ミラーイメージ（例えば、「双晶面（twin plane）」現象）又は特定の平面上で相互に対して結晶の一部の回転である平面の両側上の構造であり得る。相の連晶は、1つのフレームワーク構造から他のフレームワーク構造への変移を含むことができる。従って、前記モレキュラーシーブは、知られているか、知られていない無秩序なフレームワークに至る一種以上の形態欠陥又は無秩序を含むことができる。知られている無秩序フレームワークは例えば、A B C-6、A E I / C H A、A E I、S A V、A E N / U E I、A F S / B P H、B E C / I S V、ベータ、フォージャス沸石（f u a j a s i t e）、I T E / R T H、K F I / S A V、ロヴダル石（l o v d a r i t e）、モンテソンマ沸石（m o n t e s o m m a i t e）、M T T / T O N、ペンタシリル（p e n t a s i l）、S B S / S B T、S S F / S T F、S S Z-33、及びZ S M-48を含む。本明細書において開示されたモレキュラーシーブは、この技術分野において知られているあらゆる適切なソースから得られるか、製造され得る。

【0030】

規則的なA E I及びC H Aフレームワーク形態のモレキュラーシーブの場合に、例えば、周期的ビルディングユニットは、ダブルシックス（d o u b l e s i x）環層である。 「a」と「b」の両形態の層があるが、これらは位相的に「b」が「a」のミラーイメージということを除けば、位相学的に同一である。同一形態の層が相互の上部に積層されるとき（即ち、a a a a a a a a又はb b b b b b b b）、フレームワーク形態のC H Aが生成される。「a」と「b」層が交互に（即ち、a b a b a b a b）形成されるとき、フレームワーク形態のA E Iが生成される。連晶A E I-C H Aモレキュラーシーブは、C H Aフレームワーク順序の領域とA E Iフレームワーク順序の領域を含むことができる。C H AからA E Iフレームワーク形態順序への各変化は無秩序の例であって、スタッキング欠陥を招く。更に、スタッキング欠陥は、1つのミラーイメージ層の順序が反対側ミラーイメージ層の順序を横切るとき（例えば、a a a a a a b b b b b b）、純粋なC H A相物質が発生し得る。

【0031】

例示的な実施例において、モレキュラーシーブの無秩序は、少なくとも2つの異なるフレームワーク構造の2相の連晶である。即ち、単一の連晶結晶は、少なくとも2つの異なるフレームワーク構造を含むことができる。連晶モレキュラーシーブ相は、モレキュラーシーブフレームワークの無秩序平面連晶であり得る。前記2つの異なるフレームワーク構造は例えば、一種以上のA E I / C H A、A E I / S A V、A E N / U E I、A F S / B P H、B E C / I S V、I T E / R T H、K F I / S A V、I M T T / T O N、S B S / S B T、及びS S F / S T Fの混合相（m i x e d p h a s e）を含むことができる。

【0032】

本発明の一の実施態様において、N O_xの選択触媒還元のための触媒は、一種以上の遷移金属と担体を含み、前記担体は、少なくとも2つの異なるフレームワーク構造の少なくとも1つの連晶相を備えるモレキュラーシーブを含む。連晶相は、1つのフレームワーク構造が他のフレームワーク構造に変移される結晶領域を何れも含むことができる。即ち、連晶相は、両形態のフレームワークを何れも備えるようにする結晶構造の一部分であり得る。従って、前記モレキュラーシーブは、前記担体の全体に渡って2つ以上のフレームワーク構造を備える一種以上の連晶領域を含むことができる。

【0033】

例示的な実施例において、前記フレームワーク構造は、小細孔モレキュラーシーブである。小細孔モレキュラーシーブは、9個の四面体原子の最大リング大きさを有するものと定義される。好適な実施例において、少なくとも2つの異なるフレームワーク構造は、何れも小細孔モレキュラーシーブである。同様に、仮に2つ以上のフレームワーク構造があ

れば、何れも小細孔モレキュラーシーブであり得る。適切な小細孔モレキュラーシーブの例が表1に示される。

【表1】

表1

小細孔モレキュラーシーブ				
モレキュラーシーブ フレームワーク形態 (フレームワーク形 態コードによる)	形態材料*及び実例的なアイソ タイプのフレームワークの構造	次元	細孔大きさ (Å)	追加の情報
ACO	*ACP-1	3D	3.5×2.8, 3.5 ×3.5	リング大きさ -8, 4
AEI	*AIP0-18	3D	3.8×3.8	リング大きさ -8, 6, 4
	[Co-Al-P-0]-AEI			
	SAP0-18			
	SIZ-8			
	SSZ-39			
AEN	*AIP0-EN3	2D	4.3×3.1, 2.7 ×5.0	リング大きさ -8, 6, 4
	AIP0-53 (A)			
	AIP0-53 (B)			
	[Ga-P-0]-AEN			
	CFSAP0-1A			
	CoIST-2			
	IST-2			
	JDF-2			
	MCS-1			
	MnAP0-14			
	Mu-10			
	Ui0-12-500			
	Ui0-12-as			

10

20

30

40

AFN	*AIP0-14 (C ₃ N ₂ H ₁₂) - [Mn-Al-P-O] -AFN	3D	1. 9×4. 6, 2. 1 ×4. 9, 3. 3×4. 0	リング大きさ -8, 6, 4	10
	GaPO-14				
AFT	*AIP0-52	3D	3. 8×3. 2, 3. 8×3. 6	リング大きさ -8, 6, 4	
AFX	*SAP0-56 MAPSO-56, M=Co, Mn, Zr	3D	3. 4×3. 6	リング大きさ -8, 6, 4	
	SSZ-16				
ANA	*Analcime AIP0 ₄ -pollucite	3D	4. 2×1. 6	リング大きさ -8, 6, 4	20
	AIP0-24				
	Ammonioleucite				
	[Al-Co-P-O] -ANA				
	[Al-Si-P-O] -ANA				
	Cs- [Al-Ge-O] -ANA				
	Cs- [Be-Si-O] -ANA				
	Cs ₁₆ [Cu ₈ Si ₄₀ O ₉₆] -ANA				
	Cs-Fe [Si-O] -ANA				
	Cs-Na- (H ₂ O) [Ga-Si-O] -ANA				
	[Ga-Ge-O] -ANA				
	K- [B-Si-O] -ANA				
	K- [Be-B-P-O] -ANA				
	Li- [Li-Zn-Si-O] -ANA				
	Li-Na [Al-Si-O] -ANA				
	Na- [Be-B-P-O] -ANA				30
					40

	(NH ₄ -) [Be-B-P-O] -ANA			
	(NH ₄ -) [Zn-Ga-P-O] -ANA			
	[Zn-AS-O] -ANA			
	Ca-D			
	Hsianghualite			
	Leucite			
	Na-B			
	Pollucite			
	Wairakite			
APC	*AIP0-C	2D	3.7×3.4, 4.7×2.0	リング大きさ -8, 6, 4
	AIP0-H3			
	CoAIP0-H3			
APD	*AIP0-D	2D	6.0×2.3, 5.8×1.3	リング大きさ -8, 6, 4
	APO-CJ3			
ATT	*AIP0-12-TAMU	2D	4.6×4.2, 3.8×3.8	リング大きさ -8, 6, 4
	AIP-33			
	RMA-3			
CDO	*CDS-1	2D	4.7×3.1, 4.2×2.5	リング大きさ -8, 5
	MCM-65			
	UZM-25			
CHA	*Chabazite	3D	3.8×3.8	リング大きさ -8, 6, 4
	AIP0-34			
	[Al-As-O] -CHA			
	[Al-Co-P-O] -CHA			

10

20

30

40

	[Co [Be-P-O] -CHA			
	[Co ₃ (C ₆ N ₄ H ₂₄) ₃ (H ₂ O) ₉ [Be ₁₈ P ₁₈ O ₇₂] -CHA			
	[Co-Al-P-O] -CHA			
	[Li-Na [Al-Si-O] -CHA			
	[Mg-Al-P-O] -CHA			
	[Si-O] -CHA			
	[Zn-Al-P-O] -CHA			
	[Zn-As-O] -CHA			
	CoAPO-44			
	CoAPO-47			
	DAF-5			
	GaPO-34			
	K-Chabazite			
	Linde D			
	Linde R			
	LZ-218			
	MeAPO-47			
	MeAPSO-47			
	(Ni (deta) ₂) -UT-6			
	Phi			
	SAPO-34			
	SAPO-47			
	SSZ-13			
	UiO-21			
	Willhendersonite			
	ZK-14			
	ZYT-6			
CHI	Chiavennite	1D	3.9×4.3	

10

20

30

40

DDR	*DAF-2	3D	4.1×4.1, 4.7×1.8	リング大きさ -8, 6, 4	
	[B-Si-O]-DDR				
	Sigma-1				
	ZSM-58				
DFT	*DAF-2	3D	4.1×4.1, 4.7×1.8	リング大きさ -8, 6, 4	10
	ACP-3, [Co-Al-P-O]-DFT				
	[Fe-Zn-P-O]-DFT				
	[Zn-Co-P-O]-DFT				
	UCSB-3GaGe				
	UCSB-3ZnAS				
	UiO-20, [Mg-P-O]-DFT				
EAB	*TMA-E	2D	5.1×3.7	リング大きさ -8, 6, 4	20
	Bellbergite				
EDI	*Edingtonite	3D	2.8×3.8, 3.1×2.0	リング大きさ -8, 4	
	(C ₃ H ₁₂ N ₂) _{2.5} [Zn ₅ P ₅ O ₂₀] -EDI				
	[Co-Al-P-O]-EDI				
	[Co-Ga-P-O]-EDI				
	Li- [Al-Si-O]-EDI				
	Rb ₇ Na (H ₂ O) ₃ [Ga ₈ Si ₁₂ O ₄₀] -EDI				
	[Zn-As-O]-EDI				
	K-F				
	Linde F				
	Zeolite N				
EPI	*Epistilbite	2D	4.5×3.7, 3.6×3.6	リング大きさ -8, 4	40

ERI	*Erionite	3D	3. 6×5. 1	リング大きさ -8, 6, 4
	AIP0-17			
	Linde T			
	LZ-220			
	SAP0-17			
	ZSM-34			
GIS	*Gismondine	3D	4. 5×3. 1, 4. 8×2. 8	リング大きさ -8, 4
	Amicite			
	[Al-Co-P-O] -GIS			
	[Al-Ge-O] -GIS			
	[Al-P-O] -GIS			
	[Be-P-O] -GIS			
	(C ₃ H ₁₂ N ₂) ₄ [Be ₈ P ₈ O ₃₂] -GIS			
	(C ₃ H ₁₂ N ₂) ₄ [Zn ₈ P ₈ O ₃₂] -GIS			
	[Co-Al-P-O] -GIS			
	[Co-Ga-P-O] -GIS			
	[Go-P-O] -GIS			
	Cs ₄ [Zn ₄ B ₄ P ₈ O ₃₂] -GIS			
	[Ga-Si-O] -GIS			
	[Mg-Al-P-O] -GIS			
	(NH ₄) ₄ [Zn ₄ B ₄ P ₈ O ₃₂] -GIS			
	Rb ₄ [Zn ₄ B ₄ P ₈ O ₃₂] -GIS			
	[Zn-Al-As-O] -GIS			
	[Zn-Co-B-P-O] -GIS			
	[Zn-Ga-As-O] -GIS			
	[Zn-Ga-P-O] -GIS			
	Garronite			

10

20

30

40

	Gobbinsite			
	MAP0-43			
	MAPSO-43			
	Na-P1			
	Na-P2			
	SAP0-43			
	TMA-gismondine			
G00	*Goosecreekite	3D	2. 8×4. 0, 2. 7×4. 1, 4. 7×2. 9	リング大きさ -8, 6, 4
IHW	*ITQ-32	2D	3. 5×4. 3	リング大きさ -8, 6, 5, 4
ITE	*ITQ-3	2D	4. 3×3. 8, 2. 7×5. 8	リング大きさ -8, 6, 5, 4
	Mu-14			
	SSZ-36			
ITW	*ITQ-12	2D	5. 4×2. 4, 3. 9×4. 2	リング大きさ -8, 6, 5, 4
LEV	*Levyne	2D	3. 6×4. 8	リング大きさ -8, 6, 4
	AIP0-35			
	CoDAF-4			
	LZ-132			
	NU-3			
	RUB-1 [B-Si-0] -LEV			
	SAP0-35			
	ZK-20			
	ZnAP0-35			
KFI	ZK-5	3D	3. 9×3. 9	リング大きさ

10

20

30

40

				-8, 6, 4
	18-crown-6 [Al-Si-O] -KFI			
	[Zn-Ga-As-O] -KFI			
	(Cs, K) -ZK=5			
	P			
	Q			
LOV	Lovdarite	3D	3. 2×4. 5, 3. 0 ×4. 2, 3. 6×3. 7	10 リング大きさ 9, 8
MER	*Merlinoite	3D	3. 5×3. 1, 3. 6×2. 7, 5. 1×3. 4, 3. 3×3. 3	リング大きさ -8, 4
	[Al-Co-P-O] -MER			20
	Ba- [Al-Si-O] -MER			
	Ba-Cl- [Al-Si-O] -MER			
	[Ga-Al-Si-O] -MER			
	K- [Al-Si-O] -MER			
	NH ₄ - [Be-P-O] -MER			
	K-M			
	Linde W			30
	Zeolite W			
MON	*Montesommaite	2D	4. 4×3. 2, 3. 6×3. 6	リング大きさ -8, 5, 4
	[Al-Ge-O] -MON			
NAB	Babesite	2D	2. 7×4. 1, 3. 0 ×4. 6	
NAT	Natrolite	3D	2. 6×3. 9, 2. 5 ×4. 1	40 リング大きさ-9, 8

NSI	*Nu-6 (2)	2D	2. 6×4. 5, 2. 4×4. 8	リング大きさ -8, 6, 5
	EU-20			
OWE	*Ui0-28	2D	4. 0×3. 5, 4. 8×3. 2	リング大きさ -8, 6, 4
	ACP-2			
PAU	*Paulingite	3D	3. 6×3. 6	リング大きさ -8, 6, 4
	[Ga-Si-O] -PAU			
	ECR-18			
PHI	*phillipsite	3D	3. 8×3. 8, 3. 0×4. 3 3. 3×3. 2	リング大きさ -8, 4
	[Al-Co-P-O] -PHI			
	DAF-8			
	Harmotome			
	Wellsite			
	ZK-19			
RHO	*Rho	3D	3. 6×3. 6	リング大きさ -8, 6, 4
	[Be-As-O] -RHO			
	[Be-P-O] -RHO			
	[Co-Al-P-O] -RHO			
	H- [Al-Si-O] -RHO			
	[Mg-Al-P-O] -RHO			
	[Mn-Al-P-O] -RHO			
	Na ₁₆ Cs ₈ [Al ₂₄ Ge ₂₄ O ₉₆] -RHO			
	NH ₄ - [Al-Si-O] -RHO			
	Rb- [Be-As-O] -RHO			

10

20

30

40

	Gallosilicate ECR-10			
	LZ-214			
	Pahasapaite			
RSN	RUB-17	3D	3. 3×4. 4, 3. 1 ×4. 3, 3. 4×4. 1	リング大きさ -9, 8
RTH	*RUB-13	2D	4. 1×3. 8, 5. 6×2. 5	リング大きさ -8, 6, 5, 4
	SSZ-36			
	SSZ-50			
SAT	*STA-2	3D	5. 5×3. 0	リング大きさ -8, 6, 4
SAV	*Mg-STA-7	3D	3. 8×3. 8, 3. 9×3. 9	リング大きさ -8, 6, 4
	Co-STA-7			
	Zn-STA-7			
SBN	*UCSB-9	3D	TBC	リング大きさ -8, 4, 3
	SU-46			
SIV	*SIZ-7	3D	3. 5×3. 9, 3. 7×3. 8, 3. 8×3. 9	リング大きさ -8, 4
THO	*Thomsonite	3D	2. 3×3. 9, 4. 0×2. 2, 3. 0×2. 2	リング大きさ -8, 4
	[Al-Co-P-O] -THO			
	[Ga-Co-P-O] -THO			
	[Rb ₂₀] [Ga ₂₀ Ge ₂₀ O ₈₀] -THO			
	[Zn-Al-As-O] -THO			

10

20

30

40

	[Zn-P-O]-THO			
	[Ga-Si-O]-THO			
	[Zn-Co-P-O]-THO			
TSC	*Tschörtnerite	3D	4.2×4.2, 5.6×3.1	リング大きさ -8, 6, 4
UEI	*Mu-18	2D	3.5×4.6, 3.6×2.5	リング大きさ -8, 6, 4
UFI	*UZM-5	2D	3.6×4.4, 3.2×3.2 (cage)	リング大きさ -8, 6, 4
VNI	*VPI-9	3D	3.5×3.6, 3.1×4.0	リング大きさ -8, 5, 4, 3
VSV	VPI-7	3D	3.3×4.3, 2.9 ×4.2, 2.1×2. 7	リング大きさ -9, 8
YUG	*Yugawaralite	2D	2.8×3.6, 3.1×5.0	リング大きさ -8, 5, 4
	Sr-Q			
ZON	*ZAPO-M1	2D	2.5×5.1, 3.7×4.4	リング大きさ -8, 6, 4
	GaPO-DAB-2			
	UiO-7			

【0034】

本発明で適用されるモレキュラーシーブは、熱水安定性を改善するように処理されたことを含むことができる。熱水安定性を改善する具体的な方法を次に含む。

(i) 脱アルミニウム (de aluminat ion) 過程: スチーミング (steaming) 及び酸 (acid) 又は錯化剤 (例えば、EDTA (ethylene diamine tetraacetic acid)) を用いた酸抽出; 酸及び/又は錯化剤処理; SiCl_4 のガススチーム処理 (モレキュラーシーブ構造物内のAlをSiに取り替える);

(ii) カチオン交換過程-Laのような多原子価 (multi-valent) カチオンの使用; 及び、

(iii) リン (phosphorus) 含有化合物の使用 (例えば、米国特許第5,958,818号参照)

【0035】

前記小細孔モレキュラーシーブは、リンを含有してもよく、リンを含有しなくてもよい。一の実施態様において、少なくとも1つの小細孔モレキュラーシーブは、リン-含有モレキュラーシーブである。例えば、混合相組成物 (mixed phase compos

10

20

30

40

50

ition) 内の 1 つ、 2 つ、 又はこれよりも多いフレームワーク構造は、 リンを含有し得る。他の実施態様において、 少なくとも 1 つの小細孔モレキュラーシーブは、 リンを含有しないモレキュラーシーブである。例えば、 混合相組成物内の 1 つ、 2 つ、 又はこれよりも多いフレームワーク構造は、 リンを含有しないこともあり得る。

【 0 0 3 6 】

特定の実施態様において、 本発明で用いるための小細孔モレキュラーシーブ触媒がアルミニノシリケートモレキュラーシーブ、 金属-置換アルミニノシリケートモレキュラーシーブ、 及びアルミニノホスフェートモレキュラーシーブからなる群より選択されることができる。本発明で適用されるアルミニノホスフェートモレキュラーシーブは、 アルミニノホスフェート (A1PO) モレキュラーシーブ、 金属置換 (MeA1PO) モレキュラーシーブ、 シリコ-アルミニノホスフェート (SAPO) モレキュラーシーブ、 及び金属置換シリコ-アルミニノホスフェート (MeAPSO) モレキュラーシーブを含む。 SAPO モレキュラーシーブは、 [SiO₂]、 [AlO₂] 及び [PO₂] コーナーシェアリングテトラヘドラルユニット (corner sharing tetrahedral unit) の 3 次元微細多孔性 (microporous) 結晶フレームワーク構造を含むことができる。

【 0 0 3 7 】

ここで用いられるように、「MeAPSO」及び「MeA1PO」は、 一種以上の金属で置換されたゼオタイプ (zeotype) をカバーする。適切な置換金属は、 As、 B、 Be、 Co、 Fe、 Ga、 Ge、 Li、 Mg、 Mn、 Zn 及び Zr (これに制限されない) のうち一種以上を含む。例示的な実施例において、 少なくとも 1 つの小細孔モレキュラーシーブは、 アルミニノシリケートモレキュラーシーブ、 金属-置換アルミニノシリケートモレキュラーシーブ、 及びアルミニノホスフェートモレキュラーシーブからなる群より選択される。

【 0 0 3 8 】

小細孔アルミニノシリケートモレキュラーシーブは、 2 ~ 300、 選択的には 4 ~ 200、 好ましくは 8 ~ 150 のシリカに対するアルミナ比 (SAR) を有することができる。より高い SAR 比が熱安定性を向上させるために好ましいが、 これは遷移金属の交換に否定的な影響を及ぼし得るという点が認められる。

【 0 0 3 9 】

例示的な実施例において、 一種以上の小細孔モレキュラーシーブは、 次のフレームワーク形態コードからなる群より選択される： ACO、 AEI、 AEN、 AFN、 AFT、 AFX、 ANA、 APC、 APD、 ATT、 CDO、 CHA、 DFT、 EAB、 EDI、 EPI、 ERI、 GIS、 GOO、 IHW、 ITE、 ITW、 LEV、 KFI、 MER、 MON、 NSI、 OWE、 PAU、 PHI、 RHO、 RTH、 SAT、 SAV、 SIV、 THO、 TSC、 UEI、 UFI、 VNI、 YUG 及び ZON。好適な実施態様において、 一種以上の小細孔モレキュラーシーブは、 SAPO-34、 A1PO-34、 SAPO-47、 ZYT-6、 CAL-1、 SAPO-40、 SSZ-62 又は SSZ-13 から選択される CHA フレームワーク形態コード及び / 又は A1PO-18、 SAPO-18、 SIZ-8、 又は SSZ-39 から選択される AEI フレームワーク形態コードを含むことができる。

【 0 0 4 0 】

好適な実施態様において、 本発明の触媒は、 担体上に担持される Cr、 Mn、 Fe、 Co、 Ce、 Ni、 Cu、 Zn、 Ga、 Mo、 Ru、 Rh、 Pd、 Ag、 In、 Sn、 Re、 Ir、 Pt、 及びこれらの混合物からなる群より選択される一種以上の遷移金属を含み、 前記担体は、 少なくとも 2 つの異なる小-細孔、 3 次元フレームワーク構造を含む少なくとも 1 つの連晶相を備えるモレキュラーシーブを含む。少なくとも 2 つの異なる小-細孔、 3 次元フレームワーク構造を含む少なくとも 1 つの連晶相を有する金属含有モレキュラーシーブは、 特に低温 (例えば、 約 350 未満、 好ましくは約 250 未満、 例えば約 150 ~ 約 250 又は約 200 ~ 250) で例外的に優れた NO_x 還元性能 (例えば、 SCR の適用時に) を提供するということが見出された。驚いたことにも、 2 つの異

なるフレームワークの連晶を含むモレキュラーシーブは、2つのうちの何れかのフレームワークだけで構成されたモレキュラーシーブよりも実質的に更に優れた性能を有する。例えば、A E I / C H A を含む金属含有モレキュラーシーブは、C H A フレームワークだけを備えるか、A E I フレームワークだけを備える金属含有モレキュラーシーブに比べて顕著に向上した低温 N O_x 転換率を有する。

【0041】

ある実施例において、前記連晶は、それぞれが最大8員環を有する少なくとも2つの異なる小-細孔、3次元フレームワーク構造を含む。特に好適な実施例において、前記モレキュラーシーブは、第1の小-細孔、3次元フレームワーク構造と、第2の小-細孔、3次元フレームワーク構造を含む少なくとも1つの連晶相を備え、前記第1及び第2フレームワークは、約1:99～約99:1のモル比で存在する。前記組成物のモル比は、X線回折(XRD)分析のような分析技術により決定され得る。

【0042】

好ましい連晶の例は、C H A である第1フレームワーク構造とA E I、G M E、A F X、A F T 及びL E V からなる群より選択される第2フレームワーク構造を含むか、基本的にこれらにより構成される。前記で言及されたフレームワークを備える好ましいモレキュラーシーブは、アルミノシリケート、シリコ-アルミノホスフェート及びこれらの組み合わせを含む。特に好ましいモレキュラーシーブは、S A P O - 3 4、S S Z - 1 3、S A P O - 4 7、C A L - 1、S A P O - 4 0、S S Z - 6 2、及びZ Y T - 6 のうちの少なくとも1つとA 1 P O - 1 8、S A P O - 1 8、S I Z - 8、S S Z - 3 9、A 1 P O - 5 2、S A P O - 5 6、S S Z - 1 6、A 1 P O - 3 5、L Z - 1 3 2、N u - 3、S A P O - 3 5、Z K - 2 0、及びゲメリン沸石(gmelinite)のうちの少なくとも1つの連晶を含み、更に好ましくは、S A P O - 3 4とS S Z - 1 3 のうちの少なくとも1つとS A P O - 1 8、S S Z - 3 9、S S Z - 1 6、N u - 4、及びゲメリン沸石のうちの少なくとも1つの連晶(例えば、S A P O - 1 8 / S A P O - 3 4 連晶)を含む。前記モレキュラーシーブがS A P O - 1 8 / S A P O - 3 4 連晶を含むか、基本的にこれよりなされる実施例において、好ましくは2つのフレームワークが約1:99～約50:50のモル比(例えば、約1:99～約20:80又は約5:99～約15:85)で存在する。

【0043】

一の実施態様において、前記混合相組成物は、A E I / C H A - 混合相組成物である。仮に各フレームワークが物質のN O_x 性能を向上させるのに十分な量で存在すれば、前記モレキュラーシーブで各フレームワーク形態のモル比は特に制限されない。例えば、A E I / C H A のモル比は、約5/95～約95/5、好ましくは約60/40～40/60の範囲を有する。例示的な実施例において、A E I / C H A のモル比は、約5/95～約40/60の範囲を有することができる。

【0044】

好ましい連晶の他の例は、C H A / A E I、C H A / G M E、C H A / A F X、C H A / A F T、及びC H A / L E V を含む。このような好ましい連晶のための他のフレームワーク比の例は、1:99、5:95、10:90、15:85、20:80、25:75、30:70、40:60、50:50、60:40、70:30、75:25、80:20、85:15、90:10、95:5、及び99:1を含む。従って、本発明は、C H A / A E I、C H A / G M E、C H A / A F X、C H A / A F T、又はC H A / L E V の連晶を含み、前記で言及したモル比のうちの何れか2つがフレームワークモル比の範囲のための境界として機能する。

【0045】

ここで連晶を説明するために用いられる用語は、他のフレームワークが現れる順序に意味を有さないという点が理解されるべきである。例えば、C H A / A E I は、A E I / C H A と等価である。しかしながら、連晶内で他のフレームワークの比は、フレームワークが名づけられる順序に対応する。例えば、5:95 A E I / C H A は、5%のA E I と95%のC H A を有する連晶を示す。

10

20

30

40

50

【0046】

前記触媒は、前記モレキュラーシーブ担体に担持される一種以上の遷移金属を含む。あらゆる適切な遷移金属が選択され得る。選択触媒還元用として、特に効果的な遷移金属は、Cr、Mn、Fe、Co、Ce、Ni、Cu、Zn、Ga、Mo、Ru、Rh、Pd、Ag、In、Sn、Re、Ir、Pt、及びこれらの混合物からなる群より選択される。ここで用いられるように、たとえ周期律表のd-ブロックに属さなくても、前記遷移金属はZn、Ga、In及びSnを含む。一の実施態様において、一種以上の遷移金属がCr、Mn、Fe、Co、Ce、Ni、Cu、Rh、Pd、Pt及びこれらの混合物からなる群より選択される。好ましくは、前記遷移金属は、Cu、Fe、Co、Pt、及びMnから選択される。更に好ましくは、一種以上の遷移金属は、Fe、Cu、及びこれらの混合物からなる群より選択されることができる。例示的な実施例において、前記遷移金属は銅である。前記少なくとも1つの遷移金属のあらゆる適切、且つ、効果的な量が触媒で使用され得る。前記モレキュラーシーブに含まれ得る遷移金属の全体量は、触媒の全体重量に対して約0.01～20重量%であり得る。一の実施態様において、含まれ得る遷移金属の全体量は、約0.1～10重量%であり得る。特定の実施例において、含まれ得る遷移金属の全体量は、約0.5～5重量%である。他の実施態様において、遷移金属の量は、担体の全体重量に対して約0.01～約6重量%、好ましくは約1～3重量%、更に好ましくは、約1.5～約2.5重量%である。

10

【0047】

前記モレキュラーシーブは、遷移金属（例えば、細孔の内部に存在し得る場合及び/又はモレキュラーシーブの外部表面に存在し得る場合の遷移金属）のための担体として作用する。例示的な実施態様において、遷移金属の相当量が細孔の内部に存在する。

20

【0048】

前記遷移金属は、可能な方法を利用してモレキュラーシーブ内に包含及び/又はモレキュラーシーブにより担持されることもあり得る。例えば、前記遷移金属は、前記モレキュラーシーブが合成された後に、例えば、初期湿式（incipient wetness）又は交換工程により添加されるか、モレキュラーシーブの合成中に添加され得る。

【0049】

前記モレキュラーシーブは、この技術分野で知られているあらゆる適切な工程を利用して合成され得る。適切な合成技術が米国特許第6,334,994号、米国特許第7,094,384号、米国特許出願第2002/0165089及びPCT特許出願WO2005/063623に説明されているが、これらは何れも参照として本明細書に包含される。

30

【0050】

前記モレキュラーシーブ触媒は、あらゆる適切な形態で使用され得る。例えば、前記モレキュラーシーブ触媒は、粉末形態（押出物、ペレットとして）、又は他の適切なあらゆる形態で使用され得る。

【0051】

本発明で用いるためのモレキュラーシーブ触媒は、適切な基材モノリス上にコーティングされるか、押し出し形態の触媒として形成され得るが、好ましくは、触媒コーティングの形態で用いられる。一の実施態様において、前記モレキュラーシーブ触媒は、フロースルーモノリス基材（即ち、全体部分を通過して軸方向に沿って延びた多くの小さくて平行なチャネルを備えるハニカムモノリス触媒担体構造）又はウォールフロー（wall-flow）フィルタのようなフィルタモノリス基材などにコーティングされる。本発明で用いるための前記モレキュラーシーブ触媒は、適切なモノリス基材（例えば、金属又はセラミックフロースルーモノリス基材）又はフィルタリング基材（例えば、ウォールフローフィルタ）又は焼結金属又は部分フィルタ（例えば、WO01/80978又はEP1057519に開示されたもの）上に、例えばウォッシュコート部材としてコーティングされ得る。これとは異なり、本発明で用いるための前記モレキュラーシーブは、前記基材上で直接合成されるか、押出型フロースルー触媒中に形成され得る。

40

50

【0052】

押出型基材モノリスを製造するために、モノリス基材上にコーティングするための本発明で用いるためのモレキュラーシープを含むウォッシュコート組成物は、バインダ（例えば、アルミナ）、シリカ、（非モレキュラーシープ）シリカ-アルミナ、自然発生的なクレー（例えば、 TiO_2 、 ZrO_2 、 SnO_2 、 CeO_2 ）又はこれらの混合物を含む。

【0053】

本発明の一の実施態様によれば、前記触媒を用いる方法は、前記触媒を化学工程で少なくとも1つの反応物に露出させる段階を含む。即ち、ガス内の NO_x を還元させる方法は、 NO_x のような少なくとも1つの反応物を有するガス（排気ガス、排煙ガス）を触媒に露出させる段階を含む。ここで用いられるように、ガス内の NO_x を還元させるための化学工程は、モレキュラーシープ又はゼオライトを含む触媒を利用するあらゆる適切な化学工程を含むことができる。典型的な化学工程は、これに制限されるものではないが、 NO_x 吸着剤触媒又は三元触媒（TWC）（例えば、NAC+（下流側）SCR又はTWC+（下流側）SCR）を備える窒素系還元剤、リーン NO_x 触媒、触媒媒煙フィルタ、又はこれらのうちの何れか1つの組み合わせを利用する選択触媒還元法のような排気ガス処理を含む。

10

【0054】

リーン燃焼内燃機関の排気ガス内の NO_x を処理する方法は、リーンガス炉からの NO_x を基礎原料（basic material）に貯蔵した後、基礎原料から NO_x を放出し、これをリッチガスを用いて周期的に還元されることである。基礎原料（例えば、アルカリ金属、アルカリ土類金属、又は希土類）、及び貴金属（例えば、白金）、及び還元触媒要素（例えば、ロジウム）の組み合わせは、一般に NO_x 吸着剤触媒（NAC）、リーン NO_x トラップ（LNT）、又は NO_x 貯蔵/還元触媒（NSRC）として言及される。ここで用いられるように、 NO_x 貯蔵/還元触媒、 NO_x トラップ、及び NO_x 吸着剤触媒（又はこれらの頭字語（acronym））は、交換可能に使用され得る。

20

【0055】

ある条件で、周期的なリッチ再生過程で、 NH_3 は NO_x 吸着剤触媒を経て生成され得る。 NO_x 吸着剤触媒の下流にSCR触媒を追加することによって、システム全体の NO_x 還元効率が向上し得る。前記複合システムにおいて、前記SCR触媒は、リッチ再生過程でNAC触媒から放出された NH_3 を貯蔵する能力を有し、貯蔵された NH_3 を用いて一般的なリーン作動条件中にNAC触媒を通る NO_x 全体又は一部を選択的に還元する。ここで用いられるように、このような混合システムは、NAC+SCR又はLNT+SCRのような代表的な頭字語として表示され得る。

30

【0056】

触媒は、還元又はリーン条件（例えば、エンジン排気ガスで現れる）で効果的であり得る。例えば、サイクルのリーン部分は、 N_2 で約200ppmの NO 、10% O_2 、5% H_2O 、5% CO_2 に露出することによりなされ、サイクルのリッチ部分は、 N_2 で約200ppmの NO 、5000ppmの C_3H_6 、1.3% H_2 、4% CO 、1% O_2 、5% H_2O 、5% CO_2 に露出することによりなされ得る。還元雰囲気は、1より小さなラムダ値を有する雰囲気である（即ち、酸化還元反応（redox）混合物が純粋還元する）。リーン雰囲気は、1より大きなラムダ値を有する雰囲気である（即ち、酸化還元反応混合物が純粋酸化する）。ここで説明された触媒は、特に還元雰囲気（例えば、リーン/リッチ行程サイクルのリッチ相で見られ得る）に露出した際に特に高温の還元雰囲気で効果的である。

40

【0057】

ガス内の NO_x を還元させるための方法は、少なくとも1つの反応物を有するガスを触媒に露出させる段階を含む。前記反応物は、前記化学工程で一般的に見られるあらゆる反応物を含むことができる。反応物は、アンモニアのような選択触媒還元剤を含むことができる。選択触媒還元法は、アンモニア又は窒素系還元剤又は炭化水素還元剤（後者はリーン NO_x 触媒としても知られている）を利用する段階を含む。他の還元剤は、窒素酸化物

50

及び酸素を含むことができる。例示的な実施例において、ここで説明された触媒は、アンモニアによる NO_x の選択触媒還元中に用いられる。

【0058】

一の実施態様において、少なくとも 1 つの還元剤（例えば、窒素酸化物）が少なくとも 100 の温度で還元剤により還元される。他の実施態様において、前記少なくとも 1 つの還元剤は、約 150 ~ 750 の温度で還元剤により還元される。特別な実施態様において、前記温度範囲は、約 175 ~ 550 である。

【0059】

窒素酸化物を含む反応物の場合に、窒素酸化物の還元は、酸素の存在下で又は酸素の欠如状態で遂行され得る。窒素系還元剤のソースは、アンモニアそれ自体、ヒドラジン（hydrazine）、炭酸アンモニウム（ammonium carbonate）、カルバミン酸アンモニウム（ammonium carbamate）、炭酸水素アンモニウム（ammonium hydrogen carbonate）、蟻酸アンモニウム（ammonium formate）又は尿素（(NH₂)₂CO）のようなあらゆる適切なアンモニア前駆体であり得る。

【0060】

前記方法は、燃焼過程（例えば、内燃機関（移動型又は固定型）、ガスタービン及び火力発電所）で発生するガスに対して遂行され得る。前記方法は、精製工場のヒータ及びボイラからの精製のような産業工程、溶鉱炉、化学工程産業、コークス炉、一般廃棄物工場及び焼却炉、コーヒーロースティング工場で発生するガスを処理するために使用されることもできる。

【0061】

特定の実施態様において、前記方法は、ディーゼルエンジン、ガソリンエンジン、又は LPG 又は LNG エンジンのようにリーン / リッチサイクルを有する車両内燃機関から発生する排気ガスを処理するために用いられる。

【0062】

窒素酸化物を含む反応物の場合に、窒素系還元剤は、モレキュラーシープ触媒が 100 以上、150 以上、又は 175 以上で好ましい効率以上に NO_x 還元を促進できると決定された際にのみ流れる排気ガス内で計測され得る。制御手段による結晶は、排気ガスの温度、触媒ベッドの温度、加速器の位置、システムでの排気ガスの質量流量（mass flow）、マニホールド（manifold）真空、点火タイミング、エンジン速度、排気ガスのラムダ値、エンジンに注入された燃料の量、排気ガス再循環（EGR）値の位置及びそれによる EGR 量及びブースト圧力からなる群より選択されるエンジン条件を表す一種以上の適切なセンサ入力を用いてなされ得る。

【0063】

計測（metering）は、直接（適切な NO_x センサを使用）又は間接的に決定される排気ガス内の窒素酸化物の量によって制御され得るが、間接的には関連するルックアップテーブル又は排気ガスの予想 NO_x 量と共にエンジンの条件を表す 1 つの以上の前記入力と関連する制御手段に貯蔵されたマップを用いて決定される。

【0064】

ここで説明される無秩序なモレキュラーシープ担持遷移金属触媒は、向上した NH₃ - SCR 活性度、優れた熱安定性、優れた熱水安定性を示し、繰り返されたリーン / リッチ高温のエージングに対する耐性を有する。

【0065】

図 1、図 2、及び図 3 は、遷移金属として銅を含有する他の規則的なモレキュラーシープ担体 SAPO-18、SAPO-34 及びゼオライトベータの NO_x 転換率を示す。図 1 は、900 で 4 時間のエージング後に他の作動温度で SAPO-34.Cu と SAPO-18.Cu の NH₃ SCR 活性度の比較を示す。図 2 は、焼結後に他の作動温度で SAPO-18.Cu、SAPO-34.Cu 及びベータ.Cu の NH₃ SCR 活性度の比較を示す。結果から焼結後に他の作動温度で SAPO-18 が SAPO-34 又はベータ.Cu と類似する。

10

20

30

40

50

似することができる。図3は、900℃で4時間のエージング後にS A P O - 1 8 . C u、S A P O - 3 4 . C u及びベータ.C uのS C R活性度の比較を示す。S A P O - 1 8 担持C u触媒は、S A P O - 3 4 担持C u触媒と類似のN H₃-S C R活性度及び熱的耐久性を示したが、ゼオライトベータは、熱水エージング後に悪い結果を示した。従って、S A P O - 3 4 とS A P O - 1 8 は、標準ゼオライトに比べて優れた熱水安定性を有するということが確認された。

【0066】

A E I / C H Aのような無秩序なモレキュラーシープは、銅のような一種以上の遷移金属のための担体として用いられることが予想される。前記混合相モレキュラーシープ担体は、優れたN O_x転換率を示す。特に、銅-A E I / C H A触媒は、優れたN H₃-S C R活性度、熱的耐久性、及び熱水的耐久性を示すことが予想される。 10

【0067】

ここで引用されたあらゆる特許と参照文献の全体内容は、参考として、本明細書の中に包含される。

【0068】

ここで本発明の好適な実施例が説明されるが、このような実施例は例としてのみ提供されることが理解されるはずである。当業者において本発明の範囲から逸脱せず、多くの変形、修正及び代替が可能である。従って、添付された請求の範囲は、本発明の範囲内に含まれるあらゆるこのような変形を包含するものである。

【図面の簡単な説明】

20

【0069】

【図1】図1は、純粋モレキュラーシープ担持銅触媒（それぞれC u / S A P O - 3 4 及びC u / S A P O - 1 8 ）の温度に対するN O_x転換率を示すグラフである。

【図2】図2は、焼結（c a l c i n a t i o n s ）後に銅交換された純粋モレキュラーシープ担持S A P O - 1 8 、S A P O - 3 4 及びゼオライトベータの温度に対するN O_x転換率を示すグラフである。

【図3】図3は、熱水エージング後に銅交換された純粋モレキュラーシープ担持S A P O - 1 8 、S A P O - 3 4 及びゼオライトベータの温度に対するN O_x転換率を示すグラフである。

【図4】図4は、A E I / C H Aエンド部材と連晶A E I / C A HのD I F F a Xシミュレーションを説明するグラフである。 30

【図5】図5は、D I F F a Xと連晶A E I - C H A物質により発生したシミュレートされた回折（d i f f r a c t i o n ）を説明するグラフである。

【図6】図6は、前記連晶A E I - C H Aが9.8° - 12.0°でピークがないことによって特徴付けられることを説明するグラフである。

【図7】図7は、前記連晶A E I - C H Aが16.9°に集中した広いピークがないことによって特徴付けられることを説明するグラフである。

【図8】図8は、10 / 90モル比の前記連晶A E I / C H Aが17.9°に集中した広いピークがないことによっても区別されることを説明するグラフである。

【図9】図9は、A E I / C H A連晶が700 / 72 h r熱水エージング後にC u S C R製剤のC H Aアルミノシリケートより向上した性能を示すことを説明するグラフである。 40

【実施の態様】

【0070】

本発明の特定の側面を説明するために、次の非制限的な実施例が提供される。

【0071】

実施例1：銅-含有A E I / C H A連晶モレキュラーシープの製造

モレキュラーシープ材料のサンプルがその構造と構成を決定するために得られ、テストされた。サンプルに対して、X線回折（X R D ）パターンが銅K_α放射を用いてP A N a l y t i c a l X ' p e r f t P R O M P D (M u l t i - P u r p o s e D i f f r 50

actometer) 上で収集された。回折パターンが 10 mm の領域に照らされた一定のサンプルを維持するプログラム可能な分岐 (divergence) と受領スリット (receiving slit) を用いて収集され、X 線はリアルタイム多重ストリップ (RTMS) 検出器を用いて測定された。DIFFA X 分析が AEI / CHA 連晶比を決定するために用いられた。DIFFA X は、パワー回折データシミュレーションに用いられるプログラムである。このプログラムは、国際ゼオライト協会又は著者 Michael M. J. Treacy 及び Michael W. Dean から得ることができる。シミュレーションの生成のために用いられるバージョンは、DIFFA X 1.813 であった。シミュレーションの生成のために用いられた入力ファイルは、WO02/070407 に説明されたものと同一であった。前記シミュレーションは、5 ~ 120° 2 まで出力ファイルに適用される機構的拡大 (instrumental broadening) と AEI に対する CHA 層の任意分布により生成された。前記層の任意分布は、収集されたデータに対する比較のためにのみ用いられ、前記材料が任意に分布しているかを確認するのに用いられるものではない。

【0072】

前記 AEI / CHA の連晶は、次の 2-シータ (2) 位置で回折ピークを生成することが知られている：9.5 - 9.7、12.9 - 13.1、14.0 - 14.2、16.1 - 16.3、16.9 - 17.1、19.1 - 19.3、20.7 - 20.9、21.3 - 21.5、25.9 - 26.3 及び 30.9 - 31.2、図 4。前記 AEI - CHA 連晶は、AEI 構造形態のピーク特性を有するが、17.2° 2 に集中した純粋 AEI のスプリットピークは、17.1° 2 に集中した広いピークにより連晶に取り替わる。また、17.8° と 24.8° 2 で純粋 CHA と結合されているピークが連晶 AEI - CHA 材料でこれ以上検出されない。図 5 は、DIFFA X により生成されたシミュレートされた回折と連晶 AEI - CHA 材料を示す。シミュレートされた AEI / CHA 比は、以下の通りである：AEI-0 / CHA-100、AEI-10 / CHA-90、AEI-20 / CHA-80、AEI-30 / CHA-70、AEI-40 / CHA-60、AEI-50 / CHA-50、AEI-60 / CHA-40、AEI-70 / CHA-30、AEI-80 / CHA-20、AEI-90 / CHA-10 及び AEI-100 / CHA-0。あらゆるシミュレートされたパターンは、連晶 AEI - CHA サンプルの 20.8 に集中したピークでの強度で測定された。このようなシミュレートされた回折パターンの測定は、多様なパターン間の比較を可能にする。

【0073】

DIFFA X シミュレートされた回折パターンと連晶 AEI - CHA サンプル間の比較を通じて、サンプルで AEI - CHA の比を決定することが可能である。DIFFA X 分析は、連晶 AEI - CHA サンプルが AEI-10 / CHA-90 の比を有することを示す。連晶 AEI - CHA は、図 6 に示すように、9.8 - 12.0 2 でピークが存在せず、図 7 に示すように、16.9 2 で集中したいかなる広いピークも存在しないものと特徴付けられる。AEI-10 / CHA-90 は、図 8 に示すように、17.9° 2 に集中した広いピークの存在により区別されることもあり得る。

【0074】

約 1.8 重量 % の銅 (モレキュラーシーブの全体重量に対して) を含む金属-含有モレキュラーシーブを製造するために、銅が 10 : 90 AEI / CHA 連晶に標準技術により添加された。

【0075】

実施例 2：銅-含有 AEI / CHA 連晶モレキュラーシーブの NO_x 性能

前記銅-含有 10 : 90 AEI / CHA 連晶サンプルが 72 時間 700 で熱水的にエージングされた。前記エージングされた材料は、その後、モノリスハニカムコアにウォッシュコートとして塗布され、SCAT (Synthetic Catalyst Activity Test) リグ (rig) を用いてテストされた。前記テストは、シミュレートされたディーゼル排気ガスの条件下で (即ち、触媒を 50,000 / hr の空間速度でガスに露出) 行われ、前記ガスの組成は、N₂ で約 350 ppm の NH₃ 及び NO、約 1

4重量%O₂、約4.5重量%H₂O、及び約5重量%CO₂であった。テストの温度範囲は、200~450であった。

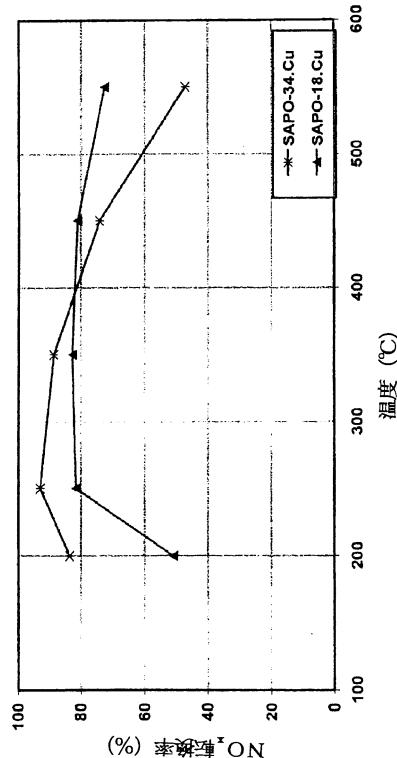
【0076】

前記サンプルは、温度の関数としてNO_x転換（例えば、N₂とO₂に）のための能力を決定するためにテストされた。結果は、図9の通りである。

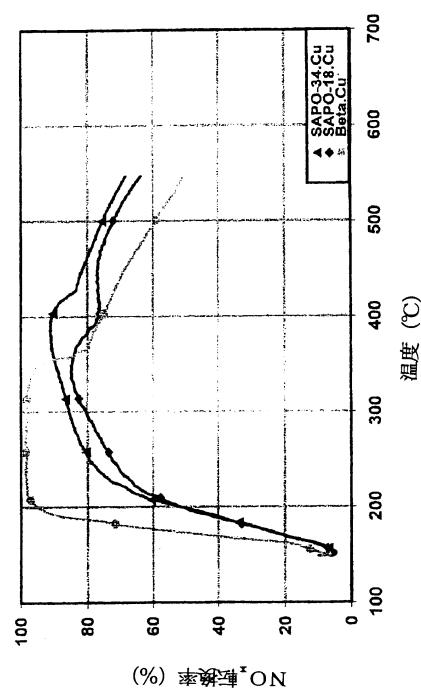
【0077】

比較対象として、CHAフレームワークのみを備えるサンプルもテストされた。比較サンプルは、類似する量の銅の供給を受け、類似する熱水エージングを経て、類似の条件でSCATリグを用いてテストされた。比較データは、図9に示されている。

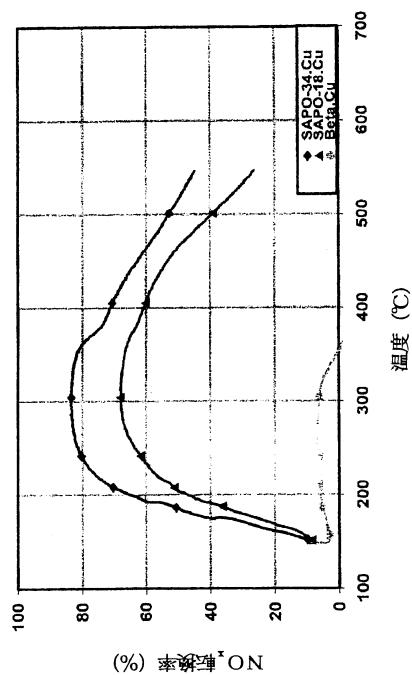
【図1】



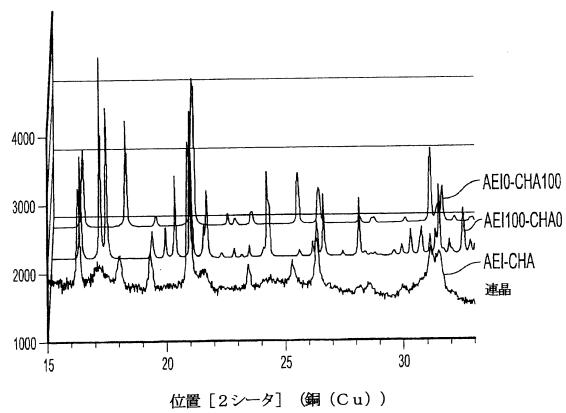
【図2】



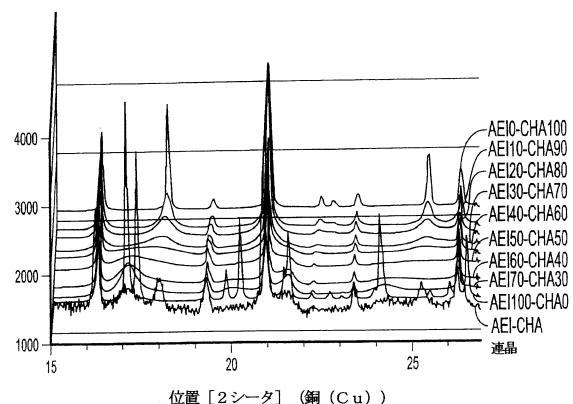
【図3】



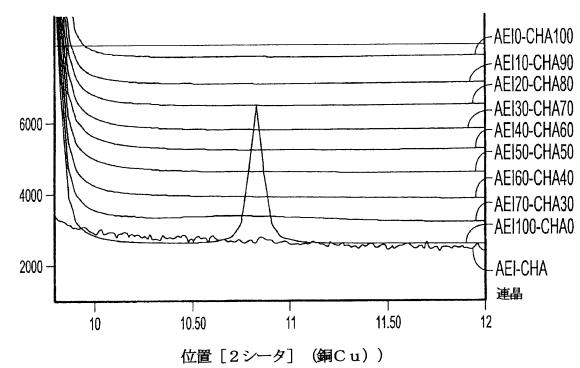
【図4】



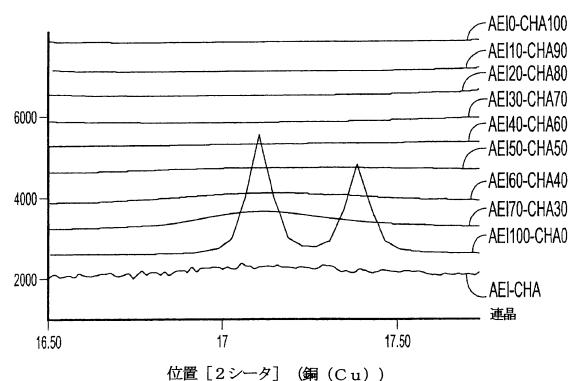
【図5】



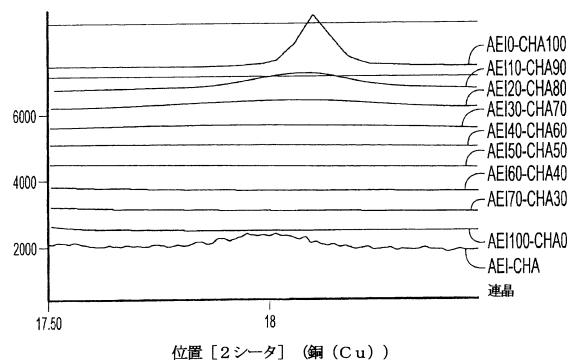
【図6】



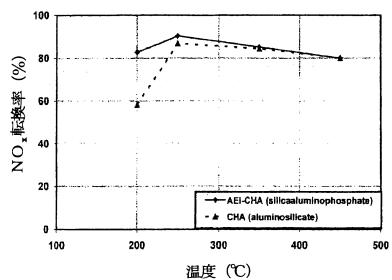
【図7】



【図8】



【図9】



フロントページの続き

(72)発明者 ジョン、レオネロ、カシ
イギリス国クリーブランド、レッドカー、ウエスト、ダイク、ロード、501
(72)発明者 ハイ イン、チェン
アメリカ合衆国ペンシルバニア州、コンショホッケン、アーデン、ロード、320
(72)発明者 ジョセフ、エム.フェデイコ
アメリカ合衆国ペンシルバニア州、グレン、ミルズ、シェバーズ、ドライブ、9308

審査官 田中 則充

(56)参考文献 特開2013-013894(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B01J21/00-38/74
B01D53/86-53/94