

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2015-520102

(P2015-520102A)

(43) 公表日 平成27年7月16日(2015.7.16)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C O 1 B 39/06 (2006.01)	C O 1 B 39/06	4 G O 7 3
B O 1 J 29/85 (2006.01)	B O 1 J 29/85	A 4 G 1 6 9

審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 26 頁)

(21) 出願番号 特願2015-507388 (P2015-507388)
(86) (22) 出願日 平成24年4月27日 (2012.4.27)
(85) 翻訳文提出日 平成26年12月3日 (2014.12.3)
(86) 国際出願番号 PCT/EP2012/057817
(87) 国際公開番号 W02013/159828
(87) 国際公開日 平成25年10月31日 (2013.10.31)

(71) 出願人 590000282
ハルドール・トブサー・アクチエゼルスカ
ベツト
デンマーク国、2800 コンゲンス・リ
ュンビュー、ハルドール・トブサーズ・ア
レー、1
(74) 代理人 100069556
弁理士 江崎 光史
(74) 代理人 100111486
弁理士 鍛冶澤 實
(74) 代理人 100139527
弁理士 上西 克礼
(74) 代理人 100164781
弁理士 虎山 一郎

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 銅-ポリアミン錯体と追加の有機分子の組合せに基づくCu-SAPO-34の直接合成、およびその触媒的使用

(57) 【要約】

少なくとも次の工程：

水と、少なくとも1種のケイ素源と、少なくとも1種のアルミニウム源と、少なくとも1種のP源と、少なくとも1種のCu源と、少なくとも1種のOSDA1（ここで、OSDA1は任意のポリアミンである）と、少なくとも1種のOSDA2（ここで、OSDA2はSAPO-34の合成を誘導することのできる任意の有機分子である）とを含有する混合物を製造し、ここで、最終合成混合物は、次のモル組成を有し：

a Si : 0.5 Al : b P : c Cu : d OSD
A1 : e OSDA2 : f H₂O

ここで、aは0.01～0.3の範囲にあり、

bは0.2～0.49の範囲にあり、

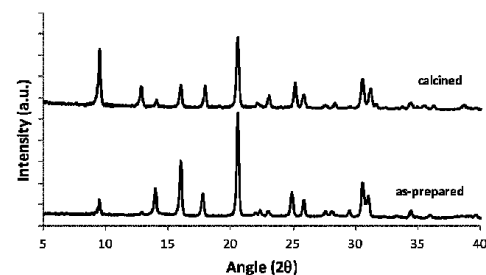
cは0.001～0.6の範囲にあり、

dは0.001～0.6の範囲にあり、

eは0.001～2の範囲にあり、

fは1～200の範囲にあり；

結晶材料が形成されるまで80～200℃で該混合物を熱水処理し、そして



PXRD patterns of the as-prepared and calcined form of Cu-SAPO-34 of Example 54

FIG. 1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも次の工程：

水と、少なくとも 1 種のケイ素源と、少なくとも 1 種の Al 源と、少なくとも 1 種の P 源と、少なくとも 1 種の Cu 源と、少なくとも 1 種の OSDA 1（ここで、OSDA 1 は任意のポリアミンである）と、少なくとも 1 種の OSDA 2（ここで、OSDA 2 は SAPO-34 の合成を誘導することのできる任意の有機分子である）とを含有する混合物を製造し、ここで、最終合成混合物は、次のモル組成を有し：

a Si : 0.5 Al : b P : c Cu : d OSDA 1 : e OSDA 2 : f H₂O

10

ここで、a は 0.01 ~ 0.3 の範囲にあり、

b は 0.2 ~ 0.49 の範囲にあり、

c は 0.001 ~ 0.6 の範囲にあり、

d は 0.001 ~ 0.6 の範囲にあり、

e は 0.001 ~ 2 の範囲にあり、

f は 1 ~ 200 の範囲にあり；

結晶材料が形成されるまで 80 ~ 200 °C で該混合物を熱水処理し、そして

該結晶性材料を回収すること

を含む Cu-SAPO-34 の直接合成方法。

【請求項 2】

20

全ての可能なケイ素、アルミニウム、リン及び銅源を Cu-SAPO-34 の製造に使用することができる、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

Cu 原子と錯体構造を形成することのできる任意のポリアミン分子又は異なるポリアミン分子の混合物を、それらの構造中における N 原子の数とは独立に、それらの形状又は形態とは独立に、及び該アミンの性質（第一級、第二級又は第三級アミン）とは独立に OSDA 1 として使用することができ、ポリアミンのいくつかの例は、とりわけ、テトラエチレンペンタミン、トリエチレンテトラアミン、1, 4, 8, 11-テトラアザシクロテトラデカン又は 1, 4, 8, 11-テトラメチル 1, 4, 8, 11-テトラアザシクロテトラデカンとすることができる、請求項 1 又は 2 に記載の方法。

30

【請求項 4】

前記 SAPO-34 構造を誘導することのできる任意の有機分子を使用することができ、該有機分子のいくつかの例は、とりわけ、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、トリエタノールアミン、シクロヘキシルアミン、モルホリン、テトラエチルアンモニウム塩、piperidine とすることができる、請求項 1 ~ 3 のいずれか一つに記載の方法。

【請求項 5】

最終合成混合物が次のモル組成を有することができる、請求項 1 ~ 4 のいずれか一つに記載の方法：

a Si : 0.5 Al : b P : c Cu : d OSDA 1 : e OSDA 2 : f H₂O

40

ここで、a は 0.01 ~ 0.3 の範囲、より好ましくは 0.05 ~ 0.3 の範囲内、より好ましくは 0.1 ~ 0.3 の範囲にあり、

b は 0.2 ~ 0.49 の範囲、より好ましくは、0.2 ~ 0.45 の範囲、より好ましくは 0.2 ~ 0.4 の範囲にあり、

c は 0.001 ~ 0.6 の範囲、より好ましくは 0.01 ~ 0.4 の範囲、より好ましくは 0.02 ~ 0.2 の範囲にあり、

d は 0.001 ~ 0.6 の範囲、より好ましくは 0.01 ~ 0.4 の範囲、より好ましくは 0.02 ~ 0.2 の範囲にあり、

e は 0.001 ~ 2 の範囲、より好ましくは 0.1 ~ 1 の範囲、より好ましくは 0.2 ~

50

0.7の範囲にあり、
fは1～200の範囲、より好ましくは2～100の範囲、より好ましくは3～50の範囲にある。

【請求項6】

(ii)に記載の結晶化工程を、静的又は動的条件下で、オートクレーブ中において実施する、請求項1～5のいずれか一つに記載の方法。

【請求項7】

(ii)に記載された結晶化方法についての好ましい温度が100～200℃の範囲であり、より好ましくは130～175℃の範囲であり、さらに好ましくは150℃である、請求項1～6のいずれか一つに記載の方法。

10

【請求項8】

(ii)の好ましい結晶化時間は、6時間～50日の範囲であり、より好ましくは1～10日の範囲、より好ましくは2～8日の範囲である、請求項1～7のいずれか一つに記載の方法。

【請求項9】

Cu-SAPO-34の結晶化の前又は間に、CHAの結晶を前記合成混合物に酸化物の合計質量に対して25質量%までの量で種として添加することができる、請求項1～8のいずれか一つに記載の方法。

【請求項10】

Cu-SAPO-34の結晶を母液から分離し、固体を洗浄し、そしてデカンテーション、濾過、限外濾過、遠心分離又は任意の他の固-液分離技術によって該母液から分離することができる、請求項1～9のいずれか一つに記載の方法。

20

【請求項11】

前記方法が材料の内部に吸蔵された有機物質を除去する段階を含み、これは、2分～25時間の時間中に25℃を超える温度で抽出及び／又は熱処理することにより行うことができる、請求項1～10のいずれか一つに記載の方法。

【請求項12】

本発明によって製造された材料を公知の技術に従ってペレット化することができる、請求項1～11のいずれか一つに記載の方法。

【請求項13】

請求項1～12のいずれか一つに記載の方法によって得ることのできる、SAPO-34の骨格構造を有するCu含有モレキュラーシーブ。

30

【請求項14】

次のモル組成を有する、SAPO-34骨格構造を持つCu含有モレキュラーシーブ：
Cu 0.005～0.2 Si 0.01～0.3 O Al 0.40～0.55 P 0.20～0.49 O₂。

【請求項15】

請求項14に記載のモレキュラーシーブ又は請求項13に記載の触媒の、有機化合物から形成された供給物の転化のための使用であって、該供給物と本発明の多孔質結晶材料の活性な形態とを接触させることを含むことを特徴とする使用。

40

【請求項16】

請求項14に記載のモレキュラーシーブ又は請求項13に記載の触媒の、ガス流中での窒素酸化物(NO_x)の選択接触還元(「SCR」)、特に本発明のモレキュラーシーブをアンモニア、尿素及び／又は炭化水素としての還元剤の存在下で触媒として使用するNO_xのSCRのための使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、銅原子を含むシリコアルミノホスフェートモレキュラーシーブSAPO-34を直接合成方法により製造するための新規手順に関する。この手順は、銅-ポリアミン

50

錯体分子と追加の有機分子とを、典型的なS A P O製造に必要なケイ素、アルミニウム及びリン供給源と共に組み合わせることを含む。この追加の有機分子は、S A P O-34の結晶化を導くのに必要であり、最終固体中におけるCuのローディングを制御する。また、本発明は、N O xの選択接触還元（S C R）のための触媒として、この協調的構造指向剤手順を使用することによって合成されたCu-S A P O-34材料の使用方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

アルミノホスフェート（A I P O）ゼオタイプは、1982年にU O Pの研究者によって最初に記載された（W i l s o n, S. T. 外, J. A m C h e m. S o c. 1982, 104, 1146）。これらの材料の骨格組成は、O原子により結合された四面体配位における厳密な交互配列下でA l及びP原子によって形成される。シリコアルミノホスフェート（S A P O）は、骨格原子の一部が部分的にケイ素で置換されたA l P Oの特定の場合である（C h e n, J. S. 外, J. P h y s. C h e m., 1994, 98, 10216）。この置換は、二つの異なるメカニズムによって生じ得る：a）骨格中に負電荷を発生させる、S i原子によるPの置換、又はb）シリコンアイランドの形成をもたらす、2個のS i原子によるA l及びPの対になった置換。両方の場合において、ただし好ましくは最初の場合において、S A P O材料は、いくつかの触媒用途のために異なる活性種が存在することを可能にする優れた陽イオン交換容量を示す。おそらく、最も一般的なS A P Oはプロトン化された状態にある。ケイ素骨格置換に関連したプロトンは、材料に酸性度を導入し、これにより、メタノールからオレフィンへの合成（S. W. K a i s e r、米国特許4499327号；1985年）などの酸触媒プロセスに市販の触媒として適用することが可能になる。

【0003】

プロトンとは異なる他の陽イオンをS A P O材料に導入することができる。従来、これらの金属含有S A P O（M e-S A P O）は、合成後金属イオン交換手順によって達成される。実際に、S A P Oの水熱合成、焼成、適宜N H 4形態への変換、金属イオン交換及び最後に最終M e-S A P Oを得るための焼成といったいくつかの工程がM e-S A P O材料を達成するために必要である。これらの手順は、全て、M e-S A P Oのコストを増加させる原因となる。

【0004】

近年、Cuの置換ゼオタイプ、特に、それらの構造中に大きな空洞を有する小細孔ゼオタイプを製造することが、酸素の存在下でのアンモニア又は炭化水素による窒素酸化物（N O x）の選択接触還元（S C R）におけるその特別な挙動によってかなりの注目を浴びている。この意味で、特に輸送による化石燃料の燃焼時のN O xの形成は、一つの深刻な環境問題として克服されてきた。Cu置換小細孔ゼオライトのN O xのS C Rについての良好な触媒挙動は、近年、L o b o外によって明らかにされた（J. P h y s. C h e m. C., 2010, 114, 1633）。彼らは、大きな空洞の内部にありかつ特別なケージ（二重6員環、D 6-M R）に配位した骨格外陽イオン銅がそれらの良好な活性及び熱安定性の主な理由であることを見出した。

【0005】

S A P O-34は、その構造内にD 6-M Rを有する大きな空洞を含む3方向小孔系（8-M R）によって形成されるC H A構造を有するシリコアルミノホスフェートモレキュラーシートである。

【0006】

石原外は、炭化水素によるN O xのS C Rのための非常に安定な活性触媒としてCu-交換S A P O-34を報告した（I s h i h a r a, T. 外, J. C a t a l., 1997, 169, 93）。N O xのS C Rのための効率的な触媒としてCu-交換S A P O-34を記載する文献に見出される他の例は、「米国特許出願公開第2008/0241060号」又は「W O 2008/132452号」である。

【0007】

しかし、上記のように、「ワンポット」合成法は、Me-SAPO合成法全体の経済性をかなり低減させることが産業界により強く要望されている。

【0008】

Me-SAPO又はMe-AlPO材料を直接的な形で合成した文献の例がいくつか存在する（例えばWright, P. A. 外, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1993, 633又はWright, P. A. 外, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1993, 633）。これらの場合、金属源がSAPO又はAlPOの製造のために他の必要な供給源と共に合成ゲルに添加され、最終的には、金属原子は、主としてそれらの固体の骨格中に存在した。これは、 Al^{3+} に対する Me^{2+} の有利な骨格置換のため生じ、イオン交換を可能にする負に荷電した構造を創り出す。

10

【0009】

また、この直接合成手順は、Cu-SAPO-34材料の製造にも適用されている。これらの報告では、骨格位置にある金属と、骨格外陽イオン位置にある金属と、金属酸化物形態との混合物が最終固体中に存在した（Palella外, J. Catal. 2003, 217, 100; Frache外, Stud. Surf. Sci. Catal. 2001, 135, 328; Frache外, Stud. Surf. Sci. Catal. 2001, 140, 269又はBull, I. 外, EP2, 269, 733A1, 2011参照）。これらの例の全てにおいて、モルホリンが有機分子として使用され、そしてCuOが非常に低い比率[0.05未満のCu/(Al+P)]でCu源として合成ゲルに添加された。Cuの量、希釈及び合成温度（全ての場合において170℃より高い）に応じて、純Cu-SAPO-34又は相の混合物が達成された。記載されたモルホリン方法に従うCu-SAPO-34の直接製造についての最後のレポートは、BASFの研究者によって提示された（Bull, I. 外, EP2 269 733 A1, 2011）。この特許では、彼らは、以前の報告（Palella外, J. Catal. 2003, 217, 100; Frache外, Stud. Surf. Sci. Catal. 2001, 135, 328; Frache外, Stud. Surf. Sci. Catal. 2001, 140, 269参照）と同様の合成手段に従い、そして、彼らは、Cu-SAPO-34を製造するために短い結晶化時間（以前に報告された7日間の代わりに合成の30時間）及びコスト削減の合成方法を得る最終固体に対する高い収率（70%）と選択性を特許請求した。この特許に記載された実施例から、最適のCu-SAPO-34は、固体中における最終銅含有量がCu/(Al+P)=0.02である「例4」である。最終固体中のCu含有量が増加すると[Cu/(Al+P)=0.042の「例6」を参照]、さらに多量の非晶質材料が得られる（例えば、EP2 269 733 A1の6.4を参照）。「請求の範囲」において、彼らは、有機構造指向剤（好ましくはモルホリン、水酸化テトラエチルアンモニウム、ピペリジン、又は塩化テトラエチルアンモニウム）を使用する場合に、「請求項1」で0.0075~0.18の間のCu/(Al+P)の一般的な範囲、「請求項15」で0.016~0.11の間のCu/(Al+P)の特定の範囲を特許請求した。これらの請求の範囲は、明らかに、この特許の様々な実施例に示した結果を克服する。

20

30

【0010】

シャオ外は、近年、ZJM-1と呼ばれるCu-SSZ-13の直接製造のための効率的な鑄型として銅-アミン錯体を使用することを記載した（Xiao外, Chem. Commun. 2011, 47, 9789; Chin. J. Catal. 2012, 33, 92）。彼らは、Cu-SSZ-13を合成するために独特の有機構造指向剤(OSDA)としてCu²⁺とテトラエチレンペンタミン(TEPA)との銅錯体を使用した。主な目的は焼成による有機物除去後にSSZ-13ケージ内に陽イオン銅種を導入することである。SSZ-13は、CHAのアルミノケイ酸塩状態であり、元々はシェブロン研究者により合成ゲルに多量の水酸化ナトリウムを導入することによって達成される12を超えるpH値でOSDAとしてN、N、N-トリメチル-1-アダマントアンモニウムを使用して合成されたものである（Zones, S. I., US4, 544, 538; 1985

40

50

）。また、シャオ外は、銅-SSZ-13のサンプルを取得するために合成ゲルのpHを増大させるのにNaOHの存在を必要とした。文献(Xiao外, Chem. Commun. 2011, 47, 9789; Chin. J. Catal. 2012, 33, 92)に記載された例から、NaOH/Siの理論比が0.2~0.6の範囲にあることが抜粋できる。ゼオライトの合成の際の高いpH値は、ケイ酸塩及び/又はアルミン酸塩の種のいくらかが溶液の状態に残るため最終固体の収率の劇的な減少をもたらす場合があり、経済的な問題のためこれらのゼオライトの商業的適用が避けられる。シャオによって出版された論文には、最終固体の収率は報告されていない。しかし、ゲル中における所定のSi/Al比(5, 7.5, 12.5及び17.5)は、最終固体におけるSi/Al比(それぞれ4.1, 4.3, 5.3及び7.5)とは異なる。これは明らかに、Si/Al比が増加すると固体の収率が低下することを示している。重要なことは、NOxのSCRのための所望の工業触媒は、過酷な作業条件(高温及びスチーミング)のため、高い水熱安定性を示さなければならない。10よりも低いSi/Al比を有するゼオライトは、高温の水蒸気の存在下で過酷な脱アルミニウム処理を受けることがよく知られている。実際に、シャオが記載したNOx触媒試験のSCRは、4.1のSi/Al比の試料について実施され、熱水処理は、このサンプルについては実施されなかった。さらに、シャオ外により報告された異なるCu-SSZ-13の例は、ゲル中の元の理論含有量が異なる(Cu/Si=0.08, 0.12, 0.13及び0.2)にもかかわらず、同様のCu添加量(Cu/Si=0.09~0.10)を示す。これらの結果は、この方法を使用することにより、SSZ-13サンプルについてのCuローディングが制御できないことを明らかに確認するものである。

10

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0011】

【特許文献1】米国特許4499327号明細書

【特許文献2】米国特許出願公開第2008/0241060号明細書

【特許文献3】欧州特許出願公開第2269733号明細書

【特許文献4】欧州特許出願公開第2269733号明細書

【特許文献5】米国特許第4544538号明細書

【非特許文献】

30

【0012】

【非特許文献1】Wilson, S. T. 外, J. Am. Chem. Soc. 1982, 104, 1146

【非特許文献2】Chen, J. S. 外, J. Phys. Chem., 1994, 98, 10216

【非特許文献3】J. Phys. Chem. C., 2010, 114, 1633

【非特許文献4】Ishihara, T. 外, J. Catal., 1997, 169, 93

【非特許文献5】Wright, P. A. 外, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1993, 633

40

【非特許文献6】Wright, P. A. 外, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1993, 633

【非特許文献7】Palella外, J. Catal. 2003, 217, 100

【非特許文献8】Frache外, Stud. Surf. Sci. Catal. 2001, 135, 328

【非特許文献9】Frache外, Stud. Surf. Sci. Catal. 2001, 140, 269

【非特許文献10】Palella外, J. Catal. 2003, 217, 100

【非特許文献11】Frache外, Stud. Surf. Sci. Catal. 2001, 135, 328

50

【非特許文献12】Frache外, Stud. Surf. Sci. Catal. 2001, 140, 269

【非特許文献13】Xiao外, Chem. Commun. 2011, 47, 9789

【非特許文献14】Chin. J. Catal. 2012, 33, 92

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【0013】

高い固体収率及び最終固体中における銅原子の制御されたローディングで直接合成法により骨格外銅原子を含むシリコアルミノホスフェートSAPO-34を効率的に製造するための新規方法を提供することが本発明の主な目的である。この手順は、銅-ポリアミン錯体分子と追加の有機分子とを、典型的なSAPO製造において必要なケイ素、アルミニウム及びリン源と共に組み合わせることを含む。追加の有機分子は、SAPO-34の結晶化を誘導するのに必要であると同時に、最終固体のCuのローディングを制御するのに必要である。Cu-SAPO-34は、追加の有機分子が存在しなくても得られるにもかかわらず（「表I」参照）、合成媒体 $[Cu-TEPA / (Al + P) = 0.5]$ に必要な大量の銅-錯体（例えば Cu^{2+} とテトラエチレンペンタミンとの銅錯体、ここではCu-TEPAという）は、最終固体中における銅の非常に大きなローディングを促進させる $[0.14 \sim 0.21]$ の間の $Cu / (Al + P)$ 、「表III」を参照。これらのサンプルは、NO_xのSCRにおける中程度の活性変換を示す。銅錯体の量を合成媒体中で減少させると $[Cu-TEPA / (Al + P) < 0.3]$ 、「表I」を参照、非晶質材料が達成された。様々な量のCu-TEPAを合成媒体に導入し $[0.1 \sim 0.4]$ の間の $Cu-TEPA / (Al + P)$ 、「表IV」を参照、かつ、過剰のTEPAを合成ゲルに添加したときに、非晶質又は大量の非晶質材料を有するCu-SAPO-34が達成された。

【0014】

例えばジエチルアミンなどの、SAPO-34材料を誘導することのできる追加の有機分子と共に様々なCu-TEPA含有量を導入すると、最終固体中における制御されたCu-ローディング（「表VI及びVII」参照）及び焼成後の固体の非常に高い収率（所期の固体の $> 90\%$ ）で様々なCu-SAPO-34材料を製造することを可能にする。次に、この新規方法に従って、直接合成法によって最終固体における制御されたCu-ローディングでCu-SAPO-34を合成することが可能であり、最終固体におけるCu-ローディングの範囲は、以前に報告された、直接方法により合成されたCu-SAPO-34よりもはるかに優れており、それらのCu原子は、主として骨格外陽イオン形態にあり（Cu-錯体分子は、紫外可視分光法により確認したときに、製造されたままのCu-SAPO-34の内部に変化のない状態でとどまる。「図3」を参照）、そして重要なことに、最終固体収率は、他の従来の直接合成法よりもはるかに高い。

【0015】

また、本発明は、NO_xの選択接触還元（SCR）のための触媒として、この協調的構造指向剤手順を使用することによって合成されたCu-SAPO-34材料の使用方法に関するものでもある。「表X」に見られるように、Cu-SAPO-34材料は、NO_xのSCRのために非常に現実的な工業的条件下で極めてよく機能した（例60における触媒の説明を参照）。

したがって、本発明は、次の工程を少なくとも含むCu-SAPO-34の直接合成方法に関するものでもある：

水と、少なくとも1種のケイ素源と、少なくとも1種のアルミニウム源と、少なくとも1種のP源と、少なくとも1種のCu源と、少なくとも1種のOSDA1（ここで、OSDA1は任意のポリアミンである）と、少なくとも1種のOSDA2（ここで、OSDA2はSAPO-34の合成を誘導することのできる任意の有機分子である）とを含有する混合物を製造し、ここで、最終合成混合物は、次のモル組成を有し：

a Si : 0.5 Al : b P : c Cu : d OSDA1 : e OSDA2 : f H₂

O

ここで、aは0.01～0.3の範囲にあり、

bは0.2～0.49の範囲にあり、

cは0.001～0.6の範囲にあり、

dは0.001～0.6の範囲にあり、

eは0.001～2の範囲にあり、

fは1～200の範囲にあり；

結晶材料が形成されるまで80～200℃で該混合物を熱水処理し、そして該結晶性材料を回収すること。

【図面の簡単な説明】

10

【0016】

【図1】図1は、例54のCu-SAPO-34の製造されたままの状態及び焼成された状態のPXRDパターンである。

【図2】図2は、例54のCu-SAPO-34のSEM画像である。

【図3】図3は、溶液の状態のCu-TEPA錯体のUV-Visスペクトル(a)及び例54の製造されたままのCu-SAPO-34のUV-Visスペクトルである。

【図4】図4は、例58のCu-SAPO-34の製造されたままの状態及び焼成された状態のPXRDパターンである。

【図5】図5は、例58のCu-SAPO-34のSEM画像である。

【図6】図6は、例58の製造されたままのCu-SAPO-34のUV-Visスペクトルである。

20

【発明を実施するための形態】

【0017】

(i)に従って、全ての可能なケイ素、アルミニウム、リン及び銅源をCu-SAPO-34の製造に用いることができる。

【0018】

OSDA1に従って、Cu原子と錯体構造を形成することのできる任意のポリアミンの分子又は様々なポリアミン分子の混合物を、それらの構造中におけるN原子の数とは無関係に、それらの形状又は形態（環状、直鎖状、分枝状、．．）とは無関係に、及びアミンの性質（第一級、第二級又は第三級アミン）とは無関係に使用できる。ポリアミンのいくつかの例は、とりわけ、テトラエチレンペンタミン、トリエチレンテトラアミン、1,4,8,11-テトラアザシクロテトラデカン又は1,4,8,11-テトラメチル-1,4,8,11-テトラアザシクロテトラデカンとすることができる。

30

【0019】

OSDA2に従って、SAPO-34構造を誘導することのできる任意の有機分子を使用することができる。有機分子のいくつかの例は、とりわけ、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、トリエタノールアミン、シクロヘキシルアミン、モルホリン、テトラエチルアンモニウム塩、piperidineとすることができる。

【0020】

(i)に従って、最終合成混合物は、次のモル組成を有することができる：

40

a Si : 0.5 Al : b P : c Cu : d OSDA1 : e OSDA2 : f H₂O

O

ここで、aは0.01～0.3の範囲、より好ましくは0.05～0.3の範囲内、より好ましくは0.1～0.3の範囲にあり、

bは0.2～0.49の範囲、より好ましくは、0.2～0.45の範囲、より好ましくは0.2～0.4の範囲にあり、

cは0.001～0.6の範囲、より好ましくは0.01～0.4の範囲、より好ましくは0.02～0.2の範囲にあり、

dは0.001～0.6の範囲、より好ましくは0.01～0.4の範囲、より好ましくは0.02～0.2の範囲にあり、

50

eは0.001～2の範囲、より好ましくは0.1～1の範囲、より好ましくは0.2～0.7の範囲にあり、

fは1～200の範囲、より好ましくは2～100の範囲、より好ましくは3～50の範囲にある。

(ii)に記載の結晶化工程によれば、この水熱処理は、静的又は動的条件下で、オートクレーブ中において実施される。好ましい温度は100～200℃の範囲であり、より好ましくは130～175℃の範囲であり、より好ましくは150℃である。好ましい結晶化時間は、6時間から50日の範囲であり、より好ましくは1～10日の範囲、より好ましくは2～8日の範囲である。合成混合物の成分は、異なる供給源に由来してもよく、また、それらの時間及び結晶化条件結晶化に応じて変更できることを考慮すべきである。

10

【0021】

合成を促進させるために、CHAの結晶を合成混合物に酸化物の合計質量に対して25質量%までの量で種として添加することができる。これらは、Cu-SAPO-34の結晶化の前又は間に添加できる。

【0022】

結晶化段階の後に、Cu-SAPO-34の結晶を母液から分離し、それらを回収する。固体を洗浄し、そしてデカンテーション、濾過、限外濾過、遠心分離又は任意の他の固-液分離技術によって母液から分離できる。

【0023】

本発明の方法は、その目的が焼成結晶性物質を製造することである場合には、材料の内部に吸蔵された有機物質を除去する段階を含み、これは、2分～25時間の間の時間中に25℃を超える温度で抽出及び／又は熱処理することにより行うことができる。

20

【0024】

本発明によって製造された材料は、公知の技術に従ってペレット化できる。また、これらを様々な方法で使用することもできる。

【0025】

さらに、本発明は、有機化合物から形成された供給物を変換する方法であって、該供給物と本発明の多孔質結晶性材料の活性形態とを接触させることを含むことを特徴とするものに関する。

【0026】

また、本発明は、ガス流中における窒素酸化物(NO_x)の選択的接触還元(「SCR」)、特に、本発明のモレキュラーシーブをアンモニア、尿素及び／又は炭化水素としての還元剤の存在下で触媒として使用する NO_x のSCRのための触媒として使用できる。

30

【実施例】

【0027】

例

例1～30：協調的OSDAの存在なしでの様々な量のCu錯体(銅-テトラエチレンペンタミン、銅-TEPA)を用いたCu-SAPO-34の直接合成。

本例の典型的な製造は、次の通りであった：第1工程として、Cu錯体分子を製造した。これを行うために、硫酸銅(II)(98質量%、アルファ)水溶液の20質量%を、テトラエチレンペンタミン(TEPA 99質量%、Aldrich)の必要量と混合し、2時間攪拌下で維持した。第2工程として、蒸留水及びリン酸(85質量%、Aldrich)の必要量を添加し、5分間攪拌した。その後、アルミナ(75質量%、Condea)及びシリカ(Ludox AS40 40%質量、Aldrich)源をゲル混合物中に導入し、30分間又は溶媒の蒸発が所望のゲル濃度を達成するのに必要な場合には必要な時間攪拌下で保持した。合成ゲルを製造したら、それらをテフロンライナーを有するオートクレーブに移し、そして静的条件下で7日間150℃の温度に加熱した。熱水結晶化後のサンプルをろ過し、十分な蒸留水で洗浄し、最後に100℃で乾燥させた。

40

【0028】

サンプルを、結晶化プロセス後に達成された相を知るために、粉末X線回折(PXRD

50

）により特徴付けた。

【0029】

必要に応じて、サンプルを、結晶化プロセスの間に細孔性材料の内部に排除された有機部分を除去するために空気中において550℃で焼成した。

【0030】

例1～30のために選択された様々な合成モル比を「表I」にまとめる。また、達成された相も「表I」に示す。さらに、各例の合成中に使用された各先駆物質の必要量は、「表II」で見ることができる。

【0031】

【表1】

表I：協調的OSDAの存在なしに様々な量のCu錯体（Cu-TEPA）を使用したCu-SAPO-34の直接合成の検討における合成モル比及び達成された相

合成条件：T=150℃、7日							
例	P/Al	SI/(P+Al)	TEPA/(P+Al)	Cu/(P+Al)	H ₂ O/(P+Al)	協調的OSDA/(P+Al)	サンプル
1	0.9	0.1	0.05	0.05	10	0	非晶質
2	0.9	0.1	0.1	0.1	10	0	非晶質
3	0.9	0.1	0.2	0.2	10	0	非晶質
4	0.9	0.1	0.3	0.3	10	0	非晶質
5	0.9	0.1	0.5	0.5	10	0	SAPO-34
6	0.9	0.1	0.05	0.05	30	0	非晶質
7	0.9	0.1	0.1	0.1	30	0	非晶質
8	0.9	0.1	0.2	0.2	30	0	非晶質
9	0.9	0.1	0.3	0.3	30	0	非晶質
10	0.9	0.1	0.5	0.5	30	0	SAPO-34
11	0.9	0.1	0.05	0.05	50	0	非晶質
12	0.9	0.1	0.1	0.1	50	0	非晶質
13	0.9	0.1	0.2	0.2	50	0	非晶質
14	0.9	0.1	0.3	0.3	50	0	非晶質
15	0.9	0.1	0.5	0.5	50	0	SAPO-34
16	0.8	0.2	0.05	0.05	10	0	非晶質
17	0.8	0.2	0.1	0.1	10	0	非晶質
18	0.8	0.2	0.2	0.2	10	0	非晶質
19	0.8	0.2	0.3	0.3	10	0	非晶質
20	0.8	0.2	0.5	0.5	10	0	SAPO-34
21	0.8	0.2	0.05	0.05	30	0	非晶質
22	0.8	0.2	0.1	0.1	30	0	非晶質
23	0.8	0.2	0.2	0.2	30	0	非晶質
24	0.8	0.2	0.3	0.3	30	0	非晶質
25	0.8	0.2	0.5	0.5	30	0	SAPO-34
26	0.8	0.2	0.05	0.05	50	0	非晶質
27	0.8	0.2	0.1	0.1	50	0	非晶質
28	0.8	0.2	0.2	0.2	50	0	非晶質
29	0.8	0.2	0.3	0.3	50	0	非晶質
30	0.8	0.2	0.5	0.5	50	0	SAPO-34

【0032】

【表 2】

表 I I : 協調的 OSDA の存在なしでの様々な量の Cu 錯体 (Cu-TEPA) を使用した Cu-SAPO-34 の直接合成の検討にける各先駆物質の必要量

合成条件: T = 150℃、7日間							
例	SiO ₂ (40%wt)	Al ₂ O ₃ (75%wt)	H ₃ PO ₄ (85%wt)	TEPA	Cu (20%wt)	H ₂ O	ゲル
1	60	143	218	38	160	488	1107
2	60	143	218	76	319	360	1177
3	60	143	218	151	638	105	1316
4	53	125	191	199	838	0	1274
5	60	143	218	379	1596	0	1735
6	53	125	191	33	140	1687	2228
7	38	89	137	47	200	1125	1635
8	53	125	191	133	559	1352	2412
9	33	79	120	125	527	709	1593
10	53	125	191	331	1397	681	2778
11	38	89	137	24	100	2105	2492
12	38	89	137	47	200	2025	2535
13	38	89	137	95	399	1865	2623
14	35	82	126	131	551	1569	2493
15	33	79	120	208	878	1220	2538
16	120	151	205	38	160	452	1125
17	120	151	205	76	319	324	1195
18	120	151	205	151	638	69	1335
19	120	151	205	227	958	0	1474
20	120	151	205	379	1596	0	1753
21	105	132	179	33	140	1655	2245
22	75	94	128	47	200	1103	1647
23	105	132	179	133	559	1320	2428
24	69	87	118	131	551	721	1676
25	105	132	179	331	1397	650	2794
26	75	94	128	24	100	2082	2503
27	75	94	128	47	200	2003	2547
28	75	94	128	95	399	1843	2634
29	69	87	118	131	551	1549	2504
30	69	87	118	218	918	1255	2664

【0033】

興味深いことに、先の実験セットから、多量の Cu 錯体を合成ゲルに導入した場合のみ $[Cu-TEPA / (Al + P) = 0.5]$ 、Cu-SAPO-34 材料が達成されると結論付けることができる（「表 I」を参照）。銅錯体の量を合成媒体中で減少させた場合 $[Cu-TEPA / (Al + P) < 0.3]$ 、「表 I」を参照。]、Cu-SAPO-34 材料において直接合成法により様々な Cu ローディングを制御することを可能にする非晶質材料が達成された。さらに、合成媒体に必要な多量の銅錯体 $[Cu-TEPA / (Al + P) = 0.5]$ は、最終固体中における銅の非常に大きなローディングを促進させる $[0.13 \sim 0.21]$ の間の $Cu / (Al + P)$ 、「表 I I I」を参照。]。これらのサンプルは、NO_x の SCR における中程度の活性転化率を示す（「表 X」を参照）。

【0034】

【表 3】

表 I I I : 協調的 OSDA の存在なしで様々な量の Cu 錯体 (Cu-TEPA) を用いた Cu-SAPO-34 の直接合成の検討において達成された Cu-SAPO-34 材料の元素及び化学分析

合成条件: T = 150°C、7 日間				
例	Si/(Al+P)	Cu/(Al+P)	C/N real	C/N teor
5	0.27	0.21	1.5	1.6
10	0.18	0.14	1.6	1.6
15	0.17	0.14	1.6	1.6
20	0.23	0.21	1.6	1.6
25	0.22	0.13	1.6	1.6
30	0.23	0.13	1.6	1.6

10

【0035】

例 31～40: TEPA の過剰を加えて様々な量の Cu 錯体 (Cu-TEPA) を使用した Cu-SAPO-34 の直接合成。

本例は、Cu-SAPO-34 への Cu ローディングを制御しようとするものであった。その際、Cu 錯体の制御された量 $[Cu-TEPA / (Al+P) = 0.1, 0.2, 0.3$ 及び $0.4]$ を合成ゲル中に導入し、追加の TEPA を 0.5 の $TEPA / (Al+P)$ の合計比まで混合物に添加した。

【0036】

本例の典型的な製造は、次の通りであった: 第 1 工程として、Cu 錯体分子を製造した。これを行うために、硫酸銅 (II) (98 質量%、アルファ) 水溶液の 20 質量%を、テトラエチレンペンタミン (TEPA 99 質量%、Aldrich) の必要量と混合し、2 時間攪拌下で維持した。第 2 工程として、蒸留水及びリン酸 (85 質量%、Aldrich) の必要量を添加し、5 分間攪拌した。その後、アルミナ (75 質量%、Condea) 及びシリカ (Ludox AS40 40% 質量、Aldrich) 源をゲル混合物中に導入し、30 分間又は溶媒の蒸発が所望のゲル濃度を達成するのに必要な場合には必要な時間攪拌下で保持した。合成ゲルを製造したら、それらをテフロンライナーを有するオートクレーブに移し、そして静止状態で 7 日間 150°C の温度に加熱した。熱水結晶化後のサンプルをろ過し、十分な蒸留水で洗浄し、最後に 100°C で乾燥させた。

20

【0037】

サンプルを、結晶化プロセス後に達成された相を知るために、粉末 X 線回折 (PXRD) により特徴付けた。

30

【0038】

例 31～40 のために選択された様々な合成モル比を「表 IV」にまとめる。また、達成された相も「表 IV」に示す。さらに、各例の合成中に使用された各先駆物質の必要量は、「表 V」で見ることができる。

【0039】

残念ながら、「表 IV」から分かるように、純 Cu-SAPO-34 は、これらの実験では達成されなかった。

【0040】

40

【表 4】

表 I V : T E P A を過剰に添加して様々な量の C u 錯体 (C u - T E P A) を使用した C u - S A P O - 3 4 の直接合成の検討における合成モル比及び達成された相

合成条件 : T = 1 5 0 ° C 、 7 日間							
例	P/Al	SI/P+Al	TEPA/P+Al	Cu/P+Al	H ₂ O/P+Al	協調的OSDA/P+Al	サンプル
31	0.9	0.1	0	0	30	0	ALPO H3
32	0.9	0.1	0.5	0	30	0	非晶質
33	0.9	0.1	0.5	0.1	30	0	非晶質 + SAPO-34
34	0.9	0.1	0.5	0.2	30	0	非晶質 + SAPO-34
35	0.9	0.1	0.5	0.3	30	0	非晶質 + SAPO-34
36	0.9	0.1	0.5	0.4	30	0	非晶質 + SAPO-34
37	0.8	0.2	0.5	0.1	30	0	非晶質 + SAPO-34
38	0.8	0.2	0.5	0.2	30	0	非晶質 + SAPO-34
39	0.8	0.2	0.5	0.3	30	0	非晶質 + SAPO-34
40	0.8	0.2	0.5	0.4	30	0	非晶質 + SAPO-34

【 0 0 4 1 】

【表 5】

表 V : T E P A の過剰を添加して様々な量の C u 錯体 (C u - T E P A) を使用した C u - S A P O - 3 4 の直接合成の検討における各先駆物質の必要量

合成条件 : T = 1 5 0 ° C 、 7 日間							
例	SiO ₂ (40wt)	Al ₂ O ₃ (75wt)	H ₃ PO ₄ (85wt)	TEPA	Cu (20wt)	H ₂ O	ゲル
31	45	107	164	0	0	1542	1858
32	45	107	164	284	0	1542	2142
33	45	107	164	284	239	1350	2190
34	45	107	164	284	479	1158	2237
35	45	107	164	284	718	967	2285
36	45	107	164	284	958	775	2333
37	90	113	154	284	239	1323	2204
38	90	113	154	284	479	1131	2251
39	90	113	154	284	718	940	2299
40	81	102	138	256	862	674	2112

【 0 0 4 2 】

例 4 1 ~ 5 6 : 様々な量の C u 錯体 (C u - T E P A) を協調的 O S D A (ジエチルアミン、D E A) と共に使用した C u - S A P O - 3 4 の直接合成。

本例は、C u - S A P O - 3 4 への C u ローディングを制御しようとするものである。その際、C u 錯体の制御された量 [C u - T E P A / (A l + P) = 0 . 0 5 、 0 . 1 、 0 . 1 5 及び 0 . 2] を合成ゲル中に導入し、ジエチルアミン (D E A) などの協調的 O S D A を混合物に添加した。

【 0 0 4 3 】

本例の典型的な製造は、次の通りであった：第 1 工程として、C u 錯体分子を製造した。これを行うために、硫酸銅 (I I) (9 8 質量 % 、アルファ) 水溶液の 2 0 質量 % を、テトラエチレンペンタミン (T E P A 9 9 質量 % 、A l d r i c h) の必要量と混合し、2 時間攪拌下で維持した。第 2 工程として、蒸留水及びリン酸 (8 5 質量 % 、A l d r i c h) の必要量を添加し、5 分間攪拌した。その後、アルミナ (7 5 質量 % 、C o n d e a) 及びシリカ (L u d o x A S 4 0 4 0 % 質量、A l d r i c h) 源をゲル混合物中に導入した。最後に、ジエチルアミンの必要量 (9 9 質量 % 、A l d r i c h) をゲルに添加し、適宜 S A P O - 3 4 の種子 (酸化物の合計に対する質量 %) を添加し、そして 3 0 分間攪拌下で維持した。合成ゲルを製造したら、それらをテフロンライナーを有するオートクレーブに移し、静止状態で 5 日間 1 5 0 ° C の温度に加熱した。熱水結晶化後のサンプルをろ過し、十分な蒸留水で洗浄し、最後に 1 0 0 ° C で乾燥させた。

【0044】

サンプルを、結晶化工程後に達成された相を知るために、粉末X線回折（PXRD）により特徴付けた。必要に応じて、サンプルを、結晶化プロセスの間に細孔性材料の内部に排除された有機部分を除去するために空气中において550℃で焼成した。

【0045】

例41～56のために選択された様々な合成モル比を「表VI」にまとめる。また、達成された相も「表VI」に示す。さらに、各例の合成中に使用された各先駆物質の必要量は、「表VII」で見ることができる。

【0046】

【表6】

表VI：様々な量のCu錯体（Cu-TEPA）を協調的OSDA（ジエチルアミン、DEA）と共に使用したCu-SAPO-34の直接合成の検討において達成された合成モル比及び相

合成条件：T = 150℃、5日間								
例	P/Al	Si/(P+Al)	TEPA/(P+Al)	Cu/(P+Al)	H ₂ O/(P+Al)	協調的OSDA/(P+Al)	種子(%wt)	サンプル
41	0.9	0.1	0.05	0.05	10	0.45	---	SAPO-34+非晶質
42	0.9	0.1	0.1	0.1	10	0.4	---	SAPO-34+非晶質
43	0.9	0.1	0.15	0.15	10	0.35	---	SAPO-34+非晶質
44	0.9	0.1	0.2	0.2	10	0.3	---	SAPO-34+非晶質
45	0.8	0.2	0.05	0.05	10	0.45	---	SAPO-34+非晶質
46	0.8	0.2	0.1	0.1	10	0.4	---	SAPO-34
47	0.8	0.2	0.15	0.15	10	0.35	---	SAPO-34
48	0.8	0.2	0.2	0.2	10	0.3	---	SAPO-34
49	0.8	0.2	0.05	0.05	10	0.45	2	SAPO-34
50	0.8	0.2	0.1	0.1	10	0.4	2	SAPO-34
51	0.8	0.2	0.15	0.15	10	0.35	2	SAPO-34
52	0.8	0.2	0.2	0.2	10	0.3	2	SAPO-34
53	0.8	0.2	0.05	0.05	10	0.45	5	SAPO-34
54	0.8	0.2	0.1	0.1	10	0.4	5	SAPO-34
55	0.8	0.2	0.15	0.15	10	0.35	5	SAPO-34
56	0.8	0.2	0.2	0.2	10	0.3	5	SAPO-34

【0047】

10

20

30

【表 7】

表 V I I : 様々な量の Cu 錯体銅 (Cu-TEPA) を協調的 OSDA (ジエチルアミン、DEA) と共に使用した Cu-SAPO-34 の直接合成の検討における各先駆物質の必要量

合成条件: T = 150℃、5日間								
例	SiO ₂ (40%wt)	Al ₂ O ₃ (75%wt)	H ₃ PO ₄ (85%wt)	TEPA	Cu (20%wt)	H ₂ O	DEA	ゲル
41	60	143	218	38	160	488	132	1238
42	60	143	218	76	319	360	117	1294
43	53	125	191	99	419	203	90	1180
44	53	125	191	133	559	92	77	1228
45	75	94	128	24	100	282	82	786
46	66	83	113	42	176	178	64	722
47	120	151	205	114	479	196	102	1367
48	120	151	205	151	638	69	88	1422
49	105	132	179	33	140	395	115	1100
50	105	132	179	66	279	284	102	1148
51	120	151	205	114	479	196	102	1367
52	120	151	205	151	638	69	88	1422
53	105	132	179	33	140	395	115	1100
54	105	132	179	66	279	284	102	1148
55	120	151	205	114	479	196	102	1367
56	120	151	205	151	638	69	88	1422

10

20

【0048】

先の実験セットから、Cu-SAPO-34 材料は、合成ゲル中において様々な Cu 含有量で達成される。興味深いことに、様々な Cu ローディングが最終固体でも達成された（「表 V I I I」を参照）。

【0049】

【表 8】

表 V I I I : 様々な量の Cu 錯体を協調的 OSDA (ジエチルアミン、DEA) と共に用いた Cu-SAPO-34 (Cu-TEPA) の直接合成の検討において達成された Cu-SAPO-34 材料の元素及び化学分析

合成条件: T = 150℃、5日間					
例	Si/(P+Al)	Cu/(P+Al)	C/N _{real}	% DEA	% TEPA
52	0.22	0.12	1.73	4.2	95.8
53	0.23	0.04	2.05	20.8	79.2
54	0.24	0.07	1.77	8.3	91.7

30

【0050】

さらに重要なことに、「例 54」で得られた Cu-SAPO-34 のその焼成後の最終固体収率は、90% よりも高い。この値は、BASF の研究者により彼らの特許 (Bull、I 外、EP 2 269 733 A1、2011) で与えられた Cu-SAPO-34 の直接合成において報告された収率よりもはるかに高い。

40

【0051】

例 57: 例 54 で合成された Cu-SAPO-34 の他のキャラクタリゼーション。

例 54 で合成されたサンプルを PXRD、走査電子顕微鏡 (SEM) 及び UV-Vis 分光法によりさらに特徴付けた。「図 1」は、例 54 の Cu-SAPO-34 材料の製造されたままの状態及び焼成された状態での PXRD を示し、焼成前後の SAPO-34 の構造及び高結晶化度を確認するものである。

【0052】

図 1 は、例 54 の Cu-SAPO-34 の製造されたままの状態及び焼成された状態の PXRD パターンである。

【0053】

50

「図 2」は、例 5 4 の Cu-SAPO-34 材料の SEM 画像を示し、 $6 \sim 8 \mu\text{m}$ の結晶サイズを明らかにするものである。

【0054】

図 2 は、例 5 4 の Cu-SAPO-34 の SEM 画像である。

【0055】

「図 3」は、 Cu-TEPA 錯体の溶液の状態での UV-Vis スペクトル (a) 及び例 5 4 の製造されたままの Cu-SAPO-34 の UV-Vis スペクトル (b) を示す。両スペクトルは、 270nm で強いバンドを示すが、これは、 Cu-TEPA 錯体が結晶化後に保持され、有機物除去後に Cu^{2+} 骨格外陽イオンの存在をもたらすことを明らかにするものである。

10

【0056】

図 3 は、溶液の状態の Cu-TEPA 錯体の UV-Vis スペクトル (a) 及び例 5 4 の製造されたままの Cu-SAPO-34 の UV-Vis スペクトルである。

【0057】

例 5 8 : Cu 錯体 (Cu-1, 4, 8, 11 -テトラアザシクロテトラデカン、 Cu -シクラム) を形成させるために環状ポリアミンを協調的 OSDA (ジエチルアミン、DEA) と共に使用した Cu-SAPO-34 の直接合成。

本例は、 Cu-SAPO-34 への Cu -ローディングを制御しようとするものであったが、ただし、 Cu -錯体の状態の異なるポリアミンを使用した。本例において、シクラムと呼ばれる環状ポリアミン $1, 4, 8, 11$ -テトラアザシクロテトラデカンは、ジエチルアミン (DEA) などの協調的 OSDA と共に合成ゲル中に導入される。

20

【0058】

本例の典型的な製造は、次の通りであった：第 1 工程として、 Cu 錯体分子を製造した。これを行うために、硫酸銅 (II) (98% 質量、Alfa) の 20% 水溶液 100mg と 25mg の $1, 4, 8, 11$ -テトラアザシクロテトラデカン (シクラム、 98% 質量、Aldrich) と混合し、そして攪拌下で 2 時間にわたり保持した。第 2 工程として、 282mg の蒸留水及び 128mg のリン酸 (85% 質量、Aldrich) を添加し、5 分間攪拌した。その後、 94mg のアルミナ (75% 質量、Condea) 及び 75mg のシリカ (Ludox AS40 40% の質量、Aldrich) 源をゲル混合物中に導入した。最後に、 82mg のジエチルアミン (99% 質量、Aldrich) をゲルに添加し、そして 30 分間攪拌下で保持した。ゲルのモル組成は次のとおりであった： $\text{P}/\text{Al} = 0.8$ ； $\text{Si}/(\text{P} + \text{Al}) = 0.2$ ； $\text{Cu-シクラム}/(\text{Al} + \text{P}) = 0.05$ ； $\text{DEA}/(\text{Si} + \text{Al}) = 0.45$ ； $\text{H}_2\text{O}/(\text{Si} + \text{Al}) = 10$ 。合成ゲルを製造したら、このものを、テフロンライナーを有するオートクレーブに移し、そして静止状態で 5 日間 150°C の温度に加熱した。熱水結晶化後のサンプルをろ過し、十分な蒸留水で洗浄し、最後に 100°C で乾燥させた。

30

【0059】

サンプルを空気中において 550°C で焼成して、結晶化プロセスの間に多孔質材料の内部に排除された有機部分を除去した。

【0060】

実施例 5 9 : 例 5 8 で合成された Cu-SAPO-34 のキャラクタリゼーション。

40

例 5 8 で合成されたサンプルを、PXRD、走査型電子顕微鏡 (SEM) 及び UV-Vis 分光法で特徴付けた。「図 4」は、例 5 8 の Cu-SAPO-34 材料のその製造されたままの状態及び焼成された状態での PXRD を示し、焼成前後の SAPO-34 の構造及び高い結晶化度を確認するものである。

【0061】

図 4 は、例 5 8 の Cu-SAPO-34 の製造されたままの状態及び焼成された状態の PXRD パターンである。

【0062】

「図 5」は、例 5 8 の Cu-SAPO-34 材料の SEM 画像を示し、 $10 \sim 15 \mu\text{m}$

50

の結晶サイズを明らかにするものである。図5は、例58のCu-SAPO-34のSEM画像である。

【0063】

「図6」は、例58の製造されたままのCu-SAPO-34のUV-Visスペクトルを示す。このスペクトルは、270nmで強いバンドを示すが、これは、Cu-シクロム錯体が結晶化後に保持され、有機除去後にCu²⁺骨格外陽イオンの存在を導くことを明らかにするものである。

【0064】

図6は、例58の製造されたままのCu-SAPO-34のUV-Visスペクトルである。

【0065】

実施例60：Cu-交換SAPO-34の製造。

SAPO-34の合成に用いた手順は次のとおりであった：2.05gのリン酸（85質量%、Aldrich）を8.7gの蒸留水で希釈し、得られた溶液を5分間にわたって攪拌した。その後、1.5gのアルミナ（75質量%、Condea）及び1.04gのシリカ（Ludox AS40 40%質量、Aldrich）をゲル混合物に導入した。最後に、1.65gのジエチルアミン（99質量%、Aldrich）をゲルに添加し、30分にわたって攪拌下で保持した。合成ゲルが製造されたら、このものを、テフロンライナーを有するオートクレーブに移し、静止状態で72時間にわたり200℃の温度に加熱した。熱水結晶化後のサンプルをろ過し、十分な蒸留水で洗浄し、最後に100℃で乾燥させた。サンプルをPXRDによって特徴付けたところ、SAPO-34の特徴的なPXRDパターンを示した。このサンプルを、結晶化プロセス中に多孔質材料の内部に排除された有機部分を除去するために空気中において550℃で焼成した。

【0066】

このSAPO-34材料についてCuイオン交換を行うために、焼成されたサンプルをまずNaNO₃（0.04M）で洗浄し、その後、このサンプルをCu（CH₃CO₂）₂溶液（10g/Lの固体/液体比）により室温で交換した。最後に、このサンプルを濾過し、蒸留水で洗浄し、そして4時間にわたり550℃で焼成した。

【0067】

例61：本発明により合成された様々なCu-SAPO-34についてのNO_xのSCRに関する触媒試験。

NO_xの接触還元についてのサンプルの活性を、直径2.2cm及び長さ53cmの固定床石英管型反応器内で検討した。典型的な実験では、触媒を0.25～0.42mmの粒径で製造した。このものを反応器に導入し、550℃まで加熱し（「表IX」の反応条件を参照）、そして窒素流下で1時間にわたりこれらの温度で保持した。その後、所望の反応温度を設定し、そして反応供給物を入れた。NO_xのSCRを、還元剤としてNH₃を用いて検討した。反応器からの出口ガス中に存在するNO_xを化学発光検出器（Thermo 62C）により連続的に分析した。

【0068】

【表9】

表IX：NO_xのSCRのための反応条件

総ガス流量（mL/分）	300
触媒負荷量（mg）	40
NO濃度（ppm）	500
NH ₃ 濃度（ppm）	530
O ₂ 濃度（%）	7
H ₂ O濃度（%）	5
試験温度範囲（℃）	170～550

【0069】

触媒結果を「表X」にまとめる。

【 0 0 7 0 】

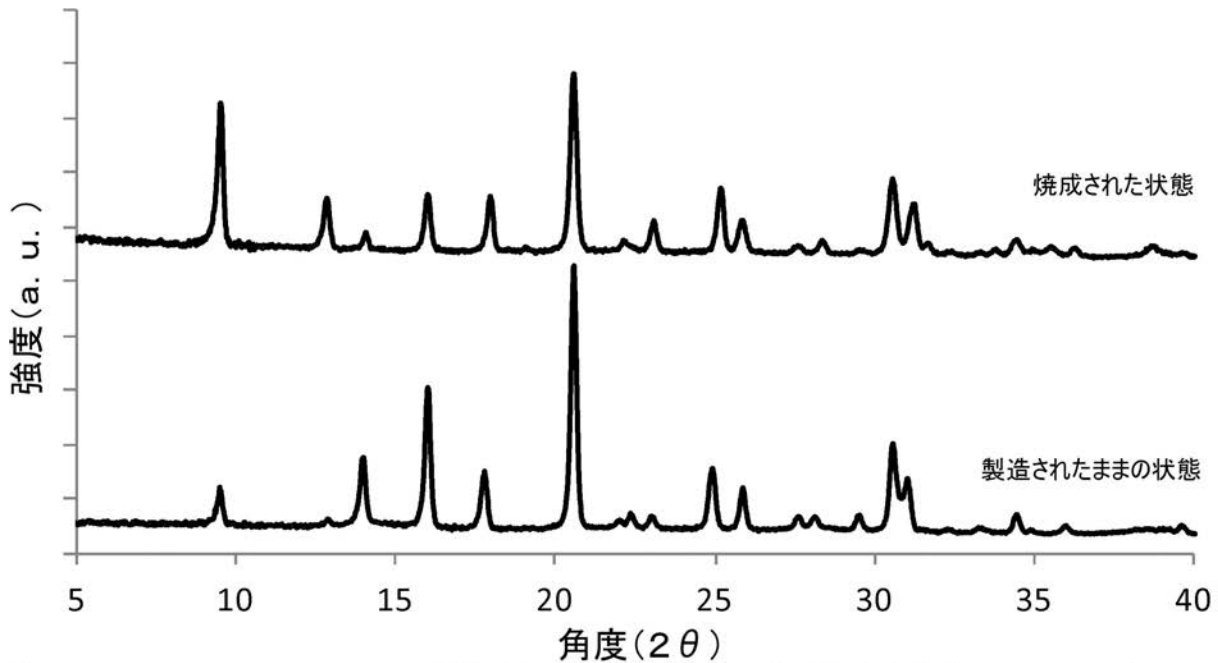
【 表 1 0 】

表 X：本発明で提示した方法に従って合成した様々なCu-SAPO-34材料を使用した種々の温度（200、250、300、350、400、450、500℃）でのNO_x転化率（%）

様々な温度でのNO _x 転化率（%）							
	200℃	250℃	300℃	350℃	400℃	450℃	500℃
例5	32	41	47	50	52	55	40
例25	31	58	75	82	82	75	70
例30	22	48	53	70	71	67	61
例52	65	91	95	97	90	80	68
例53	65	89	92	95	94	89	77
例54	88	100	100	100	100	98	87
例60	28	52	58	65	72	68	30

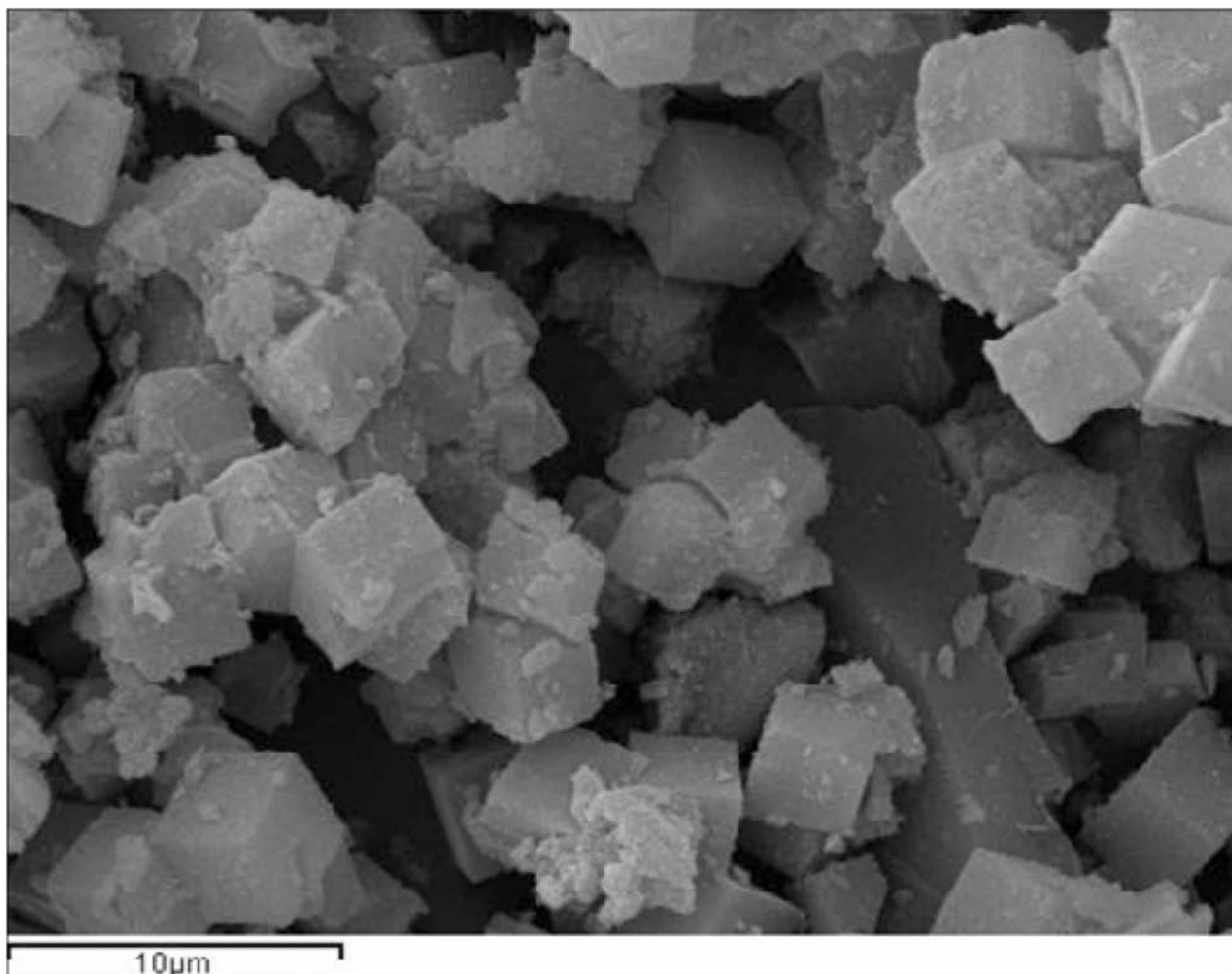
10

【 図 1 】



例54のCu-SAPO-34の製造されたままの状態及び焼成された状態のPXRDパターン

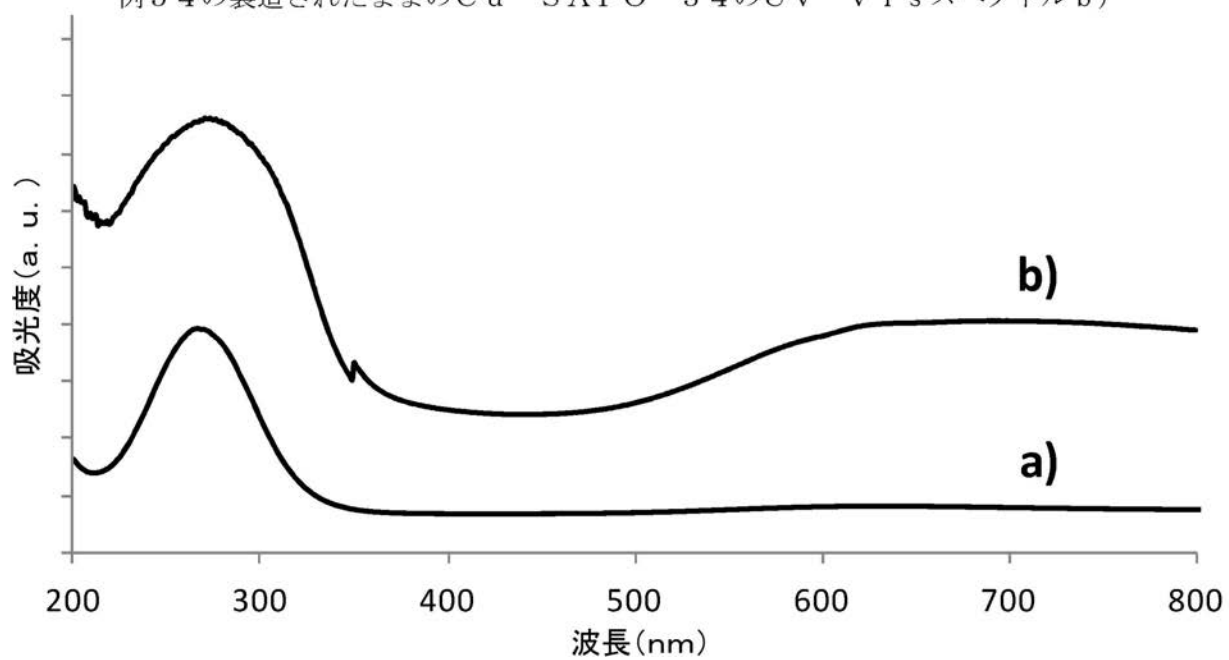
【図 2】



例 5 4 の C u - S A P O - 3 4 の S E M 画像

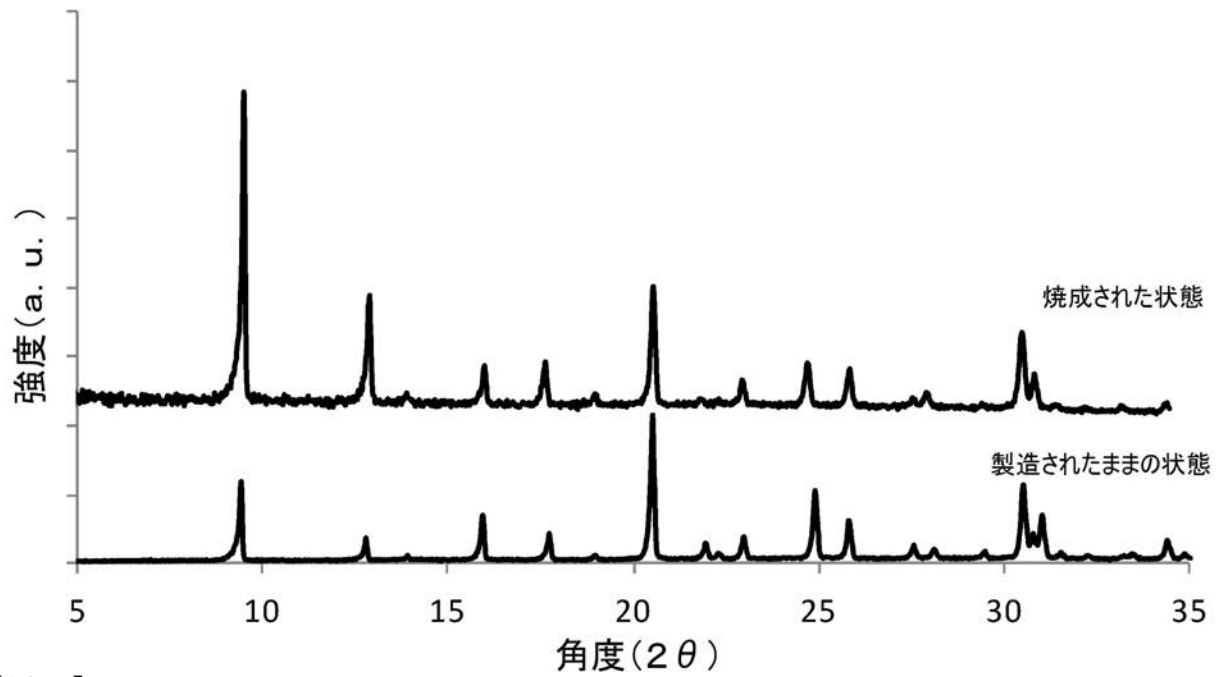
【図 3】

溶液状の C u - T E P A 錯体の UV - V i s スペクトル a) 及び
例 5 4 の 製 造 さ れ た ま ま の C u - S A P O - 3 4 の UV - V i s スペクトル b)



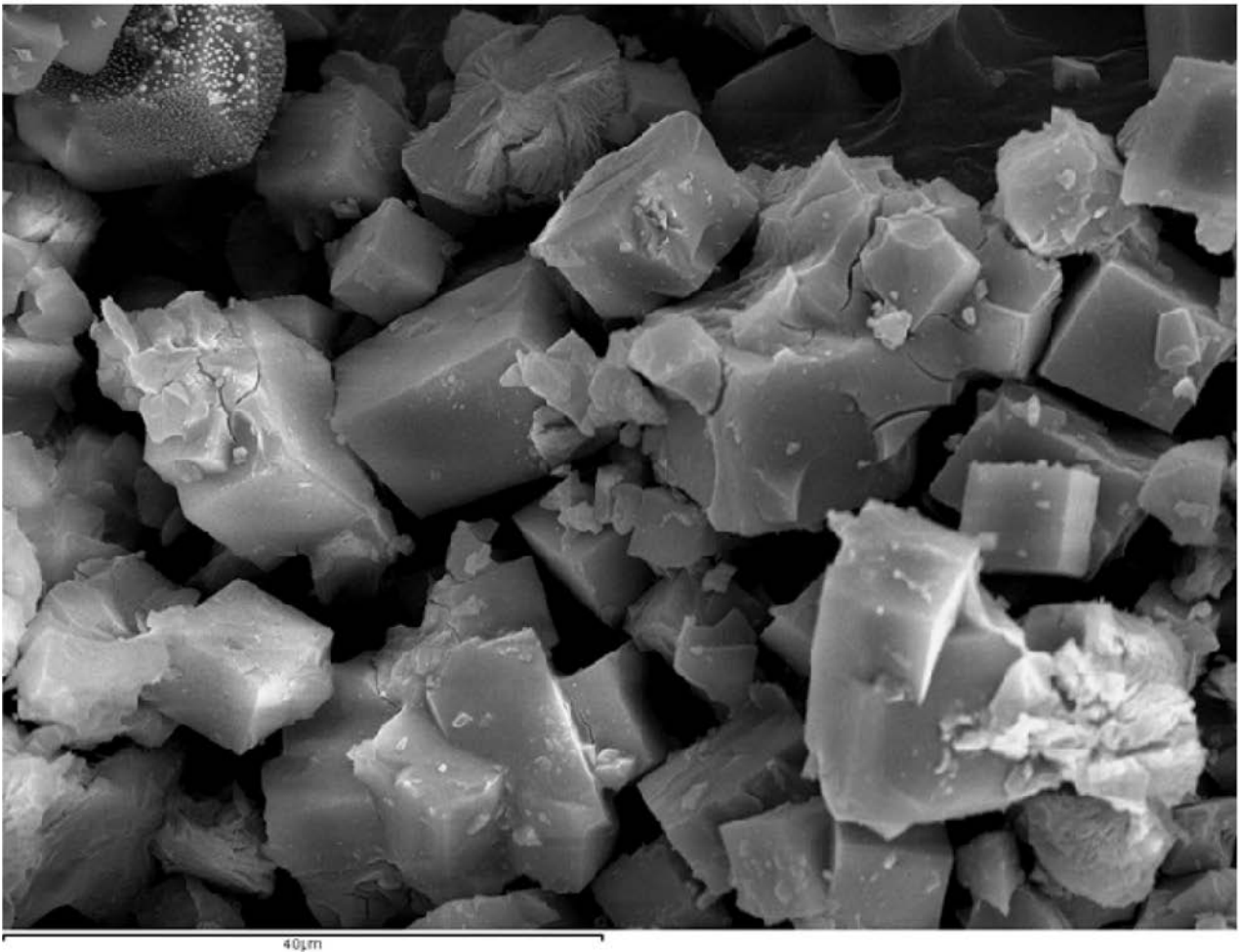
【図 4】

例 5 8 の Cu-SAPO-34 の製造されたままの状態及び焼成された状態の PXRD パターン



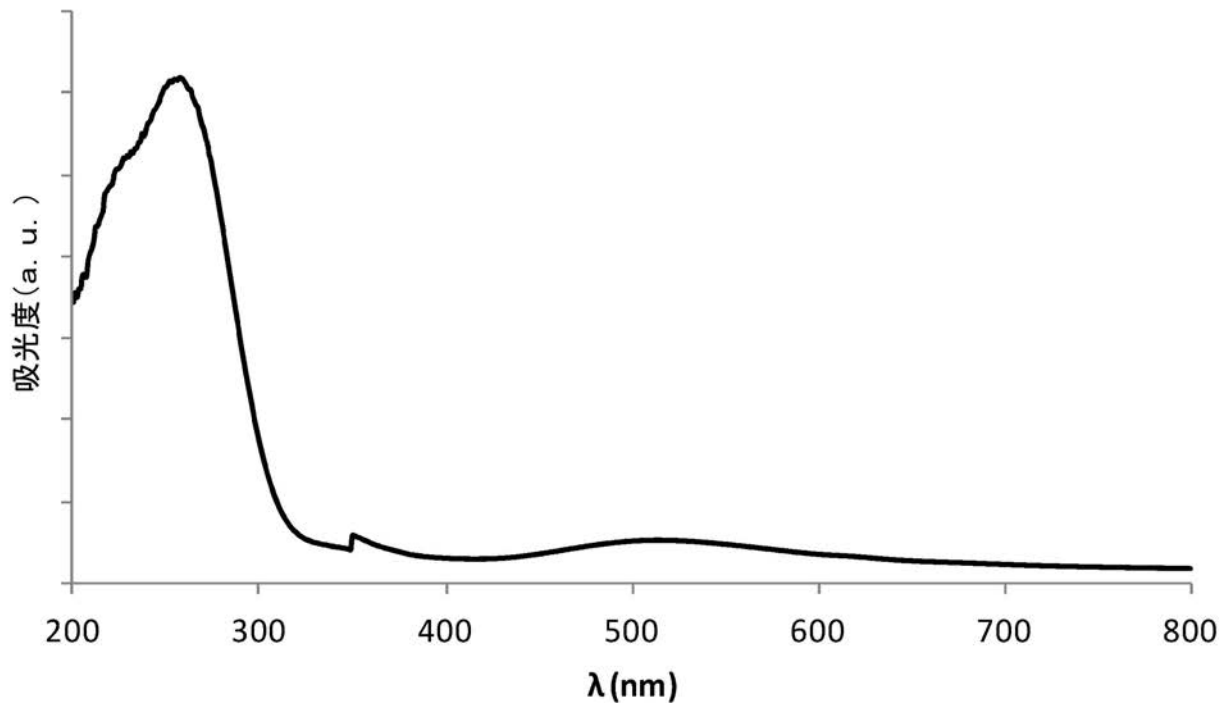
【図 5】

例 5 8 の Cu-SAPO-34 の SEM 画像



【図 6】

例 5 8 の製造されたままの状態の $\text{Cu}-\text{SAPO}-34$ の UV-Vis スペクトル



【手続補正書】

【提出日】平成26年12月25日(2014.12.25)

【手続補正 2】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

次の工程：

(i) 水と、少なくとも 1 種のケイ素源と、少なくとも 1 種の Al 源と、少なくとも 1 種の P 源と、少なくとも 1 種の Cu 源と、少なくとも 1 種の OSDA 1 と少なくとも 1 種の OSDA 2 とを含有する混合物を製造する、ここで、OSDA 1 は、テトラエチレンペンタミン、トリエチレンテトラアミン、1, 4, 8, 11-テトラアザシクロテトラデカン又は 1, 4, 8, 11-テトラメチルー 1, 4, 8, 11-テトラアザシクロテトラデカンから成る群から選択されるポリアミンであり、ここで、OSDA 2 ポリアミンとは異なる有機化合物であり、SAPO-34 の合成を誘導することのできるものであり、ここで、最終合成混合物は、次のモル組成を有し：

a Si : 0.5 Al : b P : c Cu : d OSDA 1 : e OSDA 2 : f H_2O

ここで、a は 0.01 ~ 0.3 の範囲にあり、

b は 0.2 ~ 0.49 の範囲にあり、

c は 0.001 ~ 0.6 の範囲にあり、

d は 0.001 ~ 0.6 の範囲にあり、

e は 0.001 ~ 2 の範囲にあり、

f は 1 ~ 200 の範囲にあり；

(ii) 結晶材料が形成されるまで 80 ~ 200 °C で該混合物を熱水処理すること、

(iii) 該結晶性材料を回収すること、

(iv) 該結晶性材料から OSDA 1 および OSDA 2 を分離すること、

を含む Cu-SAPO-34 の直接合成方法。

【請求項 2】

OSDA 1 が、テトラエチレンペンタミン、トリエチレンテトラアミン、1, 4, 8, 11-テトラアザシクロテトラデカン、1, 4, 8, 11-テトラメチル-1, 4, 8, 11-テトラアザシクロテトラデカンのうち少なくとも一つを含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

OSDA 2 が、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、トリエタノールアミン、シクロヘキシルアミン、モルホリン、テトラエチルアンモニウム塩、piperidine のうち少なくとも一つを含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 4】

最終合成混合物が次のモル組成を有することができる、請求項 1～3 のいずれか一つに記載の方法：

a Si : 0.5 Al : b P : c Cu : d OSDA 1 : e OSDA 2 : f H₂O

ここで、a は 0.05～0.3 の範囲にあり、

b は 0.2～0.45 の範囲にあり、

c は 0.01～0.4 の範囲にあり、

d は 0.01～0.4 の範囲にあり、

e は 0.1～1 の範囲の範囲にあり、そして

f は 2～100 の範囲にある。

【請求項 5】

前記結晶化工程 (ii) を、静的又は動的条件下で、オートクレーブ中において実施する、請求項 1～4 のいずれか一つに記載の方法。

【請求項 6】

前記工程 (ii) における温度が 100～200℃の範囲であり、より好ましくは 130～175℃の範囲であり、さらに好ましくは 150℃である、請求項 1～6 のいずれか一つに記載の方法。

【請求項 7】

前記工程 (ii) の好ましい結晶化時間は、6 時間～50 日の範囲であり、より好ましくは 1～10 日の範囲、より好ましくは 2～8 日の範囲である、請求項 1～6 のいずれか一つに記載の方法。

【請求項 8】

Cu-SAPO-34 の結晶化の前又は間に、CHA ゼオライトもしくはゼオタイプの結晶を前記合成混合物に酸化物の合計質量に対して 25 質量%までの量で種として添加する、請求項 1～7 のいずれか一つに記載の方法。

【請求項 9】

結晶材料からの工程 (iv) 中の OSDA 1 および OSDA 2 の除去を、2 分～25 時間の時間中に 25℃を超える温度で抽出及び／又は熱処理することにより行う、請求項 1～8 のいずれか一つに記載の方法。

【請求項 10】

合成混合物の pH が 9 より小さい、請求項 1～9 のいずれか一つに記載の方法。

【請求項 11】

請求項 1～10 のいずれか 1 つに記載の方法によって得ることのできる、SAPO-34 の骨格構造を有する Cu 含有モレキュラーシーブ。

【請求項 12】

アンモニア及び／又は尿素の存在下で、排気ガスを、請求項 1～10 のいずれか 1 つに記載の方法によって製造される Cu-SAPO-34 触媒に通すことを含む、排気ガス中の NO_x の量を削減するための方法。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2012/057817

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
INV. B01J29/85	C01B37/08	C01B39/54 B01D53/94
ADD.		
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) B01J C01B B01D		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 2 269 733 A1 (BASF SE [DE]) 5 January 2011 (2011-01-05) cited in the application	13-16
Y	paragraph [0061] - paragraph [0062]; claims; examples	1-12
Y	----- LIMIN REN ET AL: "Designed copper-amine complex as an efficient template for one-pot synthesis of Cu-SSZ-13 zeolite with excellent activity for selective catalytic reduction of NO _x by NH ₃ ", CHEMICAL COMMUNICATIONS, vol. 47, no. 35, 1 January 2011 (2011-01-01), page 9789, XP055054153, ISSN: 1359-7345, DOI: 10.1039/c1cc12469b the whole document ----- -/-	1-12
☒ 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 21 February 2013		Date of mailing of the international search report 28/02/2013
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel: (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Schoofs, Bart

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2012/057817

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
T	RAQUEL MARTÍNEZ-FRANCO ET AL: "Rational direct synthesis methodology of very active and hydrothermally stable Cu-SAPO-34 molecular sieves for the SCR of NO_x", APPLIED CATALYSIS. B, ENVIRONMENTAL, vol. 127, 1 October 2012 (2012-10-01), pages 273-280, XP055054148, ISSN: 0926-3373, DOI: 10.1016/j.apcatb.2012.08.034 the whole document -----	
T	UPAKUL DEKA ET AL: "Changing active sites in Cu-CHA catalysts: deNO_x selectivity as a function of the preparation method", MICROPOROUS AND MESOPOROUS MATERIALS, vol. 166, 1 January 2013 (2013-01-01), pages 144-152, XP055054154, ISSN: 1387-1811, DOI: 10.1016/j.micromeso.2012.04.056 the whole document -----	

International application No

Information on patent family members

PCT/EP2012/057817

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 2269733 A1	05-01-2011	EP 2269733 A1	05-01-2011
		US 2010310440 A1	09-12-2010

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(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), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, 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, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA

(特許庁注：以下のものは登録商標)

1. テフロン

(72)発明者 フランコ・ラクエル・マルティネス

スペイン国、46940 マニセス、カージェ・サン・カエタノ、2-2-16

(72)発明者 マリン・マニエル・モリネール

スペイン国、46019 バレンシア、カージェ・リオ・ビダソア、2-14

(72)発明者 カーニョス・アベリノ・コルマ

スペイン国、46020 バレンシア、カージェ・ダニエル・バラシアルト、46-6

(72)発明者 クストフ・アルカディ

デンマーク国、1870 フレゼレクスベア、ビュロウスヴァイ、46

(72)発明者 トーゲスン・ヨアキム・レイメ

デンマーク国、2830 ビールム、フメルトフトヴァイ、126

Fターム(参考) 4G073 BA48 BA63 BA70 BA75 BD01 BD21 CZ41 FA12 FB11 FB21
FC03 FC12 FC18 FC25 FC27 FD01 FD02 FD12 FD18 FD20
FD21 FD24 FE04 GA01 GA03 GA08 GB02 GB03 UA05 UB47
4G169 AA03 AA08 AA09 BA07A BB02A BB14A BC16A BC31A BD02A BD05A
BD07A CA03 CA08 CA13 CD05 DA05 EA01Y EC25 EC27 FA01
FB10 FB36 FC02 FC07 FC08 FC10 ZA41A ZB01 ZB03 ZB04
ZB07 ZB09 ZC02 ZC04 ZD03 ZF01B

【要約の続き】

該結晶性材料を回収すること

を含むCu-SAPO-34の直接合成方法を提供する。