

(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2015-506835
(P2015-506835A)

(43) 公表日 平成27年3月5日(2015.3.5)

| | | |
|-----------------------------|-----------------|-------------|
| (51) Int.Cl. | F I | テーマコード (参考) |
| BO1J 29/72 (2006.01) | BO1J 29/72 ZABA | 4D048 |
| BO1D 53/94 (2006.01) | BO1D 53/36 IO2D | 4G169 |

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 41 頁)

(21) 出願番号 特願2014-555382 (P2014-555382)
 (86) (22) 出願日 平成25年2月6日 (2013.2.6)
 (85) 翻訳文提出日 平成26年10月3日 (2014.10.3)
 (86) 国際出願番号 PCT/IB2013/050985
 (87) 国際公開番号 W02013/118064
 (87) 国際公開日 平成25年8月15日 (2013.8.15)
 (31) 優先権主張番号 12154075.1
 (32) 優先日 平成24年2月6日 (2012.2.6)
 (33) 優先権主張国 欧州特許庁 (EP)

(71) 出願人 508020155
 ビーエーエスエフ ソシエタス・ヨーロピア
 BASF SE
 ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハーフェン (番地なし)
 D-67056 Ludwigshafen, Germany
 (74) 代理人 100100354
 弁理士 江藤 聡明
 (72) 発明者 ドイエルライン, シュテファン
 ドイツ, 67061 ルートヴィヒスハーフェン, バイエルンシュトラッセ 34

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 窒素酸化物を含有するガストリームを処理する方法および装置

(57) 【要約】

本発明は、窒素酸化物を含有するガストリームを処理するための方法であって、

(1) 1種または複数の窒素酸化物を含有するガストリームを提供する工程と、

(2) 工程(1)で提供されたガストリームと遷移金属を含有するBEAタイプの骨格構造を有するゼオライト材料とを接触させて、1種または複数の窒素酸化物に反応を起こさせる工程と

を含み、ゼオライト材料が、有機テンプレート不要合成法から得られる、方法、および窒素酸化物を含有するガストリームを処理するための装置に関する。

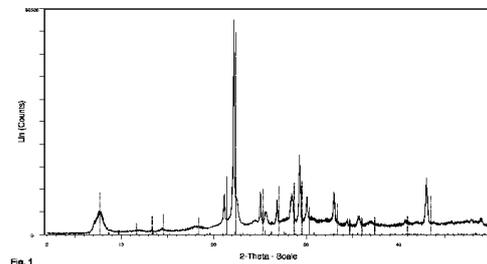


Fig. 1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

窒素酸化物を含有するガストリームを処理するための方法であって、

(1) 1種または複数の窒素酸化物を含有するガストリームを提供する工程と、

(2) 工程(1)で提供されたガストリームと遷移金属を含有するBEAタイプの骨格構造を有するゼオライト材料とを接触させて、1種または複数の窒素酸化物に反応を起こさせる工程と

を含み、ゼオライト材料が、有機テンプレート不要合成法から得られる、方法。

【請求項 2】

1種または複数の窒素酸化物が、 N_2O 、 NO 、 NO_2 、 N_2O_3 、 N_2O_4 、 N_2O_5 、 NO_3 、およびこれらの2種以上の混合物からなる群から選択される1種または複数の化合物、好ましくは N_2O 、 NO 、 NO_2 、およびこれらの2種以上の混合物からなる群から選択される1種または複数の化合物を含み、さらに好ましくは、工程(1)で提供されるガストリーム中に含まれる1種または複数の窒素酸化物が、 N_2O および/または NO_x を含む、請求項1に記載の方法。

10

【請求項 3】

工程(1)で提供されるガストリームが、10から10,000ppmv、好ましくは50から5,000ppmv、より好ましくは100から3,000ppmv、より好ましくは500から2,000ppmv、より好ましくは700から1,500ppmv、さらにより好ましくは900から1,100ppmvの範囲に含まれる量で N_2O を含む、請求項1または2に記載の方法。

20

【請求項 4】

工程(1)で提供されるガストリームが、0から5,000ppmv、より好ましくは50から2,000ppmv、より好ましくは100から1,000ppmv、より好ましくは150から800ppmv、より好ましくは200から600ppmv、さらにより好ましくは250から500ppmvの範囲に含まれる量で NO_x を含む、請求項1から3のいずれかに記載の方法。

【請求項 5】

工程(1)で提供されるガストリームが、1:50から5:1、好ましくは1:20から2:1、より好ましくは1:10から1:1、より好ましくは1:5から1:1.5、さらにより好ましくは1:4から1:2の範囲に含まれる NO_x : N_2O のモル比で N_2O および NO_x を含む、請求項1から4のいずれかに記載の方法。

30

【請求項 6】

工程(1)で提供されるガストリームが、1種または複数の還元剤をさらに含む、請求項1から5のいずれかに記載の方法。

【請求項 7】

1種または複数の還元剤が、炭化水素、一酸化炭素、水素、およびこれらの2種以上の組合せからなる群から選択される1種または複数の化合物を含み、1種または複数の還元剤が、好ましくは1種または複数の炭化水素、より好ましくは $C_1 \sim C_6$ アルカン、好ましくは $C_1 \sim C_5$ アルカンからなる群から選択される1種または複数の炭化水素を含み、より好ましくは1種または複数の還元剤が、メタン、エタン、プロパン、およびブタンからなる群から選択される1種または複数の炭化水素を含み、さらにより好ましくは1種または複数の還元剤が、メタンおよび/またはプロパンおよび/またはブタン、より好ましくはメタンおよび/またはプロパンを含み、さらにより好ましくは1種または複数の還元剤が、プロパンを含む、請求項6に記載の方法。

40

【請求項 8】

1種または複数の還元剤、好ましくは1種または複数の炭化水素、対1種または複数の窒素酸化物、好ましくは N_2O および/または NO_x の化学量論比が、0.05から50、好ましくは、0.1から20、より好ましくは0.15から10、より好ましくは0.25から5、より好ましくは0.35から2、より好ましくは0.5から1.5、より好

50

ましくは 0.65 から 1.25、さらにより好ましくは 0.75 から 1.1 の範囲に含まれる、請求項 6 または 7 に記載の方法。

【請求項 9】

還元剤が、アンモニアおよび/または尿素を含まず、好ましくは、還元剤が、アンモニア、尿素、またはアンモニアもしくは尿素的の任意の誘導体を含み、より好ましくは、還元剤が、窒素が負の酸化状態で存在する窒素含有化合物を含み、さらにより好ましくは、還元剤が窒素含有化合物を含まない、請求項 6 から 8 のいずれかに記載の方法。

【請求項 10】

工程 (1) で提供されるガストリームが、0 から 10 体積%の酸素、好ましくは 0.5 から 8 体積%、より好ましくは 1 から 6 体積%、より好ましくは 1.5 から 5 体積%、より好ましくは 2 から 4 体積%、さらにより好ましくは 2.5 から 3.5 体積%の酸素を含む、請求項 1 から 9 のいずれかに記載の方法。

10

【請求項 11】

工程 (1) で提供されるガストリームが、0 から 10 体積%の H_2O 、好ましくは 0.05 から 5 体積%、より好ましくは 1 から 3 体積%、より好ましくは 0.1 から 2 体積%、より好ましくは 0.15 から 1 体積%、さらにより好ましくは 0.2 から 0.5 体積%の H_2O を含む、請求項 1 から 10 のいずれかに記載の方法。

【請求項 12】

工程 (1) で提供されるガストリームが、1 種または複数の廃ガス、好ましくは 1 つまたは複数の工業プロセスからの 1 種または複数の廃ガスを含み、より好ましくは、廃ガストリームが、アジピン酸、硝酸、ヒドロキシアミン誘導体、カプロラクタム、グリオキサール、メチル-グリオキサール、グリオキシル酸を製造するためのプロセス、または窒素含有物質を燃焼させるためのプロセスで得られる、2 つ以上の前記プロセスからの廃ガストリームの混合物を含めた、1 種または複数の廃ガストリームを含み、さらにより好ましくは、廃ガストリームが、アジピン酸および/または硝酸を製造するためのプロセスで得られる 1 種または複数の廃ガストリームを含む、請求項 1 から 11 のいずれかに記載の方法。

20

【請求項 13】

工程 (1) で提供されるガストリームが、内燃機関から、好ましくは、 $C_1 \sim C_{10}$ 炭化水素またはこれらの 2 種以上の混合物を含む燃料を用いて、より好ましくは、 $C_1 \sim C_8$ 炭化水素またはこれらの 2 種以上の混合物を含むガスを用いて、より好ましくは $C_1 \sim C_6$ 炭化水素またはこれらの 2 種以上の混合物を含むガスを用いて、より好ましくはメタンおよび/またはプロパンを含むガスを用いて、さらにより好ましくはメタンを含むガスを用いて作動する内燃機関からの 1 種または複数の廃ガスを含む、請求項 1 から 12 のいずれかに記載の方法。

30

【請求項 14】

工程 (1) で提供されるガストリーム中に含まれる 1 種または複数の廃ガスが、予め N_2O および/または NO_x の削減のための触媒処理手順に供されておらず、好ましくは、1 種または複数の廃ガスが、予め 1 種又は複数の窒素酸化物の削減のための触媒処理手順に供されておらず、より好ましくは、1 種または複数の廃ガスが、予め N_2O および/または NO_x の削減のための処理手順に供されておらず、さらにより好ましくは、1 種または複数の廃ガスが、予め 1 種または複数の窒素酸化物の削減のための処理手順に供されていない、請求項 12 または 13 に記載の方法。

40

【請求項 15】

工程 (2) における、ガストリームと遷移金属含有ゼオライト材料との接触が、250 から 550、好ましくは 300 から 500、より好ましくは 325 から 450、より好ましくは 350 から 425、より好ましくは 380 から 420、さらにより好ましくは 390 から 410 の範囲に含まれる温度で実施される、請求項 1 から 14 のいずれかに記載の方法。

50

【請求項 16】

工程(2)における、ガストリームと遷移金属含有ゼオライト材料との接触が、1から50パーセント、好ましくは2から30パーセント、より好ましくは3から25パーセント、より好ましくは4から20パーセント、より好ましくは5から15パーセント、より好ましくは6から10パーセント、より好ましくは7から9パーセント、さらにより好ましくは7.5から8.5パーセントの範囲に含まれる圧力で実施される、請求項1から15のいずれかに記載の方法。

【請求項 17】

前記方法が、好ましくは連続法であり、より好ましくは工程(2)における、ガストリームと遷移金属含有ゼオライト材料との接触が、1,000から100,000 h^{-1} 、より好ましくは2,500から50,000 h^{-1} 、より好ましくは5,000から30,000 h^{-1} 、より好ましくは10,000から25,000 h^{-1} 、さらにより好ましくは15,000から22,500 h^{-1} の範囲に含まれるガス毎時空間速度(GHSV)で実施される、請求項1から16のいずれかに記載の方法。

10

【請求項 18】

窒素酸化物を含有する、好ましくは NO_x および/または N_2O を含有するガストリームを処理するための装置であって、

(i) 処理されるガストリームと流体接触して提供される触媒床を備え、触媒床が、遷移金属を含有するBEAタイプの骨格構造を有するゼオライト材料を含み、ゼオライト材料が、有機テンプレート不要の合成法から得られる、装置。

20

【請求項 19】

触媒床が、固定床触媒または流動床触媒、好ましくは固定床触媒である、請求項18に記載の装置。

【請求項 20】

(ii) 1種または複数の還元剤をガストリーム中に噴射するための、触媒床の上流に設けられる1つまたは複数の装置をさらに備える、請求項18または19に記載の装置。

【請求項 21】

ゼオライト材料に含まれる1種または複数の遷移金属が、好ましくはCo、Ni、Cu、Fe、Ag、Au、Pt、Pd、Rhおよびこれらの2種以上の組合せからなる群から、より好ましくは、Co、Ni、Cu、Fe、およびこれらの2種以上の組合せからなる群から、より好ましくは、Co、Cu、Fe、およびこれらの2種以上の組合せからなる群から選択され、さらにより好ましくは、ゼオライト材料が、Cuおよび/またはFe、好ましくはFeを含有する、請求項1から17のいずれかに記載の方法、または請求項18から20のいずれかに記載の装置。

30

【請求項 22】

1種または複数の遷移金属が、ゼオライト材料中に非骨格元素として含まれる、請求項1から17、もしくは21のいずれかに記載の方法、または請求項18から21のいずれかに記載の装置。

【請求項 23】

ゼオライト材料のBEAタイプの骨格構造が、 YO_2 および X_2O_3 (式中、Yは四価の元素であり、Xは三価の元素である)を含む、請求項1から17、21もしくは22のいずれかに記載の方法、または請求項18から20のいずれかに記載の装置。

40

【請求項 24】

Yが、Si、Sn、Ti、Zr、Ge、およびこれらの2種以上の混合物からなる群から選択され、好ましくは、YがSiである、請求項1から17、もしくは21から23のいずれかに記載の方法、または請求項18から23のいずれかに記載の装置。

【請求項 25】

Xが、Al、B、In、Ga、およびこれらの2種以上の混合物からなる群から選択され、好ましくは、XがAlである、請求項1から17、もしくは21から24のいずれかに記載の方法、または請求項18から24のいずれかに記載の装置。

50

【請求項 26】

Y O₂ : X₂ O₃ のモル比が、2 から 100、より好ましくは 4 から 70、より好ましくは 5 から 50、より好ましくは 6 から 30、より好ましくは 7 から 20、より好ましくは 8 から 15、より好ましくは 9 から 13、さらにより好ましくは 10 から 11 の範囲である、請求項 1 から 17、もしくは 21 から 25 のいずれかに記載の方法、または請求項 18 から 25 のいずれかに記載の装置。

【請求項 27】

BEAタイプの骨格構造中に含まれる、1種または複数の遷移金属対 X₂ O₃ のモル比が、0.005 から 10、より好ましくは 0.01 から 5、より好ましくは 0.05 から 2.5、より好ましくは 0.1 から 1.5、より好ましくは 0.25 から 1、さらにより好ましくは 0.3 から 0.7 の範囲である、請求項 1 から 17、もしくは 21 から 26 のいずれかに記載の方法、または請求項 18 から 26 のいずれかに記載の装置。

10

【請求項 28】

BEAタイプの骨格構造を有するゼオライト材料の X線回折パターンが、少なくとも以下の反射

【表 1】

| 強度(%) | 回折角 2θ / ° [Cu K(アルファ1)] |
|-----------|--------------------------|
| [11 - 31] | [21.07 - 21.27] |
| 100 | [22.12 - 22.32] |
| [13 - 33] | [25.01 - 25.21] |
| [17 - 37] | [25.53 - 25.73] |
| [13 - 33] | [26.78 - 26.98] |
| [11 - 31] | [28.39 - 28.59] |
| [22 - 42] | [29.24 - 29.44] |
| [6 - 26] | [30.00 - 30.20] |
| [9 - 29] | [32.86 - 33.26] |
| [11 - 31] | [42.90 - 43.30] |

20

30

を含み、100%が、X線粉末回折パターンにおける最大ピークの強度に関連する、請求項 1 から 17、もしくは 21 から 27 のいずれかに記載の方法、または請求項 18 から 27 のいずれかに記載の装置。

【請求項 29】

BEAタイプの骨格構造を有するゼオライト材料が、ゼオライトベータを含む、請求項 1 から 17、もしくは 21 から 28 のいずれかに記載の方法、または請求項 18 から 28 のいずれかに記載の装置。

【請求項 30】

遷移金属含有ゼオライト材料が、成形品中に含まれる、請求項 1 から 17、もしくは 21 から 29 のいずれかに記載の方法、または請求項 18 から 29 のいずれかに記載の装置

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、窒素酸化物を含有するガストリームを処理するための方法、および特に N₂O および / または NO_x を含有するガストリームを処理するための方法に関する。さらに本発明は、窒素酸化物を含有する、詳細には NO_x および / または N₂O を含有するガストリームの処理に使用される装置に関する。

【背景技術】

50

【 0 0 0 2 】

排ガス処理および特に窒素酸化物を含有する排ガストリートの処理の分野では、 NO_x および N_2O の両方を含有する排ガストリートにかなりの関心がはらわれてきた。そのような場合には、このような排ガストリート中の、例えば選択的接触還元 (SCR) による N_2O の削減が、その中の NO_x の除去と同様に重要である。このことは、特に、 N_2O が大気を温暖化する能力が顕著な温室効果ガス CO_2 より約 310 倍高い強力な温室効果ガスであることを考えると、当てはまる。その結果、 N_2O 排出を回避することが、温室効果に対する現在の戦いにおいて特に重要である。これは、 N_2O の排出が、現在、 CO_2 排出の売買の計算に入れられているという事実によく反映されている。さらに、いくつかの国において一酸化二窒素排出に関して排出限界値が現在準備されている。

10

【 0 0 0 3 】

現在の排ガス処理技術によれば、 NO_x および N_2O の削減は、別個に実施されている。したがって、 NO_x および N_2O 排ガスの処理のための典型的な方法において、第 1 の触媒プロセスで、 N_2O が 400 を超える温度で熱的に分解され、その後、次いで NO_x が、その窒素および水への変換のために、アンモニアを用いた選択的接触還元によって処理される。代替の方法において、 NO_x は、その除去のために選択的接触還元によって最初に処理され、その後 N_2O が、その削減のために選択的に反応される。後者の方法の利点は、より低い温度で、詳細には 300 ~ 450 の範囲の温度で実施してもよいことである。

20

【 0 0 0 4 】

いずれの場合も、 N_2O の削減用の触媒として遷移金属含有ゼオライトが、特にこのような触媒が処理されるガストリート中に典型的に含まれる水および酸素に対してより高い耐性を示すので、典型的に使用される。これは、その触媒活性が、水蒸気処理によってさらに促進されて、ゼオライト骨格の脱アルミニウム化を引き起こすことができる鉄含有ゼオライト系に対して特に有効である。このようなゼオライトは、高い活性を示すだけでなく、さらに、共触媒として働く NO_x の存在下、窒素および酸素とのその反応によって N_2O の削減も可能にする。したがって、DE10112396A1、DE10226461A1 および DE102005022650A1 はそれぞれ、 NO_x および N_2O を含有する排ガス用の 2 段処理方法を開示しており、この場合、 N_2O は、鉄ゼオライト触媒を使用する第 1 の工程で削減され、その後、 NO_x は次いで、さらなる鉄を含有するゼオライト触媒の存在下、還元剤としてアンモニアを用いた後続の選択的接触還元処理で分解される。

30

【 0 0 0 5 】

排ガストリート中の NO_x の処理に関しては、本明細書で使用される選択的接触還元の還元剤としてアンモニアが第一選択となる。アンモニアを SCR 還元剤として用いた場合、 NO_x と NH_3 の反応に対して、特に高い選択性が達成され得る。代替物として他の還元剤、特に水素および炭化水素が検討されてきたが、前記還元剤は、反応性が高すぎて、その大部分は処理されるガス混合物中の酸素と非選択的に反応する。

【 0 0 0 6 】

他方、 N_2O の削減に関して、このことは、広範囲の還元剤を用いて達成され得て、これには、例えば、水素、一酸化炭素、アンモニア、および炭化水素が含まれる。しかし、 N_2O の削減のための前記反応には、処理されるガストリート中に存在するあらゆる NO_x の完全な除去が必要である。これは、それらは微量であっても、本明細書で使用される遷移金属含有ゼオライト触媒の失活および選択性の消失をまねき得るからである。例えば、WO03/084646A1 には、 NO_x および N_2O を含有する排ガスの処理のための 2 段法が開示されており、この場合、選択的接触還元を用いて NO_x を完全に除去するために、第 1 の工程に窒素を含有する還元剤が使用され、続いて、還元剤として炭化水素、一酸化炭素および / または水素を使用する接触還元の第 2 の工程において、 N_2O の削減が行われる。

40

【 0 0 0 7 】

50

したがって、 NO_x および N_2O を含有する排ガスストリームの処理のための、特に、必要な触媒工程の数、および本明細書で使用される還元剤のタイプの両方に関して改良された方法が依然として必要である。これは、多数の用途を考慮しても特に、例えば、大量のこれらの著しく有害なガスが生成される工業生産、発電所、または自動車輸送に当てはまる。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

【特許文献1】DE 10 11 23 96 A 1

【特許文献2】DE 10 22 64 61 A 1

10

【特許文献3】DE 10 20 05 02 26 50 A 1

【特許文献4】WO 03 / 08 46 46 A 1

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

したがって、本発明の目的は、窒素酸化物を含有するガスストリーム、特に NO_x および N_2O の両方を含有するガスストリームを処理するための改良された方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0010】

20

例えば、驚くべきことに、有機テンプレート不要合成法から特異的に得られる、遷移金属含有ゼオライト材料を用いることによって、窒素酸化物を含有するガスストリームの処理のための高効率の方法を提供し得ることが見出されている。特に、全く予想外なことに、このような特定のゼオライト材料の使用は、従来のゼオライト材料に比較して、窒素酸化物、特に N_2O および NO_x の改良された処理を可能にするだけではないことが見出されている。さらに、非常に驚くべきことに、排ガスストリーム中に含まれるいくつかの異なる窒素酸化物、特に N_2O および NO_x の同時の処理が、単一のプロセス工程で可能であることが見出されている。さらに、窒素酸化物の前記単一工程の処理は、当技術分野で知られており、使用されている窒素を含有するもの以外の還元剤を用いて、特に炭化水素を用いて高効率で達成され得ることも予想外に見出されている。

30

【0011】

したがって、本発明は、窒素酸化物を含有するガスストリームを処理するための方法であって、

(1) 1種または複数の窒素酸化物を含有するガスストリームを提供する工程と、

(2) 工程(1)で提供されたガスストリームと遷移金属を含有するBEAタイプの骨格構造を有するゼオライト材料とを接触させて、1種または複数の窒素酸化物に反応を起こさせる工程と

を含み、ゼオライト材料が、有機テンプレート不要合成法から得られる、方法に関する。

【図面の簡単な説明】

【0012】

40

【図1】実施例1により得られた結晶性材料の(Cu K アルファ - 1放射線を用いて測定された)X線回折パターンを示すディフラクトグラムである。このディフラクトグラムは、比較のためのテンプレート媒介の合成から得られたゼオライトベータのラインパターンをさらに含む。図中、°単位の角度2シータが横軸に示され、強度が縦軸にプロットされている。

【図2】実施例5の実施例Aにより得られた結晶性材料の(Cu K アルファ - 1放射線を用いて測定された)X線回折パターンを示すディフラクトグラムである。図中、°単位の角度2シータが横軸に示され、強度が縦軸にプロットされている。

【発明を実施するための形態】

【0013】

50

本発明によれば、本発明の方法において処理され得る窒素酸化物に関して、特定の制限はない。さらに、本出願で使用される「処理」という用語は、1種または複数の窒素酸化物の1種または複数の窒素および/または酸素を含有する化合物への任意の適切な化学変換であって、好ましくは1種または複数の化学変換は、工程(2)で提供される遷移金属を含有するBEAタイプの骨格構造を有するゼオライト材料によって触媒される変換を表すことに留意されたい。本発明の方法において処理されるガストリーム中に含まれる1種または複数の窒素酸化物が変換された、1種または複数の窒素および/または酸素を含有する化合物に関して、前記の化学変換から生じる化合物の数またはタイプに関しては、本発明による特定の制限は存在しない。しかし、本発明によれば、1種または複数の窒素酸化物が変換された1種または複数の窒素および/または酸素を含有する化合物は、いずれの窒素酸化物も実質的に含まないことが好ましく、本出願において使用される「窒素酸化物」という用語は、一般に、窒素および酸素を含む任意の2成分化合物を表し、より好ましくは「窒素酸化物」という用語は、 N_2O 、 NO 、 NO_2 、 N_2O_3 、 N_2O_4 、 N_2O_5 、 NO_3 、およびこれらの2種以上の混合物を示し、特に好ましい意味における「窒素酸化物」という用語は、 N_2O 、 NO 、 NO_2 、およびこれらの2種以上の混合物を特に示し、さらに好ましくは「窒素酸化物」という用語は、 N_2O および/または NO_x を示す。この点において、本出願において使用される「 NO_x 」という用語は、 NO および/または NO_2 、特に NO および NO_2 の混合物を示すことにさらに留意されたい。

【0014】

処理されるガストリーム中に含まれる1種または複数の窒素酸化物に、 N_2O および NO_x の両方が含まれる本発明の方法の特定の実施形態によれば、平衡反応



から利用可能であり、したがってガストリーム中に存在する NO が、反応



に従って N_2O を二酸化窒素および酸素に変換するための共触媒として作用する、本発明の方法の工程(2)におけるこれらの処理は、 N_2O の削減が含むことが好ましい。

【0015】

さらに、工程(2)において、ガストリームと遷移金属を含有するBEAタイプの骨格構造を有するゼオライト材料とを接触させる間に、ガストリーム中に1種または複数の還元剤が存在する、本発明の方法の実施形態によれば、「処理」という用語には、1種または複数の窒素酸化物が、1種または複数の窒素および/または酸素を含有する化合物に変換するための1種または複数の還元剤との反応によって接触還元される、少なくとも1つの接触還元プロセスが含まれることが好ましい。詳細には、処理されるガストリーム中に N_2O および/または NO_x が含まれる本発明の方法の特定の実施形態によれば、「処理」という用語には、 N_2O および/または NO_x の選択的接触還元が含まれ、特に、ガストリーム中に存在する1種または複数の還元剤による触媒変換による、 N_2O および NO_x の両方の選択的接触還元が含まれる。

【0016】

したがって、本発明の方法によれば、処理されるガストリーム中に含まれる1種または複数の窒素酸化物は、 N_2O 、 NO 、 NO_2 、 N_2O_3 、 N_2O_4 、 N_2O_5 、 NO_3 、およびこれらの2種以上の混合物からなる群から選択される1種または複数の化合物、好ましくは N_2O 、 NO 、 NO_2 、およびこれらの2種以上の混合物からなる群から選択される1種または複数の化合物を含み、さらにより好ましくは、工程(1)で提供されるガストリーム中に含まれる1種または複数の窒素酸化物は、 N_2O および/または NO_x を含むことが好ましい。

【0017】

本発明の方法において処理されるガストリーム中に存在する窒素酸化物の数および/またはタイプに関しては、本発明による一般的な制限が存在しないことに加えて、処理されるガストリーム中に含まれる1種または複数の窒素酸化物の量に関しては、前述のことが原則として当てはまる。したがって、原則的には、1種または複数の窒素酸化物が、ガストリームを、本出願において定義された本発明の方法の任意の特定のまたは好ましい実施形態による、遷移金属を含有するBEAタイプの骨格構造を有するゼオライト材料と接触させることによって、工程(2)で処理され得るならば、任意の考え得る量の窒素酸化物が、本発明の方法の工程(1)で提供されるガストリーム中に存在していてもよい。

【0018】

10

しかし、本発明によれば、少量のみの1種または複数の窒素酸化物が、処理されるガストリーム中に含まれることが好ましい。したがって、例として、1種または複数の窒素酸化物の量は、好ましくは10から15,000ppmvからなり、より好ましくは、ガストリームは、50から7,000ppmv、より好ましくは100から4,000ppmv、より好ましくは150から3,000ppmv、さらにより好ましくは200から2,000ppmvの範囲の量で1種または複数の窒素酸化物を含む。本発明の特に好ましい実施形態によれば、工程(1)で提供されるガストリーム中に含まれる1種または複数の窒素酸化物の量は、250から1,500ppmvの範囲に含まれる。

【0019】

20

工程(1)で提供されるガストリームが N_2O を含有する、本発明の方法の特定の実施形態において、本発明によれば、 N_2O の含量は、10から10,000ppmvの範囲、より好ましくは50から5,000ppmv、より好ましくは100から3,000ppmv、より好ましくは500から2,000ppmv、より好ましくは700から1,500ppmv、さらにより好ましくは900から1,100ppmvの範囲に含まれることが好ましい。工程(1)で提供されるガストリームが NO_x を含む、本発明の方法の代替のおよび/または他の好ましい実施形態によれば、 NO_x は、10から5,000ppmv、より好ましくは50から2,000ppmv、より好ましくは100から1,000ppmv、より好ましくは150から800ppmv、より好ましくは200から600ppmv、さらにより好ましくは250から500ppmvの範囲の量でガストリーム中に含まれることが好ましい。

30

【0020】

他方では、工程(1)で提供されるガストリームが、 N_2O および NO_x の両方を含む、本発明の特に好ましい実施形態によれば、前記窒素酸化物が、工程(2)で処理されるガストリーム中に、20から15,000ppmv、より好ましくは100から7,000ppmv、より好ましくは200から4,000ppmv、より好ましくは650から2,800ppmv、より好ましくは900から2,100ppmv、さらにより好ましくは1,150から1,600ppmvの範囲の量で含まれることがさらに好ましい。

【0021】

40

工程(2)で処理されるガストリーム中に2種以上の窒素酸化物を含有する、本発明の方法の実施形態に関しては、2種以上の窒素酸化物のそれぞれの量に関して、およびしたがって、ガストリーム中に含まれる2種以上の窒素酸化物のモル比に関しても、本発明による特定の制限は存在しない。したがって、ガストリームが2種以上の窒素酸化物を含有する前記特定の実施形態によれば、1種または複数の前記窒素酸化物の処理が、ガストリームと遷移金属を含有するBEAタイプの骨格構造を有するゼオライト材料とを接触させることに伴うこれらの化学変換を介して、本発明の方法の工程(2)で実現され得るならば、2種以上の窒素酸化物の任意の考え得るモル比を使用してもよい。したがって、例として、工程(1)で提供されるガストリームが N_2O および NO_x の両方を含む、本発明の方法の特に好ましい実施形態によれば、ガス混合物中に含まれる NO_x : N_2O のモル比に関して特定の制限は存在しない。したがって、前記の特に好ましい実施形

50

態で使用されるガストリームによって示される NO_x ： N_2O のモル比は、1：100から1：1の範囲であってもよく、好ましくは NO_x ： N_2O のモル比は1：50から5：1、より好ましくは1：20から2：1、より好ましくは1：10から1：1、より好ましくは1：5から1：1.5、さらにより好ましくは1：4から1：2の範囲に含まれる。

【0022】

本発明の方法において、本発明の方法の工程(1)で提供されるガストリーム中に、1種または複数の他のガスが含まれ得る。この点において、本発明の方法の工程(2)において、ガストリーム中に含まれる1種または複数の他の窒素酸化物が、ガストリームと遷移金属を含有するBEAタイプの骨格構造を有するゼオライト材料とを接触させることによつて処理され得るならば、ガストリーム中に含まれ得る1種または複数のガスのタイプに関しても、それらのそれぞれの量に関しても、特定の制限は適用されない。したがって、例として、処理されるガストリーム中に含まれ得る1種または複数の他のガスには、1種または複数の窒素酸化物に加えて、 N_2 、 O_2 、 CO_2 、(ガス状) H_2O のいずれか1つ、およびこれらの2種以上の混合物が含まれてよく、好ましくは、ガストリームは、 N_2 、 O_2 、(ガス状) H_2O 、およびこれらの2種以上の混合物からなる群から選択される1種または複数のガスをさらに含み、さらにより好ましくは、1種または複数の窒素酸化物を含有する処理されるガストリームは、 N_2 、および/または O_2 、さらにより好ましくは N_2 および O_2 の両方をさらに含む。

10

【0023】

本発明の好ましい実施形態によれば、工程(1)で提供されるガストリームは、1種または複数の還元剤をさらに含む。原則として、工程(1)で提供されるガストリーム中に含まれる1種または複数の窒素酸化物の1種または複数が、工程(2)において、ガストリームと遷移金属を含有するBEAタイプの骨格構造を有するゼオライト材料とを接触させることによつて処理され得るならば、本発明の方法において使用され得る1種または複数の還元剤に関して特定の制限は存在しない。しかし、本発明の方法の前記特定の実施形態によれば、1種または複数の還元剤は、これらが工程(1)で提供されるガストリーム中に含まれる1種または複数の窒素酸化物と、好ましくは、ガストリームと工程(2)において接触される遷移金属含有ゼオライト材料の触媒作用を介して、例えば、1種または複数の窒素酸化物を窒素酸化物以外の、本出願において特におよび好ましくは定義された1種または複数の窒素および/または酸素を含有する化合物に変換するために、反応することができるように選択されることが好ましい。

20

30

【0024】

一般に、この効果のために任意の適した還元剤、例えば、アンモニア、尿素、炭化水素、一酸化炭素、水素、およびこれらの2種以上の組合せからなる群から選択される1種または複数の還元剤を使用してもよい。しかし、ガストリームが1種または複数の還元剤を含む、本発明の方法の好ましい実施形態によれば、前記還元剤は、炭化水素、一酸化炭素、水素、およびこれらの2種以上の組合せからなる群から選択される1種または複数の化合物を含み、1種または複数の還元剤は、好ましくは1種または複数の炭化水素、より好ましくは $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ アルカンからなる群から選択される1種または複数の炭化水素、好ましくは $\text{C}_1 \sim \text{C}_5$ アルカンを含み、より好ましくは1種または複数の還元剤は、メタン、エタン、プロパン、およびブタンからなる群から選択される1種または複数の炭化水素を含み、さらにより好ましくは1種または複数の還元剤は、メタンおよび/またはプロパンおよび/またはブタン、より好ましくはメタンおよび/またはプロパンを含み、さらにより好ましくは1種または複数の還元剤は、プロパンを含むことが好ましい。

40

【0025】

工程(1)で提供されるガストリーム中に1種または複数の還元剤を使用する、本発明の方法の前記特定のおよび好ましい実施形態によれば、1種または複数の還元剤が、アンモニアまたは尿素またはアンモニアと尿素の混合物を含まないことがさらに好ましい。したがって、現在までに窒素酸化物を含有するガストリームの処理用に実質的に使用す

50

ることができなかつた還元剤の使用に関連して前に言及した、本発明の驚くべき技術的利点を考慮すると、前記還元剤を、少なくとも、窒素酸化物を含有するガストリームの処理に典型的に使用される還元剤に加えて、さらにより好ましくはそれに代えて使用することが特に好ましい。窒素酸化物の処理、特にその選択的接触還元のために当技術分野で典型的に使用される還元剤に関しては、窒素含有化合物、より特定すると、窒素がその中で負の酸化状態で存在する窒素含有化合物の使用に言及され得る。この点において、選択的接触還元で典型的に使用される窒素含有化合物の最も注目すべき例は、アンモニアおよび/または尿素の任意の誘導体を含めた、アンモニア、尿素の使用、特にアンモニアおよび/または尿素の使用が言及され得る。したがって、本発明によれば、本発明の方法の工程(1)で提供されるガストリーム中に含まれ得る還元剤は、前記の窒素含有化合物の1種または複数、さらにより好ましくはそのいずれか1つも含まないことが特に好ましい。

【0026】

したがって、本発明の特に好ましい実施形態によれば、本発明の方法において好ましくは使用される1種または複数の還元剤は、アンモニアおよび/または尿素を含まず、好ましくは、還元剤は、アンモニア、尿素、またはアンモニアもしくは尿素の任意の誘導体を含まず、より好ましくは、還元剤は、窒素が負の酸化状態で存在する窒素含有化合物を含まず、さらにより好ましくは、還元剤は窒素含有化合物を含まない。

【0027】

本発明の方法の工程(1)で提供されるガストリーム中に含まれる1種または複数の還元剤に関して、前記1種または複数の還元剤が、1種または複数の窒素酸化物、および工程(1)で提供されるガストリーム中にさらに存在してもよい任意の他のガスまたは化合物と共に提供される方法に関しては、本発明による特定の制限は存在しない。したがって、原則として、本発明の方法に好ましくは使用される1種または複数の還元剤は、前記ガストリームが得られる供給源(複数可)に応じて、本発明の方法で使用されるガストリーム中に最初に存在していてもよい。あるいは、またはそれに加えて、本発明の任意の特定のおよび好ましい実施形態による1種または複数の還元剤を、1種または複数の還元剤を含むガストリームを本発明の方法の工程(1)に提供する等、既存のガストリームに添加してもよい。特に好ましい本発明の方法の他の実施形態によれば、工程(1)で提供されるガストリーム中に好ましくは含まれる1種または複数の還元剤が、1種または複数の窒素酸化物を含むガストリームの最初の成分に加えて、少なくともさらに提供され、さらにより好ましくは、本発明の特定のおよび好ましい実施形態による1種または複数の還元剤は、本発明の方法の工程(1)で1種または複数の還元剤に加えて1種または複数の窒素酸化物を含むガストリームを提供するために、1種または複数の窒素酸化物を含むガストリームに最初に添加される。

【0028】

本発明の特定のおよび好ましい実施形態による工程(1)で提供されるガストリーム中に含まれる1種または複数の還元剤の量に関して、工程(1)で提供されるガストリーム中に含まれる/または添加される前記1種または複数の還元剤の個々の量に関しては特定の制限は存在しない。したがって、例として、工程(1)で提供されるガストリーム中の1種または複数の還元剤対1種または複数の窒素酸化物のモル比は、0.01から5、好ましくは0.1から3.5、より好ましくは0.15から2.5、より好ましくは0.25から2、より好ましくは0.35から1.75、より好ましくは0.4から1.5、さらにより好ましくは0.45から1.25の範囲に含まれる。特に好ましい実施形態によれば、本発明の方法の工程(1)で提供されるガストリーム中の1種または複数の還元剤対1種または複数の窒素酸化物のモル比は、0.5から1の範囲である。1種または複数の還元剤対1種または複数の窒素酸化物のモル比に対する前記特定のおよび好ましい範囲に関して、前記特定のおよび好ましい範囲は、1種または複数の還元剤として好ましくは使用される1種または複数の炭化水素対1種または複数の窒素酸化物の中で好ましくは含まれる N_2O および/または NO_x のモル比を表すことが特に好ましい。

【0029】

10

20

30

40

50

本発明の方法の他の好ましい実施形態によれば、1種または複数の還元剤対1種または複数の窒素酸化物の量の比は、比化学量論比として提供される。より具体的には、1種または複数の還元剤対1種または複数の窒素酸化物の量は、本発明の方法の工程(1)で提供されるガストリームの処理における、1種または複数の窒素酸化物による1種または複数の還元剤の完全な変換に理想的に必要な1種または複数の還元剤の量として提供される。したがって、一般に、本発明の意味の範囲内における1種または複数の還元剤の完全な変換は、それらが使用される最初の還元された状態から、処理されるガストリーム中に含まれる1種または複数の窒素酸化物と反応すると、理想的に達成される前記化合物の酸化のレベルまでのこれらの完全な変換を表し、好ましくは、達成される1種または複数の還元剤の酸化のレベルは、工程(1)で提供されるガストリームを、本発明の方法の工程(2)で遷移金属を含有するBEAタイプの骨格構造を有するゼオライト材料と接触させると、本発明の処理方法において達成され得る、1種または複数の還元剤の最大の酸化を表す。

10

20

30

40

50

【0030】

したがって、アンモニアおよび/もしくは尿素ならびに/または前記化合物のいずれかの誘導体の特定の使用に関しては、化学量論比1に対応する、1種または複数の窒素酸化物による前記還元剤の理想的な化学量論的変換は、本発明の方法の工程(2)で提供される触媒された環境における反応物の完全な変換が、窒素酸化物の N_2 、 O_2 、および H_2O への完全な変換を引き起こし得ることによる、1種または複数の還元剤対1種または複数の窒素酸化物のモル比に対応し、ここで、尿素および/または尿素の誘導体および/またはアンモニアが使用される場合は、 CO_2 等の他の化合物が同様に形成され得る。1種または複数の還元剤が、1種または複数の炭化水素を含む好ましい実施形態によれば、化学量論比1は、したがって、本発明の方法の工程(2)で提供される選択的接触還元条件下で、反応物の N_2 、 CO_2 、 H_2O および最終的には O_2 への完全な変換が理論的には達成され得る、1種または複数の炭化水素対1種または複数の窒素酸化物のモル比に対応する。したがって、他の還元剤、特に本発明の方法において使用され得る、一酸化炭素および/または水素等の特定のおよび好ましい還元剤の使用に関して同じことが当てはまり、本発明の方法の工程(2)で提供される選択的接触還元条件下で1種または複数の窒素酸化物とのこれらの化学量論的変換は、還元剤として一酸化炭素の場合は、1種または複数の窒素酸化物と共に、 CO_2 、 N_2 、および最終的には O_2 まで、ならびに/または水素を使用する場合、 N_2 、 H_2O および最終的には O_2 までのその完全な変換をもたらす。

【0031】

したがって、本発明の方法の代替的に好ましい実施形態によれば、ガストリーム中に含まれる1種または複数の窒素酸化物は、少なくとも一部は本発明の方法の工程(2)で処理され得るならば、本発明の方法の工程(1)で提供され得るガストリーム中に含まれる1種または複数の還元剤対1種または複数の窒素酸化物の化学量論比が提供され得る、または1を超える(超化学量論的)または1未満(準化学量論的)のいずれかの任意の化学量論比が使用され得る。したがって、例として、1種または複数の還元剤対1種または複数の窒素酸化物の化学量論比は、0.05から50の範囲に含まれてもよく、好ましくは、化学量論比は、0.1から20、好ましくは0.15から10、より好ましくは0.25から5、より好ましくは0.35から2、より好ましくは0.5から1.5、より好ましくは0.65から1.25、さらにより好ましくは0.75から1.1の範囲である。さらに、本発明によれば、1種または複数の還元剤対1種または複数の窒素酸化物の前記特定のおよび好ましい化学量論比は、本発明の方法の工程(1)で提供されるガストリーム中に好ましくは含まれ、工程(2)で処理される、1種または複数の炭化水素対 N_2O および/または NO_x の化学量論比を表すことが特に好ましい。

【0032】

1種または複数の窒素酸化物を含有するガストリーム中にさらに存在してもよい成分に関しては、本発明によれば、酸素がガストリーム中に追加で含まれていてもよいこと

が指摘されている。この点において、工程（１）で提供されるガストリーム中に酸素がさらに含まれる実施形態によれば、１種または複数の窒素酸化物が、工程（２）において処理され得るならば、その中に含まれ得る量に関して特定の制限は存在しない。しかし、本発明の代替の実施形態によれば、工程（１）で提供されるガストリームは、実質的に酸素を含まない。

【００３３】

本発明の意味の範囲内で、例えば、本発明の方法の工程（１）で提供され、および／または工程（２）で処理されるガス混合物中に言及される成分がもはや実質的には存在しないことをそれぞれが表す、「実質的にない」または「もはや実質的には存在しない」という用語で使用される、「実質的」という用語は、一般に、工程（１）で提供され、および／または工程（２）で処理されるガストリームの１００体積％に対して、その量が０．１体積％以下、好ましくは０．０５体積％以下、より好ましくは０．００１体積％以下、より好ましくは０．０００５体積％以下、さらにより好ましくは０．０００１体積％以下であることを示す。

10

【００３４】

工程（１）で提供されるガストリーム中に酸素が含まれる、本発明の実施形態に関しては、それにもかかわらず、酸素は、工程（１）で提供されるガストリームの１００体積％に対するその体積％含量という点からは副成分として含まれることが好ましい。したがって、例として、工程（１）で提供されるガストリームは、０から１０体積％の酸素を含んでいてもよく、前記ガストリームは、好ましくは０．５から８体積％の酸素、より好ましくは１から６体積％、より好ましくは１．５から５体積％、より好ましくは２から４体積％、さらにより好ましくは２．５から３．５体積％の酸素を含む。

20

【００３５】

さらに、上記のように、工程（１）で提供されるガストリームは、１種または複数の窒素酸化物に加えて、他の成分として H_2O を含んでいてもよい。しかし、本発明の代替の実施形態によれば、実質的な量の H_2O を含まないガストリームを工程（１）で提供してもよい。一般に、工程（１）で提供されるガストリームが H_2O を含む本発明の実施形態に関して、ガストリーム中に含まれる１種または複数の窒素酸化物の処理が、本発明の方法の工程（２）で実現され得るならば、そこに含まれていてもよい H_2O の量に関しては、この場合もやはり特定の制限は存在しない。それにもかかわらず、本発明によれば、工程（１）で提供されるガストリームは、 H_2O の任意の実質的な量を含有する場合、ガストリームの１００体積％に対する体積％に関しては、ガストリームの副成分としての H_2O のみを含有することが好ましい。したがって、例として、工程（１）で提供されるガストリームは、０から１０体積％の H_2O を含んでいてもよく、ガストリームは、０．０５から５体積％の H_2O 、より好ましくは０．１から３体積％、より好ましくは０．１から２体積％、より好ましくは０．１５から１体積％、さらにより好ましくは０．２から０．５体積％の H_2O を含むことが好ましい。

30

【００３６】

その中に含有される１種または複数の窒素酸化物の処理のための工程（１）で提供されるガストリームの起源に関しては、ガストリームが得られる供給源（複数可）に関して、本発明による特定の制限は存在しない。しかし、本発明によれば、工程（１）で提供されるガストリームは１種または複数の廃ガスを含むことが好ましい。本発明の意味の範囲内で、「廃ガス」という用語は、１種または複数の窒素酸化物がその中に含まれる、化学変換から生じる任意のガストリームであって、好ましくはその中に含まれるすべての窒素酸化物が使用されないか、またはさらなる化学反応もしくは化学プロセスで使用される予定になっていないガストリームを表す。より具体的には、本出願において使用される「廃ガス」という用語は、好ましくは、工業プロセスからの、および／または発電所から等の燃焼プロセスからの、および／または内燃機関からの廃ガスを示す。

40

【００３７】

したがって、本発明の特定の実施形態によれば、工程（１）で提供されるガストリー

50

ム中に好ましくは含まれる1種または複数の廃ガスは、1つまたは複数の工業プロセスからの廃ガスストリームであり、より好ましくは、廃ガスストリームは、アジピン酸、硝酸、ヒドロキシアミン誘導体、カプロラクタム、グリオキサール、メチル-グリオキサール、グリオキシル酸を製造するためのプロセス、または窒素含有物質を燃焼させるためのプロセスで得られる、2つ以上の前記プロセスからの廃ガスストリームの混合物を含めた、1種または複数の廃ガスストリームを含み、さらにより好ましくは、廃ガスストリームは、アジピン酸および/または硝酸を製造するためのプロセスで得られる1種または複数の廃ガスストリームを含む。あるいは、本発明の方法の工程(1)で提供されるガスストリーム中に好ましくは含まれる1種または複数の廃ガスは、燃焼プロセスから、好ましくは内燃機関中で実施される燃焼プロセスから生じる。この点において、内燃機関は、ガスタービン等を具備する発電所等のエネルギーの定置供給源であってもよく、またはオートバイ、自動車、バス、もしくはトラック等の自動車両に具備されていてもよい。本発明の特に好ましい実施形態によれば、1種または複数の廃ガスは、自走車両エンジンまたは発電所の内燃機関から、および発電所のガスタービンからのものである。

10

20

30

40

50

【0038】

本発明の方法の工程(1)で提供されるガスストリーム中に含まれる1種または複数の廃ガスの供給源であってもよい特定のおよび好ましい燃焼エンジンに関しては、前記内燃機関における燃焼が、1種または複数の窒素酸化物を含む廃ガスをもたらすならば、そこで使用される燃焼性物質に関して特定の制限は存在しない。したがって、例として、内燃機関は、燃料として1種または複数の炭化水素を用いて運転してもよい。この点において、内燃機関が、それによって1種または複数の窒素酸化物を含むガスストリームを提供するために作動する炭化水素の数またはタイプに関しては特定の制限は存在しない。したがって、内燃機関は、例えば、任意の $C_1 \sim C_{10}$ 炭化水素またはこれらの2種以上の混合物を含む燃料を使用してもよく、好ましくは、内燃機関は、 $C_1 \sim C_8$ 炭化水素またはこれらの2種以上の混合物を含むガス、より好ましくは $C_1 \sim C_6$ 炭化水素またはこれらの2種以上の混合物、より好ましくは $C_1 \sim C_5$ 炭化水素またはこれらの2種以上の混合物、より好ましくはメタンおよび/またはプロパンを含むガス、さらにより好ましくはメタンを含むガスを使用する。

【0039】

本発明の方法の工程(1)で提供されるガスストリーム中に好ましくは含まれる1種または複数の廃ガスに関しては、前記1種または複数の廃ガスは、本発明の方法に直接使用してもよく、あるいは1つまたは複数の前処理手順、好ましくは、本発明の方法による窒素酸化物の処理以外の1つまたは複数の処理手順に供された後に工程(1)に提供されてもよい。しかし、本発明によれば、工程(1)で提供されるガスストリーム中に含まれる1種または複数の廃ガスは、本発明の方法に送り出される前にいずれの処理手順に供されておらず、特に、 N_2O および/または NO_x の削減のための触媒処理手順に供されておらず、さらにより好ましくは、1種または複数の廃ガスは、本発明の特定のおよび好ましい意味により定義された窒素酸化物の削減のための触媒処理手順に供されていないことが特に好ましい。したがって、工程(1)で提供されるガスストリーム中に好ましくは含まれる1種または複数の廃ガスは、好ましくは N_2O および/または NO_x の削減の処理手順に予め供されておらず、さらにより好ましくは、前記廃ガスは、本発明の方法で使用される前に、 N_2O および/または NO_x 、さらにより好ましくは1種または複数の窒素酸化物のどれか1つの削減のための処理手順に供されていない。

【0040】

したがって、工程(1)で提供されるガスストリームが1種または複数の廃ガスを含む、本発明の方法の好ましい実施形態によれば、1種または複数の廃ガスは、 N_2O および/または NO_x の削減のための触媒処理手順に予め供されておらず、好ましくは、1種または複数の廃ガスは、1種または複数の窒素酸化物の削減のための触媒処理手順に予め供されておらず、より好ましくは1種または複数の廃ガスは、 N_2O および/または NO_x の削減の処理手順に予め供されておらず、さらにより好ましくは1種または複数の廃ガス

は、1種または複数の窒素酸化物の削減のための処理手順に予め供されていないことがさらに好ましい。

【0041】

本発明の方法によれば、ガストリーム中に含まれる1種または複数の窒素酸化物が工程(2)で処理され得るならば、ガストリームと遷移金属含有ゼオライト材料との接触が工程(2)で実施される温度に関して特定の制限は存在しない。しかし、本発明によれば、前記接触が室温を超える温度で、特に150以上の温度で実施されることが好ましい。したがって、本発明の方法の特に好ましい実施形態によれば、工程(2)におけるガストリームと遷移金属含有ゼオライト材料との接触は、250から550、好ましくは300から500、より好ましくは325から450、より好ましくは350から425、さらにより好ましくは380から420の範囲に含まれる温度で実施される。本発明の特に好ましい実施形態によれば、ガストリームとゼオライト材料との接触が工程(2)において実施される温度は、390から410の範囲に含まれる。

10

【0042】

本発明の方法の他の反応パラメーターに関しては、特に、ガストリームと遷移金属含有ゼオライト材料との接触が工程(2)において実施される圧力に関して、前記工程で使用される温度に関するのと同じことが当てはまる。したがって、1種または複数の窒素酸化物が処理され得るならば、任意の適した圧力を使用してもよい。しかし、本発明によれば、工程(2)における接触は、大気圧より高い圧力で、特に0から50バール、好ましくは1から30バール、より好ましくは2から25バール、より好ましくは3から20バール、より好ましくは4から15バール、より好ましくは5から10バール、さらにより好ましくは6から8バールの範囲に含まれる圧力で実施することが好ましい。しかし、本発明によれば、工程(2)におけるガストリームとゼオライト材料との接触は、6.5から7.5バールの範囲に含まれる圧力で実施されることが特に好ましい。

20

【0043】

本発明の特に好ましい実施形態によれば、工程(2)において、ガストリームと遷移金属含有ゼオライト材料との接触は、250から550の範囲に含まれる温度、および0から50バールの範囲に含まれる圧力で実施され、より好ましくは、工程(2)における温度は300から500の範囲、および圧力は1から30バールの範囲に含まれる、より好ましくは、温度は325から450の範囲であり、圧力は3から20バールの範囲であり、より好ましくは、温度は350から425の範囲であり、圧力は4から15バールの範囲であり、より好ましくは、温度は380から420の範囲であり、圧力は5から10バールの範囲であることがさらに好ましい。特に好ましい、他の好ましい実施形態によれば、工程(2)におけるガストリームと遷移金属含有ゼオライト材料との接触は、390から410の範囲に含まれる温度、および6から8バールの範囲に含まれる圧力で実施される。

30

【0044】

本発明で使用される、本出願で定義された圧力の値は、常圧に加えた圧力を表し、値はその超過の圧力を反映している。したがって、本出願において定義された1バールの圧力は、常圧に加えた1バールの圧力を示し、したがって、常圧を1バールとして、1バールと規定された圧力は、絶対圧力2baraに対応することになる。この点において、本発明の文脈で使用される「常圧」という用語は、理想的な場合、101,325Paの圧力に関する。しかし、この圧力は、当業者には知られている境界内で変化してもよい。例として、この圧力は、95,000から106,000または96,000から105,000または97,000から104,000または98,000から103,000または99,000から102,000Paの範囲であり得る。

40

【0045】

前述のように、本発明の方法の工程(2)において、窒素酸化物を含有するガストリームが遷移金属含有ゼオライト材料と接触される方法に関しては、特定の制限は存在しない。したがって、接触させる前記工程は、主として静的モードで、例えば、回分法で、ま

50

たは連続モードで達成でき、本発明によれば、本発明の方法は好ましくは、窒素酸化物を含有するガストリームの処理のための連続法である。したがって、前記好ましい実施形態によれば、窒素酸化物を含有するガストリームは、 h^{-1} で表される所与のガス毎時空間速度で遷移金属含有ゼオライト材料と連続的に接触され、ガス毎時空間速度は、本発明によれば、好ましくは1時間当たりの、触媒1リットル(L_{c a t})当たりのガスのノルムリットル(norm liter)(NL_{g a s})として定義され、これは「NL_{g a s} / (L_{c a t} × 時間)」の測定単位で表され得る。

【0046】

原則として、窒素酸化物を含有するガストリームの所与の組成物および使用される反応パラメーターに応じて、1種または複数の窒素酸化物が工程(2)で処理され得るならば、連続モードで実施される本発明の方法の好ましい実施形態において使用され得るガス毎時空間速度(GHSV)は、特に制限されない。したがって、例として、ガス毎時空間速度は、1,000から100,000 h^{-1} の範囲に含まれていてもよく、より好ましくは、GHSVは、2,500から50,000 h^{-1} 、より好ましくは5,000から30,000 h^{-1} 、より好ましくは10,000から25,000 h^{-1} 、さらにより好ましくは15,000から22,500 h^{-1} の範囲に含まれ、前述のように、測定単位 h^{-1} は、好ましくは特定の測定単位「NL_{g a s} / (L_{c a t} × 時間)」を示す。

【0047】

本発明によれば、工程(1)で提供されたガストリームは、工程(2)で遷移金属を含有するBEAタイプの骨格構造を有するゼオライト材料と接触され、ゼオライト材料は、有機テンプレート不要合成法から得られる。BEAタイプの骨格構造を有するゼオライト材料に関しては、その骨格構造が、特にX線回折パターンに関して、BEA骨格タイプの属性であり得るならば、使用され得るゼオライト材料の数にまたはタイプに関して、特定の制限は存在しない。したがって、例として、ゼオライト材料は、ゼオライトベータ、[B-Si-O]-BEA、[GA-Si-O]-BEA、[Ti-Si-O]-BEA、アルミリッチベータ、CIT-6、ツアーニック沸石、ピュアシリカベータ、およびこれらの2種以上の混合物からなる群から選択される1種または複数のゼオライト材料からなってもよく、本発明によれば、ゼオライト材料はゼオライトベータからなることが好ましい。

【0048】

本発明によれば、本発明の方法の工程(2)で使用されるゼオライト材料は、有機テンプレート不要合成法から得られるゼオライト材料である事実によってさらに特徴づけられる。本発明の意味の範囲内で、「得られる」という用語は、特定の方法から直接得られ得る任意の物質、および特定の方法から直接は得られないが、主として得られる、即ち、前記特定の方法を用いて得られ得る任意の物質を示す。したがって、本発明によれば、ゼオライト材料が直接得られる、またはゼオライト材料が実際に得られた方法にかかわらず、有機テンプレート不要合成法から得られ得ること、および工程(1)で提供されるガストリームの処理のための、本発明の方法の工程(2)で1種または複数の窒素酸化物を変換することが可能であるならば、BEAタイプの骨格構造を有する任意のゼオライト材料が原則として使用され得る。

【0049】

本発明の意味の範囲内で、「有機テンプレート」という用語は、BEAタイプの骨格構造を有するゼオライト材料、特にゼオライトベータの調製における構造規定剤として作用し得る任意の考え得る有機化合物を示す。本出願の好ましい定義によれば、「有機テンプレート」という用語は、特定のテトラアルキルアンモニウム塩および/またはBEAタイプの骨格構造を有するゼオライト材料、特にゼオライトベータの合成に使用され得る関連する有機テンプレート、例えば、テトラエチルアンモニウムおよび/またはジベンジルメチルアンモニウム塩および/またはジベンジル-1,4-ジアザビシクロ[2,2,2]オクタンを示す。したがって、本発明の方法によれば、工程(2)で使用されるBEAタイプの骨格構造を有するゼオライト材料が得られる有機テンプレート不要合成法は、BE

10

20

30

40

50

Aタイプの骨格構造を有するゼオライト材料の合成に特異的に使用される有機構造規定剤、特に特定のテトラアルキルアンモニウム塩および/または関連する有機テンプレート、例えば、テトラエチルアンモニウムおよび/またはジベンジルメチルアンモニウム塩、およびジベンジル-1,4-ジアザピシクロ[2,2,2]オクタンを、不純物より多く含むことはない。このような不純物は、例えば、BEAタイプの骨格構造を有するゼオライト材料が得られる有機テンプレート不要合成法で使用される種結晶中に依然として存在する有機構造規定剤によってもたらされ得る。しかし、種結晶材料中に含まれる有機テンプレートは、結晶化プロセスには関与し得ない。なぜなら有機テンプレートは、種結晶骨格内にトラップされ、したがって、本発明の意味の範囲内の構造規定剤として作用し得ないからである。

10

【0050】

本発明の好ましい実施形態において、BEAタイプの骨格構造を有するゼオライト材料は、その中でBEAタイプの骨格構造が、 $Y O_2$ および $X_2 O_3$ (式中、Yは四価の元素であり、Xは三価の元素である)を含むことが好ましい。前記好ましい実施形態によれば、Yは、任意の考え得る四価の元素を表してもよく、Yは1つまたはいくつかの四価の元素を表す。本発明による好ましい四価の元素には、Si、Sn、Ti、Zr、およびGe、ならびにこれらの組合せが含まれる。より好ましくは、YはSi、Ti、もしくはZr、または前記四価の元素の任意の組合せ、さらにより好ましくはSiおよび/またはSnを表す。本発明によれば、Yは、Siを表すことが特に好ましい。

20

【0051】

さらに、BEA構造を有するゼオライト材料の骨格中に好ましくは含まれる $X_2 O_3$ に関しては、Xは、再び任意の考え得る三価の元素を表してもよく、Xは1つまたはいくつかの三価の元素を表す。本発明による好ましい三価の元素には、Al、B、In、およびGa、ならびにこれらの組合せが含まれる。より好ましくは、Yは、Al、B、またはIn、または前記三価の元素の任意の組合せ、さらにより好ましくはAlおよび/またはBを表す。本発明によれば、XはAlを表すことが特に好ましい。

【0052】

本発明によれば、本発明の方法において使用されるBEAタイプの骨格構造を有するゼオライト材料によって示される $Y O_2 : X_2 O_3$ のモル比に関しては、特定の制限は存在しない。したがって、原則として、本発明のゼオライト材料は、任意の考え得る $Y O_2 : X_2 O_3$ のモル比を有していてもよい。したがって、例として、BEAタイプの骨格構造を有するゼオライト材料は、2から100の範囲に含まれる任意の $Y O_2 : X_2 O_3$ のモル比を有していてもよく、好ましくは、 $Y O_2 : X_2 O_3$ のモル比は、4から70、より好ましくは5から50、より好ましくは6から30、より好ましくは7から20、より好ましくは8から15、さらにより好ましくは9から13である。特に好ましい実施形態によれば、BEAタイプの骨格構造を有する本発明のゼオライト材料は10から11の範囲に含まれる $Y O_2 : X_2 O_3$ のモル比を有する。

30

【0053】

本発明によれば、本発明の方法の工程(2)で使用されるBEAタイプの骨格構造を有するゼオライト材料は、1種または複数の遷移金属を含有する。本発明の意味の範囲内で、「遷移金属」という用語は、主として周期律表の3から12族のいずれか1つに含まれる1種または複数の金属、特に周期4から6、好ましくは周期4および/または5のものを示す。より好ましくは、本出願において使用される「遷移金属」という用語は、周期律表の4から11族に含まれる1種または複数の金属、特に周期4から6、好ましくは周期4および/または5のものを示し、さらにより好ましくは、前記用語は、周期律表の5から11族、特に周期4から6、好ましくは周期4および/または5に含まれる1種または複数の金属を示し、さらにより好ましくは、前記用語は、6から11族、特に周期4から6、好ましくは周期4および/または5に含まれる1種または複数の金属、より好ましくは7から11族、特に周期4から6、特に周期4および/または5に含まれる1種または複数の金属を示し、「遷移金属」という用語は、周期律表の7から11族、特に周期4か

40

50

ら 6、好ましくは周期 4 および / または 5 に含まれる 1 種または複数の金属を示すことがさらに好ましい。

【0054】

したがって、本発明の方法の工程(2)で使用される B E A タイプの骨格構造を有するゼオライト材料に含まれる遷移金属は、本出願において定義された、「遷移金属」という用語の特定のおよび好ましい意味による 1 種または複数の遷移金属を好ましくは示す。本発明の特に好ましい実施形態によれば、ゼオライト材料は、C o、N i、C u、F e、A g、A u、P t、P d、R h およびこれらの 2 種以上の組合せからなる群から、より好ましくは C o、N i、C u、F e、およびこれらの 2 種以上の組合せからなる群から、より好ましくは C o、C u、F e、およびこれらの 2 種以上の組合せからなる群から選択される 1 種または複数の遷移金属を含み、さらにより好ましくは、ゼオライト材料は C u および / または F e、好ましくは F e を含有する。

10

【0055】

本発明の方法の工程(2)で使用されるゼオライト材料に含まれる遷移金属に関しては、前記遷移金属が、ゼオライト材料に実際に含まれる方法に関しては特定の制限は存在しない。したがって、遷移金属は、骨格元素として、非骨格元素として、または骨格元素と非骨格元素の両方としてゼオライト材料に含まれていてもよい。ゼオライト材料が 2 種以上のタイプの遷移金属を含有する実施形態によれば、前述のことが、ゼオライト材料に含まれる各遷移金属元素に対して独立に当てはまり、したがって、ゼオライト材料に含まれる 1 種または複数の他のタイプの遷移金属が、それぞれ、骨格元素として、非骨格元素として、または骨格および非骨格元素の両方としてその中に含まれているかどうかに関して、それとは独立に、これらの任意の 1 つは、骨格元素として、または非骨格元素として、または骨格元素および非骨格元素の両方としてのいずれかでゼオライト材料に含まれ得る。しかし、本発明の好ましい実施形態によれば、ゼオライト材料に含まれる 1 種または複数の遷移金属は、その中に少なくとも一部は非骨格元素として含まれ、さらにより好ましくは 1 種または複数の遷移金属は、B E A タイプの骨格構造を有するゼオライト材料に非骨格元素として含まれる。本発明の意味の範囲内で、「骨格元素」という用語は、ゼオライト材料の骨格構造に含まれる元素を表し、しかるに、非骨格元素は、骨格構造(一般にゼオライト材料に対して典型的な)によって形成される細孔および空洞中に存在する元素を表す。

20

30

【0056】

上記のように、本発明の方法の工程(2)で使用されるゼオライト材料に含まれる 1 種または複数の遷移金属の量に関しては、本出願による特定の制限は存在しない。したがって、本発明の方法の工程(1)で提供されるガストリームを、工程(2)においてゼオライト材料と接触させることにより、ガストリーム中に含まれる少なくとも 1 種の窒素酸化物の少なくとも一部の処理が可能であるならば、原則として、ゼオライト材料は、1 種または複数の遷移金属の任意の適切な量を含んでもよい。1 種または複数の遷移金属対 X_2O_3 のモル比という点から表すと、ゼオライト材料は、例として、0.005 から 10 の範囲に含まれるモル比、好ましくは 0.01 から 5、より好ましくは 0.05 から 2.5、より好ましくは 0.075 から 1.5、さらにより好ましくは 0.1 から 1 の範囲に含まれるモル比を示す。本発明の特に好ましい実施形態によれば、ゼオライト材料の F e : X_2O_3 のモル比は 0.2 から 0.7 の範囲である。

40

【0057】

本発明において、ゼオライト材料は、その骨格構造のタイプを特徴とする、したがって、反射が B E A タイプの骨格構造を有する物質に特有のその X 線回折パターンを特徴とする。この点において、そのパターンが B E A タイプの骨格に典型的な反射を含み、ゼオライト材料が、工程(1)で提供されるガストリーム中に含まれる 1 種または複数の窒素酸化物の少なくとも一部の変換のために適しているならば、本発明の方法の工程(2)で使用されるゼオライト材料の X 線回折パターンに含まれる反射に関しても、その相対強度に関しても、この場合もやはり特定の制限は存在しない。しかし、特に好ましい実施形態

50

によれば、B E Aタイプの骨格構造を有するゼオライト材料は、少なくとも以下の反射
【表 1】

| 強度(%) | 回折角 $2\theta/^\circ$ [Cu K(アルファ1)] |
|-----------|------------------------------------|
| [11 - 31] | [21.07 - 21.27] |
| 100 | [22.12 - 22.32] |
| [13 - 33] | [25.01 - 25.21] |
| [17 - 37] | [25.53 - 25.73] |
| [13 - 33] | [26.78 - 26.98] |
| [11 - 31] | [28.39 - 28.59] |
| [22 - 42] | [29.24 - 29.44] |
| [6 - 26] | [30.00 - 30.20] |
| [9 - 29] | [32.86 - 33.26] |
| [11 - 31] | [42.90 - 43.30] |

10

[ここで、100%は、X線粉末回折パターンにおける最大ピークの強度に関連する]
を含むX線回折パターンを示す。

【0058】

20

さらに好ましい本発明の実施形態によれば、B E Aタイプの骨格構造を有するゼオライ
ト材料は、少なくとも以下の反射

【表 2】

| 強度(%) | 回折角 $2\theta/^\circ$ [Cu K(アルファ1)] |
|-----------|------------------------------------|
| [11 - 31] | [21.12 - 21.22] |
| 100 | [22.17 - 22.27] |
| [13 - 33] | [25.06 - 25.16] |
| [17 - 37] | [25.58 - 25.68] |
| [13 - 33] | [26.83 - 26.93] |
| [11 - 31] | [28.44 - 28.54] |
| [22 - 42] | [29.29 - 29.39] |
| [6 - 26] | [30.05 - 30.15] |
| [9 - 29] | [33.01 - 33.11] |
| [11 - 31] | [43.05 - 43.15] |

30

[ここで、100%は、X線回折における最大ピークの強度に関連する]を含むX線回折
パターンを有する。

40

【0059】

前述のように、本発明の方法において使用されるゼオライト材料は、本出願の特定のお
よび好ましい意味による有機テンプレート不要合成法から得られるゼオライト材料である
。ゼオライト材料が得られる有機テンプレート不要の方法に関しては、方法が、本発明の
意味の範囲内で有機テンプレート不要の方法であり、方法が本発明の方法、特に工程(2
)における1種または複数の窒素酸化物の少なくとも一部の処理に関して使用されるのに
適しているならば、使用され得るまたはそれからゼオライト材料が得られる方法に関して
特定の制限は本発明に適用されない。本発明の好ましい実施形態によれば、B E Aタイプ
の骨格構造を有するゼオライト材料は、 $Y O_2$ および $X_2 O_3$ を含み、

(I) $Y O_2$ のための1種または複数の供給源、 $X_2 O_3$ のための1種または複数の供

50

給源、および B E A タイプの骨格構造を有する 1 種または複数のゼオライト材料を含む種結晶を含む混合物を調製する工程と、

(I I) 工程 (I) で得られた混合物を結晶化する工程と、

(I I I) 工程 (I I) で得られた B E A タイプの骨格構造を有するゼオライト材料を、1 種または複数の遷移金属とのイオン交換の手順にかける工程とを含む方法によって得られ、

ここで、Y は四価の元素であり、X は三価の元素であり、

工程 (I) で提供され、工程 (I I) で結晶化された混合物は、構造規定剤として有機テンプレートを含んでいない。

【 0 0 6 0 】

遷移金属含有ゼオライト材料が得られる好ましい方法によれば、ゼオライト材料が、B E A 骨格構造を有し、 $Y O_2$ および $X_2 O_3$ を含むならば、本方法の工程 (I I) で得られるゼオライト材料の数および / またはタイプに関して特定の制限は存在しない。したがって、例として、ゼオライト材料は、ゼオライトベータ、[B - S i - O] - B E A、[G a - S i - O] - B E A、[T i - S i - O] - B E A、アルミリッチベータ、C I T - 6、ツアーニック沸石、およびピュアシリカベータからなる群から選択される B E A 骨格構造を有する 1 種または複数のゼオライトを含んでいてもよく、好ましくは、工程 (I I) で得られるゼオライト材料は、ゼオライトベータを含み、さらにより好ましくは、B E A タイプの骨格構造を有するゼオライト材料は、ゼオライトベータである。

【 0 0 6 1 】

遷移金属含有ゼオライト材料が得られる好ましい方法において、B E A タイプの骨格構造を有するゼオライト材料は、工程 (I I) で得られる。前記材料は、 $Y O_2$ を含み、ここで、Y は、任意の考え得る四価の元素を表し、Y は、1 種またはいくつかの四価の元素を表す。本発明による好ましい四価の元素には、S i、S n、T i、Z r、および G e、ならびにこれらの組合せが含まれる。より好ましくは、Y は、S i、T i、もしくは Z r、または前記三価の元素の任意の組合せ、さらにより好ましくは S i および / または S n を表す。本発明によれば、Y は S i を表すことが特に好ましい。

【 0 0 6 2 】

遷移金属含有ゼオライト材料が得られる、好ましい方法によれば、 $Y O_2$ を含む B E A タイプの骨格構造を有するゼオライト材料は、工程 (I I) において結晶化され得るならば、 $Y O_2$ は、任意の考え得る形態で工程 (I) で提供され得る。好ましくは、 $Y O_2$ は、それ自体で、および / または化学成分として $Y O_2$ を含む化合物として、および / または本発明の方法の間に、(部分的にまたは全体的に) $Y O_2$ に化学的に変換される化合物として提供される。Y が S i、または S i と 1 種もしくは複数の他の四価の元素の組合せを表す、好ましい方法の好ましい実施形態において、工程 (I) で提供される $S i O_2$ のための供給源は、任意の考え得る供給源であることができる。したがって、例えば、すべてのタイプのシリカおよびケイ酸塩、好ましくは、フュームドシリカ、シリカヒドロゾル、反応性非晶質固体シリカ、シリカゲル、ケイ酸、水ガラス、メタケイ酸ナトリウム水和物、セスキケイ酸塩または二ケイ酸塩、コロイドシリカ、熱分解法シリカ、ケイ酸エステル、テトラアルコキシシラン、または 2 種以上のこれらの化合物の混合物が使用され得る。

【 0 0 6 3 】

工程 (I) による混合物が $S i O_2$ のための 1 種または複数の供給源を含む、遷移金属含有ゼオライト材料が得られる、好ましい方法の特に好ましい実施形態において、前記供給源は、好ましくは、シリカおよびケイ酸塩からなる群から選択される 1 種または複数の化合物、好ましくはケイ酸塩、より好ましくはアルカリ金属ケイ酸塩を含む。好ましいアルカリ金属ケイ酸塩の中で、アルカリ金属は、好ましくは L i、N a、K、R b、および C s からなる群から選択され、より好ましくは、アルカリ金属は、N a および / または K であり、さらにより好ましくは、アルカリ金属は N a である。特に好ましい実施形態によれば、工程 (I) で提供される混合物に好ましくは含まれる、 $S i O_2$ のための 1 種また

10

20

30

40

50

は複数の供給源は、水ガラス、好ましくはナトリウムおよび/またはカリウム水ガラス、さらにより好ましくはナトリウム水ガラスを含む。前記実施形態によれば、 SiO_2 のための1種または複数の供給源は、ケイ酸ナトリウムおよび/またはケイ酸カリウム、さらにより好ましくはケイ酸ナトリウムを含むことがさらに好ましく、本発明の特に好ましい実施形態において、 SiO_2 のための供給源はケイ酸ナトリウムである。

【0064】

特に好ましい代替の実施形態によれば、 YO_2 のための1種または複数の供給源は、1種または複数のケイ酸塩に加えて、 YO_2 のための1種または複数の他の供給源、詳細には、それに加えて SiO_2 のための1種または複数の他の供給源を含む。この点において、BEAタイプの骨格構造を有する有機テンプレート不要のゼオライト材料が、工程(I I)において結晶化され得るならば、1種または複数のケイ酸塩に加えて使用され得る、 YO_2 のための、好ましくは SiO_2 のための、1種または複数の追加の供給源に関しては特定の制限は存在しない。したがって、例として、 SiO_2 のための追加の1種または複数の供給源には、任意の1種のシリカ、好ましくはフュームドシリカ、シリカヒドロゾル、反応性非晶質固体シリカ、シリカゲル、ケイ酸、コロイドシリカ、熱分解法シリカ、ケイ酸エステル、テトラアルコキシシラン、または2種以上のこれらの化合物の混合物が含まれ得る。特に好ましい実施形態によれば、 SiO_2 のための1種または複数の追加の供給源は、1種または複数のシリカを含む。例として、追加で使用される1種または複数のシリカには、フュームドシリカ、シリカヒドロゾル、反応性非晶質固体シリカ、シリカゲル、コロイドシリカ、熱分解法シリカ、または2種以上のこれらの化合物の混合物が含まれ得る。しかし、本発明によれば、追加で使用される1種または複数のシリカには、1種または複数のシリカヒドロゾルおよび/または1種または複数のコロイドシリカ、さらにより好ましくは1種または複数のコロイドシリカが含まれることが好ましい。

10

20

【0065】

したがって、遷移金属含有ゼオライト材料が得られる好ましい方法によれば、工程(I)で提供される YO_2 のための1種または複数の供給源が、1種または複数のケイ酸塩、好ましくは1種または複数のアルカリ金属ケイ酸塩を含み、好ましくは、アルカリ金属はLi、Na、K、Rb、およびCsからなる群から選択され、より好ましくは、アルカリ金属はNaおよび/またはKであり、さらにより好ましくは、アルカリ金属はNaである実施形態が特に好ましい。さらに、前記特に好ましい実施形態によれば、 YO_2 のための1種または複数の供給源が、1種または複数のケイ酸塩に加えて、1種または複数のシリカ、好ましくは1種または複数のシリカヒドロゾルおよび/または1種または複数のコロイドシリカ、さらにより好ましくは、1種または複数のケイ酸塩に加えて1種または複数のコロイドシリカをさらにも含むことがさらに好ましい。あるいは、またはそれに加えて、工程(I)で提供される1種または複数のケイ酸塩が、水ガラス、好ましくはケイ酸ナトリウムおよび/またはケイ酸カリウム、さらにより好ましくはケイ酸ナトリウムを含むことがさらに好ましい。

30

【0066】

さらに、 X_2O_3 を含む、工程(I I)で得られるBEAタイプの骨格構造を有するゼオライト材料に関しては、Xは、任意の考え得る三価の元素を表してもよく、Xは、1種またはいくつかの三価の元素を表す。好ましい三価の元素には、Al、B、In、およびGa、ならびにこれらの組合せが含まれる。より好ましくは、Yは、Al、B、もしくはIn、または前記三価の元素の任意の組合せ、さらにより好ましくはAlおよび/またはBを表し、XはAlを表すことが特に好ましい。

40

【0067】

例えば、ホウ素が取り込まれる場合、例えば、トリエチルボラートまたはトリメチルボラート等の、例えば、遊離のホウ酸および/またはホウ酸塩および/またはホウ酸エステルが出発材料として使用され得る。

【0068】

工程(I)で提供される X_2O_3 のための1種または複数の供給源に関して、 X_2O_3

50

を含むB E Aタイプの骨格構造を有するゼオライト材料が、工程（I I）において、結晶化され得るならば、 X_2O_3 は任意の考え得る形態で提供され得るので、特定の制限は存在しない。好ましくは、 X_2O_3 は、それ自体で、および/または化学成分として X_2O_3 を含む化合物として、および/または本発明の方法の間に（部分的にまたは全体的に） X_2O_3 に化学的に変換される化合物として提供される。

【0069】

Xが、AlまたはAlと1種もしくは複数の他の三価の元素の組合せを表す、遷移金属含有ゼオライト材料が得られる好ましい方法のより好ましい実施形態において、工程（I）で提供される Al_2O_3 のための供給源は、任意の考え得る供給源であることができる。例えば、任意のタイプのアルミナおよびアルミン酸塩、例えばアルカリ金属アルミン酸塩等のアルミニウム塩、例えば、アルミニウムトリイソプロピレート等のアルミニウムアルコレート、例えば、アルミナ三水和物等の水和アルミナ、またはこれらの混合物が使用され得る。好ましくは、 Al_2O_3 のための供給源は、アルミナおよびアルミン酸塩からなる群から選択される少なくとも1種の化合物、好ましくはアルミン酸塩、より好ましくはアルカリ金属アルミン酸塩を含む。好ましいアルカリ金属アルミン酸塩の中で、少なくとも1つの供給源は、好ましくはアルミン酸ナトリウムおよび/またはアルミン酸カリウム、より好ましくはアルミン酸ナトリウムを含む。本発明の特に好ましい実施形態において、 Al_2O_3 のための供給源は、アルミン酸ナトリウムである。

10

【0070】

工程（I）で提供される、 YO_2 および X_2O_3 それぞれのための1種または複数の供給源の量に関しては、 YO_2 および X_2O_3 の両方を含むB E Aタイプの骨格構造を有する、有機テンプレート不要のゼオライト材料が、工程（I I）において結晶化され得るならば、遷移金属含有ゼオライト材料が得られる好ましい方法に特定の制限は適用されない。したがって、例として、工程（I）による混合物の $YO_2 : X_2O_3$ のモル比は、1から200の範囲であってもよく、好ましくは、混合物の $YO_2 : X_2O_3$ のモル比は5から100、より好ましくは10から50、より好ましくは15から40、より好ましくは20から30、さらにより好ましくは23から25の範囲である。本発明の特に好ましい実施形態によれば、工程（I）で提供される混合物の $YO_2 : X_2O_3$ のモル比は、23.5から24の範囲に含まれる。

20

【0071】

さらに好ましい、遷移金属含有ゼオライト材料が得られる好ましい方法の実施形態において、工程（I I）で得られるゼオライト材料は、1種または複数のアルカリ金属Mを含み、Mは、好ましくはLi、Na、K、Cs、およびこれらの2種以上の組合せからなる群から選択される。特に好ましい実施形態によれば、1種または複数のアルカリ金属Mは、Li、Na、K、およびこれらの2種以上の組合せからなる群から選択され、さらにより好ましくは、アルカリ金属Mは、Naおよび/またはK、さらにより好ましくはNaである。好ましい方法の特に好ましい実施形態において、アルカリ金属は、工程（I）で提供される、 YO_2 および/または X_2O_3 のための少なくとも1つの供給源中に、部分的にまたは全体的に含まれ、好ましくは、アルカリ金属はそこに全体的に含まれる。

30

【0072】

一般に、B E Aタイプの骨格構造を有するゼオライト材料が、工程（I I）で結晶化されるならば、アルカリ金属Mは好ましい方法の工程（I）による混合物中に、任意の考え得る量で含まれ得る。したがって、例として、工程（I）で提供される混合物中のM： YO_2 のモル比は、0.05から5の範囲であってもよく、好ましくは、工程（I）で提供され、工程（I I）で結晶化される混合物は、0.1から2、より好ましくは0.3から1、より好ましくは0.4から0.8、より好ましくは0.45から0.7、さらにより好ましくは0.5から0.65の範囲に含まれるM： YO_2 のモル比を示す。特に好ましい実施形態によれば、工程（I）による混合物中のM： YO_2 のモル比は、0.55から0.6の範囲である。

40

【0073】

50

したがって、一般に、有機テンプレート不要のB E Aタイプの骨格構造を有するゼオライト材料がまた、工程(I I)で結晶化され得るならば、 $Y O_2$ のための1種または複数の供給源の、 $X_2 O_3$ のための1種または複数の供給源の、および工程(I)で提供される混合物中に場合によって含まれる1種または複数のアルカリ金属Mの任意の考え得る量が、好ましい方法に使用され得る。したがって、例として、工程(I)による混合物中の $Y O_2 : X_2 O_3 : M$ のモル比は、(1から200) : 1 : (0.5から100)の範囲であってもよい。しかし、工程(I)で提供され、工程(I I)で結晶化される混合物によって示される $Y O_2 : X_2 O_3 : M$ のモル比は、(5から100) : 1 : (5から75)、より好ましくは(10から50) : 1 : (8から50)、より好ましくは(15から40) : 1 : (10から30)、より好ましくは(20から30) : 1 : (11から20)、さらにより好ましくは(23から25) : 1 : (12から15)の範囲に含まれることが好ましい。特に好ましい実施形態によれば、工程(I)で提供され、工程(I I)で結晶化される混合物の $Y O_2 : X_2 O_3 : M$ のモル比は、(23.5から24) : 1 : (13から14)の範囲に含まれる。

10

20

30

40

50

【0074】

本発明の好ましい方法によれば、種結晶が工程(I)で提供され、前記種結晶は、B E Aタイプの骨格構造を有するゼオライト材料を含む。一般に、B E Aタイプの骨格構造を有するゼオライト材料が工程(I I)で結晶化されるならば、前記種結晶は、B E Aタイプの骨格構造を有する任意のゼオライト材料を含むことができる。好ましくは、種結晶中に含まれるB E Aタイプの骨格構造を有するゼオライト材料は、遷移金属含有ゼオライト材料が得られる好ましい方法により得られるゼオライト材料である。より好ましくは、種結晶に含まれるB E Aタイプの骨格構造を有するゼオライト材料は、次に工程(I I)で結晶化されるB E Aタイプの骨格構造を有するゼオライト材料と同じものである。特に好ましいものは、ゼオライトベータ、より好ましくは本発明の方法により得られたゼオライトベータを含む種結晶である。特に好ましい実施形態において、種結晶は、ゼオライトベータ結晶、好ましくは、好ましい方法により得られるゼオライトベータ結晶である。

【0075】

遷移金属含有ゼオライト材料が得られる好ましい方法において、B E Aタイプの骨格構造を有するゼオライト材料が、工程(I I)で結晶化されるならば、任意の適切な量の種結晶が、工程(I)による混合物中に提供され得る。一般に、工程(I)による混合物中に含まれる種結晶の量は、 $Y O_2$ のための少なくとも1種の供給源中の $Y O_2$ の100質量%に対して、0.1から30質量%の範囲であり、好ましくは0.5から20質量%の種結晶が、工程(I I)で結晶化される混合物中に供給される。より好ましくは、工程(I)による混合物中に含まれる種結晶の量は、1から10質量%、より好ましくは1.5から5質量%、さらにより好ましくは2から4質量%の範囲である。特に好ましい実施形態によれば、工程(I)による混合物中で提供される種結晶の量は、2.5から3.5質量%の範囲である。

【0076】

好ましい方法による工程(I)において、混合物は、任意の考え得る手段によって調製されることができ、かきまぜによる、好ましくは攪拌の手段による混合が好ましい。

【0077】

好ましい方法によれば、工程(I)による混合物は、1種または複数の溶媒を好ましくはさらにも含む。この点において、 $Y O_2$ および $X_2 O_3$ を含むB E Aタイプの骨格構造を有するゼオライト材料が、工程(I I)における結晶化から得られ得るならば、任意の考え得る溶媒が、任意の適した量で使用され得る。したがって、例として、1種または複数の溶媒が、水、有機溶媒、およびこれらの混合物から、好ましくは、脱イオン水、アルコール、およびこれらの混合物からなる群から、より好ましくは、脱イオン水、メタノール、エタノール、プロパノール、およびこれらの混合物からなる群から選択され得る。特に好ましい実施形態によれば、水だけ、好ましくは脱イオン水だけが、溶媒として工程(I)による混合物中に含まれる。

【 0 0 7 8 】

好ましい方法の工程 (I) による混合物中に、好ましくは提供される 1 種または複数の溶媒の量に関しては、 $Y O_2$ および $X_2 O_3$ を含む B E A タイプの骨格構造を有する、有機テンプレート不要のゼオライト材料が、工程 (I I) で結晶化され得るならば、この場合もやはり特定の制限は適用されない。したがって、例として、溶媒が水を含む、特に好ましい実施形態によれば、混合物の $H_2 O : Y O_2$ のモル比は、5 から 1 0 0 の範囲であってもよく、 $H_2 O : Y O_2$ のモル比は、好ましくは 1 0 から 5 0 、より好ましくは 1 3 から 3 0 、さらにより好ましくは 1 5 から 2 0 の範囲に含まれる。特に好ましい、好ましい方法の実施形態によれば、本発明の方法の工程 (I) で提供され、工程 (I I) で結晶化される混合物の $H_2 O : Y O_2$ のモル比は、1 7 から 1 8 の範囲に含まれる。

10

【 0 0 7 9 】

一般に、B E A タイプの骨格構造を有するゼオライト材料が、工程 (I) による混合物から結晶化されるならば、好ましい方法による工程 (I I) は、任意の考え得る方法で実施され得る。混合物は、任意のタイプの容器中で結晶化でき、この場合、かきまぜの手段を、好ましくは容器の回転および / または攪拌によって、より好ましくは混合物を攪拌することによって使用するのが好ましい。

【 0 0 8 0 】

好ましい方法によれば、混合物は、工程 (I I) における結晶化プロセスの少なくとも一部の間好ましくは加熱される。一般に、B E A タイプの骨格構造を有するゼオライト材料が、混合物から結晶化されるならば、混合物は、任意の考え得る結晶化の温度まで加熱され得る。好ましくは、混合物は、8 0 から 2 0 0 、より好ましくは 9 0 から 1 8 0 、より好ましくは 1 0 0 から 1 6 0 、より好ましくは 1 1 0 から 1 4 0 、さらにより好ましくは 1 1 5 から 1 3 0 の範囲の結晶化の温度まで加熱される。

20

【 0 0 8 1 】

好ましい方法の工程 (I I) における好ましい加熱は、B E A タイプの骨格構造を有するゼオライト材料の結晶化に適した任意の考え得る方法で実施され得る。一般に、加熱は、1 つの結晶化の温度で行われ得て、または異なる温度の間で変化し得る。好ましくは、結晶化の温度に達するために加熱ランプが使用され、この場合、加熱速度は、好ましくは 1 0 から 1 0 0 / 時間、より好ましくは 2 0 から 7 0 / 時間、より好ましくは 2 5 から 6 0 / 時間、より好ましくは 3 0 から 5 0 / 時間、さらにより好ましくは 3 5 から 4 5 / 時間の範囲である。

30

【 0 0 8 2 】

好ましい方法の好ましい実施形態において、工程 (I) による混合物は、工程 (I I) において、常圧に対して高い圧力に供される。

【 0 0 8 3 】

工程 (I) による混合物中に溶媒が存在する、好ましい方法の実施形態において、工程 (I I) における加熱が、ソルボサーマル条件下 (混合物が、使用される溶媒の自生圧力で結晶化されることを意味する) 、例えば、ソルボサーマル条件を生じるのに適している、オートクレーブまたは他の結晶化容器中で加熱を行うことによって実施されることがさらに好ましい。溶媒が水、好ましくは脱イオン水を含む、またはそれからなる、特に好ましい実施形態において、工程 (I I) での加熱は、したがって好ましくは水熱条件下で実施される。

40

【 0 0 8 4 】

遷移金属含有ゼオライト材料が得られる、好ましい方法における結晶化のために使用され得る装置は、結晶化プロセスのための所望のパラメーター、特に、特定の結晶化条件が必要な好ましい実施形態に関して実現され得るならば、特に制限されない。ソルボサーマル条件下で実施される好ましい実施形態において、任意のタイプのオートクレーブまたは熟成容器が使用され得る。

【 0 0 8 5 】

一般に、好ましい方法の工程 (I I) における結晶化プロセスの持続期間は、特に限定

50

されない。工程（I）による混合物の加熱が関与する好ましい実施形態において、前記結晶化プロセスは、5から200時間、より好ましくは20から160時間、より好ましくは60から140時間、さらにより好ましくは100から130時間の範囲の期間実施される。

【0086】

混合物が工程（II）において加熱される、好ましい方法の好ましい実施形態によれば、BEAタイプの骨格構造を有するゼオライト材料が結晶化されるならば、前記加熱は、結晶化プロセス全体において、またはその1つまたは複数の部分のみにおいて実施され得る。好ましくは、加熱は、結晶化の全体の期間の間に実施される。

【0087】

一般に、好ましい方法のプロセスは、後処理のためのさらなる工程、および/または工程（I）で提供された混合物から工程（II）で結晶化された、BEAタイプの骨格構造を有するゼオライト材料のさらなる物理的および/または化学的変換を場合によって含むことができる。結晶化された材料は、例えば、任意の数および順序の単離および/または洗浄および/または乾燥手順に供することができ、この場合、工程（II）における結晶化から得られるゼオライト材料は、好ましくは、1つまたは複数の単離手順に、より好ましくは、1つまたは複数の単離および1つまたは複数の洗浄手順に、さらにより好ましくは、1つまたは複数の単離、1つまたは複数の洗浄、および1つまたは複数の乾燥手順に供される。

【0088】

工程（II）で結晶化された有機テンプレート不要のゼオライト材料が、1つまたは複数の単離手順に供される、好ましい方法の好ましい実施形態に関しては、前記結晶化された生成物の単離は、任意の考え得る手段によって達成され得る。好ましくは、結晶化された生成物の単離は、ろ過、限外ろ過、膜分離、遠心分離および/またはデカンテーション法の手段によって達成され、ろ過法は、吸引および/または加圧のろ過工程を含むことができる。

【0089】

1つまたは複数の任意選択の洗浄手順に関して、任意の考え得る溶媒が使用され得る。使用され得る洗浄剤は、例えば、水、メタノール、エタノールもしくはプロパノール等のアルコール、またはこれらの2種以上の混合物である。混合物の例は、メタノールとエタノール、もしくはメタノールとプロパノール、もしくはエタノールとプロパノール、もしくはメタノールとエタノールとプロパノール等の2種以上アルコールの混合物、または、水とメタノール、もしくは水とエタノール、もしくは水とプロパノール、もしくは水とメタノールとエタノール、もしくは水とメタノールとプロパノール、もしくは水とエタノールとプロパノールもしくは水とメタノールとエタノールとプロパノール等の水と少なくとも1種のアルコールの混合物である。水、または水と少なくとも1種のアルコール、好ましくは水とエタノールの混合物が好ましく、脱イオン水が、唯一の洗浄剤として非常に特別好ましい。

【0090】

好ましくは、分離されたゼオライト材料は、洗浄剤、好ましくは洗浄水のpHが、標準ガラス電極を介して測定した、6から8、好ましくは6.5から7.5の範囲であるまで洗浄される。

【0091】

さらに、1つまたは複数の任意選択の乾燥工程に関しては、原則として、乾燥の任意の考え得る手段が使用され得る。しかし、乾燥手順には、好ましくは、BEAタイプの骨格構造を有するゼオライト材料への加熱および/または加圧が含まれる。好ましい方法の選択的に好ましい実施形態において、1つまたは複数の乾燥工程には、スプレー乾燥、好ましくは本発明の方法の工程（II）で結晶化されたゼオライト材料の噴霧造粒が関与してもよい。

【0092】

少なくとも1つの乾燥工程を含む実施形態において、乾燥温度は、好ましくは25 から150、より好ましくは60から140、より好ましくは70から130の範囲、さらにより好ましくは75から125の範囲である。乾燥の所要期間は、好ましくは2から60時間の範囲、より好ましくは6から48時間、さらにより好ましくは12から24時間の範囲である。

【0093】

一般に、好ましい方法に含まれる任意選択の洗浄および/または乾燥手順は、考えられる任意の順序で実施され、所望の頻度で反復され得る。

【0094】

したがって、遷移金属含有ゼオライト材料が得られる好ましい方法によれば、工程(I I)の後、工程(I I I)の前に、前記方法が、1つまたは複数の以下の

(A)工程(I I)で得られたB E Aタイプの骨格構造を有するゼオライト材料を、好ましくはろ過によって単離する工程と、

(B)工程(I I)で得られたB E Aタイプの骨格構造を有するゼオライト材料を、場合によって洗浄する工程、および/または

(C)工程(I I)で得られたB E Aタイプの骨格構造を有するゼオライト材料を、場合によって乾燥する工程と

をさらに含むことが好ましい。

【0095】

この場合、工程(A)および/または(B)および/または(C)は、任意の順序で実施され得て、1つまたは複数の前記工程は、好ましくは1回または複数回反復される。

【0096】

好ましくは、好ましい方法は、工程(I I)により結晶化されたゼオライト材料を、より好ましくはそのろ過によって単離する少なくとも1つの工程(A)を含む。好ましい方法によれば、少なくとも1つの単離の工程(A)の後、ゼオライト材料は、少なくとも1つの乾燥の工程(C)に供され、より好ましくは、ゼオライト材料は、少なくとも1つの乾燥工程の前に、少なくとも1つの洗浄の工程(B)に供されることがさらに好ましい。特に好ましい実施形態において、工程(I I)により結晶化されたゼオライト材料は、少なくとも1つの単離する工程(A)に供され、続いて少なくとも1つの洗浄の工程(B)が行われ、続いて少なくとも1つの乾燥の工程(C)が実施される。

【0097】

ゼオライト材料が得られる好ましい方法の、選択的に好ましい他の実施形態によれば、工程(I I)で結晶化されたゼオライト材料は、1つまたは複数の乾燥の工程、好ましくは1つまたは複数のスプレー乾燥または噴霧造粒の工程に直接供され、前記1つまたは複数のスプレー乾燥または噴霧造粒の工程は、予めゼオライト材料を単離するまたは洗浄することなく実施されることが特に好ましい。本発明の方法の工程(I I)で得られた混合物を直接スプレー乾燥または噴霧造粒の段階にかけることは、単離および乾燥が単一の段階で実施されるという利点を有する。したがって、好ましい方法のこの実施形態によれば、有機テンプレート化合物の除去が回避されるだけでなく、合成後の後処理工程の数も最小化される特に好ましい方法が提供され、この結果、B E Aタイプの骨格構造を有する有機テンプレート不要のゼオライト材料が、極めて簡易化された方法から得ることができる。

【0098】

好ましい方法によれば、工程(I I)で結晶化されたゼオライト材料は、1つまたは複数のイオン交換手順に供され、この場合、本発明による「イオン交換」という用語は、一般に、ゼオライト材料に含まれる非骨格イオン元素および/または分子を表す。より具体的には、本発明によれば、工程(I I)で結晶化されたゼオライト材料は、本発明の特定のおよび好ましい実施形態による1種または複数の遷移金属で、特に好ましくは鉄でイオン交換される。

【0099】

10

20

30

40

50

好ましい方法の工程 (I I I) で実施されるイオン交換手順に関しては、適用される特定の含浸方法に関しても、前記工程が反復されるかどうか、反復される場合、前記工程が反復される回数に関しても、特定の制限は存在しない。したがって、例として、イオン交換は、変換されるイオンが適切に溶解される溶媒または溶媒混合物を用いて実施され得る。使用され得る溶媒のタイプに関して、交換されるイオンがその中で溶媒和され得るならば、この点において、この場合もやはり特定の制限は存在しない。したがって、例として、使用され得る溶媒または溶媒の混合物には、水、およびその2種以上の混合物を含めたアルコール、特に、 $C_1 \sim C_4$ 、好ましくは $C_1 \sim C_3$ アルコール、詳細には、メタノール、エタノールまたはプロパノールの中で選択される短鎖アルコールが含まれる。混合物の例は、メタノールとエタノール、もしくはメタノールとプロパノール、もしくはエタノールとプロパノール、もしくはメタノールとエタノールとプロパノール等の2種以上アルコールの混合物、または水とメタノール、もしくは水とエタノール、もしくは水とプロパノール、もしくは水とメタノールとエタノール、もしくは水とメタノールとプロパノール、もしくは水とエタノールとプロパノール、もしくは水とメタノールとエタノールとプロパノール等の水と少なくとも1種のアルコールの混合物である。しかし、好ましい方法によれば、工程 (I I I) で実施される1つまたは複数のイオン交換手順のための溶媒として、水、または水と1種または複数のアルコールの混合物が好ましく、水とエタノールの混合物がさらに好ましく、脱イオン水が特に好ましい。

10

【 0 1 0 0 】

工程 (I I I) によるイオン交換手順で好ましくは使用される1つまたは複数の溶媒の量に関しては、1種または複数の遷移金属が、工程 (I I) で得られたゼオライト材料中で、非骨格元素として効率的に変換され得るならば、好ましい方法による特定の制限はこの場合もやはり存在しない。したがって、例として、過剰の溶媒または溶媒混合物が、工程 (I I I) によるイオン交換手順で使用され得て、ここで、溶媒和された遷移金属が、工程 (I I) で得られたゼオライト材料の多孔質系に侵入し得て、対照的に、1種または複数の遷移金属がそれに対して変換されるゼオライト材料に含まれているイオンは、溶媒または溶媒混合物に適切に溶媒和され、したがってゼオライト材料の多孔質系から出ることが可能になる。あるいは、しかし、溶媒または溶媒混合物に溶媒和された1種または複数の遷移金属が、初期の (*insipient*) 湿式含浸法による毛管作用によってゼオライト材料の多孔質系に侵入するように、イオン交換は、ゼオライト材料の多孔質体積に対してわずかに過剰である、またはほぼ相当する、またはわずかに及ばない溶媒または溶媒混合物の体積で達成され得る。特に、前記イオン交換技術を使用する本発明の特定の実施形態によれば、イオン交換プロセスは、いずれのイオンも必然的にゼオライト材料を離れることなしに、工程 (I I) で得られたゼオライト材料の多孔質系の内部で、過剰の溶媒を介して直接起こる。しかし、本発明によれば、工程 (I I I) のイオン交換手順は、過剰な溶媒または溶媒混合物により実施されることが好ましく、例として、0.1から20の範囲の液体対固体の質量比が使用され得る。しかし、本発明の前記好ましい実施形態によれば、液体対固体の質量比は、溶媒または溶媒混合物対工程 (I I) で得られたゼオライト材料の質量比であるときは、1から15、より好ましくは2から12、より好ましくは3から10、より好ましくは4から9、さらにより好ましくは5から8の範囲に含まれることが好ましい。本発明の特に好ましい実施形態によれば、工程 (I I I) のイオン交換手順で使用される液体対固体質量比は6から7の範囲に含まれる。

20

30

40

【 0 1 0 1 】

好ましい方法によれば、工程 (I I I) で得られる材料にイオン変換される1種または複数の遷移金属の総量は、それぞれの金属酸化物として計算して、即ち、1種または複数の遷移金属として Co 、 Ni 、 Cu 、 Fe 、 Ag 、 Au 、 Pt 、 Pd 、 Rh およびこれらの2種以上の組合せを含むゼオライト材料の特に好ましい実施形態によれば、それぞれ CoO 、 NiO 、 CuO 、 Fe_2O_3 、 Ag_2O 、 Au_2O_3 、 PtO_2 、 PdO 、および Rh_2O_3 として計算して、好ましくは0.1から25質量%の範囲に含まれ、100質量%はイオン交換された材料の総質量を表す。したがって、工程 (I I I) で使用される

50

イオン交換手順のタイプは、特にまた、好ましくはそれに使用される溶媒もしくは溶媒混合物のタイプおよび/または量に関して適切に選択され、イオン交換される材料中の1種または複数の遷移金属の適切な担持 (loading) を達成するために、好ましくは前記好ましい質量%の範囲に含まれる担持を達成するために、必要なら1回または複数回反復される。好ましい発明によれば、工程 (III) で得られるイオン交換された材料中の1種または複数の遷移金属の総量は、0.1から20質量%、より好ましくは0.25から15質量%、より好ましくは0.5から10質量%、より好ましくは1から8質量%、より好ましくは2から7質量%、より好ましくは3から6質量%、さらにより好ましくは4から6質量%の範囲に含まれることがさらに好ましい。本発明の特に好ましい実施形態によれば、1種または複数の遷移金属の総量は、4.5から5.5質量%の範囲に含まれる。

【0102】

好ましい方法によれば、工程 (I) で結晶化されたゼオライト材料が、工程 (III) において、Co、Ni、Cu、Fe、Ag、Au、Pt、Pd、Rhおよびこれらの2種以上の組合せからなる群から、より好ましくはCo、Ni、Cu、Fe、およびこれらの2種以上の組合せからなる群から、より好ましくはCo、Cu、Fe、およびこれらの2種以上の組合せからなる群から選択される1種または複数の遷移金属でイオン交換され、さらにより好ましくは、ゼオライト材料が、Cuおよび/またはFeで、好ましくはFeでイオン交換されることがさらに好ましい。ゼオライト材料が、工程 (III) において、鉄単独でイオン交換される、好ましい方法の特に好ましい実施形態によれば、工程 (III) で得られるイオン交換された材料中の鉄の量に関しては、特定の制限は存在しない。しかし、本発明の方法の工程 (2) で使用されるゼオライト材料が得られる、好ましい方法の好ましい実施形態によれば、その総量は、 Fe_2O_3 として計算されて0.1から25質量%の範囲に含まれることが好ましい。他の好ましい実施形態によれば、鉄の総量は、0.1から20質量%、より好ましくは0.25から15質量%、より好ましくは0.5から10質量%、より好ましくは1から8質量%、さらにより好ましくは4から6の範囲に含まれる。これらの特に好ましい実施形態によれば、工程 (III) においてイオン交換される鉄の総量は、 Fe_2O_3 として計算されて、3から5.5質量%の範囲に含まれる。

【0103】

工程 (III) におけるイオン交換のための本発明の方法で使用され得る、特定の遷移金属化合物に関しては、工程 (I) で得られたゼオライト材料が、イオン交換されたゼオライト材料を得るために、それでイオン交換され得るならば、特定の制限は適用されない。したがって、例として、好ましい方法の工程 (III) において、遷移金属として好ましくは使用され得る鉄化合物に関しては、任意の適した鉄化合物または鉄化合物の混合物を使用でき、好ましくは Fe^{2+} および/または Fe^{3+} イオン含有化合物が使用され、最も好ましくは Fe^{2+} 含有化合物が使用される。他の例として、本発明の方法の工程 (III) において、遷移金属として好ましくは使用され得る銅化合物に関しては、任意の適した銅化合物または銅化合物の混合物を使用でき、好ましくは、 Cu^{2+} および/または Cu^+ イオン含有化合物が使用され、最も好ましくは、 Cu^{2+} 含有化合物が使用される。溶媒または溶媒混合物がイオン交換工程 (III) で使用される、好ましい方法の好ましい実施形態によれば、使用される溶媒または溶媒混合物中の1種または複数の遷移金属の溶解度は、好ましくは、溶媒または溶媒混合物中の1種または複数の遷移金属の濃度が、本発明の特定のおよび/または好ましい実施形態による遷移金属の担持を有するゼオライト材料を得るのに適しているようなものであり、工程 (I) から得られたBEAタイプの骨格構造を有するゼオライト材料の前記担持が、このような溶液を用いた場合、5回以下のイオン交換手順の後、好ましくは4回以下の後、より好ましくは3回以下の後、より好ましくは2回または3回の後、さらにより好ましくは、このような溶液を用いて1回のみイオン交換手順の後に達成されることが好ましい。

【0104】

したがって、例として、1種または複数の遷移金属が鉄を含む、好ましい方法の特に好ましい実施形態によれば、任意の適した鉄(II)および/または鉄(III)化合物、好ましくは任意の鉄(II)化合物、例えば、鉄ハロゲン化物、好ましくは鉄塩化物および/または鉄臭化物、より好ましくは鉄塩化物、鉄過塩素酸塩、鉄亜硫酸塩、鉄硫酸塩、鉄硫酸水素塩、鉄亜硝酸塩、鉄硝酸塩、鉄リン酸二水素塩、鉄リン酸水素塩、鉄炭酸塩、鉄炭酸水素塩、鉄酢酸塩、鉄クエン酸塩、鉄マロン酸塩、鉄シュウ酸塩、鉄酒石酸塩、およびこれらの2種以上の混合物からなる群から選択される、1種または複数の鉄(II)および/または鉄(III)塩、より好ましくは1種または複数の鉄(II)塩が使用され得る。好ましくは、本発明の方法の工程(III)におけるイオン交換のために使用される1種または複数の鉄化合物は、鉄塩化物および/または鉄臭化物、好ましくは鉄塩化物、鉄過塩素酸塩、鉄硫酸塩、鉄硝酸塩、鉄酢酸塩、およびこれらの2種以上の混合物からなる群から好ましくは選択され、好ましくは、1種または複数の鉄化合物は鉄(II)化合物である。本発明の特に好ましい実施形態によれば、本発明の方法の工程(III)におけるイオン交換のために使用される鉄は、鉄硫酸塩、好ましくは硫酸鉄(II)を含み、さらにより好ましくは、硫酸鉄(II)が、工程(III)における鉄化合物として使用される。

10

【0105】

他の例として、1種または複数の遷移金属が銅を含む、好ましい方法の好ましい実施形態によれば、任意の適した銅(I)および/または銅(II)化合物を使用でき、好ましくは銅(II)塩である銅(II)化合物が使用するのが好ましい。したがって、例として、銅(II)ハロゲン化物、好ましくは塩化銅(II)および/または臭化銅(II)、より好ましくは塩化銅(II)、過塩素酸銅(II)、亜硫酸銅(II)、硫酸水素銅(II)、硫酸銅(II)、亜硝酸銅(II)、硝酸銅(II)、リン酸二水素銅(II)、リン酸水素銅(II)、リン酸銅(II)、炭酸水素銅(II)、炭酸銅(II)、酢酸銅(II)、クエン酸銅(II)、マロン酸銅(II)、シュウ酸銅(II)、酒石酸銅(II)、およびこれらの2種以上の混合物からなる群から選択される1種または複数の銅(II)塩を使用でき、より好ましくは、銅(II)塩は、塩化銅(II)および/または臭化銅(II)、好ましくは塩化銅(II)、硫酸銅(II)、硝酸銅(II)、酢酸銅(II)、およびこれらの2種以上の混合物からなる群から選択される。本発明の特に好ましい実施形態によれば、本発明の方法の工程(III)におけるイオン交換のために使用される銅は、酢酸銅(II)を含み、より好ましくは、イオン交換に使用される銅化合物は酢酸銅(II)である。

20

30

【0106】

前記で概説されたように、イオン交換工程(III)は1つまたは複数のイオン交換手順を含んでいてもよい。好ましい方法の好ましい実施形態によれば、本発明の方法の工程(II)で得られたゼオライト材料は、1種または複数の遷移金属による1つまたは複数のイオン交換手順の前に、最初に、H⁺および/またはアンモニウムで、好ましくはH⁺でイオン交換される。好ましい方法によれば、工程(II)で得られたゼオライト材料はまた、工程(III)における1種または複数の遷移金属によるイオン交換の前に焼成の工程に供され得る。工程(II)で得られたゼオライト材料が焼成される、前記好ましい方法の任意選択の実施形態によれば、前記焼成は、生じる材料が、本発明の特定のおよび好ましい実施形態による1種または複数の遷移金属でイオン交換され得るならば、任意の適した温度で、任意の考え得る所要期間実施され得る。したがって、例として、焼成温度は250から700の範囲であってもよく、焼成温度は、好ましくは300から600、より好ましくは350から550、さらにより好ましくは400から500の範囲に含まれる。イオン交換の前の焼成工程を含めた、好ましい方法の特に好ましい実施形態によれば、工程(II)で得られたゼオライト材料は、1種または複数の遷移金属によるイオン交換の前に、430から470の範囲に含まれる温度で焼成される。さらに、工程(III)におけるイオン交換の前に場合によって使用される、焼成手順の所要期間に関しては、焼成は、0.5から24時間の範囲の期間実施でき、焼成の持続期間は、好

40

50

ましくは1から18時間、より好ましくは2から12時間、より好ましくは3から10時間、さらにより好ましくは3.5から8時間の範囲である。特に好ましい実施形態によれば、1種または複数の遷移金属によるイオン交換の前に実施される焼成手順は、4から6時間の所要期間実施される。焼成が実施される雰囲気に関しては、特定の制限は適用されず、焼成が窒素、空気、またはその混合物の雰囲気下で実施されることが好ましい。特に好ましい実施形態によれば、焼成は、空气中で実施される。

【0107】

したがって、好ましい方法の特定の実施形態によれば、工程(II)で得られたゼオライト材料は、 H^+ および/もしくは NH_4^+ で、好ましくは H^+ で場合によってイオン交換され得て、ならびに/または工程(III)におけるイオン交換の前に、好ましくはおよび場合によって焼成される。本発明の好ましい実施形態によれば、工程(II)で得られたゼオライト材料は、工程(III)におけるイオン交換の前に、まず、 H^+ でイオン交換される。この点において、例えば、工程(II)で得られたゼオライト材料に含まれるイオン性非骨格元素を H^+ に変換するために、ゼオライト材料の、酸性媒体によるおよび特に酸性溶液による等の、酸による処理等の任意の考え得るイオン交換手順が使用され得る。しかし、本発明によれば、前記非骨格元素の H^+ へのイオン交換は、まず、ゼオライト材料を1種または複数のアンモニウム含有溶液と接触させる手段による等で、ゼオライト材料に含まれる1種または複数のイオン性非骨格元素をアンモニウムにイオン交換することによって達成され、その後、アンモニウムでイオン交換されているゼオライト材料は焼成されることが特に好ましい。前記特に好ましい実施形態によれば、アンモニウム交換手順、続いて実施される焼成手順は、1回または複数回反復され、好ましく2回反復され、このようにして、本発明の方法の工程(II)で得られたゼオライト材料のH形が得られる。

10

20

【0108】

したがって、工程(III)における、BEAタイプの骨格構造を有するゼオライト材料のイオン交換が、

(IIIa)工程(II)で得られたBEAタイプの骨格構造を有するゼオライト材料に含まれる、1種または複数のイオン性非骨格元素を H^+ および/もしくは NH_4^+ 、好ましくは H^+ に場合によって交換する工程、ならびに/または、

(IIIb)工程(II)もしくは(IIIa)で得られた、BEAタイプの骨格構造を有するゼオライト材料を場合によって焼成する工程、ならびに/または

(IIIc)任意の工程(II)、(IIIa)、もしくは(IIIb)で得られた、BEAタイプの骨格構造を有するゼオライト材料に含まれる1種もしくは複数のイオン性非骨格元素を、1種もしくは複数の遷移金属に変換する工程、の1つまたは複数の工程を含む本発明の実施形態が、さらに好ましい。

30

【0109】

その用途の特定の必要性に応じて、本出願の特定のおよび好ましい実施形態による、遷移金属を含有するBEAタイプの骨格構造を有するゼオライト材料は、上記の分離技術、例えば、デカンテーション、ろ過、遠心分離、または噴霧から得られる、粉末、スプレー粉末またはスプレー顆粒の形態のように、それ自体で使用することができる。

40

【0110】

多くの工業用途において、一部のユーザーにとっては、ゼオライト材料を粉末または噴霧物質、即ち、その母液からの分離によって、洗浄および乾燥、ならびに後続の焼成も場合によって含めて得られるゼオライト材料としてではなく、さらに処理されて成形品を生じるゼオライト材料を使用することが望ましいことがしばしばである。このような成形品は、特に多くの工業プロセス、例えば、本発明のゼオライト材料が触媒または吸着剤として使用される多くのプロセスで必要である。

【0111】

したがって、本発明の方法の工程(2)において、BEAタイプの骨格構造を有する本発明のゼオライト材料を含む成形品は、工程(1)で提供されたガストリームを工程(

50

2)において、遷移金属含有ゼオライト材料と接触させるために好ましくは使用される。

【0112】

一般に、粉末または噴霧ゼオライト材料は、任意の他の化合物を用いずに、例えば、適切な圧縮によって成形品に付形して、所望の幾何学的形状、例えば、タブレット、シリンダー、ストランド（例えば、星形ストランド）、球体、モノリシック構造（例えば、ハニカム構造）等の成形品を得ることができる。

【0113】

しかし、好ましくは、ゼオライト材料は、適した耐熱性結合剤と混合されるか、またはそれでコートされる。一般に、適した結合剤は、結合剤なしでも存在し得る物理吸着を超える、結合されるゼオライト材料粒子との間に付着性および/または凝集力を付与するすべての化合物である。このような結合剤の例は、例えば、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 TiO_2 、 ZrO_2 もしくは MgO または粘土、または2種以上のこれらの化合物の混合物等の金属酸化物である。使用され得る天然由来の粘土には、モンモリロナイトおよびカオリン系が含まれ、これらの系には、一般に、ディキシー（Dixie）、マクナミー（McNamee）、ジョージア（Georgia）粘土およびフロリダ（Florida）粘土として知られているサブベントナイト（subbentonite）、およびカオリン（kaolin）、または主な鉱物成分が、ハロイサイト（halloysite）、カオリナイト（kaolinite）、デッカイト（dickite）、ナクライト（nacreite）、またはアナウキサイト（anauxite）であるその他のものが含まれる。このような粘土は、もともと発掘された原料の状態で使用され得るか、または最初に、焼成、酸処理もしくは化学的変性に供され得る。さらに、本発明によるゼオライト材料は、シリカ-アルミナ、シリカ-マグネシア、シリカ-ジルコニア、シリカ-トリア、シリカ-ベリリアおよびシリカ-チタニア等の多孔質マトリックス材料、ならびにシリカ-アルミナ-トリア、シリカ-アルミナ-ジルコニア、シリカ-アルミナ-マグネシアおよびシリカ-マグネシア-ジルコニア等の三元組成物と複合体を形成し得る。

【0114】

また、好ましくは、ゼオライト材料は、上記のように、適切な耐熱性結合剤による混合またはコーティングの後、場合によって、例えば水でスラリーの形にされ、これは適切な耐熱性担体上に堆積される。スラリーはまた、例えば、安定剤、消泡剤、促進剤等の他の化合物を含んでもよい。典型的には、担体は、しばしば「ハニカム」担体として言及される、それを通して延びる複数の微細で、平行なガスフロー通路を有する1種または複数の耐熱性体を含むメンバーを含む。このような担体は、当技術分野でよく知られており、コーゼライト等の任意の適した材料から作られ得る。

【0115】

本発明は、窒素酸化物を含有するガストリームの処理のための方法を提供することに加えて、窒素酸化物を含有するガストリームの処理のための、好ましくは、本出願において定義された、その任意の特定のまたは好ましい実施形態による本発明の方法を適用するための装置にさらに関する。

【0116】

したがって、本発明はまた、窒素酸化物を含有する、好ましくは NO_x および/または N_2O を含有するガストリームを処理するための装置であって、

(i) 処理されるガストリームと流体接触して提供される触媒床

を備え、触媒床が、遷移金属を含有するBEAタイプの骨格構造を有するゼオライト材料を含み、ゼオライト材料が、有機テンプレート不要の合成法から得られる、装置に関する。

【0117】

本発明の装置の触媒床に関しては、前記触媒は、処理されるガストリームとの流体接触がその運転の間に達成され得るならば、任意の適した形態で提供され得る。したがって、原則として、触媒床は、固定床触媒として、または流動床触媒としてのいずれかで考案でき、固定および流動床触媒の組合せも、本発明によれば同様に使用され得る。しかし、

本発明の装置で提供される触媒床は、固定床触媒として考案されることが好ましい。

【0118】

さらに、本発明の装置で提供される触媒の組成物に関しては、組成物が、ガストリームと触媒床に含まれる遷移金属を含有するBEAタイプの骨格構造を有するゼオライト材料との流体接触を提供するのに適しているならば、この場合もやはり特定の制限は存在しない。したがって、本発明の特定の実施形態によれば、触媒床は、本質的に遷移金属を含有するBEAタイプの骨格構造を有するゼオライト材料からなってもよく、または代替の実施形態によれば、前記ゼオライト材料に加えて1種または複数の他の成分を含んでもよい。本発明の特に好ましい実施形態によれば、遷移金属含有ゼオライト材料は、次いで本発明の装置の触媒床を形成する成形品中に含まれる。前記特に好ましい実施形態によれば、遷移金属含有ゼオライト材料を含む成形品が、本発明の装置の触媒床を形成することがさらに好ましく、前記成形品は、工程(2)で使用される遷移金属含有ゼオライト材料が成形品中に含まれる、本発明の方法の特定のおよび好ましい実施形態により定義された成形品であることが特に好ましい。

10

【0119】

本発明の装置の触媒床に含まれ、それが好ましくは成形品の形態で提供される遷移金属含有ゼオライト材料に関しては、本発明の装置で使用されるゼオライト材料は、本発明の方法で使用されるゼオライト材料に関連して本発明の任意の特定のおよび好ましい実施形態に対応することが好ましい。したがって、本発明の装置に含まれるゼオライト材料は、窒素酸化物を含有するガストリームの本発明の処理に関して、好ましくは、本出願の任意の特定のおよび好ましい実施形態により定義され、使用されるゼオライト材料である。

20

【0120】

本発明において、本発明の装置は、特に、装置が窒素酸化物を含有するガストリームの連続処理用に設計された、本発明の好ましい実施形態によれば、触媒床の上流で提供される1つまたは複数の装置をさらに含むことが好ましい。前記好ましい実施形態によれば、ガストリーム中に1種または複数の還元剤を噴射するために使用され得る装置の数またはタイプに関しては、一般的な制限は存在しない。好ましい実施形態によれば、1つまたは複数の装置は、装置の位置および設計が、ガストリームと、窒素酸化物の処理のための遷移金属含有ゼオライト材料を含む触媒床の少なくとも一部を接触させる前または接触させたときに、ガストリームと1種または複数の還元剤の実質的に均一な混合を可能にするように提供される。

30

【0121】

したがって、例として、1つまたは複数の装置は、ポンプ給送機構および/またはガストリーム中への1種または複数の還元剤用の注入口を遮断するための弁を含んでもよく、この場合、前記ポンプ給送装置および/または弁は、それぞれ、1種または複数の還元剤の所望の量をガストリーム中に提供するために調整され、および/またはガストリームと触媒床の少なくとも一部とを接触させるときのガストリームの所望の組成に基づいて、1種または複数の還元剤のガストリーム中への導入の速度の厳密な制御を可能にするために、好ましくは監視システムに組み込まれる制御装置に接続される。2種以上異なる還元剤がガストリーム中に導入される、本発明の特定の実施形態によれば、好ましくは2つ以上の装置が、本発明の装置における触媒床の上流に提供され、さらに好ましくは、異なるタイプの還元剤は、それぞれ、異なるタイプの還元剤の1つをガストリーム中に噴射するための1つまたは複数の装置によって導入される。しかし、本発明によれば、1つのタイプの還元剤または1つの特定の還元剤組成物が本発明の方法において使用されることが特に好ましく、したがって、1つの単一の装置または1つもしくは複数の同タイプの装置が、本発明の装置の好ましい実施形態による触媒床の上流に好ましくは提供される。

40

【0122】

したがって、本発明の好ましい実施形態によれば、本発明の装置は、

(ii) 1種または複数の還元剤をガストリーム中に噴射するための、触媒床の上流

50

に設けられる1つまたは複数の装置をさらに備える。

【実施例1】

【0123】

ゼオライトベータの有機テンプレート不要の合成

335.1gの NaAlO_2 を攪拌しながら7,314gの H_2O に溶解し、続いて74.5gのゼオライトベータの種(450で5時間の焼成によってH形態に変換された、Zeolyst International製製品番号CP814C、この場合、焼成温度に到達するのに1/分の加熱ランプを使用した)を添加した。混合物を20Lオートクレーブに入れ、7,340gのナトリウム水ガラス溶液(26質量%の SiO_2 および8質量%の Na_2O)ならびに1,436gのLudox AS40を添加して、 SiO_2 1.00 : Al_2O_3 0.0421 : Na_2O 0.285 : H_2O 17.48のモル比を有するアルミノケイ酸塩ゲルが得られた。反応混合物を一定の加熱ランプを用いて120の温度まで3時間加熱し、この場合、次いで、結晶化のために前記温度を117時間維持した。反応混合物を室温まで冷却させた後、固体をろ過によって分離し、脱イオン水で反復洗浄し、次いで120で16時間乾燥して、1,337gの白色結晶性生成物を得た。

10

【0124】

化学分析は、この材料が9.93の SiO_2 : Al_2O_3 のモル比を有することを示した。 Na_2O として計算されたナトリウム含量は、焼成された材料に対して7.33質量%であることが分った。

20

【0125】

図1は、実施例1の有機テンプレート不要合成法から得られた結晶性生成物のXRDを示す。詳細には、XRDパターンは、BEA骨格構造に対して典型的なものである。

【実施例2】

【0126】

実施例1からのゼオライト材料のアンモニウムへの変換

実施例1から得られた100.0gのナトリウムの形態の結晶性生成物を、657.8gの脱イオン水中に142.2gの硝酸アンモニウムが溶解された溶液に80で添加し、スラリーを80で6時間300rpmにおいて攪拌した。次いで固体を適切なる紙を有するブフナー漏斗上で熱時ろ過をした(追加の冷却なしで)。次いでろ過ケーキを脱イオン水で、洗浄水の導電率が $200\mu\text{Scm}^{-1}$ 未満になるまで洗浄した。次いでろ過ケーキを120で16時間乾燥した。

30

【0127】

この手順を2回反復し、このようにして、そのアンモニウムの形態のイオン交換された結晶性生成物を得た。化学分析は、この材料は10.4の SiO_2 : Al_2O_3 のモル比を有することを示した。

【実施例3】

【0128】

実施例2のH形の調製

実施例2から得られたイオン交換されたゼオライト材料を450で5時間焼成して、そのH形を得た。化学分析は、この材料は、9.91の SiO_2 : Al_2O_3 のモル比を有することを示した。焼成された材料の Na_2O として計算されたナトリウム含量は、0.09質量%であることが分った。

40

【実施例4】

【0129】

実施例1のH形の調製

実施例2の手順を反復し、この場合、イオン交換手順を1回だけ反復した。生じたイオン交換されたゼオライト材料は、しかるべく450で5時間焼成して、そのH形を得た。化学分析は、この材料は、10.4の SiO_2 : Al_2O_3 のモル比を示した。焼成さ

50

れた材料の Na_2O として計算されたナトリウム含量は、0.80 質量%であることが分かった。

【実施例 5】

【0130】

実施例 2 および 4 の鉄への変換

鉄に変換された試料を、以下の表 1 に示した実施例 A および B により調製した。この目的のために、硫酸鉄溶液を、硫酸鉄 (II) 七水和物を脱イオン水に溶解することによって調製し、この場合、鉄濃度をそれぞれの試料に対して、表 1 に示したように設定した。それぞれの溶液を 80 まで加熱し、それぞれのゼオライトベータ出発材料を、6.5 の溶液対固体の質量比を達成するための量で攪拌下添加し、80 の温度を 2 時間維持した。より具体的には、ゼオライト出発材料に関しては、実施例 A に対して、実施例 3 からのゼオライト材料を出発材料として使用し、一方、実施例 B に対して、実施例 4 からのゼオライト材料を使用した。

10

【0131】

次いで、それぞれのスラリーを適切なる紙を有するブフナー漏斗上で、熱時ろ過をした (追加の冷却なしで)。ろ過ケーキを脱イオン水で、洗浄水の導電率が $200 \mu\text{S cm}^{-1}$ 未満になるまで洗浄した。次いでろ過ケーキを 120 で 16 時間乾燥した。表 1 は、すべての生じた生成物の Fe_2O_3 および Na_2O 担持をそれぞれ質量%単位で示した。化学分析からのさらなる値に基づいて、次いで、 $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe} : \text{Al}$ 、および $\text{Fe} : \text{H}$ のモル比を、表 1 に示したようにそれぞれ計算した。

20

【0132】

【表 3】

表1:調製のためのデータ、ならびに実施例5に示した実施例Aおよび実施例Bの化学分析からのデータ

| | 実施例A | 実施例B |
|---|-------|-------|
| 出発材料 | 実施例3 | 実施例4 |
| Fe濃度(M) | 0.25 | 0.1 |
| Fe_2O_3 (質量%) | 5.30 | 3.40 |
| Na_2O (質量%) | 0.03 | 0.25 |
| $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ (モル) | 10.71 | 9.90 |
| Fe:Al(モル) | 0.13 | 0.08 |
| Fe:H(モル) | 0.18 | 0.09 |
| ゼオライト100g当たりのFeのモル数(モル) | 0.033 | 0.021 |
| Fe収率(%) | 39 | 61 |

30

【0133】

図 2 は、実施例 3 から得られた結晶性生成物の、表 1 に示した実施例 5 の実施例 A による鉄への変換後の XRD を示す。

【実施例 6】

【0134】

触媒試験

試験のための触媒試料を調製するために、実施例 A および B からの鉄担持ゼオライトベータ材料と、30 質量% (得られる混合物を 100 質量%として) の Purall SB とを混合し、次いで、混合物を 1.5 mm のストランドに成形した。成形された混合物を 450 で 4 時間焼成して、触媒試料 C および D を得た。

40

【0135】

比較として、50 のシリカ対アルミナの比を有する、市販のゼオライト PB/H 50 (Zeochem) を用いて触媒試料を調製した。触媒試料を調製するために、ゼオライト材料を硝酸鉄溶液に含浸させて、450 で 4 時間焼成後に 2.5 質量%の鉄担持が得られた。次いで、鉄ゼオライトを、30 質量% (得られる混合物を 100 質量%として)

50

のPuralSBを混合し、その後、得られた混合物を押し出して、1.5mmストランドを得て、次いで450で4時間焼成して、比較触媒試料Eを得た。

【0136】

触媒試料を触媒試験のために管型反応器に入れた。この目的のために、20mLの体積のそれぞれの触媒試料を使用した。反応を圧力8bara（絶対圧力）およびガス毎時空間速度（GHSV）20,000NL_{gas} / (L_{cat} × 時間)で実施した。流入および流出するガストリームを、FT-IR分析を用いてそのN₂OおよびNO_x含量に関して分析して、前記窒素酸化物のそれぞれの変換率を決定した。実験を実施した温度を触媒床の先頭に設置したセンサーを用いて測定した。

【0137】

試験1：N₂Oの削減

N₂Oの削減実験のために、N₂O1,000ppmv、酸素3体積%、H₂O0.3体積%を含有し、窒素を用いて100体積%まで混合物を仕上げたガス混合物を使用した。還元剤としてアンモニアおよびプロパンを使用する試験の運転において、最初の混合物に含まれる窒素ガスの対応する部分を、それぞれの還元剤で置き換えた。表2に示すように、選択された試験をそれぞれ350および450で、異なる操作において、還元剤を使用しないで、ならびに500および2,000ppmvのプロパンまたはアンモニアを使用して運転した。表に示された「conv_{N₂O}」という用語は、触媒と接触する前のガストリーム中の最初のN₂O含量および前記窒素酸化物の処理のための触媒試料と接触した後に残るその含量に基づく、ガストリーム中のN₂Oの変換率(%)を示す。

【0138】

【表4】

表2:試験1によるN₂Oの削減試験

| | | 還元剤(量) | | | |
|-------------|-------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| | | なし | プロパン (500ppmv) | プロパン (2000ppmv) | アンモニア (2000ppmv) |
| 触媒試料 | 温度 | conv _{N₂O} | conv _{N₂O} | conv _{N₂O} | conv _{N₂O} |
| 試料C | 350°C | 0% | 30% | 66% | - |
| | 400°C | 0% | 53% | 95% | - |
| 試料D | 350°C | 0% | 9% | 29% | 3% |
| | 400°C | 2% | 56% | 99% | 38% |
| 試料E (比較) | 350°C | 0% | 6% | 22% | - |
| | 400°C | 0% | 18% | 47% | - |

【0139】

表2に示される結果から理解されるように、本発明の方法において定義された特定の、特に有機テンプレート不要合成法から得られるゼオライト材料の使用は、従来の遷移金属含有ゼオライト材料であって、構造規定剤として有機テンプレートを使用する合成から得られている材料が使用される方法に比較して、N₂O削減のかなりの増加を可能にする。

【0140】

試験2：選択的接触還元を介したNO_xおよびN₂Oの同時の削減

試験1の試験の運転を反復し、この場合、それぞれの試料中のNO_xの1,000ppmvの発濃度を得るために、それぞれのガス混合物に含まれる窒素ガスの対応する部分をNO_x（それぞれの混合物中のNOとN₂Oの平衡）によって置き換えた。表3に示すように、選択された試験をそれぞれ350および450で、異なる操作において、それぞれ還元剤を使用しないで、ならびに2,000ppmvのプロパンおよび500および2,000ppmvのアンモニアを使用して運転した。試験1に関して、表中に示された「conv_{N₂O}」という用語は、ガストリーム中のN₂Oの変換率(%)を表し、これは、しかるべく、ガストリーム中のNO_xの変換を表す「conv_{NO_x}」という用語が適用される。

10

20

30

40

50

【 0 1 4 1 】

【 表 5 】

表3:試験2によるN₂OおよびNO_xの同時の選択的接触還元からの結果

| 触媒試料 | 温度 | 還元剤(量) | | | |
|-------------|------|---|---|---|---|
| | | なし | プロパン (2000ppmv) | アンモニア (2000ppmv) | アンモニア (500ppmv) |
| | | conv _{N₂O} /conv _{N_x} Ox |
| 試料C | 350℃ | 2% / 0% | - | 0% / 98% | 0% / 53% |
| | 400℃ | 5% / 0% | - | 4% / 99% | 3% / 62% |
| 試料D | 350℃ | 4% / 0% | 2% / 99% | 7% / 99% | - |
| | 400℃ | 14% / 0% | 47% / 99% | 0% / 87% | - |
| 試料E (比較) | 350℃ | 0% / 0% | 0% / 62% | - | - |
| | 400℃ | 5% / 0% | 0% / 74% | - | - |

10

【 0 1 4 2 】

表2に示された結果を参照すると、比較試料Eを用いて得られた表3の結果から、本記述の導入部分で論じたように、N₂Oに加えてガストリーム中にNO_xが存在すると、触媒（プロパンまたはアンモニアが存在する場合）において起こる還元プロセスの選択性を低下させ、それによって、N₂O変換率も（類似の、しかしNO_xを含まないガストリームに比較して）低下することは明白である。しかし、この影響は、本発明による試料に対しては比較試料Eよりそれほど顕著ではない。さらに、プロパンを用いるガストリーム中のNO_xの同時処理は、本発明の方法の特定の触媒を用いた場合、特に、炭化水素を用いた場合のNO_xの選択的接触還元に対するそのかなり高い選択性のために、有機テンプレートを用いた合成から得られるゼオライト材料を用いる従来の触媒、例えば、試料E中のものに比較してはるかに効果的である。

20

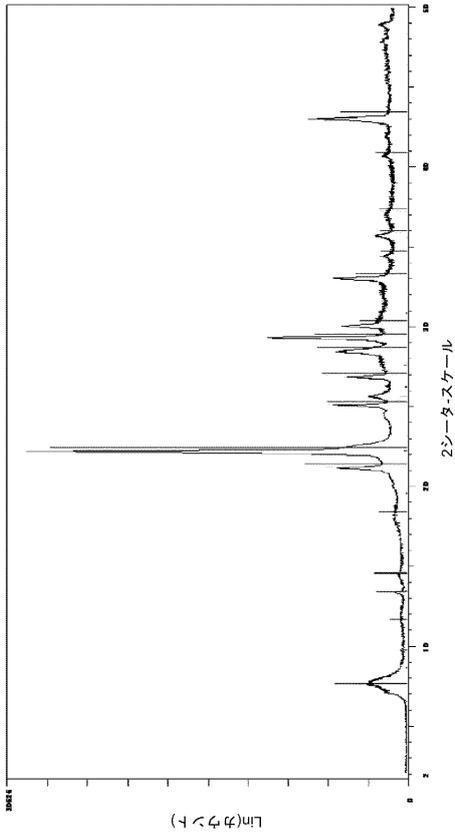
【 0 1 4 3 】

引用されている先行技術文献

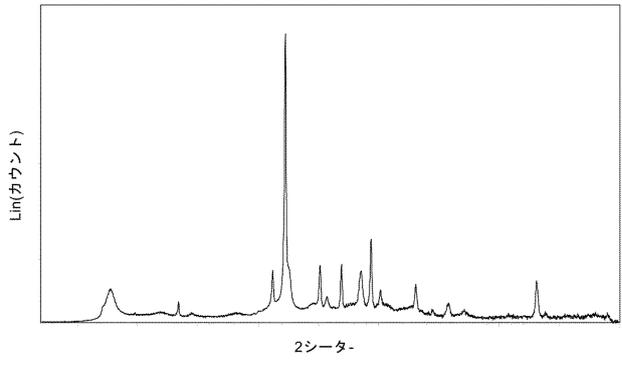
- DE 1 0 1 1 2 3 9 6 A 1
- DE 1 0 2 2 6 4 6 1 A 1
- DE 1 0 2 0 0 5 0 2 2 6 5 0 A 1
- WO 0 3 / 0 8 4 6 4 6 A 1

30

【 図 1 】



【 図 2 】



【 国際調査報告 】

| INTERNATIONAL SEARCH REPORT | | International application No. PCT/IB2013/050985 |
|---|--|--|
| A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER | | |
| See the extra sheet | | |
| 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) | | |
| Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched | | |
| IPC: C01B/-; B01J/- | | |
| Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) | | |
| WPI;EPODOC;CNKI;CNPAT; nitrogen; oxide+; BEA; zeolitic; organotemplate-free; BASF | | |
| C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | |
| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| X | WO 2010/146156 A1(BASF SE. et al.) 23 Dec. 2010 (23.12.2010) see claims 25-37 and description, page 1, lines 3-7, page 25, lines 21-33 and page 27, lines 11-27 | 1-30 |
| X | WO 2010/145077 A1(BASF SE. et al.) 23 Dec. 2010 (23.12.2010) see claims 25-37 and description, page 1, lines 1-5 and pages 25-27 | 1-30 |
| A | WO 2011/157839 A1(BASF SE.) 22 Dec. 2011 (22.12.2011) see claims 1-43 | 1-30 |
| <input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 05 Jun. 2013 (05.06.2013) | | Date of mailing of the international search report 04 Jul. 2013 (04.07.2013) |
| Name and mailing address of the ISA/CN The State Intellectual Property Office, the P.R.China 6 Xitucheng Rd., Jimen Bridge, Haidian District, Beijing, China 100088 Facsimile No. 86-10-62019451 | | Authorized officer YIN, Wei Telephone No. (86-10)82245696 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/IB2013/050985

| Patent Documents referred in the Report | Publication Date | Patent Family | Publication Date |
|--|------------------|-------------------|------------------|
| WO 2010/146156 A1 | 23.12.2010 | CN 102803143 A | 28.11.2012 |
| | | JP 2012530035 A | 29.11.2012 |
| | | EP 2462059 A1 | 13.06.2012 |
| | | US 2013045860 A1 | 21.02.2013 |
| | | US 2010322847 A1 | 23.12.2010 |
| WO 2010/145077 A1 | 23.12.2010 | JP 2013049624 A | 14.03.2013 |
| WO 2011/157839 A1 | 22.12.2011 | EP 2582625 A1 | 24.04.2013 |
| | | US 20130090234 A1 | 11.04.2013 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/IB2013/050985

Continuation of: CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01B 39/06 (2006.01) i

B01J 29/06 (2006.01) i

 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, 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, 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, PA, 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

(72)発明者 マウレル, シュテファン

ドイツ、67061 ルートヴィッヒスハーフェン、エミル - ノルデ - シュトラッセ 6

Fターム(参考) 4D048 AA06 AA07 AB02 AC02 AC04 BA11X BA36X BB01

4G169 AA03 BA07A BA07B BC66A BC66B CA02 CA03 CA08 CA13 EA02Y

FA02 FB14 FB16 FB30 ZA19A ZA19B ZB03 ZB09 ZC02 ZC04

ZD05 ZF05A ZF05B