

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6792425号
(P6792425)

(45) 発行日 令和2年11月25日 (2020. 11. 25)

(24) 登録日 令和2年11月10日 (2020. 11. 10)

(51) Int. Cl.

F I

C O 1 B 39/48 (2006. 01)
 B O 1 J 37/08 (2006. 01)
 B O 1 J 37/04 (2006. 01)
 B O 1 J 29/76 (2006. 01)
 B O 1 D 53/94 (2006. 01)

C O 1 B 39/48
 B O 1 J 37/08
 B O 1 J 37/04 1 O 1
 B O 1 J 29/76 Z A B A
 B O 1 D 53/94 2 2 2

請求項の数 8 (全 16 頁)

(21) 出願番号 特願2016-226261 (P2016-226261)
 (22) 出願日 平成28年11月21日 (2016. 11. 21)
 (65) 公開番号 特開2018-83725 (P2018-83725A)
 (43) 公開日 平成30年5月31日 (2018. 5. 31)
 審査請求日 令和1年11月8日 (2019. 11. 8)

(73) 特許権者 000000158
 イビデン株式会社
 岐阜県大垣市神田町2丁目1番地
 (74) 代理人 110000914
 特許業務法人 安富国際特許事務所
 (72) 発明者 碓氷 豊浩
 岐阜県大垣市青柳町300 イビデン株式
 会社青柳事業場内
 (72) 発明者 五十嵐 広和
 岐阜県大垣市青柳町300 イビデン株式
 会社青柳事業場内

審査官 佐藤 慶明

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】ゼオライトの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

原料としてのC H A型ゼオライトとC u化合物を混合し、3 0 0 ~ 8 0 0 で加熱するC uイオン交換工程と、

C uイオン交換されたC H A型ゼオライトとC e化合物を混合して混合粉末として、前記混合粉末を3 0 0 ~ 8 0 0 で加熱するC eイオン交換工程と、を含むことを特徴とするC uとC eがイオン交換されたゼオライトの製造方法。

【請求項2】

前記混合粉末中の水分量が4 0 重量%以下である請求項1に記載のゼオライトの製造方法。

【請求項3】

前記C e化合物が硫酸第二セリウム及び酢酸セリウムからなる群から選択された少なくとも1種である請求項1又は2に記載のゼオライトの製造方法。

【請求項4】

前記C u化合物が硫酸銅、硝酸銅、酢酸銅及び塩化銅からなる群から選択された少なくとも1種である請求項1 ~ 3 のいずれかに記載のゼオライトの製造方法。

【請求項5】

前記C u化合物を、下記式(1)で表されるC u化合物中のC u元素量が2 ~ 6 重量%となるように配合する請求項1 ~ 4 のいずれかに記載のゼオライトの製造方法。

[C u化合物中のC u元素量 / (原料としてのC H A型ゼオライト + C e化合物中のC e

元素量 + Cu 化合物中の Cu 元素量)] × 100 (1)

【請求項6】

前記Ce化合物を、下記式(2)で表されるCe化合物中のCe元素量が1～7重量%となるように配合する請求項1～5のいずれかに記載のゼオライトの製造方法。

$$[Ce \text{ 化合物中の } Ce \text{ 元素量} / (\text{原料としてのCHA型ゼオライト} + Ce \text{ 化合物中の } Ce \text{ 元素量} + Cu \text{ 化合物中の } Cu \text{ 元素量})] \times 100 \quad (2)$$

【請求項7】

前記原料としてのCHA型ゼオライトのSiO₂/Al₂O₃組成比(SAR)が5～15である請求項1～6のいずれかに記載のゼオライトの製造方法。

【請求項8】

前記CHA型ゼオライトがSSZ-13である請求項1～7のいずれかに記載のゼオライトの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ゼオライトの製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

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

【0003】

また、特許文献1には、Cuに加えてCeを含む触媒組成物が開示されている。

特許文献1には、Ceが、触媒組成物中に、交換セリウムイオン、単量体セリア、オリゴマーセリア及びそれらの組み合わせから選択される状態で存在することが記載されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特表2015-500138号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

特許文献1では、Cuを触媒組成物中に存在させるための方法として任意の既知の技術(イオン交換、含浸、同形置換など)を用いることができることが記載されている。また、Ceを触媒組成物中に存在させるための方法として硝酸Ceを添加した初期湿潤法が記載されている。

【0006】

特許文献1において、Ceの存在状態についてはどの状態でもよいとされているため、Ceを触媒組成物中に存在させるための方法には着目されておらず、初期湿潤法による含浸が例示されている。

【0007】

本発明者らは、SCRシステムにおいてNO_xの浄化性能を向上させるためには、Ceがゼオライトに付着しているだけでは充分ではなく、Ceがゼオライトにイオン交換された状態であることが重要であることを見出した。しかしながら、初期湿潤法では、Ceをゼオライトにイオン交換された状態で存在させることができず、その他にも有効な方法は具体的には知られていなかった。

【0008】

本発明は、上記の問題を解決するためになされたものであり、Ceをゼオライトにイオン

10

20

30

40

50

交換された状態で存在させることができ、NO_x浄化性能の高いSCR触媒として使用可能なゼオライトを製造することができる、ゼオライトの製造方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0009】

上記目的を達成するための本発明のゼオライトの製造方法は、原料としてのCHA型ゼオライトとCu化合物を混合し、300～800 で加熱するCuイオン交換工程と、Cuイオン交換されたCHA型ゼオライトとCe化合物を混合して混合粉末として、上記混合粉末を300～800 で加熱するCeイオン交換工程と、を含むことを特徴とする、CuとCeがイオン交換されたゼオライトの製造方法である。

10

【0010】

本発明のゼオライトの製造方法では、CuイオンとCeイオンを共にイオン交換された状態で存在させる。また、そのイオン交換の順序として、先にCuイオンをイオン交換し、後にCeイオンをイオン交換するようにしている。さらに、Ceイオン交換工程は、Cuイオン交換されたCHA型ゼオライトとCe化合物を混合して混合粉末として、混合粉末を300～800 で加熱することによって行う。混合粉末を加熱することにより行うCeイオン交換は固相でのイオン交換であり、特許文献1に記載された初期湿潤法による含浸によるCeの添加とは異なる方法である。

このような方法であると、Ceのイオン交換効率が高く、Ceをゼオライトにイオン交換させた状態で存在させることができるので、NO_x浄化性能の高いSCR触媒として使用可能なゼオライトとすることができる。

20

【0011】

本発明のゼオライトの製造方法では、上記混合粉末中の水分量が40重量%以下であることが好ましい。

本発明では、上記のように固相でのイオン交換を採用するものであるが、混合粉末中の水分量を極端に規制するものではない。上記混合粉末が空気中の水分を含み、水分量が40重量%以下で存在しても、Ceのイオン交換効率を損ねることはない。

【0012】

本発明のゼオライトの製造方法では、上記Ce化合物が硫酸第二セリウム及び酢酸セリウムからなる群から選択された少なくとも1種であることが好ましい。

30

Ce化合物として上記化合物を用いると、他の化合物を使用した場合と比べて、イオン交換後のゼオライトに対して水熱耐久試験をした際にも、ゼオライトの結晶性を高く保つことができる。

【0013】

本発明のゼオライトの製造方法では、上記Cu化合物が硫酸銅、硝酸銅、酢酸銅及び塩化銅からなる群から選択された少なくとも1種であることが好ましい。

これらのCu化合物は低コストであり、本発明のゼオライトの製造方法のコストを低下させることができる。

【0014】

本発明のゼオライトの製造方法では、上記Cu化合物を、下記式(1)で表されるCu化合物中のCu元素量が2～6重量%となるように配合することが好ましい。

40

$$\left[\frac{\text{Cu化合物中のCu元素量}}{\text{(原料としてのCHA型ゼオライト + Ce化合物中のCe元素量 + Cu化合物中のCu元素量)}} \right] \times 100 \quad (1)$$

Cu元素量が上記範囲であると、少量のゼオライトで高いNO_x浄化性能を得ることができ、かつ、高温でのアンモニア酸化によるNO_x浄化性能の低下を防止できる。

【0015】

本発明のゼオライトの製造方法では、上記Ce化合物を、下記式(2)で表されるCe化合物中のCe元素量が1～7重量%となるように配合することが好ましい。

$$\left[\frac{\text{Ce化合物中のCe元素量}}{\text{(原料としてのCHA型ゼオライト + Ce化合物中のCe元素量 + Cu化合物中のCu元素量)}} \right] \times 100 \quad (2)$$

50

Ce元素量が1重量%以上であると、NO_x浄化性能をより高めることができる。また、Ce元素量を7重量%を超えて多くしても、イオン交換されるCeの量がそれほど増えないのでCe化合物の添加の効果が発揮されにくくなる。本発明の製造方法によるイオン交換方法によれば、配合したCe元素量の1～7重量%を高効率でイオン交換した状態にすることができる。

【0016】

本発明のゼオライトの製造方法では、上記原料としてのCHA型ゼオライトのSiO₂/Al₂O₃組成比(SAR)が5～15であることが好ましい。

その組成比SiO₂/Al₂O₃が15以下であることにより、NO_xの浄化性能をさらに高めることができる。その理由は、SiO₂/Al₂O₃が15以下であることにより、ゼオライト中のアルミナ量が増え、それに比例して触媒として機能するCu及びCeの担持量を多くできるからである。また、SARが15以下であると、Cuイオン交換されたCHA型ゼオライトに対して、より容易に固相でのCeイオン交換をすることができ、上記した固相でのイオン交換による効果をより発揮できる。

【0017】

本発明のゼオライトの製造方法では、上記CHA型ゼオライトがSSZ-13であることが好ましい。耐久性が高く、NO_x浄化性能を高くすることができる。

【図面の簡単な説明】

【0018】

【図1】図1は実施例3で得られたイオン交換されたゼオライトのSEM写真である。

【図2】図2は比較例9で得られたイオン交換されたゼオライトのSEM写真である。

【0019】

(発明の詳細な説明)

[ゼオライト]

まず、本発明のゼオライトの製造方法により得られるゼオライトについて説明する。

本発明のゼオライトの製造方法により得られるゼオライトは、Cu及びCeでイオン交換されているCHA型ゼオライトである。

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

【0020】

ゼオライトに担持されたCu元素量が2～6重量%であることが好ましい。

また、ゼオライトに担持されたCe元素量は1～7重量%であることが好ましく、3～5重量%であることがより好ましい。

ゼオライトに担持されたCu元素量及びCe元素量は、イオン交換されたCu元素及びCe元素を含むほか、ゼオライト粒子にCuOやCeO₂といった酸化物の形で付着したCu元素及びCe元素等も含む量である。

ゼオライトに担持されたCu元素量及びCe元素量は、ICP発光分光分析により測定したゼオライトに含まれる元素比率から求めることができる。

【0021】

CHA型ゼオライトは、SiO₂/Al₂O₃組成比(SAR)が5～15であることが好ましい。上記SiO₂/Al₂O₃組成比とは、ゼオライト中のAl₂O₃に対するSiO₂のモル比(SAR)を意味している。その組成比SiO₂/Al₂O₃が5～15であることにより、ゼオライトの酸点を十分な数とすることができ、その酸点を利用して金属イオンとイオン交換することができ、Cu及びCeを多く担持することができるので、NO_xの浄化性能に優れている。

なおゼオライトのモル比(SiO₂/Al₂O₃)は、蛍光X線分析(XRF)を用いて測定することができる。

【0022】

ゼオライトの平均粒子径は $0.5\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。平均粒子径を $0.5\mu\text{m}$ 以下とすることで、ゼオライトとCu及びCeの塩の粉末が混合しやすく、Cu及びCeの塩の粉末の偏りがない混合粉末が得られるため、部分的にCu及びCeの担持量が異なることを防ぐことができる。

なお、所望の粒子径のゼオライトを得る方法として、例えば、Si源として、比表面積が $150\sim500\text{m}^2/\text{g}$ のシリカゾル、Al源として、乾燥水酸化アルミニウムゲルを選択する方法等が挙げられる。

【0023】

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

10

【0024】

シリカゾルの比表面積は、その固形分を透過型電子顕微鏡（TEM：Transmission Electron Microscope）にて50万倍で撮像して粒子径を測定し、その粒子径を比表面積に換算することによって求めることができる。TEM画像中の粒子の長径と短径を、スケールを用いて測定し、その平均値を粒子の粒子径とする。20個の粒子について同様に測定し、それらの粒子径の平均値を、全体の粒子径とする。比表面積は以下の計算式にて算出する。なおシリカの密度は $2.2\text{g}/\text{cm}^3$ を用いる。比表面積（ m^2/g ） $=6000/（粒子径（\text{nm}）\times密度（\text{g}/\text{cm}^3））$

20

【0025】

〔ゼオライトの製造方法〕

次に、本発明のゼオライトの製造方法について説明する。

本発明のゼオライトの製造方法は、原料としてのCHA型ゼオライトとCu化合物を混合し、 $300\sim800$ で加熱するCuイオン交換工程と、Cuイオン交換されたCHA型ゼオライトとCe化合物を混合して混合粉末として、上記混合粉末を $300\sim800$ で加熱するCeイオン交換工程と、を含むことを特徴とする。

【0026】

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

30

【0027】

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

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

【0028】

Al源としては、例えば、硫酸アルミニウム、アルミン酸ナトリウム、水酸化アルミニウム、塩化アルミニウム、アルミノ-シリケートゲル、乾燥水酸化アルミニウムゲル等が挙げられる。これらの中では、乾燥水酸化アルミニウムゲルが好ましい。

40

【0029】

ほぼ製造されるゼオライトのモル比（ $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ）と同じモル比のSi源、Al源を用いることが望ましく、原料組成物中のモル比（ $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ）を、 $5\sim15$ とすることが望ましい。

【0030】

アルカリ源としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化ルビジウム、水酸化セシウム、水酸化リチウム、アルミン酸塩及び珪酸塩中のアルカリ成分、アルミノシリケートゲル中のアルカリ成分等を用いることができ、これらを二種以上併用してもよい。

50

【 0 0 3 1 】

水の量は、特に限定されるものではないが、S i 源の S i 及び A l 源の A l の合計モル数に対する水のモル数の比 (H_2O モル数 / S i 及び A l の合計モル数) が 1 2 ~ 3 0 であることが望ましく、S i 源の S i 及び A l 源の A l の合計モル数に対する水のモル数の比 (H_2O モル数 / S i 及び A l の合計モル数) が 1 5 ~ 2 5 であることがより望ましい。

【 0 0 3 2 】

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

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

【 0 0 3 3 】

ゼオライトの合成においては、原料組成物に、さらにゼオライトの種結晶を加えてもよい。種結晶を用いることにより、ゼオライトの結晶化速度が速くなり、ゼオライト製造における時間が短縮でき、収率が向上する。

【 0 0 3 4 】

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

【 0 0 3 5 】

ゼオライトの種結晶の添加量は、少ない方が望ましいが、反応速度や不純物の抑制効果等を考慮すると、原料組成物に含まれるシリカ成分に対して、0 . 1 ~ 2 0 重量%であることが望ましく、0 . 5 ~ 1 5 重量%であることがより望ましい。

【 0 0 3 6 】

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

【 0 0 3 7 】

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

【 0 0 3 8 】

ゼオライトを合成する際、原料混合物は静置した状態でもよいが、攪拌混合した状態であることが望ましい。

【 0 0 3 9 】

ゼオライトを合成する際の加熱温度は、1 0 0 ~ 2 0 0 であることが望ましく、1 2 0 ~ 1 8 0 であることがより望ましい。加熱温度が 1 0 0 未満であると、結晶化速度が遅くなり、収率が低下しやすくなる。一方、加熱温度が 2 0 0 を超えると、不純物が発生しやすくなる。

【 0 0 4 0 】

ゼオライトを合成する際の加熱時間は、1 0 ~ 2 0 0 時間であることが望ましい。加熱時間が 1 0 時間未満であると、未反応の原料が残存し、収率が低下しやすくなる。一方、加

10

20

30

40

50

熱時間が200時間を超えても、収率や結晶性の向上がほとんど見られない。

【0041】

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

【0042】

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

【0043】

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

10

【0044】

上記のようにして得られたCHA型ゼオライトに対し、Cuイオン交換とCeイオン交換を行う。本発明のゼオライトの製造方法では、Cuイオン交換を行い、次いでCeイオン交換を行う。

以下、イオン交換の方法について説明する。

【0045】

まず、Cuイオン交換を行う。

20

Cuイオン交換は、CHA型ゼオライトとCu化合物を混合し、300～800 で加熱することによって行う。

CHA型ゼオライトは通常粉末であり、Cu化合物としては、粉末状としたCuの塩を用いることができる。そのため、CHA型ゼオライトとCu化合物を混合してなる混合物の状態は混合粉末（ゼオライト-Cu混合粉末）であることが好ましい。

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

【0046】

CHA型ゼオライトとCu化合物の混合条件としては、例えば乳鉢、フードプロセッサー、ヘンシェル混合機等の公知のミキサーを用い、混合時間として例えば1分～30分、好ましくは1分～10分とする。

30

【0047】

このようにしてCHA型ゼオライトとCu化合物とからなるゼオライト-Cu混合粉末が得られる。なお、ゼオライト-Cu混合粉末の水分量は、40重量%以下とすることが好ましい。

CHA型ゼオライトとCu化合物を混合して行うイオン交換は、固相でのイオン交換であることが好ましいが、混合物中の水分量を極端に規制するものではない。

上記混合物中の水分量が40重量%以下であることが好ましく、該水分量であってもCuのイオン交換効率を高める効果を損ねることがない。好ましい混合物中の水分量は1～20重量%である。水分量を1重量%以上とすることで、混合物中で粉末が静電気に帯電せず、より偏りなく混合することが可能となる。なお混合物中の水分量は、加熱乾燥式水分計（A&D社製 MX-50）で設定温度を200 にして測定できる。

40

【0048】

次に、混合物を加熱してCuイオンをゼオライトに定着させて、Cuイオン交換されたCHA型ゼオライトを得る。

加熱手段としては、マッフル炉（デンケン・ハイデンタル製 KDF-S100）、雰囲気炉（中外炉工業社製 FQ-5270）、等の加熱炉を使用することができる。

【0049】

加熱温度は、300～800 とする。300 以上の加熱温度であると、効率よくゼオライトにCuを担持させることができる。また800 以下の加熱温度であると、ゼオラ

50

イトの結晶構造を破壊することがない。さらに好ましい加熱温度は、400～800 である。

【0050】

加熱雰囲気は、空気中あるいは窒素、アルゴンのような不活性ガス雰囲気中であってもよい。加熱する際の圧力は、大気圧で行うことができる。加熱時間は、例えば0.5時間～24時間であり、好ましくは1時間～12時間である。

上記工程により、Cuイオン交換されたCHA型ゼオライトが得られる。

【0051】

続いて、Ceイオン交換を行う。

Ceイオン交換は、Cuイオン交換されたCHA型ゼオライトとCe化合物を混合して混合粉末(Cuイオン交換ゼオライト-Ce混合粉末)として、混合粉末を300～800 10
で加熱することによって行う。

【0052】

混合粉末を得る混合条件としては、例えば乳鉢、フードプロセッサー、ヘンシェル混合機等の公知のミキサーを用い、混合時間として例えば1分～30分、好ましくは1分～10分とする。

【0053】

混合粉末(Cuイオン交換ゼオライト-Ce混合粉末)の水分量は、40重量%以下とすることが好ましい。

このように、Cuイオン交換されたCHA型ゼオライトの粉末とCe化合物を混合して行うイオン交換は、固相でのイオン交換であるが、混合粉末中の水分量を極端に規制するものではない。 20

Ce化合物は、Ceの塩の粉末、Ceイオンを含む溶液を含む概念であり、Ce化合物はCuイオン交換されたCHA型ゼオライトに粉末の形態で加えられてもよく、溶液の形態で加えられてもよい。

通常、Ce化合物の配合量よりもCuイオン交換されたCHA型ゼオライトの配合量の方が多いため、Ce化合物が溶液の形態で加えられたとしても、水分はゼオライトの粉末に吸収されて粉末の状態が維持される。すなわち、固相でのイオン交換となる。

【0054】

Ceの塩としては、硫酸セリウム、硝酸セリウム、酢酸セリウム及び塩化セリウムからなる群より選ばれる一種以上の塩であることが好ましい。また、硫酸第二セリウム及び酢酸セリウムからなる群から選択された少なくとも一種であることがより好ましい。 30

【0055】

次に、混合粉末を300～800 で加熱してCeイオンをゼオライトに定着させて、Cu及びCeでイオン交換されたCHA型ゼオライトを得る。

加熱手段及び加熱条件は、Cuイオン交換における混合粉末の加熱条件と同様にすることができる。

上記工程により、Cu及びCeでイオン交換されたCHA型ゼオライトが得られる。

【0056】

上記工程において、Cu化合物を、下記式(1)で表されるCu化合物中のCu元素量が2～6重量%となるように配合することが好ましい。 40

$$[\text{Cu化合物中のCu元素量} / (\text{原料としてのCHA型ゼオライト} + \text{Ce化合物中のCe元素量} + \text{Cu化合物中のCu元素量})] \times 100 \quad (1)$$

Cu元素量が上記範囲であると、少量のゼオライトで高いNOx浄化性能を得ることができ、かつ、高温でのアンモニア酸化によるNOx浄化性能の低下を防止できる。

【0057】

また、Ce化合物を、下記式(2)で表されるCe化合物中のCe元素量が1～7重量%となるように配合することが好ましい。

$$[\text{Ce化合物中のCe元素量} / (\text{原料としてのCHA型ゼオライト} + \text{Ce化合物中のCe元素量} + \text{Cu化合物中のCu元素量})] \times 100 \quad (2)$$
 50

Ce元素量が1重量%以上であると、NO_x浄化性能をより高めることができる。また、Ce元素量を7重量%を超えて多くしても、イオン交換されるCeの量がそれほど増えないのでCe化合物の添加の効果が発揮されにくくなる。本発明の製造方法によるイオン交換方法によれば、配合したCe元素量の1～7重量%を高効率でイオン交換した状態にすることができる。

【0058】

また、イオン交換前の原料としてのCHA型ゼオライトのSiO₂/Al₂O₃組成比(SAR)が5～15であることが好ましい。

その組成比SiO₂/Al₂O₃が15以下であることにより、NO_xの浄化性能をさらに高めることができる。その理由は、SiO₂/Al₂O₃が15以下であることにより、ゼオライト中のアルミナ量が増え、それに比例して触媒として機能するCu及びCeの担持量を多くできるからである。また、SARが15以下であると、Cuイオン交換されたCHA型ゼオライトに対して、より容易に固相でのCeイオン交換をすることができ、上記した固相でのイオン交換による効果をより発揮できる。

【0059】

なお、イオン交換を行う前のCHA型ゼオライトは、NH₄⁺型ゼオライトまたはH⁺型ゼオライトであることが好ましい。このようなゼオライトに対してイオン交換を施すことにより、Cu及びCeでイオン交換されたCHA型ゼオライトを効率的に製造することができる。

【0060】

NH₄⁺型ゼオライトの調製方法としては、合成後のゼオライトに対し、アンモニア溶液を用いてイオン交換を行う方法が挙げられる。アンモニア溶液としては、例えばアンモニア水、硫酸アンモニウム水溶液、硝酸アンモニウム水溶液等が挙げられる。アンモニア溶液中のアンモニア濃度は、例えば、1～10重量%である。

アンモニア溶液を用いたイオン交換方法としては、上記のアンモニア溶液にゼオライトを浸漬することで行うことができる。アンモニア溶液の温度は例えば4～50℃、大気圧で、浸漬時間は例えば0.1時間～2時間である。このようにして、NH₄⁺型ゼオライトが得られる。

【0061】

H⁺型ゼオライトの調製方法としては、上記のようにして得られたNH₄⁺型ゼオライトを加熱する方法が挙げられる。

加熱温度は、例えば350～650℃である。

加熱時間は、例えば0.5時間～48時間である。

加熱手段としては、市販されている加熱炉を利用することができる。

【0062】

〔ハニカム触媒及びその製造方法〕

本発明のゼオライトの製造方法で得られたゼオライトは、無機バインダと混合して押出成形し、焼成することによりハニカム触媒とすることができる。

ハニカム触媒は、複数の貫通孔が隔壁を隔てて長手方向に並設されたハニカム焼成体を備えていることが好ましい。

ハニカム触媒は、NO_x浄化用の触媒として使用することができる。

また、ハニカム触媒は、単一のハニカム焼成体を備えていてもよいし、接着層を介して接着された複数個のハニカム焼成体を備えていてもよい。

【実施例】

【0063】

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

【0064】

<実施例1>

(ゼオライトの調製)

Si 源としてコロイダルシリカ（日産化学工業社製、スノーテックス）、Al 源として乾燥水酸化アルミニウムゲル（富田製薬社製）、アルカリ源として水酸化ナトリウム（トクヤマ社製）と水酸化カリウム（東亜合成社製）、構造規定剤（SDA）としてN,N,N-トリメチルアダマンタンアンモニウム水酸化物（TMAAOH）25%水溶液（Sachem社製）、種結晶としてSSZ-13、脱イオン水を混合し、原料組成物を準備した。原料組成物のモル比は、 SiO_2 : 15 mol、 Al_2O_3 : 1 mol、 NaOH : 2.6 mol、 KOH : 0.9 mol、TMAAOH : 1.1 mol、 H_2O : 300 mol の割合とした。また原料組成物中の SiO_2 、 Al_2O_3 に 5.0 重量%の種結晶を加えた。原料組成物を 500 L オートクレープに装填し、加熱温度 160、加熱時間 48 時間で水熱合成を行い、ゼオライトを合成した。続いて、ゼオライト細孔内に残存する TMAAOH を除去するために、空气中で、550、4 時間の条件で加熱処理を行った。

10

【0065】

（ NH_4^+ 型ゼオライトの調製）

硫酸アンモニウム 1 mol を 1 L の水に溶かした後、得られた溶液 4 g に対して上記で得られたゼオライトを 1 g の割合で添加し、大気圧で 1 時間攪拌を行い、 NH_4^+ 型ゼオライトを得た。

【0066】

（ H^+ 型ゼオライトの調製）

上記で得られた NH_4^+ 型ゼオライトを、空气中で、470、4 時間の条件で加熱処理を行い、 H^+ 型ゼオライトを得た。

20

【0067】

（Cu イオン交換）

続いて、上記で得られた H^+ 型ゼオライトに対し、Cu 量が 3.68 重量%となるように、硝酸銅（II）の粉末を混合し、混合粉末を得た。なおこの混合工程では、乳鉢を使用し、混合温度は室温であり、混合時間は 0.5 時間とした。また混合粉末の水分量は、20 重量%であった。

【0068】

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

加熱装置：中外炉工業社製、装置型番 FQ - 5270

30

加熱温度：700

加熱雰囲気： N_2 雰囲気

加熱時の圧力：大気圧

加熱時間：5 時間

以上のようにして、Cu イオン交換された CHA 型ゼオライトを製造した。

【0069】

（Ce イオン交換）

続いて、Cu イオン交換された CHA 型ゼオライトに対し、Ce 量が 0.36 重量%となるように、酢酸セリウム（III）を混合し、混合粉末を得た。なおこの混合工程では、乳鉢を使用し、混合温度は室温であり、混合時間は 0.5 時間とした。また混合粉末の水分量は、20 重量%であった。

40

【0070】

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

加熱装置：中外炉工業社製、装置型番 FQ - 5270

加熱温度：700

加熱雰囲気： N_2 雰囲気

加熱時の圧力：大気圧

加熱時間：5 時間

以上のようにして、Cu 及び Ce でイオン交換されている CHA 型ゼオライトを製造した

50

。

【0071】

(実施例2)

Ceイオン交換工程において、酢酸セリウム(III)に代えて硫酸第二セリウムを使用した他は実施例1と同様にして、Cu及びCeでイオン交換されているCHA型ゼオライトを製造した。

【0072】

(比較例1)

実施例1に記載された手順で調製したNH₄⁺型ゼオライトに対し、硝酸銅(II)の粉末及び酢酸セリウム(III)の粉末を混合し、混合粉末を得た。

10

硝酸銅(II)の粉末及び酢酸セリウム(III)の粉末の配合量は実施例1と同様である。

この混合粉末を実施例1と同様の条件で加熱処理してCu及びCeを同時にイオン交換し、Cu及びCeでイオン交換されているCHA型ゼオライトを製造した。

【0073】

(比較例2)

Ceイオン交換工程において、酢酸セリウム(III)に代えて硫酸第二セリウムを使用した他は比較例1と同様にして、Cu及びCeでイオン交換されているCHA型ゼオライトを製造した。

【0074】

20

(比較例3)

実施例1に記載された手順で調製したH⁺型ゼオライトに対し、硝酸銅(II)の粉末及び酢酸セリウム(III)の粉末を混合し、混合粉末を得た。

硝酸銅(II)の粉末及び酢酸セリウム(III)の粉末の配合量は実施例1と同様である。

この混合粉末を実施例1と同様の条件で加熱処理し、Cu及びCeでイオン交換されているCHA型ゼオライトを製造した。

【0075】

(比較例4)

Ceイオン交換工程において、酢酸セリウム(III)に代えて硫酸第二セリウムを使用した他は比較例3と同様にして、Cu及びCeでイオン交換されているCHA型ゼオライトを製造した。

30

【0076】

(比較例5)

実施例1に記載された手順で調製したNH₄⁺型ゼオライトに対し、実施例1におけるCuイオン交換工程とCeイオン交換工程の順序を逆にして、Cu及びCeでイオン交換されているCHA型ゼオライトを製造した。

【0077】

(比較例6)

Ceイオン交換工程において、酢酸セリウム(III)に代えて硫酸第二セリウムを使用した他は比較例5と同様にして、Cu及びCeでイオン交換されているCHA型ゼオライトを製造した。

40

【0078】

(比較例7)

実施例1に記載された手順で調製したH⁺型ゼオライトに対し、実施例1におけるCuイオン交換工程とCeイオン交換工程の順序を逆にして、Cu及びCeでイオン交換されているCHA型ゼオライトを製造した。

【0079】

(比較例8)

Ceイオン交換工程において、酢酸セリウム(III)に代えて硫酸第二セリウムを使用

50

した他は比較例7と同様にして、Cu及びCeでイオン交換されているCHA型ゼオライトを製造した。

【0080】

<ゼオライトのモル比(SAR:SiO₂/Al₂O₃)の測定>

蛍光X線分析装置(XRF、リガク社製 ZSX Primus 2)を用いて、各実施例及び比較例で使用した、イオン交換前のゼオライトのモル比(SAR:SiO₂/Al₂O₃)を測定した。測定条件は、X線管:Rh、定格最大出力:4kW、検出元素範囲:F~U、定量法:SQX法、分析領域:10mmとした。

なお、イオン交換前後でSARは変化しないと考えられるため、各実施例及び比較例で得られたゼオライトのSARも同じ値となると考えられる。

10

【0081】

<水熱耐久性能試験>

粉末X線解析法によるX線回折スペクトルの(211)面、(104)面及び(220)面の積分強度の和を結晶化度に比例するものとみなし、製造直後のゼオライトの結晶化度、及び、H₂O濃度10体積%の雰囲気下、850℃で5時間保持する水熱耐久試験を行った後のゼオライトの結晶化度を測定した。(211)面は、(2θ=20.7°付近)、(104)面は(2θ=25.1°付近)、(220)面は(2θ=26.1°付近)にそれぞれ現れる。

試験には、X線回折装置(リガク社製、Ultima IV)を用い、各実施例及び比較例で得られたゼオライトについて、XRD測定を行い、XRDデータを得た。

20

測定条件は、線源:CuKα(λ=0.154nm)、測定法:FT法、回折角:2θ=5~48°、ステップ幅:0.02°、積算時間:1秒、発散スリット、散乱スリット:2/3°、発散縦制限スリット:10mm、加速電圧:40kV、加速電流:40mAとした。

得られたXRDデータの解析は、粉末X線回折パターン総合解析ソフトJADE 6.0を用いて行った。なお、解析条件は、フィルタータイプ:放物線フィルター、K₂ピークの消去:あり、ピーク位置定義:ピークトップ、閾値:3、ピーク強度%カットオフ:0.1、BG決定の範囲:1、BG平均化のポイント数:7とした。

各実施例及び比較例における、製造直後のゼオライトの結晶化度に対する、水熱耐久試験後のゼオライトの結晶化度の割合(%)を水熱耐久性として表1に示した。

30

また、表1には、各実施例及び比較例で製造したCHA型ゼオライトの概要を合わせて示した。

【0082】

【 表 1 】

	ゼオライト	SAR	Cu塩	Ce塩	イオン交換順序	Ceイオン交換法	水熱耐久性
実施例1	H ⁺ 型	12.5	硝酸Cu	酢酸Ce	Cu→Ce	固相	50%
実施例2	H ⁺ 型	12.5	硝酸Cu	硫酸第二Ce	Cu→Ce	固相	40%
比較例1	NH ₄ ⁺ 型	12.5	硝酸Cu	酢酸Ce	CuとCe同時	固相	4%
比較例2	NH ₄ ⁺ 型	12.5	硝酸Cu	硫酸第二Ce	CuとCe同時	固相	19%
比較例3	H ⁺ 型	12.5	硝酸Cu	酢酸Ce	CuとCe同時	固相	3%
比較例4	H ⁺ 型	12.5	硝酸Cu	硫酸第二Ce	CuとCe同時	固相	4%
比較例5	NH ₄ ⁺ 型	12.5	硝酸Cu	酢酸Ce	Ce→Cu	固相	0%
比較例6	NH ₄ ⁺ 型	12.5	硝酸Cu	硫酸第二Ce	Ce→Cu	固相	3%
比較例7	H ⁺ 型	12.5	硝酸Cu	酢酸Ce	Ce→Cu	固相	4%
比較例8	H ⁺ 型	12.5	硝酸Cu	硫酸第二Ce	Ce→Cu	固相	2%

【 0 0 8 3 】

表1に示す結果から、固相イオン交換によりCuをイオン交換し、続いてCeをイオン交換する各実施例のイオン交換方法によると、Cu及びCeでイオン交換され、水熱耐久性に優れたゼオライトを得ることができた。

CuとCeを同時にイオン交換する方法、及び、Ceを先にイオン交換し、続いてCuをイオン交換する方法で得られたゼオライトは、水熱耐久性が劣っていた。

【 0 0 8 4 】

(実施例3)

実施例1のCeイオン交換工程において、Ce量が5.0重量%となるように酢酸セリウム(III)の量を調製した他は実施例1と同様にして、Cu及びCeでイオン交換されているCHA型ゼオライトを製造した。

【 0 0 8 5 】

10

20

30

40

50

(比較例 9)

実施例 1 の C e イオン交換工程において、酢酸セリウム (I I I) 水溶液を用いて、水溶液の温度を 8 0 にして、C u イオン交換 C H A 型ゼオライトを初期湿潤含浸させ、2 4 時間放置したのち過洗浄して、他は実施例 1 と同様にして、C u 及び C e でイオン交換されている C H A 型ゼオライトを製造した。この時、ゼオライトに担持された C e 量は 0 . 8 重量%であり、十分に C e を担持させることは不可能であった。

【 0 0 8 6 】

< S E M 観察 >

実施例 3 及び比較例 9 で得られた、イオン交換されたゼオライトにつき、S E M (走査型電子顕微鏡) による観察を行った。加速電圧は 1 0 . 0 k V 、測定倍率は 5 0 , 0 0 0 倍とした。

10

図 1 は実施例 3 で得られたイオン交換されたゼオライトの S E M 写真であり、図 2 は比較例 9 で得られたイオン交換されたゼオライトの S E M 写真である。

S E M 写真において、C e は重い元素であるので白く見える傾向がある。図 1 においてゼオライトの粒子全体が白くなっているのは C e がゼオライト粒子の中にイオン交換されていることを示唆している。一方、図 2 においてはゼオライト粒子の表面に C e が付着しており、イオン交換されていない C e の割合が多いことを示唆している。

【 0 0 8 7 】

(比較例 1 0)

実施例 1 において C u イオン交換工程のみを行い、C e イオン交換される前の C H A 型ゼオライトを比較例 1 0 とした。

20

【 0 0 8 8 】

[ハニカム触媒の作製]

実施例 3 、比較例 9 及び比較例 1 0 でそれぞれ得られた、イオン交換されたゼオライトを 4 0 重量%、無機バインダとして擬ペーライトを 8 重量%、平均繊維長が 1 0 0 μ m のガラス繊維を 7 重量%、メチルセルロースを 6 . 5 重量%、界面活性剤を 3 . 5 重量%及びイオン交換水を 3 5 重量%混合混練して、原料ペーストを作成した。

【 0 0 8 9 】

次に、押出成形機を用いて、原料ペーストを押出成形して、ハニカム成形体を作製した。そして減圧マイクロ波乾燥機を用いて、ハニカム成形体を出力 4 . 5 k W 、減圧 6 . 7 k P a で 7 分間乾燥させた後、酸素濃度 1 % 、 7 0 0 で 5 時間脱脂焼成して、ハニカム触媒 (ハニカムユニット) を作製した。ハニカムユニットは、一辺が 3 5 m m 、長さが 1 5 0 m m の正四角柱状であり、貫通孔の密度が 1 2 4 個 / c m ² 、隔壁の厚さが 0 . 2 0 m m であった。

30

【 0 0 9 0 】

[N O x の浄化率の測定]

ハニカムユニットからダイヤモンドカッターを用いて、直径 2 5 . 4 m m 、長さ 3 8 . 1 m m の円柱状試験片を切り出した。この試験片に、2 0 0 の模擬ガスを空間速度 (S V) を 4 0 0 0 0 / h r で流しながら、触媒評価装置 (堀場製作所製、S I G U - 2 0 0 0 / M E X A - 6 0 0 0 F T) を用いて、試験片から流出する N O x 流出量を測定し、下記の式 (3)

40

(N O x の流入量 - N O x の流出量) / (N O x の流入量) \times 1 0 0 \cdots (3)

で表される N O x の浄化率 [%] を算出した。なお、模擬ガスの構成成分は、一酸化窒素 2 6 2 . 5 p p m 、二酸化窒素 8 7 . 5 p p m 、アンモニア 3 5 0 p p m 、酸素 1 0 % 、二酸化炭素 5 % 、水 5 % 、窒素 (b a l a n c e) とした。

同様に、5 2 5 の模擬ガスを S V : 1 0 0 0 0 0 / h r で流しながら、N O x の浄化率 [%] を算出した。この時の模擬ガスの構成成分は、一酸化窒素 3 1 5 p p m 、二酸化窒素 3 5 p p m 、アンモニア 3 8 5 p p m 、酸素 1 0 % 、二酸化炭素 5 % 、水 5 % 、窒素 (b a l a n c e) とした。

上記方法による N O x 浄化率の測定を、ハニカム触媒の製造直後 (初期) 及び、ハニカム

50

触媒の400 / 2時間乾燥後(400 耐久試験後)の両方について行った。
各実施例及び比較例で得られたゼオライトを使用したハニカム触媒のNO_x浄化率を表2に示す。

【0091】

【表2】

	実施例3	比較例9	比較例10
NO _x 浄化率[%](初期)	60	54	52
NO _x 浄化率[%] (400℃耐久試験後)	55	45	44

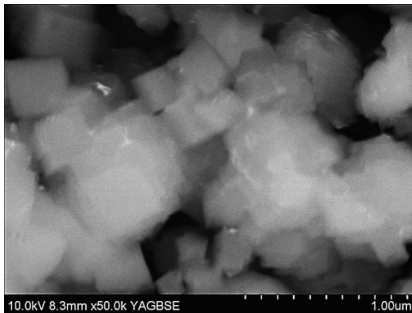
10

【0092】

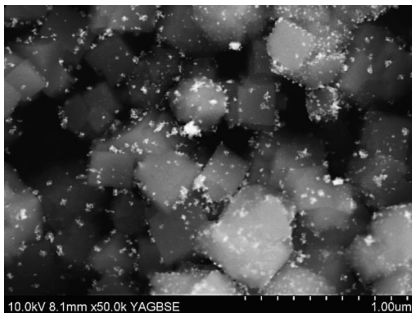
表2に示した結果から、固相イオン交換によりCuをイオン交換し、続いてCeをイオン交換する実施例3のイオン交換方法によると、NO_x浄化効率の高いゼオライトを得ることができた。

このゼオライトのNO_x浄化効率は、Ceを液相イオン交換して得たゼオライトや、Ceイオン交換を行わなかったゼオライトに比べて優れていた。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

- (56)参考文献 特表2014-506182(JP,A)
国際公開第2016/182067(WO,A1)
特開2002-028492(JP,A)
特表2017-512743(JP,A)
Xue, M. et al, Journal of Colloid and Interface Science, NL, 2006年 2月 3日, Vol.298, pp.535-542

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C01B 33/20 - 39/54
B01J 21/00 - 38/74
B01D 53/86 - 53/96
Caplus/REGISTRY/WPIX(STN)