

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7266577号
(P7266577)

(45)発行日 令和5年4月28日(2023.4.28)

(24)登録日 令和5年4月20日(2023.4.20)

(51)国際特許分類

C 01 B 39/04 (2006.01)
B 01 J 29/76 (2006.01)

F I

C 01 B 39/04
B 01 J 29/76
B 01 J 29/76

A
M

請求項の数 11 (全30頁)

(21)出願番号 特願2020-505887(P2020-505887)
(86)(22)出願日 平成30年8月3日(2018.8.3)
(65)公表番号 特表2020-528869(P2020-528869)
A)
(43)公表日 令和2年10月1日(2020.10.1)
(86)国際出願番号 PCT/CN2018/098471
(87)国際公開番号 WO2019/024909
(87)国際公開日 平成31年2月7日(2019.2.7)
審査請求日 令和3年8月2日(2021.8.2)
(31)優先権主張番号 PCT/CN2017/095981
(32)優先日 平成29年8月4日(2017.8.4)
(33)優先権主張国・地域又は機関
中国(CN)

(73)特許権者 508020155
ビーエーエスエフ ソシエタス・ヨーロ
ピア
B A S F S E
ドイツ連邦共和国 6 7 0 5 6 ルードウ
イッヒスハーフェン・アム・ライン カ
ール・ボッシュ・ストラーゼ 3 8
C a r l - B o s c h - S t r a s s e
3 8 , 6 7 0 5 6 L u d w i g s h a
f e n a m R h e i n , G e r m a
n y
(74)代理人 100100354
弁理士 江藤 聰明
(72)発明者 ファイエン, マティアス
ドイツ, 6 7 0 5 6 ルートヴィッヒ
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 骨格型CHAを有し、遷移金属、並びにカリウム及びセシウムの1種以上を含むゼオライト材料

(57)【特許請求の範囲】**【請求項1】**

遷移金属M及びアルカリ金属Aを含み、且つ四価元素Y、三価元素X及びOを含む骨格構造を有する骨格型CHAを有するゼオライト材料であって、前記遷移金属Mは、周期表の第7族～第12族の遷移金属であり、Aは、Csであり、Yは、Siであり、Xは、Alであり、且つ

Mが、Cuを含み、及び骨格型CHAを有するゼオライト材料が、更にNaを含み。
ゼオライト材料は、前記遷移金属Mを、元素Mとして前記ゼオライト材料の総質量に基づいて計算して、2～5質量%の範囲の量で含み、

ゼオライト材料は、Csを、元素Csとして、前記ゼオライト材料の総質量に基づいて計算して、0.45～1.25質量%の範囲の量で含み、

前記ゼオライト材料の少なくとも98質量が、Cu、Cs、Si、Al、O、H及びNaから成り、及び

前記ゼオライト材料は、Naを、元素Naとして前記ゼオライト材料の総質量に基づいて計算して、0.15～0.5質量%の範囲で含むことを特徴とするゼオライト材料。

【請求項2】

前記骨格構造において、YO₂ : X₂O₃として計算される、Xに対するYのモル比が、3 : 1 ~ 20 : 1 の範囲である請求項1に記載のゼオライト材料。

【請求項3】

以下の特徴：

・ 2 . 0 ~ 3 . 2 m m o l / g の範囲の酸性部位の総量を有し、前記酸性部位の総量は、アンモニアの昇温脱離に従って測定される前記ゼオライト材料の質量当たりの脱離アンモニアの総モル量として定義され；前記ゼオライト材料が、1 . 0 ~ 1 . 7 m m o l / g の範囲の中位酸性部位の量を有し、前記中位酸性部位の量は、2 5 0 ~ 4 5 0 の温度範囲で、アンモニアの昇温脱離に従って測定される前記ゼオライト材料の質量当たりの脱離アンモニアの総モル量として定義され、前記酸性部位の総量が、2 . 1 ~ 3 . 1 m m o l / g の範囲であり、且つ前記中位酸性部位の量が、1 . 1 ~ 1 . 6 m m o l / g の範囲である；

・ U V - V i s 分光法に従って測定される、2 1 0 ~ 2 0 5 n m の範囲の最大値を有するピーク；

・ 1 , 0 0 0 P a の圧力で、F T - I R によるN O 吸着に従って測定される、1 , 9 4 5 ~ 1 , 9 5 0 c m ⁻¹ の範囲に最大値を有するピーク、2 , 2 4 5 ~ 2 , 2 5 0 c m ⁻¹ の範囲に最大値を有するピーク、1 , 9 2 5 ~ 1 , 9 3 0 c m ⁻¹ の範囲に最大値を有するピーク、1 , 8 7 0 ~ 1 , 8 8 0 c m ⁻¹ の範囲に最大値を有するピーク、及び1 , 8 0 5 ~ 1 , 8 1 0 c m ⁻¹ の範囲に最大値を有するピーク；

の1種以上を有する請求項1又は2に記載のゼオライト材料。

【請求項4】

請求項1~3のいずれか1項に記載のゼオライト材料を調製する方法であって、

(i) 骨格型C H A をそのアンモニウム型で有するゼオライト材料であり、前記ゼオライト材料がアルカリ金属A及びN a を含み、且つ四価元素Y、三価元素X及びO を含む骨格構造を有し、Aは、C s であり、Yは、S i であり、Xは、A l であるゼオライト材料を供給する工程；

(i i) (i) から得られる骨格型C H A をそのアンモニウム型で有する前記ゼオライト材料をイオン交換条件にさらす工程であり、骨格型C H A をそのアンモニウム型で有する前記ゼオライト材料を、周期表の第7族~第12族の遷移金属Mのイオンを含む溶液と接触させることを含み、遷移金属M及びアルカリ金属Aを含み、且つ四価元素Y、三価元素X及びO を含む骨格構造を有する骨格型C H A を有するゼオライト材料を含む混合物を得る工程；

を含み、MがC u を含む、方法。

【請求項5】

(i) に従って、骨格型C H A をそのアンモニウム型で有するゼオライト材料を供給する工程が、

(i . 1) 水、Y源、X源、A源、及びN a 源を含む合成混合物を調製する工程；

(i . 2) (i . 1) に従って調製された前記合成混合物を水熱結晶化条件にさらす工程であり、前記合成混合物を1 5 0 ~ 2 0 0 の範囲の温度に加熱し、前記合成混合物を自生圧力下でこの範囲の温度に維持することを含み、A及びN a を含む骨格型C H A を有するゼオライト材料を含む母液を得る工程；

(i . 3) (i . 2) から得られる前記ゼオライト材料を、前記母液から分離する工程；

(i . 4) (i . 3) から得られる前記ゼオライト材料を、イオン交換条件にさらす工程であり、アンモニウムイオンを含む溶液を、(i . 3) から得られる前記ゼオライト材料と接触させることを含み、骨格型C H A をそのアンモニウム型で有するゼオライト材料を得る工程；

を含み、且つ

前記ゼオライト材料は、N a を、元素N a として前記ゼオライト材料の総質量に基づいて計算して、0 . 1 5 ~ 0 . 4 質量% の範囲で含む、請求項4に記載の方法。

【請求項6】

YがS i であり、(i . 1) に従う前記Y源が、シリカ及びケイ酸塩の1種以上を含み、XがA l であり、(i . 1) に従う前記X源が、アルミナ及びアルミニウム塩の1種以上を含み、前記A源が、Aのハロゲン化物、Aの硝酸塩、及びAの水酸化物の1種以上を含み、前記N a 源が、ケイ酸ナトリウム、アルミニン酸ナトリウム、ハロゲン化ナトリウム

10

20

30

40

50

及び水酸化ナトリウムの1種以上を含み、且つ、(i.1)に従って調製される前記合成混合物において、

Y₂O₃ : X₂O₃として計算される、前記X源に対する前記Y源のモル比が、1 : 0 . 0 2 ~ 1 : 0 . 1 5 の範囲であり；

Y₂O₃ : A₂Oとして計算される、前記A源に対する前記Y源のモル比が、1 : 0 . 0 0 2 ~ 1 : 0 . 2 の範囲であり；

Y₂O₃ : H₂Oとして計算される、前記水に対する前記Y源のモル比が、1 : 7 5 ~ 1 : 1 2 5 の範囲であり；

Y₂O₃ : Na₂Oとして計算される、前記Na源に対する前記Y源のモル比が、1 : 0 . 0 5 ~ 1 : 0 . 7 5 の範囲である請求項5に記載の方法。 10

【請求項7】

(i.1)に従って調製される前記合成混合物が、骨格型CHAを有するゼオライト材料を含む種結晶材料を、さらに含み、(i.1)に従って調製される前記合成混合物が、前記種結晶材料を、前記合成混合物に含まれるSiO₂として計算される、Siの総質量に基づいて、10 ~ 30質量%の範囲の量で含む請求項5又は6に記載の方法。

【請求項8】

(i.4)に従う前記アンモニウムイオンを含む溶液が、1 ~ 5 mol / l の範囲のアンモニウム濃度を有し、前記アンモニウムイオンを含む溶液が、(i.3)から得られる前記ゼオライトと、50 ~ 95 の範囲の溶液の温度で接触させられる請求項5 ~ 7のいずれか1項に記載の方法。 20

【請求項9】

(i.i)に従う遷移金属Mのイオンを含む前記溶液が、前記遷移金属Mの溶解塩を含む水溶液であり、(i.i)に従う遷移金属Mのイオンを含む前記溶液が、0 . 0 0 0 5 ~ 1 mol / l の範囲で前記遷移金属Mの濃度を有し、遷移金属Mのイオンを含む前記溶液が、(i.4)から得られる前記ゼオライト材料と、10 ~ 40 の範囲の溶液の温度で接触させられる請求項4 ~ 8のいずれか1項に記載の方法。

【請求項10】

(i.v) (i.i.i)から得られる前記ゼオライト材料をか焼し、遷移金属M及びアルカリ金属Aを含み、且つ四価元素Y、三価元素X及びOを含む骨格構造を有する骨格型CHAを有するゼオライト材料を得る工程； 30

をさらに含み、

(i.v)に従って、前記ゼオライト材料が、400 ~ 600 の範囲の温度を有するガス雰囲気中でか焼される請求項4 ~ 9のいずれか1項に記載の方法。

【請求項11】

請求項1 ~ 3のいずれか1項に記載のゼオライト材料の、触媒活性材料として、触媒として、又は触媒成分としての、排ガス流中の窒素酸化物の選択的触媒還元のため、又はC₁化合物の1種以上のオレフィンへの変換のため、若しくは一酸化炭素及び水素を含む合成ガスの1種以上のオレフィンへの変換のための使用方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、遷移金属M及びアルカリ金属Aを含み、且つ四価元素Y、三価元素X及びOを含む骨格構造を有する骨格型CHAを有するゼオライト材料であって、前記遷移金属Mは、周期表の第7族 ~ 第12族の遷移金属であり、Aは、K及びCsの1種以上であり、Yは、Si、Ge、Ti、Sn及びZ_上の1種以上であり、Xは、Al、B、Ga及びInの1種以上であるゼオライト材料に関連する。さらに、本発明は、ゼオライト材料、前記のゼオライト材料を調製する方法に関連する。本発明はまた、前記方法によって得られる(obtainable)、又は得られる(obtained)ゼオライト材料にも関連し、さらに、前記ゼオライト材料の触媒活性材料として、触媒として、又は触媒成分としての使用方法に関連する。 50

【背景技術】**【0002】**

銅又は鉄等の遷移金属を含有する骨格型CHAを有するゼオライト材料は、工業用途における燃焼排ガスを処理するため、例えば排ガス流における窒素酸化物(NO_x)を変換するための触媒又は触媒成分として潜在的に有効であることが知られている。

【発明の概要】**【発明が解決しようとする課題】****【0003】**

本発明の目的は、特に、工業用途における燃焼排ガスを処理するための触媒又は触媒材料として使用される場合に有利な特性を示す、遷移金属を含む骨格型CHAを有する新規なゼオライト材料を提供することである。10

【課題を解決するための手段】**【0004】**

驚くべきことに、この目的は、遷移金属Mを含み、さらにカリウム及びセシウムの1種以上である1種以上のアルカリ金属を含む骨格型CHAを有するゼオライト材料によって解決されることが見出された。特に、触媒又は触媒成分として使用されるこのゼオライト材料は、窒素酸化物の非常に良好な変換を可能にし、広い温度範囲に渡って高い活性も観察された。

【0005】

したがって、本発明は、遷移金属M及びアルカリ金属Aを含み、且つ四価元素Y、三価元素X及びOを含む骨格構造を有する骨格型CHAを有するゼオライト材料であって、前記遷移金属Mは、周期表の第7族～第12族の遷移金属であり、Aは、K及びCsの1種以上であり、Yは、Si、Ge、Ti、Sn及びZrの1種以上であり、Xは、Al、B、Ga及びInの1種以上であるゼオライト材料に関連する。20

【図面の簡単な説明】**【0006】**

【図1】図1は、実施例1.2に従って調製された3種のゼオライト材料のUV-VISスペクトルを示す。

【図2】図2は、実施例2.2に従って調製された3種のゼオライト材料のUV-VISスペクトルを示す。30

【図3】図3は、実施例1.2に従って調製されたゼオライト材料(Cu(2.7)-TFS-SZ-13(K)-3.7)のNO吸着FT-IRスペクトルを示す。

【図4】図4は、実施例1.2に従って調製されたゼオライト材料(Cu(3.8)-TFS-SZ-13(K)-3.7)のNO吸着FT-IRスペクトルを示す。

【図5】図5は、実施例1.2に従って調製されたゼオライト材料(Cu(4.8)-TFS-SZ-13(K)-3.7)のNO吸着FT-IRスペクトルを示す。

【図6】図6は、実施例2.2に従って調製されたゼオライト材料(Cu(2.6)-TFS-SZ-13(Cs)-4.2)のNO吸着FT-IRスペクトルを示す。

【図7】図7は、実施例2.2に従って調製されたゼオライト材料(Cu(3.8)-TFS-SZ-13(Cs)-4.2)のNO吸着FT-IRスペクトルを示す。40

【図8】図8は、実施例2.2に従って調製されたゼオライト材料(Cu(4.2)-TFS-SZ-13(Cs)-4.2)のNO吸着FT-IRスペクトルを示す。

【図9】図9は、実施例1.2に従って調製された3種の材料、及び実施例1.1c)に従って調製された材料のNH3-TPDプロフィールを示す。

【図10】図10は、実施例2.2に従って調製された3種の材料、及び実施例2.1c)に従って調製された材料のNH3-TPDプロフィールを示す。

【図11】図11は、本発明に従うゼオライト材料を含む2種の未処理の触媒、及び未処理の比較のゼオライト材料を含む1種の触媒の、実施例3に従うNH₃-SCR試験について、適用温度の関数としてのNO変換率を示す。

【図12】図12は、本発明に従うゼオライト材料を含む2種の時効された触媒、及び時50

効された比較のゼオライト材料を含む1種の触媒の、実施例3に従うN H₃-SCR試験について、適用温度の関数としてのNO変換率を示す。

【発明を実施するための形態】

【0007】

好ましくは、前記ゼオライト材料は、前記遷移金属Mを、元素Mとして、前記ゼオライト材料の総質量に基づいて計算して、0.5～7.5質量%の範囲、さらに好ましくは1～6質量%の範囲、さらに好ましくは2～5質量%の範囲の量で含む。好ましくは、MはCu及びFeの1種以上、好ましくはCuを含み、さらに好ましくは、MはCuである。

【0008】

好ましくは、前記ゼオライト材料は、前記アルカリ金属Aを、元素Aとして、前記ゼオライト材料の総質量に基づいて計算して、0.05～5質量%の範囲、さらに好ましくは0.1～3.5質量%の範囲、さらに好ましくは0.2～3質量%の範囲、さらに好ましくは0.25～2.5質量%の範囲、さらに好ましくは0.2～1質量%の範囲の量で含む。

10

【0009】

本発明の一実施形態によれば、Aは、好ましくはKを含み、さらに好ましくはKである。この実施形態によれば、前記ゼオライト材料は、Aを、元素Aとして、前記ゼオライト材料の総質量に基づいて計算して、0.05～1.5質量%の範囲、さらに好ましくは0.1～1質量%の範囲、さらに好ましくは0.25～0.75質量%の範囲の量で含むことが好ましい。

20

【0010】

本発明の一実施形態によれば、Aは、好ましくはCsを含み、さらに好ましくはCsである。この実施形態によれば、前記ゼオライト材料は、Aを、元素Aとして、前記ゼオライト材料の総質量に基づいて計算して、0.35～2質量%の範囲、さらに好ましくは0.45～1.25質量%の範囲の量で含むか、又はAを、元素Aとして、前記ゼオライト材料の総質量に基づいて計算して、0.5～3.5質量%の範囲、さらに好ましくは1～3質量%の範囲、さらに好ましくは1.5～2.5質量%の範囲の量で含むことが好ましい。

【0011】

前記ゼオライト材料は、K及びCsの1種以上を含む。Na、Li、及びK等の他のアルカリ金属も、本発明のゼオライト材料中に含まれ得る。好ましくは、前記ゼオライト材料は、さらにNaを、好ましくは、元素Naとして、前記ゼオライト材料の総質量に基づいて計算して、0.05～1質量%の範囲、さらに好ましくは0.1～0.75質量%の範囲、さらに好ましくは0.15～0.5質量%の範囲、さらに好ましくは0.15～0.4質量%の範囲の量で含む。

30

【0012】

骨格型CHAを有する前記ゼオライト材料において、YO₂:X₂O₃として計算される、Xに対するYのモル比は、特定の制限を一切受けない。好ましくは、前記ゼオライト材料は、YO₂:X₂O₃として計算される、Xに対するYのモル比が、3:1～20:1の範囲、さらに好ましくは4:1～15:1の範囲である骨格構造を有する。さらに好ましくは、前記ゼオライト材料は、YO₂:X₂O₃として計算される、Xに対するYのモル比が、5:1～10:1の範囲である骨格構造を有する。

40

【0013】

好ましくは、前記ゼオライト材料は、Siを含み、好ましくはSiであるYを含む。好ましくは、前記ゼオライト材料は、Alを含み、好ましくはAlであるXを含む。好ましくは、前記ゼオライト材料は、Siを含み、好ましくはSiであるY、及びAlを含み、好ましくはAlであるXを含む。さらに好ましくは、YはSiであり、且つXはAlである。

【0014】

前記遷移金属M、前記アルカリ金属A、前記四価元素Y、前記三価元素X、及びO、好

50

ましくはHに加えて、前記ゼオライト材料は、1種以上のさらなる追加成分を含み得る。好ましくは、前記ゼオライト材料の少なくとも98質量%、さらに好ましくは少なくとも99質量%、さらに好ましくは少なくとも99.5質量%が、M、A、Y、X、O、H、及び任意にNaからなる。

【0015】

前記四価元素Y、前記三価元素X、及びO、好ましくはHに加えて、前記ゼオライト材料の骨格構造は、1種以上のさらなる追加成分を含み得る。好ましくは、前記骨格構造の少なくとも98質量%、さらに好ましくは少なくとも99質量%、さらに好ましくは少なくとも99.5質量%が、Y、X、O、及びHからなる。

【0016】

好ましくは、本発明のゼオライト材料は、2.0～3.2mmol/gの範囲の酸性部位の総量を有し、前記酸性部位の総量は、本明細書の参考例1.1に記載されている通り、アンモニアの昇温脱離(temperature programmed desorption)(NH₃-TPD)に従って測定される前記ゼオライト材料の質量当たりの脱離アンモニアの総モル量として定義され；前記ゼオライト材料は、1.0～1.7mmol/gの範囲の中位酸性部位(medium acid site)の量を有し、前記中位酸性部位の量は、本明細書の参考例1.1に記載されている通り、250～450の温度範囲で、アンモニアの昇温脱離(NH₃-TPD)に従って測定される前記ゼオライト材料の質量当たりの脱離アンモニアの総モル量として定義される。さらに好ましくは、本発明のゼオライト材料は、2.1～3.1mmol/gの範囲、さらに好ましくは2.2～3.0mmol/gの範囲の酸性部位の総量を有する。さらに好ましくは、前記中位酸性部位の量は、1.1～1.6mmol/gの範囲、さらに好ましくは1.2～1.5mmol/gの範囲である。

【0017】

好ましくは、前記ゼオライト材料は、本明細書の参考例1.2に記載されている通り、UV-VIS分光法に従って測定される、207～202nmの範囲の最大値を有するピークを示す。

【0018】

好ましくは、前記ゼオライト材料は、本明細書の参考例1.3に記載されている通り、1,000Paの圧力で、FT-IRによるNO吸着に従って測定される、1,945～1,950cm⁻¹の範囲に最大値を有するピーク、2,245～2,250cm⁻¹の範囲に最大値を有するピーク、1,925～1,930cm⁻¹の範囲に最大値を有するピーク、1,870～1,880cm⁻¹の範囲に最大値を有するピーク、及び1,805～1,810cm⁻¹の範囲に最大値を有するピークを示す。

【0019】

好ましくは、前記ゼオライト材料は、か焼されたゼオライト材料であり、好ましくは酸素を含むガス流、好ましくは酸素、空気、及び希薄空気の1種以上のガス流中で、前記ガス流は、450～550の範囲の温度を有し、好ましくは4～6時間の範囲の期間にわたってか焼されている。

【0020】

骨格型CHAを有する本発明のゼオライト材料は、限定されるものではないが、吸収剤、吸着剤、分子篩(molecular sieve)、触媒、触媒担体又はそれらの1種以上を調製するための中間体を含む、任意の考えられる目的のために使用され得る。好ましくは、本発明のゼオライト材料は、触媒活性材料として、触媒として、又は触媒成分として、さらに好ましくは排ガス流中、好ましくはディーゼルエンジンからの排ガス流中の窒素酸化物の選択的触媒還元のために使用される。さらに好ましくは、本発明のゼオライト材料は、C1化合物の1種以上のオレフィンへの変換のため、さらに好ましくはメタノールの1種以上のオレフィンへの変換のため、又は一酸化炭素及び水素を含む合成ガスの1種以上のオレフィンへの変換のための、触媒活性材料として、触媒として、触媒成分として使用される。

【0021】

10

20

30

40

50

さらに、本発明は、ゼオライト材料、好ましくは上述したゼオライト材料を調製する方法であって、

(i) 骨格型 C H A をそのアンモニウム型で有するゼオライト材料であり、前記ゼオライト材料がアルカリ金属 A を含み、且つ四価元素 Y 、三価元素 X 及び O を含む骨格構造を有し、A は、K 及び Cs の 1 種以上であり、Y は、Si 、Ge 、Ti 、Sn 及び Zr の 1 種以上であり、X は、Al 、B 、Ga 及び In の 1 種以上であるゼオライト材料を供給する工程；

(i i) (i) から得られる骨格型 C H A をそのアンモニウム型で有する前記ゼオライト材料をイオン交換条件にさらす工程であり、骨格型 C H A をそのアンモニウム型で有する前記ゼオライト材料を、周期表の第 7 族～第 12 族の遷移金属 M のイオンを含む溶液と接触させることを含み、遷移金属 M 及びアルカリ金属 A を含み、且つ四価元素 Y 、三価元素 X 及び O を含む骨格構造を有する骨格型 C H A を有するゼオライト材料を含む混合物を得る工程；

(i i i) (i i) から得られる混合物から、前記ゼオライト材料を分離する工程；
を含む方法に関連する。

【 0 0 2 2 】

一般に、前記骨格型 C H A をそのアンモニウム型で有するゼオライト材料が、(i) に従ってどのように供給されるかについては、特定の制限は存在しない。好ましくは、(i) に従って、骨格型 C H A をそのアンモニウム型で有するゼオライト材料を供給する工程は、

(i . 1) 水、Y 源、X 源、A 源、及び好ましくはNa 源を含む合成混合物を調製する工程；

(i . 2) (i . 1) に従って調製された前記合成混合物を水熱結晶化条件にさらす工程であり、前記合成混合物を 150 ~ 200 の範囲の温度に加熱し、前記合成混合物を自生圧力 (autogenous pressure) 下でこの範囲の温度に維持することを含み、A 及び好ましくはNa を含む骨格型 C H A を有するゼオライト材料を含む母液を得る工程；

(i . 3) (i . 2) から得られる前記ゼオライト材料を、前記母液から分離する工程；

(i . 4) (i . 3) から得られる前記ゼオライト材料を、イオン交換条件にさらす工程であり、アンモニウムイオンを含む溶液を、(i . 3) から得られる前記ゼオライト材料と接触させることを含み、骨格型 C H A をそのアンモニウム型で有するゼオライト材料を得る工程；

を含む。

【 0 0 2 3 】

一般に、(i . 1) によれば、任意の適切な四価元素 Y 源が使用され得る。特に、Y が Si である場合、Y 源は、任意の種類のシリカ及び / 又はケイ酸塩及び / 又はシリカ誘導体の 1 種以上を含み、さらに好ましくは任意の種類のシリカ及び / 又はケイ酸塩及び / 又はシリカ誘導体の 1 種以上であり、前記 Y 源は、好ましくは、ヒュームドシリカ、シリカヒドロソル (silica hydrosol) 、反応性非晶質固体シリカ (reactive amorphous solid silica) 、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、二ケイ酸塩、コロイド状シリカ、焼成シリカ (pyrogenic silica) 、ケイ酸エステル、及び前述の化合物の任意の 2 種以上の混合物の 1 種以上を含む。さらに好ましくは、本発明の方法の工程 (i . 1) において使用される前記 Y 源は、ヒュームドシリカ、シリカヒドロソル、反応性非晶質固体シリカ、シリカゲル、ケイ酸、コロイド状シリカ、ケイ酸エステル、及びそれらの 2 種以上の混合物からなる群から選択される。前記特に好ましい実施形態によれば、前記 Y 源は、ヒュームドシリカ、シリカヒドロソル、反応性非晶質固体シリカ、シリカゲル、コロイド状シリカ、及びそれらの 2 種以上の混合物の 1 種以上であることがさらに好ましい。さらに好ましくは、前記四価元素 Y 源が Si である場合、(i . 1) に従う前記 Y 源は、シリカ及びケイ酸塩の 1 種以上、好ましくはコロイド状シリカ及びヒュームドシリカの 1 種以上、さらに好ましくはヒュームドシリカを含む。

10

20

30

40

50

【0024】

一般に、(i.1)によれば、任意の適切な三価元素X源が使用され得る。特に、XがA1である場合、X源は、アルミナ、アルミニウム塩、及びそれらの2種以上の混合物の1種以上を含み、さらに好ましくはアルミナ、アルミニウム塩、及びそれらの2種以上の混合物の1種以上であり、さらに好ましくは、前記X源は、アルミナ、アルミニウムトリ(C₁-C₅)アルコキシド、AlO(OH)、Al(OH)₃、ハロゲン化アルミニウム、及びそれらの2種以上の混合物であり、前記ハロゲン化アルミニウムは、好ましくは、塩化アルミニウム及び/又は塩化アルミニウム及び/又は臭化アルミニウム、さらに好ましくはフッ化アルミニウム及び/又は塩化アルミニウム、さらにいっそう好ましくは塩化アルミニウムである。前記1種以上のX源は、塩化アルミニウム、硫酸アルミニウム、リン酸アルミニウム、フルオロケイ酸アルミニウム、及びそれらの2種以上の混合物からなる群から選択される1種以上の化合物を含むことがさらに好ましく、さらに好ましくは、前記X源は、アルミニウムトリ(C₂-C₄)アルコキシド、AlO(OH)、Al(OH)₃、塩化アルミニウム、硫酸アルミニウム、リン酸アルミニウム、及びそれらの2種以上の混合物の1種以上を含む。前記X源は、アルミニウムトリ(C₂-C₃)アルコキシド、AlO(OH)、Al(OH)₃、塩化アルミニウム、硫酸アルミニウム、及びそれらの2種以上の混合物の1種以上、さらに好ましくは、アルミニウムトリプロポキシド、AlO(OH)、硫酸アルミニウム、及びそれらの2種以上の混合物の1種以上を含むことがさらに好ましく、さらに好ましくは、前記X源は、アルミニウムトリイソプロポキシドを含み、さらに好ましくは、前記1種以上のX源は、アルミニウムトリイソプロポキシドからなる。したがって、XがA1の場合、(i.1)に従う前記X源は、アルミナ及びアルミニウム塩の1種以上、好ましくはアルミニウム塩、さらに好ましくは、アルミニウムトリアルコキシドを含む。さらに好ましくは、XはA1であり、(i.1)に従う前記X源は、アルミニウムトリイソプロピレートを含むか、又はアルミニウムトリイソプロピレートである。

【0025】

さらに好ましくは、YはSiであり、XはA1であり、(i.1)に従う前記Y源は、シリカ及びケイ酸塩の1種以上、好ましくはコロイド状シリカ、ヒュームドシリカ及びコロイド状シリカの1種以上、さらに好ましくはヒュームドシリカを含み、且つ(i.1)に従う前記X源は、アルミナ及びアルミニウム塩の1種以上、好ましくはアルミニウム塩、さらに好ましくは、アルミニウムトリアルコキシドを含み、さらに好ましくは、アルミニウムトリイソプロピレートを含むか、又はアルミニウムトリイソプロピレートである。

【0026】

好ましくは、(i.1)に従う前記アルカリ金属A源は、Aのハロゲン化物、Aの硝酸塩、及びAの水酸化物の1種以上、好ましくはAの水酸化物を含む、さらに好ましくは、(i.1)に従う前記アルカリ金属A源は、KOHを含むか、又はKOHである。さらに好ましくは、(i.1)に従う前記アルカリ金属A源は、CsOHを含むか、又はCsOHである。

【0027】

Na源が(i.1)で使用される場合、(i.1)に従う前記Na源は、好ましくは、ケイ酸ナトリウム、好ましくはNa₂SiO₃、アルミン酸ナトリウム、好ましくはNaAlO₂、ハロゲン化ナトリウム及び水酸化ナトリウムの1種以上、好ましくは水酸化ナトリウムを含む。Na源が(i.1)で使用される場合、(i.1)に従う前記Na源は、好ましくは、NaOHを含むか、又はNaOHである。

【0028】

(i.1)で調製され、(i.2)に供される前記合成混合物は、前記混合物に含まれる前記成分の特定のモル比に制限を一切受けない。

【0029】

好ましくは、(i.1)に従って調製される前記合成混合物において、

YO₂:X₂O₃として計算される、前記X源に対する前記Y源のモル比は、1:0.0

10

20

30

40

50

2 ~ 1 : 0 . 1 5 の範囲、好ましくは 1 : 0 . 0 3 ~ 1 : 0 . 1 の範囲、さらに好ましくは 1 : 0 . 0 4 ~ 1 : 0 . 0 8 の範囲であり；

Y O₂ : A₂O として計算される、前記 A 源に対する前記 Y 源のモル比は、1 : 0 . 0 0 2 ~ 1 : 0 . 2 の範囲、好ましくは 1 : 0 . 0 0 5 ~ 1 : 0 . 1 5 の範囲、さらに好ましくは 1 : 0 . 0 1 ~ 1 : 0 . 1 の範囲であり；

Y O₂ : H₂O として計算される、前記水に対する前記 Y 源のモル比は、1 : 7 5 ~ 1 : 1 2 5 の範囲、好ましくは 1 : 8 5 ~ 1 : 1 1 5 の範囲、さらに好ましくは 1 : 9 5 ~ 1 : 1 0 5 の範囲であり；

Y O₂ : N a₂O として計算される、前記 N a 源に対する前記 Y 源のモル比は、1 : 0 . 0 5 ~ 1 : 0 . 7 5 の範囲、好ましくは 1 : 0 . 1 ~ 1 : 0 . 5 の範囲、さらに好ましくは 1 : 0 . 1 5 ~ 1 : 0 . 4 の範囲である。 10

【 0 0 3 0 】

好ましくは、(i . 1) に従って調製される前記合成混合物は、好ましくは骨格型 C H A を有するゼオライト材料、さらに好ましくは骨格型 C H A を有し、且つ前記四価元素 Y 、前記三価元素 X 及び O を含む骨格構造を有するゼオライト材料、さらに好ましくは骨格型 C H A を有し、ナトリウムを含み、且つ前記四価元素 Y 、前記三価元素 X 及び O を含む骨格構造を有するゼオライト材料を含む種結晶材料 (seed crystal material) を、さらに含む。

【 0 0 3 1 】

好ましくは、(i . 1) に従って調製される前記合成混合物は、前記種結晶材料を、前記合成混合物に含まれる S i O₂ として計算される、S i の総質量に基づいて、1 0 ~ 3 0 質量 % の範囲、さらに好ましくは 1 5 ~ 2 5 質量 % の範囲、さらに好ましくは 1 7 . 5 ~ 2 2 . 5 質量 % の範囲の量で含む。 20

【 0 0 3 2 】

一般的に考えられるが、(i . 1) に従って調製される前記合成混合物は、骨格型 C H A 指向性有機テンプレート化合物 (directing organotemplate compound) を含まないことが好ましく、さらに好ましくは骨格型 C H A 指向性化合物 (構造指向剤 (structure directing agent) 、 S D A) を含まない。

【 0 0 3 3 】

本発明の工程 (i . 2) は、(i . 1) に従って調製された前記合成混合物を、好ましくは、1 5 5 ~ 1 9 0 の範囲、さらに好ましくは 1 6 0 ~ 1 8 0 の範囲、さらに好ましくは 1 6 5 ~ 1 7 5 の範囲の温度に加熱することによって、前記合成混合物を水熱結晶化条件にさらす工程を含む。好ましくは、(i . 1) に従って調製された前記合成混合物を、(i . 2) に従って水熱結晶化条件にさらす工程は、前記合成混合物を自生圧力下でこの範囲の温度に、6 時間 ~ 5 日間の範囲、好ましくは 1 2 時間 ~ 4 日間の範囲、さらに好ましくは 1 日間 ~ 3 日間の期間にわたって維持することを含む。好ましくは (i . 1) に従って調製された前記合成混合物を、(i . 2) に従って水熱結晶化条件にさらす工程は、オートクレープ中で実施される。 30

【 0 0 3 4 】

前記水熱結晶化条件は、自生圧力下で実施されるため、(i . 2) は、前記混合物を減圧することをさらに含むことが好ましい。減圧前、減圧中、又は減圧後のいずれかで、本発明の方法は、好ましくは、(i . 2) から得られる前記母液を冷却することをさらに含む。特定の制限はないが、前記母液を、1 0 ~ 5 0 の範囲、さらに好ましくは 2 0 ~ 3 5 の範囲の温度に冷却することが好ましい。 40

【 0 0 3 5 】

(i . 3) に従って前記ゼオライト材料を分離する方法については、特定の制限はない。好ましくは、(i . 3) に従って (i . 2) から得られる前記ゼオライト材料を、前記母液から分離する工程は、

(i . 3 . 1) (i . 2) から得られる前記混合物を、好ましくはろ過法又は噴霧法を含む固液分離法に供し、A 及び好ましくは N a を含む骨格型 C H A を有するゼオライト材 50

料を得る工程；

(i . 3 . 2) 好ましくは、(i . 3 . 1) から得られる前記ゼオライト材料を洗浄する工程；

(i . 3 . 3) (i . 3 . 1) 又は(i . 3 . 2) から、好ましくは(i . 3 . 2) から得られる前記ゼオライト材料を乾燥する工程；
を含む。

【 0 0 3 6 】

(i . 3 . 1) に関して、噴霧法は、噴霧乾燥又は噴霧造粒を含み得る。工程(i . 3 . 2) が実施される場合、好ましくは、前記ゼオライト材料は、水を用いて、好ましくは洗浄水が、最大で 500 マイクロジーメンス、好ましくは最大で 200 マイクロジーメンスの導電率を有するまで、洗浄される。工程(i . 3 . 3) に関して、前記ゼオライト材料は、50 ~ 150 の範囲、好ましくは 75 ~ 125 の範囲、さらに好ましくは 90 ~ 110 の範囲の温度を有するガス雰囲気中で乾燥されることか好ましい。好ましくは、前記ガス雰囲気は、酸素を含み、好ましくは空気、希薄空気、又は合成空気である。

10

【 0 0 3 7 】

好ましくは、(i . 3) の後、(i . 4) の前に、(i . 3) から得られる前記ゼオライト材料は、少なくとも 450 、好ましくは少なくとも 400 、さらに好ましくは少なくとも 350 の温度を有するガス雰囲気中の加熱処理を受けず、さらに好ましくは、(i . 3) から得られる前記ゼオライト材料は、か焼を受けない。

20

【 0 0 3 8 】

工程(i . 4)との関連で、(i . 4) に従うアンモニウムイオンを含む前記溶液は、好ましくは、溶解アンモニウム塩、さらに好ましくは、溶解無機アンモニウム塩、さらに好ましくは、溶解硝酸アンモニウムを含む水溶液である。(i . 4) に従うアンモニウムイオンを含む溶液は、好ましくは 1 ~ 5 mol / l の範囲、好ましくは 1 . 5 ~ 4 mol / l の範囲、さらに好ましくは 2 ~ 3 mol / l の範囲のアンモニウム濃度を有する。

20

【 0 0 3 9 】

(i . 4) に関して、アンモニウムイオンを含む前記溶液は、(i . 3) から得られる前記ゼオライトと、好ましくは 50 ~ 95 の範囲、さらに好ましくは 60 ~ 90 の範囲、さらに好ましくは 70 ~ 85 の範囲の溶液の温度で接触させられる。好ましくは、アンモニウムイオンを含む前記溶液は、(i . 3) から得られる前記ゼオライトと、1 ~ 5 時間、さらに好ましくは 2 ~ 4 時間の範囲、さらに好ましくは 2 . 5 ~ 3 . 5 時間の範囲の期間にわたって接触させられる。

30

【 0 0 4 0 】

(i . 4) に関して、(i . 4) に従って、前記溶液を前記ゼオライト材料と接触させる工程は、好ましくは、少なくとも 1 回、さらに好ましくは 1 回又は 2 回、さらに好ましくは 1 回繰り返される。

【 0 0 4 1 】

本発明の方法に関する限り、好ましくはないが、(i . 4) に関して、一般に、前記イオン交換条件は、結果として、K 及び Cs の 1 種以上である前記アルカリ金属 A の本質的に全てが、アンモニウムと交換されると考えられる。これに関する用語「本質的に全て」は、少なくとも 90 %、好ましくは少なくとも 95 %、さらに好ましくは少なくとも 98 %、さらに好ましくは少なくとも 99 %、さらに好ましくは少なくとも 99 . 5 % を意味する。

40

【 0 0 4 2 】

(i . 4) に関する限り、前記溶液を前記ゼオライト材料と接触させる工程は、前記ゼオライト材料を前記溶液に含浸させる工程、及び前記溶液を前記ゼオライト材料に噴霧する工程の 1 工程以上、好ましくは前記ゼオライト材料を前記溶液に含浸する工程を含む。

【 0 0 4 3 】

好ましくは、(i . 4) の後、(i . 1) の前に、(i . 4) から得られる前記ゼオライト材料は、少なくとも 450 、好ましくは少なくとも 400 、さらに好ましくは少な

50

くとも 350 の温度を有するガス雰囲気中の加熱処理を受けず、さらに好ましくは、(i . 3) から得られる前記ゼオライト材料は、か焼を受けない。

【0044】

本発明の方法の工程(i i)に関連して、(i i)に従う遷移金属Mのイオンを含む前記溶液は、好ましくは、前記遷移金属Mの溶解塩、さらに好ましくは前記遷移金属Mの溶解無機塩、さらに好ましくは前記遷移金属の溶解硝酸塩を含む水溶液である。好ましくは、(i i)に従う遷移金属Mのイオンを含む前記溶液は、前記遷移金属Cuの溶解硝酸塩を含むか、前記遷移金属Cuの溶解硝酸塩である。

【0045】

好ましくは、(i i)に従う遷移金属Mのイオンを含む前記溶液は、0 . 0 0 0 5 ~ 1 mol / l の範囲、さらに好ましくは 0 . 0 0 1 ~ 0 . 5 mol / l の範囲、さらに好ましくは 0 . 0 0 2 ~ 0 . 2 mol / l の範囲で前記遷移金属Mの濃度を有する。

10

【0046】

好ましくは、遷移金属Mのイオンを含む前記溶液は、(i . 4) から得られる前記ゼオライト材料と、10 ~ 40 の範囲、さらに好ましくは 15 ~ 35 の範囲、さらに好ましくは 20 ~ 30 の範囲の溶液の温度で接触させられる。好ましくは、前記接触は、6 ~ 48 時間、さらに好ましくは 12 ~ 36 時間の範囲、さらに好ましくは 18 ~ 30 時間の範囲の期間にわたって実施される。

【0047】

(i i) に従って前記溶液を前記ゼオライト材料と接触させる工程は、好ましくは少なくとも 1 回繰り返される。好ましくは、(i i) に従って前記溶液を前記ゼオライト材料と接触させる工程は、前記ゼオライト材料を前記溶液に含浸させる工程、及び前記溶液を前記ゼオライト材料に噴霧する工程の 1 工程以上、好ましくは前記ゼオライト材料を前記溶液に含浸する工程を含む。

20

【0048】

本発明の方法の工程(i i i)に関連して、(i i i)に従う前記ゼオライト材料を分離する工程は、好ましくは、

(i i i . 1) (i i) から得られる前記混合物を、好ましくはろ過法又は噴霧法を含む固液分離法に供し、遷移金属M及びアルカリ金属Aを含み、且つ四価元素Y、三価元素X及びOを含む骨格構造を有する骨格型CHAを有するゼオライト材料を得る工程；

30

(i i i . 2) 好ましくは、(i i i . 1) から得られる前記ゼオライト材料を洗浄する工程；

(i i i . 3) (i i i . 1) 又は (i i i . 2) から、好ましくは (i i i . 2) から得られる前記ゼオライト材料を乾燥する工程；
を含む。

【0049】

(i i i . 2) が実施される場合、好ましくは、前記ゼオライト材料は、水を用いて、好ましくは洗浄水が、最大で 500 マイクロジーメンス、さらに好ましくは最大で 200 マイクロジーメンスの導電率を有するまで、洗浄される。

【0050】

(i i i . 3) に関して、前記ゼオライト材料は、50 ~ 150 の範囲、さらに好ましくは 75 ~ 125 の範囲、さらに好ましくは 90 ~ 110 の範囲の温度を有するガス雰囲気中で乾燥されることか好ましい。好ましくは、前記ガス雰囲気は、酸素を含み、好ましくは空気、希薄空気、又は合成空気である。

40

【0051】

好ましくは、本発明の方法は、

(i v) (i i i) から得られる前記ゼオライト材料をか焼し、遷移金属M及びアルカリ金属Aを含み、且つ四価元素Y、三価元素X及びOを含む骨格構造を有する骨格型CHAを有するゼオライト材料を得る工程；

をさらに含む。

50

【 0 0 5 2 】

(i v) が実施される場合、前記ゼオライト材料は、好ましくは 400 ~ 600 の範囲、さらに好ましくは 450 ~ 550 の範囲、さらに好ましくは 475 ~ 525 の範囲の温度を有するガス雰囲気中でか焼される。好ましくは、前記ガス雰囲気は、酸素を含み、さらに好ましくは、酸素、空気、又は希薄空気の 1 種以上を含み、さらに好ましくは、酸素、空気、又は希薄空気の 1 種以上である。一般に、前記ゼオライト材料は、そのアンモニウム型で、水素型 (H 型) で、又はその Na 型、 K 型若しくは Cs 型若しくはそれらの組み合わせ等のその他の適切なカチオン型で供給されることが考えられ得る。好ましくは、(i v) が実施される場合に得られる前記ゼオライト材料は、その水素 (H) 型である。(i v) が実施されない場合、供給される前記ゼオライト材料は、好ましくは、そのアンモニウム型である。

10

【 0 0 5 3 】

前記ゼオライト材料の使用目的に応じて、好ましくは (i i i) 又は (i v) から得られる材料は、それ自体で使用され得る。さらに、このゼオライト材料は、1 工程以上のさらなる後処理工程を受けることが考えられる。例えば、最も好ましくは粉末として得られる前記ゼオライト材料は、制限されないが、押出、打錠、噴霧等を含む任意の適切な方法によって、成型体 (molding) 又は成形体 (shaped body) に適切に加工され得る。好ましくは、前記成形体は、長方形、三角形、六角形、正方形、橢円形、又は円形の断面を有し得、及び / 又は好ましくは、星形、錠剤形、球形、円柱形、ストランド形、又は中空円柱形である。成形体を調製する場合、前記成形体の使用目的に従って選択され得る、1 種以上のバインダーが使用され得る。可能なバインダー材料は、制限されないが、グラファイト、シリカ、チタニア、ジルコニア、アルミナ、並びにシリコン、チタン、ジルコニウムの 2 種以上の混合酸化物を含む。前記バインダーに対する前記ゼオライトの質量比は、一般に、特定の制限は一切受けず、例えば、10 : 1 ~ 1 : 10 の範囲であり得る。例えば、前記ゼオライト材料が、エンジンの排ガス流等の排ガス流を処理するための触媒として、又は触媒成分として使用されるさらなる例によれば、前記ゼオライト材料は、壁流フィルター (wall-flow filter) 等の適切な基材上に塗布されるウォッシュコート (washcoat) の成分として使用されることが可能である。

20

【 0 0 5 4 】

本発明は、本明細書に記載の方法に従う方法、好ましくは、上記に定義されるか焼工程 (i v) をさらに含む前記方法によって得られうる、若しくは得られる、又は調製され得る (preparable) 若しくは調製される (prepared) ゼオライト材料に関連する。

30

【 0 0 5 5 】

本発明のゼオライト材料は、限定されるものではないが、吸収剤、吸着剤、分子篩、触媒、触媒担体又はそれらの 1 種以上を調製するための中間体を含む、任意の考えられる目的のために使用され得る。好ましくは、本発明のゼオライト材料は、触媒活性材料として、触媒として、又は触媒成分として、さらに好ましくは排ガス流中、好ましくはディーゼルエンジンからの排ガス流中の窒素酸化物の選択的触媒還元のため、さらに好ましくは、 C 1 化合物の 1 種以上のオレフィンへの変換のため、好ましくはメタノールの 1 種以上のオレフィンへの変換のため、又は一酸化炭素及び水素を含む合成ガスの 1 種以上のオレフィンへの変換のために使用される。

40

【 0 0 5 6 】

さらに、本発明は、排ガス流中、好ましくはディーゼルエンジンからの排ガス流中の窒素酸化物を選択的触媒還元するための方法であって、前記排ガス流を、本発明に従うゼオライト材料を含む触媒と接触させる工程を含む前記方法に関連する。

【 0 0 5 7 】

さらに、本発明は、排ガス流中、好ましくはディーゼルエンジンからの排ガス流中の窒素酸化物を選択的触媒還元するための方法であって、本発明に従う方法、好ましくは、上記に定義されるか焼工程 (i v) をさらに含む前記方法によってゼオライト材料を調製する工程、及び前記排ガス流を、前記ゼオライト材料を含む触媒と接触させる工程を含む前

50

記方法に関連する。

【 0 0 5 8 】

本発明はさらに、C₁化合物を1種以上のオレフィンへ触媒的に変換するため、好ましくはメタノールを1種以上のオレフィンへ変換するため、又は一酸化炭素及び水素を含む合成ガスを1種以上のオレフィンへ変換するための方法であって、前記C₁化合物を、本発明に従うゼオライト材料を含む触媒と接触させる工程を含む前記方法にも関連する。

【 0 0 5 9 】

本発明はさらに、C₁化合物を1種以上のオレフィンへ触媒的に変換するため、好ましくはメタノールを1種以上のオレフィンへ変換するため、又は一酸化炭素及び水素を含む合成ガスを1種以上のオレフィンへ変換するための方法であって、本発明に従う方法、好ましくは、上記に定義されるか焼工程(i.v.)をさらに含む前記方法によってゼオライト材料を調製する工程、及び前記C₁化合物を、前記ゼオライト材料を含む触媒と接触させる工程を含む前記方法に関連する。

10

【 0 0 6 0 】

本発明はさらに、触媒、好ましくは排ガス流中、好ましくはディーゼルエンジンからの排ガス流中の窒素酸化物の選択的触媒還元のため、又はC₁化合物を1種以上のオレフィンへ触媒的に変換するため、好ましくはメタノールを1種以上のオレフィンへ変換するため、又は一酸化炭素及び水素を含む合成ガスを1種以上のオレフィンへ変換するための触媒であって、本発明に従うゼオライト材料を含む前記触媒に関連する。

20

【 0 0 6 1 】

本発明は、以下の実施形態、並びに示される従属性及び後方参照による実施形態の組み合わせによって、さらに説明される。特に、例えば、「実施形態1～4のいずれかに記載のゼオライト材料」等の用語に関連して、実施形態の範囲が言及される場合、この範囲のすべての実施形態は、当業者に明確に開示されていることを意味し、すなわち、この用語の表現は、「実施形態1、2、3、及び4のいずれかに記載のゼオライト材料」と同義であると当業者に理解されるものである。

20

【 0 0 6 2 】

1. 遷移金属M及びアルカリ金属Aを含み、且つ四価元素Y、三価元素X及びOを含む骨格構造を有する骨格型CHAを有するゼオライト材料であって、前記遷移金属Mは、周期表の第7族～第12族の遷移金属であり、Aは、K及びCsの1種以上であり、Yは、Si、Ge、Ti、Sn及びZnの1種以上であり、Xは、Al、B、Ga及びInの1種以上であるゼオライト材料。

30

【 0 0 6 3 】

2. Mを、元素Mとして、前記ゼオライト材料の総質量に基づいて計算して、0.5～7.5質量%の範囲、好ましくは1～6質量%の範囲、さらに好ましくは2～5質量%の範囲の量で含む実施形態1に記載のゼオライト材料。

30

【 0 0 6 4 】

3. Mが、Cu及びFeの1種以上、好ましくはCuを含み、さらに好ましくは、MがCuである実施形態1又は2に記載のゼオライト材料。

40

【 0 0 6 5 】

4. Aを、元素Aとして、前記ゼオライト材料の総質量に基づいて計算して、0.05～5質量%の範囲、好ましくは0.1～3.5質量%の範囲、さらに好ましくは0.2～3質量%の範囲、さらに好ましくは0.25～2.5質量%の範囲、さらに好ましくは0.2～1質量%の範囲の量で含む実施形態1～3のいずれかに記載のゼオライト材料。

40

【 0 0 6 6 】

5. Aが、Kを含み、好ましくはKである実施形態1～4のいずれかに記載のゼオライト材料。

40

【 0 0 6 7 】

6. Aを、元素Aとして、前記ゼオライト材料の総質量に基づいて計算して、0.05～1.5質量%の範囲、好ましくは0.1～1質量%の範囲、さらに好ましくは0.25

50

~ 0 . 7 5 質量%の範囲の量で含む実施形態 5 に記載のゼオライト材料。

【 0 0 6 8 】

7 . A が、 C s を含み、好ましくは C s である実施形態 1 ~ 4 のいずれかに記載のゼオライト材料。

【 0 0 6 9 】

8 . A を、元素 A として、前記ゼオライト材料の総質量に基づいて計算して、 0 . 3 5 ~ 2 質量%の範囲、好ましくは 0 . 4 5 ~ 1 . 2 5 質量%の範囲の量で含むか、又は A を、元素 A として、前記ゼオライト材料の総質量に基づいて計算して、 0 . 5 ~ 3 . 5 質量%の範囲、好ましくは 1 ~ 3 質量%の範囲、さらに好ましくは 1 . 5 ~ 2 . 5 質量%の範囲の量で含む実施形態 7 に記載のゼオライト材料。

10

【 0 0 7 0 】

9 . 前記骨格構造において、 Y O₂ : X₂O₃ として計算される、 X に対する Y のモル比が、 3 : 1 ~ 2 0 : 1 の範囲、好ましくは 4 : 1 ~ 1 5 : 1 の範囲、さらに好ましくは、 5 : 1 ~ 1 0 : 1 の範囲である実施形態 1 ~ 8 のいずれかに記載のゼオライト材料。

【 0 0 7 1 】

1 0 . Y が、 S i を含み、好ましくは S i である実施形態 1 ~ 9 のいずれかに記載のゼオライト材料。

【 0 0 7 2 】

1 1 . X が、 A 1 を含み、好ましくは A 1 である実施形態 1 ~ 1 0 のいずれかに記載のゼオライト材料。

20

【 0 0 7 3 】

1 2 . N a をさらに含む実施形態 1 ~ 1 1 のいずれかに記載のゼオライト材料。

【 0 0 7 4 】

1 3 . N a を、元素 N a として、前記ゼオライト材料の総質量に基づいて計算して、 0 . 0 5 ~ 1 質量%の範囲、好ましくは 0 . 1 ~ 0 . 7 5 質量%の範囲、さらに好ましくは 0 . 1 5 ~ 0 . 5 質量%の範囲、さらに好ましくは 0 . 1 5 ~ 0 . 4 質量%の範囲の量で含む実施形態 1 2 に記載のゼオライト材料。

【 0 0 7 5 】

1 4 . 前記ゼオライト材料の少なくとも 9 8 質量%、好ましくは少なくとも 9 9 質量%、さらに好ましくは少なくとも 9 9 . 5 質量%が、 M 、 A 、 Y 、 X 、 O 、 H 、及び任意に N a からなる実施形態 1 ~ 1 3 のいずれかに記載のゼオライト材料。

30

【 0 0 7 6 】

1 5 . 前記骨格構造の少なくとも 9 8 質量%、好ましくは少なくとも 9 9 質量%、さらに好ましくは少なくとも 9 9 . 5 質量%が、 Y 、 X 、 O 、及び H からなる実施形態 1 ~ 1 4 のいずれかに記載のゼオライト材料。

【 0 0 7 7 】

1 6 . 前記ゼオライト材料が、 2 . 0 ~ 3 . 2 m m o l / g の範囲の酸性部位の総量を有し、前記酸性部位の総量は、本明細書の参考例 1 . 1 に記載されている通り、アンモニアの昇温脱離 (N H 3 - T P D) に従って測定される前記ゼオライト材料の質量当たりの脱離アンモニアの総モル量として定義され；前記ゼオライト材料が、 1 . 0 ~ 1 . 7 m m o l / g の範囲の中位酸性部位の量を有し、前記中位酸性部位の量は、本明細書の参考例 1 . 1 に記載されている通り、 2 5 0 ~ 4 5 0 の温度範囲で、アンモニアの昇温脱離 (N H 3 - T P D) に従って測定される前記ゼオライト材料の質量当たりの脱離アンモニアの総モル量として定義され、前記酸性部位の総量が、好ましくは、 2 . 1 ~ 3 . 1 m m o l / g の範囲、さらに好ましくは 2 . 2 ~ 3 . 0 m m o l / g の範囲であり、前記中位酸性部位の量が、好ましくは、 1 . 1 ~ 1 . 6 m m o l / g の範囲、さらに好ましくは 1 . 2 ~ 1 . 5 m m o l / g の範囲である実施形態 1 ~ 1 5 のいずれかに記載のゼオライト材料。

40

【 0 0 7 8 】

1 7 . 本明細書の参考例 1 . 2 に記載されている通り、 U V - V i s 分光法に従って測

50

定される、207～202 nmの範囲の最大値を有するピークを示す実施形態1～16のいずれかに記載のゼオライト材料。

【0079】

18. 本明細書の参考例1.3に記載されている通り、1,000 Paの圧力で、FT-IRによるNO吸着に従って測定される、1,945～1,950 cm⁻¹の範囲に最大値を有するピーク、2,245～2,250 cm⁻¹の範囲に最大値を有するピーク、1,925～1,930 cm⁻¹の範囲に最大値を有するピーク、1,870～1,880 cm⁻¹の範囲に最大値を有するピーク、及び1,805～1,810 cm⁻¹の範囲に最大値を有するピークを示す実施形態1～17のいずれかに記載のゼオライト材料。

【0080】

19. か焼されたゼオライト材料であり、好ましくは酸素を含むガス流、好ましくは酸素、空気、及び希薄空気の1種以上のガス流中で、前記ガス流は、450～550 の範囲の温度を有し、好ましくは4～6時間の範囲の期間にわたってか焼されている実施形態1～18のいずれかに記載のゼオライト材料。

【0081】

20. ゼオライト材料、好ましくは実施形態1～19のいずれかに記載のゼオライト材料を調製する方法であって、

(i) 骨格型CHAをそのアンモニウム型で有するゼオライト材料であり、前記ゼオライト材料がアルカリ金属Aを含み、且つ四価元素Y、三価元素X及びOを含む骨格構造を有し、Aは、K及びCsの1種以上であり、Yは、Si、Ge、Ti、Sn及びZrの1種以上であり、Xは、Al、B、Ga及びInの1種以上であるゼオライト材料を供給する工程；

(i i) (i) から得られる骨格型CHAをそのアンモニウム型で有する前記ゼオライト材料をイオン交換条件にさらす工程であり、骨格型CHAをそのアンモニウム型で有する前記ゼオライト材料を、周期表の第7族～第12族の遷移金属Mのイオンを含む溶液と接触させることを含み、遷移金属M及びアルカリ金属Aを含み、且つ四価元素Y、三価元素X及びOを含む骨格構造を有する骨格型CHAを有するゼオライト材料を含む混合物を得る工程；

(i i i) (i i) から得られる混合物から、前記ゼオライト材料を分離する工程；を含む方法。

【0082】

21. (i) に従って、骨格型CHAをそのアンモニウム型で有するゼオライト材料を供給する工程が、

(i.1) 水、Y源、X源、A源、及び好ましくはNa源を含む合成混合物を調製する工程；

(i.2) (i.1) に従って調製された前記合成混合物を水熱結晶化条件にさらす工程であり、前記合成混合物を150～200 の範囲の温度に加熱し、前記合成混合物を自生圧力下でこの範囲の温度に維持することを含み、A及び好ましくはNaを含む骨格型CHAを有するゼオライト材料を含む母液を得る工程；

(i.3) (i.2) から得られる前記ゼオライト材料を、前記母液から分離する工程；

(i.4) (i.3) から得られる前記ゼオライト材料を、イオン交換条件にさらす工程であり、アンモニウムイオンを含む溶液を、(i.3) から得られる前記ゼオライト材料と接触させることを含み、骨格型CHAをそのアンモニウム型で有するゼオライト材料を得る工程；

を含む実施形態20に記載の方法。

【0083】

22. YがSiであり、(i.1) に従う前記Y源が、シリカ及びケイ酸塩の1種以上、好ましくはコロイド状シリカ及びヒュームドシリカの1種以上、さらに好ましくはヒュームドシリカを含む実施形態21に記載の方法。

【0084】

10

20

30

40

50

23. XがA1であり、(i.1)に従う前記X源が、アルミナ及びアルミニウム塩の1種以上、好ましくはアルミニウム塩、さらに好ましくは、アルミニウムトリアルコキシドを含む実施形態21又は22に記載の方法。

【0085】

24. 前記A源が、Aのハロゲン化物、Aの硝酸塩、及びAの水酸化物の1種以上、好ましくはAの水酸化物を含む実施形態21～23のいずれかに記載の方法。

【0086】

25. 前記Na源が、ケイ酸ナトリウム、アルミン酸ナトリウム、ハロゲン化ナトリウム及び水酸化ナトリウムの1種以上、好ましくは水酸化ナトリウムを含む実施形態21～24のいずれかに記載の方法。

10

【0087】

26. (i.1)に従って調製される前記合成混合物において、
 $\text{YO}_2 : \text{X}_2\text{O}_3$ として計算される、前記X源に対する前記Y源のモル比が、1:0.0
 2～1:0.15の範囲、好ましくは1:0.03～1:0.1の範囲、さらに好ましくは1:0.04～1:0.08の範囲であり；

$\text{YO}_2 : \text{A}_2\text{O}$ として計算される、前記A源に対する前記Y源のモル比が、1:0.00
 2～1:0.2の範囲、好ましくは1:0.005～1:0.15の範囲、さらに好ましくは1:0.01～1:0.1の範囲であり；

$\text{YO}_2 : \text{H}_2\text{O}$ として計算される、前記水に対する前記Y源のモル比が、1:75～1:
 125の範囲、好ましくは1:85～1:115の範囲、さらに好ましくは1:95～1:
 105の範囲であり；

20

$\text{YO}_2 : \text{Na}_2\text{O}$ として計算される、前記Na源に対する前記Y源のモル比が、1:0.
 05～1:0.75の範囲、好ましくは1:0.1～1:0.5の範囲、さらに好ましくは1:0.15～1:0.4の範囲である実施形態21～25のいずれかに記載の方法。

【0088】

27. (i.1)に従って調製される前記合成混合物が、骨格型CHAを有するゼオライト材料、好ましくは骨格型CHAを有し、且つ前記四価元素Y、前記三価元素X及びOを含む骨格構造を有するゼオライト材料、さらに好ましくは骨格型CHAを有し、ナトリウムを含み、且つ前記四価元素Y、前記三価元素X及びOを含む骨格構造を有するゼオライト材料を含む種結晶材料を、さらに含む実施形態21～26のいずれかに記載の方法。

30

【0089】

28. (i.1)に従って調製される前記合成混合物が、前記種結晶材料を、前記合成混合物に含まれる SiO_2 として計算される、Siの総質量に基づいて、10～30質量%の範囲、好ましくは15～25質量%の範囲、さらに好ましくは17.5～22.5質量%の範囲の量で含む実施形態27に記載の方法。

【0090】

29. (i.1)に従って調製される前記合成混合物が、骨格型CHA指向性有機テンプレート化合物を含まない実施形態21～28のいずれかに記載の方法。

【0091】

30. (i.1)に従って調製された前記合成混合物を、(i.2)に従って水熱結晶化条件にさらす工程が、前記合成混合物を、155～190の範囲、好ましくは160～180の範囲、さらに好ましくは165～175の範囲の温度に加熱することを含む実施形態21～29のいずれかに記載の方法。

40

【0092】

31. (i.1)に従って調製された前記合成混合物を、(i.2)に従って水熱結晶化条件にさらす工程が、前記合成混合物を自生圧力下でこの範囲の温度に、6時間～5日間の範囲、好ましくは12時間～4日間の範囲、さらに好ましくは1日間～3日間の期間にわたって維持することを含む実施形態21～30のいずれかに記載の方法。

【0093】

32. (i.1)に従って調製された前記合成混合物を、(i.2)に従って水熱結晶

50

化条件にさらす工程が、オートクレープ中で実施される実施形態 21～31 のいずれかに記載の方法。

【0094】

33. (i.3) に従って (i.2) から得られる前記ゼオライト材料を、前記母液から分離する工程が、

(i.3.1) (i.2) から得られる前記混合物を、好ましくはろ過法又は噴霧法を含む固液分離法に供し、A 及び好ましくは N a を含む骨格型 C H A を有するゼオライト材料を得る工程；

(i.3.2) 好ましくは、(i.3.1) から得られる前記ゼオライト材料を洗浄する工程；

(i.3.3) (i.3.1) 又は (i.3.2) から、好ましくは (i.3.2) から得られる前記ゼオライト材料を乾燥する工程；

を含む実施形態 21～32 のいずれかに記載の方法。

【0095】

34. (i.3.2) に従って、前記ゼオライト材料が、水を用いて、好ましくは洗浄水が、最大で 500 マイクロジーメンス、好ましくは最大で 200 マイクロジーメンスの導電率を有するまで、洗浄される実施形態 33 に記載の方法。

【0096】

35. (i.3.3) に従って、前記ゼオライト材料が、50～150 の範囲、好ましくは 75～125 の範囲、さらに好ましくは 90～110 の範囲の温度を有するガス雰囲気中で乾燥される実施形態 33 又は 34 に記載の方法。

【0097】

36. 前記ガス雰囲気が、酸素を含み、好ましくは空気、希薄空気、又は合成空気である実施形態 35 に記載の方法。

【0098】

37. (i.3) の後、(i.4) の前に、(i.3) から得られる前記ゼオライト材料が、少なくとも 450 、好ましくは少なくとも 400 、さらに好ましくは少なくとも 350 の温度を有するガス雰囲気中の加熱処理を受けず、さらに好ましくは、(i.3) から得られる前記ゼオライト材料が、か焼を受けない実施形態 21～36 のいずれかに記載の方法。

【0099】

38. (i.4) に従う前記アンモニウムイオンを含む溶液が、溶解アンモニウム塩、好ましくは、溶解無機アンモニウム塩、さらに好ましくは、溶解硝酸アンモニウムを含む水溶液である実施形態 21～37 のいずれかに記載の方法。

【0100】

39. (i.4) に従う前記アンモニウムイオンを含む溶液が、1～5 mol / l の範囲、好ましくは 1.5～4 mol / l の範囲、さらに好ましくは 2～3 mol / l の範囲のアンモニウム濃度を有する実施形態 21～38 のいずれかに記載の方法。

【0101】

40. (i.4) に従って、前記アンモニウムイオンを含む溶液が、(i.3) から得られる前記ゼオライトと、50～95 の範囲、好ましくは 60～90 の範囲、さらに好ましくは 70～85 の範囲の溶液の温度で接触させられる実施形態 21～39 のいずれかに記載の方法。

【0102】

41. 前記アンモニウムイオンを含む溶液が、(i.3) から得られる前記ゼオライトと、1～5 時間、好ましくは 2～4 時間の範囲、さらに好ましくは 2.5～3.5 時間の範囲の期間にわたって接触させられる実施形態 40 に記載の方法。

【0103】

42. (i.4) に従って、前記溶液を前記ゼオライト材料と接触させる工程が、少なくとも 1 回、好ましくは 1 回又は 2 回、さらに好ましくは 1 回繰り返される実施形態 21

10

20

30

40

50

～41のいずれかに記載の方法。

【0104】

43.(i.4)に従って、前記溶液を前記ゼオライト材料と接触させる工程が、前記ゼオライト材料を前記溶液に含浸させる工程、及び前記溶液を前記ゼオライト材料に噴霧する工程の1工程以上、好ましくは前記ゼオライト材料を前記溶液に含浸する工程を含む実施形態21～42のいずれかに記載の方法。

【0105】

44.(i.4)の後、(i.i)の前に、(i.4)から得られる前記ゼオライト材料が、少なくとも450、好ましくは少なくとも400、さらに好ましくは少なくとも350の温度を有するガス雰囲気中の加熱処理を受けず、さらに好ましくは、(i.3)から得られる前記ゼオライト材料が、か焼を受けない実施形態21～43のいずれかに記載の方法。10

【0106】

45.(i.i)に従う遷移金属Mのイオンを含む前記溶液が、前記遷移金属Mの溶解塩、好ましくは前記遷移金属Mの溶解無機塩、さらに好ましくは前記遷移金属Mの溶解硝酸塩を含む水溶液である実施形態20～44のいずれかに記載の方法。

【0107】

46.(i.i)に従う遷移金属Mのイオンを含む前記溶液が、0.0005～1mol/1の範囲、好ましくは0.001～0.5mol/1の範囲、さらに好ましくは0.02～0.2mol/1の範囲で前記遷移金属Mの濃度を有する実施形態20～45のいずれかに記載の方法。20

【0108】

47.遷移金属Mのイオンを含む前記溶液が、(i.4)から得られる前記ゼオライト材料と、10～40の範囲、好ましくは15～35の範囲、さらに好ましくは20～30の範囲の溶液の温度で接触させられる実施形態20～46のいずれかに記載の方法。

【0109】

48.遷移金属Mのイオンを含む前記溶液が、(i.4)から得られる前記ゼオライト材料と、6～48時間、好ましくは12～36時間の範囲、さらに好ましくは18～30時間の範囲の期間にわたって接触させられる実施形態47に記載の方法。

【0110】

49.(i.i)に従って前記溶液を前記ゼオライト材料と接触させる工程が、少なくとも1回繰り返される実施形態20～48のいずれかに記載の方法。30

【0111】

50.(i.i)に従って前記溶液を前記ゼオライト材料と接触させる工程が、前記ゼオライト材料を前記溶液に含浸させる工程、及び前記溶液を前記ゼオライト材料に噴霧する工程の1工程以上、好ましくは前記ゼオライト材料を前記溶液に含浸する工程を含む実施形態20～49のいずれかに記載の方法。

【0112】

51.(i.ii)に従う前記ゼオライト材料を分離する工程が、

(i.ii.1)(i.i)から得られる前記混合物を、好ましくはろ過法又は噴霧法を含む固液分離法に供し、遷移金属M及びアルカリ金属Aを含み、且つ四価元素Y、三価元素X及びOを含む骨格構造を有する骨格型CHAを有するゼオライト材料を得る工程；40

(i.ii.2)好ましくは、(i.ii.1)から得られる前記ゼオライト材料を洗浄する工程；

(i.ii.3)(i.ii.1)又は(i.ii.2)から、好ましくは(i.ii.2)から得られる前記ゼオライト材料を乾燥する工程；
を含む実施形態20～50のいずれかに記載の方法。

【0113】

52.(i.ii.2)に従って、前記ゼオライト材料が、水を用いて、好ましくは洗浄水が、最大で500マイクロジーメンス、さらに好ましくは最大で200マイクロジーメ50

ンスの導電率を有するまで、洗浄される実施形態 5 1 に記載の方法。

【 0 1 1 4 】

5 3 . (i i i . 3) に従って、前記ゼオライト材料が、 5 0 ~ 1 5 0 の範囲、好ましくは 7 5 ~ 1 2 5 の範囲、さらに好ましくは 9 0 ~ 1 1 0 の範囲の温度を有するガス雰囲気中で乾燥される実施形態 5 1 又は 5 2 に記載の方法。

【 0 1 1 5 】

5 4 . 前記ガス雰囲気が、酸素を含み、好ましくは空気、希薄空気、又は合成空気である実施形態 5 3 に記載の方法。

【 0 1 1 6 】

5 5 . (i v) (i i i) から得られる前記ゼオライト材料をか焼し、遷移金属 M 及びアルカリ金属 A を含み、且つ四価元素 Y 、三価元素 X 及び O を含む骨格構造を有する骨格型 C H A を有するゼオライト材料を得る工程；

をさらに含む実施形態 2 0 ~ 5 4 のいずれかに記載の方法。

【 0 1 1 7 】

5 6 . (i v) に従って、前記ゼオライト材料が、 4 0 0 ~ 6 0 0 の範囲、好ましくは 4 5 0 ~ 5 5 0 の範囲、さらに好ましくは 4 7 5 ~ 5 2 5 の範囲の温度を有するガス雰囲気中でか焼される実施形態 5 5 に記載の方法。

【 0 1 1 8 】

5 7 . 前記ガス雰囲気が、酸素を含み、好ましくは、酸素、空気、又は希薄空気の 1 種以上である実施形態 5 6 に記載の方法。

【 0 1 1 9 】

5 8 . 実施形態 2 0 ~ 5 7 のいずれかに記載の方法、好ましくは実施形態 5 5 ~ 5 7 のいずれかに記載の方法によって得られうる、若しくは得られる、又は調製され得る若しくは調製されるゼオライト材料。

【 0 1 2 0 】

5 9 . 実施形態 1 ~ 1 9 のいずれか、又は実施形態 5 8 に記載のゼオライト材料の触媒活性材料として、触媒として、又は触媒成分としての使用方法。

【 0 1 2 1 】

6 0 . 排ガス流中、好ましくはディーゼルエンジンからの排ガス流中の窒素酸化物の選択的触媒還元のための実施形態 5 9 に記載の使用方法。

【 0 1 2 2 】

6 1 . C 1 化合物の 1 種以上のオレフィンへの変換のため、好ましくはメタノールの 1 種以上のオレフィンへの変換のため、又は一酸化炭素及び水素を含む合成ガスの 1 種以上のオレフィンへの変換のための実施形態 5 9 に記載の使用方法。

【 0 1 2 3 】

6 2 . 排ガス流中、好ましくはディーゼルエンジンからの排ガス流中の窒素酸化物を選択的触媒還元するための方法であって、前記排ガス流を、実施形態 1 ~ 1 9 のいずれか、又は実施形態 5 8 に記載のゼオライト材料を含む触媒と接触させる工程を含む前記方法。

【 0 1 2 4 】

6 3 . 排ガス流中、好ましくはディーゼルエンジンからの排ガス流中の窒素酸化物を選択的触媒還元するための方法であって、実施形態 2 0 ~ 5 7 のいずれかに記載の方法、好ましくは実施形態 5 5 ~ 5 7 のいずれかに記載の方法によってゼオライト材料を調製する工程、及び前記排ガス流を、前記ゼオライト材料を含む触媒と接触させる工程を含む前記方法。

【 0 1 2 5 】

6 4 . C 1 化合物を 1 種以上のオレフィンへ触媒的に変換するため、好ましくはメタノールを 1 種以上のオレフィンへ変換するため、又は一酸化炭素及び水素を含む合成ガスを 1 種以上のオレフィンへ変換するための方法であって、前記 C 1 化合物を、実施形態 1 ~ 1 9 のいずれか、又は実施形態 5 8 に記載のゼオライト材料を含む触媒と接触させる工程を含む前記方法。

10

20

30

40

50

【0126】

65. C₁化合物を1種以上のオレフィンへ触媒的に変換するため、好ましくはメタノールを1種以上のオレフィンへ変換するため、又は一酸化炭素及び水素を含む合成ガスを1種以上のオレフィンへ変換するための方法であって、実施形態20～57のいずれかに記載の方法、好ましくは実施形態55～57のいずれかに記載の方法によってゼオライト材料を調製する工程、及び前記C₁化合物を、前記ゼオライト材料を含む触媒と接触させる工程を含む前記方法。

【0127】

66. 触媒、好ましくは排ガス流中、好ましくはディーゼルエンジンからの排ガス流中の窒素酸化物の選択的触媒還元のため、又はC₁化合物を1種以上のオレフィンへ触媒的に変換するため、好ましくはメタノールを1種以上のオレフィンへ変換するため、又は一酸化炭素及び水素を含む合成ガスを1種以上のオレフィンへ変換するための触媒であって、実施形態1～19のいずれか、又は実施形態58に記載のゼオライト材料を含む前記触媒。

10

【実施例】**【0128】**

本発明は、以下の参考例、実施例及び比較例によって、さらに説明される。

【0129】**[参考例1.1：NH₃-TPDプロファイル(profile)の測定]**

アンモニアの昇温脱離(NH₃-TPD)プロファイルを、Multi-track TPD装置(Japan BEL)で記録した。典型的には、25mgの触媒を、Heフロー(50mL/min)中、873Kで1時間前処理した後、373Kに冷却した。NH₃の吸着の前に、前記試料を、373Kで1時間脱気した(evacuate)。約2500PaのNH₃を、前記試料に373Kで30分間接触させた。その後、前記試料を、同じ温度で30分間脱気し、弱く吸着したNH₃を除去した。最後に、前記試料を、Heフロー(50mL/min)中、10K/minのランプ速度(ramping rate)で373Kから873Kに加熱した。熱伝導率検出器(TCD)を用いて、脱離したNH₃をモニターした。

20

【0130】**[参考例1.2：UV-visスペクトルの測定]**

UV-vis拡散反射スペクトルを、V-650DS分光計(JASCO)で記録した。前記拡散反射スペクトルを、Kubelka-Munk関数を用いて、吸収スペクトルに変換した。

30

【0131】**[参考例1.3：FT-IRスペクトルの測定]**

FTIRスペクトルを、TGS検出器を備えたJasco FTIR4100分光計を使用して、4cm⁻¹の分解能で得た。粉末試料(約30mg)を、直径1cmの自立ディスク中にペレット化し、ガラスセルに保持した。500で2時間脱気した後、バックグラウンドスペクトル取得の前に、前記試料を、周囲温度まで冷却した。次いで、NOを、パルスマード法(pulse mode fashion)で前記セルに導入した(最初のパルスで約5Pa、前記IRセル中の総圧力が、約1000Paに達するまで)。NOの各パルス後に、平衡NO圧に達した後、IRスペクトルを得た。

40

【0132】**[参考例1.4：元素分析]**

元素分析を、誘導結合プラズマ原子発光分光計(ICP-AES、Shimadzu ICP-E-9000)で実施した。

【0133】**[参考例2：種結晶材料の調製]**

2.31gのYゼオライト(CBV712、Zeolyst)を、0.28gのNaOH(97%、Wako Chemicals製)及び1.42gのトリメチルアダマンチルアンモニウムヒドロキシド(TMAdaOH)(7.28gのTMAdaOH水溶液2

50

0質量%) を含む水溶液に、1時間攪拌しながら添加した。結果として得られたゲルのモル組成は、 $1\text{SiO}_2 : 0.083\text{Al}_2\text{O}_3 : 0.1\text{NaOH} : 0.2\text{TMA}\text{d}\text{aOH} : 10\text{H}_2\text{O}$ であった。このように調製した母ゲル(mother gel)を、オートクレーブ中で、タンブリング(tumbling)条件(40r.p.m)下、150で2日間結晶化させた。前記結晶固体生成物、骨格型CHAを有するゼオライト材料を、ろ過によって回収し、蒸留水で洗浄し、100で一晩乾燥し、空気下600で6時間か焼した。

【0134】

[参考例3：比較ゼオライト材料・骨格型CHAを有し、Cuを含むゼオライト材料の調製]

a) シクロヘキシルトリメチルアンモニウムヒドロキシド(CH TMA OH)の20質量%水溶液277kg、及びテトラメチルアンモニウムヒドロキシド(TMA OH)の25質量%水溶液78kgをオートクレーブに入れた後、50r.p.mで攪拌しながら34.8kgのアルミニウムトリイソプロピレートを添加し、前記アルミニウムトリイソプロピレートが完全に溶解するまで、その速度でさらに攪拌した。次いで、コロイド状シリカの40質量%溶液(Ludox(登録商標)AS40)358kgを加え、前記混合物をさらに10分間攪拌した。最後に、5.7kgのSSZ-13ゼオライト(参考例2に従って調製した)を攪拌しながら前記混合物に添加し、結果として得られた混合物のpHは14.24と測定された。その後、前記混合物を、170で18時間結晶化させた、その際、最初に7時間にわたって一定の温度勾配(temperature ramp)で前記混合物を徐々に前記反応温度まで加熱した。13.14のpHを有する白色懸濁液が得られ、これをろ過し、固体を蒸留水で、洗浄水の実質的な電気的中性が達成されるまで洗浄した。結果として得られた固体を乾燥し、続いて空気下550で5時間か焼し、粉末形態の骨格型CHAを有するゼオライト材料を得た。得られた前記生成物の元素分析は(質量%で)；Si:34.0; Al:2.6; Na:0.12であった。1.3kgの蒸留水及び202.2gのか焼されたゼオライト材料を、4Lの容器に入れ、60に加熱し、その温度で30分間保持した。続いて、20.13gの酢酸銅(II)及び2.22gの70%酢酸を添加し、前記混合物を200r.p.mで一定に攪拌しながら、さらに60で1時間加熱した。次いで、加熱を停止し、975gの蒸留水を前記混合物に添加し、これをろ過し、蒸留水で、洗浄水が138マイクロジーメンスの導電率を示すまで洗浄した。その後、ろ過ケーキを、120で一晩乾燥し、208gの銅イオン交換された骨格型CHAを有するゼオライト材料を得た。得られた前記銅イオン交換生成物の元素分析は(質量%で)；Si:49.0; Al:3.1; Cu:2.2; Na:0.02であった。前記生成物は、本明細書内で「Cu(2.2)-CHA(BASF)-15.8」とも称される。

【0135】

b) 別の材料を、12.2のSi:Al比、及び2.4質量%のCu含有量で、上記の方法に従って調製した。この生成物は、本明細書内で「Cu(2.4)-CHA(BASF)-12.2」とも称される。

【0136】

[実施例1：Kを含む本発明のゼオライト材料の調製]

1.1 骨格型CHAを有するゼオライト材料のテンプレートを用いない調製

a) 0.817gのアルミニウムトリイソプロピレート(Al(OiPr)₃、>99.9%；Kanto Chemical製)を、0.96gのNaOH(>99%；Wako Chemicals製)及び0.224gのKOH(>85%；Wako Chemicals製)を含有する水溶液に、1時間攪拌しながら添加した。次いで、2.4gのヒュームドシリカ(Cab-O-Sil(登録商標)M5、Cabot製)を、前記混合物に添加し、1時間攪拌した。結果として得られたゲルのモル組成は、 $1\text{SiO}_2 : 0.1\text{Al(OiPr)}_3 : 0.6\text{NaOH} : 0.1\text{KOH} : 100\text{H}_2\text{O}$ であった。その後、上記の参考例2に記載の通り調製された、か焼された種結晶材料0.48g(シリカに基づいて20質量%)を前記混合物に添加した。このように調製した母ゲルを、オートクレーブ中で、タンブリング条件(20r.p.m)下、170で2日間結晶化させた。前記固体

10

20

30

40

50

結晶生成物、骨格型CHAを有するゼオライト材料を、ろ過によって回収し、蒸留水で洗浄し、空気中100℃で一晩乾燥した。

【0137】

b) a)に従って得られた前記ゼオライト材料1gを、100mL2.5M NH₄NO₃水溶液を用いて、80℃で3時間、2回処理し、アンモニウム型のゼオライト材料を得た。前記生成物は、本明細書中で「NH₄-TF-SSZ-13(K)」とも称される。

【0138】

c) b)に従って得られたアンモニウム型の前記ゼオライト材料を、空気下500℃で5時間か焼し、本明細書中で「H-TF-SSZ-13(K)」とも称される、H型の前記ゼオライト材料を得た。

10

【0139】

参考例1.4に従う元素分析によって分析された、前記ゼオライト材料の組成は以下の通りであった：

【0140】

【表1】

実施例1.1に従って調製された前記ゼオライト材料の組成

ゼオライト材料	Na含有量 /質量%	Na交換レ ベル / % ¹⁾	K含有量/ 質量%	K交換レベル / % ¹⁾
実施例1.1 a)による	4.0	----	4.7	----
実施例1.1 b)によ る	0.3	92.5	0.5	89.4

20

¹⁾ イオン交換レベル/% = {1 - [(アンモニウム交換後のイオン含有量/質量%) / (アンモニウム交換前のイオン含有量/質量%)]} * 100

【0141】

1.2 骨格型CHAを有するCu含有ゼオライト材料の調製

Cu(NO₃)₂·3H₂O(99%、Wako Chemicals製)をCu源として用いた。上記の1.1b)に従って調製されたNH₄-TF-SSZ-13(K)1gを、0.005M、0.1M及び0.2M 2MCu(NO₃)₂水溶液100gを用いて、室温で24時間イオン交換した。固体生成物をろ過で回収し、蒸留水で洗浄し、100℃で一晩乾燥し、空気下500℃で5時間か焼した。前記生成物は、本明細書中で「Cu-TF-SSZ-13(K)」とも称される。

30

【0142】

参考例1.4に従う元素分析によって分析された、前記ゼオライト材料の組成は以下の通りであった：

【0143】

40

50

【表2】

実施例1、2に従って調製された前記ゼオライト材料の組成

ゼオライト材料	イオン交換条件	SiO ₂ / Al ₂ O ₃ (Si / Al)	Si / Cu	Cu / Al	含有量Cu /質量%	含有量K /質量%	含有量N a/質量%
Cu(2.7)-TF-SSZ-13(K)	0.005 M	7.4 (3.7)	30.8	0.12	2.7	0.3	0.3
Cu(3.8)-TF-SSZ-13(K)	0.01 M	7.4 (3.7)	21.4	0.17	3.8	0.3	0.3
Cu(4.8)-TF-SSZ-13(K)	0.02 M	7.4 (3.7)	16.7	0.22	4.8	0.4	0.3

【0144】

前記3種の材料のUV-VISスペクトルを図1に示す。前記スペクトルによれば、前記Cuは、交換部位で、十分に分散されているか、又は遊離イオン(isolated ion)として存在する。

【0145】

図3、4、及び5において、前記3種の材料のNO吸着FT-IRスペクトルを示す。前記スペクトルによれば、前記Cuは、Cu²⁺として、主に6MR(1947cm⁻¹、1929cm⁻¹)の面に位置し、比[Cu²⁺] / [Cu⁺]は高い。

【0146】

図9において、前記3種の材料のNH3-TPDプロフィールを、実施例1.1c)に従って調製された前記ゼオライト材料(か焼された、H型のゼオライト材料)のNH3-TPDプロフィールと比較して示す。前記プロフィールによれば、前記Cuイオンは、中位酸性強度(medium acid strength)を示し(ピークIIIを参照)、Cu含有量が増加すると、弱酸性部位の数が増加した(ピークII)。以下の結果を、前記プロフィールから得た:

【0147】

【表3】

実施例1.2及び実施例1.1c)に従って調製された前記ゼオライト材料のNH3-TPDプロフィールからの結果

ゼオライト材料	ピークI / mmol/g(°C)	ピークII / mmol/g(°C)	ピークIII / mmol/g(°C)	ピークIV / mmol/g(°C)
H-TF-SSZ-13(K)	0.303 (167)	0.432 (203)	0.496 (325)	0.473 469
Cu(2.7)-TF-SSZ-13(K)	0.261 (166)	0.289 (201)	(1.236) (309)	0.635 (473)
Cu(3.8)-TF-SSZ-13(K)	0.352 (171)	0.542 (227)	1.353 (344)	0.515 (492)
Cu(4.8)-TF-SSZ-13(K)	0.364 (173)	0.603 (234)	1.370 (354)	0.425 (501)

【0148】

[実施例2：Csを含む本発明のゼオライト材料の調製]

2.1 骨格型CHAを有するゼオライト材料のテンプレートを用いない調製

a) 0.817gのアルミニウムトリイソプロピレート(Al(OiPr)₃、>99.9%；Kanto Chemical製)を、0.64gのNaOH(>99%；Wako Chemicals製)及び0.672gのCsOH×H₂O(>99.95%；Sigma-Aldrich製)を含有する水溶液に、1時間攪拌しながら添加した。次いで、2.4gのヒュームドシリカ(Cab-O-Sil(登録商標)M5、Cabot製)を、前記混合物に添加し、1時間攪拌した。結果として得られたゲルのモル組成は、1SiO₂ : 0.1Al(OiPr)₃ : 0.4NaOH : 0.1CsOH : 100H₂Oであった。
その後、上記の参考例2に記載の通り調製された、か焼された種結晶材料0.48g(シリカに基づいて20質量%)を前記混合物に添加した。このように調製した母ゲルを、オートクレーブ中で、タンブリング条件(20r.p.m)下、170°で2日間結晶化させた。前記固体結晶生成物、骨格型CHAを有するゼオライト材料を、ろ過によって回収し、蒸留水で洗浄し、空气中100°で一晩乾燥した。

【0149】

b) a)に従って得られた前記ゼオライト材料1gを、100mL 2.5M NH₄NO₃水溶液を用いて、80°で3時間、2回処理し、アンモニウム型のゼオライト材料を得た。前記生成物は、本明細書中で「NH₄-TF-SSZ-13(Cs)」とも称される。

【0150】

c) b)に従って得られたアンモニウム型の前記ゼオライト材料を、空気下500°で5時間か焼し、本明細書中で「H-TF-SSZ-13(Cs)」とも称される、H型の前記ゼオライト材料を得た。

【0151】

参考例1.4に従う元素分析によって分析された、前記ゼオライト材料の組成は以下の通りであった：

【0152】

【表4】

実施例2.1に従って調製された前記ゼオライト材料の組成

ゼオライト材料	Na含有量 / 質量%	Na交換レベル / % ¹⁾	Cs含有量 / 質量%	Cs交換レベル / % ¹⁾
実施例2.1 a)による	3.4	---	10.7	---
実施例2.1 b)による	0.3	91.2	2.0	81.3

¹⁾ イオン交換レベル/% = {1 - [(アンモニウム交換後のイオン含有量/質量%) / (アンモニウム交換前のイオン含有量/質量%)]} * 100

【0153】

2.2 骨格型CHAを有するCu含有ゼオライト材料の調製

Cu(NO₃)₃×3H₂O(99%、Wako Chemicals製)をCu源として用いた。上記の2.1b)に従って調製されたNH₄-TF-SSZ-13(Cs)1gを、0.005M、0.01M及び0.02M Cu(NO₃)₃水溶液100gを用いて、室温で24時間イオン交換した。固体生成物をろ過で回収し、蒸留水で洗浄し、100°で一晩乾燥し、空気下500°で5時間か焼した。前記生成物は、本明細書中で「Cu-TF-SSZ-13(Cs)」とも称される。

【0154】

参考例1.4に従う元素分析によって分析された、前記ゼオライト材料の組成は以下の通りであった：

【0155】

10

20

30

40

50

【表 5】

実施例 2、2 に従って調製された前記ゼオライト材料の組成

ゼオライト材料	イオン交換条件	SiO ₂ / Al ₂ O ₃ (Si/Al)	Si / Cu	Cu / Al	含有量 Cu / 質量%	含有量 Cs / 質量%	含有量 Na / 質量%
Cu(2.6)-TF-SSZ-13(Cs)	0.005 M	8.4 (4.2)	31.6	0.13	2.6	0.7	0.2
Cu(3.8)-TF-SSZ-13(Cs)	0.01 M	8.4 (4.2)	22.5	0.19	3.8	0.6	0.2
Cu(4.2)-TF-SSZ-13(Cs)	0.02 M	8.4 (4.2)	19.9	0.21	4.2	0.7	0.2

【0156】

前記 3 種の材料の UV - Vis スペクトルを図 2 に示す。明らかに、前記 Cu は、交換部位で、十分に分散されているか、又は遊離イオン (isolated ion) として存在する。図 6、7、及び 8 において、前記 3 種の材料の NO 吸着 FT - IR スペクトルを示す。前記スペクトルによれば、前記 Cu は、Cu²⁺として、主に 6 M R (1947 cm⁻¹、1929 cm⁻¹) の面に位置し、比 [Cu²⁺] / [Cu⁺] は高い。図 10 において、前記 3 種の材料の NH₃ - TPD プロファイルを、実施例 2.1c) に従って調製された前記ゼオライト材料 (か焼された、H 型のゼオライト材料) の NH₃ - TPD プロファイルと比較して示す。前記プロファイルによれば、前記 Cu イオンは、中位酸性強度を示し (ピーク I I を参照)、Cu 含有量が増加すると、弱酸性部位の数が増加した (ピーク I I I)。以下の結果を、前記プロファイルから得た :

【0157】

【表 6】

実施例 2.2 及び実施例 2.1c) に従って調製された前記ゼオライト材料の NH₃ - TPD プロファイルからの結果

ゼオライト材料	ピーク I / mmol/g (°C)	ピーク II / mmol/g (°C)	ピーク III / mmol/g (°C)	ピーク IV / mmol/g (°C)
H-TF-SSZ-13(Cs)	0.391 (170)	0.285 (206)	0.491 (334)	0.579 (470)
Cu(2.6)-TF-SSZ-13(Cs)	0.460 (172)	0.462 (231)	(1.177) (352)	0.544 (489)
Cu(3.8)-TF-SSZ-13(Cs)	0.379 (171)	0.566 (240)	1.345 (361)	0.479 (496)
Cu(4.2)-TF-SSZ-13(Cs)	0.365 (173)	0.596 (233)	1.444 (356)	0.481 (500)

【0158】

[実施例 3 : 本発明のゼオライト材料の触媒試験]

上記実施例に従って調製された前記ゼオライト粉末材料に基づいて、各粉末材料と粉碎した (milled) アルミナスラリー (Puralox (登録商標) TM100 / 150) (ゼオライト材料 : アルミナの質量比 = 70 : 30) を混合することによって、触媒成型体

10

20

30

40

50

を調製した。攪拌しながら、前記成型体を乾燥し、550で1時間か焼した。次いで、前記成型体を破碎し(crush)、250~500μmの粒径に篩い分けした。次の試験には、未処理の(fresh)、及び時効された(aged)Cu含有材料を、それぞれ使用した。時効のため、前記破碎し、篩い分けした粒子を、10体積%の水を含む空気に750で6時間さらした。使用した材料は：

- ・ Cu (2.4) - CHA (BASF) - 12.2 (上記の参考例3b) を参照)
- ・ Cu (2.7) - TF - SSZ - 13 (K) (上記の実施例1、表2を参照)
- ・ Cu (2.6) - TF - SSZ - 13 (Cs) (上記の実施例2、表5を参照)

であった。

【0159】

前記ゼオライト材料を含む成型体を選択的触媒還元試験に供した。この目的のため、それぞれ得られた未処理、及び時効された試料(各170mg)を、前記試料と同じ粒径を有する1mLのコランダム(corundum)で希釈した。供試試料を、供給流(500ppmNO、500ppmNH₃、5%H₂O、10%O₂、残余のHe)に、80,000h⁻¹のガス空間速度で、150、200、250、300、350、400、450、500、及び550の供給流温度でさらした。未処理の試料について、ガス流の温度の関数としてのNO変換率を示す図11、及び時効された試料について、ガス流の温度の関数としてのNO変換率を示す図12を参照する。

【0160】

図11から、200~550の範囲の温度で、本発明の未処理の材料Cu (2.7) - TF - SSZ - 13 (K) 及び Cu (2.6) - TF - SSZ - 13 (Cs) の両方ともが、比較の未処理の材料Cu (2.4) - CHA (BASF) - 12.2と同等か、又は有意により良好なNO変換率を示すことが導かれ得る。特に、Cu (2.6) - TF - SSZ - 13 (Cs) は、この温度範囲全体にわたって、非常に高いNO変換率を示し、Cu (2.7) - TF - SSZ - 13 (K) は、わずかに低下するものの、なお優れたNO変換率を示す。

【0161】

図12から、250~550の範囲の温度で、本発明の時効された材料Cu (2.7) - TF - SSZ - 13 (K) 及び Cu (2.6) - TF - SSZ - 13 (Cs) の両方ともが、比較の時効された材料Cu (2.4) - CHA (BASF) - 12.2と同等か、又は有意により良好なNO変換率を示すことが導かれ得る。先と同様に、300の温度から、Cu (2.6) - TF - SSZ - 13 (Cs) は、最大のNO変換率を示し、Cu (2.7) - TF - SSZ - 13 (K) は、わずかに低下するものの、なお優れたNO変換率を示す。

10

20

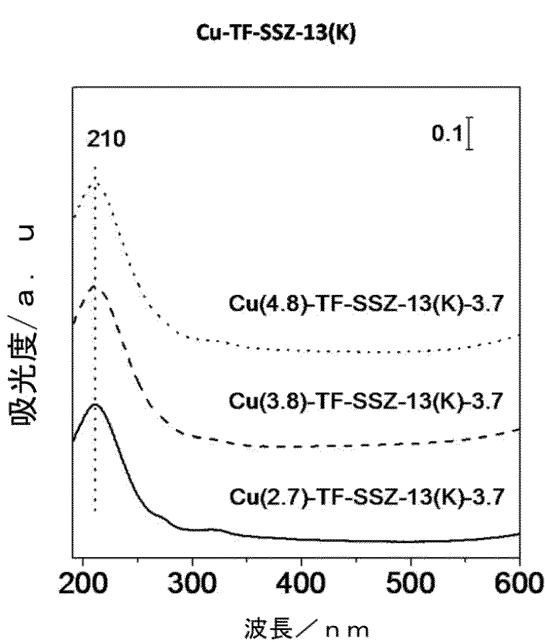
30

40

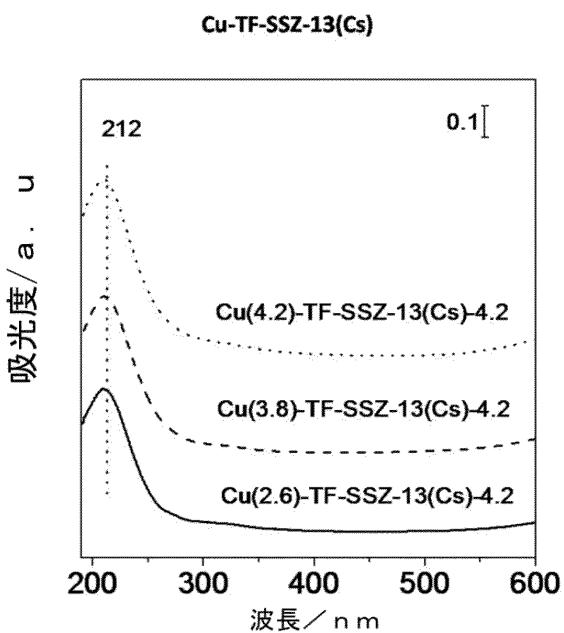
50

【図面】

【図 1】



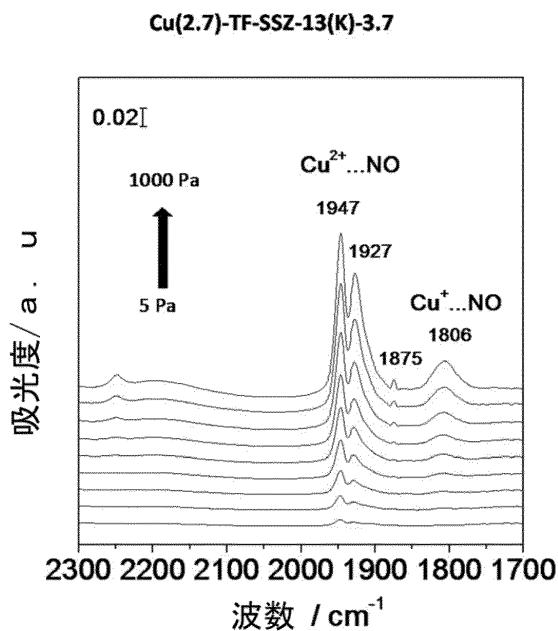
【図 2】



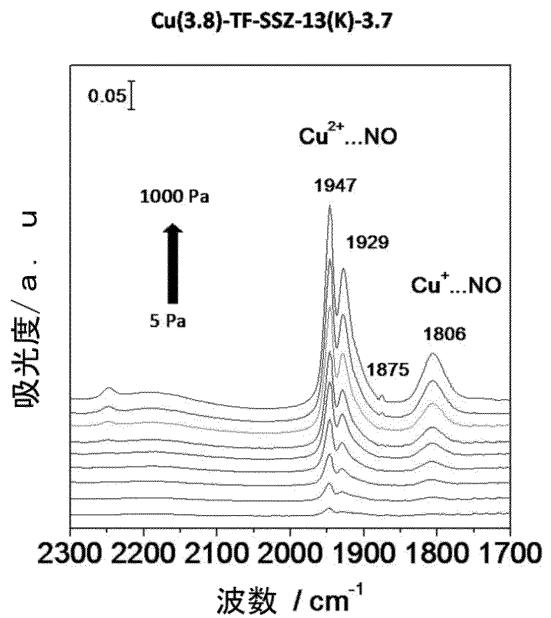
10

20

【図 3】



【図 4】

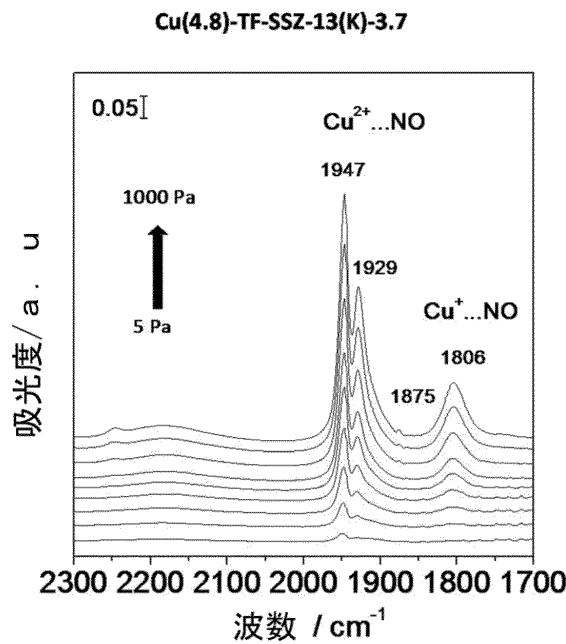


30

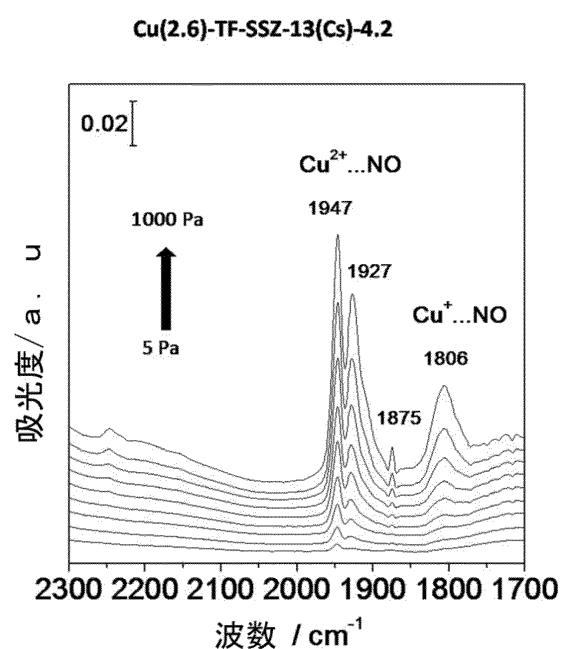
40

50

【図 5】



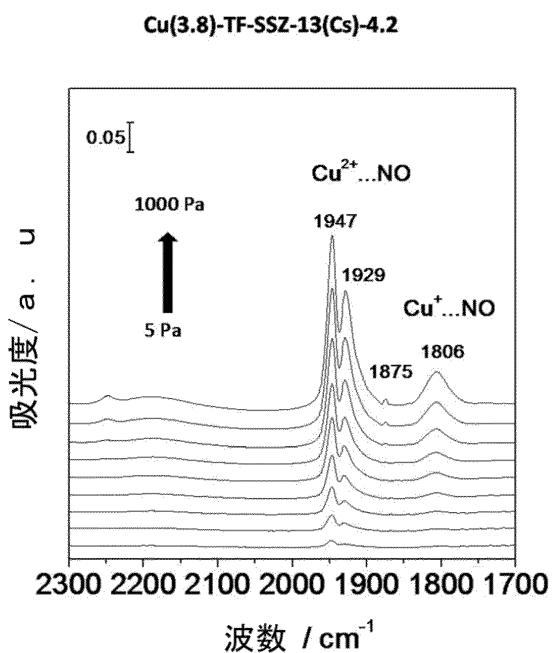
【図 6】



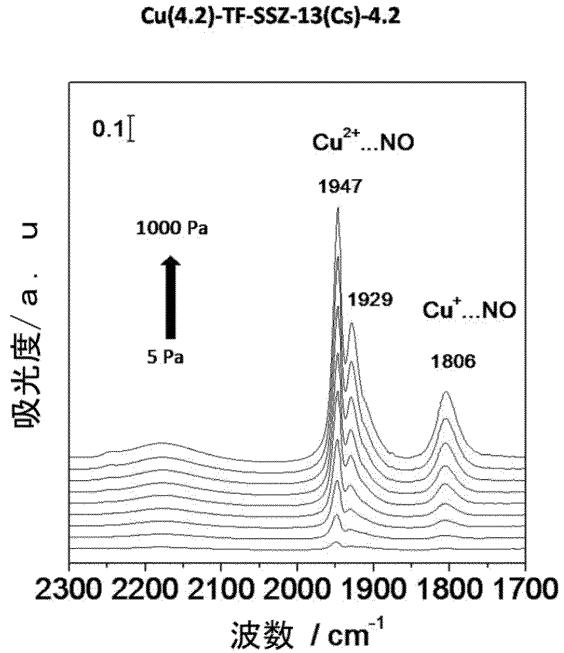
10

20

【図 7】



【図 8】

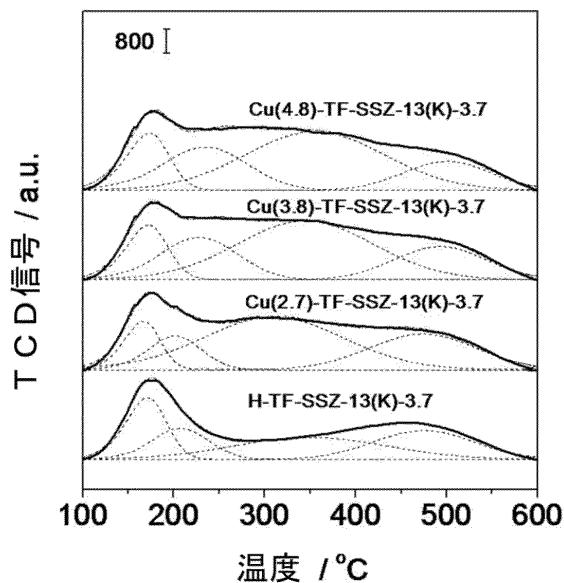


30

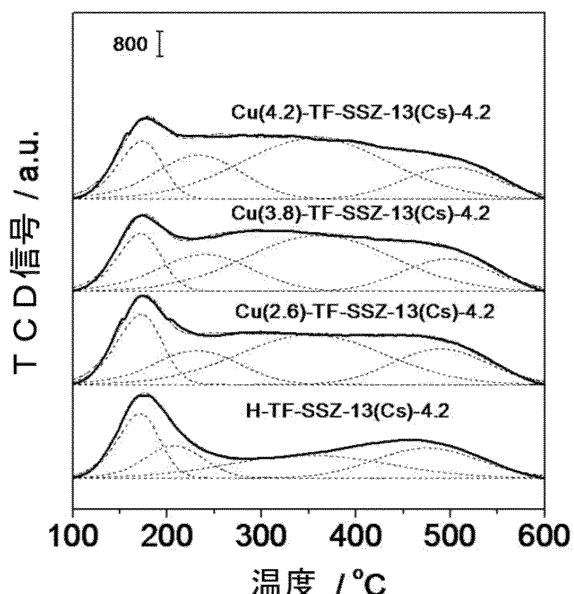
40

50

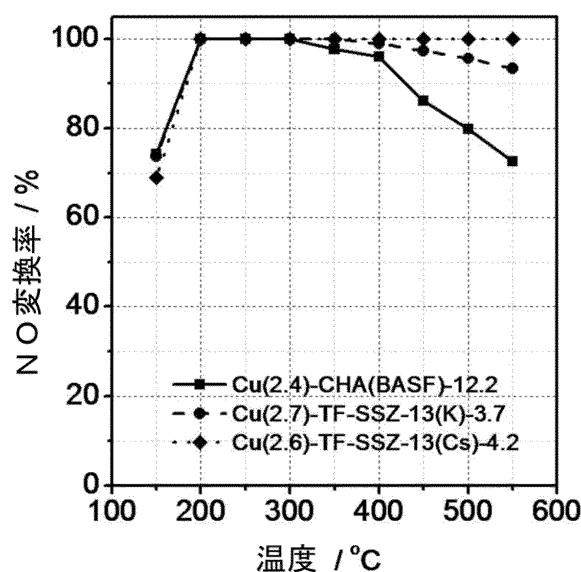
【図 9】



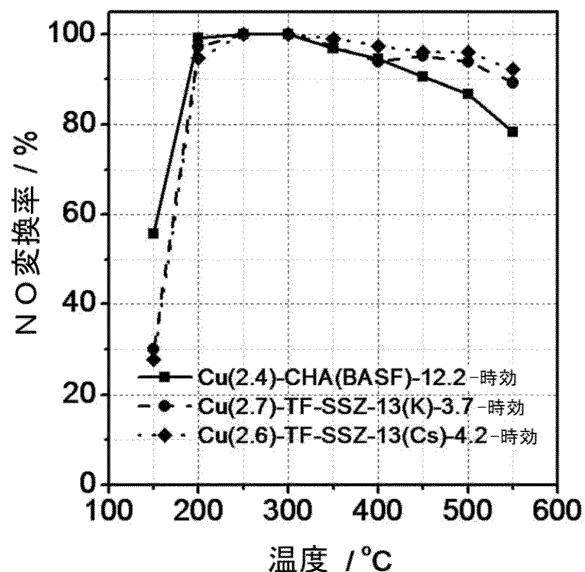
【図 10】



【図 11】



【図 12】



10

20

30

40

50

フロントページの続き

ハーフェン、カール - ポッシュ - シュトラーセ 38
(72)発明者 ミュラー , ウルリヒ
ドイツ、67056 ルートヴィッヒスハーフェン、カール - ポッシュ - シュトラーセ 38
(72)発明者 パオ , シンホー
中国、116023 リヤオニン、タリエン、チョンシャン ロード 457
(72)発明者 チャン , ウェイピン
中国、116024 リヤオニン、タリエン、リンコン ロード ナンバー2
(72)発明者 デ ヴォス , ディルク
ベルギー、ベー - 3000 ルーヴェン、オーデ マルクト 13
(72)発明者 ギース , ヘルマン
ドイツ、44801 ボーフム、ウニフェルジテツシュトラーセ 150
(72)発明者 シャオ , フォン - ショウ
中国、310058 ハンチョウ、ユイハンタン ロード 866
(72)発明者 横井 俊之
東京都目黒区大岡山2 - 12 - 1
(72)発明者 コルプ , ウテ
ドイツ、55122 マインツ、ザールシュトラーセ 21
(72)発明者 マーラー , ベルント
ドイツ、44801 ボーフム、ウニフェルジテツシュトラーセ 150
(72)発明者 ワン , ヨン
東京都目黒区大岡山2 - 12 - 1
(72)発明者 デ ベルデメーカー , トレース
ベルギー、ベー - 3000 ルーヴェン、オーデ マルクト 13
(72)発明者 シー , チョワン
中国、116024 リヤオニン、タリエン、リンコン ロード ナンバー2
(72)発明者 パン , シウリエン
中国、116023 リヤオニン、タリエン、チョンシャン ロード 457
(72)発明者 モン , シヤンチュー
中国、310058 ハンチョウ、ユイハンタン ロード 866

審査官 田口 裕健

(56)参考文献 特開2016 - 026980 (JP, A)
特表2015 - 518420 (JP, A)
特開2013 - 095653 (JP, A)

(58)調査した分野 (Int.Cl. , DB名)
C01B 37/00 - 39/54
B01J 29/00 - 29/90