

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6450521号
(P6450521)

(45) 発行日 平成31年1月9日(2019.1.9)

(24) 登録日 平成30年12月14日(2018.12.14)

(51) Int. Cl.	F I		
BO1J 29/76 (2006.01)	BO1J 29/76	ZABA	
BO1D 53/86 (2006.01)	BO1D 53/86	223	
FO1N 3/10 (2006.01)	FO1N 3/10	A	

請求項の数 4 (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2013-542209 (P2013-542209)	(73) 特許権者	590004718
(86) (22) 出願日	平成23年12月2日 (2011.12.2)		ジョンソン、マッセイ、パブリック、リミテッド、カンパニー
(65) 公表番号	特表2014-506182 (P2014-506182A)		JOHNSON MATTHEY PUBLIC LIMITED COMPANY
(43) 公表日	平成26年3月13日 (2014.3.13)		イギリス国ロンドン、ファリドン、ストリート、25、フィフス、フロア
(86) 国際出願番号	PCT/US2011/063079	(74) 代理人	110002077
(87) 国際公開番号	W02012/075400		園田・小林特許業務法人
(87) 国際公開日	平成24年6月7日 (2012.6.7)	(72) 発明者	バリンジャー, トッド ハワード
審査請求日	平成26年11月25日 (2014.11.25)		アメリカ合衆国 ペンシルベニア 19335, ダウニングタウン, テレサコート 1784
審査番号	不服2016-12732 (P2016-12732/J1)		
審査請求日	平成28年8月24日 (2016.8.24)		
(31) 優先権主張番号	61/419,015		
(32) 優先日	平成22年12月2日 (2010.12.2)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		
(31) 優先権主張番号	61/565,774		
(32) 優先日	平成23年12月1日 (2011.12.1)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 金属含有ゼオライト触媒

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

a. 少なくとも1 μmの平均結晶サイズを有し、ケイ素とアルミニウムを含むCHA骨格を有し、10から25のシリカ対アルミナモル比(SAR)を有するゼオライト材料と;

b. 遊離及び/又は交換金属として上記ゼオライト材料中に配された骨格外助触媒金属(M)と;

c. 上記ゼオライト材料中にゼオライトの全重量に基づいて少なくとも1重量パーセントのセリウムであって、該セリウムが交換セリウムイオン、単量体セリア、オリゴマーセリア、及びその組み合わせから選択される形態で存在し、但し、該オリゴマーセリアは5 μm未満の粒径を有している、セリウムと

を含有し、

骨格外助触媒金属が銅であり、骨格アルミニウムに基づいて0.10から0.24の助触媒金属対アルミニウム原子比(M:Al)で存在している、NOxを還元するための触媒組成物であって、

ウォールフローフィルター上にウォッシュコートされる、触媒組成物。

【請求項2】

上記ゼオライトが14から18のSARを有している請求項1に記載の触媒組成物。

【請求項3】

上記組成物は、Zr、ZrO、Ti、及びTiOを実質的に含まない請求項1又は2に

記載の触媒組成物。

【請求項 4】

排気ガス中の NO_x を還元する方法において、

リーンバーン燃焼過程から出てきた NO_x を含む排気ガスを、

i . 少なくとも $1 \mu\text{m}$ の平均結晶サイズを有し、ケイ素とアルミニウムを含む CHA 骨格を有し、10 から 25 のシリカ対アルミナモル比 (SAR) を有するゼオライト材料と、

ii . 遊離及び / 又は交換金属として上記ゼオライト材料中に配された骨格外助触媒金属 (M) であって、銅であり、骨格アルミニウムに基づいて 0.10 から 0.24 の助触媒金属対アルミニウム原子比 (M:Al) で存在している骨格外助触媒金属と、

iii . 上記ゼオライト材料中にゼオライトの全重量に基づいて少なくとも 1 重量パーセントのセリウムであって、該セリウムが交換セリウムイオン、単量体セリア、オリゴマーセリア、及びその組み合わせから選択される形態で存在し、但し、該オリゴマーセリアは $5 \mu\text{m}$ 未満の粒径を有している、セリウムと

を含有する NO_x を還元するための触媒組成物であって、ウォールフローフィルター上にウォッシュコートされる、触媒組成物と接触させ；

上記 NO_x の一部を N_2 及び H_2O に転換させることを含む方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

(関連出願とのクロスリファレンス)

この出願は、その双方が出典明示によりここに援用される 2010 年 12 月 2 日出願の米国仮出願第 61 / 419015 号及び 2011 年 12 月 1 日出願の米国仮出願第 61 / 565774 号の優先権の利益を主張する。

【0002】

A) 使用分野：

本発明は炭化水素燃料の燃焼により生じる排気ガス、特にディーゼルエンジンにより生成される排気ガスのような窒素酸化物を含む排気ガスの処理に有用である触媒、システム、及び方法に関する。

【背景技術】

【0003】

(関連技術の記載)

殆どの燃焼排気ガスの最も大なる部分は相対的に無害な窒素 (N_2)、水蒸気 (H_2O)、及び二酸化炭素 (CO_2) を含んでいる；しかし、排気ガスはまた比較的少量で有害な及び / 又は毒性の物質、例えば不完全燃焼からの一酸化炭素 (CO)、未燃燃料からの炭化水素 (HC)、過度の燃焼温度からの窒素酸化物 (NO_x)、及びパティキュレートマター (殆どはスート) を含んでいる。大気中に放出される排気ガスの環境影響を緩和するために、好ましくは今度は他の有害な又は毒性の物質を生じせしめない方法によって、これらの望ましくない成分の量を削減し又は低減させることが望ましい。

【0004】

自動車の排気ガスから除去すべき最も厄介な成分の一つは NO_x であり、これは一酸化窒素 (NO)、二酸化窒素 (NO_2)、及び亜酸化窒素 (N_2O) を含んでいる。ディーゼルエンジンによって作り出されるもののようなリーンバーン排気ガス中における NO_x の N_2 への還元は、排気ガスが還元の代わりに酸化的反応に有利に働く十分な酸素を含んでいるので、特に問題である。しかしながら、 NO_x は、選択式触媒還元 (SCR) として一般的に知られている方法によってディーゼル排気ガス中において還元できる。SCR 法は、触媒の存在下、還元剤を用いて NO_x を元素窒素 (N_2) 及び水に転換させることを含む。SCR 法では、アンモニアのようなガス還元剤が、SCR 触媒に排気ガスを接触させる前に排気ガス流に添加される。還元剤は触媒に吸収され、 NO_x 還元反応はガスが

10

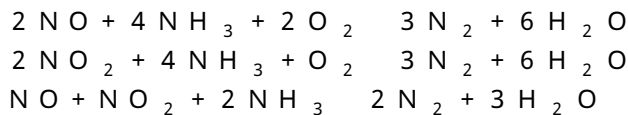
20

30

40

50

触媒化された基体を通り又はその上を通過する際に起こる。アンモニアを使用する化学量論的SCR反応の化学式は次の通りである：



【0005】

既知のSCR触媒はゼオライトや他のモレキュラーシープを含む。モレキュラーシープは十分に定まった構造を持つ細孔結晶性固形物であり、一般的にその骨格にケイ素、アルミニウム及び酸素を含み、またその孔部に陽イオンを含みうる。モレキュラーシープを特徴づける特徴は、規則的な及び/又は繰り返しの形で相互に連結された分子四面体セルによって形成されるその結晶又は疑似結晶構造である。国際ゼオライト学会（IZA）構造委員会によって認められた独特のモレキュラーシープ骨格には骨格タイプを指定するための三文字コードが割り当てられている。既知のSCR触媒であるモレキュラーシープ骨格の例は、骨格タイプコードCHA（チャバザイト）、BEA（ベータ）、及びMOR（モルデナイト）を含む。

10

【0006】

あるモレキュラーシープはその相互連結セルの配向から生じる三次元の分子骨格を有している。これらのモレキュラーシープのセルは、典型的には、数立方ナノメートルのオーダーの体積と直径が数オングストロームのオーダーのセル開口（「孔（pores）」又は「細孔（apertures）」とも称される）を有している。セルはその孔の環サイズによって定義することができ、例えば「8員環」なる用語は、8個の四面体に配位されたケイ素（又はアルミニウム）原子と8個の酸素原子から構成される閉ループを意味する。あるゼオライトでは、セル孔が骨格内で整列されて、骨格を貫通して延びる一又は複数のチャンネルを生じせしめ、チャンネルと分子又はイオン種の相対サイズに基づいて異なった分子又はイオン種がモレキュラーシープに侵入し又はそれを通過することを制限する機構を作り出している。モレキュラーシープのサイズと形状は、それらが反応物質に対して立体的影響を及ぼし、反応物質と生成物のアクセスを制御するため、その触媒活性に部分的に影響を及ぼす。例えば、 NO_x のような小分子は、典型的にはセルを出入りすることができ、及び/又は小孔モレキュラーシープ（つまり、8個の四面体原子の最大環サイズの骨格を有するもの）のチャンネルを通して拡散することができる一方、例えば長鎖炭化水素のような大きな分子は拡散できない。更に、モレキュラーシープの部分的又は全体的脱水は分子寸法のチャンネルが織り合わさった結晶構造を生じうる。

20

30

【0007】

小孔骨格を有する、つまり8の最大環サイズを含むモレキュラーシープがSCR用途に特に有用であることが見出された。小孔モレキュラーシープは次の結晶構造タイプを有するものを含む：CHA、LEV、ERI、及びAEI。CHA骨格を有するモレキュラーシープの特定のアルミノケイ酸塩及びシリコアルミノリン酸塩の例はSAPO-34、AlPO-34、及びSSZ-13を含む。

【0008】

ゼオライトは、相互連結されたアルミナ及びシリカ、特に酸素原子の共有を介して架橋したアルミナ及びシリカの結晶性骨格を有するアルミノケイ酸塩モレキュラーシープであり、よってそのシリカ対アルミナ比（SAR）によって特徴付けることができる。一般に、ゼオライトのSARが増加すると、ゼオライトはより水熱安定になる。ディーゼルエンジンのような車のリーンバーンエンジンから出る排気ガスの温度はしばしば500から650又はそれ以上で、典型的には水蒸気を含むので、水熱安定性はSCR触媒の設計における重要な考慮事項である。

40

【0009】

ゼオライトそのものがしばしば触媒活性を有しているが、そのSCR触媒性能は、骨格内又は表面に存在するイオン種の一部が、ある環境下では Cu^{2+} のような金属陽イオンと置き換えられる陽イオン交換によって改善されうる。つまり、ゼオライトのSCR性能

50

は、モレキュラーシーブの骨格に一又は複数の金属イオンを緩く保持させることによって促進される。

【0010】

SCR触媒が低い運転温度で高い触媒活性を有していることがまた望ましい。例えば400以下のような低い運転温度では、モレキュラーシーブへのより高い金属充填がより高いSCR活性を生じる。しかしながら、達成できる金属充填はモレキュラーシーブ中の交換部位の量にしばしば依存し、これがひいては材料のSARに依存する。一般に、低SARのモレキュラーシーブでは金属の最も高充填が可能であり、よって高触媒活性に対する必要性と、比較的高いSAR値によって達成される高水熱安定性との間に衝突が生じる。更に、銅充填が多い触媒はまた高温（例えば > 450 ）では機能しない。例えば、CHA骨格を有するアルミノケイ酸塩に多量の銅を充填する（つまり、銅対アルミニウム原子比 > 0.25 ）と 450 を越える温度で顕著な NH_3 酸化を生じる場合があり、 N_2 に対する選択性を低下させる。この欠点は、 650 を越える温度に触媒を曝すフィルター再生条件下では特に深刻である。

10

【0011】

車用にSCR触媒を設計する際の他の重要な考慮事項は触媒の性能の不変性である。例えば、フレッシュな触媒では、それが古くなった後でも同じ触媒に対して同様のレベルの NO_x 転換率を生じることが望ましい。

【0012】

従って、既存のSCR材料よりも改善された性能をもたらすSCR触媒に対する必要性が残っている。

20

【発明の概要】

【0013】

本出願人は、チャバザイト（CHA）結晶構造を有するある種のゼオライトに比較的低量の助触媒金属、例えば銅を充填して、 NO に対する良好な選択性を尚も保持しながら高温での良好な転換をもたらすことができることを発見した。より特定的には、本発明は、CHA骨格と比較的低いSARを有するある種の大きな結晶ゼオライトに比較的低量の触媒的に活性な金属を充填することができるという意外な発見を利用し及び/又は具現化し、更に高温（例えば $> \text{約} 450$ ）における N_2 の選択性を改善しながら広い温度範囲にわたって良好な NO_x 転換率をもたらす。結晶サイズ、銅交換レベル、及びSARの一又は複数の相乗効果はこれまで知られておらず、予期できなかった。

30

【0014】

出願人はそのような金属促進ゼオライトに高濃度のセリウムを導入して、材料の水熱安定性、低温触媒性能、及び/又は触媒の新しい状態と古くなった状態の間の触媒性能の不変性を改善することができることをまた発見した。例えば、本発明のある実施態様は、十分に処方された銅促進低SARのCHAゼオライトへの高濃度のCeの添加が、Ceを含まない同様の金属促進低SARアルミノケイ酸塩と比較して触媒の水熱耐久性を改善するという驚くべき発見を利用している。また驚くべきは、この改善された性能が、高いSAR又は高い助触媒金属濃度を有する同様の金属促進ゼオライトにCeを加えたときは観察されないという事実である。

40

【0015】

従って、本発明の一態様は、(a)ケイ素とアルミニウムを含むCHA骨格を有し、約10から約25のシリカ対アルミナモル比（SAR）を有し、好ましくは少なくとも約 $0.5 \mu\text{m}$ の平均結晶サイズを有するゼオライト材料と；(b)遊離及び/又は交換金属として上記ゼオライト材料中に配された骨格外助触媒金属（M）を含有し、骨格外助触媒金属が銅、鉄、及びその混合物からなる群から選択され、骨格アルミニウムに基づいて約0.10から約0.24の助触媒金属対アルミニウム原子比（M：Al）で存在している、触媒組成物を提供する。ある実施態様では、このような触媒はゼオライトの全重量に基づいて少なくとも約1重量パーセントのCeを更に含有する。

【0016】

50

本発明の他の態様では、(a)ケイ素とアルミニウムを含むCHA骨格を有し、約10から約25のシリカ対アルミナモル比(SAR)を有し、好ましくは少なくとも約0.5 μmの平均結晶サイズを有する金属促進ゼオライト材料であって、ゼオライトが銅、鉄、及びその混合物からなる群から選択される骨格外助触媒金属(M)で促進され、骨格外助触媒金属が骨格アルミニウムに基づいて約0.10から約0.24の助触媒金属対アルミニウム原子比(M:Al)で存在するものと；(b)一又は複数の安定剤及び/又はバインダーを含み、金属促進ゼオライトと一又は複数の安定剤及び/又はバインダーがスラリー中に一緒に存在している触媒的に活性なウォッシュコートが提供される。

【0017】

本発明の更に他の態様では、(a)リーンバーン燃焼過程から出てきた排気ガスを、(i)ケイ素とアルミニウムを含むCHA骨格を有し、約10から約25のシリカ対アルミナモル比(SAR)を有し、好ましくは少なくとも約0.5 μmの平均結晶サイズを有するゼオライト材料と；(ii)遊離及び/又は交換金属として上記ゼオライト材料中に配された骨格外助触媒金属(M)を含有し、骨格外助触媒金属が銅、鉄、及びその混合物からなる群から選択され、骨格アルミニウムに基づいて約0.10から約0.24の助触媒金属対アルミニウム原子比(M:Al)で存在している触媒組成物と接触させ；(b)上記NO_xの一部をN₂及びH₂Oに転換させることを含む、排気ガス中のNO_xを還元する方法が提供される。

【図面の簡単な説明】

【0018】

【図1】(1)本発明の一実施態様に係る銅充填が少ないCu-SSZ-13触媒と(2)銅充填が多い比較材料のNO_x転換能に関するデータを図示したものである。

【図2】Ceを含む本発明の様々な触媒とまた他の触媒材料の比較例のNO_x転換についてのデータを示す棒グラフである。

【発明を実施するための形態】

【0019】

好ましい実施態様では、本発明は、環境大気質を改善し、特にディーゼル及び他のリーンバーンエンジンにより発生される排気ガス排出を改善するための触媒に関する。排気ガス排出は、広い運転温度範囲にわたってリーンバーン排気ガス中のNO_x及び/又はNH₃スリップ濃度を低減させることによって、少なくとも部分的に改善される。有用な触媒は、酸化環境で選択的にNO_xを還元し及び/又はアンモニアを酸化するもの(つまり、SCR触媒及び/又はAMOX触媒)である。

【0020】

好ましい実施態様によれば、CHA骨格と、約10から約25のシリカ対アルミナモル比(SAR)を有し、好ましくは約0.5から約5ミクロンの平均結晶サイズを有するゼオライト材料を含み；上記ゼオライト材料中に存在する少なくとも一種の非アルミニウム助触媒金属(M)を、約0.10から約0.24の助触媒金属対アルミニウム原子比(M:Al)で含む触媒組成物が提供される。

【0021】

本発明のゼオライトは、結晶又は疑似結晶構造を有するアルミノケイ酸塩であり、アルミニウム以外の骨格金属を含みうるが(つまり、金属置換)、シリコアルミノリン酸塩(SAPO)を含まない。ここで使用される場合、ゼオライトに関する「金属置換」なる用語は、置換する金属によって置き換えられる一又は複数のアルミニウム又はケイ素骨格原子を有する骨格を意味する。これに対して、「金属交換」なる用語は、骨格外金属イオンを有するゼオライトを意味する。置換する金属として適切な金属の例は銅と鉄を含む。

【0022】

適切なゼオライトはCHA結晶構造を有する。ゼオライト型材料、例えば天然に生じる(つまり、鉱物)チャバザイトと、同じ骨格タイプコード内のアイソタイプとの区別は、単に任意ではなく、材料間の性質の差を反映し、引いては本発明の方法における活性の差に至る場合がある。本願で使用されるゼオライトは天然及び合成のゼオライトを含むが、

10

20

30

40

50

好ましくは合成ゼオライトであり、これは、これらのゼオライトがより一様なSAR、結晶サイズ、及び結晶形態を有しており、不純物（例えばアルカリ土類金属）が少なくその濃度も低いためである。本発明において有用であるCHA構造を有する特定のゼオライトは、限定しないが、SSZ-13、LZ-218、Linde D、Linde R、Phi、及びZK-14を含み、SSZ-13が好ましい。

【0023】

CHA結晶構造を有する好ましいゼオライトはその骨格内に相当量のリンは有していない。つまり、本発明のゼオライトCHA骨格は規則的な繰り返し単位としてリンを有しておらず、及び/又は特に広い温度範囲にわたってNO_xを選択的に還元する材料の能力について、材料の基本的な物理的及び/又は化学的性質に影響を及ぼしうる量のリンは有していない。従って、非リンCHA結晶構造は僅かな量のリンを有する結晶構造を含みうる。

10

【0024】

本発明の用途におけるゼオライトは、水熱安定性を改善するように処理されたものを含みうる。水熱安定性を改善する一般的な方法は、(i)蒸気処理及び酸又は錯化剤、例えば(EDTA - エチレンジアミン四酢酸)を使用する酸抽出；酸及び/又は錯化剤での処理；SiCl₄のガス流での処理（ゼオライト骨格中のAlをSiで置き換える）による脱アルミ；及び(ii)陽イオン交換-ランタン(La)のような多価陽イオンの使用を含む。他の方法、例えばリン含有化合物の使用は、相対的に低いSAR及び相対的に大きい平均結晶サイズを有するCHAゼオライトへ低い銅充填を組み合わせた相乗効果のために必要ではない。

20

【0025】

好ましい実施態様では、触媒組成物は約0.5 μmより大きく、好ましくは約0.5から約15 μm、例えば約0.5から約5 μm、約0.7から約5 μm、約1から約5 μm、約1.5から約5.0 μm、約1.5から約4.0 μm、約2から約5 μm、又は約1 μmから約10 μmの平均結晶サイズを有するモレキュラーシーブ結晶を含む。触媒組成物中の結晶は、個々の結晶、結晶の凝集体、又は双方の組み合わせでありうるが、但し、結晶の凝集体は好ましくは約15 μm未満、より好ましくは約10 μm未満、更により好ましくは約5 μm未満である平均粒径を有している。凝集体の平均粒径の下限は組成物の個別の平均結晶サイズである。

30

【0026】

結晶サイズ（ここでは結晶径とも称される）は結晶の面の一縁の長さである。例えば、チャバザイト結晶の形態は、面の各縁がおおよそ同じ長さである菱面体（しかしおおよそ立方体）面によって特徴付けられる。結晶サイズの直接の測定は、SEM及びTEMのような顕微鏡観察方法を使用して実施することができる。例えば、SEMによる測定は高倍率（典型的には1000×から10000×）で材料の形態を検査することを含む。SEM法は、ゼオライト粉末の代表的な一部を、個々の粒子が1000×から10000×の倍率の視野にわたってかなり均一に広がるように、適切なマウント上に分散させることによって実施することができる。この母集団から、無作為の個々の結晶の統計的に有意な標本（例えば50 - 200）が調べられ、個々の結晶の真っ直ぐな縁の水平線に平行な最長寸法が測定され記録される。（明らかに大きな多結晶凝集体である粒子は測定に含められるべきではない。）これらの測定に基づき、標本結晶サイズの算術平均が計算される。

40

【0027】

結晶の凝集体の粒径は、個々の結晶の面の縁を測定する代わりに凝集体の最長辺の長さが測定されることを除いて、同様にして決定することができる。平均粒径を決定するための他の技術、例えばレーザー回折及び散乱を使用することもまたできる。

【0028】

ここで使用される場合、結晶又は粒径に関する「平均」なる用語は、母集団の統計的に有意な標本の算術平均を表すことを意図している。例えば、約0.5から約5.0 μmの平均結晶サイズを有するモレキュラーシーブ結晶を含む触媒は、母集団の統計的に有意な

50

サンプル（例えば50個の結晶）が約0.5から約5.0 μmの範囲内の算術平均を生じうるモレキュラーシーブ結晶の母集団を有する触媒である。

【0029】

平均結晶サイズに加えて、触媒組成物は好ましくは結晶サイズの大部分が約0.5 μmより大きく、好ましくは約0.5から約15 μm、例えば約0.5から約5 μm、約0.7から約5 μm、約1から約5 μm、約1.5から約5.0 μm、約1.5から約4.0 μm、約2から約5 μm、又は約1 μmから約10 μmである。好ましくは、結晶サイズの標本の第一及び第三四分位は約0.5 μmより大きく、好ましくは約0.5から約15 μm、例えば約0.5から約5 μm、約0.7から約5 μm、約1から約5 μm、約1.5から約5.0 μm、約1.5から約4.0 μm、約2から約5 μm、又は約1 μmから約10 μmである。ここで使用される場合、「第一四分位」なる用語は要素の四分の一がそれ以下に位置している数値を意味する。例えば、40の結晶サイズの標本の第一四分位は、40の結晶サイズが最小から最大に向けて順に配されている場合、第十の結晶のサイズである。同様に、「第三四分位」なる用語は、要素の四分の三がそれ以下に位置する値を意味する。

10

【0030】

好ましいCHAゼオライトは約10から約25、より好ましくは約14から約18、更により好ましくは約15から約17のシリカ対アルミナのモル比を有している。ゼオライトのシリカ対アルミナ比は一般的な分析法によって決定することができる。この比は、ゼオライト結晶の剛性原子骨格内の比を可能な限り厳密に表し、バインダー中の、又はチャンネル内の陽イオン又は他の形態のケイ素又はアルミニウムを除外するものである。バインダー材料と組み合わせられた後では、ゼオライトのシリカ対アルミナ比を直接的に測定することは極めて困難であり得ることが理解されるであろう。従って、シリカ対アルミナ比は、他の触媒成分とこのゼオライトを組み合わせる前に測定される、親ゼオライト、つまり触媒を調製するために使用されるゼオライトのシリカ対アルミナ比によって上記では表している。

20

【0031】

低いSAR及び大きい平均結晶サイズを有するCHAゼオライト、特にSSZ-13は市販されている。あるいは、これらの材料は、国際公開第2010/043981号（出典明示によりここに援用）及び国際公開第2010/074040号（出典明示によりここに援用）、又は12のSARを有する銅充填SSZ-13の合成を証明しているD. W. Fickel等、"Copper Coordination in Cu-SSZ-13 and Cu-SSZ-16 Investigated by Variable-Temperature XRD", J Phys. Chem., 114, p.1633-40 (2010)に記載されたもののような当該技術分野で既知の方法によって、合成することができる。

30

【0032】

好ましくは、触媒組成物は触媒性能及び/又は材料の熱的安定性を改善する（つまり促進する）ために少なくとも一種の骨格外金属を含む。ここで使用される場合、「骨格外金属」は、モレキュラーシーブ内及び/又はモレキュラーシーブ表面の少なくとも一部分上に存在し、アルミニウムを含まず、モレキュラーシーブの骨格を構成する原子を含んでいないものである。骨格外金属は、イオン交換、含浸、同形置換等のような任意の既知の技術によってモレキュラーシーブに添加することができる。骨格外金属は金属交換モレキュラーシーブを形成するために触媒工業で使用されている認められている触媒的に活性な金属の任意のものでありうる。一実施態様では、少なくとも一の骨格外が触媒の性能を増大させるためにモレキュラーシーブと関連して使用される。好ましい骨格外金属は銅、ニッケル、亜鉛、鉄、スズ、タンゲステン、モリブデン、コバルト、ビスマス、チタン、ジルコニウム、アンチモニー、マンガン、クロム、バナジウム、ニオブ、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、金、銀、インジウム、白金、イリジウム、レニウム、及びそれらの混合物からなる群から選択される。より好ましい骨格外金属は、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、及び銅、及びそれらの混合物からなる群から選択されるものを含む。好ましくは、骨格外金属の少なくとも一つは銅である。他の好ましい骨格外金属は鉄を特に

40

50

銅との組合せで含む。アルミノケイ酸塩がCHA骨格を有している実施態様では、好ましい助触媒は銅である。

【0033】

ある実施態様では、助触媒金属充填量 (loading) はモレキュラーシーブの全重量に基づいて約0.1から約10wt%、例えば約0.5wt%から約5wt%、約0.5から約1wt%、及び約2から約5wt%である。ある実施態様では、助触媒金属(M)、好ましくは銅は、ルミノケイ酸塩ゼオライト中に、特にアルミノケイ酸塩ゼオライトが約15から約20のSARを有している場合、約0.17から約0.24、好ましくは約0.22から約0.24のM:A1原子比を作り出す量で存在する。ここで使用される場合、M:A1比は対応するゼオライト中の骨格A1に対するMの相対量に基づいている。交換銅を含むある実施態様では、銅は、例えば約86から約94g/ft³、又は約92から約94g/ft³を含むゼオライト又はウォッシュコート充填量の約80から約120g/ft³の量で存在する。

10

【0034】

トランスマッション金属のタイプと濃度は、ホストモレキュラーシーブと用途に従って変わりうる。

【0035】

一例では、金属交換モレキュラーシーブは触媒的に活性な金属の可溶性前駆体を含む溶液中にモレキュラーシーブを混合することによって作り出される。溶液のpHを調節してモレキュラーシーブ構造上又はその中への触媒的に活性な陽イオンの沈殿を誘導することができる。例えば、好ましい実施態様では、チャバザイトが、モレキュラーシーブ構造への触媒的に活性な銅陽イオンのイオン交換による取り込みを可能にする十分な時間の間、硝酸銅を含む溶液に浸漬される。未交換銅イオンは析出する。用途に応じて、未交換イオンの一部がモレキュラーシーブ材料中に遊離銅として残る場合がある。ついで、金属交換モレキュラーシーブは洗浄され、乾燥され、か焼されうる。鉄及び/又は銅が金属陽イオンとして使用される場合、触媒材料の重量による金属含有量は、ゼオライトの重量に基づいて好ましくは約0.1から約10重量パーセント、より好ましくは約0.5から約10重量パーセント、例えば約1から約5重量パーセント又は約2から約3重量パーセントを含む。

20

【0036】

本発明の他の実施態様では、触媒中の銅のような助触媒金属の量は、触媒が少なくとも約450の温度、より好ましくは少なくとも約550の温度、更により好ましくは少なくとも約650の温度で少なくとも約65%、好ましくは少なくとも約75%、より好ましくは少なくとも約85%のNO_x転換率を達成できるならば、特に限られるものではない。好ましくは、これらの温度範囲の各々における転換率は、触媒が250の温度で作用させられる場合、触媒の転換能の少なくとも約70%、より好ましくは80%、更により好ましくは90%である。好ましくは、触媒は、これらの温度範囲の一又は複数でN₂の選択率が少なくとも約85%で、80%の転換率を達成することができる。

30

【0037】

一般に、モレキュラーシーブ中又はモレキュラーシーブ上への触媒金属陽イオンのイオン交換を約7のpHで約1から24時間にわたって室温又は約80までの温度で実施することができる。得られる触媒モレキュラーシーブ材料は好ましくは約100から120で一晩乾燥され、少なくとも約500の温度でか焼される。

40

【0038】

ある実施態様では、本発明の金属促進ゼオライト触媒はまた比較的多量のCeを含む。ある実施態様では、ゼオライト、好ましくはCHAアルミノケイ酸塩は、20未満、好ましくは約15から約18のSARを有しており、金属、好ましくは銅により、好ましくは約0.17から約0.24の銅:アルミニウム原子比で促進され、またゼオライトの全重量に基づいて約1重量パーセントより多く、好ましくは約1.35重量パーセントより多く、より好ましくは1.35から13.5重量パーセントの濃度でCeを含む。かかるC

50

e含有触媒は、構造的に類似の触媒、例えばより高いSARを有する他のCHAゼオライト、特に高充填量の助触媒金属を有するものと比較して、より耐久性がある。

【0039】

好ましくは、触媒材料中のセリウム濃度は、ゼオライトの全重量に基づいて少なくとも約1重量パーセントの濃度で存在する。好ましい濃度の例は、ゼオライトの全重量に基づいて少なくとも約2.5重量パーセント、少なくとも約5重量パーセント、少なくとも約8重量パーセント、少なくとも約10重量パーセント、約1.35から約13.5重量パーセント、約2.7から約13.5重量パーセント、約2.7から約8.1重量パーセント、約2から約4重量パーセント、約2から約9.5重量パーセント、及び約5から約9.5重量パーセントを含む。これらの範囲の殆どにおいて、触媒性能の改善は触媒中のCe濃度に直接的に相関する。これらの範囲は、約10から約25、約20から約25、約15から約20、又は約16から約18のSARを持つ、例えばSSZ-13のようなCHA骨格を有する銅促進アルミノケイ酸塩に対して特に好ましく、そのような実施態様に対してより好ましくは、銅は約0.17から約0.24の銅対アルミニウム比で存在する。

10

【0040】

ある実施態様では、触媒材料中のセリウム濃度は約50から約550 g / f t ³である。Ceの他の範囲は次の範囲を含む：100 g / f t ³より高い、200 g / f t ³より高い、300 g / f t ³より高い、400 g / f t ³より高い、500 g / f t ³より高い、約75から約350 g / f t ³、約100から約300 g / f t ³、及び約100から約250 g / f t ³。

20

【0041】

ある実施態様では、Ceの濃度は金属促進ゼオライトでの交換に利用できる理論的最大量を超える。従って、ある実施態様では、Ceは一を越える形態、例えばCeイオン、単量体セリア、オリゴマーセリア、及びその組み合わせで存在しており、但し、該オリゴマーセリアは5 µm未満、例えば1 µm未満、約10 nmから約1 µm、約100 nmから約1 µm、約500 nmから約1 µm、約10から約500 nm、約100から約500 nm、及び約10から約100 nmの平均結晶サイズを有している。ここで使用される場合、「単量体セリア」なる用語は、ゼオライト上及び/又はゼオライト中に遊離して存在するか又はゼオライトに弱く結合しているナノ結晶CeO₂を意味する。

30

【0042】

触媒がウォッシュコート組成物の一部である実施態様では、ウォッシュコートはCeつまりセリアを含むバインダーを更に含有する。かかる実施態様では、バインダー中のCe含有粒子は触媒中のCe含有粒子よりも有意に大きい。

【0043】

セリウムは、好ましくは助触媒金属を含むゼオライト中に導入される。例えば、好ましい実施態様では、CHA骨格を有するアルミノケイ酸塩は、Ceによる含浸の前に銅交換プロセスを受ける。例示的なCe含浸プロセスは一般的なインシピエントウェットネス法 (incipient wetness technique) を介して銅促進ゼオライトに硝酸Ceを添加することを含む。

40

【0044】

本発明に使用されるゼオライト触媒は、ウォッシュコート、好ましくは例えば金属又はセラミックフロースルーモノリス基体又はフィルター基体、例えばウォールフローフィルター又は焼結金属又はパーシャルフィルターのような基体を塗布するのに適したウォッシュコートの形態でありうる。従って、本発明の他の態様は、ここに記載の触媒成分を含有してなるウォッシュコートである。触媒成分に加えて、ウォッシュコート組成物は、アルミナ、シリカ、(非ゼオライト)シリカ・アルミナ、天然に生じるクレイ、TiO₂、ZrO₂、及びSnO₂からなる群から選択されるバインダーを更に含む。

【0045】

一実施態様では、ゼオライト触媒が付着されている基体が提供される。

50

【 0 0 4 6 】

車用に使用される好ましい基体は、複数の隣接する平行チャンネルを有し、各チャンネルが典型的には矩形断面を有するいわゆるハニカム構造を有するモノリスである。ハニカム形状は、最小の全体寸法と圧力低下で大きな表面積を提供する。ゼオライト触媒はフロースルーモノリス基体（例えば、全体を軸方向に走る多くの平行な小チャンネルを持つハニカムモノリス触媒担体構造）又はフィルターモノリス基体、例えばウォールフローフィルター等に付着させることができる。他の実施態様では、ゼオライト触媒は押出型触媒に形成される。好ましくは、ゼオライト触媒は基体を流れる排気ガス流に含まれる NO_x を低減するのに十分な量で基体にコートされる。ある実施態様では、基体の少なくとも一部はまた排気ガス流中のアンモニアを酸化する白金（Pt）のような白金族金属を含みうる。

10

【 0 0 4 7 】

好ましくは、モレキュラーシーブ触媒が基体を流れる排気ガス流に含まれる NO_x を低減するのに十分な量で基体中に又は基体上に具現される。ある実施態様では、基体の少なくとも一部は、排気ガス流中のアンモニアを酸化し又は CO_2 への CO の転換のような他の機能を実施するために、白金族金属（例えば白金）のような酸化触媒をまた含みうる。

【 0 0 4 8 】

ここに記載の触媒ゼオライトは、還元剤、好ましくはアンモニアの窒素酸化物との反応を促進して、酸素とアンモニアの競合反応に対して選択的に元素窒素（ N_2 ）と水（ H_2O ）を形成することができる。一実施態様では、触媒はアンモニアでの窒素酸化物の還元により有利になるように処方されうる（つまり、SCR触媒）。他の実施態様では、触媒は酸素でのアンモニアの酸化により有利になるように処方されうる（つまり、アンモニア酸化（AMOX）触媒）。更に他の実施態様では、SCR触媒とAMOX触媒が順次に使用され、双方の触媒がここに記載の金属含有ゼオライトを含み、SCR触媒がAMOX触媒の上流である。ある実施態様では、AMOX触媒は、酸化的下地層上に上層として配され、ここで、下地層は白金族金属（PGM）触媒又は非PGM触媒を含む。好ましくは、AMOX触媒は、限定しないがアルミナを含む大表面積の担体上に配される。ある実施態様では、AMOX触媒は、基体、好ましくは最小の背圧で大きな接触表面を提供するように設計された基体、例えばフロースルー金属又はコーディエライトハニカムに塗布される。例えば、好ましい基体は低い背圧にするために平方インチ当たり約25から約300セル（CPSI）を有している。低い背圧の達成は低圧EGR性能に対するAMOX触媒の影響を最小にするのに特に重要である。AMOX触媒はウォッシュコートとして、好ましくは約0.3から2.3 g/in³の充填量を達成するように基体に塗布されうる。更なる NO_x 転換をもたらすためには、基体の前方部分にSCRコーティングだけを、後方部分にSCRとアルミナ担体上にPt又はPt/Pdを更に含みうる NH_3 酸化触媒を塗布することができる。

20

30

【 0 0 4 9 】

本発明の他の態様によれば、ガス中の NO_x 化合物を還元するか又は NH_3 を酸化する方法であって、 NO_x 化合物の触媒的還元ではガスをここに記載の触媒組成物とガス中の NO_x 化合物のレベルを低減させるのに十分な時間、接触させることを含む方法が提供される。一実施態様では、窒素酸化物は少なくとも100の温度で還元剤で還元される。他の実施態様では、窒素酸化物は約150から750の温度で還元剤で還元される。特定の実施態様では、温度範囲は175から550である。他の実施態様では、温度範囲は175から400である。更に他の実施態様では、温度範囲は450から900、好ましくは500から750、500から650、450から550、又は650から850である。450を越える温度を利用する実施態様が、例えば炭化水素を排気ガスシステムのフィルターの後流に噴射することにより、活発に再生される（場合によっては触媒される）ディーゼルパーティキュレートフィルターを具備し、本発明において使用されるゼオライト触媒がフィルターの後流に位置させられた排ガスシステムを装備した大型車両及び軽量車両用ディーゼルエンジンからの排気ガスを処理するのに特に有用である。他の実施態様では、ゼオライトSCR触媒はフィルター基体に導入される。本発明

40

50

の方法は、次の工程の一又は複数を含みうる：(a) 触媒フィルターの流入口に接触させられるスートを蓄積し及び/又は燃焼させ；(b) 触媒フィルターに接触させる前に、好ましくは NO_x 及び還元剤の処理を含む介在触媒工程を伴わないで、窒素含有還元剤を排気ガス流中に導入し；(c) 好ましくは下流のSCR反応における還元剤として該 NH_3 を使用して、 NO_x 吸収体触媒で NH_3 を生成させ；(d) 排気ガス流をDOCに接触させて、炭化水素系可溶性有機画分(SOF)及び/又は一酸化炭素を CO_2 に酸化し、及び/又はNOを NO_2 に酸化し、ついでこれは、パティキュレートフィルターでパティキュレートマターを酸化させ、及び/又は排気ガス中のパティキュレートマター(PM)を還元するために使用され得；(e) 還元剤の存在下で排気ガスを一又は複数のフロールー-SCR触媒装置に接触させて、排気ガス中の NO_x 濃度を減少させ；そして(f) 排気ガスを、好ましくはSCR触媒の下流のAMOX触媒に接触させて、排気ガスを大気中に放出し又は排気ガスがエンジンに入る/再び入る前に排気ガスを、再循環ループを通過させる前に、アンモニアの全部ではないが殆どを酸化させる。

10

【0050】

SCRプロセスのための(還元剤(reducing agent)としても知られている)還元剤(reductant)は、広くは、排気ガス中の NO_x の還元を促進する任意の化合物を意味する。本発明において有用な還元剤の例は、アンモニア、ヒドラジン又は任意の適切な前駆体、例えば尿素($(\text{NH}_2)_2\text{CO}$)、炭酸アンモニウム、カルバミン酸アンモニウム、炭酸水素アンモニウム又はギ酸アンモニウム、及び炭化水素、例えばディーゼル燃料等々を含む。特に好ましい還元剤は窒素系のものであり、アンモニアが特に好ましい。

20

【0051】

他の実施態様では、窒素系還元剤、特に NH_3 の全て又は少なくとも一部は、SCR触媒、例えばウォールフローフィルターに配設された本発明のSCR触媒の上流に配設された NO_x 吸蔵触媒(NAC)、リーン NO_x トラップ(LNT)、又は NO_x 貯蔵/還元触媒(NSRC)によって供給されうる。本発明において有用なNAC成分、塩基性材料(例えばアルカリ金属の酸化物、アルカリ土類金属の酸化物を含むアルカリ金属、アルカリ土類金属又は希土類金属及びその組み合わせ)、及び貴金属(例えば白金)、及び場合によってはロジウムのような還元触媒成分の触媒組み合わせを含む。NACに有用な塩基性材料の特定の例は、酸化セシウム、酸化カリウム、酸化マグネシウム、酸化ナトリウム、酸化カルシウム、酸化ストロンチウム、酸化バリウム、及びその組合せを含む。貴金属は好ましくは約10から約200g/ft³、例えば20から60g/ft³で存在する。あるいは、触媒の貴金属は、約40から約100グラム/ft³でありうる平均濃度によって特徴づけられる。

30

【0052】

ある条件下では、周期的にリッチ再生事象中に、 NH_3 が NO_x 吸蔵触媒上に発生されうる。 NO_x 吸蔵触媒の下流のSCR触媒は系全体の NO_x 還元効率を改善しうる。組み合わせシステムでは、SCR触媒はリッチ再生中にNAC触媒から放出された NH_3 を貯蔵することができ、貯蔵された NH_3 を利用して、通常のリッチ運転条件中にNAC触媒をスリップする NO_x の幾らか又は全てを選択的に還元する。

40

【0053】

該方法は、例えば内燃機関(移動用か静止用を問わない)、ガスタービン及び石炭又は石油火力発電プラントのような燃焼過程から派生するガスについて実施されうる。該方法は精錬のような工業プロセス、精錬ヒーター及びボイラー、炉、化学プロセス工業、コークス炉、地方自治体のゴミ処理プラント及び焼却炉等からのガスを処理するために使用することもできる。特定の実施態様では、自動車用リーンバーン内燃機関、例えばディーゼルエンジン、リーンバーンガソリンエンジン又は液化石油ガスもしくは天然ガスを動力とするエンジンからの排気ガスを処理するために使用される。

【0054】

更なる態様によれば、本発明は自動車用リーンバーン内燃機関のための排気システムであって、流通排気ガスを運ぶ管路、窒素含有還元剤源、ここに記載のゼオライト触媒を具

50

備するシステムを提供する。該システムは、所望以上の効率で、例えば100を越え、150を越え、又は175を越えて NO_x 還元を触媒可能であるように決定されたときのみ流通排気ガス中への窒素含有還元剤を計量するための制御器を含みうる。制御手段による決定は、排気ガス温度、触媒床温度、アクセル位置、システム中の排気ガスの質量流量、マニホールド真空度、点火タイミング、エンジン速度、排気ガスのラムダ値、エンジン中への燃料噴射量、排ガス再循環(EGR)弁の位置とよってEGR量及びブースト圧からなる群から選択されるエンジンの条件を示す一又は複数の適当なセンサー入力によって補助されうる。

【0055】

特定の実施態様では、計量は、直接的に(適当な NO_x センサーを使用)又は間接的に、例えば排気ガスの予想された NO_x 量を伴うエンジンの条件を示す上述の入力の何れか一又は複数を相関させる予め相関付けられた参照テーブル又はマップ(制御手段に保存された)使用して、決定される排気ガス中の窒素酸化物の量に応じて制御される。窒素含有還元剤の計量は、1:1の NH_3/NO 及び4:3の NH_3/NO_2 で計算して理論アンモニアの60%から200%が、SCR触媒に入る排気ガス中に存在するように構成されうる。制御手段は電子制御ユニット(ECU)のような予めプログラムされたプロセッサを有しうる。

【0056】

更なる実施態様では、排気ガス中の一酸化窒素を二酸化窒素に酸化するための酸化触媒は、排気ガス中への窒素含有還元剤を計量するポイントの上流に位置させることができる。一実施態様では、酸化触媒は、例えば250から450の酸化触媒入口の排気ガス温度で、体積で約4:1から約1:3の NO 対 NO_2 比を有するSCRゼオライト触媒に入るガス流を生じるように適合されている。酸化触媒はフロースルーモノリス基体にコートされた例えば白金、パラジウム、又はロジウムのような少なくとも一種の白金族金属(又はそれらの幾つかの組み合わせ)、例えば)を含みうる。一実施態様では、少なくとも一種の白金族金属は白金、パラジウム又は白金とパラジウム双方の組み合わせである。白金族金属は、アルミナ、ゼオライト、例えばアルミノケイ酸塩ゼオライト、シリカ、非ゼオライトシリカアルミナ、セリア、ジルコニア、チタニア又はセリアとジルコニアを含む混合又は複合酸化物のような大表面積のウォッシュコート成分に支持されうる。

【0057】

更なる実施態様では、適切なフィルター基体は酸化触媒とSCR触媒の間に位置させられる。フィルター基体は、上で述べたものの何れか、例えばウォールフローフィルターから選択されうる。フィルターが、例えば上で検討した種類の酸化触媒で、触媒される場合、好ましくは窒素含有還元剤を計量するポイントはフィルターとゼオライト触媒の間に位置させられる。あるいは、フィルターが触媒化されないならば、窒素含有還元剤を計量する手段は酸化触媒とフィルターの間に位置させることができる。

【0058】

更なる実施態様では、本発明に使用されるゼオライト触媒は、酸化触媒の下流に位置するフィルターにコートされる。フィルターが本発明に使用されるゼオライト触媒を含む場合、窒素含有還元剤を計量するポイントは好ましくは酸化触媒とフィルターの間に位置させられる。

【0059】

更なる態様では、本発明に係る排気システムを具備する自動車用リーンバーンエンジンが提供される。自動車用リーンバーン内燃機関はディーゼルエンジン、リーンバーンガソリンエンジン又は液化石油ガス又は天然ガスによって動力が供給され得る。

【実施例】

【0060】

実施例1:

CHA骨格(アイソタイプSSZ-13)及び約17のSARを有するゼオライトサンプルを調製した。該サンプルに銅を充填して、約0.20のCu:Al原子比を有する触

10

20

30

40

50

媒材料を作製した。約 550 で約 72 時間のエージング後、触媒をシミュレーションディーゼルエンジン排気ガスに曝露し、そのガスをアンモニアと組み合わせて、1 のアンモニア対 NO_x 比 (ANR) と毎時 50000 の空間速度を有する流れをつくった。 NO_x 転換率に対する触媒能を 200 から 550 の範囲の温度で決定した。

【0061】

比較例 1 :

比較のため、低量の銅を充填したことを除いて同様の S S Z - 13 ゼオライトを調製し、比較材料に > 0.44 の Cu : Al 原子比を生じるのに十分な銅を充填した。比較材料を同様の条件下で同様の排気ガスに曝露した。 NO_x 転換率に対する比較材料の能力を 200 から 550 の範囲の温度で決定した。

10

350 を越える温度で、低充填の触媒は NO_x 転換率において有意な改善を示すことが見いだされた。

【0062】

実施例 2 :

17 の S A R を有する C H A 骨格 (アイソタイプ S S Z - 13) を有し (ゼオライト A)、2.4 重量パーセントの交換銅 (ゼオライトの全重量に基づく) を含むアルミノケイ酸塩に、初期湿潤法を使用して硝酸 Ce を含浸させた後、基体にウォッシュコートして、 $75 \text{ g} / \text{ft}^3$ の Ce (全ゼオライト重量に基づいて 1.35 重量パーセントの Ce) を有する触媒サンプルをつくった。同じ技法を繰り返して、 $96 \text{ g} / \text{ft}^3$ の Ce、 $119 \text{ g} / \text{ft}^3$ の Ce、 $188 \text{ g} / \text{ft}^3$ の Ce、及び $285 \text{ g} / \text{ft}^3$ の Ce を有する触媒サンプルを作製した。これらのサンプルの各々を 10% の H_2O 中 800 で 5 時間、水熱的にエージングさせた。ついで、これらのサンプルを分析して、20 ppm のアンモニアスリップを許容するように調整された NH_3 S C R プロセスにおける 200 及び 500 での NO_x 転換率に対するその能力を決定した。この分析の結果を図 2 に与える。

20

【0063】

比較例 2 及び 3 :

Ce 含浸のないゼオライト A を分析して、20 ppm のアンモニアスリップを許容するように調整された NH_3 S C R プロセスにおける 200 及び 500 での NO_x 転換率に対するその能力を決定した。この分析の結果を図 1 に与える。

【0064】

25 の S A R を有する C H A 骨格 (アイソタイプ S S Z - 13) を有し、(Ce 含浸なしで) 3.3 重量パーセントの交換銅を含むアルミノケイ酸塩を分析して、20 ppm のアンモニアスリップを許容するように調整された NH_3 S C R プロセスにおける 200 及び 500 での NO_x 転換率に対するその能力を決定した。この分析の結果を図 2 に与える。

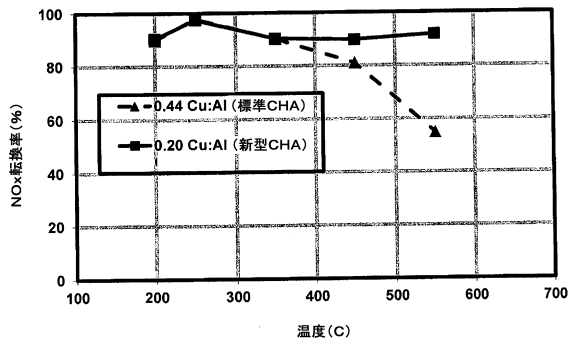
30

【0065】

これらの試験の結果は、Ce を含浸させた低 S A R の銅促進ゼオライトが優れた水熱耐久性を有していることを裏付けている。

【 図 1 】

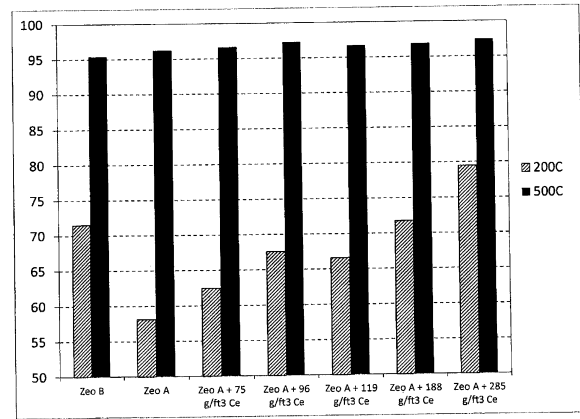
FIGURE 1



【 図 2 】

FIGURE 2

スリップ20ppm, HTA 800 C/5hでの NOx転換%



フロントページの続き

- (72)発明者 ブレイクマン, フィリップ ジェラルド
イギリス国 ケンブリッジシャー シービー1 2キュージー, ケンブリッジ, スタートン
ストリート 73
- (72)発明者 チャンドラー, ガイ リチャード
イギリス国 ケンブリッジ シービー23 1エイチピー, リトル エパースデン, ハールトン
ロード 48
- (72)発明者 チェン, ハイ-イン
アメリカ合衆国 ペンシルベニア 19428, コンショホッケン, アーデン ロード 32
0
- (72)発明者 コックス, ジュリアン ピー.
アメリカ合衆国 ペンシルベニア 19355, モルバーン, ウィンディング ウェイ 21
- (72)発明者 フェデイコ, ジョセフ エム.
アメリカ合衆国 ペンシルベニア 19380, ウェスト チェスター, ハンプシャー コート
109
- (72)発明者 グリーン, アレキサンダー ニコラス マイケル
イギリス国 ハートフォードシャー エスジー7 5エーエル, バルドック, イックニールド
ウェイ 42
- (72)発明者 フィリップス, ポール リチャード
イギリス国 ハートフォードシャー エスジー8 5ワイアール, ロイストン, パッシングボ
ーン, フォーチュン ウェイ 4
- (72)発明者 ヴァイゲルト, エリック シー.
アメリカ合衆国 ペンシルベニア 19073, ニュータウン スクエア, コーネル コート
3104
- (72)発明者 ワイリー, ジェームズ アレキサンダー
イギリス国 ハートフォードシャー エスジー8 9エイチイー, ロイストン, ハイランズ
10
- (72)発明者 リード, スチュアート デーヴィッド
イギリス国 キャンボーン シービー23 5ジェーイー, グレート キャンボーン, メイフ
ィールド ウェイ 19

合議体

審判長 菊地 則義
審判官 橋本 憲一郎
審判官 宮澤 尚之

- (56)参考文献 特表2010-519038(JP,A)
特開平3-89942(JP,A)
特開2010-168269(JP,A)
特開2012-116747(JP,A)
米国特許第5270024(US,A)
Dustin W. Fickel et al., The ammonia selective catalytic reduction activity of copper-exchanged small-pore zeolites, Applied Catalysis B: Environmental, 平成23年2月22日, Volume 102, Issues 3-4, pp.441-448
KORHONEN, S. T. et al., Isolated Cu²⁺ ions: active sites for selective catalytic reduction of NO, Chemical Communications., 2010年11月

29日, Vol. 47, pp. 800 - 802

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B01J 21/00 - 38/74

B01D 53/86

B01D 53/94