

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公表特許公報(A)

(11)公表番号
特表2025-517868
(P2025-517868A)

(43)公表日 令和7年6月12日(2025.6.12)

(51)国際特許分類		F I		テーマコード (参考)	
C 0 1 B	39/44 (2006.01)	C 0 1 B	39/44	4 D 1 4 8	
B 0 1 D	53/94 (2006.01)	B 0 1 D	53/94	2 2 2	4 G 0 7 3
B 0 1 J	35/60 (2024.01)	B 0 1 D	53/94	2 2 8	4 G 1 6 9
B 0 1 J	35/61 (2024.01)	B 0 1 J	35/60	F Z A B	
B 0 1 J	35/70 (2024.01)	B 0 1 J	35/61		
		審査請求	未請求	予備審査請求	未請求 (全20頁) 最終頁に続く
(21)出願番号	特願2024-559685(P2024-559685)				(71)出願人 590004718
(86)(22)出願日	令和5年5月17日(2023.5.17)				ジョンソン、マッセイ、パブリック、リ
(85)翻訳文提出日	令和6年10月8日(2024.10.8)				ミテッド、カンパニー
(86)国際出願番号	PCT/GB2023/051294				J O H N S O N M A T T H E Y P U B
(87)国際公開番号	WO2023/223026				L I C L I M I T E D C O M P A N Y
(87)国際公開日	令和5年11月23日(2023.11.23)				英国イーシー2ブイ・7エイディー、ロ
(31)優先権主張番号	63/364,826				ンドン、グresham・ストリート2、フ
(32)優先日	令和4年5月17日(2022.5.17)				ィフス・フロア
(33)優先権主張国・地域又は機関	米国(US)				(74)代理人 100145403
(81)指定国・地域	AP(BW,CV,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ				弁理士 山尾 憲人
	,NA,RW,SD,SL,ST,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),				(74)代理人 100221501
	EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,RU,TJ,TM),EP(				弁理士 式見 真行
	AL,AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,				(74)代理人 110002848
	FI,FR,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV				弁理士法人N I P & S B P J 国際特許事
	最終頁に続く				務所 最終頁に続く

(54)【発明の名称】 有機テンプレートを含まないF E R の合成

(57)【要約】

フェリエライト（F E R）ゼオライトを製造するための有機テンプレートを含まない方法及びその方法によって生産可能なフェリエライト。方法は、（i）アルミニウム源、水酸化ナトリウム及び／又は水酸化カリウム、並びにシリカゾルを含む反応ゲルを形成することと、（i i）F E Rゼオライトの成長に適した温度に、F E Rゼオライトの成長に適した期間にわたって反応ゲルを加熱することと、を含む。反応ゲルは、種結晶を含まない。更に、反応ゲルは、有機構造指向剤（O S D A）を含まない。フェリエライト（F E R）ゼオライトは、a）1 1～2 0のS A R、b）3 2 0～3 8 0m²/gのB E T表面積、及びc）0 . 1～0 . 2 cm³/gのミクロ細孔容積、の特徴を有する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

次の特徴を有するフェリエライト（FER）ゼオライト：

- a) 11～20のSAR、
- b) 320～380 m²/gのBET表面積、及び
- c) 0.1～0.2 cm³/gのミクロ細孔容積。

【請求項 2】

前記SARが11～18、好ましくは12～17である、請求項1に記載のFERゼオライト。

【請求項 3】

前記BET表面積が、347～355 m²/g、好ましくは348～352 m²/gである、請求項1又は請求項2に記載のFERゼオライト。

【請求項 4】

前記ミクロ細孔容積が、0.12 cm³/gである、請求項1～3のいずれかに記載のFERゼオライト。

【請求項 5】

前記ゼオライトが、95%超の結晶化度を有する、請求項1～4のいずれかに記載のFERゼオライト。

【請求項 6】

前記ゼオライトが、1マイクロメートル以下、好ましくは0.9マイクロメートル以下の結晶サイズを有する、請求項1～5のいずれかに記載のFERゼオライト。

【請求項 7】

6配位Alが、15%以下である、請求項1～6のいずれかに記載のFERゼオライト。

【請求項 8】

外部表面積が、20 m²/g以下である、請求項1～7のいずれかに記載のFERゼオライト。

【請求項 9】

フェリエライト（FER）ゼオライトを製造するための有機テンプレートを含まない方法であって、前記方法は、

(i) アルミニウム源、水酸化ナトリウム及び／又は水酸化カリウム、並びにシリカゾルを含む反応ゲルを形成することと、

(ii) 前記反応ゲルを、前記FERゼオライトの成長に適した温度に、前記FERゼオライトの成長に適した期間にわたって加熱することと、

を含み、

前記反応ゲルが種結晶を含まず、更に、前記反応ゲルが有機構造指向剤（OSDA）を含まない、方法。

【請求項 10】

工程(ii)の前記温度が、100℃～200℃、好ましくは110℃～190℃である、請求項9に記載の方法。

【請求項 11】

工程(ii)の前記期間が、少なくとも20時間、好ましくは1～6日間である、請求項9又は請求項10に記載の方法。

【請求項 12】

前記反応ゲル組成物が、0.1未満のK₂O/(K₂O+Na₂O)比を有する、請求項9～11のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 13】

請求項1～8のいずれか一項に記載のFERゼオライトを作製するための、請求項9～12のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 14】

排気ガスを処理するための触媒物品であって、請求項 1～8 のいずれか一項に記載の F E R ゼオライト又は請求項 9～12 のいずれか一項に記載の方法によって得ることができる F E R ゼオライトを含む、触媒物品。

【請求項 15】

前記 F E R ゼオライトが、基材上及び／又は基材内に配置されている、請求項 14 に記載の触媒物品。

【請求項 16】

排気ガスを処理する方法であって、排気ガスを請求項 14 又は請求項 15 に記載の触媒物品と接触させることを含む、方法。

【請求項 17】

N O_x 及び／又は N H₃ を含有する燃焼排気ガスを前記触媒物品と接触させて、N O_x の少なくとも一部を N₂ 及び H₂ O に選択的に還元すること及び／又は N H₃ の少なくとも一部を酸化することを含む、請求項 16 に記載の排気ガスを処理する方法。

【請求項 18】

N O_x を含有する排気ガスを処理するためのシステムであって、請求項 14 又は請求項 15 に記載の触媒物品と還元剤源とを含み、前記還元剤源が前記触媒物品の上流にある、システム。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、フェリエライト (ferrierite、F E R) ゼオライトに関する。本発明はまた、フェリエライトゼオライトの製造方法に関する。本発明は更に、フェリエライトゼオライトを含む触媒物品、及び F E R ゼオライトを含む触媒物品を排気ガスと接触させることを含む排気ガスの処理方法に関する。

【背景技術】

【0002】

ゼオライトは、繰り返し T O₄ 四面体単位 (又は四面体単位の組み合わせ) で構築される結晶質又は準結晶質のアルミノシリケートであり、T は、最も一般的には S i 及び A l である。これらの単位は、互いに連結されて、結晶内に規則的な空洞及び／又は分子寸法のチャンネルを有する骨格を形成する。多くのタイプの合成ゼオライトが合成されており、各々が、その四面体単位の特定の配置に基づいて固有の骨格を有する。I U P A C 命名法によって、各位相型には、国際ゼオライト学会 (International Zeolite Association、I Z A) による固有の 3 文字コード (例えば「F E R」) が割り当てられている (<http://www.iza-structure.org/databases/>)。

【0003】

ゼオライトには多くの工業用途があり、F E R などの特定の骨格のゼオライトは、内燃機関、ガスタービン、石炭火力発電所などをはじめとする工業用途において、燃焼排気ガスを処理するのに有効な触媒であることが知られている。一例では、排気ガス中の窒素酸化物 (N O_x) は、いわゆる選択的接触還元 (selective catalytic reduction、S C R) プロセスによって制御することができ、それによると、排気ガス中の N O_x 化合物を、ゼオライト触媒の存在下で還元剤と接触させる。

【0004】

アルミノシリケート組成物として調製するとき、F E R 位相型の合成ゼオライトは、一般に、「テンプレート」又は「テンプレート剤」とも呼ばれる構造指向剤 (structure directing agent、S D A) を使用して生成される。アルミノケイ酸塩 F E R 位相型材料の調製に使用する S D A は、典型的には、ゼオライトの骨格の分子形状及びパターンを誘導又は規定する、複雑な有機分子である。概して、S D A は、ゼオライト結晶が生じる鑄型とみなすことができる。結晶を形成した後、S D A を結晶の内部構造から除去し、分子的に多孔質のアルミノシリケートケージを残す。

【0005】

10

20

30

40

50

典型的な合成技術では、固体ゼオライト結晶は、骨格反応物質（例えば、シリカ源及びアルミナ源）、水酸化物イオン源（例えば、NaOH）、及びSDAを含有する反応混合物から形成される。このような合成技術では、通常、（結晶化温度などの因子に応じて）数日間かけて、所望の結晶化を達成する。結晶化が完了すると、ゼオライト結晶を含有する固体生成物を、廃棄される母液から分離する。この廃棄した母液は、未使用のSDAを含有し、これは、多くの場合、苛酷な反応条件、及び未反応のシリカにより分解する。

【0006】

FERゼオライト合成において使用するためのSDAは、比較的高価であり、ゼオライトの製造コストのかなりの部分の原因となることに加えて、大量の廃棄物を生じさせる。更に、ゼオライトFERを合成するための従来の方法は、SDA（反応混合物の重要な成分）に基づく収率が比較的低く、このことも製造コストに影響を与える。

10

【0007】

様々な先行技術文献に、有機構造指向剤（organic structure directing agent、OSDA）を含まないFERの合成が開示されているが、合成を支援するためにゼオライト種を使用している（Chemical Engineering & Technology, 2002, 25, 273; JACS, 2012, 134, 11542; Microporous and Mesoporous Materials, 2014, 196, 89; 及び Journal of Materials Chemistry, 2011, 21, 9494を参照）。他の方法は、FERを作製するためにテンプレートを使用している（国際公開第2020/021054号及びMesoporous Materials, 2020, 296, 109988参照）。米国特許第4,650,654号には、有機鋳化剤を使用せず、シリカ源として水性コロイドシリカを使用しないFERゼオライトの合成が開示されている。しかしながら、これらの方法によって作製されたFERは、改善された触媒性能を示さない。

20

【0008】

本発明者らは、従来技術と比較して、本発明によって形成されたFERゼオライトが改善された触媒性能を有することを見出した。理論に束縛されるものではないが、本明細書に概説するFERを調製する特定の方法は、FER骨格中のAl分布を制御することを可能にし、その結果、単量体及び二量体活性種を促進することによってFe種分化にプラスの影響を与えられられる。

30

【0009】

改善されたNO_x転化率などの改善された触媒性能を有する改善されたFERゼオライトが、当該技術分野において依然として必要とされている。更に、好ましくは環境への影響が少ない手段によって、合成プロセスのコストを低減することが望ましい。本発明は、とりわけこれらのニーズを満たすものである。

【発明の概要】

【0010】

本開示の一態様は、次の特徴を有するフェリエライト（FER）ゼオライトに関する：

- a) 11～20のSAR、
- b) 320～380 m²/gのBET表面積、
- c) 0.1～0.2 cm³/gのミクロ細孔容積。

40

【0011】

本開示の別の態様は、フェリエライト（FER）ゼオライトを製造するための有機テンプレートを含まない方法であって、

(i) アルミニウム源、水酸化ナトリウム及び／又は水酸化カリウム、並びにシリカゾルを含む反応ゲルを形成することと、

(ii) 反応ゲルを、FERゼオライトの成長に適した温度に、FERゼオライトの成長に適した期間にわたって加熱することと、

を含み、

反応ゲルが種結晶を含まず、更に、反応ゲルが有機構造指向剤（OSDA）を含まない

50

、方法、に関する。

【0012】

本開示の別の態様は、排気ガスを処理するための触媒物品であって、本明細書に記載のFERゼオライト又は本明細書に記載の方法によって得ることができるFERゼオライトを含む、触媒物品、に関する。

【0013】

本開示の別の態様は、排気ガスを処理する方法であって、排気ガスを本明細書に記載の触媒物品と接触させることを含む、方法、に関する。

【図面の簡単な説明】

【0014】

【図1】実施例2及び7並びに比較例CE2及びCE3で作製されたH型FER構造の粉末X線回折(X-ray diffraction、XRD)パターンを示す図である。

【図2】実施例2からのH-FERの走査型電子顕微鏡写真(scanning electron micrograph、SEM)である。

【図3】実施例2からのH型FER試料についての ^{27}Al 固体MAS NMRを示す図である。

【図4】 NO_x の選択的接触還元(SCR)について比較例CE2のものと比較した、新鮮な及びエージングした鉄FER試料(H型実施例2)の NO_x 転化率を示す図である。

【図5】 NO_x の選択的接触還元(SCR)について比較例CE3のものと比較した、新鮮な及びエージングした鉄FER試料(H型実施例7)の NO_x 転化率を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0015】

本発明の第1の態様は、次の特徴を有するフェリエライト(FER)ゼオライトに関する：

- a) 11～20のSAR($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$)、
- b) 320～380 m^2/g のBET表面積、及び
- c) 0.1～0.2 cm^3/g のミクロ細孔容積。

【0016】

ここで、本開示を更に説明する。以下の節では、本開示の異なる態様／実施形態がより詳細に定義される。そのように定義された各態様／実施形態は、別途明確に示されていない限り、任意の他の態様／実施形態又は複数の態様／複数の実施形態と組み合わせられ得る。特に、好ましい又は有利であると示された任意の特徴は、好ましい又は有利であるとして示された任意の他の特徴又は複数の特徴と組み合わせられ得る。

【0017】

本発明によるFERゼオライトは、水素型(H型)FERゼオライトであり得る。用語「H型」のFERゼオライトは、プロトンによって実質的に平衡化された骨格電荷を有するFERゼオライトを指す。この型では、FERゼオライトは、概して、交換部位に H^+ とアルカリ及び／又はアルカリ土類カチオンとの混合物を含有する。H型のFERゼオライトは、H型中90%以上、95%以上、96%以上、97%以上、98%以上、又は99%以上(重量による)であり得る。H型のFERゼオライトの量は、特定のFERゼオライトバッチ及びFERゼオライトを形成するために使用される方法に応じて異なり得る。

【0018】

好ましくは、本発明のFERゼオライトのSARは、最大で20、好ましくは最大で19、好ましくは最大で18、より好ましくは最大で17、更により好ましくは最大で16である。また、いくつかの実施形態において、CHAゼオライトのSARは、少なくとも11又は少なくとも12であることが好ましい。いくつかの実施形態において、CHAゼオライトのSARは、11～20、12～19、13～18、14～17、又は15～16、例えば、11～19、11.5～17.5、又は12～17であることが好ましい。

【0019】

本明細書で使用される場合、 $SAR(SiO_2/Al_2O_3)$ は、合成されたゼオライト結晶を指し、出発合成ゲルを指すものではない。ゼオライトの SAR は、従来の分析によって決定され得る。この比は、ゼオライト結晶の剛性原子骨格における比について可能な限り近いこと、及びチャネル内での、結合剤中の、又はカチオン形態若しくは他の形態のケイ素又はアルミニウムを除外することを意図する。結合剤材料、特にアルミナ結合剤と組み合わせられた後のゼオライトのシリカ対アルミナ比(SAR)を直接測定することは困難であり得るので、これらのシリカ対アルミナ比は、 SAR ゼオライト自体、すなわち、ゼオライトを他の触媒成分と組み合わせる前に対するものである。

【0020】

所望の SAR と組み合わせ、本発明は、 $320 \sim 380 m^2/g$ 、好ましくは、 $330 \sim 375 m^2/g$ 、例えば $340 \sim 370 m^2/g$ 、 $345 \sim 365 m^2/g$ 、 $348 \sim 364 m^2/g$ 、 $349 \sim 363 m^2/g$ 、 $350 \sim 360 m^2/g$ 、 $351 \sim 359 m^2/g$ 、 $352 \sim 358 m^2/g$ 又は $353 \sim 357 m^2/g$ の BET 表面積を有する FER ゼオライトを提供することができる。

10

【0021】

所望の SAR と組み合わせ、本発明は、 $0.1 \sim 0.2 cm^3/g$ 、好ましくは $0.11 \sim 0.18 cm^3/g$ 、又はより好ましくは $0.11 \sim 0.15 cm^3/g$ 、例えば、 $0.11 \sim 0.14 cm^3/g$ 又は $0.12 \sim 0.13 cm^3/g$ のミクロ細孔容積を有する FER ゼオライトを提供することができる。更なる実施形態において、 FER ゼオライトのミクロ細孔容積は $0.12 cm^3/g$ である。

20

【0022】

単独で又は本明細書に記載の所望の特徴のいずれかと組み合わせ、本発明は、 $0.01 \sim 0.1 cm^3/g$ 、好ましくは $0.015 \sim 0.08 cm^3/g$ 、より好ましくは $0.02 \sim 0.05 cm^3/g$ 、 $0.025 \sim 0.045 cm^3/g$ 、例えば $0.03 \sim 0.04 cm^3/g$ のメソ細孔容積を有する FER ゼオライトを提供することができる。好ましい実施形態において、メソ細孔容積は、 $0.01 \sim 0.06 cm^3/g$ 、例えば $0.015 \sim 0.05 cm^3/g$ である。

【0023】

単独で又は本明細書に記載の所望の特徴のいずれかと組み合わせ、本発明は、 $35 m^2/g$ 未満、好ましくは $30 m^2/g$ 以下、より好ましくは $25 m^2/g$ 以下の外表面積を有する FER ゼオライトを提供することができる。いくつかの実施形態において、 FER ゼオライトは、 $24 m^2/g$ 以下、 $22 m^2/g$ 以下、 $21 m^2/g$ 以下、 $20 m^2/g$ 以下、 $19 m^2/g$ 以下、 $18 m^2/g$ 以下、 $17 m^2/g$ 以下、 $16 m^2/g$ 以下、 $15 m^2/g$ 以下、 $14 m^2/g$ 以下、 $12 m^2/g$ 以下、又は $10 m^2/g$ 以下の外表面積を有し得る。特定の実施形態において、 FER ゼオライトは、 $0 \sim 35 m^2/g$ 、 $1 \sim 30 m^2/g$ 、 $2 \sim 25 m^2/g$ 、又は $3 \sim 24 m^2/g$ 、 $4 \sim 22 m^2/g$ 、 $5 \sim 20 m^2/g$ 、 $6 \sim 18 m^2/g$ 、 $7 \sim 17 m^2/g$ 、 $8 \sim 15 m^2/g$ 、又は $9 \sim 12 m^2/g$ 、例えば、 $8 \sim 25 m^2/g$ 、例えば、 $9 \sim 20 m^2/g$ 、 $10 \sim 19 m^2/g$ 、 $11 \sim 18 m^2/g$ 、 $12 \sim 17 m^2/g$ 、又は $13 \sim 16 m^2/g$ の外表面積を有し得る。好ましい実施形態において、外表面積は $10 \sim 20 m^2/g$ である。

30

40

【0024】

外表面積は、当技術分野における任意の従来技術を使用して測定することができる。例えば、Brunauer-Emmett-Teller(BET)法に従って、それぞれ $87 K$ 又は $77 K$ で活性化された試料における Ar 又は N_2 の吸着等温線を測定することによる。測定前に、試料を真空下で加熱して、物理吸着水を除去する。細孔径分布は、非局所密度汎関数理論(nonlocal density functional theory、 $NLDFT$)によって測定される。外表面積は、見かけの BET 表面積とミクロ細孔表面積との差によって計算される。

【0025】

好ましくは、 FER ゼオライトは、 95% 超、例えば、 97% 超又は 98% 超の結晶化

50

度を有する。F E Rゼオライトは、他の結晶相を実質的に含んでいなくてよく、典型的には、2つ以上の骨格型の連晶ではない。本明細書で使用される場合、「実質的に含まない」という用語は、ゼオライトが、約5、4、3、2、1、0.5、0.1、0.05、又は0.01重量パーセント未満しか上に名前を挙げた骨格不純物又は全ての不純物を含有しないことを意味する。

【0026】

好ましくは、F E Rゼオライトは、フレーク状の形態を有する。すなわち、ゼオライトは、ゼオライト結晶が、三次元形状を有する粒子とは対照的に、実質的に平面、すなわち一次元形状、又は二次元形状を有するディスク若しくはプレート様粒子を有する形態を有することが好ましい。

10

【0027】

好ましくは、F E Rゼオライトは、1マイクロメートル以下、好ましくは0.9マイクロメートル以下の平均最長縁結晶サイズを有する。いくつかの実施形態において、F E Rゼオライトは、0.01~1マイクロメートル、例えば、0.1~0.9マイクロメートル、0.2~0.8マイクロメートル、0.25~0.7マイクロメートル、0.3~0.6マイクロメートル、又は0.4~0.5マイクロメートルの平均最長縁結晶サイズを有することができる。このような平均結晶サイズは、走査型電子顕微鏡（scanning electron microscopy、S E M）などの標準的な顕微鏡技術を使用して求めることができる。測定は、生成されたゼオライトの統計的に意味のある部分について行われる。

【0028】

20

更なる実施形態では、6配位A lは、15%以下、例えば、15%未満、14%未満、12%未満、10%未満である。いくつかの実施形態では、6配位A lは、3~15%、3.5~14%、4~13%、5~12%、6~10%である。6配位A lは、²⁷A l固体状態M A S-N M Rなどの標準的な技術を使用して求めることができる。スペクトルは、全ての観察された等方性ピークを網羅する80 p p m~-30 p p mの範囲及び6配位A lのみを網羅する15 p p m~-30 p p mの範囲にわたって積分することにより定量化することができる。測定は、水素型F E Rゼオライトについて行うことができる。

【0029】

好ましい実施形態において、本発明によるF E Rゼオライトは、次のもののうちの1つ以上を含まないか又は実質的に含まない：フッ素、フッ素含有化合物、及びフッ素イオン。好ましくは、本発明によるF E Rゼオライトは、次のものの全てを含まないか又は実質的に含まない：フッ素、フッ素含有化合物、及びフッ素イオン。「実質的に含まない」とは、ゼオライトが0.1%未満、例えば、0.08%未満、0.05%未満、0.03%未満、0.02%未満、0.01%未満、0.005%未満、0.001%未満（ゼオライトの総重量に基づく重量による）しか望ましくない成分を含有しないことを意味する。

30

【0030】

本開示の更なる態様において、フェリエライト（F E R）ゼオライトの製造方法であって、

（i）アルミニウム源、水酸化ナトリウム及び／又は水酸化カリウム、並びにシリカゾルを含む反応ゲルを形成することと、

40

（i i）反応ゲルを、F E Rゼオライトの成長に適した温度に、F E Rゼオライトの成長に適した期間にわたって加熱することと、

を含み、

反応ゲルが種結晶を含まず、更に、反応ゲルが有機構造指向剤（O S D A）を含まない、方法、に関する。

【0031】

本明細書に記載の方法は、本明細書に記載のF E Rゼオライトを作製するためのものであることが特に好ましい。

【0032】

フェリエライトを調製する方法は、単に反応混合物と呼ばれることもある反応ゲルを形

50

成することを含むことができる。このような反応ゲルは、ゼオライト合成の技術分野において周知である。フェリエライトを調製する方法のための反応ゲルは、アルミニウム源、水酸化ナトリウム／カリウム、及びシリカゾルを含む。アルミニウム源の例としては、アルミン酸ナトリウム、アルミニウム塩、例えば、硫酸アルミニウム、硝酸アルミニウム、塩化アルミニウム、水酸化アルミニウム、アルミニウムアルコキシド、及びアルミナが挙げられ、好ましくはアルミン酸ナトリウム及び水酸化アルミニウムのうちの1つ以上である。シリカゾルは、水中のシリカのコロイド懸濁液である。好ましい実施形態において、反応ゲルは、アルミン酸ナトリウム、水酸化ナトリウム、及びシリカゾル溶液を含む。

【0033】

当該技術分野において知られているように、反応組成物は、反応ゲル中に存在する SiO_2 、 Al_2O_3 、 M_2O （式中、Mは、アルカリ金属又はアルカリ土類金属である）、及び H_2O の当量に換算して記載することもできる。換言すれば、反応ゲル組成物は、反応組成物を Al_2O_3 等価物のモル量（1モル）に対して正規化した、比： Al_2O_3 ： $a\text{SiO}_2$ ： $b\text{M}_2\text{O}$ ： $c\text{H}_2\text{O}$ によって記載することもできる。理解されるように、反応のスケール及び絶対モル数は変化し得る。

【0034】

いくつかの実施形態において、 Al_2O_3 等価物のモル量に対する M_2O 等価物、すなわち全 M_2O 等価物の総量（ Na_2O 及び K_2O の一方又は両方が存在し得る）は、少なくとも1モル、好ましくは1～10モル、より好ましくは2～8モル、より好ましくは2.2～6モルである。同様に、ゲル組成物中の「b」は、これらの範囲又は値のいずれかであってよいということができる。いくつかの特に好ましい実施形態において、反応ゲル中の Al_2O_3 等価物のモル量に対する M_2O 等価物の量は、1～8モルである。より少ない量の M_2O 等価物が好ましい場合、 M_2O 等価物の量は、好ましくは1.5～7モル、好ましくは2～6モルである。Mは、1つ以上のアルカリ金属又はアルカリ土類金属から選択することができる。好ましくは、Mは、Na、K、Li、Cs、Sr、及びBaを含む（例えば、からなる）リストからの1つ以上から選択される。好ましい実施形態において、MはNaである。

【0035】

いくつかの実施形態において、 Al_2O_3 等価物のモル量に対して、ゲルは、少なくとも10モル、好ましくは10～50モル、12～40モル、又は13～35モルの量の SiO_2 等価物を含むことが好ましい。同様に、ゲル組成物中の「a」は、これらの範囲又は値のいずれかであってよいということができる。例えば、いくつかの実施形態において、14～33モル、好ましくは15～30モル、又は20～25モルなどのより多量の SiO_2 等価物が好ましい。いくつかの好ましい実施形態において、約20モルの SiO_2 等価物が好ましい。

【0036】

いくつかの実施形態において、 Al_2O_3 等価物のモル量に対して、ゲルが水を含み、水が少なくとも700モル、好ましくは750～4000モルの量で存在することが好ましい。同様に、ゲル組成物中の「c」は、これらの範囲又は値のいずれかであってよいということができる。例えば、いくつかの実施形態において、800～3000モル、好ましくは900～1250モル、例えば約1000モルなどのより多量の水が好ましい（特に、より多量の SiO_2 等価物又は M_2O 等価物が添加される場合）。

【0037】

いくつかの実施形態において、反応ゲル組成物は、0.05～0.3、例えば、0.06～0.25、0.07～0.22、0.08～0.2、0.09～0.19、0.1～0.18、0.11～0.17、0.12～0.16、0.13～0.17、又は0.14～0.16の $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 比を有する。好ましい実施形態において、 $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ モル比は、0.08～0.21、0.09～0.2、又は0.1～0.18である。

【0038】

10

20

30

40

50

いくつかの実施形態では、反応ゲル組成物は、0.1未満、例えば、0.099未満、0.095未満、0.09未満、0.08未満、0.07未満の $K_2O / (K_2O + Na_2O)$ 比を有する。いくつかの実施形態において、反応ゲルは、0~0.099、0.01~0.095、又は0.015~0.09の $K_2O / (K_2O + Na_2O)$ 比を有する。

【0039】

いくつかの実施形態では、反応ゲル組成物は、45~110、例えば50~100の H_2O / SiO_2 比を有する。

【0040】

フェリエライトを調製するための反応ゲルは、有機構造指向剤を含まないゲルであり、すなわち、反応ゲルは有機構造指向剤（OSDA）を含まない。「有機構造指向剤を含まない」とは、反応ゲルが、反応ゲルの総重量に基づいて、1重量%未満の有機構造指向剤、例えば、0.9重量%未満、0.5重量%未満、0.3重量%未満、0.2重量%未満、0.1重量%未満、又は0.01重量%未満の有機構造指向剤しか含まないことを意味する。好ましい実施形態において、反応ゲルが含む有機構造指向剤は0重量%である。

【0041】

本方法の特定の利点は、本発明者らが、本方法は所望のFERゼオライトを形成するために種結晶の使用を必要としないことを見出したことである。したがって、反応ゲルは、種結晶（例えば、FER種結晶）を含まない。「種結晶を含まない」とは、反応ゲルが、反応ゲルの総重量に基づいて、0.1%未満の種結晶、例えば、0.08%未満、0.05%未満、0.03%未満、0.02%未満、0.01%未満、0.005%未満、0.001%の種結晶しか含まないことを意味する。好ましい実施形態において、反応ゲルが含む種結晶は、0重量%である。

【0042】

好ましい実施形態において、反応ゲルは、次のもののうちの1つ以上を含まないか又は実質的に含まない：フッ素、フッ素含有化合物、及びフッ素イオン。好ましくは、反応ゲルは、次のものの全てを含まないか又は実質的に含まない：フッ素、フッ素含有化合物、及びフッ素イオン。「実質的に含まない」とは、ゼオライトが0.1%未満、例えば、0.08%未満、0.05%未満、0.03%未満、0.02%未満、0.01%未満、0.005%未満、0.001%未満（ゼオライトの総重量に基づく重量による）しか望ましくない成分を含有しないことを意味する。

【0043】

本発明の特に好ましい一実施形態では、反応ゲルは、アルミニウム源、水酸化ナトリウム、シリカゾル、及び水、並びに任意選択で、更なるナトリウム塩及び／又はカリウム塩からなる。

【0044】

フェリエライトを調製するための反応ゲルの加熱は、FERゼオライトの成長に適した温度及び期間で行われる。好ましくは、反応ゲルがそのような好適な期間にわたって加熱される温度は、100℃~220℃、より好ましくは、110℃~210℃、120℃~200℃、130℃~190℃、又は更には140℃~180℃である。反応ゲルが好適な温度に加熱される期間は、好ましくは少なくとも10時間、より好ましくは20時間~8日間、1日間~7日間、例えば1~6日間である。反応ゲルをこれらの温度に加熱し、これらの温度でこれらの期間、例えば、100℃~220℃の温度で少なくとも10時間保持することが特に好ましい。

【0045】

好ましくは、このような温度及び期間にわたって反応ゲルを加熱することで得られるFERゼオライト生成物は、典型的な真空濾過によって回収される。好ましくは、濾過された生成物は、残留母液を除去するために使用される脱塩（脱イオンとしても知られる）水で洗浄される。好ましくは、ゼオライト生成物は、濾液の導電率が0.1mS未満になるまで洗浄される。好ましくは、濾過及び洗浄された生成物は、次いで、100℃を超える

温度、好ましくは約120℃で乾燥される。FERゼオライト生成物は、真空濾過によって濾過され、かつ脱塩水で洗浄されることができる。

【0046】

本発明の方法は、FERイオン交換部位内からアルカリ金属イオンなどの金属イオンを除去するための1つ以上の工程を更に含んでもよい。典型的には、アルカリ金属イオンは、アンモニウムイオン(NH_4^+)又はプロトン(H^+)などの非金属カチオンと交換される。アンモニウムイオンへのイオン交換は、ゼオライトを硫酸アンモニウム水溶液に混合し、続いて攪拌することにより実施され得る。更に、プロトンへのイオン交換は、ゼオライトをアンモニアでイオン交換し、それを好ましくは、酸素含有環境、例えば空気中において、約450～600℃、好ましくは約500～550℃の温度で約25～40時間、例えば約30～35時間が焼することによって実施され得る。

10

【0047】

本発明のFERゼオライトは、触媒及び／又は吸着剤として使用することができる。好ましい例では、1つ以上の触媒的に活性のある金属又は他の方法で触媒組成物の性能を改善する金属(集合的に、「増強金属」)が、FERゼオライトに交換される。増強金属の交換は、初期湿潤(incipient wetness)、固体状態イオン交換を介してゼオライト合成後に、又はウォッシュコートスラリーの調製中に、又は反応混合物への増強金属の添加による合成工程中にその場で達成することができる。上述の金属のうちのいずれか1つを、他の方法のいずれかと組み合わせて使用して、例えば、2つ以上の増強金属をゼオライトに組み込むことができる。

20

【0048】

好ましくは、増強金属は、非骨格金属である。本明細書で使用される場合、「非骨格金属」は、ゼオライト細孔内及び／又はゼオライト表面の少なくとも一部上に好ましくはイオン種として存在し、アルミニウムを含まず、ゼオライトの骨格を構成する原子を含まない金属である。好ましくは、増強金属の存在は、 NO_x 還元、 NH_3 酸化、及び NO_x 貯蔵などのプロセスを含む、ディーゼルエンジンからの排気ガスなどの排気ガスの処理を容易にする。

【0049】

強化金属には、銅(Cu)、鉄(Fe)、マンガン(Mn)、ニッケル(Ni)、モリブデン(Mo)、及び亜鉛(Zn)などの特定の遷移金属が挙げられ、銅及び／又は鉄が好ましく、銅が最も好ましい。特定の増強金属は、金(Au)及び銀(Ag)などの貴金属、更には白金(Pt)、パラジウム(Pd)、ルテニウム(Ru)、及びロジウム(Rh)などの白金族金属である。追加的に、増強金属は、セリウム(Ce)、プラセオジウム(Pr)、ネオジウム(Nd)、ユーロピウム(Eu)、エルビウム(Er)、ガドリニウム(Gd)、イットルビウム(Yb)、及びイットリウム(Y)などの1つ以上の希土類金属であり得、これらは、特に遷移金属と組み合わせて使用されるとき、触媒性能を改善するために使用することができる。(イットリウムは遷移金属として説明することができるが、本明細書ではそのランタニド様特性に起因して希土類金属と呼ぶ。)

30

【0050】

1つ以上の増強金属は、好ましくは、ゼオライトの総重量に基づいて、約0.1～約10重量パーセント(重量%)、例えば、約0.5重量%～約5重量%、約0.5～約1重量%、約1～約1.5重量%、約1～約2重量%、約1～約5重量%、約2.5重量%～約3.5重量%、及び約3.5～約5重量%の濃度で存在する。2つ以上の増強金属を利用する実施形態では、各金属は、独立して、上記の量で存在することができる。

40

【0051】

銅、鉄、又はこれらの組み合わせを増強金属として使用する場合、好ましくは、FERゼオライトの総重量に基づいて約1～約5重量パーセント、より好ましくは約2.5～約4.5重量パーセントの、FERゼオライト材料中の遷移金属の濃度で存在する。

【0052】

更なる実施形態において、フェリエライトを調製する方法は、イオン交換によって、例

50

例えば鉄源、例えば塩化鉄（ FeCl_2 ）又はシュウ酸第二鉄アンモニウムから選択される鉄源を使用することによって、工程 $i i$ ）において形成された F E R ゼオライト上に鉄を担持する工程を更に含むことができる。例えば、フェリエライトを調製する方法は、塩化鉄（ FeCl_2 ）又はシュウ酸第二鉄アンモニウムから選択される鉄源でイオン交換することによって、F E R ゼオライト上に鉄を担持する工程 $i i i$ ）を更に含むことができる。

【0053】

更なる実施形態において、本明細書に記載される又は本明細書に記載される方法から得られるフェリエライトゼオライトは、触媒組成物中に存在することができる。

【0054】

触媒組成物は、Pt、Pd、Ru、Rh、Os、Ir、Ag、又はAuなどの貴金属を含有することができる。他の実施形態において、触媒組成物は、いかなる貴金属も本質的に含んでいなくてよい。

【0055】

代替的に、触媒組成物は、パラジウム、白金、及びロジウムを除く貴金属を本質的に含まなくてもよく、パラジウム及び白金を除く貴金属を本質的に含まなくてもよく、又はパラジウムを除く貴金属を本質的に含まなくてもよい。

【0056】

触媒組成物は、いかなる非骨格遷移金属も本質的に含まない可能性がある。代替的に、触媒組成物は、銅及び鉄を除く、非骨格遷移金属を本質的に含まなくてもよい。特定の例では、触媒は、銅を除く、いかなる非骨格遷移金属も本質的に含まない。

【0057】

本発明の更なる態様において、排気ガスを処理するための触媒物品であって、本明細書に記載の F E R ゼオライトを含む、触媒物品、が提供される。触媒物品は、基材上及び／又は基材内に配置された本明細書に記載の F E R ゼオライトを含むことができる。基材は、金属板又はハニカムであってよい。本明細書に記載の F E R ゼオライトは、基材、例えばハニカム上のウォッシュコートであってよい。ハニカムは、押出触媒、ウォールフローフィルタ、又はフローズルーハニカムであってよい。

【0058】

更なる態様によれば、排気ガスを処理する方法であって、排気ガスを、本明細書に記載の触媒物品と接触させることを含む、方法、が提供される。排気ガスを処理する方法は、 NO_x 及び／又は NH_3 を含有する排気ガスを本明細書に記載の触媒物品と接触させて、 NO_x の少なくとも一部を N_2 及び H_2O に選択的に還元すること並びに／又は NH_3 の少なくとも一部を酸化することを更に含むことができる。このため、一実施形態では、触媒物品を、還元剤（すなわち、SCR触媒）による窒素酸化物の還元都合のよいように配合することができる。そのような還元剤の例としては、炭化水素（例えば、 $\text{C}_3 \sim \text{C}_6$ 炭化水素）、並びにアンモニア及びアンモニアヒドラジンなどの窒素性還元剤、又は尿素（ $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ ）、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、若しくはギ酸アンモニウムなどの任意の好適なアンモニア前駆体が挙げられる。好ましくは、触媒は、低い N_2O 選択性を有する。 N_2O 選択性は、形成された N_2O のモル数を、転化された NO_x （ NO_x は、 NO 及び NO_2 として定義される）のモル数で除したものと定義される。より低い N_2O 選択性が望ましいのは、 N_2O 形成を還元する必要があるためである。

【0059】

排気ガスを処理する方法は、ガス中の NO_x 化合物の還元又は NH_3 の酸化方法であって、ガス中の NO_x 化合物及び／又は NH_3 の濃度を低下させるのに十分な時間、 NO_x 化合物の触媒還元のために本明細書に記載の F E R ゼオライトを含む触媒物品をガスと接触させることを含む方法を含むことができる。特定の実施形態において、選択的接触還元（SCR）触媒の下流に配置されたアンモニアスリップ触媒を有する触媒物品（例えば、本明細書に記載される F E R ゼオライトを含む触媒物品）が提供される。かかる実施形態では、アンモニアスリップ触媒は、選択的触媒還元プロセスによって消費されない任意の

10

20

30

40

50

窒素系還元剤の少なくとも一部分を酸化する。例えば、ある実施形態では、アンモニアスリップ触媒は、ウォールフローフィルタの出口側に配置され、SCR触媒は、フィルタの上流側に配置される。ある他の実施形態では、アンモニアスリップ触媒は、フロースルー基材の下流端上に配設され、SCR触媒は、フロースルー基材の上流端上に配設される。他の実施形態では、アンモニアスリップ触媒及びSCR触媒は、排気システム内の別個のブリック上に配設される。これらの別個のブリックは、それらが互いに流体連通していないという条件で、また、SCR触媒ブリックをアンモニアスリップ触媒ブリックの上流に配置していないという条件で、互いに隣接し接触していてもよく、又は特定の距離だけ離れていてもよい。

【0060】

特定の実施形態において、SCR及び／又はAMOXプロセスは、少なくとも150℃の温度で実施される。別の実施形態において、プロセスは、約160℃～約750℃の温度で行われる。特定の実施形態では、温度範囲は約175～約550℃である。別の実施形態では、温度範囲は175～400℃である。更に別の実施形態では、温度範囲は、450～900℃、好ましくは500～750℃、500～650℃、450～550℃、又は650～850℃である。450℃超の温度を利用する実施形態は、大型及び小型ディーゼルエンジンからの排気ガスの処理に特に有用であり、エンジンは、（任意選択で触媒化した）ディーゼル粒子フィルタを含む排気システムを備え、フィルタは、例えば、フィルタの上流の排気システムに炭化水素を噴射することにより能動的に再生され、本明細書に記載のFERゼオライト（又は本明細書に記載のFERゼオライトを含む触媒物品）はフィルタの下流に位置している。

【0061】

本発明の別の態様によれば、ガス中のNO_x化合物の還元及び／又はNH₃の酸化方法であって、ガス中のNO_x化合物の濃度を低下させるのに十分な時間、本明細書に記載のFERゼオライトを含む触媒物品をガスと接触させることを含む、方法、が提供される。本発明の方法は、次の工程、すなわち、（a）触媒フィルタの入口と接触している煤を蓄積及び／又は燃焼させる工程、（b）好ましくはNO_x及び還元体の処理を伴う介在触媒工程なしで、窒素系還元剤を排気ガス流に導入した後、触媒フィルタに接触させる工程、（c）NO_x吸着触媒又はリーンNO_xトラップの上でNH₃を発生させる工程であって、好ましくは、下流SCR反応において還元剤としてそのようなNH₃を使用する、発生させる工程、（d）排気ガス流をDOCと接触させ、炭化水素系可溶性有機成分（soluble organic fraction、SOF）及び／若しくは一酸化炭素をCO₂に酸化し、並びに／又はNOをNO₂に酸化し、次に、それを使用して、粒子状物質フィルタ内の粒子状物質を酸化し、かつ／又は排気ガス中の粒子状物質（particulate matter、PM）を減少させ得る工程、（e）排気ガスを、還元剤の存在下で1つ以上のフロースルーSCR触媒装置と接触させて、排気ガス中のNO_x濃度を低下させる工程、及び（f）好ましくはSCR触媒の下流で排気ガスをアンモニアスリップ触媒と接触させて、アンモニアを全てではないがほとんど酸化させた後、排気ガスを大気に放出するか又は排気ガスを再循環ループに通し、その後、排気ガスをエンジンに流入／再流入させる工程、のうちの1つ以上を含み得る。

【0062】

別の実施形態において、SCRプロセスにおける消費のための窒素系還元剤、特にNH₃の全て又は少なくとも一部を、SCR触媒、例えば、ウォールフローフィルタ上に配置された本発明のSCR触媒の上流に配置したNO_x吸着触媒（NO_x adsorber catalyst、NAC）、リーンNO_xトラップ（lean NO_x trap、LNT）、又はNO_x貯蔵／還元触媒（NO_x storage/reduction catalyst、NSRC）によって供給することができる。本発明において有用なNAC成分としては、塩基性材料（アルカリ金属の酸化物、アルカリ土類金属の酸化物、及びこれらの組み合わせを含む、アルカリ金属、アルカリ土類金属、又は希土類金属など）と、貴金属（白金など）と、任意選択で、ロジウムなどの還元触媒成分と、の組み合わせの触媒が挙げられる。NACに有用な特定の種類の塩基性

10

20

30

40

50

材料としては、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、及びこれらの組み合わせが挙げられる。貴金属は、好ましくは、約 $10 \sim 200 \text{ g / ft}^3$ 、例えば $20 \sim 60 \text{ g / ft}^3$ で存在する。あるいは、触媒の貴金属は、約 $40 \sim 100 \text{ g / ft}^3$ であってもよい平均濃度を特徴とする。

【0063】

ある条件下では、定期的にリッチな再生事象中、 NH_3 を NO_x 吸着触媒上で発生させることができる。 NO_x 吸着触媒の下流の SCR 触媒により、システム全体の NO_x 還元効率を改善することができる。組み合わせたシステムでは、 SCR 触媒は、リッチな再生事象中に NAC 触媒から放出された NH_3 を吸蔵可能であり、吸蔵した NH_3 を利用して、通常のリー

10

【0064】

本明細書に記載の排気ガスの処理方法を、燃焼プロセスに由来する排気ガス、例えば、内燃機関（移動体又は設置型のいずれでも）、ガスタービン、及び石炭又は石油火力発電所に由来する排気ガスで実行することができる。また、本方法を、精錬などの産業用プロセスから、精錬所のヒータ及びボイラ、炉、化学処理産業、コークスオーブン、都市廃棄物プラント、及び焼却機などからのガスを処理するために使用することができる。特定の一実施形態では、本方法を、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、又は液化石油ガス若しくは天然ガスによって動力供給されるエンジンなどの、車両のリー

20

【0065】

本発明の更なる態様において、 NO_x を含有する排気ガスを処理するためのシステムであって、本明細書に記載の触媒物品及び還元剤源を含み、還元剤源が触媒物品の上流にある、システム、が提供される。

【0066】

特定の態様において、システムは、燃焼プロセスによって発生した排気ガス、例えば、内燃機関（可動型又は定置型のいずれでも）、ガスタービン、石炭又は石油を燃料とする発電プラントなどからの排気ガスを処理するためのものである。このようなシステムは、本明細書に記載の FER ゼオライトと、排気ガスを処理するための少なくとも1つの追加成分とを含む触媒物品を含み、触媒物品及び少なくとも1つの追加成分は、一貫した単位として機能するよう設計されている。

30

【0067】

特定の実施形態において、システムは、本明細書に記載の FER ゼオライトを含む触媒物品と、流動する排気ガスを方向付けるための導管と、触媒物品の上流に配置された窒素性還元剤源とを備える。システムは、ゼオライト触媒が、 100°C 超、 150°C 超、又は 175°C 超などにおいて所望の効率又はそれ以上で NO_x 還元を触媒することができると判定された場合にのみ、流動する排気ガス中への窒素性還元剤を計量するためのコントローラを備えていてもよい。窒素性還元体の計量については、 $1:1$ の NH_3 / NO 及び $4:3$ の $\text{NH}_3 / \text{NO}_2$ で計算されて、 SCR 触媒に流入する排気ガス中に、理論上のアンモニアの $60\% \sim 200\%$ が存在するように調整することができる。

40

【0068】

別の実施形態では、システムは、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（例えば、ディーゼル酸化触媒（diesel oxidation catalyst、 DOC ））を備え、これは、排気ガス中への窒素性還元剤を計量する箇所の上流に位置してよい。一実施形態では、例えば酸化触媒入口における $250^\circ\text{C} \sim 450^\circ\text{C}$ の排気ガス温度で約 $4:1 \sim 1:3$ の NO 対 NO_2 体積比を有する、 SCR ゼオライト触媒に流入するガス流が生じるように、酸化触媒を適合させる。酸化触媒は、フロースルーモノリス基材上にコーティングした、白金、パラジウム、又はロジウムなどの、少なくとも1つの白金族金属（又はこれらのいくつかの組み合わせ）を含み得る。一実施形態では、少なくとも1つの白金族金属は、白金、パラジウム、又は白金及びパラジウムの両方の組み合わせである

50

。白金族金属を、アルミナ、アルミノシリケートゼオライトなどのゼオライト、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、又はセリア及びジルコニアの両方を含有する混合若しくは複合酸化物などの高表面積ウォッシュコート成分上に担持することができる。

【0069】

更なる実施形態では、好適なフィルタ基材は、酸化触媒とSCR触媒との間に位置する。フィルタ基材は、ウォールフローフィルタ、フロースルーフィルタ、微粒子フィルタ、触媒フィルタから選択することができ、好ましくはウォールフローフィルタである。例えば酸化触媒でフィルタを触媒化する場合、好ましくは、窒素性還元剤の計量箇所は、フィルタとゼオライト触媒との間に位置する。代替的に、フィルタを触媒化していない場合、窒素性還元剤を計量する手段が、酸化触媒とフィルタとの間に位置していてもよい。

10

【実施例】

【0070】

実施例1～8及び比較例1～3

まず、アルミン酸ナトリウム（52.75% Al_2O_3 、42.47% Na_2O 、4.70% H_2O ）及び／又は水酸化アルミニウム（55.80% Al_2O_3 ）などのアルミニウム源を水酸化ナトリウム（50.0%水溶液）及び脱イオン（DI）水中に溶解させることによって、合成ゲルを調製した。必要な場合、水酸化カリウム（45.0%水溶液）及び／又は硫酸カリウム（99%）を原料として使用して、カリウムを添加した。次いで、激しく攪拌しながら最後にアルミン酸ナトリウム溶液にシリカゾル（40% SiO_2 ）を添加した。ゲル組成を表1に列挙する。結晶化のために、ゲルを180℃で1～6日間、200～400rpmで加熱した。結晶化後、固相を濾過し、DI水で十分に洗浄し、120℃で乾燥させた。H型のFERゼオライトを得るために、5%硫酸アンモニア溶液を用いて100℃で試料をイオン交換し、次いで550℃で2時間、1℃/分の昇温速度で活性化させた。

20

【0071】

各生成物を粉末XRD及びSEMによって分析した。実施例2及び7並びに比較例CE2及びCE3からのH型FERゼオライトの粉末XRDを図1に示す。実施例2からの生成物のSEM画像を図2に示す。実施例2からのH型FERゼオライトの ^{27}Al -固体MAS-NMRスペクトルを図3に示す。X線蛍光分光法（X-ray fluorescence spectroscopy、XRF）及びBETによって求めたSAR、外表面積、Ar吸着等温線によって求めたミクロ細孔容積及びメソ細孔容積を表1に列挙する。

30

【0072】

【表1】

表1－実施例1～8及び比較例1～3の概要。

実施例	合成条件					生成物				
	ゲル組成 ^a				結晶化時間 ^c (時間)	SAR ^d	BET ^e ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	外表面積 ^e (m^2/g)	ミクロ細孔容積 ^e (cm^3/g)	6配位Al ^f (%)
	SiO_2	Na_2O	K_2O	H_2O						
Ex1	15	2.30	0.2	1000	67	12.8	—	—	—	—
Ex2 ^b	20	2.67	—	1000	140	16.2	354	11	0.13	12
Ex3	20	3.30	—	1000	67	16.5	—	—	—	—
Ex4	20	3.00	—	1000	67	16.7	—	—	—	—
Ex5	25	3.50	—	1250	67	19.5	—	—	—	—
Ex6	30	6.00	—	3000	67	19.5	—	—	—	—
Ex7 ^b	25	3.33	—	1250	46	19.8	356	19	0.12	—
Ex8	25	3.04	—	1250	67	20.0	—	—	—	—
CE1 ^b	15	2.50	2.50	750	42	12.1	350	16	0.12	—
CE2	20	1.33	1.33	1000	92	16.3	353	23	0.12	—
CE3	20	2.67	2.67	1000	62	19.9	363	22	0.13	—

40

^a 1.0 Al_2O_3 に対する比としての全てのモル量。

50

^b アルミニウム源として水酸化アルミニウムの代わりにアルミン酸ナトリウムを使用して調製した。

^c 全ての合成を 180℃で行った。

^d XRF によって求めた。

^e 87KでのAr吸着によって求めた。それぞれ、t-ブロット法及びRouquerol最適化法によって評価したマイクロ細孔容積、BET/外部表面積。

^f 27Al固体MAS-NMRを、観察された全ての等方性ピークを網羅するために80ppm～-30ppmの範囲にわたって、そして、6配位Alのみを網羅するために15ppm～-30ppmの範囲にわたって積分することによって求めた。

【0073】

10

実施例2：選択的接触還元（SCR）性能

実施例2及び7並びに比較例CE2及びCE3からのH型FERゼオライトを、脱塩水に溶解させた必要量のシュウ酸第二鉄アンモニウムを使用して含浸した。Fe含浸ゼオライトを100℃で一晩乾燥させ、次いで、N₂及びH₂O中、500～700℃の温度で1時間が焼した。この場合は鉄をゼオライトに添加して、ゼオライトの総重量に基づいて3.0重量%の鉄を有するFERを得た。

【0074】

各鉄FERゼオライト試料の一部を、10体積%のH₂Oを含む空气中、650℃で50時間水熱エージングした。

【0075】

20

鉄FERゼオライトのペレット化された新鮮な及びエージングされた試料を試験装置に入れた。ある温度範囲にわたるゼオライトのSCR性能を評価するために、ゼオライトを、次の特性を有する模擬ディーゼルエンジン排気ガス流に曝露した：525ppm NH₃、500ppm NO、12%O₂、5%H₂O、200ppm CO、及び4.2%CO₂、SV=60K h⁻¹。試料を上述のガス混合物に150℃で曝露し、NO_x転化率及びN₂O選択性を様々な定常状態温度150～450℃で測定した。

【0076】

図4及び図5の両方に示されるように、実施例2及び7からの新鮮鉄FERは、同様のSARを有する2つの比較例2及び3と比較して、250～300℃の温度範囲において著しく高いNO_x転化率を達成した。実施例2及び7からの2つのFER試料の250～350℃の温度範囲におけるより高いNO_x転化率は、試料が水熱エージングされた後にも達成される。

30

【0077】

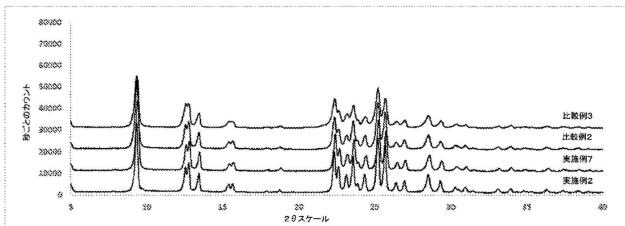
実施例3－固体NMR

TopSpin 4.0ソフトウェアを使用してBruker Advance Neoコンソール上で14.1Tの静磁場強度（ ν_0 （¹H）=600MHz）において、固体NMRを取得した。測定前に、ゼオライト試料を湿潤環境で一晩保管した。粉末試料を、Kel-Fキャップを備えるジルコニアMASローターに充填した。ローターは、室温の精製圧縮空気を用いて回転させた。回転周波数は14kHzであり、リサイクル遅延は0.4秒であった。観察された全ての等方性ピークを網羅する80ppm～-30ppmの範囲及び6配位AlO₆のみを網羅する15ppm～-30ppmの範囲にわたって積分することによって、スペクトルを定量化した。

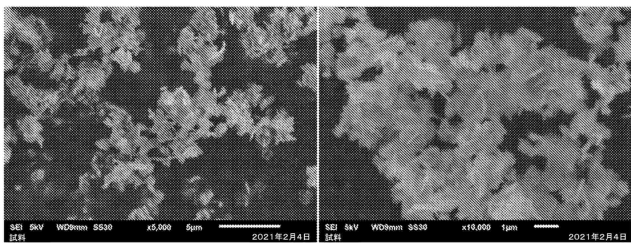
40

【図面】

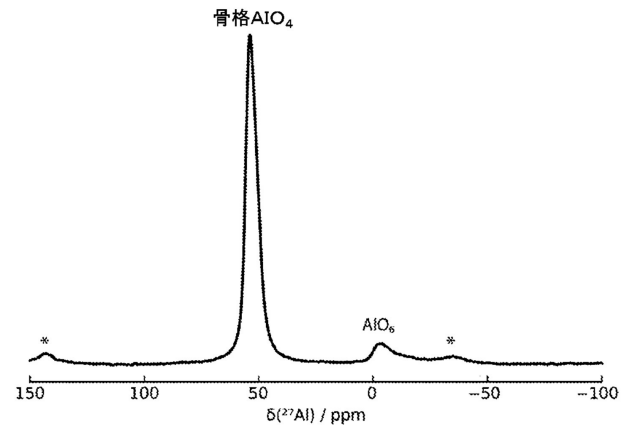
【図 1】



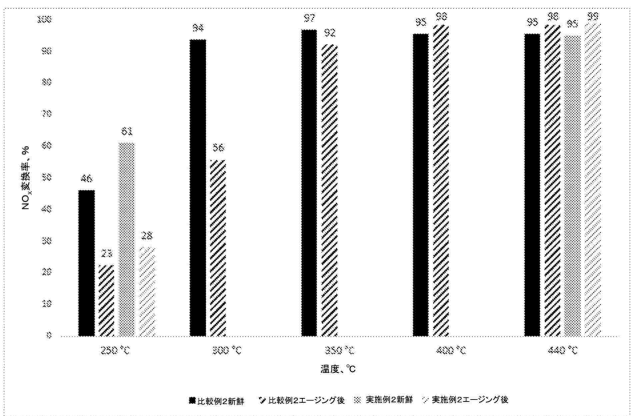
【図 2】



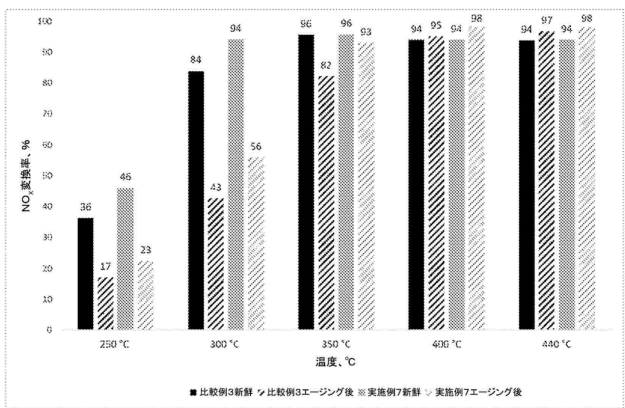
【図 3】



【図 4】



【図 5】



10

20

30

40

50

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/GB2023/051294

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C01B39/44 B01J29/00 ADD.		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C01B B01J		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	ZHANG HAIYAN ET AL: "Organotemplate-free synthesis of high-silica ferrierite zeolite induced by CDO-structure zeolite building units", JOURNAL OF MATERIALS CHEMISTRY, vol. 21, no. 26, 1 January 2011 (2011-01-01), page 9494, XP093063143, GB ISSN: 0959-9428, DOI: 10.1039/c1jm11786f page 9494, left-hand column, paragraph 1 - page 9495, left-hand column, paragraph 1 page 9495, right-hand column, paragraph 2 - page 9496, left-hand column, paragraph 1; figures 3a, 3b; table 1 ----- -/--	1-18
☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 28 July 2023		Date of mailing of the international search report 08/08/2023
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Sevillano Rodriguez

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/GB2023/051294

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	YASUHIRO SUZUKI ET AL: "Cooperative Effect of Sodium and Potassium Cations on Synthesis of Ferrierite", TOPICS IN CATALYSIS, KLUWER ACADEMIC PUBLISHERS-PLENUM PUBLISHERS, NE, vol. 52, no. 1-2, 18 December 2008 (2008-12-18), pages 67-74, XP019689569, ISSN: 1572-9028 page 70, left-hand column, paragraph 1 - right-hand column, paragraph 1; table 1 -----	1-18
A	XU HAO ET AL: "Advances in the Synthesis of Ferrierite Zeolite", MOLECULES, vol. 25, no. 16, 14 August 2020 (2020-08-14), page 3722, XP093062998, DOI: 10.3390/molecules25163722 page 1, paragraph 1 page 6, column 2 - page 7, paragraph 1 -----	1-18
A	ITABASHI ET AL: "A Working Hypothesis for Broadening Framework Types of Zeolites in Seed-Assisted Synthesis without Organic Structure-Directing Agent", JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, vol. 134, no. 28, 1 January 2012 (2012-01-01), pages 11542-11549, XP002735824, ISSN: 0002-7863, DOI: 10.1021/JA3022335 10.1021/JA3022335 page 11542, left-hand column, paragraph 1 - page 11543, left-hand column, paragraph 2 page 11544, left-hand column, paragraph 3 - page 11545, left-hand column, paragraph 1 ----- -/--	1-18

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/GB2023/051294

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CATIZZONE ENRICO ET AL: "New synthesis routes and catalytic applications of ferrierite crystals. Part 2: The effect of OSDA type on zeolite properties and catalysis", MICROPOROUS AND MESOPOROUS MATERIALS, ELSEVIER, AMSTERDAM ,NL, vol. 296, 7 January 2020 (2020-01-07), XP086050202, ISSN: 1387-1811, DOI: 10.1016/J.MICROMESO.2019.109988 [retrieved on 2020-01-07] page 1, left-hand column, paragraph 1 - page 2, right-hand column, paragraph 4 page 2, right-hand column, paragraph 5 - page 3, left-hand column, paragraph 6; table 1 -----	1-18

フロントページの続き

(51)国際特許分類

F I

テーマコード (参考)

B 0 1 J 35/77 (2024.01)**B 0 1 J 35/70****B 0 1 J 37/10 (2006.01)****B 0 1 J 35/77****B 0 1 J 29/68 (2006.01)****B 0 1 J 37/10****B 0 1 J 29/68****A**

,MC,ME,MK,MT,NL,NO,PL,PT,RO,RS,SE,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,KM,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,CV,CZ,DE,DJ,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IQ,IR,IS,IT,JM,JO,JP,KE,KG,KH,KN,KP,KR,KW,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LU,LY,MA,MD,MG,MK,MN,MU,MW,MX,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PA,PE,PG,PH,PL,PT,QA,RO,RS,RU,RW,SA,SC,SD,SE,SG,SK,SL,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,WS,ZA,ZM,ZW

(72)発明者 アイドガン、ウグルサン

イギリス国 アールジー 4 9 エヌエイチ バークシャー レディング ソニング コモン ブランツ
コート ロード ジョンソン マッセイ宛

(72)発明者 グリーン、アレクサンダー ニコラス マイケル

イギリス国 エスジー 8 5 エイチイー ハートフォードシャー ロイストン オーチャード ロード
ジョンソン マッセイ宛

(72)発明者 ラジ、アグネス

イギリス国 アールジー 4 9 エヌエイチ バークシャー レディング ソニング コモン ブランツ
コート ロード ジョンソン マッセイ宛

(72)発明者 トウリーナ、アレッサンドロ

イギリス国 ティーエス 2 3 1 エルビー クリーブランド ビリンガム ベラシス アヴェニュー ジ
ョンソン マッセイ宛

(72)発明者 スペル、ローガン

アメリカ合衆国 3 1 4 0 8 ジョージア州 サバンナ イーライ ウィットニー ブルバード 1 1 5
ジョンソン マッセイ宛

F ターム (参考)

4D148 AA06 AA08 AB01 AB02 AC02 AC03 AC04 AC09 AC10 BA11X

BA16Y BA18Y BA19Y BA26Y BA28Y BA30Y BA31Y BA32Y BA33Y BA34Y BA35Y
BA36Y BA38Y BB17

4G073 BA02 BA04 BA05 BA36 BA57 BA63 BA69 BA75 BA76 BB34

BD06 BD21 CB09 CZ15 FA17 FB11 FB24 FB26 FB50 FC25 FC27
FC30 FD08 FD24 FE05 GA01 GA03 GA12 GB02 GB05 UA05

4G169 AA08 AA09 AA11 BA07A BA07B BB05C BC02C BC03C BC66B CA03

CA07 CA08 CA11 CA13 DA06 EA02Y EA18 EA27 EC03X EC03Y EC06X

EC06Y FA01 FB08 FB14 FB30 FC02 FC07 ZA13A ZB03 ZB09 ZC01

ZD06 ZF05B