

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5322932号
(P5322932)

(45) 発行日 平成25年10月23日 (2013. 10. 23)

(24) 登録日 平成25年7月26日 (2013. 7. 26)

(51) Int. Cl.	F I		
BO1J 29/76 (2006.01)	BO1J 29/76	Z A B A	
BO1J 37/04 (2006.01)	BO1J 37/04	I O I	
BO1J 37/08 (2006.01)	BO1J 37/08		
BO1D 53/94 (2006.01)	BO1D 53/36	I O 2 D	
	BO1D 53/36	I O 2 B	

請求項の数 13 (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願2009-519873 (P2009-519873)
 (86) (22) 出願日 平成19年7月19日 (2007. 7. 19)
 (65) 公表番号 特表2009-543685 (P2009-543685A)
 (43) 公表日 平成21年12月10日 (2009. 12. 10)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2007/006442
 (87) 国際公開番号 W02008/009453
 (87) 国際公開日 平成20年1月24日 (2008. 1. 24)
 審査請求日 平成22年2月25日 (2010. 2. 25)
 (31) 優先権主張番号 102006033452.3
 (32) 優先日 平成18年7月19日 (2006. 7. 19)
 (33) 優先権主張国 ドイツ (DE)

(73) 特許権者 512226099
 ジュートーヘミー イーペー ゲーエムベ
 ーハー ウント コー カーゲー
 S U E D - C H E M I E I P G M B H
 & C O . K G
 ドイツ連邦共和国 80333 ミュンヘ
 ン レンバッハプラッツ 6
 L E N B A C H P L A T Z 6 8 0 3 3
 3 M U E N C H E N G E R M A N Y
 (74) 代理人 110000671
 八田国際特許業務法人

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 金属ドーブゼオライトの製造方法および窒素酸化物の触媒的転化におけるその使用

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(i) (a) ゼオライトと (b) 触媒活性金属の化合物との乾燥混合物を準備する工程と、

(i i) 前記混合物を均質に粉砕する工程と、

(i i i) 前記混合物を反応器で所定の温度まで加熱する工程と、

(i v) 前記混合物を前記所定の温度で保持する工程と、

(v) 室温に冷却して金属ドーブゼオライトを得る工程と、を含み、

前記加熱する工程中の反応器の内部圧力を 0 ~ - 2 0 0 ミリバールの圧力範囲に維持することを特徴とする、金属ドーブゼオライトの製造方法。

【請求項 2】

前記反応器の内部圧力は、 - 1 0 ~ - 5 0 ミリバールの圧力範囲に維持することを特徴とする、請求項 1 に記載の製造方法。

【請求項 3】

前記触媒活性金属は、 C u 、 C o 、 R h 、 P d 、 I r 、 P t 、 R u 、 F e 、 N i 、 および V よりなる群から選択されることを特徴とする、請求項 1 または 2 に記載の製造方法。

【請求項 4】

前記工程 (i) において、アンモニウム塩、固体尿素、または固体尿素誘導体から選択される窒素含有化合物を添加することを特徴とする、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の製造方法。

【請求項 5】

前記工程 (i i i) において、前記混合物を 300 ~ 800 の温度まで加熱することを特徴とする、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の製造方法。

【請求項 6】

前記加熱の時間が 60 分 ~ 5 時間であることを特徴とする、請求項 5 に記載の製造方法。

【請求項 7】

前記温度を 8 ~ 20 時間維持することを特徴とする、請求項 6 に記載の製造方法。

【請求項 8】

前記触媒活性金属の化合物を前記乾燥混合物の総量に対して 0.5 ~ 10 重量%の量で添加することを特徴とする、請求項 7 に記載の製造方法。 10

【請求項 9】

SiO₂: Al₂O₃比が 2.5 を超える (> 2.5) シリコンリッチなゼオライトを使用することを特徴とする、請求項 8 に記載の製造方法。

【請求項 10】

ZSM-5 型ゼオライト、Y 型ゼオライト、BETA 型ゼオライト、またはモルデナイト型ゼオライトを使用することを特徴とする、請求項 9 に記載の製造方法。

【請求項 11】

前記ゼオライトは、全体的にまたは部分的にアンモニウム形態で存在することを特徴とする、請求項 10 に記載の製造方法。 20

【請求項 12】

請求項 1 ~ 11 のいずれか 1 項に記載の製造方法により得られうる金属ドーブゼオライトであって、窒素酸化物を窒素へ触媒的に転化する反応に用いられる、金属ドーブゼオライト。

【請求項 13】

NO_x および N₂O の触媒的転化のための、請求項 12 に記載のゼオライトの使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、金属ドーブゼオライトの製造方法、および、特に、窒素酸化物の触媒的転化におけるその使用に関する。 30

【背景技術】

【0002】

金属ドーブゼオライトおよびその使用、特に、例えば排ガス由来の窒素酸化物の触媒的転化における使用は、現在の技術水準で公知である。

【0003】

この金属ドーブゼオライトは、特に、排ガス浄化用の触媒構造体の純粋な形態としてまたは被覆成分としてのいずれかで使用されている。

【0004】

金属ドーブゼオライトは少なくとも 1 つの金属の触媒活性成分でドーブされる。触媒活性金属成分は、一般に遷移金属または貴金属であり、具体的には、銅、コバルト、鉄、ロジウム、プラチナなどのような触媒活性金属である。 40

【0005】

例えば、米国特許第 5271913 号には、窒素酸化物を窒素に転化する、排ガス由来の窒素酸化物の転化用触媒が記載されている。

【0006】

この触媒は、例えばセリウムまたは鉄でドーブされている。そして、当該触媒では、特に Al₂O₃ に対する SiO₂ の比率が 20 以上であるような二酸化ケイ素含有量の高いゼオライトを使用することにより、触媒活性も向上している。 50

【0007】

金属によるゼオライトのドーブ方法としては、米国特許第5271913号に開示されるように、水溶液中でのイオン交換法が挙げられ、米国特許第5171553号にも同様の記載がある。後者の文献では、Si:Alの比率が5~50であるシリコンリッチなゼオライトが活性成分の担体として使用されている。

【0008】

水相イオン交換法で問題が生じるのは、主に、例えば鉄またはバナジウムさらには鉄のように、異なる安定な酸化状態をとりうる触媒活性成分をゼオライトに導入する場合である。通常、これらの酸化状態のうちの一つのみが触媒活性種である。水溶液中でのイオン交換の際に、触媒活性種自体が熱力学的により安定な酸化状態となるまでさらに酸化されることが多い。

10

【0009】

固相合成法もイオン交換法の代替法として知られている。

【0010】

固相イオン交換を通じた鉄によるゼオライトのドーブは、「『Studies in Surface Chemistry and Catalysis』、1994、pp 665~669、pp 43~64(1991)」により公知である。

【0011】

さらに、「『Journal of Catalysis』、167、pp 256~265(1997)」の記事には、固相イオン交換によって得られた鉄、コバルト、および銅がドーブされたゼオライトが記載されている。特に、金属塩含有ゼオライトのアンモニウム形態および/またはH形態の混合物は、室温でボールミルにて機械的混合を行うことにより調製される。しかし、当該記事に開示された金属ドーブゼオライトは、コバルト、銅、および鉄をドーブした場合、650K未満の温度でN₂Oから窒素への転化用触媒として使用すると、ほとんど反応性を有さない。このことは特に、650K未満の温度で実施されるような工業的工程から生じる排ガス中の窒素酸化物、燃焼排ガス中の窒素酸化物、および流動床燃焼における窒素酸化物の同時還元には不利である。

20

【0012】

従来公知の金属ドーブゼオライトが触媒としてさらに不利な点は、特に蒸気および二酸化硫黄を含有する環境(特に、燃焼ガス中)における長期安定性の低下である。

30

【0013】

これらの条件は、通常「熱水条件」ともいわれる。

【0014】

これまでに、金属ドーブゼオライトを嫌気性条件下で製造すると、金属ドーブゼオライトの長期安定性を確保でき、その結果、水性媒体中のFe²⁺カチオンが酸化してFe³⁺を形成すると同時に水酸化鉄が沈殿することを、できる限り遅らせることができることが知られている。

【0015】

これについては、欧州特許第0955080号明細書の提案によれば、金属ドーブゼオライトの長期安定性を増大する目的で、保護雰囲気、特に還元性保護雰囲気(例えば、アンモニアまたは窒素下)の下で固相イオン交換反応の一環としてドーブを行うことにより、焼成時に嫌気性条件となるため、比較的長期安定性の高い金属ドーブゼオライトを触媒として得ることができる、とされる。

40

【0016】

ドーブ材料として好適に使用される金属は、還元特性および硫黄耐性ならびに健康面での許容性の点から、鉄である。

【発明の概要】

【0017】

しかし、上記で既に概説したように、特に鉄を用いたゼオライトの改質に問題が生じるのは、具体的には鉄の塩がより大きな水和シース(sheath)を形成することにより

50

、鉄種のゼオライト孔への移動が困難となったり阻止されたりするためである。

【0018】

欧州特許第0955080号明細書により公知の方法は、不都合なことに、不均一な金属すなわち鉄のドーブを引き起こし、高温であることにより使用される Fe^{2+} が不活性な Fe^{3+} に酸化されることが多い。高温下での焼成の際、欧州特許第0955080号明細書に記載されるように、ゼオライト格子も同様に、 NH_3 および HCl から生成される反応性雰囲気によって損傷を受ける可能性がある。

【0019】

したがって、本発明の目的は、金属によるゼオライトの均一なドーブをゼオライト格子への損傷を併発することなく行い、さらに、現在の技術水準で公知の製造方法に比べてプロセス工学を単純化することを可能とするような製造方法を提供することである。

【0020】

本発明によればこの目的が達成される。すなわち、金属ドーブゼオライトの製造方法は、下記の工程：

(i)(a)ゼオライトと(b)触媒活性金属の化合物との乾燥混合物を準備する工程と、

(ii)前記混合物を均質に粉碎する工程と、

(iii)前記混合物を反応器で所定の温度まで加熱する工程と、

(iv)前記混合物を前記所定の温度で保持する工程と、

(v)室温に冷却して金属ドーブゼオライトを得る工程と、を含み、

前記加熱する工程中の反応器の内部圧力を0～-200ミリバールの圧力範囲に維持することを特徴とする。本明細書において「内部圧力」とは、0～-200ミリバールの上記「負圧」範囲における弱い真空を意味すると解釈される。したがって、負圧は通常0ミリバール未満(< 0)である。そのため、反応器内部は常にわずかに真空となっている。

【0021】

驚くべきことに、反応器をわずかな負圧下で比較的急速に加熱すると、触媒として使用する場合の活性および長期安定性が向上した金属ドーブゼオライトが得られることが明らかになった。負圧は下記の焼成工程の残りの全期間にわたっても維持されることが好ましい。

【0022】

加熱工程中、さらには続く固相反応(工程(iv)、焼成)中において、0～-100ミリバール、好ましくは-10～-50ミリバールのわずかな負圧または真空とすることが特に好ましいことが明らかになった。

【0023】

本発明による製造方法を用いて製造された金属ドーブゼオライトを用いると、欧州特許第0955080号明細書に従って標準圧力で製造された対応する金属ドーブゼオライトに比べて、窒素酸化物を転化する場合に20～50%の活性向上が達成された。

【0024】

驚くべきことに、上記で引用された欧州特許に従った別個の保護雰囲気も同様に不必要であり、触媒活性の Fe^{2+} 中心数の減少も観察されなかった。

【0025】

金属酸化物として算出すると、金属はゼオライトに対して0.5～20重量%の量で含有されることが好ましい。

【0026】

焼成炉では、固相反応時に HCl 、 NH_3 、および水のような気体が分離することにより、炉中に過剰な圧力が発生するが、炉は本発明による負圧範囲に達するように負圧または真空を加えることによって常に均一化される。

【0027】

ゼオライトのドーブは好ましくは、いわゆる深床(deep bed)で生じる。すなわち、ゼオライトは粉末形態で反応器に導入され、その際、粉末の深床は通常5～50c

10

20

30

40

50

m、好ましくは10～20cmの厚さを有する。

【0028】

本発明に係る方法の際、反応器の内部圧力は、好ましくは-10～-150ミリバール、より好ましくは-10～-100ミリバール、特に好ましくは-10～-50ミリバールの弱い真空の範囲に維持することが好ましく、これにより特に優れた反応性および長期安定性を有する金属ドープゼオライトが形成される。

【0029】

触媒活性金属は、Cu、Co、Rh、Pd、Ir、Pt、Ru、Fe、Ni、およびVよりなる群から選択されることが好ましい。触媒活性金属は塩の形態（例えば、硝酸塩、硫酸塩、亜硫酸塩、水酸化物、亜硝酸塩など）または錯体化合物の形態で使用される。

10

【0030】

本発明に係る製造方法の好ましい実施形態では、工程(i)において、アンモニウム塩、尿素、または尿素誘導体から選択される窒素含有化合物を添加する。本明細書において「尿素誘導体」とは結晶形態では存在しない、いわゆる尿素のプリルまたは顆粒（例えば、SKWまたはJaraから入手可能）を意味する。

【0031】

固体の窒素含有化合物、特に、アンモニウム塩、固体の尿素もしくは尿素誘導体を必要に応じて使用することで、焼成の際、窒素含有雰囲気またはアンモニア性雰囲気が自動的に生成されるが、常に負圧が加えられることによって、ゼオライト格子に損害を与えるほど高濃度のアンモニアは含まれない。

20

【0032】

工程(iii)では、混合物を300～800、好ましくは400～600の温度まで加熱する。すなわち、従来の固相工程に比べて、比較的温和な条件が使用され、その結果、ゼオライトへの熱損傷も回避される。

【0033】

本発明に係る製造方法の際、加熱時間は、最新の製造方法におけるより長時間の加熱工程とは異なり、60分～5時間であり、例えば90分～5時間である。

【0034】

乾燥混合物の構成成分間の固相反応（「焼成」）が完結するまで反応を進行させるために、温度を8～20時間、好ましくは10～16時間維持するのが有利である。

30

【0035】

金属化合物形態の触媒活性金属を乾燥混合物の総量に対して0.5～10重量%の量で添加する。

【0036】

SiO₂:Al₂O₃比が2.5を超える(>2.5)、好ましくは10を超える(>10)シリコンリッチなZSM-5型ゼオライト、Y型ゼオライト、BETA型ゼオライト、またはモルデナイト型ゼオライトをゼオライトとして使用することが好ましい。

【0037】

ゼオライトは全体的にまたは部分的にアンモニウム形態で存在し、その結果、加熱の際にアンモニアが自動的に放出される。

40

【0038】

本発明に係る製造方法により得られうる金属ドープゼオライトは、長期にわたり安定で極めて反応性が高いため、特に、燃焼ガス中のNO_xおよびN₂Oの触媒的転化に使用される。当然ながら、例えば工業規模の工程（特に、硝酸およびアジピン酸の製造工程）から生じるNO_xおよびN₂Oの除去全般に好適である。

【実施例】

【0039】

以下に実施例を参照して本発明をより詳細に記載するが、これらに限定して解釈されるべきではない。

【0040】

50

【実施例 1】

$\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ 比が 40 であるアンモニウムゼオライト BETA 5 g をボールミル中で $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (メルク製) (5 重量% Fe_2O_3 と算出される) 0.9 g と 1 時間室温で混合した。続いて、高さ 10 cm の、混合物から構成される深床を焼成炉に配置した。

【0041】

次に、焼成炉を室温から 500 まで 90 分間加熱した。炉の内部圧力を -20 ミリバールに維持した。

【0042】

500 の温度および負圧を 12 時間維持した後に、焼成炉を室温に冷却し、鉄ドーブゼオライトを水で洗浄および乾燥した。

【0043】

続いて、粉末を慣例法によりバインダー (擬ペーマイト) で処理することで、成形された触媒体を得た。

【0044】

【実施例 2】

実施例 1 と同様にして得た様々な触媒を、還元剤としてのメタンを用いた亜酸化窒素 (laughing gas) の触媒還元過程で試験した。適用した負圧の影響を究明するために、炉中の負圧が異なる条件で触媒を調整した。

【0045】

比較試験を、360、GHSV が 10000 時⁻¹ であり、 $\text{CH}_4 / \text{N}_2\text{O}$ 比が 0.25 である条件で行った。

【0046】

N_2O から N_2 への添加を活性粉末の焼成圧力について測定した。

【0047】

【表 1】

触媒製造時の焼成圧力 または真空度(mbar)	+10	±0	-10	-20	-50	-100
N_2O 転化率	60%	72%	96%	97%	90%	85%

【0048】

表 1 からわかるように、焼成の際、0 ~ -100 mbar、特に好ましくは -10 ~ -50 mbar、最も好ましくは -10 ~ -20 mbar が最適圧力であることが観察される。

【0049】

さらに、表 1 から、+10 mbar の圧力下での約 60% の転化率が、-20 mbar の負圧または真空下で焼成された触媒については 97% まで上昇することが理解できる。

【0050】

従来の製造方法 (欧州特許第 0955080 号明細書) により製造された触媒に比べて、本発明に係る製造方法で製造された触媒を使用すると、この触媒反応時の固有活性の差異は約 2 倍である。すなわち、使用する触媒の量を半減することができる。

フロントページの続き

- (72)発明者 ハーゴビン, スーヴィ
南アフリカ共和国, 3900 リチャーズ ベイ, ミーレンシー, カイト フィッシュ ストリート, コーモラント ツー, 41
- (72)発明者 ティスラー, アルノ
ドイツ, 93105 テゲルンハイム, イーザルストラッセ 23
- (72)発明者 ラグナンダン, アシュヴィア
南アフリカ共和国, 3900 カワズール ナタール, リチャーズ ベイ, ピー. オー. ボックス 50444
- (72)発明者 ジャンボール, アティラ
ドイツ, 83209 プリーン, ボーンバーガーストラッセ 1エー
- (72)発明者 ラコツィ, ライネール
ドイツ, 83024 ローゼンハイム, ミッテルヴェーク 21
- (72)発明者 アルソフ, ローデリック
ドイツ, 83024 ローゼンハイム, ボーゼナー ストラッセ 11

審査官 森坂 英昭

- (56)参考文献 特開2002-219338(JP, A)
特開2002-001067(JP, A)
特開平10-310449(JP, A)
欧州特許出願公開第00955080(EP, A1)
M. RAUSCHER, et al., Preparation of a highly active Fe-ZSM-5 catalyst through solid-state ion exchange for the catalytic decomposition of N₂O, Applied Catalysis A: General, 1999年 8月16日, Volume 184, Issue 2, Pages 249-256

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B01J 21/00 - 38/74
B01D 53/94