

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6957902号
(P6957902)

(45) 発行日 令和3年11月2日(2021.11.2)

(24) 登録日 令和3年10月11日(2021.10.11)

(51) Int. Cl. F I
CO1B 37/08 (2006.01) CO1B 37/08
BO1J 29/85 (2006.01) BO1J 29/85 Z A B A

請求項の数 9 (全 21 頁)

(21) 出願番号	特願2017-40350 (P2017-40350)	(73) 特許権者	000006035 三菱ケミカル株式会社 東京都千代田区丸の内1-1-1
(22) 出願日	平成29年3月3日(2017.3.3)	(74) 代理人	100086911 弁理士 重野 剛
(65) 公開番号	特開2018-145044 (P2018-145044A)	(74) 代理人	100144967 弁理士 重野 隆之
(43) 公開日	平成30年9月20日(2018.9.20)	(72) 発明者	堀田 悠介 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地 株式会社三菱化学科学技術研究センター 一内
審査請求日	令和2年2月26日(2020.2.26)	(72) 発明者	嶋 寿 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地 株式会社三菱化学科学技術研究センター 一内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 遷移金属担持A E I型シリコアルミノ磷酸塩及び窒素酸化物浄化処理用触媒

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

骨格構造に少なくともケイ素原子、リン原子及びアルミニウム原子を含むゼオライトに、Ti、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Zr、Mo、W、Pt、Au、及びCeよりなる群から選ばれる少なくとも1種の遷移金属を担持させる遷移金属担持A E I型シリコアルミノ磷酸塩の製造方法であって、

該ゼオライトの遷移金属担持量が0.5重量%以上10.0重量%以下であり、

ゼオライト骨格構造中のケイ素原子とアルミニウム原子とリン原子の合計に対するケイ素原子のモル比xが0.01~0.20であり、

SEM像から得られる平均1次粒子径が1µm以上50µm以下であり、

平均1次粒子径に対する粒度分布から得られるメジアン径の比が10以下であり、

前記ゼオライトに前記遷移金属を固相イオン交換法、含浸担持法、又は噴霧乾燥法により担持させることを特徴とする遷移金属担持A E I型シリコアルミノ磷酸塩の製造方法。

【請求項2】

前記ゼオライトに前記遷移金属を含浸担持法により担持させることを特徴とする請求項1に記載の遷移金属担持A E I型シリコアルミノ磷酸塩の製造方法。

【請求項3】

前記遷移金属として少なくともCuまたはFeを含むことを特徴とする請求項1又は2に記載の遷移金属担持A E I型シリコアルミノ磷酸塩の製造方法。

【請求項4】

10

20

前記遷移金属がCuであることを特徴とする請求項1又は2に記載の遷移金属担持AEI型シリコアルミノ燐酸塩の製造方法。

【請求項5】

前記遷移金属担持量が1.0重量%以上7.0重量%以下である請求項1ないし4のいずれか1項に記載の遷移金属担持AEI型シリコアルミノ燐酸塩の製造方法。

【請求項6】

前記遷移金属担持量が2.0重量%以上7.0重量%以下である請求項1ないし4のいずれか1項に記載の遷移金属担持AEI型シリコアルミノ燐酸塩の製造方法。

【請求項7】

前記ケイ素原子のモル比xが0.03~0.15である請求項1ないし6のいずれか1項に記載の遷移金属担持AEI型シリコアルミノ燐酸塩の製造方法。

10

【請求項8】

前記ケイ素原子のモル比xが0.04~0.10である請求項1ないし6のいずれか1項に記載の遷移金属担持AEI型シリコアルミノ燐酸塩の製造方法。

【請求項9】

請求項1ないし8のいずれか1項に記載の遷移金属担持AEI型シリコアルミノ燐酸塩の製造方法により遷移金属担持AEI型シリコアルミノ燐酸塩を製造し、この遷移金属担持AEI型シリコアルミノ燐酸塩を用いて窒素酸化物浄化処理用触媒を製造する窒素酸化物浄化処理用触媒の製造方法。

【発明の詳細な説明】

20

【技術分野】

【0001】

本発明は、耐水性の高い遷移金属担持AEI型シリコアルミノ燐酸塩（以下、「AEI型SAPO」という）、及び窒素酸化物浄化処理用触媒に関する。

【背景技術】

【0002】

シリコアルミノ燐酸塩（以下、「SAPO」という）は、1984年にユニオンカーバイド社（UCC）によって開発された。このSAPOは、 PO_2^+ 、 AlO_2^- 及び SiO_2 の四面体で三次元骨格構造を構成している。

【0003】

30

上記のSAPOのうち、AEI型SAPOが有用な触媒であるとの報告例があり、例えば非特許文献1では、AEI型SAPOが、MTO反応において、CHA型SAPOより低級オレフィンの転化率が高く寿命が長い触媒として報告されている。非特許文献2には、AEI型SAPOの寿命は、CHA型SAPOに比べて酸強度が少し低いといった性質があり、それはコーキングによる細孔閉塞を抑制しているためであると記載されている。

【0004】

また、非特許文献3には、Cuを担持したAEI型SAPOが窒素酸化物（ NO_x ）の選択的触媒還元（SCR）用の触媒として高い活性を示すことが報告されている。

【0005】

AEI型SAPOには耐水性が低いという問題点がある。例えば、特許文献1には、AEI型SAPOは、水蒸気雰囲気下での酸量維持率が低く、耐水性が低いことが報告されている。そのため、AEI型SAPOは、比較的骨格密度が低く、細孔容量が大きいため、乾燥材や吸着材等として高い性能を示すことが予想されるにもかかわらず、乾燥材や吸着ヒートポンプ（AHP）等に用いるような水吸脱着剤としては適さない。

40

【0006】

SAPOを触媒や吸着材として使用する場合には、粉末をスラリー化しハニカムへ塗布して保持させることが多い。スラリー化の際の吸着熱や、ハニカム塗布後の乾燥・焼成時に水が脱着することにより、SAPOの結晶性が低下する。非特許文献5に記載のSAPOは、水の吸脱着により、骨格元素結合 $Si-O-Al$ 、 $P-O-Al$ の結合角や、結合長が変化する。水の吸着・脱着により、骨格元素結合 $Si-O-Al$ や $P-O-Al$ が分

50

解され、ゼオライト骨格の構造が破壊される。ゼオライト骨格の構造が破壊されれば、触媒表面積の低下によるさらなる触媒活性の低下を招く。

【0007】

非特許文献5、6の通り、SAPOを排ガス浄化用触媒として用いる場合には、鉄、銅など遷移金属をゼオライトに担持することにより高い触媒性能が得られる。

【0008】

非特許文献7に示されるように、Cu担持AEI型SAPOはSCR触媒として広く知られている。工業的に使用されているCu担持CHA型SAPOと細孔径は同じであるが、より高い高温水蒸気耐久性を有している。

【0009】

ディーゼルエンジンで軽油が燃焼する際にはヒドロカーボン（以下、HC）、粒状物質（以下、PM）、NO_x、水蒸気などが発生する。生じた水蒸気はエンジン停止時やアイドリング時など排ガス温度が低下すると、排ガス処理システム中で結露し排ガス浄化触媒に吸着する。吸着した水が脱離する際にゼオライト酸点が開裂し触媒性能が低下してしまう。そのため、耐水性が高い排ガス浄化触媒が求められていた。

【0010】

また、AEI型SAPOは、その合成方法が十分に検討されているとはいえない。例えば、非特許文献9に示されているような水酸化テトラエチルアンモニウム（TEAOH）をテンプレートとして用いる方法では、合成時間が長いうえに200以上の高温が必要となる。非特許文献9及び特許文献1に示されているN,N-ジイソプロピルエチルアミン（DIEA）をテンプレートとして用いる方法が現在最も広く利用されている。この方法は、160～180の比較的温和な合成温度で合成できる点では上述のTEAOHを用いる方法に比べて優れているが、合成に時間が掛かる。また、いずれの方法においても、生成したAEI型SAPO結晶の粒径が非常に小さいので、濾過に時間が掛かり、生産性が非常に低く、工業的製造に適さない。

【0011】

このように、遷移金属担持AEI型SAPOを排ガス浄化触媒等として使用するためには、耐水性が必要である。そのため、従来では得られなかった、より優れた耐水性を有する遷移金属担持AEI型SAPOが求められている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0012】

【特許文献1】特開2014-141385号公報

【非特許文献】

【0013】

【非特許文献1】Industrial & Engineering Chemistry Research, Vol.44, p.6605 (2005)

【非特許文献2】Applied Catalysis A: General, Vol.283, p.197 (2005)

【非特許文献3】Microporous and Mesoporous Materials, Vol.215, p.154 (2015)

【非特許文献4】Microporous and Mesoporous Materials Vol.57, p.157 (2003)

【非特許文献5】Journal of the Chemical Society, Chemical Communications, 1272 (1986)

【非特許文献6】Applied Catalysis B: Environmental 102 (2011) 441-448

【非特許文献7】Journal of Catalysis 319 (2014) 36-43

【非特許文献8】Applied Catalysis, A, General, V

10

20

30

40

50

o l . 1 4 2 p . L 1 9 7 (1 9 9 6)

【非特許文献9】Journal of Physical Chemistry, V o l . 9 8 , p . 1 0 2 1 6 (1 9 9 4)

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0014】

本発明は、耐水性の高い遷移金属担持A E I型S A P O及び窒素酸化物浄化処理用触媒を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0015】

本発明者らは上記課題を解決するために鋭意検討した結果、 $S i / (A l + S i + P)$ モル比が0.01以上0.20以下であって、平均1次粒子径が $1 \mu m$ 以上である遷移金属担持A E I型S A P Oの耐水性が高いことを見出した。本発明者らはまた、A E I型S A P Oの水熱合成の際に用いるテンプレートとして特定の化合物群から2種類以上を併用すると、耐水性が高いS A P Oを、高純度でかつ工業的に利用できる程度の合成時間で製造できることを見出した。

【0016】

本発明はかかる知見に基づくものであり、次を要旨とする。

[1] 骨格構造に少なくともケイ素原子、リン原子及びアルミニウム原子を含むゼオライトに、Ti、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Zr、Mo、W、Pt、Au、及びCeよりなる群から選ばれる少なくとも1種の遷移金属を担持した遷移金属担持A E I型S A P Oであって、

(1) 該ゼオライトの遷移金属担持量が0.5重量%以上10.0重量%以下であり、
 (2) ゼオライト骨格構造中のケイ素原子とアルミニウム原子とリン原子の合計に占めるケイ素原子のモル比 x が0.01~0.20であり、
 (3) SEM像から得られる平均1次粒子径が $1 \mu m$ 以上 $50 \mu m$ 以下であり、
 (4) 平均1次粒子径に対する粒度分布から得られるメジアン径の比が10以下であることを特徴とする遷移金属担持A E I型S A P O。

[2] 前記遷移金属に少なくともCuまたはFeを含むことを特徴とする[1]に記載の遷移金属担持A E I型S A P O。

[3] 前記遷移金属がCuであることを特徴とする[1]に記載の遷移金属担持A E I型S A P O。

[4] 前記遷移金属担持量が1.0重量%以上7.0重量%以下である[1]ないし[3]のいずれかに記載の遷移金属担持A E I型S A P O。

[5] 前記ケイ素原子のモル比 x が0.03~0.15である[1]ないし[4]のいずれかに記載の遷移金属担持A E I型S A P O。

[6] 前記ケイ素原子のモル比 x が0.04~0.10である[1]ないし[4]のいずれかに記載の遷移金属担持A E I型S A P O。

[7] [1]ないし[6]のいずれかに記載の遷移金属担持A E I型S A P Oを含む窒素酸化物浄化処理用触媒。

【発明の効果】

【0017】

本発明によると、耐水性の高い遷移金属担持A E I型S A P Oが提供される。このようなA E I型S A P Oは触媒、吸着材、分離材等に広く使用する事ができる。

【図面の簡単な説明】

【0018】

【図1】実施例A1のA E I型S A P OのXRDパターンである。

【図2】実施例A1のA E I型S A P OのSEM像である。

【図3】実施例B1のA E I型S A P OのNOx浄化性能である。

【図4】比較例A1のA E I型S A P OのXRDパターンである。

10

20

30

40

50

【図5】比較例A1のAEI型SAPOのSEM像である。

【図6】比較例B1のAEI型SAPOのNOx浄化性能である。

【発明を実施するための形態】

【0019】

以下、本発明の実施の形態について詳細に説明するが、以下の説明は、本発明の実施態様の一例（代表例）であり、これらの内容に特定はされない。

【0020】

本発明の遷移金属担持AEI型シリコアルミノ燐酸塩は、骨格構造に少なくともケイ素原子、リン原子及びアルミニウム原子を含むゼオライトに、Ti、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Zr、Mo、W、Pt、Au、及びCeよりなる群から選ばれる少なくとも1種の遷移金属を担持した遷移金属担持AEI型シリコアルミノ燐酸塩であって、該ゼオライトの遷移金属担持量が0.5重量%以上10.0重量%以下であり、ゼオライト骨格構造中のケイ素原子とアルミニウム原子とリン原子の合計に対するケイ素原子のモル比xが0.01~0.20であり、SEM像から得られる平均1次粒子径が1μm以上50μm

10

以下であり、平均1次粒子径に対する粒度分布から得られるメジアン径の比が10以下であることを特徴とする。

【0021】

AEI型SAPO

以下、本発明のAEI型SAPOについて詳細に述べる。

20

【0022】

SAPOとは、米国特許第4,440,871号明細書に記載されているように、結晶質であるとともにマイクロポラスであり PO_2^+ 、 AlO_2^- 及び SiO_2 四面体単位からなる三次元マイクロポラス結晶骨格構造を有する化合物のことである。

【0023】

本発明の遷移金属担持AEI型SAPOは、AEI構造を有する。AEI構造は、国際ゼオライト学会（IZA）で定義される構造コードでAEI構造となる結晶構造である。

【0024】

なお、本発明におけるAEI型SAPOの構造は、X線回折法（X-ray diffraction、以下XRD）により決定する。

30

【0025】

[Si/(Al+Si+P)モル比]

本発明の遷移金属担持AEI型SAPO中の骨格構造に含まれるケイ素原子、アルミニウム原子、リン原子の合計に対するケイ素原子の存在割合Si/(Al+Si+P)モル比xは、0.01以上、好ましくは0.03以上、より好ましくは0.053以上、更に好ましくは0.058以上、最も好ましくは0.063以上である。また、Si/(Al+Si+P)モル比は、0.20以下、好ましくは0.12以下、より好ましくは0.093以下、より好ましくは0.088以下、更に好ましくは0.083以下、最も好ましくは0.80以下である。Si/(Al+Si+P)が上記範囲であると、結晶性が高いため、耐熱性、耐水性、高温水蒸気耐性が高くなる。また、十分な酸量を有するため、固体酸触媒として好適に利用できる。Si/(Al+Si+P)が0.01未満であると結晶に欠陥が生じやすくなり、耐熱性、耐水性が低下する。さらに、酸量が少ないSAPOになる。Si/(Al+Si+P)モル比が0.2超であると、酸量が多すぎて、酸点からの加水分解が生じやすくなり、耐水性が低下する。これにより、このようなSAPOを吸着材、乾燥材や固体酸触媒として用いる場合に、その機能が不十分となる場合がある。

40

【0026】

[Al/(Al+Si+P)モル比]

本発明の遷移金属担持AEI型SAPO中の骨格構造に含まれるケイ素原子、アルミニウム原子、リン原子の合計に対するアルミニウム原子の存在割合Al/(Al+Si+P)モル比は、通常0.3以上、好ましくは0.35以上、より好ましくは0.4以上であ

50

り、通常0.6以下、好ましくは0.55以下である。 $A l / (A l + S i + P)$ が上記範囲内であると、合成時に不純物が混入しにくくなる傾向がある。

【0027】

[$P / (A l + S i + P)$ モル比]

本発明の遷移金属担持A E I型S A P O中の骨格構造に含まれるケイ素原子、アルミニウム原子、リン原子の合計に対するリン原子の存在割合 $P / (A l + S i + P)$ モル比は、好ましくは0.33以上、より好ましくは0.35以上、更に好ましくは0.38以上、最も好ましくは0.4以上であり、通常0.12以下、好ましくは0.58以下、より好ましくは0.56以下、更に好ましくは0.54以下である。 $P / (A l + S i + P)$ が上記下限値以上であると耐水性が高くなり易い。また、 z が上記上限値以下であると、耐水性が高く、固体酸量が多い遷移金属担持A E I型S A P Oとなる。これによって、吸着材、乾燥材、及び固体酸触媒としての機能が高くなる。

10

【0028】

[S i、A l、P以外の原子M e]

本発明の遷移金属担持A E I型S A P Oは、A l、P原子の一部が他の原子(M e)で置換されていても良い。他の原子(M e)としては、例えば、リチウム、マグネシウム、カルシウム、チタン、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、ガリウム、ゲルマニウム、砒素、スズ、硼素、ジルコニウム、パラジウム、などの少なくとも1種があげられるが、これに限定されない。M eは好ましくは、鉄、銅、ガリウムの少なくとも1種である。

20

【0029】

M eのモル比は、特に限定されるものではないが、M e、A l、S i、Pの合計に対するM eのモル比を m とすると、 m は、通常0以上であり、好ましくは0.001以上であり、通常0.2以下、好ましくは0.05以下、より好ましくは0.03以下である。

【0030】

A l、S i、P、M eのモル比は、エネルギー分散型X線分光法(EDX)や、蛍光X線分析(XRF)や、走査型電子顕微鏡-エネルギー分散型X線分光法(SEMEDX)や、誘導結合プラズマ(ICP)元素分析等で測定することができる。EDX、XRF、SEM-EDXでは化学分析によって、元素含有量の値が得られている試料で検量線を作成して、定量することが望ましい。ICPではS A P Oを硝酸、フッ酸や水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどで溶解させて測定することができる。

30

【0031】

[平均1次粒子径]

本発明の遷移金属担持A E I型S A P Oの平均1次粒子径は、1 μ m以上であり、好ましくは1.2 μ m以上であり、より好ましくは1.5 μ m以上であり、最も好ましくは2.0 μ m以上であり、50 μ m以下であり、好ましくは30 μ m以下で、より好ましくは20 μ m以下で、さらに好ましくは15 μ m以下で、最も好ましくは12 μ m以下である。

【0032】

ここで、1次粒子径とは、走査型電子顕微鏡(SEM)で観察される独立した最小単位の粒子のフェレー径であり、平均1次粒子径は、SEMで無作為に抽出した50個以上の1次粒子の1次粒子径を平均した値である。そのため、複数の1次粒子が凝集した2次粒子の直径である2次粒子径や平均2次粒子径と、1次粒子径や平均1次粒子径は異なる。SEMの観察条件は、結晶粒子の形状及び個数が明瞭に観察できるものであれば特に限定されないが、通常2000倍の倍率で撮影する。

40

【0033】

平均1次粒子径が1.0 μ m以上の結晶であると、耐熱性、耐水性が高くなりやすい。一方、50 μ m以下の結晶の平均1次粒子径であれば、S A P Oの結晶内における物質の拡散速度が低下しにくくなる。そのため、例えば、本発明のS A P Oを固体酸触媒として使用する場合、反応速度が低下しにくくなり、副生成物の増加を抑制することができる。

50

また、吸着材や乾燥材として用いる場合に吸着速度が低下しにくくなる。

【0034】

平均1次粒子径が1.0 μm未満であると、拡散速度が大きくなりすぎて、吸着材や乾燥材として用いた際に吸着質の吸脱着に伴う結晶の膨張・収縮が急激になる。さらに、急激な吸脱着は急激な発熱および吸熱を引き起こし、それが更なる結晶の膨張・収縮を引き起こす。その結果、結晶構造の破壊が生じ、吸着容量が低下するため、吸脱着繰返しの耐久性の低下を招く。

【0035】

一般に、ゼオライトの熱や吸着質の吸脱着に伴う膨張・収縮には異方性があることが知られている。例えば、Journal of the Chemical Society, Chemical Communications, p. 544 (1993) (非特許文献6)には、CHA型SAPOの水吸脱着に伴う格子定数の変化がa軸とc軸で異なることが示されている。したがって、粒子が凝集した2次粒子の状態であると、2次粒子を形成する個々の1次粒子がそれぞれ異なる方向に膨張・収縮することになる。そのため、個々の1次粒子の連結部分が、温度変化や吸着質の吸脱着に伴う膨張収縮によって破壊されやすくなる。また、破壊によって新たに生じた界面は、欠陥が多く、水による加水分解が生じやすい。したがって、凝集粒子は機械的、熱的な耐久性および耐水性が低い。本発明のAEI型SAPOは、凝集しないことが好ましい。

【0036】

[結晶形態]

本発明による遷移金属担持AEI型SAPOは、その結晶の60%以上、好ましくは70%以上、より好ましくは80%以上、最も好ましくは90%が、立方晶または直方晶の形態であることが好ましい。上記下限値以上であると、結晶の機械的強度が高く、本発明のSAPOを造粒、成型等の加工を施した際に破壊による機能低下が生じにくくなる傾向がある。

【0037】

本明細書では、下記<アスペクト比の測定及び算出方法>で測定及び算出された平均アスペクト比1.25以下の場合を立方晶とする。平均アスペクト比は1.25以下、すなわち立方晶が最も好ましい。

【0038】

アスペクト比が3以下、すなわち立方晶に近い形状であるほど、結晶の機械的強度が高く、本発明のAEI型SAPOを造粒、成型等の加工を施した際に破壊による機能低下が生じにくくなる。

【0039】

直方晶の場合、その平均アスペクト比は、4以下であることが好ましく、3以下がより好ましく、2.5以下がより好ましく、2以下がさらに好ましく、1.5以下がとりわけ好ましい。

<平均アスペクト比の測定及び算出方法>

アスペクト比は、水平フェレー径の値から垂直フェレー径の値を割って得られる値またはその逆数のうち、1以上となる値を意味する。上述した平均1次粒子径を求めた50個の1次粒子それぞれのアスペクト比の相加平均をもって平均アスペクト比とする。

【0040】

[(メジアン径)/(平均1次粒子径)]

本発明の粒子は凝集せず、1次粒子径の分布が均一であることが望ましい。均一であるほど結晶の機械的強度が高く、造粒、成型等の加工を施した際に破壊による機能低下が生じにくくなる。また、1次粒子間にケイ素原子原料等の未反応原料が存在する場合、加水分解による構造破壊が生じやすくなるため、凝集のない粒子であることが好ましい。平均1次粒子径に対するメジアン径の比すなわち(メジアン径)/(平均1次粒子径)が10以下であることが好ましく、7.5以下が好ましく、5.0以下がより好ましく、4以下がさらに好ましく、3以下がとりわけ好ましい。全ての粒子が凝集しない場合にメジアン

10

20

30

40

50

径と平均1次粒子径が一致し、その比は1となり最も好ましい。

【0041】

[比表面積]

本発明の遷移金属担持AEI型SAPOの比表面積は、 $400\text{ m}^2/\text{g}$ 以上が好ましく、 $450\text{ m}^2/\text{g}$ 以上がより好ましく、 $500\text{ m}^2/\text{g}$ 以上がさらに好ましく、 $550\text{ m}^2/\text{g}$ 以上が最も好ましい。比表面積が高くなるほど、これを触媒等として使用した場合に触媒活性が高くなる傾向にあり、また吸着剤、乾燥材等として用いた場合に吸着容量が大きくなる。

【0042】

比表面積が $400\text{ m}^2/\text{g}$ 未満である場合、遷移金属担持AEI型SAPOの結晶性が低い及び/又は結晶が部分的に崩壊して細孔を閉塞している可能性がある。結晶性が低いと水蒸気の吸脱着の繰返しによる膨張・収縮によって結晶構造がより破壊されやすくなる。また、結晶が部分的に崩壊して細孔が閉塞している場合、水を吸脱着した際に、閉塞した部分は吸脱着しないため膨張・収縮しないがその他の部分は膨張・収縮を起こすため、閉塞箇所と非閉塞箇所の間で結晶の破壊が生じる恐れがある。試料の比表面積は、窒素吸着測定により算出できる。

10

【0043】

[イオン交換サイト]

本発明の遷移金属担持AEI型SAPOは、その骨格構造を構成する成分及び担持遷移金属とは別に、他のカチオンとイオン交換可能なカチオン種を含んでいてもよい。そうしたカチオン種としては、プロトン(H^+)、Li、Na、K等のアルカリ元素、Mg、Ca、Sr等のアルカリ土類元素が挙げられる。中でも、 H^+ 、Mg、Ca、Sr、が好ましく、 H^+ 、Ca、Srがより好ましく、 H^+ 、Caがさらに好ましい。 H^+ 、Ca、Srを含むことで、耐水性向上が期待できるため好ましい。 H^+ を含むことで、耐熱性向上が期待できるため好ましい。

20

【0044】

[担持する遷移金属]

本発明の遷移金属担持AEI型SAPOは、その骨格構造を構成する成分とは別に、触媒の活性サイトとして遷移金属を担持している。担持された遷移金属はイオン性、金属、酸化物、水酸化物など状態は問わないが、イオン性または酸化物であることが好ましい。より好ましくはイオン性である。遷移金属としては、Ti、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Zr、Mo、W、Pt、Au、Ceなどが挙げられる。中でも、Ti、Fe、Ni、Cu、Pt、Au、Ceが好ましく、Fe、Cu、Ceがより好ましく、Fe、Cuがさらに好ましい。

30

【0045】

なお、「遷移金属」とは、必ずしも元素状のゼロ価の状態にあることをいうものではない。「遷移金属」という場合、AEI型SAPO中に担持された存在状態、例えばイオン性のまたはその他の種としての存在状態を含む。

【0046】

遷移金属の担持量は、ゼオライトに対しての重量百分比で通常0.1%以上、好ましくは0.5%以上、より好ましくは1%以上、さらに好ましくは1.5%以上であり、通常10%以下、好ましくは8%以下、より好ましくは5%以下、さらに好ましくは4%以下である。前記下限値未満では活性点が少なくなる傾向があり、触媒性能を発現しない場合がある。前記上限値超過では金属の凝集が著しくなる傾向があり、触媒性能が低下する場合がある。

40

【0047】

遷移金属担持AEI型SAPOの製造方法

本発明の遷移金属担持AEI型SAPOは、通常、アルミニウム原子原料、リン原子原料、ケイ素原子原料(他の原子Meを含む場合は、さらに他の原子(Me)原料)およびテンプレートを混合して原料混合物を調製した後、水熱合成し、次いでテンプレートを除

50

去した後に遷移金属を担持させることにより製造される。

【 0 0 4 8 】

[アルミニウム原子原料]

ゼオライトのアルミニウム原子原料は特に限定されず、通常、擬ペーマイト、アルミニウムイソプロポキシド、アルミニウムトリエトキシド等のアルミニウムアルコキシド、水酸化アルミニウム、アルミナゾル、アルミン酸ナトリウムなどであって、擬ペーマイトが好ましい。

【 0 0 4 9 】

[リン原子原料]

ゼオライトのリン原子原料は通常リン酸であるが、リン酸アルミニウムを用いてもよい。

10

【 0 0 5 0 】

[ケイ素原子原料]

ゼオライトのケイ素原子原料は特に限定されず、通常、ヒュームドシリカ、シリカゾル、コロイダルシリカ、水ガラス、ケイ酸エチル、ケイ酸メチルなどであって、ヒュームドシリカが好ましい。

【 0 0 5 1 】

[ケイ素原子原料、アルミニウム原子原料及びリン原子原料のモル比]

ケイ素原子原料、アルミニウム原子原料およびリン原子原料のモル比（酸化物としてのモル比）の好ましい範囲は次の通りである。 SiO_2 / Al_2O_3 の値は通常、0より大きく、好ましくは0.02以上であり、また通常0.5以下であり、好ましくは0.4以下、さらに好ましくは0.3以下である。また同様の基準での P_2O_5 / Al_2O_3 の比は通常0.6以上、好ましくは0.7以上、さらに好ましくは0.8以上であり、通常1.3以下、好ましくは1.2以下、さらに好ましくは1.1以下である。

20

【 0 0 5 2 】

水熱合成によって得られるゼオライトの組成は原料混合物の組成と相関があり、所望の組成のゼオライトを得るためには原料混合物の組成を適宜設定する。

【 0 0 5 3 】

[種結晶]

上記の各原料の混合物には、所望により、SAPOの結晶を種結晶（シード）として加えても良い。シードとして用いるSAPOの種類は特に限定されないが、AEI型SAPOと同様にダブル6員環をビルディングユニットとして含む結晶が好ましい。その中でもFAU、AEI、CHA型のSAPOがより好ましい。

30

【 0 0 5 4 】

[水]

水の割合は、アルミニウム原子原料に対して、モル比で通常3以上、好ましくは5以上、さらに好ましくは10以上であって、通常200以下、好ましくは150以下、さらに好ましくは120以下である。

【 0 0 5 5 】

[他の原料成分]

原料混合物には、所望により、上記以外の成分を含有させても良い。このような成分としては、リチウム、マグネシウム、カルシウム、チタン、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、ガリウム、ゲルマニウム、砒素、スズ、硼素、ジルコニウム、パラジウムなどの水酸化物や塩があげられる。これらの中でも、好ましくは、鉄、銅、ガリウムなどの水酸化物や塩があげられる。また、原料混合物は、アルコール等の親水性有機溶媒を含んでもよい。原料混合物中の水酸化物や塩の含有割合は、 Al_2O_3 に対してモル比で通常0.2以下、好ましくは0.1以下である。アルコール等の親水性有機溶媒の含有割合は、水に対してモル比で通常0.5以下、好ましくは0.3以下である。

40

【 0 0 5 6 】

50

[テンプレート]

本発明で用いられるテンプレートは、(A)アミン及びアンモニウム塩から選ばれる2種以上、又は、(B)2種以上の非環状アルキルアミンであることが好ましい。

(A)アミン及びアンモニウム塩から選ばれる2種以上

【0057】

<(A)アミン及びアンモニウム塩から選ばれる2種以上よりなるテンプレートの説明>

(1)アミン

アミンの種類は特に限定されるものではないが、第1級アミン、第2級アミン、第3級アミンが好ましい。後述のアルキルアミンのアルキル基は一部水酸基等の置換基を有していてもよい。このアルキル基の炭素数は1以上9以下が好ましい。なお、アミンの分子量は、通常30以上、好ましくは45以上、さらに好ましくは60以上で、通常250以下、好ましくは200以下、さらに好ましくは150以下である。

【0058】

第1級アミンとしては、イソプロピルアミン、t-ブチルアミン、ネオペンチルアミン、エチレンジアミン等が挙げられる。

【0059】

第2級アミンとしては、ジエチルアミン、N-メチル-n-ブチルアミン、N-メチルイソブチルアミン、N-メチル-t-ブチルアミン、N-メチル-n-ペンチルアミン、N-エチル-n-プロピルアミン、N-エチル-n-ブチルアミン、ジ-n-プロピルアミン、ジ-n-ブチルアミン、ジイソブチルアミン、ジ-n-ペンチルアミン、N-メチルエタノールアミン、ヘキサメチレンイミン、モルホリン、ピペリジン、3,5-ジメチルピペリジン等が挙げられ、中でもジエチルアミン、N-メチル-n-ブチルアミン、N-メチルイソブチルアミン、N-メチル-t-ブチルアミン、N-メチル-n-ペンチルアミン、N-エチル-n-プロピルアミン、N-エチル-n-ブチルアミン、ジ-n-プロピルアミンが好ましく、ジエチルアミン、N-メチル-n-ブチルアミン、N-メチルイソブチルアミン、3,5-ジメチルピペリジンがより好ましく、ジエチルアミン、N-メチル-n-ブチルアミン、N-メチルイソブチルアミンが特に好ましい。

【0060】

第3級アミンとしては、トリエタノールアミン、N,N-ジメチルエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、ジメチルエチルアミン、ジイソプロピルエチルアミン、N-メチルピペリジン、N-メチル-3,5-ジメチルピペリジン等が挙げられ、中でもジメチルエチルアミン、ジイソプロピルエチルアミン、N-メチルピペリジン、N-メチル-3,5-ジメチルピペリジンが好ましく、ジイソプロピルエチルアミン、N-メチルピペリジン、N-メチル-3,5-ジメチルピペリジンがより好ましく、ジイソプロピルエチルアミンが特に好ましい。

【0061】

(2)アンモニウム塩

アンモニウム塩の種類は特に限定されるものではないが、炭素数4以下の直鎖アルキル基を含むアルキルアンモニウム塩が好ましい。また、6員環構造を有する管状アンモニウム塩が好ましい。

【0062】

この様なアンモニウム塩としては、テトラメチルアンモニウム塩、テトラエチルアンモニウム塩、テトラプロピルアンモニウム塩、テトラブチルアンモニウム塩、N,N-ジメチル-3,5-ジメチルピペリジニウム塩等があげられ、テトラエチルアンモニウム塩、N,N-ジメチル-3,5-ジメチルピペリジニウム塩がより好ましい。

【0063】

塩の種類は特に限定されるものではないが、フッ化物塩、塩化物塩、臭化物塩、ヨウ化物塩などのハロゲン化物塩、水酸化物塩が好ましく、水酸化物塩がより好ましい。

【0064】

以上説明した(A)のテンプレートとしては、少なくとも1種の第3級アミン又は/及

10

20

30

40

50

び第2級アミンを使用することが好ましく、第3級アミンと第2級アミンを併用することがより好ましい。

【0065】

<(B)2種以上の非環式アルキルアミンよりなるテンプレートの説明>

非環式アルキルアミンの種類は特に限定されるものではないが、第1級非環式アルキルアミン、第2級非環式アルキルアミン、第3級非環式アルキルアミンが好ましい。非環式アルキルアミンのアルキル基は一部水酸基等の置換基を有していてもよい。アルキル基の炭素数は1以上9以下が好ましい。非環式アルキルアミンの分子量は、通常、30以上、好ましくは45以上、さらに好ましくは60以上で、通常、250以下、好ましくは200以下、さらに好ましくは150以下である。

10

【0066】

第1級非環式アルキルアミンとしては、イソプロピルアミン、t-ブチルアミン、ネオペンチルアミン、エチレンジアミン等が挙げられる。

【0067】

第2級非環式アルキルアミンとしては、ジエチルアミン、N-メチル-n-ブチルアミン、N-メチルイソブチルアミン、N-メチル-t-ブチルアミン、N-メチル-n-ペンチルアミン、N-エチル-n-プロピルアミン、N-エチル-n-ブチルアミン、ジ-n-プロピルアミン、ジ-n-ブチルアミン、ジイソブチルアミン、ジ-n-ペンチルアミン、ジメチルエチルアミン、N-メチルエタノールアミンが挙げられ、中でもジエチルアミン、N-メチル-n-ブチルアミン、N-メチルイソブチルアミン、N-メチル-t-ブチルアミン、N-メチル-n-ペンチルアミン、N-エチル-n-プロピルアミン、N-エチル-n-ブチルアミン、ジ-n-プロピルアミンが好ましく、ジエチルアミン、N-メチル-n-ブチルアミン、N-メチルイソブチルアミンがより好ましい。

20

【0068】

第3級非環式アルキルアミンとしては、ジメチルエチルアミン、トリエチルアミン、ジイソプロピルエチルアミン、トリ-n-プロピルアミン、トリエチルアミン、トリエタノールアミン、N,N-ジメチルエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミンが挙げられ、中でもジメチルエチルアミン、トリエチルアミン、ジイソプロピルエチルアミンが好ましく、ジイソプロピルエチルアミンがより好ましい。

【0069】

<好適なテンプレート>

テンプレートとしては、少なくとも1種の第3級非環式アルキルアミン又は/及び第2級非環式アルキルアミンを使用することが好ましく、第3級非環式アルキルアミンと第2級非環式アルキルアミンを併用することがより好ましい。

30

【0070】

以下の説明は、テンプレートが上記(A)及び(B)のいずれである場合にもあてはまる。

【0071】

テンプレートの混合比率は、条件に応じて選択する必要がある。

【0072】

2種のテンプレートを混合させるときは、混合させる2種のテンプレートのモル比は、通常1:20から20:1、好ましくは1:10から10:1、より好ましくは1:5から5:1、さらに好ましくは1:3から3:1、最も好ましくは1:2から2:1である。例えば、ジイソプロピルエチルアミンとN-メチル-n-ブチルアミンを用いる場合、ジイソプロピルエチルアミン/N-メチル-n-ブチルアミンのモル比は通常0.05以上、好ましくは0.1以上、さらに好ましくは0.2以上であり、通常20以下、好ましくは10以下、さらに好ましくは9以下である。

40

【0073】

3種のテンプレートを混合させるときは、3つ目のテンプレートのモル比は、上記で混合された2種のテンプレートの合計に対して、通常1:20から20:1、好ましくは1

50

: 10 から 10 : 1、さらに好ましくは 1 : 5 から 5 : 1 である。

【0074】

その他のテンプレートが入っていても良いが、その他のテンプレートはテンプレート全体に対してモル比で通常 20% 以下であり、10% 以下が好ましい。

【0075】

前記 2 つ以上の群から各群につき 1 種以上選択されたテンプレートを混合する順番は特に限定されず、テンプレートを調製した後その他の物質と混合してもよいし、各テンプレートをそれぞれ他の物質と混合してもよい。

【0076】

テンプレートの総量は、原料混合物中のアルミニウム原子原料を酸化物で表したとき Al_2O_3 に対するテンプレートのモル比で、通常 0.2 以上、好ましくは 0.5 以上、さらに好ましくは 1 以上であって、通常 4 以下、好ましくは 3 以下、さらに好ましくは 2.5 以下である。

【0077】

原料混合物にテンプレートを含ませると、合成時間の短縮化、粒径の増大、水蒸気耐性の向上などが可能であり、触媒、吸着材等として好ましい耐久性を有する状態にし、かつそのような AEI 型 SAPO を効率よく生産することができるようになる。

【0078】

原料混合物に複数のテンプレートを混合させて合成を行う手法は、AFI 型及びCHA 型 SAPO においては盛んに研究されている。例えば、特開 2003 - 183020 号公報では、短時間で結晶性良いCHA 型 SAPO が合成できる方法を開示している。そのような合成が可能である理由として、特開 2003 - 183020 号公報では、短時間でのCHA 型 SAPO の合成が可能であるが、結晶化能力が低いといった特徴をもつテンプレートと、CHA 相への結晶化能力は高いが、長い結晶化時間が必要であるといった特徴を持つテンプレートを組み合わせることで、個々のテンプレートの特徴が相乗効果となって現れたと記載している。

【0079】

複数のテンプレートを用いて本発明の AEI 型 SAPO を製造することの利点は、上記のような相乗効果によるものでは説明ができない。例えば、後述の実施例に示すような N, N - ジイソプロピルエチルアミンおよび N - メチルブチルアミンの混合物をテンプレートとした場合を例にとると、N, N - ジイソプロピルエチルアミンは単独でも AEI 型 SAPO のテンプレートとなるが、N, N - ジイソプロピルエチルアミンは、単独では AEI 型を形成せず、CHA 型 SAPO (SAPO - 47) を形成する。上述の相乗効果の考えでは、この場合 AEI 型とCHA 型の混晶や連晶が得られることが予想されるが、驚くべきことに、生成されたのは単相の AEI 型 SAPO であった。さらに、この混合テンプレートを用いて製造された AEI 型 SAPO は、D を単独で用いた場合とまったく異なる粒子形状、結晶性を示しており、D を単独で用いた際の特徴は一切現れていない。また、さらに驚くべきことに、N - メチルブチルアミンと N, N - ジイソプロピルエチルアミンの混合比を変えて、CHA 型 SAPO のテンプレートである、M のモル数を、AEI 型 SAPO のテンプレートである、N, N - ジイソプロピルエチルアミンよりも多くした場合においても、得られた結晶は、同じく単相の AEI 型 SAPO であった。

【0080】

上記のような現象の理由は明らかとはなっていないが、ある種の複数のアミンを組み合わせると、それらが系内においてある種の会合体を形成し、その会合体が新たな AEI 型 SAPO 形成のテンプレートとして働くといった現象が仮説の一つとして考えられる。そのように考えれば、個々のテンプレートの効果が現れないことを説明できる。そして、そのアミン会合体は、AEI のケージ構造に非常に近い形の立体構造を有しているために、より効果の高い AEI 型 SAPO の鑄型として作用し、結果として AEI 型構造をより安定化する効果を発揮し、それによって、結晶化時間が短縮され、結晶性が向上したものと考えられる。

10

20

30

40

50

【 0 0 8 1 】

[原料の混合順序]

上述のケイ素原子原料、アルミニウム原子原料、リン原子原料、テンプレートおよび水を混合して水性ゲルを調合する場合の混合順序は制限がなく、用いる条件により適宜選択すればよいが、通常は、まず水にリン原子原料、アルミニウム原子原料を混合し、これにケイ素原子原料、テンプレートを混合する。

【 0 0 8 2 】

[原料混合物の pH]

原料混合物の pH は通常 5 以上、好ましくは 6 以上、さらに好ましくは 6 . 5 以上であって、通常 10 以下、好ましくは 9 以下、より好ましくは 8 . 5 以下、さらに好ましくは 8 以下である。

10

【 0 0 8 3 】

[水熱合成によるゼオライトの合成]

上記の原料混合物（通常は水性ゲルとなっている。）を耐圧容器に入れ、自己発生圧力下、または結晶化を阻害しない程度の気体加圧下で、攪拌または静置状態で所定温度を保持する事により水熱合成する。水熱合成の反応温度は、通常 100 以上、好ましくは 120 以上、さらに好ましくは 150 以上であって、通常 300 以下、好ましくは 250 以下、さらに好ましくは 220 以下である。この温度範囲のうち、最も高い温度である最高到達温度まで昇温する過程において、80 から 120 までの温度域に 1 時間以上保持されることが好ましく、2 時間以上置かれることがより好ましい。この温度範囲での保持時間が 1 時間未満であると、得られたテンプレート含有ゼオライトを焼成して得られるゼオライトの耐久性が不十分となる場合がある。

20

【 0 0 8 4 】

80 ~ 120 に保持する時間の上限は特に制限はないが、長すぎると生産効率の面で不都合な場合があり、通常 100 時間以下、生産効率の点で好ましくは 24 時間以下である。

【 0 0 8 5 】

昇温パターンは、特に制限はなく、例えば、単調に増加させるパターン、階段状に変化させるパターン、振動等上下に変化させるパターン、これらを組み合わせたパターンなどのいずれでもよい。通常、制御の容易さから、昇温速度をある値以下に保ちながら、単調に昇温するパターンが好適である。

30

【 0 0 8 6 】

水熱合成工程においては、最高到達温度付近に所定時間保持するのが好ましい。最高到達温度付近とは、最高到達温度より 5 低い温度乃至最高到達温度を意味する。最高到達温度に保持する時間は、原料混合物の組成にもよるが、通常 0 . 5 時間以上、好ましくは 3 時間以上、さらに好ましくは 5 時間以上であって、通常 30 日以下、好ましくは 10 日以下、さらに好ましくは 4 日以下である。

【 0 0 8 7 】

最高到達温度に保持した後の降温パターンは、特に制限はなく、階段状に変化させるパターン、最高到達温度以下で、振動等上下に変化させるパターン、およびこれらを組み合わせたパターンなどのいずれでもよい。通常、制御の容易さ、得られるゼオライトの耐久性の観点から、最高到達温度に保持した後、100 から室温までの温度に単調に降温するのが好適である。

40

【 0 0 8 8 】

[テンプレートの除去]

水熱合成後、生成物であるテンプレートを含有したゼオライトを水熱合成反応液より分離する。テンプレートを含有したゼオライトの分離方法は特に限定されない。通常、濾過またはデカンテーション等により分離し、水洗、室温から 150 以下の温度で乾燥して生成物を得ることができる。

【 0 0 8 9 】

50

テンプレートを含有したゼオライトからテンプレートを除去することでプロトン型（H⁺型）のSAPOが得られる。テンプレートの除去方法は特に限定されない。通常、空気または酸素含有の不活性ガス、あるいは不活性ガスの雰囲気下に400 から700 の温度で焼成したり、エタノール水溶液、HCl含有エーテル等の抽出溶剤による抽出等の方法により、含有する有機物を除去することができる。好ましくは製造性の面で焼成による除去が好ましい。

【0090】

テンプレートの除去は、遷移金属をAEI型SAPOに担持させる前であってもよく、後であってもよい。即ち、テンプレートを除去したゼオライトに金属を担持してもよく、テンプレートを含有したゼオライトに金属を担持した後にテンプレートを除去してもよい。製造工程が少なく、簡便な点でテンプレートを含有したゼオライトに金属を担持した後にテンプレートを除去することが好ましい。

10

【0091】

AEI型SAPOに金属を担持する場合、一般的に用いられるイオン交換法ではテンプレートを焼成除去したAEI型SAPOを用いる。これは、テンプレートが除去された細孔に金属がイオン交換することにより、イオン交換AEI型SAPOを製造するためであり、テンプレートを含有したAEI型SAPOはイオン交換ができないため、触媒の製造には不向きである。

【0092】

テンプレートを除去してから遷移金属担持を行う場合のテンプレート除去は、通常、空気または酸素含有の不活性ガス、あるいは不活性ガスの雰囲気下において、通常400以上900以下の温度で焼成する方法、エタノール水溶液、HCl含有エーテル等の抽出剤により抽出する方法等の種々の方法により行う。

20

【0093】

[遷移金属の担持方法]

テンプレートを含有したゼオライトに遷移金属を担持させるには、例えば、遷移金属塩の水溶液にゼオライトを含浸させたのちに焼成しテンプレートを除去する方法や、水熱合成前のゲルに遷移金属原料を添加し遷移金属担持ゼオライトを直接水熱合成する方法などが挙げられる。テンプレートを除去したゼオライトに遷移金属を担持させるには、例えば、イオン交換法、含浸担持法、沈殿担持法、固相イオン交換法、CVD法、噴霧乾燥法等、好ましくは、固相イオン交換法、含浸担持法、噴霧乾燥法である。

30

【0094】

[遷移金属原料]

AEI型SAPOに担持させる遷移金属原料は特に限定されず、通常、遷移金属の硫酸塩、硝酸塩、リン酸塩、塩化物、臭化物等の無機酸塩、酢酸塩、シュウ酸塩、クエン酸塩等の有機酸塩、ペンタカルボニル、フェロセン等の有機金属化合物などが使用される。これらのうち、水に対する溶解性の観点からは無機酸塩、有機酸塩が好ましい。場合によってはコロイド状の酸化物、あるいは微粉末状の酸化物を用いても良い。

【0095】

遷移金属原料としては、遷移金属種、或いは化合物種の異なるものの2種以上を併用してもよい。

40

【0096】

なお、前述の通り「遷移金属」とは、必ずしも元素状のゼロ価の状態にあることをいうものではない。「遷移金属」という場合、AEI型SAPO中に担持された存在状態、例えばイオン性のまたはその他の種としての存在状態を含む。

【0097】

[本遷移金属担持AEI型SAPOの使用方法]

本遷移金属担持AEI型SAPOは、窒素酸化物を浄化するための触媒として使用することができる。具体的には、例えば、本遷移金属担持AEI型SAPOを、窒素酸化物を含む排ガスを接触させて排ガス中の窒素酸化物の浄化に用いることができる。

50

なお、本遷移金属担持A E I型S A P Oの使用形態は特に制限されるものではなく、例えば、本遷移金属担持A E I型S A P Oを含む触媒の混合物を成形（成膜を含む）等により、成形体等の所定の形状とした、窒素酸化物浄化用素子として使用しても良い。

【0098】

上記排ガスには窒素酸化物以外の成分が含まれていてもよく、例えば、炭化水素、一酸化炭素、二酸化炭素、水素、窒素、酸素、硫黄酸化物、水が含まれていてもよい。

窒素酸化物含有排ガスとしては、具体的には、本ディーゼル自動車、ガソリン自動車、定置発電・船舶・農業機械・建設機械・二輪車・航空機用の各種ディーゼルエンジン、ボイラー、ガスタービン等から排出される多種多様な窒素酸化物含有排ガスが挙げられる。

【0099】

本遷移金属担持A E I型S A P Oを使用する際の、触媒と排ガスの接触条件としては特に限定されるものではないが、排ガスの空間速度は通常100/h以上、好ましくは1000/h以上であり、更に好ましくは5000/h以上であり、通常50000/h以下、好ましくは40000/h以下、更に好ましくは20000/h以下であり、温度は通常100以上、より好ましくは125以上、更に好ましくは150以上、通常1000以下、好ましくは800以下、更に好ましくは600以下、特に好ましくは500以下で用いられる。

【0100】

なお、このような排ガス処理時には、本遷移金属担持A E I型S A P Oに、還元剤を共存させて使用することもでき、還元剤を共存させることにより、浄化を効率よく進行させることができる。還元剤としては、アンモニア、尿素、有機アミン類、一酸化炭素、炭化水素、水素等の1種又は2種以上が用いられ、好ましくはアンモニア、尿素が用いられる。

【実施例】

【0101】

以下に、本発明を実施例及び比較例によりさらに具体的に説明するが、本発明は以下の実施例によって限定されるものではない。以下の実施例及び比較例における評価方法、各種測定方法、分析方法等は次の通りである。

【0102】

[触媒活性の評価]

調製したゼオライト試料をプレス成形後、破碎して篩を通し、0.6~1mmに整粒した。整粒したゼオライト試料1mlを常圧固定床流通式反応管に充填した。ゼオライト層に下記表1の組成のガスを空間速度SV=20000/hで流通させながら、ゼオライト層を加熱した。所定温度において、出口NO濃度が一定となったとき、

$$NO \text{ 浄化率} (\%) = \{ (\text{入口} NO \text{ 濃度}) - (\text{出口} NO \text{ 濃度}) \} / (\text{入口} NO \text{ 濃度}) \times 100$$

の値によって、ゼオライト試料の浄化性能（窒素酸化物除去活性）を評価した。

【0103】

【表1】

ガス成分	濃度
NO	350ppm
NH ₃	385ppm
O ₂	15体積%
H ₂ O	5体積%
N ₂	上記成分の残部

【0104】

[水没試験]

遷移金属担持 A E I 型 S A P O 3.0 g と脱塩水 12.0 g を混合し、100 ml フッ素樹脂製内筒に封入し、ステンレス製オートクレーブに入れた。100 のオーブンで 6 時間加熱した。室温まで冷却し内筒からスラリーを取り出し、減圧濾過した。ウェットケーキを 100 で一晩乾燥し、水没試験後のサンプルを得た。

【 0 1 0 5 】

[X R D の測定方法]

装置：BRUKER 社製 D 2 PHASER

X 線源：Cu - K 線

出力設定：30 kV ・ 10 mA

発散スリット：0.2°

入射側ソラーズスリット：2.5°

受光側ソラーズスリット：2.5°

検出部開き角度：5.0°

Ni フィルター：2.5%

回折ピークの位置：2 (回折角)

測定範囲：2 = 3 ~ 50°

スキャン速度：0.41° (2 / sec)

【 0 1 0 6 】

[元素分析の方法]

装置：島津製作所製 エネルギー分散型蛍光 X 線分析装置 EDX - 700

測定雰囲気：真空

コリメーター：10 mm

試料量：0.08 ~ 0.12 g

【 0 1 0 7 】

標準サンプルとして、Si / (Al + Si + P) モル比、Al / (Al + Si + P) モル比、P / (Al + Si + P) モル比が (ICP 測定にて) 既知の S A P O を用いて検量線を作成した。

【 0 1 0 8 】

[SEM による平均 1 次粒子径の測定方法]

装置：日本電子社製 J S M - 6 0 1 0 L V

粒子径測定方法：SEM で観察された 1 次粒子 50 個を無作為に抽出し、それらのフェレージ径を測定し、1 次粒子の粒子径を求めた。求めた 1 次粒子の粒子径の相加平均をもって平均 1 次粒子径とした。

【 0 1 0 9 】

[粒度分布測定]

装置：HORIBA 社製 LA - 9 5 0 V 2

測定方式：レーザー回折 / 散乱式

分散媒：脱塩水

【 0 1 1 0 】

[BET 比表面積測定方法]

あらかじめゼオライト試料 20mg を真空吸引下、400 で 2 時間前処理を行った。その後、マイクロトラック・ベル社製 BELSORP - mini を用いて、BET 法により測定を行った。

【 0 1 1 1 】

[実施例 1]

後述の表 2 の通り、85% H₃PO₄ (和光純薬工業社製) 97.6 g、H₂O 352.8 g を加え軽く攪拌し、擬ペーサイト (25% 水含有、サソール社製) 62.7 g を加えて 1 時間攪拌した。その後、ヒュームドシリカ (アエロジル 200、日本アエロジル社製) 4.6 g、H₂O 32.5 g を加え、30 分間攪拌し、白色の水性ゲルを得た

10

20

30

40

50

【0112】

テンプレートとして、N,N-ジイソプロピルエチルアミン(DIEA)(和光純薬工業社製)59.6gと、N-メチルブチルアミン(MBA)(Santa Cruz Biotechnology社製)40.2gとを加え、混合してアミン混合液とした。このアミン混合液を、上記の水性ゲルに、水性ゲルを攪拌した状態で、滴下した。その後、さらにこの水性ゲルを2時間攪拌し、後述の表3に示す組成(モル比)を有する水性ゲルよりなる原料混合物(総重量650.0g)を得た。

【0113】

こうして得られた原料混合物をフッ素樹脂内筒の入った1000mlのステンレス製オートクレーブに仕込み、攪拌しながら170℃で48時間反応させた(水熱合成)。水熱合成後冷却して、得られた反応液をビーカーに移して12時間静置したところ、白色の固形分がビーカーの底に沈殿した。上澄み液を捨てて、残った沈殿に水を加えて分散させ、分散液を遠心分離(3500rpm×4回)して固形分を洗浄・回収した。得られた白色の固形分を100℃で12時間乾燥させ、テンプレート含有のサンプルSAPOを得た。その後600℃で空気(水蒸気含有率0.5体積%以下)流通下6時間焼成を行い、テンプレートを除去し、H⁺型のサンプルSAPOを得た。

【0114】

こうして得られたSAPOのXRDを測定した(図1)。その結果、AEI型のSAPOであった。また、元素分析を行ったところ、Si/(Al+Si+P)モル比(x)、Al/(Al+Si+P)モル比(y)、P/(Al+Si+P)モル比(z)はそれぞれ、x=0.071、y=0.514、z=0.414であった。

【0115】

得られたAEI型SAPOについて、2000倍の倍率で撮影したSEM像(図2)から任意の50個の1次粒子を選択し、各粒子径を相加平均して得た平均1次粒子径は、表4の通り、1.59μmであった。粒度分布測定から求められるメジアン径に対する1次粒子径の割合は2.84であった。

【0116】

得られたH⁺型AEI型SAPOに次のようにしてCuを担持させ触媒を製造した。すなわち、酢酸銅一水和物(純度98%以上、キシダ化学社製)1.603gを脱塩水18.0gに溶解させた。上記SAPOを9.0g加え5分間攪拌した。その後に減圧濾過し、得られたウェットケーキを120~160℃で乾燥した。乾燥サンプルを550℃で空気(水蒸気含有率0.5体積%以下)流通下3時間焼成を行い、有機物を除去し、Cu担持AEI型SAPOを得た。これを実施例触媒とした。担持されたCu量をXRFで定量したところ、2.5重量%であった。

【0117】

得られた触媒(Cu担持AEI型SAPO)について前述の水没試験を行い、水没試験後のサンプルを得た。水没試験前後のサンプルについて前述の触媒活性評価を実施した。結果を図3に示す。水没試験前後での200ppm NO浄化率の維持率は86.5%であった。

【0118】

[比較例1]

Journal of Physical Chemistry, Vol. 98, 10216 (1994) P. 10217に記載の方法を参考にして、次のようにしてSAPOを製造した。

【0119】

表1の通り、85% H₃PO₄ (和光純薬工業社製)98.6gにH₂O 294.4gを加え軽く攪拌し、擬ペーナイト(25%水含有、サソール社製)61.2gを加えて1時間攪拌した。その後、ヒュームドシリカ(アエロジル200、日本アエロジル社製)5.4g、H₂O 80.0gを加え、30分間攪拌し、白色ゲルを得た。

【0120】

テンプレートとしてN,N-ジイソプロピルエチルアミン(DIEA)(和光純薬工業社製)93.3gを、上記の白色ゲルに、ゲルを攪拌した状態で、滴下した。DIEA添加後、得られたゲルを2時間攪拌し、表3に示す組成を有する水性ゲル(総重量632.9g)を得た。

【0121】

こうして得られた水性ゲルをフッ素樹脂内筒の入った1000mlのステンレス製オートクレーブに仕込み、攪拌しながら160℃で192時間反応させた(水熱合成)。水熱合成後冷却して、得られた反応液をピーカーに移して12時間静置したところ、白色の固形分がピーカーの底に沈殿した。上澄み液を捨てて、残った沈殿に水を加えて分散させ、分散液を遠心分離(3500rpm×4回)して固形分を洗浄・回収した。得られた白色の固形分を100℃で12時間乾燥させ、テンプレート含有のサンプルを得た。その後600℃で空気(水蒸気含有率0.5体積%以下)流通下6時間焼成を行い、テンプレートを除去し、H⁺型のサンプルを得た。

【0122】

こうして得られたSAPOのXRDを測定した(図4)。その結果、AEI型のSAPOであった。また、元素分析を行ったところ、Si/(Al+Si+P)モル比(x)、Al/(Al+Si+P)モル比(y)、P/(Al+Si+P)モル比(z)はそれぞれ、x=0.065、y=0.510、z=0.425であった。

【0123】

得られたAEI型SAPOをSEMにより観察したところ(図5)、結晶形状が不揃い(柱状~平板状)で、正確な結晶の粒子径は計測していないが、全ての粒子が長辺方向においても1μm未満であった。

【0124】

得られたH⁺型AEI型SAPOに実施例1と同様にしてCuを担持させ触媒を製造した。担持されたCu量をXRFで定量したところ、2.5重量%であった。

【0125】

得られたCu担持AEI型SAPOについて、前述の水没試験を行い、水没試験後のサンプルを得た。水没試験前後のサンプルについて前述の触媒活性評価を実施した。結果を図6に示す。水没試験前後での200ppm NO浄化率の維持率は39.1%であった。

【0126】

なお、実施例1及び比較例1の条件及び組成等をまとめて表2~4に示す。

【0127】

【表2】

	仕込み量					
	擬ペーナイト	ヒュームドシリカ	85%リン酸	DIEA	MBA	H ₂ O
実施例1	62.70	4.57	97.59	59.63	40.21	385.3
比較例1	61.18	5.41	98.58	93.27	0	374.4

【0128】

【表3】

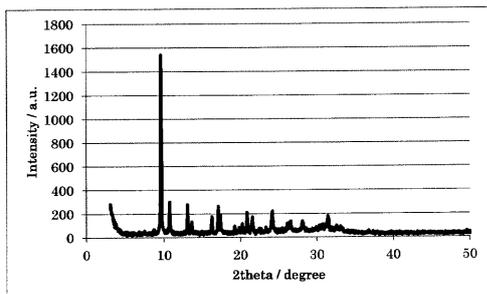
	水性ゲル組成(モル比)					
	Al	Si	P	DIEA	MBA	H ₂ O
実施例1	1	0.165	0.9175	1.0	1.0	50
比較例1	1	0.200	0.9500	1.6	0	50

【0129】

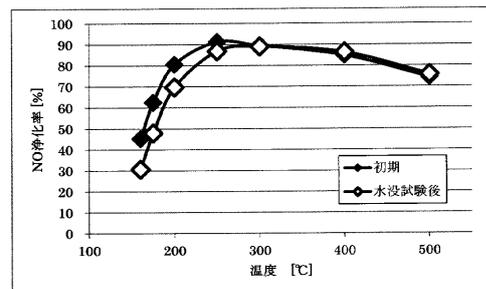
【表 4】

	XRF			粒度分布D50		
	Al	Si	P	1次粒子径	メジアン径 [μm]	メジアン径/1次粒子径
実施例1	51.4%	7.1%	41.4%	1.59	4.51	2.84
比較例1	51.0%	6.5%	42.5%	< 0.5	0.28	≈ 1

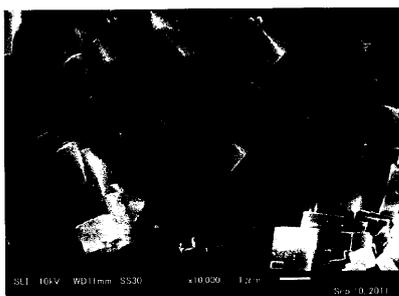
【図 1】



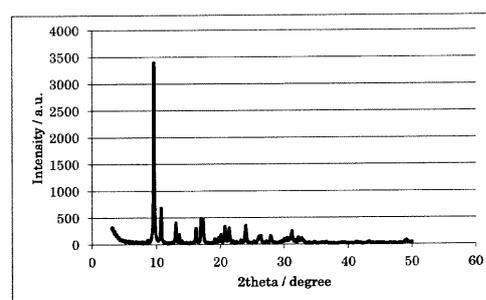
【図 3】



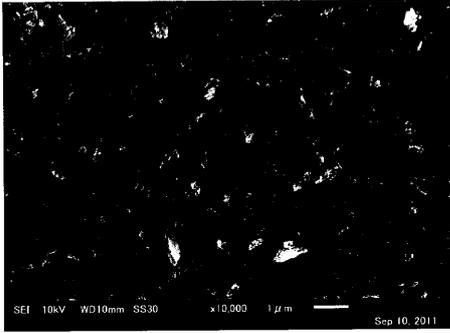
【図 2】



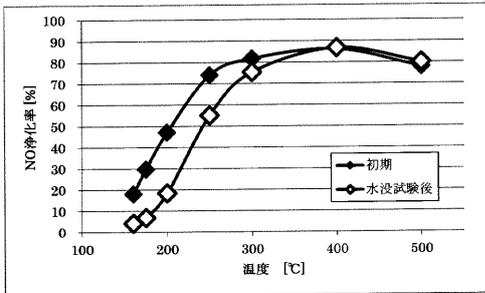
【図 4】



【 図 5 】



【 図 6 】



フロントページの続き

(72)発明者 武脇 隆彦

神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地 株式会社三菱化学科学技術研究センター内

審査官 佐藤 慶明

(56)参考文献 特開2017-014077(JP,A)

特開2015-044720(JP,A)

特表2010-522688(JP,A)

特開2014-141385(JP,A)

特開2017-007913(JP,A)

TURRINA, A. et al., Microporous and Mesoporous Materials, 2015年05月27日, Vol.215, pp. 154-167

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C01B 33/20 - 39/54

B01J 21/00 - 38/74

B01D 53/86 - 53/96

CAplus(STN)