

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2013-514168

(P2013-514168A)

(43) 公表日 平成25年4月25日(2013.4.25)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>BO1J 29/76 (2006.01)</b>	BO1J 29/76 ZABA	3G091
<b>BO1J 37/10 (2006.01)</b>	BO1J 37/10	4D048
<b>BO1D 53/94 (2006.01)</b>	BO1D 53/36 1O2C	4G169
<b>FO1N 3/08 (2006.01)</b>	FO1N 3/08 B	
<b>FO1N 3/10 (2006.01)</b>	FO1N 3/10 A	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 36 頁)

(21) 出願番号 特願2012-543793 (P2012-543793)  
 (86) (22) 出願日 平成22年12月17日 (2010.12.17)  
 (85) 翻訳文提出日 平成24年8月15日 (2012.8.15)  
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2010/070094  
 (87) 国際公開番号 W02011/073398  
 (87) 国際公開日 平成23年6月23日 (2011.6.23)  
 (31) 優先権主張番号 61/287,704  
 (32) 優先日 平成21年12月18日 (2009.12.18)  
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 505470786  
 ビー・エイ・エス・エフ、コーポレーション  
 アメリカ合衆国、ニュージャージー州、07932、フローラム パーク、パーク  
 アヴェニュー、100  
 (74) 代理人 100100354  
 弁理士 江藤 聡明  
 (72) 発明者 ビューテル、ティルマン  
 アメリカ合衆国、ニュージャージー州、08853、ネシャニック ステーション、  
 マザーズ レーン、405

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 菱沸石分子篩のNa<sup>+</sup>形における直接銅交換、及び触媒、及びシステム、及び方法。

(57) 【要約】

アルミナに対するシリカのモル比が10を超えるCHA構造を備えた銅含有分子篩を製造する方法であって、銅のモル濃度が約0.001~約0.4の範囲である銅溶液を用いて、銅を菱沸石のNa<sup>+</sup>-形において交換することを特徴とする方法。

【選択図】 図1

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

アルミナに対するシリカのモル比が 10 を超える C H A 構造を備えた銅含有分子篩を製造する方法であって、

銅のモル濃度が約 0 . 0 0 1 ~ 約 0 . 4 の範囲である銅溶液を用いて、銅を菱沸石の N a <sup>+</sup> - 形において交換することを特徴とする方法。

## 【請求項 2】

固体に対する液体の比が、

銅交換工程において使用される出発ゼオライト材料の質量に対する、銅溶液を製造するために使用される水の質量の比として定義され、

約 2 ~ 約 8 0 の範囲である請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 3】

銅交換工程の反応温度が、約 1 0 ~ 約 1 0 0 の範囲である請求項 1 又は 2 に記載の方法。

## 【請求項 4】

酢酸銅又は銅イオンのアンモニア溶液が、銅源として使用される請求項 1 ~ 3 の何れか 1 項に記載の方法。

## 【請求項 5】

銅のモル濃度が、約 0 . 0 7 5 ~ 約 0 . 3 モル濃度の範囲である請求項 1 ~ 4 の何れか 1 項に記載の方法。

## 【請求項 6】

分子篩が、約 2 5 0 0 p p m 未満のナトリウム含有量を有する請求項 1 ~ 5 の何れか 1 項に記載の方法。

## 【請求項 7】

請求項 1 ~ 6 の何れか 1 項に記載の方法により製造される、C H A 構造を備えた銅含有分子篩。

## 【請求項 8】

C H A 構造を備えた銅含有分子篩であって、

該 C H A 構造を備えた銅含有分子篩が、H<sub>2</sub> 昇温還元法スペクトルにおいて少なくとも 2 個の信号を示し、信号 I の最大値は約 2 5 ~ 約 4 0 0 の範囲内において存在し、信号 I I の最大値が約 4 7 5 ~ 約 8 0 0 の範囲内において存在することを特徴とする銅。

## 【請求項 9】

C H A 構造を備えた銅含有分子篩が、約 1 5 ~ 3 5 n m の範囲内の U V - V I S の半値半幅波長を有する、請求項 8 に記載の C H A 構造を備えた銅含有分子篩。

## 【請求項 10】

酸化銅に対して交換された銅の質量比が少なくとも約 1 である、請求項 8 又は 9 に記載の C H A 構造を備えた銅含有分子篩。

## 【請求項 11】

C H A 構造を備えた銅含有分子篩が、拡散反射分光法 ( F T - I R ) において約 1 9 4 8 c m <sup>-1</sup> で少なくとも 1 個のピークを示す、請求項 8 ~ 1 0 の何れか 1 項に記載の C H A 構造を備えた銅含有分子篩。

## 【請求項 12】

アルミナに対するシリカのモル比が 10 を超えており、C u O として計算された銅含有量が焼成ゼオライトの全質量に対して 1 . 5 質量 % である、C H A 構造を備えた銅含有分子篩であって、

ナトリウムに対する銅の原子比率が、0 . 5 より大きく 2 0 0 以下であり、

酸化銅に対する交換される銅の質量比が、少なくとも約 1 であることを特徴とする、C H A 構造を備えた銅含有分子篩。

## 【請求項 13】

基体上に設けられた、請求項 7、8 ~ 1 1、又は 1 2 の何れか 1 項に記載の、C H A 構

10

20

30

40

50

造を備えた銅含有分子篩を含む触媒。

【請求項 14】

窒素酸化物  $\text{NO}_x$  の選択的還元用、 $\text{NH}_3$  の酸化用、 $\text{N}_2\text{O}$  の分解用、すす酸化用、先進エミッション制御システムにおけるエミッション制御用の触媒として；

流動接触分解法における添加剤として；

有機添加反応における触媒として；

又は、固定発生源の処理における触媒として；

請求項 13 に記載の触媒を使用する方法。

【請求項 15】

アンモニア及び / 又は尿素を含む排気ガス流と、請求項 13 の CHA 構造を備えた銅含有分子篩を含有する少なくとも一種の触媒と、を含むことを特徴とする排気ガス処理システム。

10

【請求項 16】

窒素酸化物  $\text{NO}_x$  を含む気体流を、請求項 7、8 ~ 11、又は 12 の何れか 1 項に記載の CHA 構造を備える銅含有分子篩に接触させることを特徴とする、窒素酸化物を選択的に還元する方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明の実施の形態は、アルミナに対するシリカのモル比が約 10 より大きい CHA 構造を備えた銅含有分子篩を調整する方法に関し、特に、約 0.001 ~ 約 0.4 モルの範囲の銅濃度を有する銅溶液を用いて、菱沸石の  $\text{Na}^+$  形態において銅を交換する方法に関する。更に、本発明は、上述の方法により得ることのできる又は得られた CHA 構造を備えた銅含有分子篩、及び触媒、及びシステム、及び方法に関する。

20

【背景技術】

【0002】

合成及び天然ゼオライト、及び所定の反応を促進させるためにそれらを使用する方法は、従来技術で知られている。なお、所定の反応には、窒素酸化物とアンモニア、尿素、及び / 又は炭化水素等の反応剤との酸素雰囲気下における選択触媒反応 (SCR) が含まれる。ゼオライトは、比較的均一な孔径を有するアルミナケイ酸塩結晶材料であり、この細孔の直径は、ゼオライトの種類及びゼオライト格子構造に含まれるカチオンの種類及び量に依存して、3 ~ 10 の範囲の値をとる。菱沸石 (CHA) は、8 員環の孔開口 (3.8 以下) を有する小孔質のゼオライトであり、その開口には 3 次元孔質 (International Zeolite Association により定義されている) によりアクセス可能である。2 つの 6 環基礎単位を 4 環により連結することでケージ状構造が生じる。

30

【0003】

菱沸石におけるカチオンの位置について X 線回折測定により、骨格酸素に合わせて 7 つのカチオンのサイトが識別される。これらのサイトは、A、B、C、D、F、H、及び I とラベル付される。このカチオンサイトは、菱沸石ケージにおける 2 つの 6 員環の中央であるか、その近辺、及び菱沸石ケージの 8 員環の周辺に位置する。C 位置は、菱沸石ケージにおける 6 員環構造よりもやや上方に配置されており、F、H、及び I の位置は、菱沸石ケージにおける 8 員環周辺に位置されている (Mortier, W. J. "Compilation of Extra Framework Sites in Zeolites", Butterworth Scientific Limited, 1982, p11 and Pluth, J. J., Smith, J. V., Mortier, W. J., Mat. Res. Bull., 12 (1977) 1001 を参照)。

40

【0004】

SCR 処理において用いられる触媒は、理想的には、使用における広い温度範囲に亘っ

50

て良好な触媒活性を保つことができるべきである。この温度範囲は、熱水条件の下で例えば、200 ~ 600、或いはそれ以上である。熱水条件は、例えば、スートフィルタの再生工程や、粒子除去用に使用される排気ガス処理システムの要素において実際に適用されるものである。

#### 【0005】

窒素酸化物をアンモニアで選択的に触媒還元するための、金属で促進化した (metal-promoted) ゼオライト触媒、特に、鉄で促進化した及び銅で促進化したゼオライト触媒が公知である。鉄で促進化したゼオライトベータ (US 4961917号) は、窒素酸化物をアンモニアで選択的に還元するのに効果的な触媒である。しかし、700 を超える温度でのスートフィルタの再生工程の間では、過酷な熱水条件の下で、多くの金属促進化ゼオライトの活性が低下することがわかった。この活性の低下は、ゼオライトの脱アルミニウム効果及びゼオライト内での金属含有活性中心の低下に繋がる。

10

#### 【0006】

公知技術としての菱沸石を含む金属の製造方法は、4つのステップに分けられる。そのステップは、i) Na-菱沸石を含む有機テンプレートの結晶化、ii) Na-菱沸石の焼成、iii) NH<sub>4</sub> 菱沸石を形成するための NH<sub>4</sub> 交換、iv) 金属-菱沸石を形成するための NH<sub>4</sub> 菱沸石における金属交換である。NH<sub>4</sub> 交換工程は、最終触媒の水熱安定性に対して悪影響のあるアルカリ金属 (例えば Na) を除去することを目的とする。

#### 【0007】

菱沸石の一般的な Na<sub>2</sub>O レベルは、6000 ~ 8000 ppm である。ナトリウムは Na<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> と Na<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub> の形成、及び併発するゼオライトの脱アルミニウムによる熱水経年劣化の条件の下で、ゼオライト構造が劣化することが知られている。Na<sub>2</sub>O 含有量を低く保つために、NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 等との NH<sub>4</sub> 交換を3段階で実行する。

20

#### 【0008】

Dedecekらは、Microporous and Mesoporous Materials 32 (1999) 63 ~ 74において、菱沸石の Na<sup>+</sup>-、Ca<sup>2+</sup>-、Cs<sup>+</sup>-、Ba<sup>2+</sup>- 形への直接銅交換を開示している。酢酸銅水性溶液は、0.20 ~ 7.6 質量%の間で変化する銅濃度において、0.001 ~ 0.1 モル使用される。固体に対する液体の比は、20 ~ 110の間で変化させる。アルミナに対するシリカの比は、5 ~ 8の間である。天然の菱沸石の全ての直接交換 (すなわち、ゼオライトの Na-形となっている銅) において、CHA構造を備えた銅含有分子篩の全アルカリ金属含有量は、約4.6 質量% (金属酸化物として表現される。) より大きい。更に、合成 Na 菱沸石の直接交換において、ナトリウム含有量については、1の交換工程が行われる場合に、Na<sub>2</sub>O が約0.97 質量%を越えており、又は、2の交換工程が行われる場合には、Na<sub>2</sub>O が0.73 質量%を越えている。

30

#### 【0009】

WO 2008 / 77590 は、金属の Na<sup>+</sup>- 形における直接交換の方法を開示している。当該文献1において、金属交換は、金属イオンとアンモニウムイオンを含む水性溶液中でゼオライト材料を懸濁することによって行われる。特定の金属イオンに限定されない例として、鉄、銀、及び銅が記載されている。アンモニウム複塩は、特定の実施の形態で使用される。例えば、BEA がゼオライト材料として使用され、約0.025と0.09 モルの濃度を有する鉄源として、アンモニウム鉄 (II) 硫酸水和物が使用される。なお、触媒のデータは開示されていない。

40

#### 【0010】

直接銅交換方法の技術的課題は、残存する Na<sup>+</sup> イオンを Cu<sup>2+</sup> イオンに交換し、双方の金属を SCR 法の触媒性能と安定性の要求を同時に満たすための目標量に到達させることである。CuO が過剰であったり、Na<sub>2</sub>O が残存すると、エージング後の触媒性能に悪影響を及ぼすと考えられる。

#### 【0011】

WO 2008 / 106519 には、CHA の結晶構造を有するゼオライトを含み、アル

50

ミナに対するシリカのモル比が1.5より大きく、アルミニウムに対する銅の原子比が0.25を超えている触媒が開示されている。触媒は、 $\text{NH}_4^+$ 形のCHAを硫酸銅または酢酸銅に交換する銅を用いて製造される。水性硫酸銅イオン交換工程における銅濃度は、0.025から1モルに変化し、複数の銅イオン交換工程が、目標となる銅の量を達成するために必要とされる。硫酸銅イオン交換により生じた触媒は、200において45~59%、及び450において~82%の $\text{NO}_x$ 変換率を示す。遊離銅は、エージング後の200における性能を向上させるために添加する必要がある。0.4Mの酢酸銅交換が、200及び450において70~88%のエージング後に、それぞれ $\text{NO}_x$ 変換を伴い材料に生じる。WO2008/106519において、約3質量%のCuO量に到達するために、過剰に銅が使用されている。硫酸銅を使用する場合における一般的な銅の収率は約4%である。酢酸銅については、Cuの交換収率は24~31%である。

#### 【0012】

US2008/0241060及びWO2008/132452には、鉄及び/又は銅が、水性溶液または固体イオン交換又は直接合成(ゼオライト合成時による埋め込みによって微小孔結晶材料に導入されるにもかかわらず、また、直接合成は、ゼオライトが形成された後の金属ドーピングプロセスを必要としないにもかかわらず、ゼオライト材料を鉄および/または銅でローディングすることができる点が記載されている。US2008/0241060の例では、 $\text{NH}_4\text{NO}_3$ が、残存ナトリウムを除去するために使用されるが、銅イオン交換については記載されていない。WO2008/132452の例2では、アンモニウム交換が硝酸銅を用いて水性銅の交換の前に実行されている。これは、複数の水性溶液イオン交換が、3質量%のCuを目標として行うことが記載されている。反応条件の詳細は示されていない。

#### 【0013】

製造プロセスのために資本コストと操作コストが必要な手作業を含む多数のステップを有する方法に対して、CHA構造を用いた銅含有分子篩を製造するために、プロセスを簡略化する要求が存在し続けている。

#### 【0014】

一以上の実施の形態において、提供された分子篩に基づくSCR触媒は、多段階合成( $\text{NH}_4$ -菱沸石における銅交換)によって得られた最新技術の触媒とともに、比較的大きな $\text{NO}_x$ 変換活性を示す。一般に、提供される触媒は、良好な低温 $\text{NO}_x$ 変換活性( $\text{NO}_x$ 変換率>50%、200°C)と良好な高温 $\text{NO}_x$ 変換活性(450°C、 $\text{NO}_x$ 変換率>70%)の双方を示す。 $\text{NO}_x$ 活性は、500ppmのNO、500ppmの $\text{NH}_3$ 、10%の $\text{O}_2$ 、5%の $\text{H}_2\text{O}$ 、バランス $\text{N}_2$ の混合ガスにおいて、最大の $\text{NH}_3$ スリップ条件で、体積空間速度が8000 $\text{h}^{-1}$ の定常状態の下、測定される。

#### 【0015】

本発明の一以上の実施の形態では、菱沸石を含むCuの製造のために時間とコストを節約する新規な方法を提供する。本発明の他の実施の形態は、銅の使用量の高い方法を提供する。高い変換率により、環境のための排水管理において利益がある。

#### 【0016】

したがって、本発明の実施の形態は、アルミナに対するシリカの比が約1.0以上であるCHA構造を備えた銅含有分子篩の製造方法に関し、当該方法では、銅が、菱沸石の $\text{Na}^+$ -形への直接交換され、該直接交換は、銅溶液を用いて行われ、銅溶液の濃度は、約0.001~約0.4の範囲である。

#### 【0017】

特定の実施の形態では、直接銅交換において、残留Naを除去するためにNa-菱沸石に対して行われる従来の $\text{NH}_4$ イオン交換を回避することができる。さらに、何種類かの菱沸石の材料は、カリウムなどの触媒の安定性にとって有害である他のアルカリ金属カチオンを含む。ナトリウムとカリウムは、多くの場合、菱沸石の結晶化に使用される。直接交換により、残留アルカリ金属を除去することができる。

#### 【0018】

10

20

30

40

50

第1の実施の形態では、アルミナに対するシリカのモル比が約10を超えるCHA構造を備えた銅含有分子篩の製造方法であって、銅溶液を用いて銅が菱沸石の $\text{Na}^+$ 形態において交換され、該銅溶液の銅の濃度が約0.001~約0.4モルの範囲内であることを特徴とする。第2の実施の形態では、第1の実施の形態における方法の修正である。具体的には、銅交換工程で使用される出発ゼオライト材料の質量に対する調製用に使われる水の質量として定義される、固体に対する液体の比を約2~約80とする修正が行われる。第3の実施の形態では、銅イオン交換工程の反応温度が約10~約100の範囲となるように、第1及び第2の実施の形態の修正した例を含む。第4の実施の形態では、第1~第3の実施の形態の何れかにおいて、酢酸銅又は銅イオンのアンモニア溶液が銅源として使用される変更がなされている。第5の実施の形態によれば、第1~4の実施の形態のいずれかにおいて、銅の濃度を約0.075~約0.3モルの範囲内とする変更がなされている。第6の実施の形態では、第1~5の実施の形態のいずれかにおいて、分子篩が約2500ppm未満のナトリウム含有量となるように変更がなされる。

10

【0019】

第7の実施の形態は、第1~5の実施の形態のいずれかによる方法によって製造された、CHA構造を備えた銅含有分子篩に関するものである。

【0020】

第8の実施の形態はCHA構造を備えた銅含有分子篩に関し、CHA構造を備えた銅含有分子篩が、 $\text{H}_2$ 昇温還元法スペクトルにおいて少なくとも2つの信号を示し、信号Iの最大値が約25~約400の範囲にあり、信号IIの最大値が、約475°C~約800の範囲にある。第9の実施の形態は、CHA構造を備えた銅含有分子篩に関するものであり、CHA構造を備えた銅含有分子篩は、約15~約35nmの範囲内においてUV-VISの半値半幅の波長を有することを特徴とする。第10の実施の形態は、第8及び第9の実施の形態の銅含有分子篩に関するものであり、分子篩は、酸化銅に対する交換された銅の比が少なくとも約1となる。第11実施の形態においては、第8、第9、及び第10の実施の形態に対して、CHA構造を備えた銅含有分子篩が、約1948 $\text{cm}^{-1}$ における拡散反射分光法(FT-IR)において、少なくとも1つのピークを示す特徴を備えたものである。

20

【0021】

第12実施の形態は、アルミナに対するシリカのモル比が10を超えており、CuOとして計算された銅含有量が焼成ゼオライトの全質量に対して1.5質量%である、CHA構造を備えた銅含有分子篩であって、ナトリウムに対する銅の原子比率が、0.5より大きく、200以下であり、酸化銅に対する交換された銅の質量比が、少なくとも約1となる銅である。

30

【0022】

第13実施の形態は、基体上に置かれた、第7、8~11、又は12実施の形態の何れか1項に記載の、CHA構造を備えた銅含有分子篩を含む触媒である。

【0023】

第14実施の形態は、酸化窒素 $\text{NO}_x$ の選択的還元用、 $\text{NH}_3$ の酸化用、 $\text{N}_2$ の分解用、すす酸化用、先進エミッション制御システムにおけるエミッション制御用の触媒として；流動接触分解法における添加剤として；有機添加反応における触媒として；又は、固定発生源法における触媒として；第13実施の形態の触媒を使用する方法

40

【0024】

第15実施は、アンモニア及び/又は臭素を含む排気ガス流と、第13実施の形態のCHA構造を備えた銅含有分子篩を含有する少なくとも一種の触媒と、を含む排気ガス処理システムに関する。

【0025】

酸化窒素 $\text{NO}_x$ を含む気体流を、第7、8~11、又は12の実施の形態の何れか1つのCHA構造を備える銅含有分子篩に接触させることを特徴とする、酸化窒素を選択的に還元する方法。

50

## 【図面の簡単な説明】

【0026】

【図1】図1は、実施例#2～#4のH<sub>2</sub>昇温還元法プロットである。

【図2】図2は、実施例#2～#4のUV-VISスペクトルである。

【図3】図3は、450におけるUV-バンドの半値半幅とNO<sub>x</sub>変換率の間の関係を示すグラフである。

## 【発明を実施するための形態】

【0027】

本明細書および添付の特許請求の範囲において使用される単数形は、特に文中に明示されていない限り複数の場合を含む。したがって、例えば、2つ以上の触媒の混合物を含む場合も“触媒”と記載し、他も同様である。

10

【0028】

本明細書および添付の特許請求の範囲において使用されているように、用語“菱沸石のNa<sup>+</sup>-形”は、どんなイオン交換も行わないゼオライトの焼成フォームを意味する。この形式では、ゼオライトは、一般的に、交換サイト中にNa<sup>+</sup>とH<sup>+</sup>カチオンの混合物を含んでいる。Na<sup>+</sup>カチオンによって占有されたサイトの断片は、特定のゼオライトバッチおよび方法によって変化する。

【0029】

分子篩は、ゼオライト-ゼオライト又は非ゼオライトであっても良く、ゼオライト及び非ゼオライトの分子篩は、国際ゼオライト協会によりCHA構造と呼ばれる菱沸石の結晶構造を有していても良い。ゼオライト菱沸石は、近似式(Ca、Na<sub>2</sub>、K<sub>2</sub>、Mg)Al<sub>2</sub>Si<sub>4</sub>O<sub>12</sub>×6H<sub>2</sub>O(例えば、含水カルシウムケイ酸アルミニウム)を有するゼオライト群の天然テクトケイ酸塩鉱物を含んでいる。ゼオライト菱沸石の3つの合成フォームは、“Zeolite Molecular Sieves,”(D.W. Breck著, John Wiley & Sonsにより1973年発行)に記載されている。Breckによって報告された3つの合成フォームは、Zeolite K-G,(J. Chem. Soc., p. 2822(1956)に記載), Barrer他による; Zeolite D(英国特許第868846(1961)に記載)、Zeolite R(米国特許3,030,181に記載)である。これらは、本明細書において参考として援用される。ゼオライト菱沸石SSZ-13の他の合成型態における合成は、本明細書において援用される米国特許4544538に記載されている。菱沸石の結晶構造(シリコアルミノリン酸塩34(SAPO-34))を有する非ゼオライト分子篩の合成型態の合成は、本明細書において参考として援用される米国特許第7264789号に記載されている。菱沸石構造(SAPO-44)を有する他の合成非ゼオライト分子篩の製造方法は、本明細書中で参考として援用される米国特許第6162415号に記載されている。

20

30

【0030】

CHA構造を備えたNa<sup>+</sup>-ゼオライトの合成は、本分野における種々の技術にしたがい実行される。たとえば、一般的なSSZ-13の合成において、シリカ源、アルミナ源、及び有機指向剤は、アルカリ性水性溶液条件下で混合される。一般的なシリカ源は、ヒュームドシリカ、沈降シリカ、コロイダルシリカに加えてシリコンアルコキシドの種々なタイプを含む。一般的なアルミナ源はベーマイト、擬似ベーマイト、水酸化アルミニウム、硫酸アルミニウム又はアルミン酸ナトリウム等のアルミニウム塩、及びアルミニウムアルコキシドを含む。水酸化ナトリウムは、通常、反応混合物に添加される。この合成のための一般的な有機指向剤は、アダマンチルトリメチルアンモニウム水酸化物であり、他のアミン及び/又は第四級アンモニウム塩を、上記有機指向剤の代わりに用いるか、或いは追加しても良い。反応混合物は、結晶SSZ-13の製品を得るために攪拌しながら、圧力容器内で加熱される。一般的な反応温度は100～200°Cの範囲であり、特定の実施の形態では135～170の範囲である。一般的な反応時間は1時間～30日間であり、特定の実施の形態では、10時間～3日間である。

40

【0031】

50

反応の終了時に、必要に応じてpHを6～10に調整し、特定の実施の形態では、7～7.5の間に調整して、生成物を濾過し水で洗浄する。任意の酸をpH調整に使用することができ、特定の実施の形態では硝酸を使用する。また、製品は遠心分離しても良い。有機添加剤は、固体生成物の処理および分離を補助するために使用しても良い。製品の処理の付随的な手順として噴霧乾燥を行っても良い。固体生成物は、熱空気または窒素で処理する。また、各ガス処理は、種々の順序を実行することができ、またはガスの混合物を用いることができる。一般的な焼成温度は400～850の範囲である。

#### 【0032】

CHA:

特定の実施の形態では、CHA構造を備えた銅含有分子篩は、すべてのアルミノケイ酸塩、ホウケイ酸塩、ガロシリケート、MeAPSO、及びMeAPO組成物を含む。しかし、これらを含んでも、SSZ-13、SSZ-62、天然菱沸石、ゼオライトKG、リンデD、リンデR、LZ-218、LZ-235、LZ-236ZK-14、SAPO-34、SAPO-44、SAPO-47、ZYT-6、CuSAPO-34、CuSAPO-44、及びCuSAPO-47に限定されるものではない。最も好ましい材料は、SSZ-13及びSSZ-62などのアルミノシリケート組成物である。

10

#### 【0033】

濃度:

特定の実施の形態では、銅イオン交換で使用される銅溶液の銅濃度が、約0.01から約0.35モル濃度の範囲であり、より好ましくは約0.05から約0.3モル濃度の範囲であり、更に好ましくは約0.075から約0.1モル濃度の範囲であり、特に約0.1～約0.3モル濃度の範囲であり、更に好ましくは約0.1～約0.25モル濃度の範囲であり、さらに特定の実施の形態では、0.125～約0.25モル濃度の範囲である。

20

#### 【0034】

液体：固体の比

特定の実施の形態の銅交換工程で使用されている出発ゼオライトの乾燥質量に対する、銅溶液を調整するために使用される水及び銅塩の量として定義されている固体に対する液体の比が、約0.1～約800の範囲、特定の実施の形態において約2～約80の範囲、さらに特定の実施の形態において約2～約15の範囲で、さらに特定の実施の形態では約2～約10の範囲、さらに特定の実施の形態において約4～約8の範囲である。

30

#### 【0035】

組み合わせ：濃縮液体：固体の比

本発明の実施の形態の好ましい態様によれば、銅イオン交換工程で使用される銅溶液の濃度は、特定の実施の形態で約0.05～約0.3の範囲であり、出発ゼオライトの質量に対する、銅溶液を調整するために使用される水と銅塩の量として定義されている固体に対する液体の比が、約2～約10である。より具体的な実施の形態において、銅イオン交換で使用される銅溶液の濃度は約0.1～約0.25の範囲内であり、特定の実施の形態において、固体に対する液体比が約4～約8の範囲である。

#### 【0036】

反応温度:

特定の実施の形態では、銅イオン交換工程の反応温度は約15～約100の範囲内であり、特定の実施の形態においては約20～約60の範囲内である。銅イオンのアンモニア性溶液が銅源として使用されている場合には、反応温度は約20～約35の範囲であり、より具体的な実施の形態においては約20～約25の範囲である。

40

#### 【0037】

反応物の添加順序:

反応ゼオライト、銅源、及び水は、任意の順序で添加しても良い。特定の実施の形態では、ゼオライトは予め作成された銅塩または複合体の溶液に添加される。この添加は、室温で、又はイオン交換温度とするための予備加熱の下で行っても良い。さらに特定の実施

50



の形態では、予め作成された銅塩または複合体の溶液は、ゼオライトを添加する前に、約 20 ~ 約 90 の温度、特定の実施の形態では約 40 ~ 約 75 の温度、特定の実施の形態では約 55 ~ 約 65 の温度まで加熱される。

【0038】

反応時間：

さらに特定の実施の形態では、イオン交換工程の反応時間は、約 1 分 ~ 2 4 時間であり、さらに特定の実施の形態では約 30 分 ~ 約 8 時間であり、特定の実施の形態では約 1 分 ~ 10 時間であり、さらに特定の実施の形態では 10 分 ~ 5 時間であり、さらに特定の実施の形態では 10 分 ~ 3 時間であり、さらに特定の実施の形態では 30 分 ~ 1 時間である。

10

【0039】

反応条件：

特定の実施の形態において、水性溶液は、好適に攪拌される。一般的に、攪拌速度は反応器のサイズが大きくなるにつれて減少する。

【0040】

pH 値：酸性添加剤の使用：

特定の実施の形態において、イオン交換工程の pH は、約 1 ~ 約 6 の範囲、さらに特定の実施の形態において約 2 ~ 約 6 の範囲、さらに特定の実施の形態では約 3 ~ 約 5.5 の範囲である。銅イオンのアンモニア溶液が銅源として使用される場合、イオン交換工程の pH は、約 5 ~ 約 14 の範囲、特定の実施の形態では約 6 ~ 約 12 の範囲であり、及びさらに特定の実施の形態では約 8 ~ 約 11 の範囲である。

20

【0041】

用いられる出発材料に応じて、pH が上記の値を持つように、水性溶液の pH を調整する必要がある。特定の実施の形態では、pH は水性溶液として添加される酢酸やアンモニアを用いて上述の値に調整される。

【0042】

銅類：

一般的に、任意の Cu 塩源を用いることができる。たとえば、酸化銅 (II)、酢酸銅、硝酸銅、塩化銅、フッ化銅、硫酸銅、炭酸銅、シュウ酸銅、及び銅イオンのアンモニア性溶液 (例えば銅アミン炭酸塩) が挙げられる。特定の実施の形態において、少なくとも一種の Cu 塩または酸化物の水性溶液が用いられる。好ましくは、酸化銅と銅塩であり、例えば酢酸銅、フッ化銅、塩化銅、及び銅イオンのアンモニア性溶液である。さらに特定の実施の形態において、酢酸銅及び / 又は銅イオンのアンモニア溶液 (例えば銅アミン炭酸銅) が用いられる。2 種以上の好適な銅源の混合物の使用も挙げられる。

30

【0043】

銅イオンのアンモニア性溶液

Panias 他による (Oryktos Ploutos (2000)、116、47 ~ 56) では、水性アンモニア溶液中における二価の銅イオンのスペシエーションが報告されている。二価の銅アミノ酸複合体  $\text{Cu}(\text{NH}_3)\text{N}^{2+}$  は、実際には銅が弱酸性状態で強アルカリ性アンモニア溶液にさらされている支配的な形態である。イオンである  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$  は、 $\text{Cu}^{2+} - \text{NH}_3 - \text{H}_2\text{O}$  系の最も重要なイオンである。それは pH が 5 の弱酸性溶液から pH が 14 の強アルカリ性溶液にわたる種々な広い安定領域を示す。二価の銅錯体の水酸基は、pH が 12 を超える強アルカリ性溶液及び総アンモニア濃度が 0.1 M より少ない希釈アンモニア溶液中においてのみ、 $\text{Cu}^{2+} - \text{NH}_3 - \text{H}_2\text{O}$  系に現れる。アンモニア性溶液中で銅は、強い酸性水性溶液中においてのみ、遊離の  $\text{Cu}^{2+}$  イオンの形で検出される。

40

【0044】

銅：銅イオン交換ステップの銅スラリーの A1：

酢酸銅を使用して、銅交換ステップのための銅スラリー中における A1 に対する Cu のモル比は、約 0.25 ~ 約 2 の範囲、特定の実施の形態では、約 0.5 ~ 約 2 の範囲、さ

50

らに特定の実施の形態では約0.5～1.5の範囲、さらに特定の実施の形態では、約0.5～約1.2の範囲である。銅イオンのアンモニア性溶液を用いる場合、Alに対するCuの比は、定の実施の形態において約0.001～約0.1の範囲で、さらに特定の実施の形態において約0.25～約0.8の範囲で、さらに特定の実施の形態では、約0.25～約0.6の範囲で、さらに特定の実施の形態では約0.25から約0.5までの範囲である。スラリーは、銅溶液中に分散されたゼオライトで構成される。

収率：

【0045】

パーセント収率は、(ゼオライト中のCuのモル数)/(出発溶液におけるCuのモル数)×100として定義される。特定の実施の形態では、銅交換工程の収率は、少なくとも約30%、特定の実施の形態においては少なくとも約35%、さらに特定の実施の形態では少なくとも約40%、さらに特定の実施の形態では少なくとも約60%、さらに特定の実施の形態では、少なくとも約80%、さらに特定の実施の形態では少なくとも約90%、さらに特定の実施の形態では少なくとも約95%である。

10

【0046】

イオン交換の繰り返し：

銅交換ステップは、0～10回、特定の実施の形態において0～2回繰り返しても良い。特定の実施の形態では、銅の交換工程は、一度行われ、繰り返されない。

後処理：

【0047】

銅交換ステップの後、CHA構造を備えた本発明の銅含有分子篩を含む交換スラリーは、適切に母液から分離される。分離の前に、母液の温度を、適切な冷却速度を用いて所望の値に減少させることもできる。

20

【0048】

この分離は、例えば、デカンテーション、濾過、限外濾過、透析濾過又は遠心分離方法または噴霧乾燥、噴霧造粒法等の当業者に知られているすべての適当な方法によって行うことができる。

【0049】

菱沸石分子篩は、適切な洗浄剤で少なくとも1回は洗浄しても良い。洗浄工程が少なくとも2回の場合には、同一又は異なる洗浄剤またはその混合物を使用することが可能である。

30

【0050】

使用される洗浄剤の例としては、水、例えばメタノール、エタノール、又はプロパノール等のアルコール類、又はそれらの2種以上の混合物である。例えば、2つまたはそれ以上のアルコールの混合物(例えばメタノールとエタノール、又はメタノールとプロパノール、又はエタノールとプロパノール又は、メタノールとエタノールとプロパノール)、または、例えば水と少なくとも一種のアルコールの混合物(例えば水とメタノール、または水とエタノール、または水とプロパノール、または水とメタノール及びエタノール、または水とメタノール及びプロパノール、または水とエタノール及びプロパノール、または水とエタノール及びプロパノール又は水とメタノール及びエタノール及びプロパノール)が、混合物として挙げられる。

40

【0051】

洗浄工程の洗浄液温度は、特定の実施の形態において約10～約100の範囲で、さらに特定の実施の形態において約15～約60の範囲で、さらに特定の実施の形態では約20～約35の範囲で、さらに特定の実施の形態では、約20～約25の範囲である。

【0052】

分離及び必要に応じた洗浄の後、CHA構造を備えた銅含有分子篩を乾燥してもよい。乾燥温度と乾燥時間は、当業者により知られている。乾燥温度は、特定の実施の形態において室温から約200の範囲であり、特定の実施の形態における乾燥時間は、約0.1

50

から約48時間の範囲内である。

【0053】

分離した後、必要に応じて、洗浄、乾燥を行い、CHA構造を備えた銅含有分子篩を、少なくとも一つの追加的な工程において焼成しても良い。

【0054】

特定の実施の形態において、菱沸石の分子篩の焼成は、約750以下の温度範囲で行われる。一つの方法では、例えばマッフル炉内において静的な条件下で焼成が行われる場合には、約500～約850以下の温度で行われることが好ましい。特定の実施の形態において、約500～約800以下の温度、より具体的な実施の形態では、約500～約750の以下の温度で行われる。他の方法では、焼成が動的な条件下（例えば回転焼成）で行われる場合、約500～約750以下の温度が好ましい。

10

【0055】

焼成は、連続した温度で段階的に行うことができる。本発明の実施の形態の文脈で使用される“連続した温度で段階的”という用語は、焼成されるゼオライトが一定温度まで加熱され、一定の時間の間この温度に保たれ、当該温度から少なくとも一つの他の温度に加熱され、さらに一定時間の間、当該温度に保たれることを意味する。例として、段階的な焼成が、本明細書において参考として援用される出願番号PCT/EP2009/056036の国際特許出願において記載されている。

【0056】

焼成は、例えば、任意の適切な雰囲気、例えば、空気、酸素中で使い果たされるリーンエア（lean air）、酸素、窒素、水蒸気、合成空気、二酸化炭素の雰囲気の下、行われる。特定の実施の形態において、焼成は、空気雰囲気下で行われる。焼成は、デュアルモード、すなわち、酸素の減少したまたは無酸素雰囲気で第1の焼成を行い、酸素の豊富な雰囲気中または純酸素雰囲気中で第2焼成を行うモードで実行されることも考えられる。

20

【0057】

特定の実施の形態によれば、第2焼成工程が約100%の空気を含む雰囲気中で実行されるのに対し、第1焼成工程は、約5～約15%の空気及び約80～約95%の窒素を含む雰囲気下で実行される。

方法により得られる製品：

30

【0058】

更に、本発明の実施の形態は、上記方法によって得られた菱沸石の結晶構造を有するCHA構造を備えた銅含有分子篩に関する。

【0059】

製品：

また、本発明の実施の形態は、上記方法又は本発明の実施の形態の方法により得られる／得られたCHA構造を備えた銅含有分子篩に関する。この銅は、アルミナに対するシリカの比が10を超えており、CuOとして計算された銅含有量が、揮発性物質が無い状態で少なくとも1.5質量%であり、CHA構造を備えた銅含有分子篩が、H<sub>2</sub>昇温還元法スペクトルにおいて、少なくとも2個の信号を示す。ここで、信号Iの最大値は、25～400°Cの範囲に存在し、信号IIの最大値は、約475～約800の範囲に存在する。なお、測定は、空気中における500でのゼオライトの30分間の焼成の後に行った。

40

【0060】

信号Iは、2つの反応i)  $Cu^{2+} + 1/2 H_2 = Cu^+ + H^+$ 及びii)  $CuO + H_2 = Cu + H_2O$ と関連していても良い。また、信号IIは、その最大値が約475～約800の範囲である場合に、信号IIは一つの反応iii)  $Cu^+ + 1/2 H_2 = Cu + H^+$ に関連しても良い。

【0061】

特定の実施の形態では、信号IIの最大値は、約480～約800の範囲にあり、

50

さらに特定の実施の形態では、約 490 から約 800 の範囲にあり、さらに特定の実施の形態では、約 550 から約 800 の範囲にある。

【0062】

金属含有ゼオライトの評価のために、この技術を使用することは、文献で実証されている。たとえば、Yan と共同研究者による Cu-ZSM-5 の性質 (in Journal of Catalysis, 161, 43-54 (1996)) において報告されている。

【0063】

Cu<sup>2+</sup> と CuO :

特定の実施の形態において、本発明の実施の形態の上記方法によって得られた / 得ることのできる CHA 構造を備えた焼成銅含有分子篩は、酸化銅に対する交換された銅の質量比が少なくとも約 1 である。なお、この質量比は、空気中における 450 でのゼオライトの 1 時間の焼成の後に測定した。特定の実施の形態において、酸化銅に対する交換された銅の質量比が、少なくとも約 1.5 である。さらに特定の実施の形態では、酸化銅に対する交換された銅の質量比が、少なくとも約 2 である。

10

【0064】

特定の実施の形態において、交換された銅は、C 及び H サイトという活性部分に位置する。したがって、特定の実施の形態では、CHA 構造を備えた銅含有分子篩が、拡散反射 FT-IR 分光法 (DRIFT) により測定して、約 1948 cm<sup>-1</sup> (サイト C) 及び任意に約 1929 cm<sup>-1</sup> (サイト H) においてピークを示す。

20

【0065】

FTIR 技術の使用は、例えば J. Catal., 136, 510-520 (1992) (Giannello らによる) で実証されている。

【0066】

CHA 構造を備えた銅含有分子篩の UV-VIS

特定の実施の形態において、本発明の実施の形態の上記方法によって得られた / 得られ得る CHA 構造を備えた焼成銅含有分子篩は、約 5 ~ 約 35 nm、特に約 10 ~ 約 30 nm、より好ましくは約 15 ~ 約 25 nm の範囲の UV-VIS 半値半幅の波長を有する。なお、この値は、空気中において 450 で 1 時間の間のゼオライトの焼成の後に測定されたものである。

30

【0067】

UV-VIS 技術の使用は、例えば、J. Catal., 220, 500~512 (2003) で実証されている。

【0068】

銅の質量% :

本発明の実施の形態の上述の方法によりは得られた / 得られ得る CHA 構造を備えた銅含有分子篩の Cu 含有量は、CuO として計算され、特定の実施の形態において、揮発性物質が無い状態で、少なくとも 1.5 質量% であり、さらに特定の実施の形態では少なくとも 2 質量% であり、さらに特定の実施の形態では少なくとも 2.5 質量% である。より具体的な実施の形態では、菱沸石分子篩の Cu 含有量が、CuO として計算され、それぞれ揮発性物質が無い状態で、約 5 質量% 以下、さらに特定の実施の形態では約 4 質量%、さらに特定の実施の形態では約 3.5 質量% 以下である。従って、特定の実施の形態において、菱沸石分子篩の Cu 含有量は、それぞれ揮発性物質が無い状態で、CuO として計算され、約 2 ~ 約 5 質量%、さらに特定の実施の形態において約 2 ~ 約 4 質量%、及びさらに特定の実施の形態において約 2.5 ~ 約 3.5 質量%、及びさらに特定の実施の形態において約 2.75 ~ 約 3.25 質量% である。すべての質量% の値は、揮発性物質が無い状態で示されている。

40

【0069】

遊離銅 :

ゼオライトの構造中の交換サイトとともに、銅レベル (level of copper

50

r)を増加させるために交換される銅に加えて、塩形態の非交換銅は、菱沸石の分子篩中に存在しても良く、いわゆる遊離銅と呼ばれる。しかし、特定の実施の形態において、遊離銅は菱沸石分子篩中に存在しない。

#### 【0070】

シリカ/アルミナ：

特定の実施の形態において、本発明の実施の形態の上記方法によって得られた/得られ得るCHA構造を備えた銅含有分子篩は、アルミナに対するシリカのモル比が約15を超え、特定の実施の形態では約20を超えている。特定の実施の形態において、銅含有の菱沸石は、アルミナに対するシリカのモル比が、約20から約256までの範囲であり、特定の実施の形態において、約25から約40までの範囲である。

10

#### 【0071】

Cu/Al：

特定の実施の形態において、本発明の実施の形態の上記方法によって得られた/得られ得るCHA構造を備えた銅含有分子篩における、アルミニウムに対する銅の原子比は、約0.25を超えている。さらに特定の実施の形態では、アルミニウムに対する銅の原子比が約0.25~約1であり、さらに特定の実施の形態では、約0.25~約0.5である。さらに特定の実施の形態では、アルミニウムに対する銅の原子比は約0.3~約0.4である。

#### 【0072】

SCR活性：

特定の実施の形態において、本発明の実施の形態の上記方法によって得られた/得られ得るCHA構造を備えた銅含有分子篩は、少なくとも50%の200におけるエージングNO<sub>x</sub>変換率を示す。なお、この値は、500ppmのNO、500ppmのNH<sub>3</sub>、10%のO<sub>2</sub>、5%のH<sub>2</sub>O、バランスN<sub>2</sub>の混合ガス中において、最大NH<sub>3</sub>スリップ条件における定常状態条件下で、80000h<sup>-1</sup>のガス空間速度に基づき測定される。特定の実施の形態では、200°CにおけるエージングNO<sub>x</sub>変換率は、少なくとも55%であり、450°Cでは75%であり、さらに特定の実施の形態では、200°Cで少なくとも60%であり、450°Cで少なくとも75%であり、さらに特定の実施の形態では、200°Cで少なくとも60%であり、450°Cで少なくとも80%である。なお、この変換率は、80000h<sup>-1</sup>の時間あたりのガス空間速度で測定される。この熟老化のための一般的な条件は以下の通りである。すなわち、触媒を含む銅が、10%のH<sub>2</sub>O、10%のO<sub>2</sub>、バランスN<sub>2</sub>を含むガス流の管状炉に置かれ、80000~120000h<sup>-1</sup>の体積空間速度で、750°Cで1~24時間或いは850°Cで1~6時間測定が行われる。

20

30

#### 【0073】

SCR活性測定は、例えば、文献WO2008/106519で実証されている。

#### 【0074】

ナトリウム含有量：

特定の実施の形態において、本発明の実施の形態の上記方法によって得られた/得られ得るCHA構造を備えた銅含有分子篩は、2質量%未満のナトリウム含有量(揮発性物質が無い状態でNa<sub>2</sub>Oとして報告)を有する。特定の実施の形態では、ナトリウム含有量が1質量%未満であり、特定の実施の形態において2500ppm未満、さらに特定の実施の形態では、2000ppm未満、さらに特定の実施の形態では、1000ppm未満、さらに特定の実施の形態では、500ppm未満、最も好ましくは100ppm未満である。

40

#### 【0075】

Na:Al：

特定の実施の形態において、本発明の実施の形態の上記方法によって得られた/得られ得るCHA構造を備えた銅含有分子篩は、アルミニウムに対するナトリウムの原子比が0.7未満であり、特定の実施の形態で0.35未満であり、さらに特定の実施の形態では、0.007未満であり、さらに特定の実施の形態では、0.03未満、さらに特定の実

50

施の形態では、0.02未満である。

【0076】

Na : Cu :

特定の実施の形態において、本発明の実施の形態の上記方法によって得られた / 得られ得るCHA構造を備えた銅含有分子篩では、ナトリウムに対する銅の原子比が0.5より大きい。さらに特定の実施の形態では、ナトリウムに対する銅の原子比が1を超えており、さらに特定の実施の形態では、10を超えており、さらに特定の実施の形態では、50を超えている。

【0077】

Naを多く含む菱沸石 :

また、本発明の実施の形態は、上記方法によって得られた / 得られ得るCHA構造を備えた銅含有分子篩に関連する。1又は複数の実施の形態では、銅含有分子篩は、アルミナに対するシリカの比が10を超えており、CuOとして計算された銅含有量は、揮発性物質が無い状態で少なくとも1.5質量%である。ナトリウムに対する銅の原子比は、0.5より大きく200以下であり、酸化銅に対する交換された銅の比は、少なくとも約1である。

【0078】

さらなる金属 :

本発明の実施の形態の上記方法によって得られた / 得られ得るCHA構造を備えた銅含有分子篩では、1または複数の遷移金属を含んでも良い。特定の実施の形態では、菱沸石の分子篩は、NOからNO<sub>2</sub>への酸化能力及び / 又はNH<sub>3</sub>の貯蔵能力を有する遷移金属を含んでも良い。特定の実施の形態において遷移金属は、Fe、Co、Ni、Zn、Y、Ce、Zr、及びVからなる群から選択される。一般的にはFe、Co、Ni、Zn、Y、Ce、Zr、及びVの好適な源を用いることができる。これは、例えば、硝酸、シュウ酸塩、硫酸塩、酢酸塩、炭酸塩、水酸化物、アセチルアセトネート、酸化物、水和物、及び / 又は塩化物、臭化物、ヨウ化物等の塩を挙げることができる。

【0079】

更に、CHA構造を備えた銅含有分子篩は、1又は複数のランタニドを含んでも良い。好ましいランタニド源は、特に、硝酸ランタンである。

【0080】

CHA構造を備えた銅含有分子篩は、一種以上の貴金属（例えば、Pd、Pt）を含んでも良い。

【0081】

BET :

特定の実施の形態において、本発明の実施の形態の上記方法によって得られた / 得られ得るCHA構造を備えた焼成銅含有分子篩が、少なくとも約400 m<sup>2</sup> / g、さらに特定の実施の形態では少なくとも約550 m<sup>2</sup> / g、さらに特定の実施の形態では少なくとも約650 m<sup>2</sup> / gの、DIN 66131に従って測定されるBET比表面積を示す。特定の実施の形態では、菱沸石分子篩が、約400 ~ 約750 m<sup>2</sup> / g、さらに特定の実施の形態では、約500 ~ 約750 m<sup>2</sup> / g、さらに特定の実施の形態では約600 ~ 約750 m<sup>2</sup> / gを示す。

【0082】

結晶の平均長 :

特定の実施の形態では、本発明の実施の形態の上記方法によって得られた / 得られ得るCHA構造を備えた焼成銅含有分子篩の結晶は、10ナノメートル ~ 100マイクロメートル、特定の実施の形態では50ナノメートル ~ 5マイクロメートル、特定の実施の形態では50ナノメートル ~ 500ナノメートルの範囲の平均長を有する。なお、この平均長は、SEMにより測定される。

【0083】

TOC :

特定の実施の形態において、本発明の実施の形態の上記方法によって得られた／得られ得るCHA構造を備えた焼成銅含有分子篩は、菱沸石分子篩の総重量に基づいて、0.1質量%のTOC(全有機炭素)含有量を有する。

熱安定性：

【0084】

特定の実施の形態において、本発明の実施の形態の上記方法によって得られた／得られ得るCHA構造を備えた焼成銅含有分子篩は、示差走査熱量測定又は示差熱分析によって測定された、約900～約1400の範囲、特定の実施の形態では約1100～約1400の範囲、特定の実施の形態では約1150～約1400の範囲において熱安定性を有する。熱安定性の測定は、例えばPCT/EP2009/056036の38ページに記載されている。

【0085】

形状：

本発明の実施の形態に係る菱沸石分子篩は、例えば、粉体または上述の分離技術(例えば、デカンテーション、濾過、遠心分離または噴霧)で得られた噴霧用材料で提供されても良い。

【0086】

一般に、粉末や噴霧用材料は、例えば、どんな化合物を用いることも無く、適切な圧縮等により、所望の形状の成形品とできる。なお、所望の形状は、平板状、筒状、球状などである。

【0087】

一例として、粉末や噴霧用材料は、当技術分野で周知の適切な重合調整剤とともに混合、或いはこれを塗布しつつ混合される。重合調整剤の例は、シリカ、アルミナ、ゼオライト及び／又は耐火性結合剤(例えば、ジルコニウム前駆体)などを使用することができる。粉末や噴霧用材料は、必要に応じて適切な重合調整剤とともに混合、或いは重合調整剤が塗布された後に、例えば適当な耐火キャリア(例えば、WO106519/2008)を含む水と混合し、スラリー状に形成しても良い。

【0088】

また、本発明の実施の形態の菱沸石分子篩は、微粒子触媒の充填層として使用するために、押出物、ペレット、平板状、又は他の任意の適切な粒子の形態で提供されても良い。また、この形態としては、プレート状、鞍状、チューブ状等が挙げられる。

【0089】

触媒：

従って、本発明の実施の形態は、基体上に配置され、本発明の実施の形態の上記方法によって得られた／得られ得るCHA構造を備えた銅含有分子篩を含む触媒に関する。

【0090】

基体は、触媒を調製するために通常使用される任意の材料で良く、一般的にセラミック又は金属製のハニカム構造体を含む。任意の適切な基体として、例えば、ガス通路が並行して基体の入口または出口面から延在し、該通路が流体路に開口している(基体を通したハニカム流と呼ばれる)、並列ガス流路を有するタイプのモノリシック基体を用いることができる。また、上記基体は、流路が交互にブロックされたウォールフローフィルタ基体でも良い。この基体では、ガス流が、1方向(入口方向)から流路に入り込み、流路壁を介して他の方向(出口方向)から流れ出るように水が選択的にブロックされる。さらに、適切な担体/基体とともに適切な被覆プロセスは、出願番号PCT/EP2009/056036の国際特許出願やWO2008/106519に記載されている。PCT/EP2009/056036及びWO2008/106519は、参考として本明細書に援用される。

【0091】

SCR/排ガス処理システム：

一般に、上述のCHA構造を備えた銅含有分子篩は、分子篩、吸着剤、触媒、それらの

10

20

30

40

50

触媒担体又はバインダーとして使用しても良い。特に好ましくは、触媒として使用することである。

【0092】

また、本発明の実施の形態は、化学反応を触媒する方法であって、本発明の実施の形態に係るCHA構造を備えた銅含有分子篩を、触媒活性材料として用いる方法に関する。

【0093】

特に、上記触媒は、窒素酸化物( $\text{NO}_x$ )の選択還元(SCR)用として、 $\text{NH}_3$ の酸化用として、特にディーゼルエンジンシステムにおける $\text{NH}_3$ スリップの酸化用として、 $\text{N}_2\text{O}$ の分解用として、すす酸化用として、予混合圧縮着火(HCCI)エンジンなどの高度なエミッションシステムの放出制御用として、流動接触分解(FCC)プロセスにおける添加剤として、有機転化反応の触媒として、又は“固定発生源”処理における触媒として用いても良い。酸化反応に用いるために、特定の実施の形態では、貴金属成分(例えば、Pd、Pt)が、銅菱沸石に添加される。

10

【0094】

したがって、本発明の実施の形態は、適切な還元条件の下、 $\text{NO}_x$ を含むストリームを、本発明の実施の形態に係るCHA構造を備えた銅含有分子篩に接触させ、窒素酸化物( $\text{NO}_x$ )を選択的に還元する方法に関する。また、本発明の実施の形態は、適切な酸化条件の下、 $\text{NH}_3$ を含むストリームを、本発明の実施の形態に係るCHA構造を備えた銅含有分子篩に接触させ、ディーゼルシステムにおける $\text{NH}_3$ 、特に $\text{NH}_3$ スリップを酸化する方法に関する。また、本発明の実施の形態は、適切な分解条件の下、 $\text{N}_2\text{O}$ を含むストリームを、本発明の実施の形態に係るCHA構造を備えた銅含有分子篩に接触させ、 $\text{N}_2\text{O}$ を分解する方法に関する。更に、本発明の実施の形態は、適切な条件の下、排出流を、本発明の実施の形態に係るCHA構造を備えた銅含有分子篩に接触させ、予混合圧縮着火(HCCI)エンジンなどの高度なエミッションシステムにおける放出量を制御する方法に関する。また、本発明の実施の形態は、流動式接触分解FCC法に関し、特に、本発明の実施の形態に係るCHA構造を備えた銅含有分子篩を添加剤として用いるFCC法に関する。更に、本発明の実施の形態は、適切な変換条件の下、有機化合物を、本発明の実施の形態に係るCHA構造を備えた銅含有分子篩に接触させ、該有機化合物を変換する方法に関する。また、本発明の実施の形態は、“固定発生源”処理に関し、特に、本発明の実施の形態に係るCHA構造を備えた銅含有分子篩を含む触媒を用いる“固定発生源”処理に関する。

20

30

【0095】

特に、本発明の実施の形態に係る菱沸石分子篩を触媒活性材料として用いる窒素酸化物の選択還元については、アンモニア又は尿素の存在下で行われる。アンモニアは、固定のパワープラント用に選択される還元剤である一方で、尿素は、移動可能なSCRシステム用に選択される還元剤である。通常、SCRシステムは、車両の排気ガス処理システムに統合されており、また、通常、次の主要コンポーネントを含む。すなわち、この主要コンポーネントは、本発明の実施の形態に係る菱沸石分子篩を含むSCR触媒、尿素貯蔵タンク、尿素ポンプ、尿素投入システム、尿素インジェクター/ノズル、およびそれぞれの制御ユニットである。

40

【0096】

$\text{NO}_x$ を還元する方法：

従って、本発明の実施の形態では、窒素酸化物( $\text{NO}_x$ )を選択還元する方法に関し、当該方法では、窒素酸化物( $\text{NO}_x$ )を含む気体ガス流、例えば工業プロセス又は操作により生成された排気ガス(特にアンモニア及び/又は尿素も含有する)を、本発明の実施の形態に係る菱沸石分子篩と接触させる。

【0097】

本発明の実施の形態において、窒素酸化物 $\text{NO}_x$ という語は、特に、一酸化二窒素( $\text{N}_2\text{O}$ )、一酸化窒素( $\text{NO}$ )、三酸化二窒素( $\text{N}_2\text{O}_3$ )、二酸化窒素( $\text{NO}_2$ )、四酸化二窒素( $\text{N}_2\text{O}_4$ )、五酸化二窒素( $\text{N}_2\text{O}_5$ )、過酸化窒素( $\text{NO}_3$ )を意味する。

50



## 【0098】

本発明の実施の形態に係る菱沸石分子篩、又は本発明の実施の形態によって得られ得るか、或いは得られた菱沸石分子篩を含む触媒を使用することで還元される窒素酸化物は、任意のプロセス（例えば、廃棄ガス流）により生じ得る。廃棄ガス流は、特に、アジピン酸、硝酸、ヒドロキシルアミン誘導体、カプロラクタム、グリオキサール、メチルグリオキサール、グリオキシル酸を製造するための方法において生じるか、又は窒素材料を燃焼することで生じる廃棄ガス流である。

## 【0099】

内燃機関（特にディーゼルエンジン）の排気ガスからの窒素酸化物（ $\text{NO}_x$ ）を除去するために、本発明の実施の形態に係る菱沸石分子篩、又は本発明の実施の形態によって得られ得るか、或いは得られた菱沸石分子篩を含む触媒を使用することが特に好ましい。なお、上記内燃機関は、空気が所定の化学量論による燃焼において要求される量に対して過度になっている燃焼条件（すなわち、希薄状態）で動作する。

10

## 【0100】

従って、本発明の実施の形態は、所定の化学量論による燃焼において要求される量に対して過度の空気を伴う燃焼条件（すなわち、希薄条件）で動作する内燃機関（特にディーゼルエンジン）の排気ガスから窒素酸化物（ $\text{NO}_x$ ）を除去する方法に関し、当該方法では、本発明の実施の形態に係る菱沸石分子篩、又は本発明の実施の形態によって得られ得るか、或いは得られた菱沸石分子篩を含む触媒を触媒活性材料として使用する。

## 【0101】

排気ガス処理システム。

本発明の実施の形態は、アンモニア、尿素および/または炭化水素等の還元剤を含み、特定の実施の形態ではアンモニア又は尿素を付随的に含む排気ガス流を含み、上述の方法により得られ得るか、或いは得られたCHA構造を備えた銅含有分子篩を含有する触媒、スートフィルタ、及びディーゼル酸化触媒が基体に配置された排気ガス処理システムに関する。

20

## 【0102】

触媒化された、又は触媒化されていないスートフィルタは、触媒の上流又は下流に配置しても良い。ディーゼル酸化触媒は、特定の実施の形態において、触媒の上流に配置される。特定の実施の形態では、上記ディーゼル酸化触媒及び上記触媒スートフィルタが触媒の上流に配置される。

30

## 【0103】

特定の実施の形態では、排気物（特に $\text{NO}_x$ を含む）が、ディーゼルエンジンから排気システムにおける下流位置に運ばれる。ここで、還元剤が添加され、添加された還元剤とともに排気ガス流が、上記触媒の位置に運ばれる。

## 【0104】

例えば、触媒スートフィルタ、ディーゼル酸化触媒、及び還元剤は、本明細書において援用されるWO2008/106519に記載されている。

## 【0105】

更に、以下の実施例において、本発明の実施の形態の方法及び材料について説明する。

40

## 【実施例】

## 【0106】

$\text{H}_2$  - 昇温還元法スペクトル

$\text{H}_2$ の昇温還元（昇温還元法）測定を、TCD検出器を用いて、マイクロメリケム社のAutochem2910分析器で行った。前処理として、4%の $\text{O}_2/\text{He}$ 中において、20/minで室温から500まで昇温し、その温度を20分間保持した。次いで、試料を室温まで冷却し、続いて、ヘリウムで10分間パージした。0.5%の $\text{H}_2/\text{N}_2$ 中において10/minで室温から900まで昇温し、その温度を20分間保持して昇温還元法を行った。還元の間、液体アルゴンの冷却トラップを使用した。

## 【0107】

50

## U V - V I S

試料を、0.2センチメートル石英キュベットに封入する前に、乳鉢及び乳棒を用いて塗布した。F(R)で表される拡散反射UV-visスペクトルを、Cary 300 UV-Visスペクトルメータ内において、BaSO<sub>4</sub>で被覆された積分球を備えた拡散反射アタッチメントを用いて収集した。以下の機器のパラメータ設定を用いた。

スキャンレート = 300 nm

S BW (解像度) 2.0 nm

ビームモード = ダブルリバーズ

紫外可視変化 = 350 nm

ベースライン補正モード

雑音補正モードへの信号

10

## 【0108】

(比較例)

## 1. 比較例 1

WO2008/106519における実施例1には、CuSSZ-13の多段階合成が記載されている。この合成は、2つの1M硫酸銅をSSZ-13のNH<sub>4</sub>形態に交換することで行われる。pH値は、良好なる過を行うために、硝酸を添加して7.5に調整した。重要な合成条件、及び材料特性は表1及び2に記載している。

## 【0109】

## 2. 比較例 2

WO2008/106519における実施例18には、CuSSZ-13の多段階合成が記載されている。この合成は、2つの0.4M酢酸銅をSSZ-13のNH<sub>4</sub>形態に交換することで行われる。重要な合成条件、及び材料特性は表1及び2に記載している。

20

## 【0110】

## 3. 比較例 3

比較例2も、他の全ての実施形態において使用した、後述の実施例1B(揮発性物質を含まない状態で、32SiO<sub>2</sub>:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、及び0.71質量%のNa<sub>2</sub>O)に記載されているNa-SSZ-13と同じバッチを用いて行った。WO2008/106519の実施例18に記載されている0.4M酢酸銅の交換を繰り返す前に、最初のアンモニウム交換をナトリウム除去のために実行した。最終組成物は、3.58質量%のCuO、100ppm未満のNa<sub>2</sub>O、及び32.6SiO<sub>2</sub>:Al<sub>2</sub>O<sub>2</sub>であった。重要な合成条件、及び材料特性は表1に記載している。

30

## 【0111】

## 4. 比較例 4

WO2008/106519における実施例19は、後述の実施例1B(揮発性物質を含まない状態で、32のSiO<sub>2</sub>:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、及び0.71質量%のNa<sub>2</sub>O)に記載されているNa-SSZ-13と同じバッチを用いて行った。WO2008/106519の実施例18に記載されている0.3M酢酸銅の交換を繰り返す前に、最初のアンモニウム交換をナトリウム除去のために実行した。最終組成物は、3.31質量%のCuO、100ppm未満のNa<sub>2</sub>O、及び32.6SiO<sub>2</sub>:Al<sub>2</sub>O<sub>2</sub>であった。重要な合成条件、及び材料特性は表1に記載している。

40

## 【0112】

本発明の実施例:

例1 - 出発材料Na-SSZ13

例1A - 出発材料Na-SSZ13(1)

テンプレートとしてのトリメチルアダマンアンモニウム水酸化物、及びOHの他のソースとしての水酸化ナトリウムを用いている米国特許4544538号において記載されているように、SSZ-13を結晶化させた。pH値を7.5に調整し、材料を濾過により回収し、600で焼成して、SSZ-13のNa-形を製造した。

## 【0113】

50

化学的解析により、材料は、揮発性物質を含まない状態で、 $31.8 \text{ SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$ 、及び  $0.62$  質量%の  $\text{Na}_2\text{O}$  を含むことが示された。XRDにより、純粋なSSZ-13が得られたことが示された。DIN66131に従って測定された焼成材料のBET表面積は、 $663 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。

#### 【0114】

実施例1B - 出発物質Na-SSZ13(2)

実施例1Aで記載したようにSSZ-13を合成した。化学的解析により、材料に揮発性物質を含まない状態で、 $32.3 \text{ SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$ 、及び  $0.71$  質量%の  $\text{Na}_2\text{O}$  を含むことが示された。XRDにより、純粋なSSZ-13が得られたことが示された。DIN66131に従って測定された焼成材料のBET表面積は、 $613 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。なお、粉末の含水率は $\sim 4.8$ 質量%であった。

10

#### 【0115】

2. Na-形の直接的な酢酸銅交換

2.1.1. 試薬および懸濁液の調製(実施例2~6)

以下の出発材料を用いた。

酢酸銅水和物

純水

実施例1Aのナトリウム菱沸石

#### 【0116】

2.1.2. イオン交換の条件と化学分析(実施例#2~#5)

表1は、実施例2~5のイオン交換のための重要な合成パラメータを示す。一般的には、 $200 \text{ g}$ のNa-CHA(実施例1A)を室温(r.t.)でそれぞれの酢酸銅溶液 $800 \text{ ml}$ 中に浸漬させ、ジャケット型の $1 \text{ L}$ のガラス製反応器中で攪拌した。交換スラリーの量を、既に定義されたように液体：固体が $4:1$ となるように一定に保った。例外は、実施例5である。実施例5では、添加される固体量を $125 \text{ g}$ ( $5.33$ 液体：固体)に減らすことでCu：Alを調整した。30分後、循環加熱浴を用いて水ジャケットの温度を $60$ に到達させた。交換ベッセル内の温度を温度計を用いて独立に測定しところ、その温度は、通常 $57 \sim 58$ であった。交換スラリーを3時間、室温に保った。そして、 $541 \text{ Whatmann}$ 濾過ペーパー( $> 25 \mu\text{m}$ の濾過機能)を用いて、 $33 \text{ cm}$ 径のBuechner漏斗を介して(付加的な冷却は行わない)熱濾過した。ろ液を室温まで冷却した後に収集し、そのpH値を測定した。その後、洗浄水の導電率が $200 \mu\text{S cm}^{-1}$ に達するまで、濾過試料を $1 \text{ L}$ の純水でバッチ洗浄した。なお、すべての濾過試料は、室温の洗浄水で洗浄した。

20

30

#### 【0117】

Cu-CHA濾過試料におけるCuO、 $\text{Na}_2\text{O}$ 、及び $\text{Al}_2\text{O}_3$ 含有量を、

ICP分析により解析した。 $\text{SiO}_2$ 含有量を差分から算出した。すべての値は揮発性物質を含まない状態のものである。また、表1には、CuO及び $\text{Na}_2\text{O}$ の量をまとめた。

#### 【0118】

2.2.1. 試薬および懸濁液の調製(実施例6)

以下の出発材料を用いた。

酢酸銅水和物

純水

実施例1Bのナトリウム菱沸石

#### 【0119】

2.2.2. イオン交換条件と化学分析(実施例6)

更に、表1は、実施例6の調製におけるイオン交換のための重要な合成パラメータを示している。酢酸銅溶液を、 $4 \text{ L}$ のジャケットのガラス反応器内で $2822.5 \text{ g}$ の純水に $57.5$ グラムの酢酸銅一水和物を溶解することで調製した。 $360$ グラムのNa-CHA(実施例1B)を添加する前に、この溶液を $60$ に加熱した。すべてのゼオライトを

40

50

溶液中に確保するために、150gの純水を反応器の洗浄に使用した。交換スラリーの量を、液体：固体が8：1となるように一定に保った。pHが4.75から4.5の範囲である間、温度を60℃で8時間保持した。イオン交換の8時間後、スラリーを541 Whatmann濾過ペーパー（>25μmの濾過機能）を使用して、33cm径のBuchner漏斗を介して熱濾過した。その後、洗浄水の導電率が200μS cm<sup>-1</sup>に達するまで、濾過ケーキを純水で洗浄した。なお、すべての濾過試料は、室温の洗浄水で洗浄した。その後、得られた粉末を、120℃で16時間の間オープンで乾燥させた。

## 【0120】

Cu-CHA濾過ケーキにおけるCuO、Na<sub>2</sub>O、及びAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含有量を、ICP分析により解析した。すべての値は揮発性物質を含まない状態のものである。また、表1は、CuOおよびNa<sub>2</sub>Oの負荷をまとめたものである。これらの含水率は~15.8質量%であった。

10

## 【0121】

表1：酢酸銅の交換条件、Na<sub>2</sub>CHAの直接交換についての収量と化学分析。さらに、NH<sub>4</sub>CHAの多段階の交換についての比較例の詳細。

## 【0122】

## 【表1】

実施例	2	3	4	5	6
銅交換工程数	1	1	1	1	1
銅濃度 (mol/l)	0.3	0.2	0.125	0.125	0.1
Cu:Al (モル比)	1.2	0.8	0.5	0.8	0.86
ゼオライト内の CuO (質量%)	3.66	2.79	2.33	2.92	3.57
ゼオライト内の Na <sub>2</sub> O (ppm)	54	287	816	136	321
Cuの収率 (%)	40	45	60	46	56

20

比較例	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 2
銅交換工程数	2	1	1	1	1
銅濃度 (mol/l)	1*	0.4	0.4	0.3	0.4
Cu:Al (モル比)	4*	1.6	1.73	1.3	1.6
ゼオライト内の CuO (質量%)	2.41	3.06	3.58	3.31	3.06
ゼオライト内の Na <sub>2</sub> O (ppm)	<100	<100	<100	<100	<100
Cuの収率 (%)	3.8	24	28	35	24

30

40

## 【0123】

2の交換工程は、これらの条件を用いて実行した。収率は2交換工程の後にCuに対して計算した。

## 【0124】

50

3 触媒の製造、コア反応炉におけるエージング試験

3.1 触媒の被覆（実施例 # 2 ~ # 5）

被覆されたモノリシックのテストコアの調製のために、実施例 2 ~ 5 に記載したように製造した濾過ケーキ（600 で 1 時間の間、空气中で焼成した後に測定した含水率が 45 % である）に、純水を添加することにより、38 ~ 45 % の固体含有率のスラリーとした。その後、Cu - CHA スラリーをセラミックボールミルで粉碎し、10 μm 未満（例えば 4 ~ 10 μm）の D90 のサイズの粒子とした。なお、粒子サイズは、前方レーザー散乱を利用する SYMPATEC 社製の粒径分析器を用いて測定した。なお、触媒の固有の活性を検査するために、酸またはバインダーはスラリーに添加していない。粉碎したスラリーを、400 cps のセル密度と 6 ミル壁厚を有する、“1” 直径及び“2” 長さのセラミックモノリス（NGK）へ被覆した。目標の乾燥ゲインは、2.3 g / in<sup>3</sup> であり、これは、WO2008 / 106519 における活性触媒の量に対応する。一般的に、目標に達するために 2 ~ 3 の被覆が必要であり、所望の目標乾燥ゲインの増加を満たすために、追加の被覆により固体含有率が調整される。各被覆の後に、コアを空气中において 90 °C で 3 時間乾燥させた。最後の乾燥工程に続いて、マッフル漏斗内において空気雰囲気下で、450 で 1 時間の焼成を行った。

10

【0125】

3.2 エージングと触媒試験（触媒の実施例 # 2 ~ # 5）

管状炉内における 10 % の H<sub>2</sub>O、5 % の O<sub>2</sub>、バランス N<sub>2</sub> を含むガス流中で、体積空間速度が 80000 h<sup>-1</sup>、850 の温度下で、6 時間の間、コアを熱水エージングした。このエージングの手順は、Cu - CHA SCR 触媒の品質管理テストのために選択した。

20

【0126】

DeNO<sub>x</sub> 活性は、実験炉の最大 NH<sub>3</sub> スリップ条件における定常状態の条件下で、500 ppm の NO、500 ppm の NH<sub>3</sub>、10 % の O<sub>2</sub>、5 % の H<sub>2</sub>O、バランス N<sub>2</sub> の混合ガス中で測定した。なお、この測定は、体積空間速度が 80000 h<sup>-1</sup> で、200、250、300、及び 450 の温度条件下で行った。活性が 250 及び 300 において 90 % を超えていたので、低温である 200 と高温である 450 における NO<sub>x</sub> 変換率が問題となり得る。

30

【0127】

表 2 は、このセクションで説明したコア・ベースの触媒試験炉における 200 及び 450 のエージング後の DeNO<sub>x</sub> 活性を示している。

【0128】

表 2：熱水エージングの後の 200 と 450 における DeNO<sub>x</sub> 活性。

【0129】

【表 2】

	触媒 実施例 2	触媒 実施例 3	触媒 実施例 4	触媒 実施例 5	触媒 比較例 1	触媒 比較例 2
200 °C エージング における NO <sub>x</sub> 変換率(%)	61	55	53	63	45	70
450 °C エージング における NO <sub>x</sub> 変換率(%)	68	77	81	83	82	88

40

【0130】

4. 触媒の製造、押出反応炉におけるエージング試験、

50

#### 4.1 触媒の製造（触媒の実施例#6、比較例#3、#4）

比較例3及び4、及び実施例6から得られた粉末を、試験の前に、押出物として製造した。一般的な製造には、Stephan-Werke社製混合器（モデルナンバー：0ZDe042/4s）内において18gの水を20gの乾燥粉末に添加する工程が含まれる。なお、この工程で、混合速度は、1分あたり80回転である。これを均一になるまで約10分間混合した。その後、0.5gのポリエチレンオキッド（PEO）を添加し、均一になるまで2分間混合した。バインダーとして2.5質量%のPEOを混合物に添加した。その後、2gの水を徐々に添加し、ペーストを均一化するために約5分間混合した。そして、このペーストを、直径2ミリメートル且つ長さ10cmの押し出し穴に手製のプレス機で圧入した。得られた押出物を5時間120℃で乾燥し、5時間540℃で焼成した。その後、押出物をペレットのサイズに調整し、0.5～1mmのペレットサイズに分離するために篩にかけた。このサイズの画分を反応器内におけるテストのために使用した。使用した篩は、Retzsch社による500µm篩（S/N 04025277）及び1mm篩（S/N 04009529）であった。なお、これらの篩は、何れも200mmの直径と25mmの高さを有している。得られた触媒については、その粉末形態の実験名（すなわち、触媒例6は実施例6で製造される触媒）を保持する。

10

【0131】

#### 4.2 エージング及び触媒試験（触媒の実施例#6、比較例#3及び#4）

エージング炉は、500ミリメートルの高さ及び18ミリメートルの内径を有し、直径が1mm厚さのスチールチューブ（Buhlmann Groupによるグレード1.4841）で構成した。試料の位置において内部熱電対によりモニタした目標反応温度に反応器を加熱するために、ニッケルマントルベースの炉を使用した。静的ミキサー内において残留ガスと混合する前に、鋼製プレスチーマーを用いて、調整された量の水を150の水に加熱することにより蒸気を製造した。ガスは蒸気とともに、目標温度に達するように予備加熱器を通過させた。

20

【0132】

セクション4.1に説明されているように生成された形成押出物を、管状炉内において、10%のH<sub>2</sub>O、5%のO<sub>2</sub>、バランスN<sub>2</sub>を含むガス流中で、体積空間速度が12500h<sup>-1</sup>、850℃の温度下で、6時間の間、熱水エージングした。これら触媒は、エージング状態として記載されている。得られた触媒については、その粉末形態の実験名（すなわち、触媒例3は実施例3で製造される触媒）を保持する。

30

【0133】

エージング触媒の試料を、準備した下記の反応炉を用いて、NO<sub>x</sub>活性の選択的触媒還元について評価した。

【0134】

反応器は、500ミリメートルの高さ及び18ミリメートルの内径を有し、1mm厚さのスチールチューブ（Buhlmann Groupによるグレード1.4841）で構成した。試料の位置において内部熱電対によりモニタした目標反応温度に反応器を加熱するために、銅マントルベースの炉を使用した。

【0135】

5ml（～1.8g）の試料を反応器に充填し、試料の各端部にシリカウールのプラグを固定した。空の反応器内部を不活性シリカ系材料（Ceramatek株式会社の製品である1.080001.01.00.00；0.5～1mm～試料の底部45g及び試料の頂部108g）で充填することにより、試料の高さを調整した。

40

【0136】

500ppmのNO、500ppmのNH<sub>3</sub>、10%のO<sub>2</sub>、5%の蒸気、及びバランスHeを含む入口ガス混合物を生成した。静的ミキサー内において残留ガスと混合する前に、鋼製プレスチーマー（Buhlmannによるグレード1.4541、寸法は、内径6ミリメートルで長さが900ミリメートル）を用いて、調整された量の水を150℃に加熱し蒸気を製造した。その後、混合ガスを、250℃に設定した予備加熱器、及び前段落

50

で説明したSCR反応器に入る前の静的ミキサーに通過させた。

【0137】

DeNO<sub>x</sub>活性を、FTIR分光計を用いて測定した。測定は、定常状態の条件下で、出口においてNO<sub>x</sub>、NH<sub>3</sub>及びN<sub>2</sub>O濃度を測定することにより行った。試料を、200と450の反応温度で試験した。さらに、試験は、体積空間速度が8000h<sup>-1</sup>で行っている。NO変換率を、( (NO入口濃度(ppm) - NO出口濃度(ppm)) / (NO入口濃度(ppm)) ) × 100として計算した。N<sub>2</sub>Oの生成を、ppm単位で濃度として記録した。

【0138】

表3には、押出ベース反応器において測定された、触媒実施例6、及び触媒比較例3及び4の200と450におけるエージングの後のDeNO<sub>x</sub>活性を示している。

10

【0139】

【表3】

表3: 熱水エージング後で、200°Cと450°Cにおける押出触媒のDeNO<sub>x</sub>活性

	触媒 実施例6	触媒 比較例3	触媒 比較例4
200°Cエージングにおける NO変換率(%)	74	65	72
450°Cエージングにおける NO変換率(%)	74	69	76

20

【0140】

5 さらなる特性

5.1 H<sub>2</sub>昇温還元(H<sub>2</sub>-昇温還元法)

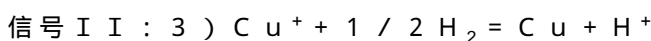
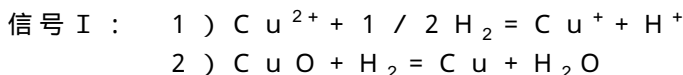
上述のように、Cu、H<sub>2</sub>-昇温還元法スペクトルの状態を特徴付けるために、実施例#2~#4までのH<sub>2</sub>-昇温還元法スペクトルをとった。図1及び表4は、温度の関数として測定された実施例#2、#3、及び#4(CuOの量の影響を受けている)における水素消費量を示している。

30

【0141】

このスペクトルには、2つ主な還元信号が存在する。すなわち、約190の低温度における信号Iと、高い温度定における信号IIである。これらの試料中の水素消費量は、Cu<sup>2+</sup>からCu<sup>0</sup>への完全な還元に対応している。水素消費量の信号I及びIIは、銅イオンからCu金属への2価の還元と解釈することができ、信号IがCu<sup>2+</sup>からCu<sup>+</sup>への還元(反応1)に対応し、信号IIがCu<sup>+</sup>からCu<sup>0</sup>への還元(反応3)に対応する。信号Iには、約200~220において1工程による、CuOからCu金属への還元(反応2)が寄与していても良い。

40



【0142】

## 【表 4】

表 4: 実施例 2～4 の H<sub>2</sub>-TPR

実施例	信号 II の最大値 (°C) (H <sub>2</sub> 昇温還元法)
#2	490
#3	550
#4	590

10

## 【 0 1 4 3 】

## 5.2 UV-vis 分光法による特徴付け

図 2 及び表 5 は、850 で 6 時間のエージング後の、実施例 # 2 ~ # 4 の UV-vis スペクトルを示している。すべてのスペクトルは、205 ~ 210 nm 付近に主要な電荷移動 (CT) バンドにおける共通の特徴を持っている。このバンドは、酸素配位子から二価の銅イオンへの電子遷移に寄与する。

20

## 【 0 1 4 4 】

## 【表 5】

表 5: 実施例 2～4 の UV-可視光スペクトル

実施例	UV-可視光の半値半幅波長(nm)
#2	34
#3	28
#4	26

30

## 【 0 1 4 5 】

図 3 は、450 における、UV バンドの半値半幅と NO<sub>x</sub> 変換率との間の関係を示している。

## 【 0 1 4 6 】

## 6. 実施例 7 及び 8 : Na - 形の直接酢酸銅交換の pH 調整

## 6.1 試薬と懸濁液の調整

次の出発材料を用いた。

酢酸銅一水和物

酢酸

純水

実施例 1 A のナトリウム菱沸石

40

## 【 0 1 4 7 】

## 6.2 イオン交換条件及び化学分析

表 6 は、イオン交換のために重要な合成パラメータを示している。これらの試料についてすべての処理工程は、実施例 2.1.2 に記載されている。実施例 8 が、pH を調整するために酢酸を所定量添加しているのに対し、実施例 7 は、交換懸濁液に酢酸を添加していない。溶液の pH は、Na - CHA の添加前で、5.2 ~ 4.7 に調整した。

## 【 0 1 4 8 】

50



2.1.2で説明したように、Cu-CHA濾過ケーキ試料のCuO、Na<sub>2</sub>O、およびAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含有量を測定した。

【0149】

表6：酢酸を使用してpH調整したNaCHAの直接交換のための酢酸銅の交換条件、収率、及び化学分析。

【0150】

【表6】

実施例	7	8
銅濃度 (mol/l)	0.2	0.2
Cu:Al (モル比)	1.2	1.2
酢酸濃度 (mol/l)	0	0.07
銅溶液の pH	5.2	4.7
ゼオライト中の CuO (質量%)	3.26	2.75
ゼオライト中の Na <sub>2</sub> O (ppm)	110	189
Cuの収率 (%)	35	29

10

20

【0151】

### 6.3 触媒被覆

実施例3.1で説明したように被覆触媒を調製した。

【0152】

### 6.4 エージング及び触媒試験

エージング及び触媒試験手順は、実施例3.2（コアベース反応器）に記載されている。表7には、200及び450においてエージングした後のDeNO<sub>x</sub>活性を示している。

30

【0153】

【表7】

表7: 熱水エージングの後で、200°Cと450°Cにおける被覆触媒のDeNO<sub>x</sub>活性

	触媒 実施例7	触媒 実施例8
200°CエージングにおけるNO <sub>x</sub> 変換率 (%)	57	62
450°CエージングにおけるNO <sub>x</sub> 変換率 (%)	73	80

40

【0154】

### 7. 銅アンモニア溶液を用いたNa-形の直接交換

#### 7.1 実施例9：銅アンモニア溶液を用いたNa-形の60における直接交換

##### 7.1.1 試薬および懸濁液の調整

以下の出発材料を使用した。

Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(14.6質量%のCu)の水性溶液

純水

実施例1Bのナトリウム菱沸石

50

## 【0155】

## 7.1.2 イオン交換条件と化学分析

360 gのNa-CHAを60°Cで0.05 Mの銅テトラアミン溶液2880 ml中に浸漬し、4 Lのジャケット型ガラス反応器中で攪拌した。交換スラリーの体積を、液体：固体が8：1となるように一定に保った。pH値は12であった。交換スラリーを、この温度で8時間保持し、その後、541 Whatmann濾過ペーパー (> 25 μmの濾過機能)を用いて、33 cm径のBuechner漏斗を介して濾過した。その後、洗浄水の導電率が200 μS cm<sup>-1</sup>に達するまで、濾過ケーキを洗浄した。なお、試料は、室温の洗浄水で洗浄した。

## 【0156】

化学分析により、揮発性物質が無い状態で、CuOが3.19質量%でNa<sub>2</sub>Oが1884 ppmであることが分かった。製品におけるAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に対するSiO<sub>2</sub>の比は32.3であった。

## 【0157】

Cuの収率は100%であった。

## 【0158】

## 7.2 実施例10：銅アンモニア溶液を用いたNa-形の室温直接交換。

## 7.2.1 試薬および懸濁液の調整

次の出発材料を用いた。

Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (14.6質量%のCu)の水性溶液  
純水

実施例1Bのナトリウム菱沸石

## 【0159】

## 7.2.2 イオン交換条件と化学分析

360 gのNa-CHAを室温 (~ 25 )で0.05 Mの銅テトラアミン溶液2880 ml中に浸漬し、4 Lのジャケット型ガラス反応器中で攪拌した。ゼオライトを添加する前の銅テトラアミン溶液のpH値は、10.5と測定された。交換スラリーの体積を、液体：固体が8：1となるように一定に保った。交換スラリーを、この温度で6時間保持し(反応の終わりにおけるpHは8.6)、その後、541 Whatmann濾過ペーパー (> 25 μmの濾過機能)を用いて、33 cm径のBuechner漏斗を介して濾過した。その後、洗浄水の導電率が200 μS cm<sup>-1</sup>に達するまで、濾過ケーキを洗浄した。なお、試料は、室温の洗浄水で洗浄した。

## 【0160】

化学分析により、揮発性物質が無い状態で、CuOが3.15質量%でNa<sub>2</sub>Oが1393 ppmであることが分かった。製品におけるAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に対するSiO<sub>2</sub>の比は31.3であった。

Cuの収率は99%であった。

## 【0161】

## 触媒(実施例9及び10)の製造

実施例4.1で説明したように押出物ベースの触媒を調製した。

## 【0162】

## 7.2 エージングと触媒試験

エージング及び触媒試験手順は、実施例4.2(押出物ベース反応器)に記載されている。表8は、200 及び450 においてエージングした後のDeNO<sub>x</sub>活性を示している。なお、比較例は表3に示した。

## 【0163】

10

20

30

40

## 【表 8】

表 8: 熱水エージングの後で、200°C と 450°C における被覆触媒の DeNO<sub>x</sub> 活性

	実施例 9	実施例 10
200 °C エージングにおける NO <sub>x</sub> 変換率 (%)	53	67
450 °C エージングにおける NO <sub>x</sub> 変換率 (%)	65	73

10

## 【 0 1 6 4 】

8 . 比である Cu : Al、Na : Al、及び Cu : Na

表 9 には、上述の実施例において説明した菱沸石分子篩における各比、Cu : Al、Na : Al、及び Cu : Na を示している。

## 【 0 1 6 5 】

## 【表 9】

表 9: Cu:Al、Na:Al、及び Cu:Na の比の値

	Cu:Al	Na:Al	Cu:Na
比較例 1	0.3	ND	N/A
比較例 2	0.38	0.004	240
比較例 3	0.48	ND	N/A
比較例 4	0.44	ND	N/A
実施例 #2	0.48	0.002	240
実施例 #3	0.37	0.01	37
実施例 #4	0.3	0.027	11
実施例 #5	0.38	0.005	76
実施例 #6	0.46	0.011	43
実施例 #7	0.43	0.004	108
実施例 #8	0.36	0.006	60
実施例 #9	0.43	0.065	7
実施例 #10	0.41	0.046	9

20

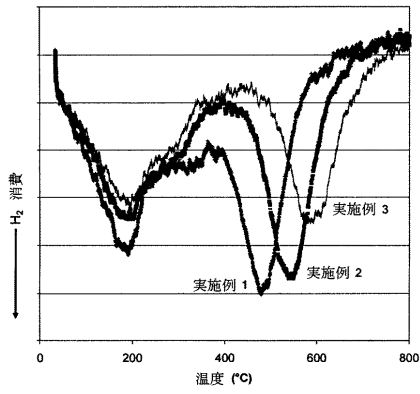
30

40

ND = 非開示、N / A = 適用が無い

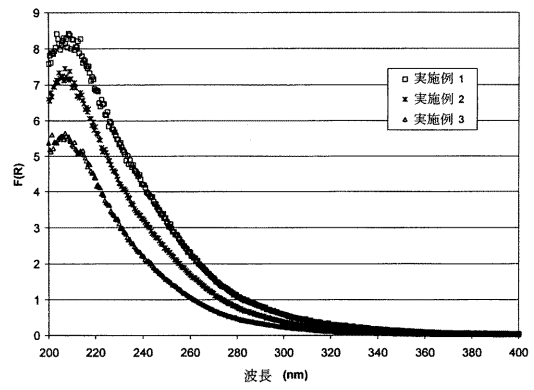
【 図 1 】

図 1



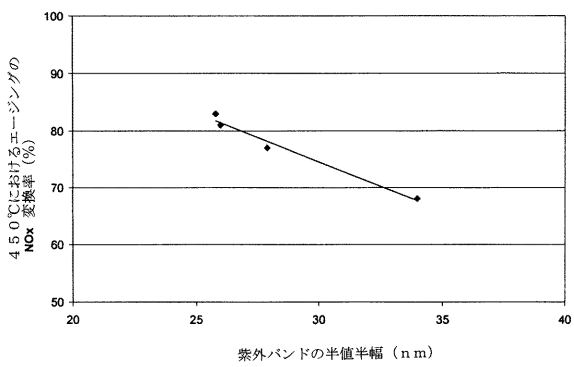
【 図 2 】

図 2



【 図 3 】

図 3



## 【 国際調査報告 】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/EP2010/070094
---------------------------------------------------

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
INV.	B01J29/76 B01D53/86	B01J37/30 C10G11/18
	B01J37/02	B01D53/94
		F01N3/20
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)		
B01J B01D F01N C10G		
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 practical, search terms used)		
EPO-Internal, COMPENDEX		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2008/132452 A2 (JOHNSON MATTHEY PLC [GB]; ANDERSEN PAUL JOSEPH [US]; BAILIE JILLIAN EL) 6 November 2008 (2008-11-06) cited in the application	1-16
Y	abstract page 6, line 33 - line 34 page 17, line 33 - line 34 page 19, line 3 - line 5 page 19, line 12 - line 14 examples ----- -/--	1-5
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 document 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		Date of mailing of the international search report
13 October 2011		24/10/2011
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  Omegna, Anna

5

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2010/070094

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2008/106519 A1 (BASF CATALYSTS LLC [US]; BULL IVOR [DE]; BOORSE R SAMUEL [US]; JAGLOWS) 4 September 2008 (2008-09-04) cited in the application	1-16
Y	abstract paragraphs [0035], [0040] examples	1-5
X	US 2008/241060 A1 (LI HONG-XIN [US] ET AL) 2 October 2008 (2008-10-02)	1-16
Y	paragraphs [0036], [0055], [0057] examples table 1	1-5
X	US 2008/202107 A1 (BOORSE SAMUEL [US] ET AL) 28 August 2008 (2008-08-28)	1-16
Y	abstract paragraphs [0052], [0054], [0065] examples	1-5
Y	DATABASE COMPENDEX [Online] ENGINEERING INFORMATION, INC., NEW YORK, NY, US; 15 November 1999 (1999-11-15), DEDECEK J ET AL: "Siting of the Cu<+> ions in dehydrated ion exchanged synthetic and natural chabasites: a Cu<+> photoluminescence study", XP002649296, Database accession no. E2000135042751 cited in the application abstract paragraph [02.1] tables 2,3 & MICROPOROUS AND MESOPOROUS MATERIALS 1999 NOV 15 ELSEVIER SCI B.V., vol. 32, no. 1-2, 15 November 1999 (1999-11-15), pages 63-74, DOI: DOI:10.1016/S1387-1811(99)00090-6	1-5
Y	WO 2008/077590 A2 (SUED CHEMIE AG [DE]; ALTHOFF RODERIK [DE]; RAKOCZY RAINER [DE]; TISSLE) 3 July 2008 (2008-07-03) abstract page 7, line 23 - line 32 page 9, line 6 - page 10, line 12 page 13, line 28 - line 31 examples	1-5
	----- -/--	

5

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

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2010/070094

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 5 110 777 A (KAMIYAMA KATSUMI [JP] ET AL) 5 May 1992 (1992-05-05) column 2, line 1 - line 14 column 3, line 26 - column 4, line 15 examples -----	1-5
X,P	WO 2010/043891 A1 (JOHNSON MATTHEY PLC [GB]; CHANDLER GUY RICHARD [GB]; COLLINS NEIL ROBE) 22 April 2010 (2010-04-22) examples tables 1,2 -----	1-16
X	WO 2009/141324 A1 (BASF SE [DE]; TRUKHAN NATALIA [DE]; MUELLER ULRICH [DE]) 26 November 2009 (2009-11-26)	1-16
Y	page 54, line 23 - page 57, line 21 -----	1-5

5

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/EP2010/070094**Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of Item 2 of first sheet)**

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1.  Claims Nos.:  
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
  
2.  Claims Nos.:  
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
  
3.  Claims Nos.:  
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

**Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of Item 3 of first sheet)**

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

see additional sheet

1.  As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
  
2.  As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
  
3.  As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
  
4.  No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

**Remark on Protest**

- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- No protest accompanied the payment of additional search fees.



International Application No. PCT/ EP2010/ 070094

**FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM PCT/ISA/ 210**

This International Searching Authority found multiple (groups of) inventions in this international application, as follows:

1. claims: 1-7(completely); 13-16(partially)

Process of preparation of a copper containing molecular sieve with the CHA structure having a SAR>10, a copper containing molecular sieve obtainable by this process, a catalyst containing that copper containing molecular sieve with the CHA structure disposed on a substrate, use of this catalyst in various catalytic processes, an exhaust gas treatment system comprising this catalyst, a method to reduce NOx using that copper containing molecular sieve with the CHA structure.

---

2. claims: 8-11(completely); 13-16(partially)

A copper containing molecular sieve with the CHA structure showing specific signals in the H<sub>2</sub>-TPR spectrum, a catalyst containing that copper containing molecular sieve with the CHA structure disposed on a substrate, use of this catalyst in various catalytic processes, an exhaust gas treatment system comprising this catalyst, a method to reduce NOx using that copper containing molecular sieve with the CHA structure.

---

3. claims: 12(completely); 13-16(partially)

A copper containing molecular sieve with the CHA structure having a SAR>10, a certain copper content, a certain Cu/Na atomic ratio, a certain weight ratio of exchanged Cu to CuO, a catalyst containing that copper containing molecular sieve with the CHA structure disposed on a substrate, use of this catalyst in various catalytic processes, an exhaust gas treatment system comprising this catalyst, a method to reduce NOx using that copper containing molecular sieve with the CHA structure.

---

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2010/070094

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date		
WO 2008132452 A2	06-11-2008	CA 2685009 A1	06-11-2008		
		CN 101730575 A	09-06-2010		
		EP 2150328 A2	10-02-2010		
		JP 2010524677 A	22-07-2010		
		KR 20100017347 A	16-02-2010		
		RU 2009143682 A	10-06-2011		
		US 2010290963 A1	18-11-2010		
		-----			
WO 2008106519 A1	04-09-2008	AR 065501 A1	10-06-2009		
		CA 2679590 A1	04-09-2008		
		CN 101674876 A	17-03-2010		
		CN 101668589 A	10-03-2010		
		EP 2117681 A2	18-11-2009		
		EP 2117707 A1	18-11-2009		
		JP 2010519037 A	03-06-2010		
		JP 2010519038 A	03-06-2010		
		KR 20090123920 A	02-12-2009		
		KR 20100014604 A	10-02-2010		
		RU 2009135862 A	10-04-2011		
		US 2008202107 A1	28-08-2008		
		US 2008226545 A1	18-09-2008		
		US 2009285737 A1	19-11-2009		
		WO 2008106518 A2	04-09-2008		
-----					
US 2008241060 A1	02-10-2008	CA 2681135 A1	02-10-2008		
		CN 101674885 A	17-03-2010		
		EP 2136916 A1	30-12-2009		
		EP 2246111 A2	03-11-2010		
		JP 2010522688 A	08-07-2010		
		JP 2011167690 A	01-09-2011		
		KR 20090123978 A	02-12-2009		
		RU 2009139228 A	10-05-2011		
		US 2010092361 A1	15-04-2010		
		WO 2008118434 A1	02-10-2008		
		ZA 200906488 A	26-05-2010		
		-----			
		US 2008202107 A1	28-08-2008	AR 065501 A1	10-06-2009
CA 2679590 A1	04-09-2008				
CN 101674876 A	17-03-2010				
CN 101668589 A	10-03-2010				
EP 2117681 A2	18-11-2009				
EP 2117707 A1	18-11-2009				
JP 2010519037 A	03-06-2010				
JP 2010519038 A	03-06-2010				
KR 20090123920 A	02-12-2009				
KR 20100014604 A	10-02-2010				
-----					
US 2008202107 A1		RU 2009135862 A	10-04-2011		
		US 2008226545 A1	18-09-2008		
		US 2009285737 A1	19-11-2009		
		WO 2008106518 A2	04-09-2008		
		WO 2008106519 A1	04-09-2008		
-----					
WO 2008077590 A2	03-07-2008	DE 102006060807 A1	26-06-2008		
-----					
US 5110777 A	05-05-1992	DE 3872478 D1	06-08-1992		
		DE 3872478 T2	18-02-1993		
		EP 0311066 A2	12-04-1989		

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2010/070094

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
		US 4999173 A	12-03-1991
-----		-----	-----
WO 2010043891 A1	22-04-2010	CN 102186564 A	14-09-2011
		EP 2340103 A1	06-07-2011
		GB 2464478 A	21-04-2010
		US 2011182790 A1	28-07-2011
-----		-----	-----
WO 2009141324 A1	26-11-2009	CN 102099293 A	15-06-2011
		EP 2297036 A1	23-03-2011
		JP 2011521871 A	28-07-2011
		US 2011076229 A1	31-03-2011
-----		-----	-----

## フロントページの続き

(81) 指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

- (72) 発明者 ディーテレ, マルティン  
アメリカ合衆国、ニュージャージー州、07302、ジャージー シティ、ワシントン ストリート、2509
- (72) 発明者 ミュラー, ウルリヒ  
ドイツ、67435、ノイシュタット、アム、シュテケン、14アー
- (72) 発明者 ブル, アイバー  
アメリカ合衆国、ニューヨーク州、12533、ホープウェル ジャンクション、バン ウィックコート、6
- (72) 発明者 モイニ, アーマド  
アメリカ合衆国、ニュージャージー州、08540、プリンストン、カーター ロード、168
- (72) 発明者 ブリーン, マイケル  
アメリカ合衆国、ペンシルベニア州、16509、エリー、マーク ロード、9904
- (72) 発明者 スロースキー, バーバラ  
アメリカ合衆国、オハイオ州、44133、ノース ロイヤルトン、ワシントン アベニュー、8173
- (72) 発明者 アリラスール, サイド  
アメリカ合衆国、ニュージャージー州、8550、プリンストン ジャンクション、ジャレットコート、1
- (72) 発明者 リン, ウェンヨン  
アメリカ合衆国、ニュージャージー州、08817、エジソン、バクスター ロード、25
- (72) 発明者 リウ, シンジョン  
アメリカ合衆国、ニュージャージー州、08817、エジソン、ベントノール ドライブ、6

F ターム(参考) 3G091 AB06 BA13 BA14 BA39  
4D048 AA06 AB02 AC04 BA11X BA35X BB02  
4G169 AA03 AA08 BA07A BA07B BC31A BC31B CA02 CA03 CA08 CA10  
CA13 CA17 CA18 CC07 EA02Y EA19 EB18Y EC04Y FB30 FC07  
FC08 FC09 ZA14A ZA14B ZC04 ZD01 ZD03