

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6320298号
(P6320298)

(45) 発行日 平成30年5月9日(2018.5.9)

(24) 登録日 平成30年4月13日(2018.4.13)

(51) Int. Cl.		F I	
CO1B	39/54	(2006.01)	CO1B 39/54
CO1B	39/48	(2006.01)	CO1B 39/48
BO1J	29/85	(2006.01)	BO1J 29/85 A
BO1J	29/76	(2006.01)	BO1J 29/76 A

請求項の数 13 (全 18 頁)

(21) 出願番号	特願2014-544961 (P2014-544961)	(73) 特許権者	503003957
(86) (22) 出願日	平成24年11月30日(2012.11.30)		ピーキュー コーポレイション
(65) 公表番号	特表2015-502909 (P2015-502909A)		アメリカ合衆国19482-0840ペン
(43) 公表日	平成27年1月29日(2015.1.29)		シルベニア州 バレー・フォージ、ポスト
(86) 国際出願番号	PCT/US2012/067474		・オフィス・ボックス840
(87) 国際公開番号	W02013/082550	(74) 代理人	100100158
(87) 国際公開日	平成25年6月6日(2013.6.6)		弁理士 鮫島 睦
審査請求日	平成27年11月27日(2015.11.27)	(74) 代理人	100138863
(31) 優先権主張番号	61/566,106		弁理士 言上 恵一
(32) 優先日	平成23年12月2日(2011.12.2)	(74) 代理人	100145403
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 山尾 憲人
		(72) 発明者	ホンーシン・リ
			アメリカ合衆国19446ペンシルベニア
			州ランズデイル、チャーター・オクス・
			ドライブ1048番

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 安定化された微多孔結晶性物質、その製造方法、およびNOxの選択触媒還元のためのその使用

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

3～5オングストロームの開孔を有し、アルカリ土類金属、もしくは希土類金属、もしくはアルカリ金属、またはその混合物、および銅を含む、微多孔結晶性シリコアルミノリン酸塩(SAPO)物質であって、

前記銅が、前記微多孔結晶性シリコアルミノリン酸塩(SAPO)物質の全重量の0.5～10.0重量%の量を構成し、

前記アルカリ土類金属、もしくは希土類金属、もしくはアルカリ金属、またはその混合物が、前記微多孔結晶性シリコアルミノリン酸塩(SAPO)物質の少なくとも0.2重量%の量を構成する、

微多孔結晶性シリコアルミノリン酸塩物質。

【請求項2】

前記物質が、二重6員環(d6r)の基礎単位および8員環の開孔を有する結晶構造を含む、請求項1に記載の微多孔結晶性物質。

【請求項3】

前記結晶構造が、CHA、LEV、AEI、AFT、AFX、EAB、ERI、KFI、SAT、TSCおよびSAVの構造コードを含む、請求項2に記載の微多孔結晶性物質。

【請求項4】

前記物質がSAPO-34またはCHA構造を含む、請求項1に記載の微多孔結晶性物質。

【請求項 5】

前記物質が、前記物質の全重量の1～20重量%の量でSiO₂を含む、請求項1に記載の微多孔結晶性物質。

【請求項 6】

アルカリ土類金属、もしくは希土類金属、もしくはアルカリ金属が、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、ランタン、ネオジム、カリウム、ルビジウム、セシウム、またはその混合物から選択される、請求項1に記載の微多孔結晶性物質。

【請求項 7】

前記アルカリ土類金属、希土類金属、アルカリ金属、または銅が、前記微多孔結晶性物質の交換サイトまたは骨格内に位置している、請求項1に記載の微多孔結晶性物質。

10

【請求項 8】

前記アルカリ土類金属が、カルシウムを、前記物質の全重量の0.2～5.0重量%の量で含む、請求項1に記載の微多孔結晶性物質。

【請求項 9】

前記物質が0.3～10ミクロンの平均結晶寸法を有する、請求項1に記載の微多孔結晶性物質。

【請求項 10】

前記物質は、水スラリー中に105にて24時間曝された後で、その表面積および細孔容積の少なくとも40%を維持する、請求項1に記載の微多孔結晶性物質。

【請求項 11】

排出ガス中の窒素酸化物を選択触媒還元する方法であって、前記排出ガスを、請求項1～10のいずれかに記載の微多孔結晶性シリコアルミノリン酸塩(SAPO)物質を含む物品に少なくとも部分的に接触させることを含む、方法。

20

【請求項 12】

前記接触工程が、アンモニア、尿素、アンモニア発生化合物、または炭化水素化合物の存在下で実施される、請求項11に記載の方法。

【請求項 13】

請求項1～10のいずれか1項に記載の微多孔結晶性シリコアルミノリン酸塩(SAPO)物質を製造する方法であって、

アルミナ、シリカ、リン酸塩のソース、少なくとも1つの有機構造規定剤、場合によりアルカリ土類金属塩もしくは希土類金属塩、および水を混合して、ゲルを形成すること；

30

前記ゲルをオートクレーブ中で、140～220の温度にて加熱して、結晶性SAPO生成物を形成すること；

前記生成物を焼成すること；ならびに

アルカリ土類金属、もしくは希土類金属、もしくはアルカリ金属、またはその混合物、および銅を、液相または固相イオン交換、含浸により導入し、あるいは直接合成またはその組み合わせにより組み込むこと

を含む、方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

40

【0001】

本願は、2011年12月2日に提出された米国仮出願第61/566,106に基づく優先権を主張するものであり、当該仮出願は引用によりその全体が本明細書に組み込まれる。

【0002】

本開示は、概して、3～5オングストロームの開孔を有する微多孔結晶性物質であって、アルカリ土類、希土類、アルカリ類、またはそれらの混合物から選択される第一の金属、ならびに鉄および/または銅から選択される第二の金属を含む物質を提供する。本開示はまた、そのような微多孔結晶性物質を製造し、および使用する方法(排出ガス中の窒素酸化物(NO_x)の選択接触還元(SCR)に使用する方法を含む)に関する。

【背景技術】

50

【 0 0 0 3 】

窒素酸化物 (NO_x) は、主にその腐食性作用のために、汚染ガスとして長い間知られている。実際、それらは、酸性雨を引き起こす主たる原因である。 NO_x による汚染の主な原因は、ディーゼル自動車、ならびに石炭火力発電設備およびタービンのような固定汚染源の排出ガス中にそれらが排出されることである。これらの有害な排出を避けるために、SCRが採用され、それは NO_x を窒素と水に変換させる際にゼオライト触媒の使用を伴う。

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 4 】

したがって、排出ガス中の NO_x の選択接触還元を許容するために、向上した性能および水熱安定特性を有する、改良された微多孔結晶性物質に対する継続的な要求が存在する。

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 0 5 】

(概要)

この要求に取り組むために、発明者らは、アルカリ土類、希土類、アルカリ類、またはその混合物 (もしくは組み合わせ) から選択される第一の金属、および銅を含み、3 ~ 5 の開孔を有する、微多孔結晶性シリコアルミノリン酸塩 (SAPO) 物質を見出した。一つの形態において、物質は、二重6員環 (d6r) の基礎単位および8員環の開孔を有する結晶構造を含んでよく、当該結晶構造は国際ゼオライト学会の構造委員会 (Structure Commission of the International Zeolite Association) により規定されている骨格種類で示されるように、CHA、LEV、AEI、AFT、AFX、EAB、ERI、KFI、SAT、TSCおよびSAVの構造コードを有する。

【 0 0 0 6 】

本明細書で説明される物質は、優れた水熱安定特性を有する。例えば、開示される物質は、水スラリー中で105 にて、24時間加熱された後、その表面積および細孔容積の少なくとも40%を一般的に保持する。

【 0 0 0 7 】

開示される微結晶性物質を用いる、排出ガス中の窒素酸化物の選択接触還元の方法もまた開示される。一つの形態において、当該方法は：

排出ガスを、3 ~ 5 オングストロームの開孔を有する微多孔結晶性物質であって、アルカリ土類、希土類、アルカリ類、またはその混合物から選択される第一の金属、および銅を含む物質を含む物品に、少なくとも部分的に接触させることを含む。

【 0 0 0 8 】

本明細書で説明される物質は、溝付きの又はハニカム形状の本体 (またはボディー) の形態のもの ; ボール、ペブル (pebble)、ペレット、タブレット、押出成形物、もしくは他の粒状体、またはそれらの組み合わせのような充填床 ; ミクロスフェア ; またはプレートもしくはチューブのような形態の構造的な部材といった物品において、使用してよい。

【 0 0 0 9 】

当業者に理解されるように、溝付きの又はハニカム形状の本体または構造的な部材は、予め形成したハニカム形状の本体に前記結晶性物質をウォッシュコートすることにより、または当該結晶性物質を含む混合物を押出成形することにより形成される。

【 0 0 1 0 】

上記で説明した主題に加えて、本開示には、以下に説明する、複数の他の例示的な特徴が含まれる。上述の説明および以下の説明はともに例示的にすぎないことが理解されるべきである。

【 0 0 1 1 】

添付の図面が本明細書に組み込まれ、また、本明細書の一部を構成する。すべての NH_3 -SCRデータは、下記の条件の下で収集された : 500 ppmNO ; $\text{NH}_3/\text{NO}=1.0$; 5 体積%の O_2 ;

10

20

30

40

50

残部の N_2 ；空間速度 = 50,000 h^{-1} 。

【図面の簡単な説明】

【0012】

【図1】図1は、10%水/空気中で、700にて16時間、蒸気を当てた後の、Caを有するFe-チャバサイトおよびCaを有しないFe-チャバサイトでのSCRデータを比較する。

【図2】図2は、10%水/空気中で、700にて16時間、蒸気を当てた後の、Caを有するCu-チャバサイトおよびCaを有しないCu-チャバサイトでのSCRデータを比較する。

【図3】図3は、10%水/空気中で、900にて1時間、蒸気を当てた後の、Caを有するCu-SAPO-34およびCaを有しないCu-SAPO-34に関する、SCRデータを比較する。

10

【発明を実施するための形態】

【0013】

(発明の詳細な説明)

(定義)

「水熱安定」は、一定時間、(室温と比較して)高い温度および/または湿度条件に曝した後で、初期の表面積および/または細孔容積のうち一定パーセンテージを保持する能力を有することを意味する。例えば、一つの形態においては、自動車排出ガス中に存在するものをシミュレートする条件、例えば、10体積パーセント(vol%)までの水蒸気の存在下で、1時間迄の時間、または16時間迄の時間、例えば1~16時間の間、700~900の温度が含まれる、900までの温度という条件に曝された後で、その表面積および細孔容積の少なくとも70%、例えば、少なくとも80%、少なくとも90%、または少なくとも95%を保持することを意味することが意図されている。

20

【0014】

「初期表面積」は、新しく作製された結晶性物質を何らかのエージング条件に曝す前のその表面積を意味する。

【0015】

「初期細孔容積」は、新しく作製された結晶性物質を何らかのエージング条件に曝す前のその細孔容積を意味する。

【0016】

「直接的な合成」(またはその何らかの言い換え)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(例えば、後に続くイオン交換又は含浸法)を必要としない方法を指す。

30

【0017】

「国際ゼオライト学会の構造委員会により規定される」は、「ゼオライトの骨格種類の図表集(Atlas of Zeolite Framework Types)」Baerlocherら編、第6改訂版(Elsevier 2007)に記載された構造に含まれるが、それらに限定されるものではない、それらの構造を意味する意図であり、当該図表集は引用によりその全体が本明細書に組み込まれる。

【0018】

「二重6員環(d6r)」は、ゼオライトの骨格種類の図表集(Atlas of Zeolite Framework Types)」Baerlocherら編、第6改訂版(Elsevier 2007)に記載された、構造的な基礎単位である。当該図表集は引用によりその全体が本明細書に組み込まれる。

40

【0019】

「選択接触還元」または「SCR」は、酸素の存在下で(一般的にはアンモニアでもって) NO_x を還元して、窒素と H_2O とを形成することを指す。

【0020】

「排出ガス」は、産業的なプロセスまたは操作において、内燃エンジンにより形成される、例えば、任意の形態の自動車からの、任意の廃ガスを指す。

【0021】

本明細書で用いられる「選択される」という用語は、個々の要素または二つの(もしくは

50

はそれより多い)要素の組み合わせの選択を指す。例えば、本明細書で説明される、大きな結晶であり、有機物を含まないチャバサイトの金属部分は、銅および鉄から選択されてよいが、これは、金属が、銅もしくは鉄、または銅および鉄の組み合わせを含み得ることを意味する。

【0022】

アルカリ土類、希土類、アルカリ類、またはそれらの混合物から選択される第一の金属、および鉄、銅、またはそれらの混合物から選択される第二の金属を含む物質が開示される。アルカリ土類金属は、周期表の第2族元素に位置する6つの元素である。本明細書で用いられる第一の金属を構成し得るアルカリ土類金属の非制限的な例として、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、もしくはバリウム、またはそれらの混合物が挙げられる。アルカリ金属は、周期表の第1族元素に位置する、水素を除く6つの元素である。本明細書で用いられる第一の金属を構成し得るアルカリ金属の非制限的な例として、カリウム、ルビジウム、セシウム、またはそれらの混合物が挙げられる。

10

【0023】

一つの形態において、物質は、二重6員環(d6r)の基礎単位および8員環の開孔を有する結晶構造を含んでよく、当該結晶構造は国際ゼオライト学会の構造委員会(Structure Commission of the International Zeolite Association)により規定される骨格タイプで例示されるように、CHA、LEV、AEI、AFT、AFX、EAB、ERI、KFI、SAT、TSCおよびSAVの構造コードを有する(Ch. Baerlocher, L.B. McCuskerおよびD.H. Olson「ゼオライトの骨格種類の図表集(Atlas of Zeolite Framework Types)」第6改訂版、Elsevier、アムステルダム、2007)。

20

【0024】

例えば、微多孔結晶性物質は、アルミノシリケートチャバサイトのような微多孔アルミノシリケートゼオライトを含んでよい。

【0025】

本明細書で説明される物質は、一般的に、3~10、例えば5~7のシリカ対アルミナモル比(SAR)を有する。

【0026】

物質は、有機構造規定剤(organic structure directing agent (OSDA))の無いプロセスにより合成してよい。

30

【0027】

第一の金属(これには、例えば、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、ランタン、セリウム、プラセオジウム、ネオジウム、混合された希土類酸化物、カリウム、ルビジウム、セシウム、またはそれらの混合物が含まれる)および第二の金属(例えば、銅、もしくは鉄、またはそれらの混合物)を、液相または固体イオン交換、含浸により導入することができ、あるいは直接合成により組み込んでよいことが理解される。

【0028】

当業者が理解するように、第一および第二の金属は、液相または固体イオン交換、含浸により物質中に導入してよく、あるいは直接合成により組み込んでよい。

【0029】

一つの形態において、第一の金属は、物質の全重量の少なくとも0.2重量%の量を構成し、一つの形態において、0.2~5.0重量%の量を構成する。一つの形態において、第一の金属は、結晶性物質の全重量の0.2~5.0重量%の量でカルシウムを含む。

40

【0030】

アルミニウムに対する第一の金属の原子比は、0.05~0.80であってよい。一つの形態において、物質の第一の金属はカルシウムであり、アルミニウムに対するカルシウムの原子比は0.05~0.50である。

【0031】

本明細書において説明するように、銅のような第二の金属は、結晶性物質の全重量の0.5~10.0重量%の量を構成してよい。一つの形態において、物質の第二の金属は銅

50

であり、アルミニウムに対する銅の原子比は0.05～0.20である。

【0032】

微多孔結晶性物質はまた、鉄を結晶性物質の全重量の0.5～10.0重量%の量で含んでよい。一つの形態において、物質の第二の金属は鉄であり、アルミニウムに対する鉄の原子比は0.05～0.30である。

【0033】

物質は一般的には、0.3ミクロン以上10ミクロン未満、例えば0.3～5.0ミクロンの平均寸法を有する結晶を含む。

【0034】

本明細書で説明される物質は、優れた水熱安定特性を示す。例えば、開示される物質は一般的に、10体積%の水蒸気の存在下で、1～16時間の間、700～800の温度に曝された後で、その表面積および細孔容積の少なくとも70%を保持する。

10

【0035】

本明細書で開示される物質は：

ナトリウム、カリウム、アルミナ、シリカのソース、水および必要に応じて結晶性核物質を混合して、シリカに対するカリウムのモル比(K/SiO_2)が0.5未満であり、シリカに対する水酸化物のモル比(OH/SiO_2)が0.35未満であるゲルを形成すること、

前記ゲルを容器中で、80～200の温度で加熱して、結晶性生成物を形成すること、

前記生成物をアンモニウムで交換すること、および

20

第一および第二の金属を、液相または固体イオン交換、含浸により、前記結晶性物質に導入するか、あるいは直接合成により組み込むことを含む方法により合成してよい。

【0036】

一つの形態において、開示されるアルミナおよびシリカソースは、カリウム交換、プロトン交換、アンモニウム交換ゼオライトY、カリウムシリケート、またはそれらの混合物を含む。

【0037】

開示されたミクロ結晶性物質を用いる、排出ガス中の窒素酸化物の選択接触還元方法もまた、開示される。一つの形態において、当該方法は、

30

排出ガスを、3～5オングストロームの開孔を有する微多孔結晶性物質を含む物品に、少なくとも部分的に接触させること

を含み、

当該物質は、アルカリ土類、希土類、アルカリ類、またはその混合物から選択される第一の金属、および鉄、銅、またはそれらの混合物から選択される第二の金属を含む方法である。

【0038】

一つの形態において、接触工程は、アンモニア、尿素、またはアンモニア発生化合物の存在下で実施してよい。

【0039】

40

別の形態において、接触工程は、炭化水素化合物の存在下で実施してよい。

【0040】

上述のとおり、説明される方法で用いられる物質は、二重6員環(d6r)の基礎単位および8員環の開孔を有する結晶構造を含んでよく、当該結晶構造は国際ゼオライト学会の構造委員会(the Structure Commission of the International Zeolite Association)により規定される骨格タイプで例示されるような、CHA、LEV、AEI、AFT、AFX、EAB、ERI、KFI、SAT、TSC、およびSAVの構造コードを有する。

【0041】

一つの形態において、開示される方法で用いられる物質は、シリコアルミノリン酸塩(SAPO)モレキュラーシーブ、例えば、CHA骨格タイプを有するSAPO-34を含

50

む。開示される方法で用いられる結晶性S A P Oモレキュラーシーブは、 SiO_2 を結晶性物質の全重量の1～20重量%の量で含んでよい。

【0042】

第一の金属（これには、例えば、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、ランタン、セリウム、プラセオジウム、ネオジウム、混合された希土類酸化物、カリウム、ルビジウム、セシウム、またはそれらの混合物が含まれる）、および第二の金属（例えば銅）は、液相または固体イオン交換、含浸により導入することができ、あるいは直接合成により組み込むことができることが理解される。

【0043】

一つの形態において、第一の金属は、結晶性物質の全重量の少なくとも0.2重量%を構成する。第一の金属がカルシウムを含む場合、それは一般的には、結晶性物質の全重量の0.2～5.0重量%の量で用いられる。

10

【0044】

第二の金属が銅を含む場合、それは一般的には、結晶性物質の全重量の0.5～10.0重量%の量で用いられる。

【0045】

第二の金属が鉄を含む場合、それもまた一般的には、結晶性物質の全重量の0.5～10.0重量%の量で用いられる。

【0046】

一つの形態において、開示される方法で用いられる物質は、0.3～5ミクロンの寸法の結晶を含む。

20

【0047】

本明細書で説明される物質を、溝付きもしくはハニカム形状の本体の形態のもの；ボール、ペブル、ペレット、タブレット、押出成形物、もしくは他の粒状体、またはそれらの組み合わせのような充填床；ミクロスフェア；またはプレートもしくはチューブの形態のような構造的な部材といった物品において用いてよいことが理解される。

【0048】

当業者が理解するように、溝付きもしくはハニカム形状の本体、または構造的な部材は、予め成形されたハニカム形状の本体に前記結晶性物質をウォッシュコートすることにより、あるいは、前記結晶性物質を含む混合物を押し出すことにより形成される。

30

【実施例】

【0049】

本発明を、下記の非制限的な実施例によりさらに明確にするが、実施例は純粋に発明の例示のためのものである。

【0050】

[実施例1（有機物を含まない大きな結晶チャバサイト合成）]

脱イオン水、水酸化カリウム溶液（45重量% KOH）およびカリウム交換ゼオライトY粉体を合わせて混合して、次の組成のゲルを形成した： $5.5 \text{SiO}_2 : 1.0 \text{Al}_2\text{O}_3 : 1.09 \text{K}_2\text{O} : 66 \text{H}_2\text{O}$ 。このゲル組成物は、0.05のOH/ SiO_2 比を有する。1.5重量%のチャバサイト種（またはシード）を加える前に、ゲルを室温にて約30分間攪拌し、さらに30分間攪拌した。それからゲルをオートクレーブに投入した。オートクレーブを120に加熱し、当該温度にて60時間維持しつつ、300rpmで攪拌した。冷却後、生成物を濾過により回収し、脱イオン水で洗浄した。得られた生成物は、チャバサイトのXRDパターンを有し、SARは5.5であり、16.5重量%の K_2O を含んでいた。生成物を硝酸アンモニウムで4回交換し、カリウムの含有量を0.27重量% K_2O にまで減らした。

40

【0051】

[実施例2（アンモニウム交換チャバサイトのCa交換）]

引き続き、実施例1のサンプルを硝酸カルシウムで80にて2時間かけて交換した。交換の後に、物質を濾過し、脱イオン水で洗浄し、それから乾燥させた。

【0052】

50

[実施例 3 (CaチャバサイトのFe交換)]

実施例 2 のカルシウム交換チャバサイトサンプルを、硫酸第一鉄で、周辺温度 (または環境温度) にて 3 時間かけて交換した。濾過、洗浄および乾燥の後、サンプルは 2 . 5 重量%のCaOおよび 5 . 2 重量%のFe₂O₃を含んでいた。

【 0 0 5 3 】

[比較例 4 (アンモニウム交換チャバサイトのFe交換)]

実施例 1 のアンモニウム交換チャバサイトを、硫酸第一鉄で、周辺温度 (または環境温度) にて 3 時間かけて交換した。濾過、洗浄および乾燥の後、サンプルは 3 . 2 重量%のFe₂O₃を含んでいた。

【 0 0 5 4 】

10

[実施例 5 (CaチャバサイトのCu交換)]

実施例 2 のカルシウム交換チャバサイトサンプルを、硝酸銅で、60 にて 2 時間かけて交換した。濾過、洗浄および乾燥の後、サンプルは 2 . 7 重量%のCaOおよび 5 . 5 重量%のCuOを含んでいた。

【 0 0 5 5 】

[比較例 6 (アンモニウム交換チャバサイトのCu交換)]

実施例 1 のアンモニウム交換チャバサイトを、硝酸銅で、60 にて 2 時間かけて交換した。濾過、洗浄および乾燥の後、サンプルは 5 . 0 重量%のCuOを含んでいた。

【 0 0 5 6 】

[実施例 7 (有機物を含まない大きな結晶チャバサイトの合成)]

20

脱イオン水、水酸化カリウム溶液 (45 重量%KOH)、およびカリウム交換ゼオライト Y 粉体を合わせて混合し、次の組成のゲルを形成した: 5.5 SiO₂:1.0 Al₂O₃:1.02 K₂O:66 H₂O。このゲル組成物は、0 . 0 2 5 のOH/SiO₂比を有している。ゲルを、0 . 5 重量%のチャバサイト種 (またはシード) を添加する前に、室温にて約 30 分間攪拌し、さらに 30 分間攪拌した。それから、ゲルをオートクレーブに投入した。オートクレーブを 140 に加熱し、当該温度に 36 時間維持しつつ、300 rpmで攪拌した。冷却後、生成物を濾過により回収し、脱イオン水で洗浄した。得られた生成物は、チャバサイトの XRD パターンを有し、SARは 5 . 6 であり、16 . 7 重量%のK₂Oを含んでいた。生成物を硝酸アンモニウムで 2 回交換し、カリウムの含有量を 2 . 0 重量%K₂Oまで減少させた。

【 0 0 5 7 】

30

[実施例 8 (アンモニウム交換チャバサイトのCa交換)]

引き続いて、実施例 7 のサンプルを、硝酸カルシウムで、80 にて 2 時間かけて交換した。交換の後、物質を濾過し、脱イオン水で洗浄し、それから乾燥させた。

【 0 0 5 8 】

[実施例 9 (CaチャバサイトのCu交換)]

実施例 8 のカルシウム交換チャバサイトサンプルを、硝酸銅で、60 にて 2 時間かけて交換した。濾過、洗浄および乾燥の後、サンプルは 2 . 9 重量%のCaOおよび 5 . 4 重量%のCuOを含んでいた。

【 0 0 5 9 】

[実施例 10 (CaチャバサイトのCu交換)]

40

実施例 8 のカルシウム交換チャバサイトサンプルを、硝酸銅で、60 にて 2 時間かけて交換した。濾過、洗浄および乾燥の後、サンプルは 3 . 1 重量%のCaOおよび 3 . 2 重量%のCuOを含んでいた。

【 0 0 6 0 】

[実施例 11 (カルシウム交換チャバサイトでの酢酸銅の初期湿潤含浸)]

実施例 8 のカルシウム交換チャバサイトサンプルに、周辺温度 (または環境温度) にて、酢酸銅を含浸させた。含浸の後、物質を 550 にて 2 時間焼成した。サンプルは 4 . 2 重量%のCaOおよび 2 . 1 重量%のCuOを含んでいた。

【 0 0 6 1 】

[実施例 12 (アンモニウム交換チャバサイトのSr交換)]

50

引き続き、実施例 1 のサンプルを、酢酸ストロンチウムで、80℃にて2時間かけて交換した。交換の後、物質を濾過し、脱イオン水で洗浄し、それから乾燥させた。

【0062】

[実施例 13 (SrチャバサイトのCu交換)]

実施例 12 のストロンチウム交換チャバサイトサンプルを、硝酸銅で、60℃にて2時間かけて交換した。濾過、洗浄および乾燥の後、サンプルは8.9重量%のSrOおよび5.0重量%のCuOを含んでいた。

【0063】

[実施例 14 (アンモニウム交換チャバサイトでの硝酸ランタンの初期湿潤含浸)]

実施例 7 のサンプルに、周辺温度(または環境温度)にて、硝酸ランタン溶液を含浸させた。含浸後、物質を550℃にて2時間焼成した。

10

【0064】

[実施例 15 (LaチャバサイトのCu交換)]

実施例 14 のランタンチャバサイトサンプルを、硝酸銅で、60℃にて2時間かけて交換した。濾過、洗浄および乾燥の後、サンプルは8.7重量%のLa₂O₃および3.0重量%のCuOを含んでいた。

【0065】

(サンプル性能評価)

実施例 3 ~ 6 および 9 ~ 15 のサンプルに、自動車の排気エージング条件をシミュレートするために、700、750および/または800℃にて、10体積%の水蒸気の存在下で、16時間の間、蒸気を当てた。

20

【0066】

エージング前後の物質の表面積を、BET法に従って、窒素ガス吸収を用いて測定した。これらの測定のために、Quantachrome Autosorbユニットを用い、データを、液体窒素温度にて0.01 ~ 0.05の相対圧力(P/P0)で収集した。

【0067】

表面積測定と同時に収集された窒素吸収データは、t-プロット法を用いて物質の細孔容積を計算するためにも用いられた。

【0068】

水熱エージングされた物質のNO_x変換に関する活性を、還元剤としてNH₃を用いて、フロースルータイプの反応器を用いて試験した。粉体のゼオライトサンプルをプレスして、35/70メッシュにふるいをかけ、石英管反応器に入れた。NH₃-SCRのガス組成は、500 ppm NO、500 ppm NH₃、5体積%O₂、0.6% H₂Oおよび残部N₂であった。空間速度は50,000 h⁻¹であった。反応器の温度は傾斜をつけられ(または徐々に上げられ)、NO変換はMKS MultiGas 2030赤外分析器を用いて、各温度間隔にて測定された。

30

【0069】

表1は、10%水/空气中で700℃にて16時間蒸気を当てた後の、Caを有するFeチャバサイトおよびCaを有しないFeチャバサイトでのNH₃-SCR中のNO変換および表面積の保持率を比較している。

【0070】

40

【表 1】

実施例		実施例 3	比較例 4
Fe ₂ O ₃	wt%	5.2	3.2
CaO	wt%	2.5	0
Fe/Al 原子比		0.15	0.09
Ca/Al 原子比		0.10	0.00
初期表面積	m ² /g	640	677
700°Cで蒸気を当てた後の表面積	m ² /g	564	328
表面積保持率	%	88	49
初期細孔容積	cc/g	0.24	0.26
700°Cにて蒸気を当てた後の細孔容積	cc/g	0.21	0.11
300°CでのNO変換	%	90.7	14.9
500°CでのNO変換	%	93.4	56.6

10

20

30

【0071】

表1は、Ca-Feチャバサイトの表面積保持率が、Caを含まない対応する物質のそれを上回ることを示す。本発明の物質の表面積および細孔容積保持率は、この失活（または脱活性化）シミュレーションへの暴露の後、少なくとも70%であるべきであり、好ましくは少なくとも80%であるべきである。

【0072】

図1に示すSCRデータを参照すれば、10%水/空气中で700にて16時間蒸気に曝した後のサンプルについてテストした場合、Caをさらに含むFeチャバサイトについてのNO_x変換率は、Caを含まないFeチャバサイトのそれをはるかに上回っていることが明らかである。

40

【0073】

表2は、10%水/空气中で700にて16時間蒸気を当てた後の、Caを有するCuチャバサイトおよびCaを有しないCuチャバサイトでのNH₃-SCR中の表面積保持率およびNO変換率を比較する。

【0074】

【表 2】

実施例		実施例 5	比較例 6
CuO	wt%	5.5	5.0
CaO	wt%	2.7	0.0
Cu/Al 原子比		0.16	0.15
Ca/Al 原子比		0.11	0.00
初期表面積	m ² /g	642	638
700°Cで蒸気を当てた後の表面積	m ² /g	583	512
表面積保持率	%	91	80
初期細孔容積	cc/g	0.25	0.24
700°Cで蒸気を当てた後の細孔容積	cc/g	0.22	0.18
175°CでのNO変換率	%	99.7	86.1
450°CでのNO変換率	%	92.2	87.9

10

20

30

【0075】

表 3 は、10%水/空気中で750 にて16時間蒸気を当てた後の、Ca、SrまたはLaを有するCuチャバサイトおよびCa、SrまたはLaを有しないCuチャバサイトでのNH₃-SCR中の表面積保持率およびNO_x変換率を比較する。

【0076】

【表 3】

実施例		比較例 6	実施例 9	実施例 13	実施例 15
CuO	wt%	5.0	5.4	5.0	3.0
CaO	wt%	0.0	2.9	0.0	0.0
SrO	wt%	0.0	0.0	7.9	0.0
La ₂ O ₃	Wt%	0.0	0.0	0.0	8.7
Cu/Al 原子比		0.15	0.16	0.14	0.09
Ca/Al, Sr/Al, La/Al比		0.00	0.12	0.17	0.15
初期表面積	m ² /g	638	641	648	527
750°Cで蒸気を当てた後の表面積	m ² /g	<10	584	560	423
表面積保持率	%	<2	91	86	81
初期細孔容積	cc/g	0.24	0.24	0.25	0.20
750°Cで蒸気を当てた後の細孔容積	cc/g	<0.01	0.22	0.21	0.15
175°CでのNO変換率	%	0.1	99.7	98.3	81.0
450°CでのNO変換率	%	7.4	91.9	91.0	90.2

10

20

30

【0077】

表 4 は、10%水/空气中で800 にて16時間蒸気を当てた後の、Caを有するCuチャバサイトおよびCaを有しないCuチャバサイトでのNH₃-SCR中の表面積保持率およびNO変換率を比較する。

40

【0078】

【表 4】

実施例		比較例 6	実施例10	実施例11
CuO	wt%	5.0	3.2	2.0
CaO	wt%	0.0	3.1	4.2
Cu/Al 原子比		0.15	0.10	0.06
Ca/Al 原子比		0.00	0.13	0.17
初期表面積	m ² /g	638	589	527
800°Cで蒸気を当てた後の表面積	m ² /g	<10	459	354
表面積保持率	%	<2	78	67
初期細孔容積	cc/g	0.24	0.22	0.20
800°Cで蒸気を当てた後の細孔容積	cc/g	<0.01	0.17	0.13
175°CでのNO変換率	%		92.8	75.3
450°CでのNO変換率	%		87.2	87.9

10

20

30

【0079】

表 2 ~ 4 は、Ca - Cu チャバサイトの表面積保持率が、Ca を有しない対応する物質よりも上回ることを示している。本発明の物質の表面積および細孔容積保持率は、例えば、10% 水 / 空気中で 700 ~ 800 にて 16 時間、これらの失活（または脱活性化）シミュレーションへの暴露の後、少なくとも 70% であるべきであり、好ましくは少なくとも 80% であるべきである。

【0080】

図 2 は、10% 水 / 空気中で 700 にて 16 時間蒸気に当てた後の、Ca を有する Cu チャバサイトおよび Ca を有しない Cu チャバサイトでの SCR データを比較する。図 2 のデータは、200 から 400 を越える範囲の温度で向上した NOx 活性を示す。

40

【0081】

[実施例 16 (SAPO - 34 の合成)]

擬ペーライトアルミナ、リン酸、アンモニウム安定化シリカゾル (Nyacol 2040NH4)、水酸化テトラエチルアンモニウム (TEAOH) 溶液、モルホリンおよび脱イオン水を合わせて混合して、下記のモル組成を有するゲルを形成した：

0.6 SiO₂ : 1.0 Al₂O₃ : 1.0 P₂O₅ : 0.85 モルホリン : 0.4 TEAOH : 32.5 H₂O

【0082】

ゲルを室温にて約 30 分間攪拌し、ゲルの全無機固形分の約 1% の量の SAPO - 34 種（またはシード）を、オートクレーブに投入する前に添加した。オートクレーブは 180 に加熱され、当該温度にて 24 時間維持された。冷却後、生成物を濾過により回収し

50

、脱イオン水で洗浄した。それから、生成物を乾燥させ、焼成して有機物を除去した。S A P O - 3 4 生成物は約 1 2 % の SiO_2 を含んでいた。

【 0 0 8 3 】

[比較例 1 7 (S A P O - 3 4 の C u 交換)]

実施例 1 6 の S A P O - 3 4 サンプルを、硝酸銅で、6 0 にて 3 時間かけて交換した。濾過、洗浄および乾燥の後、サンプルは 3 . 0 重量 % の C u O を含んでいた。

【 0 0 8 4 】

[実施例 1 8 (S A P O - 3 4 の C a 交換)]

実施例 1 6 の S A P O - 3 4 サンプルを、水酸化カルシウムで、周辺温度 (または環境温度) にて 2 時間かけて交換した。濾過、洗浄および乾燥の後、サンプルは 0 . 9 重量 % の CaO を含んでいた。

10

【 0 0 8 5 】

[実施例 1 9 (C a - S A P O - 3 4 の C u 交換)]

実施例 1 8 の C a - S A P O - 3 4 サンプルを、硝酸銅で、周辺温度 (または環境温度) にて 4 時間かけて交換した。濾過、洗浄および乾燥の後、サンプルは 1 . 9 重量 % の C u O および 0 . 8 重量 % の C a O を含んでいた。

【 0 0 8 6 】

[実施例 2 0 (S A P O - 3 4 の K 交換)]

実施例 1 6 の S A P O - 3 4 サンプルを、硝酸カリウムで、8 0 にて 2 時間かけて交換した。濾過、洗浄および乾燥の後、サンプルは 1 . 5 重量 % の K_2O を含んでいた。

20

【 0 0 8 7 】

[実施例 2 1 (K - S A P O - 3 4 の C u 交換)]

実施例 2 0 の K - S A P O - 3 4 を、硝酸銅で、周辺温度 (または環境温度) にて 4 時間かけて交換した。濾過、洗浄および乾燥の後、サンプルは 3 . 0 重量 % の C u O および 1 . 5 重量 % の K_2O を含んでいた。

【 0 0 8 8 】

[実施例 2 2 (C a - S A P O - 3 4 の直接合成)]

擬ペーサイトアルミナ、リン酸、アンモニウム安定化シリカゾル (Nyacol 2040NH4) 、酢酸カルシウム、水酸化テトラエチルアンモニウム (TEAOH) 溶液、モルホリン、および脱イオン水を合わせて混合して、下記のモル組成を有するゲルを形成した：

30

0.5 SiO_2 : 1.0 Al_2O_3 : 1.0 P_2O_5 : 0.1 CaO : 0.85 モルホリン : 0.4 TEAOH : 31.5 H_2O

【 0 0 8 9 】

ゲルを室温にて約 3 0 分間攪拌し、オートクレーブに投入する前に、ゲルの全無機固形分の約 1 % の量で S A P O - 3 4 の種 (またはシード) を添加した。オートクレーブを 1 8 0 に加熱し、当該温度にて約 2 4 時間維持した。冷却後、生成物を濾過により回収し、脱イオン水で洗浄した。それから、生成物を乾燥させ、焼成して有機物を除去した。C a - S A P O - 3 4 生成物は約 1 1 % の SiO_2 および 1 . 7 % の CaO を含んでいた。

【 0 0 9 0 】

[実施例 2 3 (直接合成された C a - S A P O - 3 4 の C u 交換)]

実施例 2 2 の C a - S A P O - 3 4 サンプルを、硝酸銅で、6 0 にて 3 時間かけて交換した。濾過、洗浄および乾燥の後、サンプルは 3 . 0 重量 % の C u O を含んでいた。

40

【 0 0 9 1 】

[実施例 2 4 (S A P O - 3 4 の C a および C u 交換)]

実施例 1 6 の C a - S A P O - 3 4 サンプルを、水酸化カルシウムおよび硝酸銅で、4 0 にて 3 時間かけて交換した。濾過、洗浄および乾燥の後、サンプルは 3 . 5 重量 % の C u O および 0 . 6 0 重量 % の CaO を含んでいた。

【 0 0 9 2 】

(熱水安定性試験)

水安定性試験は、4 g の物質を 1 2 g の水中でスラリーにすることにより実施した。スラリーを 2 3 m L の Parr ボンベに入れて、Parr ボンベを 1 0 5 のオープンに 2 4 時間置

50

いた。続いて、スラリーを濾過し、洗浄し、乾燥させた。表面積を、水処理の前後で分析した。

【0093】

(水蒸気安定性試験)

サンプルはまた、自動車排気エージング条件をシミュレートするために、10体積%水蒸気の存在下で、900にて1時間、蒸気に当てた。水熱エージングされた物質のNO変換に関する活性は、還元剤としてのNH₃を用いて、フロースルータイプの反応器を用いて試験した。粉末のゼオライトサンプルをプレスして、35/70メッシュにふるいをかけ、石英管反応器に入れた。反応器の温度は傾斜をつけられ(または徐々に上げられ)、NO変換率は赤外分析器を用いて、各温度間隔にて測定された。

10

【0094】

表5は、105にて24時間水処理した後の種々のSAPO-34サンプルの表面積保持率を比較する。

【0095】

【表5】

実施例		実施例 16	比較例 17	実施例 18	実施例 19	実施例 20	実施例 21	実施例 23	実施例 24
初期表面積	m ² /g	754	702	739	654	704	634	634	693
水処理後の表面積	m ² /g	6	29	485	515	588	501	448	672
表面積保持率	%	0.8	4	66	79	83	79	71	97
初期細孔容積	cc/g	0.29	0.27	0.29	0.25	0.27	0.24	0.24	0.27
水処理後の細孔容積	cc/g	0.003	0.01	0.18	0.20	0.22	0.19	0.17	0.26

20

30

【0096】

表5は、実施例18、19、20、21、23および24におけるように、SAPO-34へのCaまたはKの添加は、熱水処理に対して物質を安定化させ、一方、CaまたはKを有しない物質(実施例16のSAPO-34および比較例17のCu-SAPO-34)は当該処理によって実質的に完全に破壊されることを示している。本発明のSAPO-34物質は、熱水処理に付した後で、その表面積および細孔容積の少なくとも40%、好ましくは少なくとも60%を保持することが望ましい。

40

【0097】

表6は、10%水/空気中で900にて1時間水蒸気に当てた後の実施例17、23および24のNH₃-SCR中のNO変換率を比較している。

【0098】

【表 6】

実施例		比較例17	実施例23	実施例24
175°CでのNO変換率	%	81.7	97.6	96.1
450°CでのNO変換率	%	77.0	82.0	77.5

【0099】

10

表6は、特に175のような低い温度にて、Caを含む本発明の実施例23および24が、Caを含まない比較例17よりも、900にて1時間蒸気に当たった後で、NH₃-SCRに関してより活性であることを示す。

【0100】

図3は、10%水/空气中で900にて1時間蒸気を当たった後の比較例17のSCRデータを、本発明の実施例23と比較している。データは、2つの金属(ここではカルシウム)を含むSAPO-34サンプルが、Caを含まないサンプルと比較して、向上したNOx変換効率を示すことを示している。

【0101】

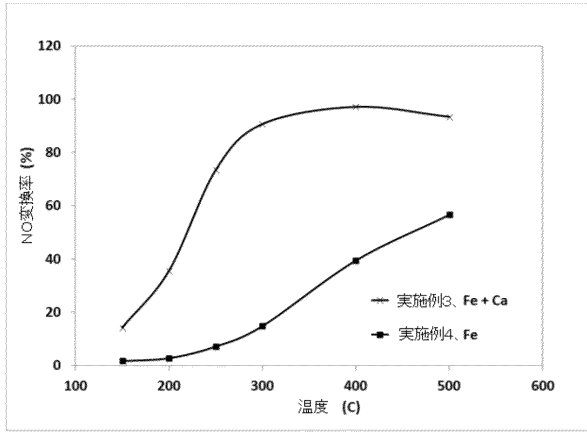
20

特に断りのない限りにおいて、本明細書および請求の範囲において用いられる、成分の量、反応条件等を表す全ての数値は、全ての例において、「約」という用語により修飾されることが理解されるべきである。したがって、それに反する表示がない限りにおいて、本明細書および添付の請求の範囲で説明される数値的なパラメータは、本発明が得ようとする所望の特性に応じて変化し得る近似値である。

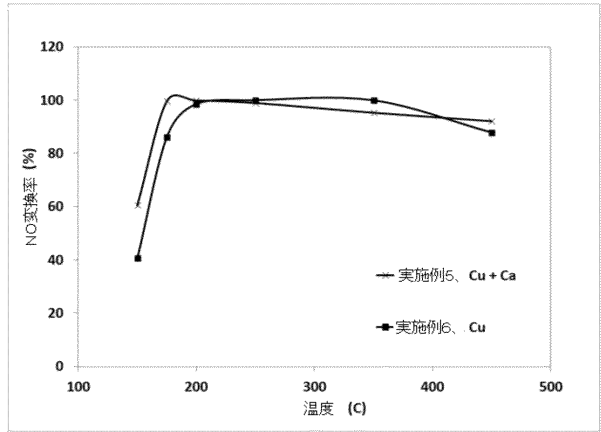
【0102】

本発明の他の形態は、本明細書の考察および本明細書に開示される発明の実施から、当業者には明らかである。明細書および実施例は単なる例示と考えられ、本発明の真の範囲は添付する請求の範囲により示されることが意図されている。

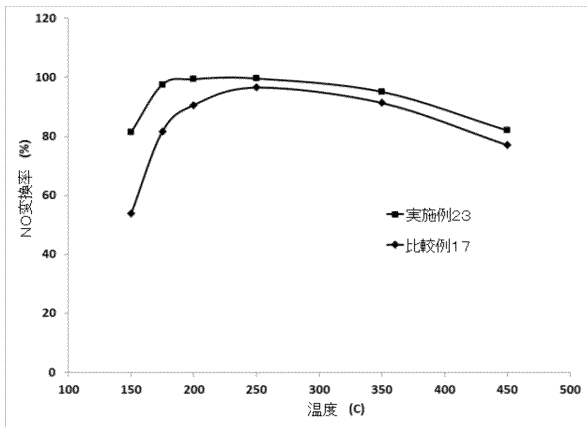
【 図 1 】



【 図 2 】



【 図 3 】



フロントページの続き

- (72)発明者 ウィリアム・イー・コーミアー
アメリカ合衆国19438ペンシルベニア州ハーレーズビル、マスターズ・ウェイ930番
- (72)発明者 ビョルン・モデン
アメリカ合衆国19342ペンシルベニア州グレン・ミルズ、サウス・アゼイリア・コート232番

審査官 浅野 昭

- (56)参考文献 特表2011-510899(JP,A)
特表2010-522688(JP,A)
特表2010-524677(JP,A)
欧州特許出願公開第02308596(EP,A1)
特開平02-184509(JP,A)
国際公開第2012/034922(WO,A1)
特表2013-537846(JP,A)
AKOLELAR, D. B., BHARGAVA, S. K., NO and CO adsorption studies on transition metal-exchanged silico-aluminophosphate of type 34 catalysts, APPLIED CATALYSIS A: GENERAL, NL, ELSEVIER SCIENCE, 2001年 2月 1日, Vol: 207, PP.355 - 365

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B01J 21/00-38/74
C01B 33/20-39/54