

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2022年7月28日(28.07.2022)



(10) 国際公開番号

WO 2022/158588 A1

(51) 国際特許分類:

C01B 39/46 (2006.01) B01J 20/18 (2006.01)
B01J 37/10 (2006.01) B01J 20/30 (2006.01)
B01J 29/70 (2006.01)

三井金属鉱業株式会社(MITSUI MINING & SMELTING CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1418584 東京都品川区大崎一丁目1番1号 Tokyo (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2022/002370

(22) 国際出願日: 2022年1月24日(24.01.2022)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:

特願 2021-009773 2021年1月25日(25.01.2021) JP

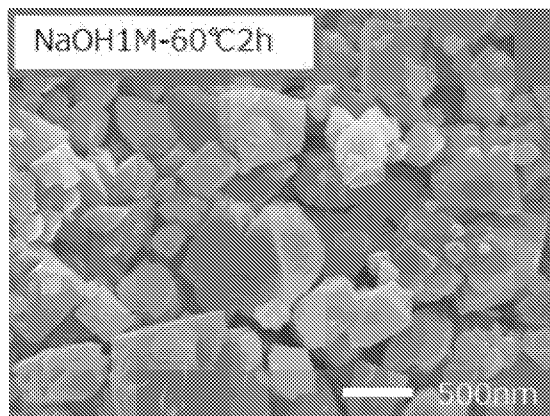
(71) 出願人: 国立大学法人東京大学 (THE UNIVERSITY OF TOKYO) [JP/JP]; 〒1138654 東京都文京区本郷七丁目3番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 大久保 達也 (OKUBO, Tatsuya); 〒1138654 東京都文京区本郷七丁目3番1号 国立大学法人東京大学内 Tokyo (JP). 脇原 徹(WAKIHARA, Toru); 〒1138654 東京都文京区本郷七丁目3番1号 国立大学法人東京大学内 Tokyo (JP). 伊與木 健太(IYOKI, Kenta); 〒1138654 東京都文京区本郷七丁目3番1号 国立大学法人東京大学内 Tokyo (JP). 富田 惇喜(TOMITA, Junki); 〒3620021 埼玉県上尾市原市1333-2 三井金属鉱業株式会社内 Saitama (JP). 林 克彦(HAYASHI, Katsuhiko); 〒3620021 埼玉県上尾市原市13

(54) Title: BETA ZEOLITE AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称: ベータ型ゼオライト及びその製造方法

[図1]



(57) Abstract: A method for producing beta zeolite, said method comprising contacting a beta zeolite matrix powder, which is synthesized without using an organic structure-directing agent, with an aqueous alkaline solution with a pH value of 12 or higher. It is preferred to set the liquid temperature of the aqueous alkaline solution to 40-100°C inclusive. Also, it is preferred to set the ratio of the matrix powder to the aqueous alkaline solution to 10-1000 g/L inclusive. Also, it is preferred to set the contact time to 0.5-48 hours inclusive. Also, it is preferred that the molar ratio of SiO₂/Al₂O₃ is 16 or lower.

(57) 要約: 有機構造規定剤を用いずに合成されたベータ型ゼオライト母粉と、pH 12以上のアルカリ性水溶液とを接触させる、ベータ型ゼオライトの製造方法である。前記アルカリ性水溶液の液温を40℃以上100℃以下に設定することが好適である。前記母粉/前記アルカリ性水溶液の比率を10g/L以上1000g/L以下に設定することも好適である。接触時間を0.5時間以上48時間以下に設定することも好適である。SiO₂/Al₂O₃のモル比が16以下であることも好適である。

[続葉有]



3 3 - 2 三井金属鉱業株式会社内 Saitama (JP). 菅野 明弘(KANNO, Akihiro); 〒3620021 埼玉県上尾市原市 1 3 3 3 - 2 三井金属鉱業株式会社内 Saitama (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人 翔和国際特許事務所 (SHOWA INTERNATIONAL PATENT FIRM); 〒1070052 東京都港区赤坂二丁目 5 番 7 号 N I K K E N 赤坂ビル 7 階 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (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), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

明 細 書

発明の名称： ベータ型ゼオライト及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明はベータ型ゼオライト及びその製造方法に関する。

背景技術

[0002] ベータ型ゼオライトは、特定の大きさを有する分子のみを吸着する分子ふるい吸着材や親和力の強い分子を吸着する吸着分離材、触媒基材、又は触媒活性成分等として工業的に利用されている。

[0003] ベータ型ゼオライトの合成法は種々提案されている。一般的な方法はテトラエチルアンモニウムイオンを有機構造規定剤（以下「OSDA」ともいう。）として用いる方法である。しかしながら、テトラエチルアンモニウムイオンを含む化合物は高価である上に、ベータ型ゼオライト結晶化終了後はほとんどが分解してしまうため、回収して再利用することは不可能である。そのため、この方法により製造したベータ型ゼオライトは高価である。そこで、OSDAを用いないベータ型ゼオライトの製造方法が提案されている。

[0004] 例えば特許文献1ないし3には、ベータ型ゼオライトの種結晶と、シリカ源、アルミナ源、アルカリ源及び水を含むゲルとを混合し密閉加熱することで、ベータ型ゼオライトを製造する方法が提案されている。この方法によれば、高価な物質であるOSDAを用いずにベータ型ゼオライトを製造できるので、経済的に有利であり、また環境負荷が軽減される点からも有利である。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：US2012/190534A1

特許文献2：US2018/022612A1

特許文献3：US2019/177173A1

発明の概要

[0006] しかし、特許文献 1 ないし 3 に記載の方法では、種結晶とゲルの混合物を静置状態にしてベータ型ゼオライトの合成を行うことから、得られるベータ型ゼオライトの粒子どうしが凝集して粗大粒が生成しやすい。特許文献 1 ないし 3 では、粗大粒を分級することで微粒の粒子を得ているところ、この方法では粗大粒のロスが多く、得られる微粒の量が限られてしまう。粉碎によって微粒の粒子を得ることも考えられるが、その場合にはゼオライトの結晶構造が破壊されるおそれがある。微粒のゼオライトを得ることは、ゼオライトの用途拡大の観点や、該ゼオライトを種結晶として用いて新たなゼオライトを得る観点から重要である。

したがって本発明の課題は、微粒であり、有機構造規定剤を用いないゼオライトの合成に有用なベータ型ゼオライト及びその製造方法を提供することにある。

[0007] 本発明は、有機構造規定剤を用いずに合成されたベータ型ゼオライト母粉と、 $\text{pH} 12$ 以上のアルカリ性水溶液とを接触させる、ベータ型ゼオライトの製造方法を提供するものである。

[0008] また本発明は、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ のモル比が 16 以下であり、
レーザー回折散乱式粒度分布測定法による累積体積 90 容量%における体積累積粒径 D_{90} が $10\ \mu\text{m}$ 以下であり、
ミクロ孔容積が $0.15\ \text{cm}^3/\text{g}$ 以上 $0.30\ \text{cm}^3/\text{g}$ 以下である、ベータ型ゼオライトを提供するものである。

図面の簡単な説明

[0009] [図1] 図 1 は、実施例 1 で得られたベータ型ゼオライトの走査型電子顕微鏡像である。

[図2] 図 2 は、実施例 3 で得られたベータ型ゼオライトの走査型電子顕微鏡像である。

[図3] 図 3 は、実施例 5 で得られたベータ型ゼオライトの走査型電子顕微鏡像である。

[図4] 図 4 は、比較例 1 のベータ型ゼオライト（すなわちベータ型ゼオライト

の母粉)の走査型電子顕微鏡像である。

発明を実施するための形態

[0010] 以下本発明を、その好ましい実施形態に基づき説明する。本発明はベータ型ゼオライトの製造方法に係るものである。本製造方法においては、ベータ型ゼオライトの母粉を原料として用い、該母粉をアルカリ性水溶液で処理することによって、目的とするベータ型ゼオライトの微粉末を得る。原料として用いる母粉は、有機構造規定剤（以下「OSDA」ともいう。）を用いずに合成されたものである。

[0011] OSDAを用いずに合成されたベータ型ゼオライト（以下「OSDAフリーゼオライト」ともいう。）は公知のものである。OSDAフリーゼオライトは、例えば、ベータ型ゼオライトの種結晶（この種結晶はOSDAを用いて合成されたものでもよい。）と、シリカ源、アルミナ源、アルカリ源及び水を含有する反応混合物とを混合し、この混合物を加熱して高温高圧下で合成することができる。

[0012] 前記の母粉を合成するために用いられるベータ型ゼオライトの種結晶はその粒径が、レーザー回折散乱式粒度分布測定法による累積体積90容量%における体積累積粒径 D_{90} で表して、好ましくは $0.1\mu\text{m}$ 以上 $50\mu\text{m}$ 以下、更に好ましくは $0.1\mu\text{m}$ 以上 $20\mu\text{m}$ 以下、一層好ましくは $0.1\mu\text{m}$ 以上 $10\mu\text{m}$ 以下である。なお、レーザー回折散乱式粒度分布測定法による粒径の測定法は、実施例に記載のとおりである。

[0013] 種結晶を添加する反応混合物は、好ましくは以下に示すモル比からなるように、シリカ源、アルミナ源、アルカリ源及び水を混合して得られる。反応混合物の組成をこの範囲内に設定することで、目的とするベータ型ゼオライトの母粉を首尾よく得ることができる。

・ $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 10$ 以上 200 以下、特に 10 以上 45 以下。

・ $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 0.18$ 以上 0.4 以下、特に 0.2 以上 0.3 以下。

・ $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 10$ 以上 50 以下、特に 13 以上 25 以下。

- [0014] 前記のモル比を有する反応混合物を得るために用いられるシリカ源としては、シリカそのもの及び水中でケイ酸イオンの生成が可能なケイ素含有化合物が挙げられる。具体的には、湿式法シリカ、乾式法シリカ、コロイダルシリカ、ケイ酸ナトリウム、アルミノシリケートゲルなどが挙げられる。これらのシリカ源は単独で又は2種以上を組み合わせる用いることができる。これらのシリカ源のうち、シリカ（二酸化ケイ素）やアルミノシリケートゲルを用いることが、不要な副生物を伴わずにベータ型ゼオライトの母粉を得ることができる点で好ましい。
- [0015] アルミナ源としては、例えば水溶性アルミニウム含有化合物を用いることができる。具体的には、アルミン酸ナトリウム、硝酸アルミニウム、硫酸アルミニウムなどが挙げられる。また、水酸化アルミニウムも好適なアルミナ源の一つである。これらのアルミナ源は単独で又は2種以上を組み合わせる用いることができる。これらのアルミナ源のうち、アルミン酸ナトリウムや水酸化アルミニウムを用いることが、不要な副生物（例えば硫酸塩や硝酸塩等）を伴わずにベータ型ゼオライトの母粉を得ることができる点で好ましい。
- [0016] アルカリ源としては、例えば水酸化ナトリウムを用いることができる。なお、シリカ源としてケイ酸ナトリウムを用いた場合やアルミナ源としてアルミン酸ナトリウムを用いた場合、そこに含まれるアルカリ金属成分であるナトリウムは同時に NaOH とみなされ、アルカリ成分でもある。したがって、前記の Na_2O は反応混合物中のすべてのアルカリ成分の和として計算される。
- [0017] 種結晶であるベータ型ゼオライトの使用量は、反応混合物中のシリカ成分に対して0.1質量%以上20質量%以下の割合とすることが、首尾よくベータ型ゼオライトの母粉を得る点から好ましく、更に好ましくは0.1質量%以上10質量%以下であり、一層好ましくは0.1質量%以上5質量%以下である。
- [0018] 反応混合物を調製するときの各原料の添加順序は、均一な反応混合物が得

られやすい方法を採用すればよい。例えば、室温下、水酸化ナトリウム水溶液にアルミナ源を添加して溶解させ、次いでシリカ源を添加して攪拌混合することにより、均一な反応混合物を得ることができる。種結晶は、シリカ源と混合しながら加えるか又はシリカ源を添加した後に加える。その後、種結晶が均一に分散するように攪拌混合する。反応混合物を調製するときの温度にも特に制限はなく、一般的には室温（20℃～25℃）で行えばよい。

[0019] 種結晶を含む反応混合物を容器中に入れて密閉加熱して反応させ、ベータ型ゼオライトの結晶を生成させる。この反応混合物にはOSDAは含まれていない。結晶を生成させる一つの方法として、加熱して高温高压下で静置する方法が挙げられる。加熱温度は好ましくは100℃以上200℃以下、更に好ましくは120℃以上180℃以下の範囲である。100℃以上で加熱することで、満足すべき結晶化速度が得られる。一方、200℃以下で加熱することで、他のゼオライト種、例えばモルデナイト等が生成しづらくなる。加熱時間は本製造方法において臨界的ではなく、結晶性が十分に高いベータ型ゼオライト母粉が生成するまで加熱すればよい。一般に5時間～150時間程度の加熱によって、満足すべき結晶性のベータ型ゼオライトの母粉が得られる。

[0020] 静置法で加熱する場合、それに先立ち液の熟成を行ってもよい。熟成とは、反応温度よりも低い温度で一定時間その温度に保持する操作をいう。熟成においては、一般的には、攪拌することなしに静置する。熟成を行うことで、不純物の副生を防止すること、不純物の副生なしに攪拌下での加熱を可能にすること、反応速度を上げることなどの効果が奏される。熟成の温度と時間は、前記の効果が最大限に発揮されるように設定される。本発明では、好ましくは20～80℃、更に好ましくは20～60℃で、好ましくは2時間から1日の範囲で熟成が行われる。

[0021] 前記の加熱によってベータ型ゼオライトの母粉が得られる。加熱終了後は、生成した母粉をろ過によって液と分離した後、水又は温水で洗浄して乾燥する。乾燥したままの状態でもOSDAを含んでいないので焼成の必要はない。

。この状態での母粉は結晶中に Na^+ イオンを含むものである。この状態の母粉を次工程に供してもよく、あるいは Na^+ イオンを NH_4^+ イオンに交換した母粉を次工程に供してもよい。更には NH_4^+ イオンに交換した後、焼成することによって H^+ 型とした母粉を次工程に供してもよい。工業的な生産性の観点からは、 Na^+ 型の母粉を次工程に供することが有利である。

[0022] Na^+ 型の母粉、及び焼成によって H^+ 型にした母粉のいずれの場合であっても、該母粉の粒径は、レーザー回折散乱式粒度分布測定法による累積体積90容量%における体積累積粒径 D_{90} で表して、 $10\mu\text{m}$ 以上 $200\mu\text{m}$ 以下程度である。また、この母粉においては、一次粒子が凝集して凝集体となっている。一次粒子とは、単結晶が集合して形成された多結晶体の結晶粒子である。本発明においては、電子顕微鏡を使用した観察において、独立した粒子として観察される最小単位が一次粒子である。

[0023] Na^+ 型の母粉を用いる場合、イオン交換によって NH_4^+ 型にした母粉を用いる場合及び焼成によって H^+ 型にした母粉を用いる場合のいずれであっても、該母粉を、結晶性を損なわない程度の粉砕あるいは分級工程に付して粗大粒を除去し、その粒径を整えることが、次工程であるアルカリ性水溶液との接触を効率的に行い得る点から好ましい。粉砕には例えばジェットミル、ボールミル及びビーズミルなどを用いることができる。分級には例えば、母粉が分散媒に分散しているスラリーを用い沈降法によって分別する方法、湿式分級法及び乾式分級法などを用いることができる。分級後の母粉の粒径は、レーザー回折散乱式粒度分布測定法による累積体積90容量%における体積累積粒径 D_{90} で表して、 $0.1\mu\text{m}$ 以上 $20\mu\text{m}$ 以下とすることが好ましく、 $0.1\mu\text{m}$ 以上 $10\mu\text{m}$ 以下とすることが更に好ましい。

[0024] 次に母粉は、アルカリ性水溶液との接触工程に付される。例えば母粉とアルカリ性水溶液とを混合することで両者を接触させることができる。上述の方法で製造されたOSDAフリーゼオライトの母粉は高結晶性のものであるという利点を有するものの、粒子どうしが凝集している傾向がある。この凝集を解く方法について本発明者が鋭意検討した結果、凝集体になっているO

SDAフリーゼオライトの母粉をアルカリ性水溶液と接触させることで、凝集体の粒界を選択的に溶解させて、一次粒子の状態に分散させることが可能であることを見いだした。

[0025] O S D Aフリーゼオライトの母粉と接触させるアルカリ性水溶液は、各種塩基性物質の水溶液であり得る。塩基性物質としては、例えば水酸化ナトリウムや水酸化カリウムなどのアルカリ金属水酸化物、水酸化カルシウムなどのアルカリ土類金属水酸化物、及びアンモニア等が挙げられる。

[0026] アルカリ性水溶液をO S D Aフリーゼオライトの母粉と接触させるときのpHは、O S D Aフリーゼオライトの粒子の粒界を選択的に溶解させ得る点から12以上であることが好ましく、13以上であることが更に好ましく、14以上であることが一層好ましい。

[0027] アルカリ性水溶液に含まれる塩基性物質の濃度は、該アルカリ性水溶液のpHが上述の値となるように調整される。アルカリ性水溶液のOH⁻イオン濃度は0.01mol/L以上であることが好ましく、0.1mol/L以上であることが更に好ましく、1.0mol/L以上であることが一層好ましい。濃度の上限値に特に制限はないが、5.0mol/L程度、好ましくは2.3mol/L程度であれば、凝集体になっているO S D Aフリーゼオライトの母粉を、十分に一次粒子に分散させることができる。

[0028] O S D Aフリーゼオライトの母粉及びアルカリ性水溶液の使用量は、該母粉/該アルカリ性水溶液の比率が10g/L以上1000g/L以下となるように設定することが、凝集体になっているO S D Aフリーゼオライトの母粉を、十分に一次粒子に分散させ得る点から好ましく、更に好ましくは20g/L以上500g/L以下であり、一層好ましくは30g/L以上200g/L以下であり、30g/L以上180g/L以下である。

[0029] O S D Aフリーゼオライトの母粉とアルカリ性水溶液との接触は室温で行うことができる。室温とは周囲温度のことであり、意図的に加熱及び冷却を行わないときの温度のことである。室温での接触に代えて、両者の接触を加熱下に行うことができる。例えば所定温度に加熱されたアルカリ性水溶液に

OSDAフリーゼオライトの母粉を添加することができる。アルカリ性水溶液の加熱温度は例えば40℃以上100℃以下とすることが、OSDAフリーゼオライトの粒子の粒界を選択的に溶解させ得る点から好ましく、更に好ましくは40℃以上80℃以下、一層好ましくは50℃以上70℃以下である。なお、OSDAフリーゼオライトの母粉とアルカリ性水溶液との接触に際しては、該アルカリ性水溶液を攪拌することが好ましい。

[0030] OSDAフリーゼオライトの母粉とアルカリ性水溶液との接触時間は、凝集体になっているOSDAフリーゼオライトの母粉を、十分に一次粒子に分散させ得るように適切に調整される。一般に好ましくは0.5時間以上48時間以下、更に好ましくは1時間以上12時間以下、一層好ましくは1時間以上4時間以下の時間で両者を接触させることで満足すべき結果が得られる。

[0031] 上述したとおり、凝集体となっているOSDAフリーゼオライトの母粉をアルカリ性水溶液と接触させることで、該凝集体を構成する各粒子の粒界を選択的に溶解させることが可能となる。アルカリ性水溶液は、一次粒子の凝集体における該一次粒子の主として粒界に作用するので、粒子を構成するベータ型ゼオライトの結晶構造はアルカリ性水溶液の影響をうけづらい。したがって、アルカリ性水溶液との接触の前後におけるベータ型ゼオライトの結晶性は実質的に同一であり、アルカリ性水溶液との接触前の高結晶性が接触後も維持されている。このことは、OSDAフリーゼオライトの母粉を粉砕する従来の方法と対照的である。粉砕を行うと、粉砕の際に加わる外力に起因してベータ型ゼオライトの結晶性が低下する傾向にあり、場合によっては非晶質物質が生成することがある。

[0032] また、OSDAフリーゼオライトの母粉を分級して粗大粒を除去する従来の方法には、粗大粒のロスが多く歩留りが悪いという欠点がある。このことは対照的に、OSDAフリーゼオライトの母粉をアルカリ性水溶液と接触させる方法によれば、一次粒子の凝集体の凝集を解いているだけなので、粗大粒のロスが発生せず、歩留りがよいという利点もある。事実、本発明者が

顕微鏡観察を行ったところ、凝集体を構成する一次粒子の粒径と、アルカリ性水溶液との接触後のレーザー回折散乱式粒度分布測定法の粒径分布とはほぼ一致することを確認した。

[0033] なお、OSDAフリーゼオライトの母粉をアルカリ性水溶液と接触させることに起因して、粒子の脱ケイ素が起こるので、アルカリ性水溶液での処理前に比べて $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比が若干低下する場合がある。

[0034] 以上の方法によって、凝集体となっているOSDAフリーゼオライトの母粉を一次粒子の状態に分散させることが可能となる。このようにして得られたベータ型ゼオライトは有機構造規定剤を用いずに合成されたものである。このベータ型ゼオライトにおける $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比は、母粉であるOSDAフリーゼオライトと概ね同様の値である。具体的には $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比は好ましくは16以下であり、更に好ましくは12以下であり、一層好ましくは10以下である。また $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比は好ましくは2以上であり、更に好ましくは4以上であり、一層好ましくは6以上である。

[0035] アルカリ性水溶液によって一次粒子に分散されたベータ型ゼオライトは、その粒径 D_{90} が好ましくは $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下であり、更に好ましくは $7\text{ }\mu\text{m}$ であり、一層好ましくは $5\text{ }\mu\text{m}$ 以下であり、更に一層好ましくは $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下である。また、ベータ型ゼオライトの粒径 D_{90} は好ましくは 10 nm 以上であり、更に好ましくは 50 nm 以上であり、一層好ましくは $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 以上である。

[0036] また、アルカリ性水溶液によって一次粒子に分散されたベータ型ゼオライトは、その細孔容積が大きなものである。詳細には、ベータ型ゼオライトはそのミクロ孔容積が $0.15\text{ cm}^3/\text{g}$ 以上 $0.30\text{ cm}^3/\text{g}$ 以下であることが、該ベータ型ゼオライトを種々の用途、例えば触媒等に用いる場合に有利である点から好ましく、更に好ましくは $0.18\text{ cm}^3/\text{g}$ 以上であり、一層好ましくは $0.22\text{ cm}^3/\text{g}$ 以上である。なお、ミクロ孔容積の測定法は、実施例に記載のとおりである。

[0037] 本発明の製造方法によって得られたベータ型ゼオライトは、その高結晶性

や微粒であるという特徴を利用して種々の用途に使用することができる。例えば内燃機関から発生する排気ガスを浄化するための触媒材料として好適に用いられる。触媒材料としては、基材や触媒活性成分が挙げられる。また、種々の工業分野において、特定の大きさを有する分子のみを吸着する吸着材、石油化学工業における有機化合物合成反応の触媒として好適に用いられる。

また、本発明の製造方法によって得られたベータ型ゼオライトを、ベータ型ゼオライトを合成するための種結晶として用いることもできる。この種結晶はOSDAを用いずに合成されたものなので、この種結晶を用い、OSDAを用いずにベータ型ゼオライトを合成することで、環境負荷を究極的に小さくすることができる。種結晶を用い、OSDAを用いずにベータ型ゼオライトを合成する方法は先に述べたとおりであり、詳細には、種結晶と特定の組成の反応混合物とを、該反応混合物中のシリカ成分に対して該種結晶を0.1質量%以上20質量%以下の割合で混合し、100℃以上200℃以下で密閉加熱すればよい。

実施例

[0038] 以下、実施例により本発明を更に詳細に説明する。しかしながら本発明の範囲は、かかる実施例に制限されない。特に断らない限り、「%」は「質量%」を意味する。

[0039] [実施例1]

(1) OSDAフリーベータ型ゼオライト母粉の合成

種結晶として、ベータ型ゼオライト(HSZ931HOA($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比=28):東ソー社製)を用意した。3号ケイ酸ソーダと硫酸バンド水溶液及び硫酸、純水を用いて、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比=16のアルミノシリケートゲルを調製した。合成したゲルスラリーを遠心分離機でろ過、純水で洗浄した後、含水アルミノシリケートゲルを得た。含有水分量は71.0%であった。調製したアルミノシリケートゲルと、50w/v%水酸化ナトリウム水溶液及び純水とを用いて、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比=16、

$\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ モル比=0.23、 $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ モル比=15の組成の反応混合物を調製し、これを種結晶と混合した。その後、密閉容器に入れて、 150°C で43時間加熱して、OSDAを使用することなしに、ベータ型ゼオライトを合成した。密閉容器を冷却後、生成物をろ過、温水洗浄して白色粉末を得た。この生成物のX線回折測定を行ったところ、不純物を含まないベータ型ゼオライトであることが確認された。このベータ型ゼオライトを母粉として用いた。母粉のSEM像を図4に示す。ICP-MSによる組成分析の結果、母粉の $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比は9.8であった。レーザー回折散乱式粒度分布測定法による累積体積90容量%における体積累積粒径 D_{90} は $23\mu\text{m}$ であった。

[0040] レーザー回折散乱式粒度分布測定法による累積体積90容量%における体積累積粒径 D_{90} の測定は以下のように行った。

レーザー回折散乱式粒度分布測定装置（ベックマン・コールター社製「LS 13320, ユニバーサルリキッドモジュール」）を用いて、ゼオライトを純水に投入し、40%の流速中、超音波を180秒間照射して分散させた後、粒度分布を測定した。測定条件は、溶媒屈折率1.33、粒子屈折率1.50、測定時間90秒、測定範囲 $0.020\sim2000\mu\text{m}$ とした。

[0041] (2) アルカリ性水溶液による母粉の処理

1.0mol/Lの水酸化ナトリウム水溶液に、前記ベータ型ゼオライトの母粉を添加し、2時間にわたって攪拌した。水酸化ナトリウム水溶液の容量に対するベータ型ゼオライトの母粉の質量の比率は40g/Lであった。攪拌をしている間、液温を 60°C に維持した。その後、固液分離して固形分を回収した。この固形分を水洗した後に乾燥させて、目的とするベータ型ゼオライトの粉末を得た。

得られたベータ型ゼオライトを組成分析して $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比を測定した。

また、得られたベータ型ゼオライトのミクロ孔容積を算出した。ミクロ孔

容積の算出は、マイクロトラック・ベル社製「BELSORP MINI X」を用いて、真空下400℃、3時間の前処理後、77Kで測定された窒素の吸着等温線をt-プロット法により解析することで行った。

更に、累積体積90容量%における体積累積粒径 D_{90} を、上述したレーザー回折散乱式粒度分布測定装置を用いて測定した。それらの結果を表1に示す。また、ベータ型ゼオライトの走査型電子顕微鏡（以下「SEM」ともいう。）像を図1に示す。

[0042] (3) ベータ型ゼオライトの合成

前記(2)で得られたベータ型ゼオライト（このベータ型ゼオライトはOSDAを用いて製造されたものではない。）を種結晶として用い、ベータ型ゼオライトを合成した。

前記(1)で調製したアルミノシリケートゲルと、50w/v%水酸化ナトリウム水溶液及び純水とを用いて、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比=16、 $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ モル比=0.23、 $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ モル比=15の組成の反応混合物を調製し、これを種結晶と混合した後、密閉容器に入れて、150℃で48時間加熱して、OSDAを使用することなしに、ベータ型ゼオライトを合成した。密閉容器を冷却後、生成物をろ過、温水洗浄して白色粉末を得た。この生成物のX線回折測定を行ったところ、不純物を含まないベータ型ゼオライトであることが確認された。

[0043] [実施例2～5]

実施例1の(2)において、水酸化ナトリウム水溶液の濃度を表1に記載のように調製した以外は実施例1と同様にしてベータ型ゼオライトを得た。得られたベータ型ゼオライトの $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比、ミクロ孔容積及び粒径 D_{90} を実施例1と同様にして測定した。それらの結果を表1に示す。

得られたベータ型ゼオライトを種結晶として用い、実施例1の(3)と同様にしてベータ型ゼオライトを合成した。得られたベータ型ゼオライトのX線回折測定を行ったところ、実施例2及び3において、不純物を含まないベータ型ゼオライトであることが確認された。

[0044] 〔実施例 6〕

実施例 1 の (2) において、 2.0 mol/L の水酸化ナトリウム水溶液 926 mL に、 150 g のベータ型ゼオライトの母粉を添加した。ベータ型ゼオライトの母粉の質量に対する水酸化ナトリウム水溶液の容量は 162 g/L であった。これ以外は実施例 1 と同様にしてベータ型ゼオライトを得た。得られたベータ型ゼオライトの $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比、ミクロ孔容積及び粒径 D_{90} を実施例 1 と同様にして測定した。それらの結果を表 1 に示す。

得られたベータ型ゼオライトを種結晶として用い、実施例 1 の (3) と同様にしてベータ型ゼオライトを合成した。得られたベータ型ゼオライトの X 線回折測定を行ったところ、不純物を含まないベータ型ゼオライトであることが確認された。

[0045] 〔比較例 1〕

本比較例は、実施例 1 の (2) のアルカリ性水溶液による母粉の処理を行わなかった例である。

本比較例においては、実施例 1 の (2) の OSDA フリーゼオライト母粉を種結晶として用い、実施例 1 の (3) と同様にしてベータ型ゼオライトを合成した。得られたベータ型ゼオライトの X 線回折測定を行ったところ、モルデナイト及び非晶質を含むベータ型ゼオライトであることが確認された。

[0046] 〔比較例 2〕

本比較例は、実施例 1 の (2) で得られた OSDA フリーゼオライト母粉をアルカリ性水溶液で処理することに代えて、酸性水溶液で処理した例である。

0.1 mol/L の硫酸水溶液に、実施例 1 の (2) で得られた OSDA フリーゼオライト母粉を添加し、2 時間にわたって攪拌した。OSDA フリーゼオライト母粉の質量に対する硫酸水溶液の容量は 40 g/L であった。攪拌をしている間、液温を 60°C に維持した。その後、固液分離して固形分を回収した。この固形分を水洗した後に乾燥させて、ベータ型ゼオライトの粉末を得た。得られたベータ型ゼオライトの $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比、ミク

口孔容積及び粒径 D_{90} を実施例1と同様にして測定した。それらの結果を表1に示す。本比較例で得られたベータ型ゼオライトは、母粉を酸性水溶液で処理したことに起因して脱アルミニウム化が起こり、酸性水溶液での処理前に比べて $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比が上昇した。

得られたベータ型ゼオライトを種結晶として用い、実施例1の(3)と同様にしてベータ型ゼオライトを合成した。得られたベータ型ゼオライトのX線回折測定を行ったところ、モルデナイトを少量含むベータ型ゼオライトであることが確認された。

[0047]

[表1]

	母粉の処理方法			ベータ型ゼオライト			種結晶に使用した 場合の合成結果
	アルカリ処理	酸処理	母粉/処理液 (g/L)	SiO ₂ /Al ₂ O ₃ (モル比)	ミクロ孔容積 (cm ³ /g)	粒径 D ₉₀ (μm)	
実施例1	NaOH 1.0mol/L	—	40	9.2	0.26	0.72	BEA
実施例2	NaOH 1.5mol/L	—	40	8.8	0.27	0.62	BEA
実施例3	NaOH 2.0mol/L	—	40	8.4	0.25	0.56	BEA
実施例4	NaOH 2.5mol/L	—	40	7.8	0.26	0.63	BEA+MOR
実施例5	NaOH 3.0mol/L	—	40	7.0	0.26	6.70	BEA+MOR
実施例6	NaOH 2.0mol/L	—	162	7.6	0.24	0.58	BEA
比較例1	—	—	—	9.8	0.25	23.0	BEA+MOR+非晶質
比較例2	—	H ₂ SO ₄ 0.1mol/L	40	14.0	0.24	15.0	BEA+MOR

[0048] 表 1 に示す結果から明らかとなっており、各実施例で得られたベータ型ゼオライトはその粒径 D_{90} が、比較例のベータ型ゼオライトよりも小さく、アルカリ性水溶液による処理で微粒化されることが判る。

なお実施例 5 における D_{90} の値が他の実施例よりも大きい理由は、実施例 5 では、凝集体であるベータ型ゼオライトの母粉が一旦一次粒子に分散された後に、再凝集したからであると推察される。

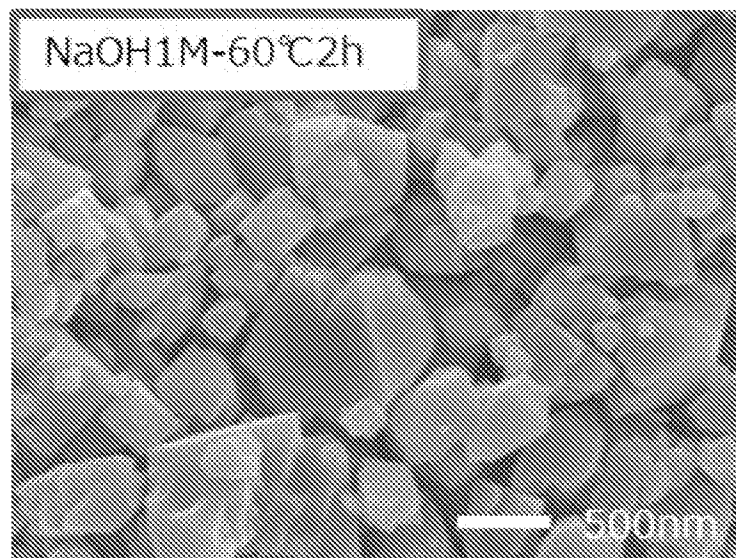
産業上の利用可能性

[0049] 以上、詳述したとおり、本発明によれば、微粒であり、有機構造規定剤を用いないゼオライトの合成に有用なベータ型ゼオライト及びその製造方法が提供される。

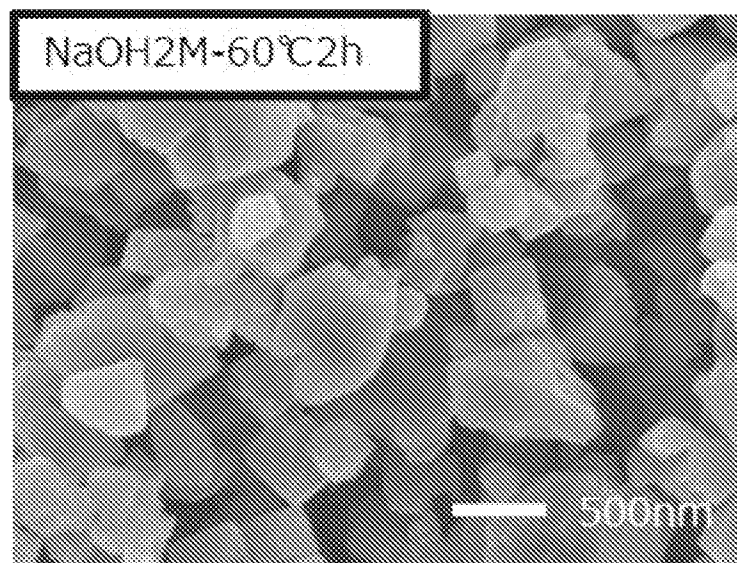
請求の範囲

- [請求項1] 有機構造規定剤を用いずに合成されたベータ型ゼオライト母粉と、
pH 12 以上のアルカリ性水溶液とを接触させる、ベータ型ゼオライトの製造方法。
- [請求項2] 前記アルカリ性水溶液の液温を 40℃以上 100℃以下に設定し、
前記母粉／前記アルカリ性水溶液の比率を 10g／L 以上 1000g／L 以下に設定して、前記母粉と前記アルカリ性水溶液とを接触させる、請求項 1 に記載の製造方法。
- [請求項3] 前記母粉と前記アルカリ性水溶液との接触によって得られたベータ型ゼオライトと、以下に示すモル比からなる組成の反応混合物とを、
該反応混合物中のシリカ成分に対して該ベータ型ゼオライトを 0.1 質量％以上 20 質量％以下の割合で混合し、100℃以上 200℃以下で密閉加熱する、請求項 1 又は 2 に記載の製造方法。
- $$\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3 = 10 \text{ 以上 } 200 \text{ 以下}$$
- $$\text{Na}_2\text{O} / \text{SiO}_2 = 0.18 \text{ 以上 } 0.4 \text{ 以下}$$
- $$\text{H}_2\text{O} / \text{SiO}_2 = 10 \text{ 以上 } 50 \text{ 以下}$$
- [請求項4] $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ のモル比が 16 以下であり、
レーザー回折散乱式粒度分布測定法による累積体積 90 容量％における体積累積粒径 D_{90} が 10 μm 以下であり、
ミクロ孔容積が 0.15 cm^3 / g 以上 0.30 cm^3 / g 以下である、ベータ型ゼオライト。
- [請求項5] 請求項 4 に記載のベータ型ゼオライトを含んでなる触媒活性成分。
- [請求項6] 請求項 4 に記載のベータ型ゼオライトを含んでなる吸着材。

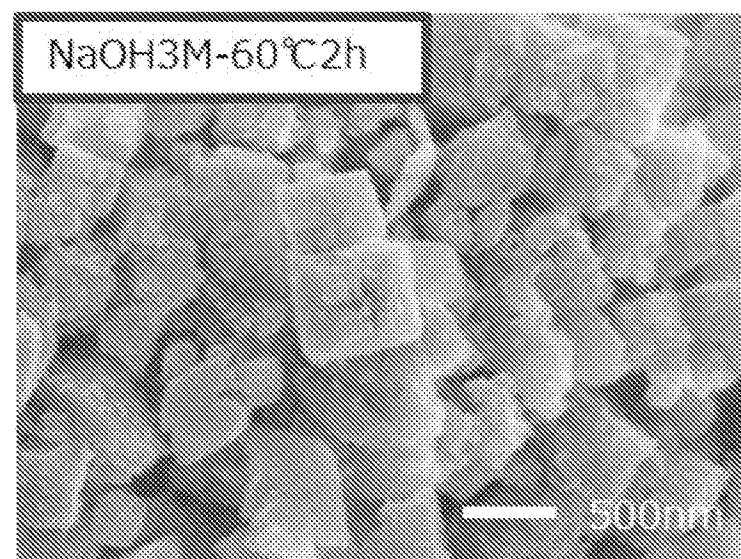
[図1]



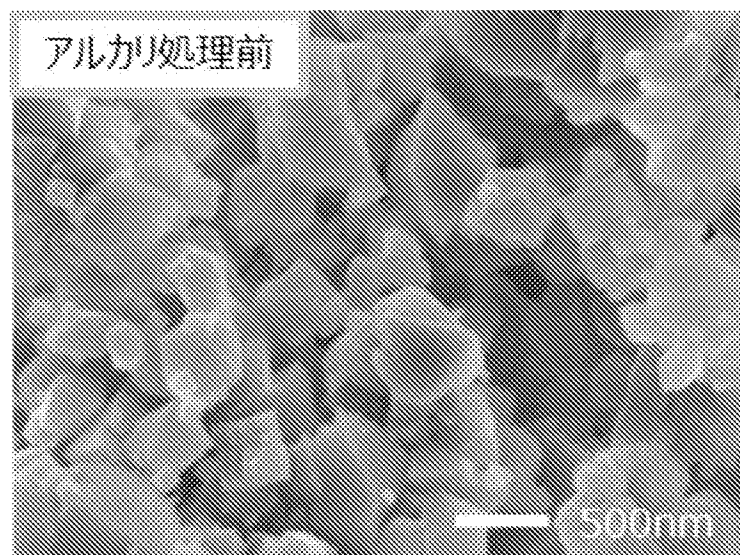
[図2]



[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/002370

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01B 39/46(2006.01)i; **B01J 37/10**(2006.01)i; **B01J 29/70**(2006.01)i; **B01J 20/18**(2006.01)i; **B01J 20/30**(2006.01)i
 FI: C01B39/46; B01J20/18 A; B01J29/70 Z; B01J20/30; B01J37/10

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)

C01B33/20-39/54; B01J20/00-38/74

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2022
 Registered utility model specifications of Japan 1996-2022
 Published registered utility model applications of Japan 1994-2022

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JSTPlus/JST7580/JSTChina (JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	ZHANG, K. et al. ACS Omega. 31 December 2018, vol. 3, pages 18935-18942, <DOI:10.1021/acsomega.8b02762> page 18937, left column, third paragraph to right column, page 18939, left column, first paragraph, page 18940, right column, second to fourth paragraphs, tables 1, S1	1-2, 4
A		3, 5-6
X	JP 2016-145138 A (UNIZEO COMPANY, LIMITED) 12 August 2016 (2016-08-12) claims, paragraphs [0012], [0018]-[0021], [0025], [0046], tables 1-2, referential examples 3, 8, examples 10-12	1, 4
Y		1-6
X	ZHANG, Q. et al. Chemistry of Materials. 27 December 2019, vol. 32, pages 751-758, <DOI:10.1021/acs.chemmater.9b04023> abstract, page 751, left column, first paragraph, page 752, left column, second paragraph, page 756, lower right column, second paragraph, table 1	4
Y		5-6
A		1-3

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

16 March 2022

Date of mailing of the international search report

05 April 2022

Name and mailing address of the ISA/JP

**Japan Patent Office (ISA/JP)
 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915
 Japan**

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/002370

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	MAJANO, G. et al. Chemistry of Materials. 2009, vol. 21, pages 4184-4191, <DOI:10.1021/cm900462u> ct, page 4184, right column, third paragraph to page 4186, left column, first paragraph, page 4191, left column, third paragraph to right column, first paragraph, table 1, fig. 3(c), 4(a)	1-2, 4-6 3
Y	CN 101920974 A (PETROCHINA COMPANY, LIMITED) 22 December 2010 (2010-12-22) paragraphs [0001], [0003]-[0014], claims, examples	1-6
Y	JP 60-108316 A (MOBIL OIL CORPORATION) 13 June 1985 (1985-06-13) page 2, lower left column, line 12 to lower right column, line 13, page 3, upper right column, line 14 to lower left column, line 2, page 4, upper right column, line 15 to lower left column, line 5, claims	1-6
A	JP 2019-182741 A (JGC CATALYSTS & CHEMICALS LIMITED) 24 October 2019 (2019-10-24) paragraph [0030]	1-6
A	WO 2016/013245 A1 (ZEON CORPORATION) 28 January 2016 (2016-01-28) paragraph [0026]	1-6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2022/002370

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2016-145138	A	12 August 2016	US 2018/0022612 A1 claims, paragraphs [0020], [0033]-[0036], [0040], [0060], tables 1-2, referential examples 3, 8, examples 10-12 WO 2016/129555 A1 EP 3257813 A1 KR 10-2017-0115088 A CN 107428549 A	
CN	101920974	A	22 December 2010	(Family: none)	
JP	60-108316	A	13 June 1985	EP 133018 A2 page 2, lines 1-14, page 3, lines 9-12, page 5, lines 5-9, claims KR 10-1985-0001122 A	
JP	2019-182741	A	24 October 2019	(Family: none)	
WO	2016/013245	A1	28 January 2016	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C01B 39/46(2006.01)i; B01J 37/10(2006.01)i; B01J 29/70(2006.01)i; B01J 20/18(2006.01)i; B01J 20/30(2006.01)i FI: C01B39/46; B01J20/18 A; B01J29/70 Z; B01J20/30; B01J37/10		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） C01B33/20-39/54; B01J20/00-38/74		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2022年 日本国実用新案登録公報 1996-2022年 日本国登録実用新案公報 1994-2022年		
国際調査で利用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語） JSTPlus/JST7580/JSTChina (JDreamIII)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	ZHANG, K. et al., ACS Omega, 2018.12.31, Vol.3, pp.18935-18942, <DOI:10.1021/acsomega.8b02762> 第18937頁左欄第3段落-右欄第18939頁左欄第1段落, 第18940頁右欄第2段落-第4 段落, 表1, 表S1	1-2, 4
A		3, 5-6
X	JP 2016-145138 A (ユニゼオ株式会社) 12.08.2016 (2016-08-12) 特許請求の範囲, 段落0012, 0018-0021, 0025, 0046, 表1-2, 参考例3, 8, 実施 例10-12	1, 4
Y		1-6
X	ZHANG, Q. et al., Chemistry of Materials, 2019.12.27, Vol.32, pp.751-758, <DOI:10.1021/acs.chemmater.9b04023> ABSTRACT, 第751頁左欄第1段落, 第752頁左欄第2段落, 第756頁右下欄第2段落, 表1	4
Y		5-6
A		1-3
☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に 公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若し くは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を 付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の 後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵 触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引 用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性 又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献 との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がな いと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 16.03.2022		国際調査報告の発送日 05.04.2022
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 佐藤 慶明 4G 1189 電話番号 03-3581-1101 内線 3416

C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y A	MAJANO, G. et al., Chemistry of Materials, 2009, Vol.21, pp.4184-4191, <DOI:10.1021/cm900462u> ct, 第4184頁右欄第3段落-第4186頁左欄第1段落, 第4191頁左欄第3段落-右欄第1 段落, 表1, 図3(c), 4(a)	1-2, 4-6 3
Y	CN 101920974 A (PETROCHINA COMPANY LIMITED) 22.12.2010 (2010 - 12 - 22) 段落0001, 0003-0014, 請求の範囲, 実施例	1-6
Y	JP 60-108316 A (モービル オイル コーポレーション) 13.06.1985 (1985 - 06 - 13) 第2頁左下欄12行-右下欄13行, 第3頁右上欄14行-左下欄2行, 第4頁右上欄15行- 左下欄5行, 特許請求の範囲	1-6
A	JP 2019-182741 A (日揮触媒化成株式会社) 24.10.2019 (2019 - 10 - 24) 段落0030	1-6
A	WO 2016/013245 A1 (日本ゼオン株式会社) 28.01.2016 (2016 - 01 - 28) 段落0026	1-6

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2022/002370

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2016-145138	A	12.08.2016	US 2018/0022612 A1 請求の範囲, 段落0020, 0033-0036, 0040, 0060, 表1-2, 参考例3, 8, 実施例 10-12 WO 2016/129555 A1 EP 3257813 A1 KR 10-2017-0115088 A CN 107428549 A	
CN	101920974	A	22.12.2010	(ファミリーなし)	
JP	60-108316	A	13.06.1985	EP 133018 A2 第2頁1行-14行, 第3頁9行- 12行, 第5頁5行-9行, 請求 の範囲 KR 10-1985-0001122 A	
JP	2019-182741	A	24.10.2019	(ファミリーなし)	
WO	2016/013245	A1	28.01.2016	(ファミリーなし)	