

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4736008号  
(P4736008)

(45) 発行日 平成23年7月27日(2011.7.27)

(24) 登録日 平成23年5月13日(2011.5.13)

(51) Int. Cl. F I  
**CO1B 39/46 (2006.01)** CO1B 39/46  
**BO1J 29/72 (2006.01)** BO1J 29/72 M

請求項の数 7 (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2000-298054 (P2000-298054)	(73) 特許権者	591007826
(22) 出願日	平成12年9月29日 (2000.9.29)		イエフベ エネルジ ヌヴェル
(65) 公開番号	特開2001-139325 (P2001-139325A)		I F P E N E R G I E S N O U V E L
(43) 公開日	平成13年5月22日 (2001.5.22)		L E S
審査請求日	平成19年9月26日 (2007.9.26)		フランス国 9 2 8 5 2 リュエイユ マ
(31) 優先権主張番号	9912267		ルメゾン セデックス アヴニユ ド
(32) 優先日	平成11年9月29日 (1999.9.29)		ワープレオ 1エ4
(33) 優先権主張国	フランス (FR)	(74) 代理人	100060874
			弁理士 岸本 瑛之助
		(74) 代理人	100024418
			弁理士 岸本 守一
		(74) 代理人	100079038
			弁理士 渡邊 彰
		(74) 代理人	100083149
			弁理士 日比 紀彦

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】ゼオライト物質の結晶核を用いるMTT構造型ゼオライトの調製方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ケイ素およびゲルマニウムから選ばれる少なくとも1つの元素Xと、鉄、アルミニウム、ガリウム、ホウ素、チタン、バナジウム、ジルコニウム、モリブデン、ヒ素、アンチモン、クロムおよびマンガンから選ばれる少なくとも1つの元素Tとを含むMTT構造型ゼオライト物質の調製方法において、ケイ素およびゲルマニウムから選ばれる少なくとも1つの元素X'と、鉄、アルミニウム、ガリウム、ホウ素、チタン、バナジウム、ジルコニウム、モリブデン、ヒ素、アンチモン、クロムおよびマンガンから選ばれる少なくとも1つの元素T'とを含む、X'/T'比200未満の少なくとも1つのゼオライト物質の結晶核が使用され、前記結晶核が、調製されるMTT構造型ゼオライトとは異なるものであり、すなわち、結晶核の構造型が、MTT構造型とは異なり、かつ/または、調製されるMTT構造型ゼオライトの結晶骨格の化学組成とは異なる結晶骨格の化学組成を有し、使用される結晶核が、LTA、FAU、MOR、MFI、NESおよびMTT構造型の少なくとも1つのゼオライト物質の結晶核から選ばれ、

少なくとも1つの元素Xの少なくとも1つの源と、少なくとも1つの元素Tの少なくとも1つの源と、ポリメチレン・ジアンモニウムのアルキル化誘導体から選ばれる少なくとも1つの窒素含有有機化合物Qおよび/または前記有機化合物Qに対応する前駆体と、少なくとも1つのゼオライト物質の結晶核とを含む水性混合物の合成を含む、調製方法。

【請求項2】

ゼオライト物質の結晶核が、X元素源およびT元素源と同時に、また有機構造化剤Qと同時に導入されるか、あるいは結晶核は、初めに水性混合物中に導入されるか、あるいは結晶核は、元素X源および元素T源と、構造化剤との導入後に導入される、請求項1に記載の方法。

【請求項3】

ゼオライト物質の結晶核が、元素X源、元素T源および有機構造化剤源を含む水性混合物の少なくとも一部の均質化後に導入される、請求項1または2に記載の方法。

【請求項4】

元素Xがケイ素であり、元素Tがアルミニウムである、請求項1から3のうちのいずれか1項記載の方法。

【請求項5】

有機構造化剤が、式： $R_1 R_2 R_3 N^+ (CH_2)_n N^+ R_4 R_5 R_6$ （式中、nは、3から14であり、 $R_1 \sim R_6$ は、同一または異なって、炭素原子数1～8を有するアルキル基またはヒドロキシアルキル基であり、 $R_1 \sim R_6$ 基のうち5つまでは、水素であってよい）のポリメチレン・ジアンモニウムのアルキル化誘導体および/または前記誘導体に対応するアミン分解物および/または前記誘導体に対応する前駆体である、請求項1から4のうちのいずれか1項記載の方法。

【請求項6】

アルカリ金属またはアンモニウムの少なくとも1つの塩Pが導入される、請求項1から5のうちのいずれか1項記載の方法。

【請求項7】

反応混合物が、酸化物形態で表示される次の組成：

$XO_2 / T_2O_3$ (モル/モル)	少なくとも10
$OH^- / XO_2$ (モル/モル)	0.002 ~ 2.0
$Q / XO_2$ (モル/モル)	0.002 ~ 2.0
$Q / (M^+ + Q)$ (モル/モル)	0.1 ~ 1.0
$H_2O / XO_2$ (モル/モル)	1 ~ 500
$P / XO_2$ (モル/モル)	0 ~ 5
$S / XO_2$ (g/g)	0.0001 ~ 0.1

(ここにおいて、

Xは、ケイ素および/またはゲルマニウムであり、

Tは、アルミニウム、鉄、ガリウム、ホウ素、チタン、バナジウム、ジルコニウム、モリブデン、ヒ素、アンチモン、クロムおよびマンガンから選ばれる少なくとも1つの元素であり、

$M^+$ は、アルカリ金属またはアンモニウム・イオンであり、

Qは、有機構造化剤または前記誘導体に対応する分解質または前記誘導体の前駆体であり、

Sは、 $X' / T'$ 比200未満で、合成後の粗形態、乾燥形態、焼成形態またはイオン交換形態で存在するゼオライト結晶核であり、

Pは、アルカリ金属塩またはアンモニウム塩である)

を有する、請求項1から6のうちのいずれか1項記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、MTT構造型ゼオライト物質の新規調製方法に関する。このゼオライトは、一般に無水形態で次式： $0 \sim 20 R_2O : 0 \sim 10 T_2O_3 : 100 XO_2$ （式中、Rは、1価のカチオンまたはn価のカチオンの1/nであり、Xは、ケイ素および/またはゲルマニウムであり、Tは、アルミニウム、鉄、ガリウム、ホウ素、チタン、バナジウム、ジルコニウム、モリブデン、ヒ素、アンチモン、クロムおよびマンガンから選ばれる少なくとも1つの元素である）を有する。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 0 2 】

例えばゼオライト Z S M - 2 3 のような M T T 構造型ゼオライトは、一般に、有機化合物の構造化剤すなわち鋳型剤 template または前駆体の役割をする少なくとも 1 つの窒素含有有機化合物の存在下に、シリカおよび / またはゲルマニウム源 ( ソース source ) と、アルミニウム、鉄、ガリウム、ホウ素、チタン、バナジウム、ジルコニウム、モリブデン、ヒ素、アンチモン、クロムおよびマンガンから選ばれる少なくとも 1 つの元素の源と水性媒質で混合することにより合成される。混合物は、一般にゼオライトの結晶化まで所定温度に維持される。

## 【 0 0 0 3 】

先行技術

先行技術において既に記載されている、M T T 構造型ゼオライト Z S M - 2 3 は、一次元微細孔質結晶格子を有する。その細孔直径は、 $4.5 \times 5.2$  である ( $1 = 1$  オングストローム  $= 1 \times 10^{-10}$  m) (「Atlas of Zeolites Structure types」、W.M.Meier および D.H.Olson、第 4 版、1996 年)。他方では、A.C.Rohmann ら (Zeolites 5 巻、352 頁、1985 年)、J.L.Schlenker ら (private communication, 1992) および B.Marler ら (J.Appl.Cryst.26;636, 1993 年) により、結晶格子が、環 ~ 10 個の 4 面体により境界を限定される、軸 c に並行な孔路を有する、斜方晶系対称 ( $P m n 2_1$ ,  $a = 21.5$ 、 $b = 11.1$ 、 $c = 5.0$ ) であることが教示されている。ゼオライト Z S M - 2 3 の合成モードおよび物理・化学的特徴は、使用される有機構造化剤の種類によって異なる種々の特許において記載されている。このゼオライトの合成は、ピロリジン ( U S 4 0 7 6 8 4 2 )、ジイソプロパノールアミン ( G B 2 1 9 0 9 1 0 )、例えば臭化ヘプタメトニウム ( U S 4 4 9 0 3 4 2 )、臭化オクタメトニウム ( G B 2 2 0 2 8 3 8 ) および臭化ドデカメトニウム ( U S 5 4 0 5 5 9 6 ) のような第 4 ジアンモニウム化合物、並びに第 4 トリアンモニウム化合物 ( U S 5 3 3 2 5 6 6 ) から選ばれる少なくとも 1 つの有機構造化剤を用いて行ってもよい。合成モードは、構造化剤の存在下に一般にケイ素の酸化物と、一般にアルミニウムの酸化物との混合を含む。

## 【 0 0 0 4 】

他のゼオライトは、M T T 構造を有しかつゼオライト Z S M - 2 3 とは調製モードによって、特に、用いる有機構造化剤によって異なる。それらは、メチル化第 4 アンモニウム塩またはメチル化第 4 ホスホニウム塩を用いて作成されるゼオライト E U - 1 3 ( E P 1 0 8 4 8 6 )、エチレングリコールまたはモノエタノールアミンを用いて作成されるゼオライト I S I - 4 ( E P 1 0 2 4 9 7 )、イミダゾール誘導体を用いて作成されるゼオライト S S Z - 3 2 ( U S 4 4 8 3 8 3 5 ) あるいは種々のアミンを用いて作成されるゼオライト K Z - 1 である ( L.M.Parker ら、ゼオライト、3,8, 1988 年)。

## 【 0 0 0 5 】

発明の概説

本発明は、ケイ素およびゲルマニウムから選ばれる少なくとも 1 つの元素 X と、鉄、アルミニウム、ガリウム、ホウ素、チタン、バナジウム、ジルコニウム、モリブデン、ヒ素、アンチモン、クロムおよびマンガンから選ばれる少なくとも 1 つの元素 T とを含む M T T 構造型ゼオライトの調製方法に関する。この方法は、ケイ素およびゲルマニウムから選ばれる少なくとも 1 つの元素 X ' と、鉄、アルミニウム、ガリウム、ホウ素、チタン、バナジウム、ジルコニウム、モリブデン、ヒ素、アンチモン、クロムおよびマンガンから選ばれる少なくとも 1 つの元素 T ' とを含む少なくとも 1 つのゼオライト物質の結晶核が使用され、前記結晶核が、調製される M T T 構造型ゼオライトとは異なることを特徴とする。

## 【 0 0 0 6 】

発明の有益性

本発明による方法により、混合物の形成後のゼオライト M T T の結晶化時間を短縮することが可能になりかつ純粋物質の最大収率に到達することが可能になる。このことは、コストの節約をもたらす。反応媒質の組成は、広範囲にわたるものであり、このことは、適応性 ( フレキシビリティ ) の増大をもたらす。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 0 7 】

本出願人は、合成すべき物質とは異なる少なくとも1つのゼオライト物質の結晶核を用いることにより特徴付けられるM T T構造型ゼオライトの合成により、特に上述の利点、すなわち時間の節約、純粋物質の収率の増大および反応混合物の組成の適応性（フレキシビリティ）を得ることが可能になることを見出した。

## 【 0 0 0 8 】

## 発明の説明

本発明は、ケイ素およびゲルマニウムから選ばれる少なくとも1つの元素Xと、鉄、アルミニウム、ガリウム、ホウ素、チタン、バナジウム、ジルコニウム、モリブデン、ヒ素、アンチモン、クロムおよびマンガンから選ばれる少なくとも1つの元素Tとを含むM T T構造型ゼオライト物質の調製方法に関する。この方法は、ケイ素およびゲルマニウムから選ばれる少なくとも1つの元素X'と、鉄、アルミニウム、ガリウム、ホウ素、チタン、バナジウム、ジルコニウム、モリブデン、ヒ素、アンチモン、クロムおよびマンガンから選ばれる少なくとも1つの元素T'とを含む少なくとも1つのゼオライト物質の結晶核が使用され、前記結晶核が、調製されるM T T構造型ゼオライトとは異なることを特徴とする。

10

## 【 0 0 0 9 】

合成すべきM T T構造型ゼオライトと、結晶核として導入されるゼオライト物質との差違は、構造型の差違か、あるいは結晶骨格の化学組成の差違か、あるいは構造型の差違および結晶骨格の化学組成の差違の両方にある。

20

## 【 0 0 1 0 】

本発明による調製方法は、ケイ素およびゲルマニウムから選ばれる少なくとも1つの元素Xの少なくとも1つの源と、アルミニウム、鉄、ガリウム、ホウ素、チタン、バナジウム、ジルコニウム、モリブデン、ヒ素、アンチモン、クロムおよびマンガンから選ばれる少なくとも1つの元素Tの少なくとも1つの源と、ポリメチレン・ - - ジアンモニウムのアルキル化誘導体から選ばれる少なくとも1つの窒素含有有機化合物Qおよび/または前記有機化合物Qに対応する前駆体と、ゼオライト物質Sの結晶核との水性媒質における混合を含む。本発明は、結晶核として、調製すべきM T Tゼオライトとは異なる少なくとも1つのゼオライト物質を用いることを特徴とする。混合物の反応は、ゼオライトの結晶化まで維持される。

30

## 【 0 0 1 1 】

より詳しくはゼオライトZ S M - 2 3の合成において使用される、有機構造化剤の役割を果たすポリメチレン・ - - ジアンモニウムのアルキル化誘導体は、式： $R_1 R_2 R_3 N^+ (CH_2)_n N^+ R_4 R_5 R_6$ （式中： $n$ は、3から14であり、 $R_1 \sim R_6$ は、同一または異なって、炭素原子数1～8を有するアルキル基またはヒドロキシアルキル基であり、 $R_1 \sim R_6$ 基のうち5基までは水素であってよい）により定義される。

## 【 0 0 1 2 】

従って、ゼオライトAのようなL T A構造型、L T L構造型、ゼオライトXおよびゼオライトYのようなF A U構造型、M O R構造型、M A Z構造型、O F F構造型、F E R構造型、E R I構造型、B E A構造型、Z S M - 5およびシリカライトのようなM F I構造型、M T W構造型、E U O構造型、L E V構造型、T O N構造型、およびゼオライトN U - 8 7のようなN E S構造型の少なくとも1つの固体、あるいはゼオライトN U - 8 5、N U - 8 6、N U - 8 8またはI M - 5、あるいは調製されるM T Tゼオライトの結晶骨格の化学組成とは異なる結晶骨格の化学組成を有するM T T構造型ゼオライトの結晶核を、特に種々のX' / T'比で使用するものである。好ましくはM T T構造型ゼオライトの合成における結晶核として、L T A構造型、F A U構造型、M O R構造型、M F I構造型およびM T T構造型ゼオライトの結晶核が使用される。M T T構造型の結晶核は、合成されたゼオライトのX' / T'比とは異なるX' / T'比を有する。

40

## 【 0 0 1 3 】

結晶核の役割を果たすゼオライト物質は、合成すべきゼオライトの調製の任意の時に導入

50

されてよい。結晶核は、X元素源およびT元素源と同時に、また有機構造化剤Qと同時に導入されてよいし、あるいは結晶核は、初めに水性混合物中に導入されてよいし、あるいはさらには結晶核は、元素X源および元素T源と、構造化剤との導入後に導入されてよい。好ましくは、結晶核は、元素X源および元素T源と、構造化剤とを含む水性混合物の少なくとも一部の均質化後に導入されてよい。

## 【0014】

結晶核の役割を果たすゼオライト物質は、合成すべきゼオライトの合成の際にいくつかの形態下に導入されてよい。従って、結晶核は、次の工程：すなわ洗淨工程、乾燥工程、焼成工程およびイオン交換工程から選ばれる工程のうちの少なくとも1つの工程を行った後に導入されてもよい。さらに結晶核は、粗合成形態下に導入されてもよい。

10

## 【0015】

結晶核の粒子サイズは、合成プロセスに影響を与えるものであり、かつ好ましくは所期直径を有しなければならない。「ゼオライトの結晶核の粒子」とは、ゼオライト結晶、あるいはゼオライト結晶の凝集物を意味する。従って、ゼオライト物質の調製の際に導入される結晶核粒子の少なくとも大部分は、サイズ0.001~500 $\mu$ m、好ましくは0.005~250 $\mu$ mを有する。

## 【0016】

先の実施形態とは無関係であるか、あるいはそれに関係する特別な実施形態において、反応媒質にアルカリ金属の少なくとも1つの塩またはアンモニウムの少なくとも1つの塩Pを添加するのが有利である。例えば臭化物、塩化物、ヨウ化物、硫酸塩、燐酸塩または硝酸塩のような強酸基、あるいは有機酸基、例えばクエン酸塩または酢酸塩のような弱酸基が挙げられる。この塩は、反応性混合物からのゼオライトMTTの結晶化を促進させるものである。

20

## 【0017】

本発明による方法において、反応性混合物は、酸化物形態で表示される次の組成を有する：  
すなわち

$XO_2 / T_2O_3$ (モル/モル)	少なくとも10
$OH^- / XO_2$ (モル/モル)	0.002 ~ 2.0
$Q / XO_2$ (モル/モル)	0.002 ~ 2.0
$Q / (M^+ + Q)$ (モル/モル)	0.1 ~ 1.0
$H_2O / XO_2$ (モル/モル)	1 ~ 500
$P / XO_2$ (モル/モル)	0 ~ 5
$S / XO_2$ (g/g)	0.0001 ~ 0.1

30

であり、

好ましくは、反応性混合物は、酸化物形態で表示される次の組成を有する：

すなわち

$XO_2 / T_2O_3$ (モル/モル)	少なくとも12
$OH^- / XO_2$ (モル/モル)	0.005 ~ 1.5
$Q / XO_2$ (モル/モル)	0.005 ~ 1.5
$Q / (M^+ + Q)$ (モル/モル)	0.1 ~ 1.0
$H_2O / XO_2$ (モル/モル)	3 ~ 250
$P / XO_2$ (モル/モル)	0 ~ 1
$S / XO_2$ (g/g)	0.0005 ~ 0.07

40

であり、

より好ましくは、反応性混合物は、酸化物形態で表示される次の組成を有する：  
すなわち

$XO_2 / T_2O_3$ (モル/モル)	少なくとも15
$OH^- / XO_2$ (モル/モル)	0.01 ~ 1
$Q / XO_2$ (モル/モル)	0.01 ~ 1
$Q / (M^+ + Q)$ (モル/モル)	0.1 ~ 1.0
$H_2O / XO_2$ (モル/モル)	5 ~ 100

50

$P / X O_2$  (モル/モル) 0 ~ 0.25  
 $S / X O_2$  (g/g) 0.001 ~ 0.04

(ここにおいて、

Xは、ケイ素および/またはゲルマニウムであり、

Tは、アルミニウム、鉄、ガリウム、ホウ素、チタン、バナジウム、ジルコニウム、モリブデン、ヒ素、アンチモン、クロムおよびマンガンから選ばれる少なくとも1つの元素であり、

$M^+$ は、アルカリ金属またはアンモニウム・イオンであり、

Qは、有機構造化剤または前記誘導体の前駆体であり、

Sは、 $X' / T'$ 比200未満をもつ、合成後の粗形態、乾燥形態、焼成形態またはイオン交換形態で存在するゼオライト結晶核であり、

Pは、アルカリ金属塩またはアンモニウム塩である)。

【0018】

Mおよび/またはQは、 $OH^- / X O_2$ の基準が充分である条件で、水酸化物形態あるいは無機酸塩または有機酸塩形態で存在してもよい。

【0019】

酸化物 $X O_2$ の量に対して導入される結晶核の量は、0.001~10%、好ましくは0.05~7%、より好ましくは0.1~4%である。

【0020】

本発明の方法によるMTTゼオライトの合成は、構造化剤の役割を果たす有機化合物Qを用いて行われる。

【0021】

ゼオライトZSM-23の合成の場合、出発の好ましいポリメチレン・ $\dots$ -ジアンモニウムアルキル化誘導体は、なかんずくヘプタメチレン・ $\dots$ -ジアンモニウムアルキル化誘導体、オクタメチレン・ $\dots$ -ジアンモニウムアルキル化誘導体、ウンデカメチレン・ $\dots$ -ジアンモニウムアルキル化誘導体およびドデカメチレン・ $\dots$ -ジアンモニウムアルキル化誘導体、並びに特別にはヘプタメチレン・ $\dots$ -ジアンモニウムメチル化誘導体、オクタメチレン・ $\dots$ -ジアンモニウムメチル化誘導体、ウンデカメチレン・ $\dots$ -ジアンモニウムメチル化誘導体およびドデカメチレン・ $\dots$ -ジアンモニウムメチル化誘導体、さらにより好ましくは1,7-NNNN' $\dots$ -ヘキサメチルヘプタメチレン・ $\dots$ -ジアンモニウム、1,8-NNNN' $\dots$ -ヘキサメチルオクタメチレン・ $\dots$ -ジアンモニウム、1,11-NNNN' $\dots$ -ヘキサメチルウンデカメチレン・ $\dots$ -ジアンモニウム、1,12-NNNN' $\dots$ -ヘキサメチルドデカメチレン・ $\dots$ -ジアンモニウムの塩、例えばハロゲン化物、水酸化物、硫酸塩、シリケートおよびアルミネートである。

【0022】

ポリメチレン・ $\dots$ -ジアンモニウムアルキル化誘導体は、前駆体から得られてもよい。出発ポリメチレン・ $\dots$ -ジアンモニウムアルキル化誘導体の適切な前駆体は、特にアルコール、ハロゲン化アルキルおよびアルカンジオールと共に対応ジアミン、あるいはアルキルアミンと共に対応ジハロゲン化アルカンである。これら前駆体は、他の反応体と共にそのまま混合されてもよいし、あるいはこれら前駆体は、ゼオライトMTTの合成において必要な他の反応体を添加する前に、好ましくは溶液状態で反応容器内で一緒に予備加熱されてもよい。

【0023】

好ましいアルカリ金属( $M^+$ )は、ナトリウムである。好ましい元素Xは、ケイ素である。好ましい元素Tは、アルミニウムである。

【0024】

ケイ素源は、それら源のうちの任意の1つであってよい。使用されるものは、特にゼオライトの合成において通常用いられる、例えば粉末状固体シリカ、ケイ酸、コロイド状シリカまたは溶液状シリカ(溶解シリカ)である。使用可能な粉末状シリカとして、沈殿シリ

10

20

30

40

50

カ、特にアルカリ金属のシリケート溶液、例えばローヌ・プーランにより生産される、「ゼオジル(Zeosil)」または「チクソジル(Tixosil)」、Degussaにより生産される「エーロジル(Aerosil)」のような熱分解で生じるシリカ、Cabotにより生産される「カボジル(Cabosil)」およびシリカ・ゲルの沈殿により得られるシリカを挙げるのが望ましい。種々の粒度のコロイド状シリカが、使用されてよい。例えばデュポン(Dupont)の「LUDOX」およびモンサント(Monsanto)の「SYTON」の登録商標で市販されているコロイド状シリカである。

【0025】

使用可能な溶解シリカは、特に可溶性ガラスまたはアルカリ金属酸化物1モル当たりSiO<sub>2</sub> 0.5~6.0モル、特別には2.0~4.0モルを含む市販シリケート、およびアルカリ金属水酸化物、水酸化第4アンモニウムまたはこれらの混合物中でのシリカの溶解により得られるシリケートである。

10

【0026】

アルミニウム源は、最も有利にはアルミン酸ナトリウムであるが、アルミニウム、アルミニウム塩、例えば塩化物、硝酸塩または硫酸塩、アルミニウムアルコレートまたはアルミナ自体であってもよい。このアルミナ自体は、好ましくは水和済み形態または水和性の形態、例えばコロイド状アルミナ、疑似ペーマイト、ペーマイト、ガンマ・アルミナ、あるいは三水和物で存在しなければならないものである。

【0027】

上述の源の混合物を使用してもよい。ケイ素およびアルミニウムの組み合わせられた源も使用されてよい。例えば非晶質シリカ・アルミナまたはいくつかの粘土である。

20

【0028】

反応混合物は、場合によっては温度85~250でガス、例えば窒素を供給することによって通常自生圧力下にゼオライトの結晶が形成されるまで反応させられる。このことは、反応体の組成、加熱および混合モード、作用温度および攪拌に応じて1分~数ヶ月間続行するものである。攪拌は任意であるが、これにより反応時間が短縮されるので好ましいものである。

【0029】

反応の終了時に、固体相は、フィルター上で収集され、洗浄され、ついで次の操作、例えば乾燥、焼成およびイオン交換に付される。

30

【0030】

従って、MTT構造ゼオライトの水素型を得るために、酸、特別には強無機酸、例えば塩酸、硫酸または硝酸、あるいは塩化アンモニウム、硫酸アンモニウムまたは硝酸アンモニウムのような化合物とのイオン交換を行ってもよい。イオン交換は、イオン交換溶液を用いて1回または数回の希釈により行われてもよい。ゼオライトは、イオン交換が促進される範囲において、含まれるあらゆる有機物質を除去するために、イオン交換の前または後に、あるいはイオン交換の2工程の間に、好ましくはイオン交換前に焼成されてよい。

【0031】

一般に、MTT構造型ゼオライトの単数または複数カチオンは、金属のいずれかの1つまたは複数のカチオン、特に(希土類が含まれる)第IA族、第IB族、第IIA族、第IIB族、第IIIA族、第IIIB族および(貴金属が含まれる)第VIII族のカチオンにより置き換えられてもよいし、同様に鉛、スズおよびビスマスにより置き換えられてもよい(周期表は、「Handbook of Physics and Chemistry」、第76版におけるものである)。イオン交換は、適切なカチオンを含む任意の水溶性塩を用いて行われる。

40

【0032】

さらに本発明は、石油精製および石油化学の分野における汚染抑制用吸着剤として、分離用モレキュラーシーブとして、および触媒作用における酸性固体として本発明の方法により調製されるゼオライトの使用にも関する。

【0033】

例えばゼオライトが、触媒として使用される場合、MTT構造ゼオライトは、無機マトリ

50

ックスと組み合わせられる。この無機マトリックスは、触媒的に不活性であっても活性であってもよく、また金属相を有してもよい。無機マトリックスは、触媒の種々の公知形態（押し出し物、ビーズ、粉体）下にゼオライトの小粒子と一緒に維持するための単なるバインダとして存在してもよいし、またはコークスの形成が大きくなるに従って触媒の機能低下が非常に早い速度で進行するプロセスにおけるある転換率を課するための希釈剤として添加されてもよい。典型的な無機マトリックスは、特に触媒用の担体物質、例えばシリカ、種々のアルミナ形態、カオリン粘土、ベントナイト、モンモリロナイト、セピオライト、アタプルジャイト、フラー土（酸性白土）、並びに $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2 \cdot \text{ZrO}_2$ 、 $\text{SiO}_2 \cdot \text{ThO}_2$ 、 $\text{SiO}_2 \cdot \text{BeO}$ 、 $\text{SiO}_2 \cdot \text{TiO}_2$  もしくはこれら化合物のあらゆる組み合わせのような合成細孔物質である。

10

## 【0034】

MTT構造型ゼオライトも少なくとも1つの別のゼオライトに組み合わせられてもよくかつ主要活性相または添加剤の役割を果たしてもよい。

## 【0035】

無機マトリックスは、種々の化合物の混合物、特に不活性相および無機相の混合物であってもよい。

## 【0036】

金属相は、次のCu、Ag、Ga、Mg、Ca、Sr、Zn、Cd、B、Al、Sn、Pb、V、P、Sb、Cr、Mo、W、Mn、Re、Fe、Co、Ni、Pt、Pd、Ru、Rh、Os、Irおよび元素周期表のあらゆる他の元素から選ばれるカチオンまたは酸化物を用いるイオン交換または含浸により、単独ゼオライト、単独無機マトリックスまたは無機マトリックス・ゼオライト全体上に導入される。

20

## 【0037】

MTT構造型ゼオライトを含む触媒組成物は、異性化反応、トランスアルキル化反応、不均化反応、アルキル化反応、脱アルキル反応、水和反応、脱水素化反応、オリゴマー化反応、重合反応、環化反応、芳香族化反応、クラッキング反応、水素化クラッキング反応、リフォーミング反応、水素化反応、脱水素化反応、酸化反応、ハロゲン化反応、アミンの合成反応、水素化脱硫反応、水素化脱窒反応、窒素酸化物の接触除去反応、エーテル生成反応、炭化水素転換反応、および一般に有機化合物の合成反応においてその適用が見出されるものである。前記反応には、飽和および不飽和脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素、酸素含有有機化合物、窒素および/または硫黄を含む有機化合物、並びに他の官能基を含む有機化合物が含まれる。

30

## 【0038】

本発明は、詳しくは直鎖状パラフィンの異性化における触媒としてのMTT構造型ゼオライトの使用法に関する。

## 【0039】

1分子当たり炭素原子数4～8を有する直鎖状パラフィンの異性化（水素化・異性化）は、酸機能と水素化・脱水素機能とを組み合わせる、二元機能触媒を用いて行われるものである。

## 【0040】

少なくとも1つのMTT構造型ゼオライトを含む本発明による触媒は、 $\text{C}_5 \sim \text{C}_{10}$ 、好ましくは $\text{C}_7 \sim \text{C}_{10}$ 、非常に好ましくは $\text{C}_7 \sim \text{C}_9$ 、より好ましくは $\text{C}_7 \sim \text{C}_8$ パラフィンのあらゆる異性化（または水素化異性化）方法において使用されてもよい。本発明による触媒は、詳しくは接触異性化と分離とを組み合わせる、高オクタン価を有するガソリンの調製方法に適している。

40

## 【0041】

本発明によるこの触媒は、より詳しくはフランス特許出願FR97/14891に記載されている方法に適している。この方法は、異性化セクション（工程）と、2分枝状および3分枝状パラフィンの分離を可能にする少なくとも1つのセクション（工程）とを含む。

## 【0042】

50

本発明によるゼオライトMTTをベースとする触媒は、含有量1～90%、好ましくは5～90%、より好ましくは10～85%で少なくとも1つのマトリックスを含む。

【0043】

触媒の成形を行うために使用されるマトリックスは、限定されない例としてアルミナ・ゲル、アルミナ、酸化マグネシウム、非晶質シリカ・アルミナ、およびそれらの混合物である。例えば押し出し、ペレット化または顆粒状触媒製法のような技術は、成形の操作を行うために使用されてもよい。

【0044】

触媒は、例えば第VIII族の少なくとも1つの元素、好ましくは白金およびパラジウムからなる全体に含まれる少なくとも1つの元素により確保される水素化・脱水素機能も有する。最終触媒に対する第VIII族の非貴金属の重量含有量は、1～40%、好ましくは10～30%である。この場合、非貴金属は、多くの場合第VIB族の少なくとも1つの金属(MoおよびWが好ましい)と組み合わせられる。第VIII族の少なくとも1つの貴金属である場合、最終触媒に対する重量含有量は、5%未満、好ましくは3%未満、より好ましくは1.5%未満である。

10

【0045】

第VIII族の貴金属を使用する場合、白金および/またはパラジウムは、好ましくは上述のように定義されたマトリックス上に局在される。

【0046】

異性化(水素化異性化)は、少なくとも1つの反応器において行われる。温度は、150～350、好ましくは200～300であり、水素分圧は、0.1～7MPa、好ましくは0.5～5MPaである。空間速度は、毎時触媒1リットル当たり液体炭化水素0.2～10リットル、好ましくは毎時触媒1リットル当たり液体炭化水素0.5～5リットルである。反応器の入口における水素/仕込原料モル比は、反応器から排出される流出物中の水素/仕込原料モル比が、一般に0.01を越え、好ましくは0.01～50、より好ましくは0.06～20であるものである。

20

【0047】

【発明の実施の形態】

本発明は、次の実施例により説明される。

【0048】

[実施例1～実施例8]

次の実施例により、有機構造化剤、並びに異なる構造および/またはSi/Al比を有するゼオライト結晶核として、臭化オクタメトニウムを用いるSi/Al比約18のゼオライトZSM-23の合成が説明される。

30

【0049】

実施例1および実施例2は、比較用に結晶核を添加しないで行われる合成に相当した。実施例3～実施例7は、ゼオライト結晶核を用いて行われる合成に相当した。これらゼオライト結晶核の特徴を以下にまとめた。

【0050】

結晶核として添加されるゼオライトは、種々のカチオン形態(Na、NH<sub>4</sub>、NH<sub>4</sub>+Octa、NH<sub>4</sub>+DecaおよびH)、並びに(Dv.50平均直径として3～115μmに)変化しうるサイズの粒子形態で現れる。これら結晶核は、構造型および/またはSi/Al比のレベルで合成される固体ZSM-23とは異なる。

40

【0051】

【表1】

実施例	結晶核						Dv・90 ( $\mu$ m)
	ゼオライト	構造型	Si/Al (モル/モル)	カチオン形態	Dv・10 ( $\mu$ m)	Dv・50 ( $\mu$ m)	
1 (比較)	結晶核なし						
2 (比較)	結晶核なし						
3 (本発明)	ZSM-5	MFI	27.7	H	48	115	205
4 (本発明)	X	FAU	1.3	Na	1.3	3.4	8.7
5 (本発明)	Y	FAU	2.8	NH <sub>4</sub>	1.4	3.1	7.0
6 (本発明)	モルゲナ付	MOR	118	H	5.1	15	26
7 (本発明)	NU-87	NES	17.0	Na+Deca	7	23	36
8 (本発明)	ZSM-23	MIT	57	Na+Octa	5	19	29

10

20

30

## 【0052】

Octa = オクタメトニウム

Deca = デカメトニウム

Dv・X = 粒子のX容積%が、粒子の同等球体の直径未満のサイズを有する粒子の同等球体の直径

40

## 【0053】

合成の混合物は、次の組成を有していた：

SiO<sub>2</sub> (モル) 60Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (モル) 1.5Na<sub>2</sub>O (モル) 9OctaBr<sub>2</sub> (モル) 10H<sub>2</sub>O (モル) 3000結晶核 / SiO<sub>2</sub> (g/g) 0 (実施例1および実施例2)

または

50

0.04 (実施例3～実施例8)

$\text{OctaBr}_2 = \text{臭化オクタメトニウム} = \text{Me}_3\text{N}(\text{CH}_2)_8\text{NMe}_3^{2+}(\text{Br}^-)_2$

ゲルの生成に必要な水80%中に臭化オクタメトニウム(Fluka, 97%)を希釈し、ついでコロイド状シリカ・ゾル(Ludox HS40, Dupont,  $\text{SiO}_2$  40%)を添加して、ケイ素と構造化剤とで構成される溶液Aを調製した。次いで溶液Bを形成するためのゲルの生成に必要な水10%中に固体水酸化ナトリウム(Prolabo, 99%)と固体アルミン酸ナトリウム(Prolabo,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  46%,  $\text{Na}_2\text{O}$  33%)とを溶解させた。溶液Bを、溶液A中に攪拌下に添加し、ついで水の残り(残部)(10%)を添加した。液を均質になるまで混合し、乾燥されたゼオライト結晶核を添加した。生じた混合物を、125mlのオートクレーブ内において、自生圧力下、180で攪拌下にゼオライトの結晶化まで反応させた。冷却後、生成物を濾過し、脱塩水0.5リットルを用いて、これを洗浄し、ついで120で換気乾燥炉において乾燥した。

10

【0054】

X線回折および化学分析の結果を、結晶化条件に応じて次の表にまとめた。

【0055】

【表2】

実施例	温度 (°C)	時間 (日)	ZSM-23 (%, DRX)	Si/Al ( $\mu\text{L}/\mu\text{L}$ , FX)	収率 (%)
1 (比較)	180	12	100	18.9	4.7
2 (比較)	180	8.1	25(+AMO)	nd	4.9
3 (本発明)	180	8.1	101	18.5	4.8
4 (本発明)	180	8.1	<u>98</u>	18.6	4.6
5 (本発明)	180	8.1	100	18.3	4.5
6 (本発明)	180	8.1	102	18.2	4.7
7 (本発明)	180	8.1	100	17.8	4.8
8 (本発明)	180	8.1	101	18.6	4.6

20

30

【0056】

AMO: 非晶質

DRX = X線回折、参照として実施例1を用いる。

【0057】

FX = 蛍光X線

【0058】

合成されたゼオライトZSM-23とは異なる構造またはSi/Al比を有する種々のゼオライトを結晶核として使用することにより(実施例3～実施例8)、180で8日間最大収率(約5%)を有する、純粋ゼオライトZSM-23(100%の結晶性±3、Si/Al比約18)を生じた。同一条件下において、結晶核を添加しない実験(実施例2)では、ゼオライトZSM-23を完全に生じなかった。従って、実施例1において、最大収率を有する、純粋ゼオライトZSM-23の生成を可能にするためには、合成期間を12日まで及ぶようにしなければならなかった。

40

【0059】

[実施例9: 触媒C1の本発明に合致する調製]

ゼオライトZSM-23を、実施例5に従って調製した。こうして合成された固体を、乾燥空気下、550で12時間焼成に付し、ついで硝酸アンモニウム溶液による3回の連続イオン交換に付して、ゼオライトの $\text{NH}_4^+$ 型を得るようにした。

50

## 【0060】

このために、実施例5により生じたゼオライトZSM-23 10gを、硝酸アンモニウム(5M)のモル溶液100ml中懸濁状に付し、ついで還流下に2時間攪拌した。ついで固体を濾過し、洗浄した。この処理サイクルを、追加的にさらに2回繰り返した。ついで得られた固体を、60℃で10時間乾燥させた。

## 【0061】

この処理後にゼオライトZSM-23は、Si/Al比=18.7およびNa含有量15重量ppm程度を有していた。

## 【0062】

次いで、上記で調製されたゼオライトを、アルミナ・ゲルと混練した。次いで混練されたペーストを、直径1.4mmのダイを通して押し出した。担体(ゼオライト+マトリックス)中のMTT構造型ゼオライトZSM-23の含有量は、80重量%であった。

10

## 【0063】

白金塩 $H_2PtCl_6$ の溶液を使用することにより、白金の担持を行って、担体上の白金含有量0.5重量%を得るようにした。こうして得られた触媒を、C1と称した。乾燥空気中での450℃で焼成および水素下420℃での還元の後、 $H_2/O_2$ 滴定により測定される白金の分散性は、約82%であった。

## 【0064】

[実施例10:触媒C1のn-ヘプタンの水素化・異性化における触媒評価]  
触媒評価に先立って、触媒C1を、乾燥空気下に450℃で4時間焼成に付した。温度の上昇を、5℃/分の速度で、150℃と300℃の2つの低温段階で各々1時間行った。

20

## 【0065】

金属相の還元を、テストを行う直ぐ前に接触反応器内における現場で行った。

3触媒に対する還元条件は、次の通りであった:

- ・30分の段階で、水素流下150℃までの7℃/分での温度上昇、
- ・ついで30分の段階で、水素流下300℃までの7℃/分での再度の温度上昇、および
- ・ついで60分の段階で、水素流下450℃までの7℃/分での最終的な温度上昇。

## 【0066】

次いで温度を、230℃である反応温度の値まで低下させた。触媒テストを、ガス相固定床反応器において行った。水素の存在下での異性化(水素化異性化)分子は、n-ヘプタン(純度99.9%)であった。種々の触媒テストにおいて使用されたn-ヘプタンに対する水素モル比は、2であった。空間速度、すなわち毎時触媒1グラム当たり注入されるn-ヘプタン重量は、 $2.4 h^{-1}$ であった。

30

## 【0067】

生じた生成物は、 $C_1 \sim C_6$ クラッキング物質か、あるいは1分子当たり炭素原子数7を有する物質およびn-ヘプタンの異性体か、さもなければさらにはn-ヘプタンの芳香族化反応に由来する芳香族物質であった。

## 【0068】

得られた触媒結果を、次の表にまとめた:

## 【表3】

40

重量%	本発明に合致する ゼオライト ZSM-23 を含む触媒 C 1
n-C <sub>7</sub> 転換率	73
C <sub>1</sub> -C <sub>6</sub> クラッキング物質の収率	14
異性化収率	59

**【0069】**

この表から、本発明によるゼオライト ZSM-23 を含む触媒（触媒 C 1）を使用することにより、n-ヘプタンの水素化異性化を行うことが可能になるのが明らかになった。

---

フロントページの続き

- (72)発明者 ロイク ルロー  
フランス国 ウラン アレ デ フルール 10
- (72)発明者 フレデリック コレンダ  
フランス国 シャポノ リュ デ ポンピエ 3
- (72)発明者 エリック ベナジ  
フランス国 シャトゥー リュ ル ヴァル サブローン 44

審査官 横山 敏志

- (56)参考文献 特開昭59-207834(JP,A)  
特開昭59-162123(JP,A)  
特開平05-254826(JP,A)  
特表平07-506831(JP,A)  
国際公開第96/029286(WO,A1)  
特表平10-508900(JP,A)  
特開昭61-040816(JP,A)  
特開平02-222727(JP,A)  
特開平07-048122(JP,A)  
特表平11-502804(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C01B33/00-39/54

B01J21/00-38/74