

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3926403号

(P3926403)

(45) 発行日 平成19年6月6日(2007.6.6)

(24) 登録日 平成19年3月9日(2007.3.9)

(51) Int. Cl.	F I
CO 1 B 33/14 (2006.01)	CO 1 B 33/14
CO 1 B 37/00 (2006.01)	CO 1 B 37/00
BO 1 J 13/00 (2006.01)	BO 1 J 13/00 D

請求項の数 18 (全 18 頁)

(21) 出願番号	特願平7-171216	(73) 特許権者	595026335
(22) 出願日	平成7年7月6日(1995.7.6)		エニテクノロジー、ソシエタ、ペル、アチ
(65) 公開番号	特開平8-59223		オニ
(43) 公開日	平成8年3月5日(1996.3.5)		イタリア国ミラノ、サン、ドナート、ミラ
審査請求日	平成14年3月13日(2002.3.13)		ネーゼ、ピア、エッフェ、マリターノ、2
(31) 優先権主張番号	MI94A001399		6
(32) 優先日	平成6年7月6日(1994.7.6)	(74) 代理人	100064285
(33) 優先権主張国	イタリア(IT)		弁理士 佐藤 一雄
		(74) 代理人	100067079
			弁理士 小野寺 捷洋
		(74) 代理人	100091487
			弁理士 中村 行孝
		(72) 発明者	パツコーニ、ジアンニーノ
			イタリア国パビア、ピア、ロバーティ、2
			0/アー
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 微小-中間細孔ゲルおよびその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

シリカマトリックスからなる微小-中間細孔ゲルであって、

CuK α 放射で、 $2\theta = 5^\circ$ 以下の角度値で、単一の広い回折線またはいずれの場合も広範囲の散乱が存在すること、およびより大きな角度値に対して他の干渉性散乱が存在しない、単一モードの細孔分布を特徴とする、微小-中間細孔ゲル。

【請求項2】

前記シリカマトリックス中に、遷移金属またはIIIA、IVA およびVA族に属する金属から選択された1種以上の金属酸化物が一様に分散している、ことを特徴とする、請求項1に記載の微小-中間細孔ゲル。

【請求項3】

比表面積が $500 \text{ m}^2/\text{g} \sim 1200 \text{ m}^2/\text{g}$ であることを特徴とする、請求項1または2に記載の微小-中間細孔ゲル。

【請求項4】

細孔体積が $0.3 \text{ cm}^3/\text{g} \sim 1.3 \text{ cm}^3/\text{g}$ であることを特徴とする、請求項1～3のいずれか1項に記載の微小-中間細孔ゲル。

【請求項5】

細孔直径が40オングストローム未満であることを特徴とする、請求項1～4のいずれか1項に記載の微小-中間細孔ゲル。

【請求項6】

10

20

請求項 1～5 のいずれか 1 項に記載の微小－中間細孔金属シリカゲルの製造方法であって、

(a) オルトケイ酸テトラアルキルのアルコール溶液を、式 (I)



(式中、R' は C₃～C₇ アルキル基を表す。)

を有するテトラアルキルアンモニウムの水酸化物の水溶液で、加水分解およびゲル化するが、その際、

上記溶液の成分の量は下記のモル比、すなわち

$$\text{H}_2\text{O} / \text{SiO}_2 = 5 \sim 30、$$

$$\text{R}-\text{OH} / \text{SiO}_2 = 5 \sim 10、$$

$$\text{R}'_4 \text{N}^+ / \text{SiO}_2 = 0.05 \sim 0.5、$$

$$\text{金属酸化物} / \text{SiO}_2 = 0 \sim 0.05$$

に相当するのに対し、 $\text{H}_2\text{O} / \text{R}'_4 \text{N}^+$ の比率は R' アルキル鎖中の炭素原子数により異なり、下記の表 1 にしたがひ、

表 1

R'	$\text{H}_2\text{O} / \text{R}'_4 \text{N}^+$
Tヘキシル A-OH	≤ 133
Tペンチル A-OH	≤ 100
Tブチル A-OH	≤ 73
Tプロピル A-OH	≤ 53

常圧で、オルトケイ酸テトラアルキルの溶液に使用したアルコールおよび上記の加水分解反応の副生成物として発生するアルコールの沸点に近い温度で、前記アルコールを反応環境から排除せずに、操作する工程、および

(b) 工程 (a) で得られたゲルを乾燥およびか焼する工程を含むことを特徴とする方法。

【請求項 7】

前記工程 (a) において、オルトケイ酸テトラアルキルのアルコール溶液を、式 (I) を有するテトラアルキルアンモニウムの水酸化物の水溶液、および酸化物が触媒活性を有する、遷移金属または IIIA、IVA および VA 族に属する金属から選択された 1 種以上の金属の、1 種以上の可溶性または加水分解性化合物の水溶液で、加水分解およびゲル化することを特徴とする、請求項 6 に記載の方法。

【請求項 8】

前記 (a) の工程を、20℃～80℃の温度で行うことを特徴とする、請求項 6 に記載の方法。

【請求項 9】

オルトケイ酸テトラアルキルが、オルトケイ酸テトラメチル、オルトケイ酸テトラエチル、オルトケイ酸テトラプロピルおよびオルトケイ酸テトライソプロピルから選択されることを特徴とする、請求項 6 に記載の方法。

【請求項 10】

オルトケイ酸テトラアルキルがオルトケイ酸テトラエチルであることを特徴とする、請求項 9 に記載の方法。

【請求項 11】

オルトケイ酸テトラアルキルの溶解に使用するアルコールがエタノールであることを特徴とする、請求項 6 に記載の方法。

【請求項 12】

酸化物が触媒活性を有する、1 種以上の金属の可溶性または加水分解性化合物が、これらの金属自体の水溶性または加水分解性の塩または酸であることを特徴とする、請求項 6 に記載の方法。

【請求項 13】

10

20

30

40

50

1 種以上の金属の可溶性または加水分解性化合物が、アルミニウムトリプロポキシド、アルミニウムトリイソプロポキシドおよびオルトチタン酸テトラエチルから選択されることを特徴とする、請求項 1 2 に記載の方法。

【請求項 1 4】

式 (I) を有するテトラアルキルアンモニウムの水酸化物が、水酸化テトラプロピルアンモニウム、水酸化テトライソプロピルアンモニウム、水酸化 テトラブチルアンモニウム、水酸化テトライソブチルアンモニウム、水酸化テトラ t e r t -ブチルアンモニウム、水酸化テトラペンチルアンモニウム、水酸化 テトラヘキシルアンモニウムおよび水酸化テトラヘプチルアンモニウムから選択されることを特徴とする、請求項 6 に記載の方法。

10

【請求項 1 5】

式 (I) を有するテトラアルキルアンモニウムの水酸化物が、水酸化テトラプロピルアンモニウム、水酸化テトラブチルアンモニウム、水酸化テトラペンチルアンモニウムおよび水酸化テトラヘキシルアンモニウムから選択されることを特徴とする、請求項 1 4 に記載の方法。

【請求項 1 6】

工程 (a) を行なう際、式 (I) を有する水酸化テトラアルキルアンモニウムの水溶液、および 1 種以上の金属の、1 種以上の可溶性または加水分解性化合物の水溶液を最初に製造し、前記溶液に、金属化合物が存在する場合にはそれらが完全に溶解した後、オルトケイ酸テトラアルキルのアルコール溶液を続いて加えることを特徴とする、請求項 7 に記載の方法。

20

【請求項 1 7】

工程 (b) で、工程 (a) で得たゲルを真空中、6 0 °C ~ 1 5 0 °C の温度で乾燥させ、最後に空气中、4 5 0 °C ~ 5 5 0 °C の温度で 6 ~ 1 2 時間焼することを特徴とする、請求項 6 に記載の方法。

【請求項 1 8】

請求項 2 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の微小-中間細孔金属-シリカゲルの、不均質触媒として、吸収材として、または製油、石油化学、基礎化学および精密化学の分野における工業製法の触媒担体としての使用。

【発明の詳細な説明】

30

【0 0 0 1】

本発明は、所望により触媒作用を有する 1 種以上の金属酸化物が分散しているシリカマトリックスからなる微小-中間細孔ゲルに関する。

より詳しくは、本発明は、所望により遷移金属または IIIA、IVA および VA 族に属する金属から選択された 1 種以上の金属酸化物が一様に分散しているシリカマトリックスからなる、単一モードの細孔分布を特徴とする微小-中間細孔ゲル、およびその製造方法に関する。

本発明はさらにこのゲルの、工業的に重要な工程における不均質触媒として、吸収材として、または触媒担体としての使用にも関する。

【0 0 0 2】

40

この分野で公知の様々な材料の中で、不均質触媒、液体または気体の分離、イオン交換の様な異なった分野に使用できる材料は、天然または合成の、多孔質で結晶性のアルミノケイ酸塩であるゼオライトである。

ゼオライトの特徴は、約 3 オングストローム ~ 7 オングストロームの寸法を有する通路を備えた、調整された微小細孔が存在することである。特定のゼオライト性構造では、約 1 3 オングストロームまでの、より大きな寸法を有する細孔もある。通路の平均寸法に応じて、ゼオライトは小、中、または大細孔を有するものに分類されるが、後者は平均細孔径が約 7 オングストロームである。

通路の平均直径が 7 オングストロームを超えるゼオライトの製造は、それによって現在知られている微小細孔系では不可能な、大型の有機分子が関与する反応にこれらの材料を使

50

用する可能性が広がるので、不均質触媒の分野ではなお非常に重要である。これらの材料は、化学工業用中間体、ファインケミカルの製造、およびとりわけ、精油所における重質原料の変換および流動接触分解法（FCC）と呼ばれる工程などの工業的製法に使用できる。この種のゼオライトを合成する試みはこれまで成功していないが、最近では、M.E. Davis, C. Saldarriaga, C. Montes, J. GarcésおよびC. Crowder, Nature(1988), Vol. 331, 698 頁に記載されている平均細孔直径が約 12. 1 オングストロームの、VPI-5 と呼ばれるリン酸アルミニウムが、M. Eastermann, L.B. McCusker, Ch. Baerlocher, A. Merrouche および H. Kessler, Nature(1981), Vol. 352, 320 頁に記載されている、細孔直径 6 オングストローム～13. 2 オングストロームを特徴とするリン酸ガリウムである Cl overite と共に製造されている。

10

しかし、上記の製品の酸触媒反応における実使用は、酸強度が弱く、熱安定性が低く、水熱処理に対する耐性が低いために限られている。

狭い中間細孔分布（細孔寸法が 37 オングストローム～150 オングストロームの範囲内）を特徴とする、表面積の高い無定形シリカアルミナを合成する方法が、M.R. Manton および J.C. Davidtz, Journal of Catalysis(1979), Vol. 60, 156-166 頁に記載されている。しかし、これらの材料は実用化されていない。

【0003】

より最近では、ヨーロッパ特許第 463, 673 号および米国特許第 4, 992, 608 号および第 5, 049, 536 号が、細孔径分布がかなり狭く（平均直径が約 10 オングストローム以下であり、30 オングストロームを超える細孔直径が実質的に存在しない）、酸触媒反応における触媒特性が優れている無定形アルミノケイ酸塩の製造方法を記載している。これらの特性は恐らく、使用する製造方法によりアルミニウムが正四面体配位で一様に分布するために得られるのであろう。これによって、上記の無定形アルミノケイ酸塩はゼオライト型材料に分類することができる。

20

上記材料の合成方法は、事実、ある種のゼオライトに一般的に使用されている製法に類似しているが、水熱処理が実質的に無い点で異なっている。この製法では、シリカ供給源（好ましくはテトラエチルオルトケイ酸塩、TES）およびアルミニウム供給源（トリアルコキシド、好ましくはトリ-n-プロポキシドまたはトリイソプロポキシド）をテトラアルキルアンモニウムの水酸化物（ R_4N-OH 、 R =エチル、n-プロピル、n-ブチル）の水溶液と混合する。続いてこの溶液を 50℃～70℃の温度に加熱することによりゲル化する。この様にして、試薬の加水分解により生じたアルコールを部分的に蒸発させる。次いで、得られたゲルを乾燥させ、か焼して最終製品を得る。

30

さらに最近では、伊国特許出願第 M I 9 3 A 0 0 2 6 9 6 号が、反応混合物からアルコール自体を排除せずに、試薬の加水分解により生じたアルコールの沸点（またはやや高い温度で）でゲル化を行なう方法により得られる、微小～中間細孔径の分布が非常に狭いことを特徴とする無定形アルミノケイ酸塩を開示している。この方法は、還流冷却器を備えた反応器または閉じたオートクレーブ中で、常圧で操作することにより、簡単に実行することができる。特許請求されているアンモニウム塩基はやはり R_4N-OH 型（ R =エチル、n-プロピル、n-ブチル、n-ペンチル）である。アルコールの存在の、上記の無定形アルミノケイ酸塩の多孔質特性に対する好ましい影響も、アルコール、好ましくはエタノールを反応混合物に、加えるアルコールおよび SiO_2 のモル比が最大 8/1 までの量で加えることにより立証されている。アルコールの存在により、反応混合物がまさに最初から均質になることは重要である。これらの条件下で、加水分解およびゲル化の速度は不均質条件下におけるよりもはるかに高い。さらに、ゲル化は、試薬の加水分解により生じたアルコールの沸点より低い温度でも、室温においても、起こり得るが、時間は、不均質相で 60℃で行なう類似の方法で使用する時間よりも長い訳ではない。

40

【0004】

特許出願 WO 91/11390 は、平均細孔直径が 20 オングストローム～100 オングストロームであり、材料中に六角形または立方体構造で規則的に組織化された、新種の中間細孔アルミノケイ酸塩（MCM-41 と呼ばれる）の製法を開示している。

50

これらの物質は、少なくとも1種のシリカ供給源、1種のアルミナ供給源、式 $R_1 R_2 R_3 R_4 N-OH$ （式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 の少なくとも一つが長鎖のアリールまたはアルキル基を、 R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 の残りのそれぞれが水素および短鎖のアルキル基から選択される。）の有機化合物、および恐らく上記の式 $R_1 R_2 R_3 R_4 N-OH$ （ただし、 R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 が水素および $C_1 \sim C_5$ アルキル基から、あるいは2個がアルキル基から選択される。）を有する第4級アンモニウム塩基を含む混合物から製造することができ、これらの物質が一緒になって環状化合物を形成すると考えられる。この混合物に $25^\circ C \sim 250^\circ C$ の温度における水熱処理を5分間～14日間行なう。得られた生成物をX線粉末回折スペクトル（XRD）で検査することにより、2次元規則性を有する六角構造または立方体対称を有する構造であることが分かる。高分解能透過電子顕微鏡（HREM）で行なった試験により、中間細孔アルミノケイ酸塩（MCM-41と呼ばれる）の場合、六角対称、つまり六角ハニカム構造により規則的に組織化された1次元の中間細孔の存在が分かる。これらの材料では、アルミニウムは正四面体配位にあり、その材料に酸性度を与えている。さらに、これらの物質は熱処理に対して非常に安定している。

【0005】

ここで本発明者は、驚くべきことに、伊国特許出願第M I 9 3 A 0 0 2 6 9 6に記載されている無定形アルミノケイ酸塩の製造方法に由来する方法であって、特許出願W O 9 1 / 1 1 3 9 0 中間細孔アルミノケイ酸塩（MCM-41と呼ばれる）の製造方法よりはるかに簡単な方法により、細孔径分布が狭く、細孔の部分的規則性を有することを特徴とする微小-中間細孔金属ケイ酸塩を製造できることを発見した。事実、上記の伊国特許出願に記載されている方法で得られるアルミノケイ酸塩は完全に無定形であるのに対し、ERS-8 と呼ばれるこれらの新規な物質は、X線粉末回折パターンの低角度領域に広い反射が存在するのが特徴であり、中間細孔構造の短範囲の規則性を示している。短範囲構造規則性の存在により、この種の物質は、類似の規則性を有する物質（MCM-41）および完全に無秩序化された物質（無定形アルミノケイ酸塩）の中の間体として識別される。

そこで、本発明は、所望により遷移金属またはIIIA、IVA およびVA族に属する金属から選択された1種以上の金属酸化物が一様に分散しているシリカマトリックスからなる、細孔の単一モード分布を特徴とする微小-中間細孔ゲルに関する。

【0006】

パルス高さ分析装置および $1/6^\circ$ の発散および受光スリットおよびCu K α 放射（ $\lambda = 1.54178$ オングストローム）を備えたPhilips 垂直回折計で記録した、本発明の微小-中間細孔金属-シリカゲル（ERS-8 と呼ばれる）のX線粉末回折スペクトル（XRD）は、 $2\theta = 5^\circ$ 以下の角度値で単一の広い回折線が存在すること（図1を参照）、あるいはいずれの場合にも広い散乱がある（図2を参照）のが特徴である。これは、中間細孔構造の短範囲規則性が存在し、構造的な相関関係が基本的に最初の隣接構造に限られていることにより、説明することができる。

本発明の微小-中間細孔ゲル金属シリカゲルは、Carlo Erba Sorptomatic 1900 装置を使用し、液体窒素温度（77 K）における N_2 の吸着-脱着サイクルによるB.E.T.法で測定して、表面積が $500 \text{ m}^2/\text{g} \sim 1200 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、細孔容積が $0.3 \text{ cm}^3/\text{g} \sim 1.3 \text{ cm}^3/\text{g}$ であるのが特徴である。

細孔直径は40 オングストローム未満である。IUPAC “Manual of Symbols and Terminology” (1972), Appendix 2, Part I Coll. Surface Chem. Pure Appl. Chem., Vol. 31, 578 頁により提案されている用語では、微小細孔とは直径が20 オングストローム未満の細孔であり、中間細孔とは直径が20 オングストローム～500 オングストロームの細孔であるので、本発明の金属-シリカゲルは微小-中間細孔固体に分類することができる。

【0007】

本発明の微小-中間細孔金属-シリカゲルの製造方法は、

（a）オルトケイ酸テトラアルキルのアルコール溶液を、式（I）

10

20

30

40

50



(式中、 R' は $C_3 \sim C_7$ アルキル基を表す。)

を有するテトラアルキルアンモニウムの水酸化物、および所望により酸化物が触媒活性を有する、遷移金属またはIIIA、IVA およびVA族に属する金属から選択される1種以上の金属の、1種以上の可溶性または加水分解性化合物の水溶液で加水分解およびゲル化するが、その際、

上記溶液の成分の量は下記のモル比、すなわち

$$H_2O/SiO_2 = 5 \sim 30、$$

$$R-OH/SiO_2 = 5 \sim 10、$$

$$R'{}_4 N^+/SiO_2 = 0.05 \sim 0.5、$$

$$\text{金属酸化物}/SiO_2 = 0 \sim 0.05$$

に相当するのに対し、 $H_2O/R'{}_4 N^+$ の比率は R' アルキル鎖中の炭素原子数により異なり、下記の表1および図17のグラフにしたがい、

表1

R'	$H_2O/R'{}_4 N^+$
TヘキシルA-OH	≤ 133
TペンチルA-OH	≤ 100
TブチルA-OH	≤ 73
TプロピルA-OH	≤ 53

常圧で、オルトケイ酸テトラアルキルの溶液に使用したアルコールおよび上記の加水分解反応の副生成物として発生するアルコールの沸点に近い温度で、好ましくは $20^\circ\text{C} \sim 80^\circ\text{C}$ の温度で、該アルコールを反応環境から排除せずに、または実質的に排除せずに、操作する工程、および

(b) 工程 (a) で得られたゲルを乾燥およびか焼する工程

を含む。

【0008】

本発明の目的に使用できるオルトケイ酸テトラアルキルは、オルトケイ酸テトラメチル、オルトケイ酸テトラエチル、オルトケイ酸テトラプロピルおよびオルトケイ酸テトライソプロピルから選択されるが、これらの中でオルトケイ酸テトラエチル (TES) が好ましい。上記オルトケイ酸テトラアルキルの溶解に使用するアルコールは、好ましくはエタノール (EtOH) である。

本発明の目的に使用できる、酸化物が触媒活性を有する、1種以上の金属の可溶性または加水分解性化合物は、これらの金属自体の水溶性または加水分解性の塩または酸から選択される。これらの中で、アルミニウムトリプロポキシドおよびトリイソプロポキシドおよびオルトチタン酸テトラエチルが好ましい。

本発明の目的に使用できる、式 (I) を有するテトラアルキルアンモニウムの水酸化物はテトラプロピルー、テトライソプロピルー、テトラブチルー、テトライソブチルー、テトラtert-ブチルー、テトラペンチルー、テトラヘキシルーおよびテトラヘプチルアンモニウム水酸化物、およびこれらの中で、水酸化テトラプロピル (TプロピルA-OH)、水酸化テトラブチル (TブチルA-OH)、水酸化テトラペンチル (TペンチルA-OH) および水酸化テトラヘキシルアンモニウム (TヘキシルA-OH) が好ましい。

【0009】

上記製法の工程 (a) を行なう際、式 (I) を有する水酸化テトラアルキルアンモニウムの水溶液、および所望により1種以上の金属の、1種以上の可溶性または加水分解性化合

10

20

30

40

50

物の水溶液を最初に製造し、該溶液に、金属化合物が存在する場合にはそれが完全に溶解した後、オルトケイ酸テトラアルキルのアルコール溶液を續いて加える。加えた後、ゲルが形成されるまで試薬混合物の粘度増加が観察されるが、その率は混合物自体の温度および組成により異なる。ゲル化過程は1分～3時間の間に完了する。同じゲルを、20℃～80℃の温度で1～72時間熟成させることができる。

上記製法の工程(b)では、工程(a)で得たゲルを真空中、60℃～150℃の温度で乾燥させ、最後に空气中、450℃～550℃の温度で6～12時間か焼する。

本発明の金属-シリカゲルは、不均質触媒として、吸収材として、または製油、石油化学、基礎化学および精密化学の分野における工業製法の触媒担体として効果的に使用することができる。

10

【0010】

下記の実施例により本発明およびその実用的な実施態様を詳細に説明するが、これらの実施例は本発明の範囲を制限するものではない。

実施例 1

サーモスタット制御されている開放系における水酸化テトラペンチルアンモニウム (TペンチルA-OH) によるゲル化

400 cm³ の実験室用ビーカー中、約60℃で、TペンチルA-OH (36重量%水溶液) 24.4 g、水20.6 gおよびアルミニウムイソプロポキシド2.04 gを混合する。アルミニウム塩が完全に溶解してから、ビーカーをサーモスタットで40℃に調整してある加熱浴中に入れる。この温度に到達したら、強く攪拌しながら、オルトケイ酸テトラエチル (TES) 52 gをエタノール (EtOH) 100 gに溶解させた溶液を加える。モル比で表した混合物の組成を以下に示す。

20

$$\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{SiO}_2 = 0.02$$

$$\text{TペンチルA-OH} / \text{SiO}_2 = 0.11$$

$$\text{H}_2\text{O} / \text{SiO}_2 = 8$$

$$\text{EtOH} / \text{SiO}_2 = 9$$

$$\text{H}_2\text{O} / \text{TペンチルA-OH} = 7.3$$

約35分間攪拌した後、形成された透明なゲルを約20時間放置して熟成させ、次いでオーブン中、120℃で真空乾燥させ、最後に空气中、550℃で8時間か焼する。

XRDスペクトルは、 $2\theta = 2.1^\circ$ ($d = 42.1$ オングストローム) に中心がある、弱く、広い反射の存在を示している (図1)。比表面積 $752 \text{ m}^2/\text{g}$ 、比細孔容積 $0.396 \text{ cm}^3/\text{g}$ 、細孔直径40オングストローム未満である。

30

【0011】

実施例 2

還流系における水酸化テトラブチルアンモニウム (TブチルA-OH) によるゲル化
機械的攪拌機、還流冷却器および温度計を取り付けた500 cm³ の3口フラスコ中、約60℃で、TブチルA-OH (19重量%水溶液) 37.8 g、水5.5 gおよびアルミニウムイソプロポキシド2.04 gを混合する。アルミニウム塩が完全に溶解してから、温度を約70℃に上げ、強く攪拌しながら、オルトケイ酸テトラエチル (TES) 52 gをエタノール (EtOH) 100 gに溶解させた溶液を加える。モル比で表した混合物の組成を以下に示す。

40

$$\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{SiO}_2 = 0.02$$

$$\text{TブチルA-OH} / \text{SiO}_2 = 0.11$$

$$\text{H}_2\text{O} / \text{SiO}_2 = 8$$

$$\text{EtOH} / \text{SiO}_2 = 9$$

$$\text{H}_2\text{O} / \text{TブチルA-OH} = 7.3$$

ゲル化工程は約3分後に完了し、攪拌が困難な緻密なゲルが形成される。さらにエタノール (EtOH) 50 gを加えることにより、ゲルがより流動性になり、機械的に攪拌できるようになるので、攪拌をエタノールの沸点 (78℃) で20時間行なう。次いで、こうして得られた高粘度生成物をオーブン中、120℃で真空乾燥させ、最後に空气中、550

50

℃で8時間か焼する。

XRDスペクトルは、 $1^\circ \sim 4^\circ$ の 2θ における角度領域に弱く、広い散乱の存在を示している(図3)。比表面積 $985 \text{ m}^2/\text{g}$ 、比細孔容積 $0.643 \text{ cm}^3/\text{g}$ 、細孔直径40オングストローム未満である。

【0012】

実施例3

開放系における水酸化テトラブチルアンモニウム(TブチルA-OH)によるゲル化
 400 cm^3 の実験室用ビーカー中、約 60°C で、TブチルA-OH(19重量%水溶液)
 37.8 g、水5.5 gおよびアルミニウムイソプロポキシド2.04 gを混合する。アル
 ミニウム塩が完全に溶解したら、加熱を中止し、攪拌しながら、オルトケイ酸テトラエチ
 ル(TES)52 gをエタノール(EtOH)100 gに溶解させた溶液を加える。

10

モル比で表した混合物の組成を以下に示す。

$$\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{SiO}_2 = 0.02$$

$$\text{TブチルA-OH} / \text{SiO}_2 = 0.11$$

$$\text{H}_2\text{O} / \text{SiO}_2 = 8$$

$$\text{EtOH} / \text{SiO}_2 = 9$$

$$\text{H}_2\text{O} / \text{TブチルA-OH} = 7.3$$

約12分間攪拌した後、形成された透明なゲルを約20時間放置して熟成させ、次いでオー
 ブン中、 120°C で真空乾燥させ、最後に空气中、 550°C で8時間か焼する。

XRDスペクトルは、より低い角度領域で弱く、広い散乱の存在を示している(図4)。
 B.E.T.法で測定した比表面積は $576 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、比細孔容積は $0.336 \text{ cm}^3/\text{g}$ であ
 る。この物質は、直径30オングストローム未満の細孔が存在するのが特徴である。

20

【0013】

実施例4

サーモスタット制御されている開放系における水酸化テトラペンチルアンモニウム(T
 ペンチルA-OH)によるゲル化

ゲル化温度を 60°C にする以外は、実施例3と同様にして製造する。

XRDスペクトルは、実施例3に記載する物質のそれとまったく類似している(図4)。

【0014】

実施例5

還流系における水酸化テトラペンチルアンモニウム(TペンチルA-OH)によるゲル化
 機械的攪拌機、還流冷却器および温度計を取り付けた 500 cm^3 の3口フラスコ中、約
 60°C で、TペンチルA-OH(36重量%水溶液)24.4 g、水20.6 gおよびアル
 ミニウムイソプロポキシド2.04 gを混合する。アルミニウム塩が完全に溶解してから
 、温度を約 70°C に上げ、オルトケイ酸テトラエチル(TES)52 gをエタノール(E
 tOH)100 gに溶解させた溶液を加える。モル比で表した混合物の組成を以下に示す
 。

30

$$\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{SiO}_2 = 0.02$$

$$\text{TペンチルA-OH} / \text{SiO}_2 = 0.11$$

$$\text{H}_2\text{O} / \text{SiO}_2 = 8$$

$$\text{EtOH} / \text{SiO}_2 = 9$$

$$\text{H}_2\text{O} / \text{TペンチルA-OH} = 7.3$$

40

約10分後に形成された粘性の物質をエタノールの沸点(78°C)で20時間攪拌し、得
 られたゲルを回転蒸発装置で濃縮し、次いでオーブン中、 120°C で真空乾燥させ、最後
 に空气中、 550°C で8時間か焼する。

図5に示すXRDスペクトルは、 $2\theta = 1.95$ ($d = 45.4$ オングストローム)に中
 心がある、弱く、広い反射の存在を示している。比表面積 $911 \text{ m}^2/\text{g}$ 、比細孔容積
 $0.447 \text{ cm}^3/\text{g}$ 、直径30オングストローム未満である。

【0015】

実施例6

50

開放系における水酸化テトラヘキシルアンモニウム（ＴヘキシルＡ－ＯＨ）によるゲル化
 400 cm^3 の実験室用ビーカー中、約 60°C で、ＴヘキシルＡ－ＯＨ（ 29.9 重量％水
 溶液） 34.5 g 、水 12 g およびアルミニウムイソプロポキシド 2.04 g を混合する
 。アルミニウム塩が完全に溶解してから、溶液を室温に下げ、オルトケイ酸テトラエチル
 （ＴＥＳ） 52 g をエタノール（ＥｔＯＨ） 100 g に溶解させた溶液を加える。モル比
 で表した混合物の組成を以下に示す。

$$\begin{aligned} \text{Al}_2\text{O}_3 / \text{SiO}_2 &= 0.02 \\ \text{TヘキシルA-OH} / \text{SiO}_2 &= 0.11 \\ \text{H}_2\text{O} / \text{SiO}_2 &= 8 \\ \text{EtOH} / \text{SiO}_2 &= 9 \\ \text{H}_2\text{O} / \text{TヘキシルA-OH} &= 73 \end{aligned}$$

10

約 120 分攪拌した後、形成された透明なゲルを約 20 時間放置して熟成させ、次いでオ
 ープン中、 120°C で真空乾燥させ、最後に空气中、 550°C で 8 時間か焼する。

XRD スペクトルは、 $2\theta = 2.2^\circ$ ($d = 40.2$ オングストローム) に中心がある、
 弱く、拡大された反射の存在を示している (図 6)。比表面積 $875\text{ m}^2/\text{g}$ 、比細孔容積
 $0.435\text{ cm}^3/\text{g}$ 、直径 30 オングストローム未満である。

【0016】

実施例 7

還流系における水酸化テトラヘキシルアンモニウム（ＴヘキシルＡ－ＯＨ）によるゲル化
 機械的攪拌機、還流冷却器および温度計を取り付けた 500 cm^3 の三口フラスコ中、約 6
 0°C で、ＴヘキシルＡ－ＯＨ（ 36 重量％水溶液） 34.5 g 、水 12 g およびアルミニ
 ウムイソプロポキシド 2.04 g を混合する。アルミニウム塩が完全に溶解してから、温
 度を約 70°C に上げ、オルトケイ酸テトラエチル（ＴＥＳ） 52 g をエタノール（Ｅｔ
 ＯＨ） 100 g に溶解させた溶液を加える。モル比で表した混合物の組成を以下に示す。

20

$$\begin{aligned} \text{Al}_2\text{O}_3 / \text{SiO}_2 &= 0.02 \\ \text{TヘキシルA-OH} / \text{SiO}_2 &= 0.11 \\ \text{H}_2\text{O} / \text{SiO}_2 &= 8 \\ \text{EtOH} / \text{SiO}_2 &= 9 \\ \text{H}_2\text{O} / \text{TヘキシルA-OH} &= 73 \end{aligned}$$

エタノールの沸点 (78°C) で 20 時間攪拌した混合物は、粘度が僅かに増加するが、ゲ
 ルまたは沈殿は形成されない。次いで得られた生成物を回転蒸発装置で濃縮し、オーブ
 ン中、 120°C で真空乾燥させ、最後に空气中、 550°C で 8 時間か焼する。

30

XRD スペクトルは、 $2\theta = 2.5$ ($d = 35.3$ オングストローム) に中心がある、弱
 く、広い反射の存在を示している (図 7)。比表面積 $970\text{ m}^2/\text{g}$ 、比細孔容積 0.49
 $0\text{ cm}^3/\text{g}$ 、直径 30 オングストローム未満である。

【0017】

実施例 8

開放系における水酸化テトラプロピルアンモニウム（ＴプロピルＡ－ＯＨ）によるゲル化
 400 cm^3 の実験室用ビーカー中、約 60°C で、ＴプロピルＡ－ＯＨ（ 47.5 重量％水
 溶液） 16 g 、水 27.6 g およびアルミニウムイソプロポキシド 1 g を混合する。アル
 ミニウム塩が完全に溶解してから、加熱を中止し、こうして得られた溶液に、攪拌しなが
 ら、オルトケイ酸テトラエチル（ＴＥＳ） 52 g をエタノール（ＥｔＯＨ） 100 g に溶
 解させた溶液を加える。モル比で表した混合物の組成を以下に示す。

40

$$\begin{aligned} \text{Al}_2\text{O}_3 / \text{SiO}_2 &= 0.01 \\ \text{TプロピルA-OH} / \text{SiO}_2 &= 0.15 \\ \text{H}_2\text{O} / \text{SiO}_2 &= 8 \\ \text{EtOH} / \text{SiO}_2 &= 9 \\ \text{H}_2\text{O} / \text{TプロピルA-OH} &= 53 \end{aligned}$$

約 20 分間攪拌した後、透明なゲルが形成されるので、これを次の日まで放置して熟成さ
 せ、次いでオープン中、 120°C で真空乾燥させ、最後に空气中、 550°C で 8 時間か焼

50

する。

XRDスペクトルは、 $1^{\circ} \sim 4^{\circ}$ の 2θ における角度領域に広い散乱の存在を示している（図8）。比表面積 $588 \text{ m}^2/\text{g}$ 、比細孔容積 $0.413 \text{ cm}^3/\text{g}$ 、直径40オングストローム未満である。

【0018】

実施例9

開放系における水酸化テトラヘキシルアンモニウム（TヘキシルA-OH）によるゲル化 400 cm^3 の実験室用ビーカー中、約 60°C で、TヘキシルA-OH（20.1重量%水溶液）18.6g、水22gおよびアルミニウムイソプロポキシド2.04gを混合する。アルミニウム塩が完全に溶解してから、加熱を中止し、こうして得られた溶液に、攪拌しながら、オルトケイ酸テトラエチル（TES）52gをエタノール（EtOH）100gに溶解させた溶液を加える。モル比で表した混合物の組成を以下に示す。

$$\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{SiO}_2 = 0.02$$

$$\text{TヘキシルA-OH} / \text{SiO}_2 = 0.06$$

$$\text{H}_2\text{O} / \text{SiO}_2 = 8$$

$$\text{EtOH} / \text{SiO}_2 = 9$$

$$\text{H}_2\text{O} / \text{TヘキシルA-OH} = 133$$

約140分間攪拌した後、透明なゲルが形成されるので、これを次の日まで放置して熟成させ、次いでオーブン中、 120°C で真空乾燥させ、最後に空气中、 550°C で8時間か焼する。

XRDスペクトルは、 $1^{\circ} \sim 4^{\circ}$ の 2θ における角度領域に広い散乱の存在を示している（図9）。比表面積 $965 \text{ m}^2/\text{g}$ 、比細孔容積 $0.520 \text{ cm}^3/\text{g}$ 、直径30オングストローム未満である。

【0019】

実施例10

開放系における水酸化テトラペンチルアンモニウム（TペンチルA-OH）によるゲル化 400 cm^3 の実験室用ビーカー中、約 60°C で、TペンチルA-OH（36重量%水溶液）17.5g、水24.8gおよびアルミニウムイソプロポキシド1gを混合する。アルミニウム塩が完全に溶解してから、加熱を中止し、こうして得られた溶液に、攪拌しながら、オルトケイ酸テトラエチル（TES）52gをエタノール（EtOH）100gに溶解させた溶液を加える。モル比で表した混合物の組成を以下に示す。

$$\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{SiO}_2 = 0.01$$

$$\text{TペンチルA-OH} / \text{SiO}_2 = 0.08$$

$$\text{H}_2\text{O} / \text{SiO}_2 = 8$$

$$\text{EtOH} / \text{SiO}_2 = 9$$

$$\text{H}_2\text{O} / \text{TペンチルA-OH} = 100$$

約40分間攪拌した後、透明なゲルが形成されるので、これを次の日まで放置して熟成させ、次いでオーブン中、 120°C で真空乾燥させ、最後に空气中、 550°C で8時間か焼する。

XRDスペクトルは、 $1^{\circ} \sim 5^{\circ}$ の 2θ における角度領域に広い散乱の存在を示している（図10）。比表面積 $843 \text{ m}^2/\text{g}$ 、比細孔容積 $0.447 \text{ cm}^3/\text{g}$ 、直径40オングストローム未満である。

【0020】

実施例11

開放系における水酸化テトラペンチルアンモニウム（TペンチルA-OH）によるゲル化 400 cm^3 の実験室用ビーカー中で、TペンチルA-OH（36重量%水溶液）48.2gおよび水5gを混合する。こうして得られた溶液に、攪拌しながら、オルトケイ酸テトラエチル（TES）52gをエタノール（EtOH）100gに溶解させた溶液を加える。モル比で表した混合物の組成を以下に示す。

$$\text{TペンチルA-OH} / \text{SiO}_2 = 0.22$$

$$\text{H}_2\text{O} / \text{SiO}_2 = 8$$

$$\text{EtOH} / \text{SiO}_2 = 9$$

$$\text{H}_2\text{O} / \text{TペンチルA-OH} = 36$$

約40分間攪拌した後、僅かに不透明なゲルが形成されるので、これを次の日まで放置して熟成させ、次いでオーブン中、120℃で真空乾燥させ、最後に空气中、550℃で8時間か焼する。

XRDスペクトルは、1°～5°の2θにおける角度領域に広い散乱の存在を示している（図11）。比表面積565 m²/g、比細孔容積0.284 cm³/g、直径40オングストローム未満である。

【0021】

10

実施例12

開放系における水酸化テトラペンチルアンモニウム（TペンチルA-OH）によるゲル化400 cm³の実験室用ビーカー中で、TペンチルA-OH（36重量%水溶液）48.2 gおよび水5.4 gおよびオルトチタン酸テトラエチル（TEOT）2.25 gを混合する。こうして得られた溶液に、攪拌しながら、オルトケイ酸テトラエチル（TES）52 gをエタノール（EtOH）100 gに溶解させた溶液を加える。モル比で表した混合物の組成を以下に示す。

$$\text{SiO}_2 / \text{TiO}_2 = 0.01$$

$$\text{TペンチルA-OH} / \text{SiO}_2 = 0.22$$

$$\text{H}_2\text{O} / \text{SiO}_2 = 8$$

$$\text{EtOH} / \text{SiO}_2 = 9$$

$$\text{H}_2\text{O} / \text{TペンチルA-OH} = 36$$

20

透明な黄色液体が得られるので、これを次の日まで放置して熟成させ、次いで回転蒸発装置中で真空乾燥させ、最後に空气中、550℃で8時間か焼する。

XRDスペクトルは、1°～4°の2θにおける角度領域に広い散乱の存在を示している（図12）。比表面積835 m²/g、比細孔容積0.426 cm³/g、直径30オングストローム未満である。

【0022】

実施例13（比較）

開放系における水酸化テトラプロピルアンモニウム（TプロピルA-OH）によるゲル化800 cm³の実験室用ビーカー中、約60℃で、TプロピルA-OH（14重量%水溶液）65.25 gおよびアルミニウムイソプロポキシド2.04 gを混合する。アルミニウム塩が完全に溶解してから、この系を室温に下げ、強く攪拌しながら、オルトケイ酸テトラエチル（TES）104 gをエタノール（EtOH）184 gに溶解させた溶液を加える。モル比で表した混合物の組成を以下に示す。

$$\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{SiO}_2 = 0.01$$

$$\text{TプロピルA-OH} / \text{SiO}_2 = 0.09$$

$$\text{H}_2\text{O} / \text{SiO}_2 = 6.2$$

$$\text{EtOH} / \text{SiO}_2 = 8$$

$$\text{H}_2\text{O} / \text{TプロピルA-OH} = 69$$

40

約15分後、不透明なゲルが形成されるので、これを約20時間放置して熟成させ、次いで120℃で真空乾燥させ、最後に空气中、550℃で8時間か焼する。

XRDスペクトルは、低角度で著しい散乱を示さない（図13）が、B.E.T.分析は、比表面積656 m²/gおよび比細孔容積0.473 cm³/gを示す。細孔分布は非常に狭く、大部分が直径40オングストロームの値を中心にしていてる。

【0023】

実施例14（比較）

開放系における水酸化テトラエチルアンモニウム（TEA-OH）によるゲル化400 cm³の実験室用ビーカー中で、TEA-OH（35重量%水溶液）55.51 gおよびアルミニウムイソプロポキシド1 gを混合する。アルミニウム塩が完全に溶解し

50

てから、加熱を中止し、こうして得られた溶液に、攪拌しながら、オルトケイ酸テトラエチル（T E S）52 gをエタノール（E t O H）100 gに溶解させた溶液を加える。モル比で表した混合物の組成を以下に示す。

$$\begin{aligned} \text{Al}_2\text{O}_3 / \text{SiO}_2 &= 0.01 \\ \text{TエチルA-OH} / \text{SiO}_2 &= 0.528 \\ \text{H}_2\text{O} / \text{SiO}_2 &= 8 \\ \text{E t O H} / \text{SiO}_2 &= 9 \\ \text{H}_2\text{O} / \text{TエチルA-OH} &= 15 \end{aligned}$$

透明な液体が形成されるので、これを次の日まで放置して熟成させ、次いで回転蒸発装置で真空乾燥させ、最後に空气中、550℃で8時間か焼する。

10

XRDスペクトルは、スペクトルの低角度領域で著しい散乱現象を示さない（図14）が、B.E.T.分析は、比表面積669 m²/gおよび比細孔容積0.522 cm³/gを示す。細孔分布は非常に狭く、大部分が直径40オングストロームの値を中心に行っている。

【0024】

実施例15（比較）

開放系における水酸化テトラヘキシルアンモニウム（TヘキシルA-OH）によるゲル化400 cm³の実験室用ビーカー中で、TヘキシルA-OH（40重量%水溶液）6.98 gおよびアルミニウムイソプロポキシド1 gを混合する。アルミニウム塩が完全に溶解してから、加熱を中止し、こうして得られた溶液に、攪拌しながら、オルトケイ酸テトラエチル（T E S）52 gをエタノール（E t O H）100 gに溶解させた溶液を加える。モル比で表した混合物の組成を以下に示す。

20

$$\begin{aligned} \text{Al}_2\text{O}_3 / \text{SiO}_2 &= 0.01 \\ \text{TヘキシルA-OH} / \text{SiO}_2 &= 0.03 \\ \text{H}_2\text{O} / \text{SiO}_2 &= 8 \\ \text{E t O H} / \text{SiO}_2 &= 9 \\ \text{H}_2\text{O} / \text{TヘキシルA-OH} &= 267 \end{aligned}$$

透明な液体が形成されるので、これを次の日まで放置して熟成させ、次いで回転蒸発装置で真空乾燥させ、最後に空气中、550℃で8時間か焼する。

XRDスペクトルは、スペクトルの低角度領域で著しい散乱現象を示さない（図15）が、B.E.T.分析は、比表面積656 m²/gおよび比細孔容積0.473 cm³/gを示す。細孔分布は非常に狭く、大部分が直径40オングストロームの値を中心に行っている。

30

【0025】

実施例16（比較）

開放系における水酸化テトラブチルアンモニウム（TブチルA-OH）によるゲル化400 cm³の実験室用ビーカー中で、TブチルA-OH（19重量%水溶液）16.41 gおよびアルミニウムイソプロポキシド2.04 gを混合する。アルミニウム塩が完全に溶解してから、加熱を中止し、こうして得られた溶液に、攪拌しながら、オルトケイ酸テトラエチル（T E S）52 gをエタノール（E t O H）100 gに溶解させた溶液を加える。モル比で表した混合物の組成を以下に示す。

$$\begin{aligned} \text{Al}_2\text{O}_3 / \text{SiO}_2 &= 0.02 \\ \text{TブチルA-OH} / \text{SiO}_2 &= 0.05 \\ \text{H}_2\text{O} / \text{SiO}_2 &= 8 \\ \text{E t O H} / \text{SiO}_2 &= 9 \\ \text{H}_2\text{O} / \text{TブチルA-OH} &= 160 \end{aligned}$$

40

約60分後、僅かに不透明ゲルが形成されるので、これを次の日まで放置して熟成させ、次いでオープン中、120℃で真空乾燥させ、最後に空气中、550℃で8時間か焼する。

XRDスペクトルは、スペクトルの低角度領域で著しい散乱現象を示さない（図16）が、B.E.T.分析は、比表面積716 m²/gおよび比細孔容積0.434 cm³/gを示す。細孔分布は極めて大きく、直径は40オングストローム未満である。

50

【図面の簡単な説明】

【図 1】 実施例で得られたゲルの X 線粉末回析スペクトルを示す図である。

【図 2】 同上の図である。

【図 3】 同上の図である。

【図 4】 同上の図である。

【図 5】 同上の図である。

【図 6】 同上の図である。

【図 7】 同上の図である。

【図 8】 同上の図である。

【図 9】 同上の図である。

【図 10】 同上の図である。

【図 11】 同上の図である。

【図 12】 同上の図である。

【図 13】 同上の図である。

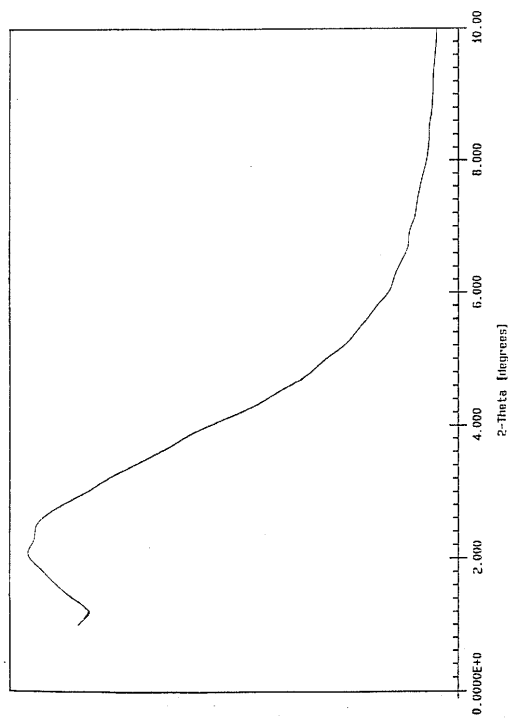
【図 14】 同上の図である。

【図 15】 同上の図である。

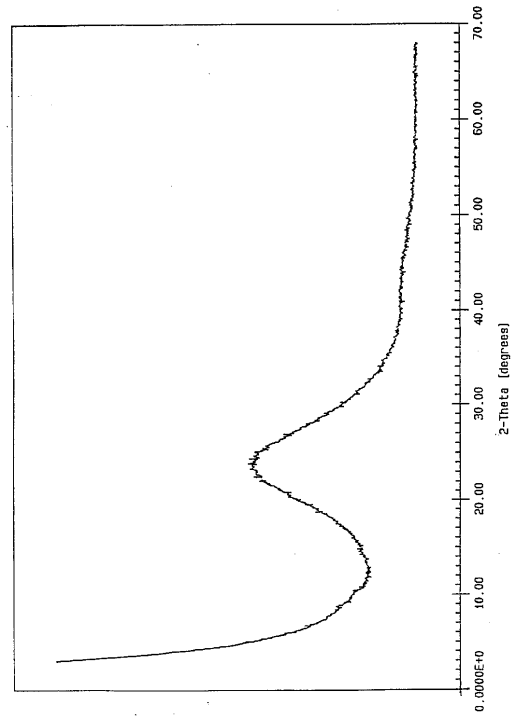
【図 16】 同上の図である。

【図 17】 同上の図である。

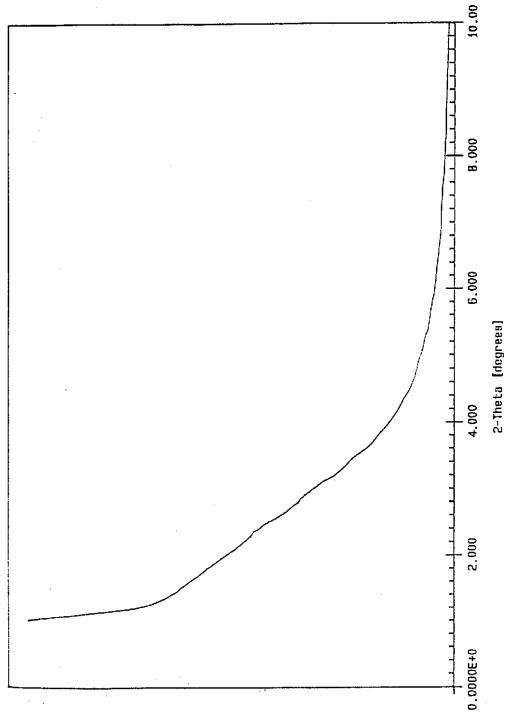
【図 1】



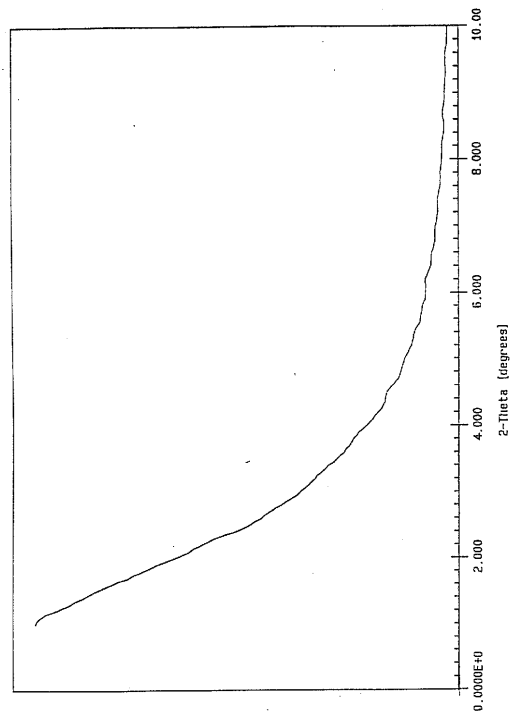
【図 2】



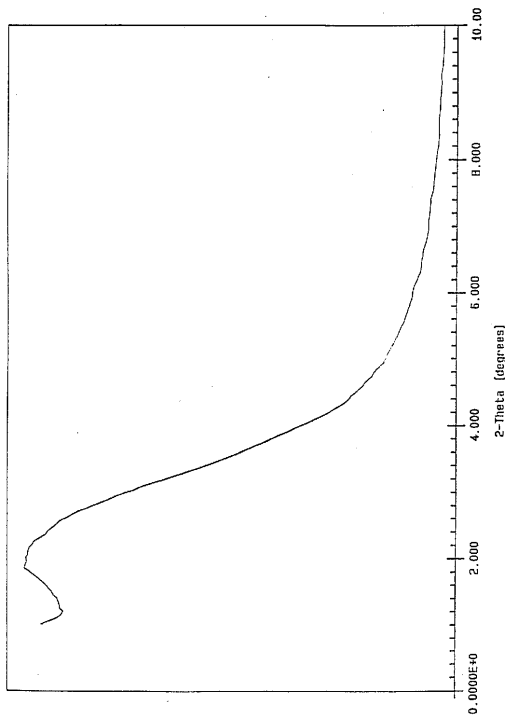
【図 3】



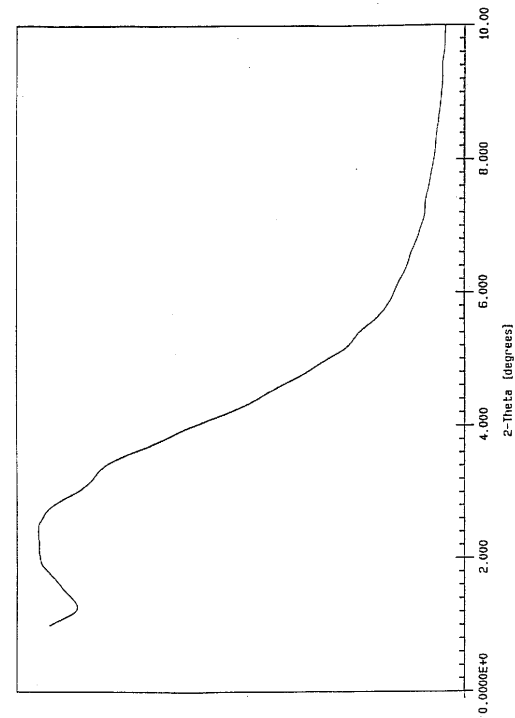
【図 4】



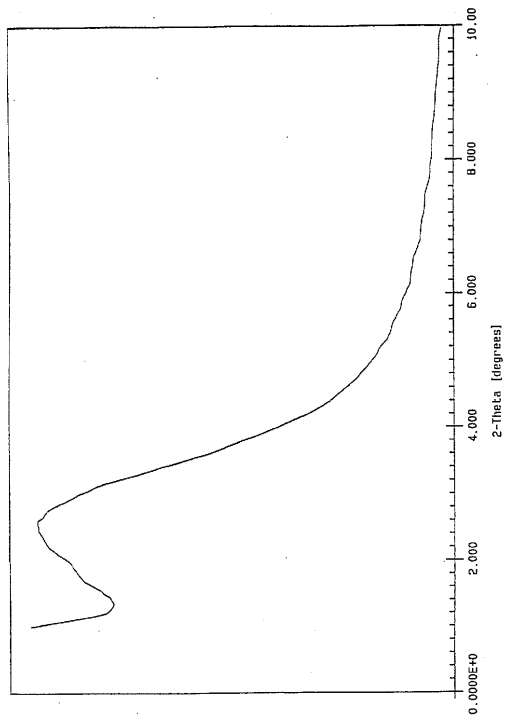
【図 5】



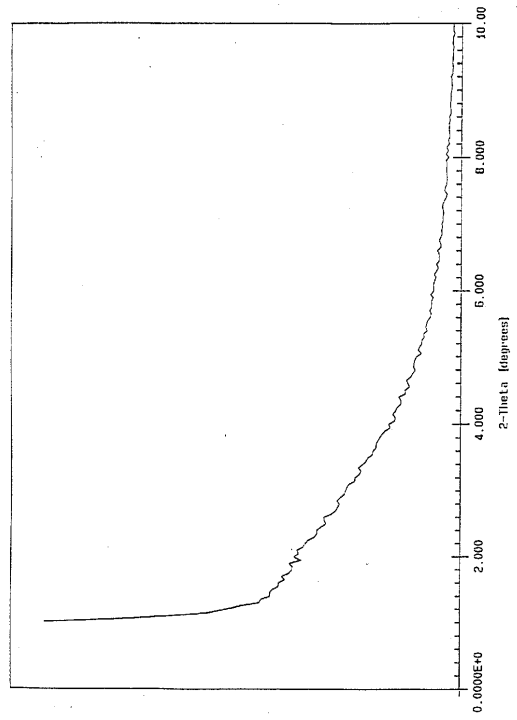
【図 6】



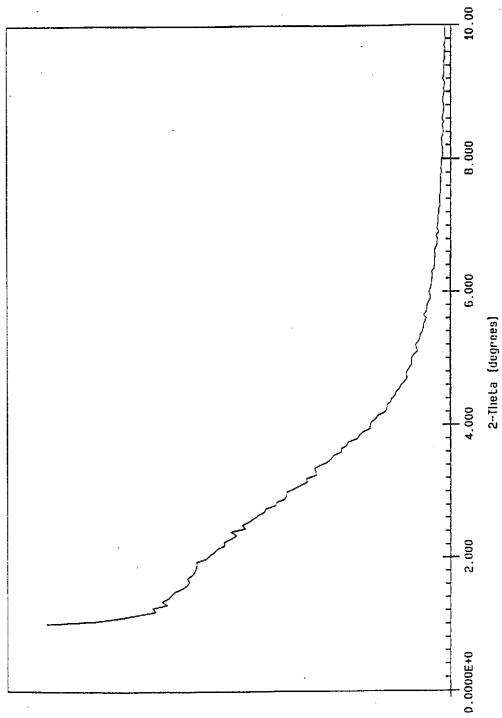
【図 7】



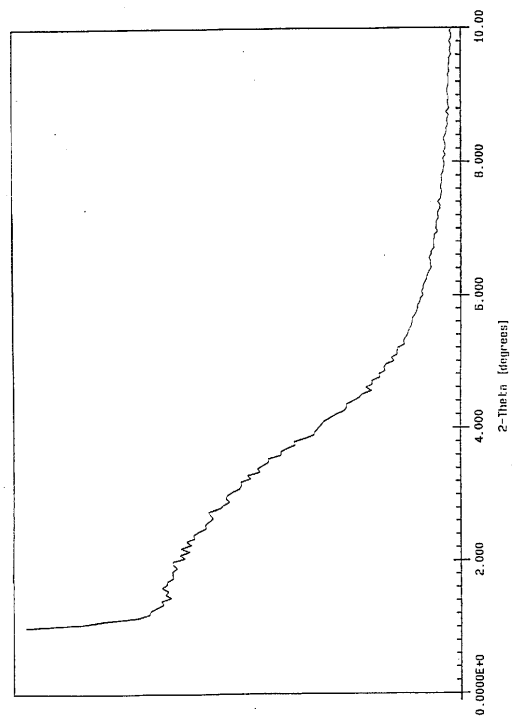
【図 8】



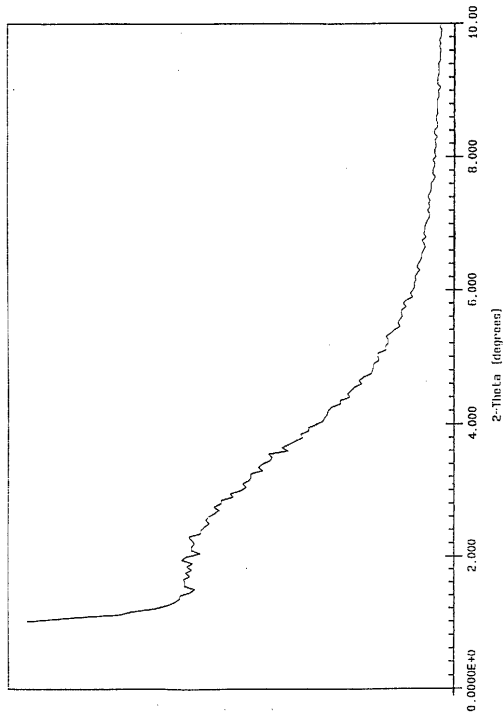
【図 9】



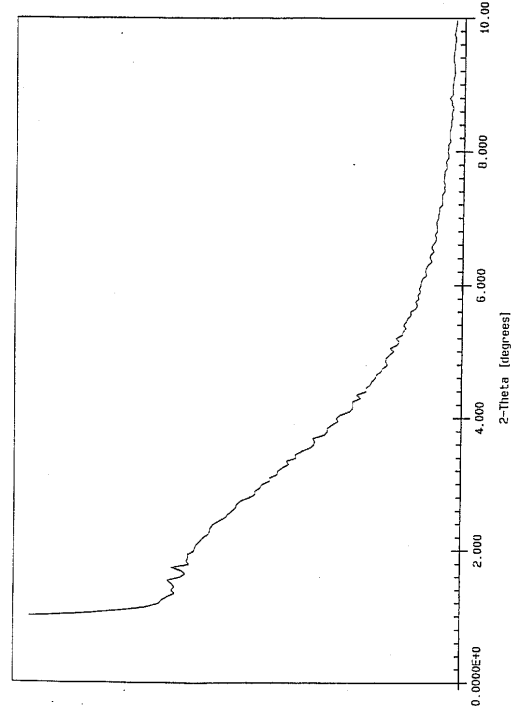
【図 10】



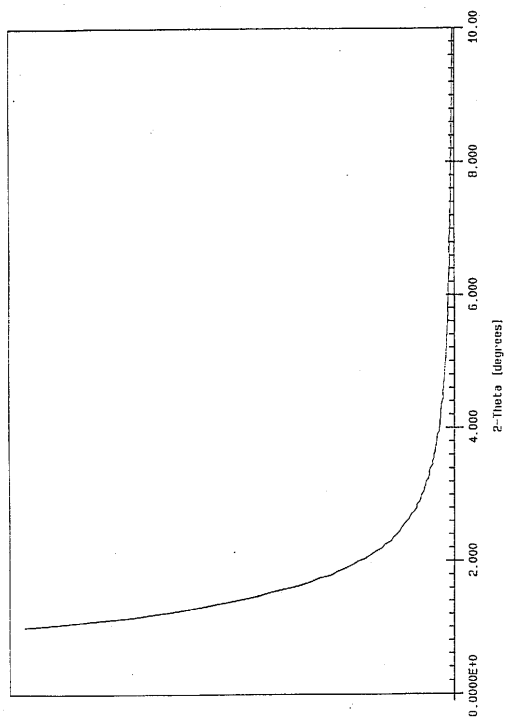
【図 1 1】



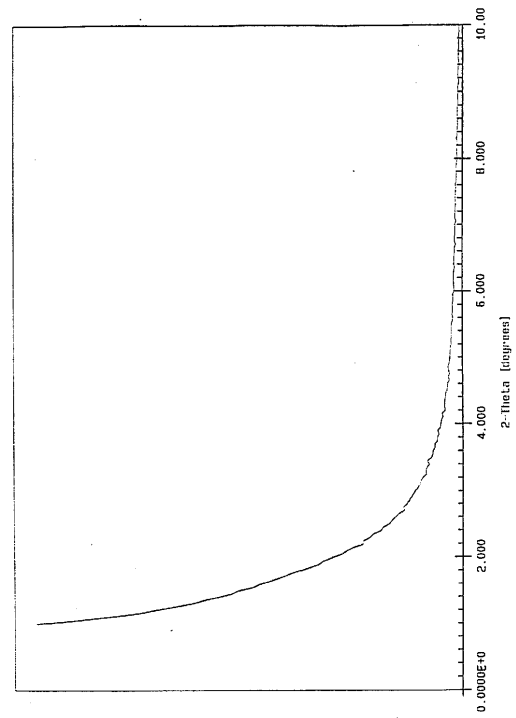
【図 1 2】



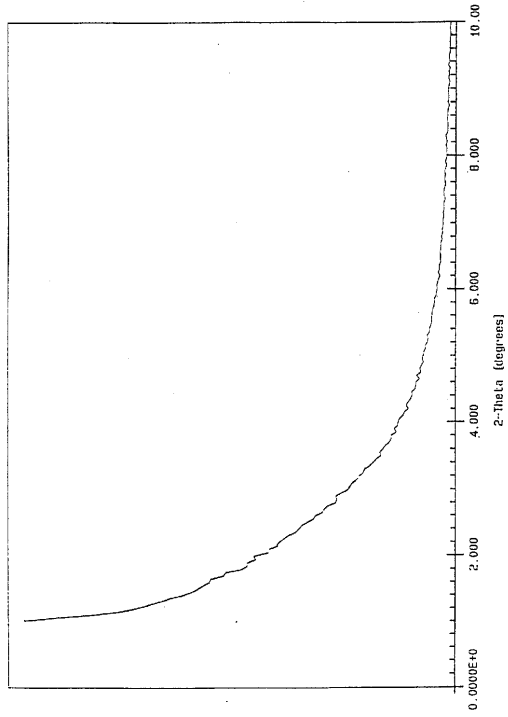
【図 1 3】



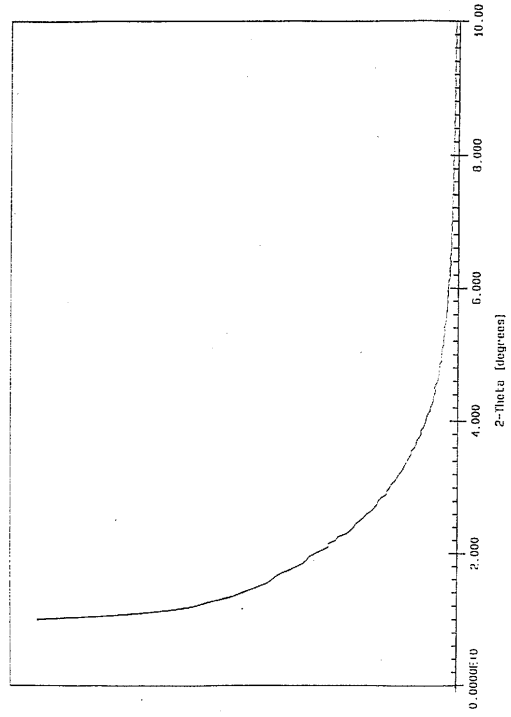
【図 1 4】



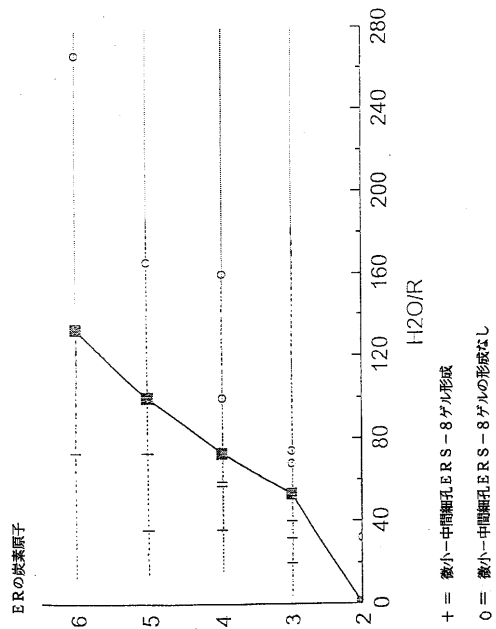
【図 15】



【図 16】



【図 17】



フロントページの続き

- (72)発明者 バッシ、ジアンルーカ
イタリア国ミラノ、ピア、タディーノ、30
- (72)発明者 ミリーニ、ロベルト
イタリア国ミラノ、チェルロ、アル、ランブロ、プロビンチアーレ、ペル、エッセ、アンジェロ、
17/ビ
- (72)発明者 ペレーゴ、カルロ
イタリア国カルナーテ、ピア、エッセ、コルネリオ、15/エ
- (72)発明者 ペレーゴ、ジョバンニ
イタリア国ミラノ、ピ、レ、サントルレ、ディ、サンタローサ、4
- (72)発明者 ベルッシ、ジュセッペ
イタリア国ピアチェンツァ、ピア、スカト、44

審査官 横山 敏志

- (56)参考文献 特開平06-048722 (JP, A)
特開平01-320214 (JP, A)
特開平04-354539 (JP, A)
欧州特許出願公開第00659478 (EP, A1)
特表平09-510177 (JP, A)
特開昭59-021518 (JP, A)
特表平05-503499 (JP, A)
特開平02-302314 (JP, A)
特開平02-030612 (JP, A)
特開昭63-123805 (JP, A)
特開昭56-096720 (JP, A)
特開平07-300312 (JP, A)
Cong-Yan CHEN et al., Studies on mesoporous materials II. Synthesis mechanism of MCM-4
1, Microporous Materials, 1993, Vol.2, pp.27-34

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C01B33/00-39/54

B01J13/00

CAplus(STN)

WPI