

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4804622号
(P4804622)

(45) 発行日 平成23年11月2日(2011.11.2)

(24) 登録日 平成23年8月19日(2011.8.19)

(51) Int.Cl. F I
C 3 O B 29/22 (2006.01) C 3 O B 29/22 A
C 3 O B 29/60 (2006.01) C 3 O B 29/60

請求項の数 4 (全 6 頁)

(21) 出願番号	特願2000-370049 (P2000-370049)	(73) 特許権者	590000282
(22) 出願日	平成12年12月5日(2000.12.5)		ハルドール・トプサー・アクチエゼルスカ
(65) 公開番号	特開2001-163699 (P2001-163699A)		ベット
(43) 公開日	平成13年6月19日(2001.6.19)		デンマーク国、2800 リングビー、ニ
審査請求日	平成19年11月9日(2007.11.9)		マレベエイ、55
(31) 優先権主張番号	PA199901745	(74) 代理人	100069556
(32) 優先日	平成11年12月6日(1999.12.6)		弁理士 江崎 光史
(33) 優先権主張国	デンマーク(DK)	(74) 代理人	100092244
			弁理士 三原 恒男
		(74) 代理人	100111486
			弁理士 鍛冶澤 實
		(72) 発明者	クラウス・ヨット・ハー・ヤコブセン
			デンマーク国、3630 イエゲルスプリス
			、ルネシユテイーン、9

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】ゼオライト単結晶の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

以下の各段階を含むことを特徴とするゼオライト単結晶の製造方法：

- ゼオライト前駆体組成を有する合成ゲルを、予め決められた多孔質構造および粒度を有する微粒子マトリックス材料の多孔質系の中におよび該材料の表面に適用し；
- 合成ゲルを結晶化条件に付し；および
- 上記マトリックス材料を除くことによってゼオライトの多孔質単結晶を単離する。

【請求項2】

マトリックス材料が不活性でありかつゼオライト結晶化条件のもとで化学的に安定している請求項1に記載の方法。

【請求項3】

マトリックス材料が炭素粒子で構成されている請求項1に記載の方法。

【請求項4】

マトリックス材料を燃焼、水素化、選択的溶解および/または蒸発によってゼオライト結晶から除く請求項1に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明が属する技術分野】

本発明は、決められた多孔質系を有するゼオライト結晶を製造する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

ゼオライトは不均一触媒として広範囲で使用されている。多くの用途では、ゼオライトが微小孔だけを有していることに問題がある。何故ならば、この微小孔は反応速度に拡散限界があることから反応速度に限界をもたらす。従来にはメソ多孔質系を有するゼオライト結晶を提供する幾つかの試みが行なわれてきた。その一つの可能な方法は、ゼオライトの結晶の大きさをより小さくし、個々の結晶の間にある空隙がメソ多孔質（結晶相互間型多孔質：intercrystalline pores）を形成するものであり（Madsen C. Jacobsen, C.J.H., Chem. Comm. (1999) 673）そして他の可能な方法は、メソ多孔質 MCM-41 タイプの物質が厳密な二次元的状態しか示さずそして三次元的状態のゼオライトと同じ酸度を有していないにもかかわらず、このものを使用するものである（例えば、Beck, J.S. 等, J.A.Chem.Soc. 114(1992) 10832）。

10

【0003】

【発明の構成】

本発明はゼオライト結晶のチューナブルな多孔質系（tuneable pore system）を有するゼオライト結晶を製造する方法である。この方法は、大部分が10～500nmのサイズ範囲にある粒子で構成されるマトリックスの内部および表面でゼオライトを結晶化させることを要件としている。この方法では、マトリックス粒子の一部を包み込む大きな単結晶にゼオライトが成長することを可能とする。このマトリックスは、適用される含浸溶液（ゼオライト-ゲル）の量がマトリックスの有する孔容積（特性）より多い（始めの濡れに比較してゲルが過剰）場合に、マトリックスの内部および表面の両方に含浸される。

20

【0004】

マトリックスとして例えば炭素を使用する場合には、ゼオライト結晶は、制御して燃焼させることによってかまたは水素添加することによって炭素を除去して単離することができる。他の種類のマトリックスを使用しそして例えば選択的溶解によってまたは加水分解等によって除くことができる。マトリックスは好ましくは不活性でありかつゼオライト合成条件のもとで安定であり、そして適した孔形態をもたらす。大きな単結晶からマトリックスを除くことによって、メソ多孔質が個々の大きな単結晶の内部に形成される（即ち、結晶内部型メソ多孔質）。

【0005】

結晶内部型メソ多孔質の大きなゼオライト結晶は濾過によって合成媒体から容易に分離されが、微小ゼオライト結晶（これから結晶相互間型メソ多孔質を形成することができる）は合成媒体から分離するために超遠心分離を必要とする。大きなゼオライト単結晶の他の長所は、ゼオライトの水熱安定性が向上することである。

30

【0006】

反応成分および生成物のメソ多孔質中での搬送が遅れない様にマトリックスを除くのが有利である。しかしながらマトリックスを完全に除くことは必要ない。ゼオライト結晶内部のマトリックス材料の残留量は出来るだけ少ないのが有利である。

【0007】

【実施例】

例1：

本発明の特別の実施態様では、15gの炭素 Black Pearls（以下、BPと言う）2000（製造元：Carbot Corp.）を、テトラプロピルアンモニウム-ヒドロキシド、水酸化ナトリウム、アルミン酸ナトリウム（約50%のゼオライトに相当する）、水およびエタノールよりなる透明な溶液を用いて、最初の濡れに比べて約30%過剰量で含浸処理する。エタノールを蒸発させた後に、炭素粒子を18.3g（これは蒸発されるエタノールの容積の30%過剰に相当する）のテトラエチル-オルトシリケート（TEOS）で含浸処理する。合成ゲルの組成は $1 \text{ Al}_2 \text{ O}_3 : 20 (\text{TPA})_2 \text{ O} : 1 \text{ Na}_2 \text{ O} : 100 \text{ SiO}_2 : 200 \text{ H}_2 \text{ O} : 200 \text{ エタノール}$ である。室温で3時間熟成した後に含浸処理済みのカーボンブラックを、飽和水蒸気を生じるのに十分な量の水を含有するステンレス鋼製オートクレーブ中に導入しそして72時間、180℃に加熱する。オートクレーブを室温

40

50

に冷却した後に生成物を水中に懸濁させ、吸引濾過し、再び水中に懸濁させそして再び濾過する。この操作を4度繰り返す。カーボンブラック - マトリックスをマッフル炉中で550で8時間燃焼させることによって除く。

【0008】

得られるゼオライト結晶のサンプルの透過電子顕微鏡写真(TEM)を図1に示す。図1は大きく成長したゼオライト結晶を示している。TEMではゼオライト結晶が上に白色点を持つ暗色要素として認識することができる。これらの白色点はマトリックスを除くことによって生ずるメソ多孔質孔である。暗色のゼオライト要素相互の間の背景模様はゼオライト結晶のサンプルを支持する炭素格子を示すTEMである。

【0009】

例1で生成された個々の結晶は一般に $1 \times 0.5 \times 0.5 \mu\text{m}^3$ の大きさである。得られたメソ多孔質直径はマトリックスの一次粒子の直径に等しい(20nm)。

【0010】

例2:

メソ多孔質シリカライト - 1の合成

カーボンブラック(2.50gのBP2000)の本発明の特別な実施態様においては、テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド、水およびエタノールより成る透明な溶液で最初の濡れ状態にまで含浸処理する。エタノールが蒸発した後に、炭素粒子をテトラエチル - オルトシリケート(TEOS)で含浸処理する。アルコキシド溶液の容量はエタノールの容量の20%過剰量に相当する。合成ゲルの組成は $25(\text{TPA})_2\text{O} : 100\text{SiO}_2 : 1150\text{H}_2\text{O}$ である。室温で3時間熟成した後に含浸処理済みのカーボンブラックを、結晶化温度で飽和水蒸気を生じるのに十分な量の水を含有するステンレス鋼製オートクレーブ中に導入する。オートクレーブをゆっくり(0.5/分)と180に加熱しそしてこの温度に24時間維持する。オートクレーブを室温に冷却した後に生成物を水中に懸濁させ、吸引濾過し、再び水中に懸濁させそして再び濾過する。この操作を4度繰り返し、次いで生成物を110で10時間乾燥する。

【0011】

カーボンブラック - マトリックスを例1の通りに燃焼除去する。

【0012】

例2で生成される個々の結晶は一般に $2 \times 1 \times 1 \mu\text{m}^3$ の大きさである。得られたメソ多孔質の孔直径はマトリックスの一次粒子の直径に等しい(20nm)。

【0013】

例3:

メソ多孔質チタニウムシリカライトの合成

10.0gのBP700の本発明の特別な実施態様においては、11.0gのテトラプロピルアンモニウム - ヒドロキシド、2.5gの水および7.0gのエタノールより成る透明な溶液で最初の濡れ状態にまで含浸処理する。エタノールが蒸発した後に、炭素粒子を10.0gのテトラエチルオルトシリケート(TEOS)、および10分間攪拌することによって解重合されているテトラエチル - オルトチタナート(TEOT)0.1gで含浸処理する。アルコキシド溶液の容量はエタノールの容量の20%過剰量に相当する。室温で3時間より多く熟成した後に含浸処理済みのカーボンブラックを、結晶化温度で飽和水蒸気を生じるのに十分な量の水を含有するステンレス鋼製オートクレーブ中に導入する。オートクレーブをゆっくり(0.5/分)と180に加熱し、この温度を72時間維持する。オートクレーブを室温に冷却した後に生成物を水中に懸濁させ、吸引濾過し、再び水中に懸濁させそして再び濾過する。この操作を4度繰り返す。次いで生成物を110で10時間乾燥する。

【0014】

カーボンブラック - マトリックスを例1の通りに燃焼除去する。

【0015】

例3で生成される個々の結晶は一般に $1 \times 0.5 \times 0.5 \mu\text{m}^3$ の大きさである。得られ

10

20

30

40

50

たメソ多孔質の孔直径はマトリックスの一次粒子の直径に等しい(15 nm)。

【0016】

例4:

例3を、炭素支持体をBP700からBP2000タイプに代えることを除いて繰り返す。

【0017】

しかしながら2種類の炭素のメソ多孔質孔容量(BP700では 1.4 cm^3 でそしてBP2000では 4.0 cm^3)の相違は、類似量のゲルに対して炭素の量を換えて使用することを必要とする。それ故に 4.0 g のBP2000だけを例4で使用する。

【0018】

例4で生成される個々の結晶は一般に $2 \times 1 \times 1 \mu\text{m}^3$ の大きさである。得られたメソ多孔質の孔直径はマトリックスの一次粒子の直径に等しい(20 nm)。

【0019】

例5:

本発明の特別の実施態様では、メソ多孔質ゼオライトを次のモル組成のゲルから合成する： $4 \text{ Na}_2\text{O} : 20 (\text{TEA})_2\text{O} : 80 \text{ SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 : 800$

H_2O 。適当な量のカーボンブラック(10.0gのBP2000)を、23.0gの30%濃度のテトラエチルアンモニウム-ヒドロキシド溶液、0.9gの水、0.27gのNaOH、0.22gの NaAlO_2 および13.5gのエタノールよりなる透明溶液で最初の濡れ状態まで含浸処理する。エタノールを蒸発させた後に、炭素粒子を18.3g(これは蒸発されるエタノールの容積の20%過剰量に相当する)のテトラエチル-オルトシリケート(TEOS)で含浸処理する。室温で3時間より長く熟成した後に含浸処理済みのカーボンブラックを、結晶化温度で飽和水蒸気を生じるのに十分な量の水を含有するステンレス鋼製オートクレーブ中に導入する。オートクレーブをゆっくり(0.5/分)と140℃まで加熱しそしてこの温度を96時間維持する。オートクレーブを室温に冷却した後に生成物を水中に懸濁させ、吸引濾過し、再び水中に懸濁させそして再び濾過する。この操作を4度繰り返し、次いで生成物を110℃で10時間乾燥する。カーボンブラック-マトリックスを例1と同様に燃焼によって除く。

【0020】

例5で生成される個々の結晶は一般に $2 \times 1 \times 1 \mu\text{m}^3$ の大きさである。得られたメソ多孔質の孔直径はマトリックスの一次粒子の直径に等しい(20 nm)。選択されたエリア電子線回折解析(area electron diffraction analysis)で例1~5で得られる粒子が単結晶であることが確認された。

【0021】

得られるメソ多孔質ゼオライト単結晶は炭素マトリックスの足跡を有している。明らかに炭素マトリックスはメソ多孔質系に影響を及ぼしており、孔の大きさは炭素を適切に選択することによって調整できる。炭素繊維は直線的チャンネルの多孔質系の製造に使用することができる。ゼオライト結晶のメソ多孔質度は炭素マトリックスの量との関係でゼオライトゲルの量を調整することによって調節することができる。

【0022】

本発明の方法はメソ多孔質ゼオライト単結晶の製造および結晶物質の製造に一般に適しており、その際その物質は除くことのできるマトリックスの多孔質系の中または回りで結晶化する。燃焼、水素添加、選択的溶解および/または蒸発によってマトリックスを除くことができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1はゼオライト結晶の一例の透過電子顕微鏡写真(TEM)である。

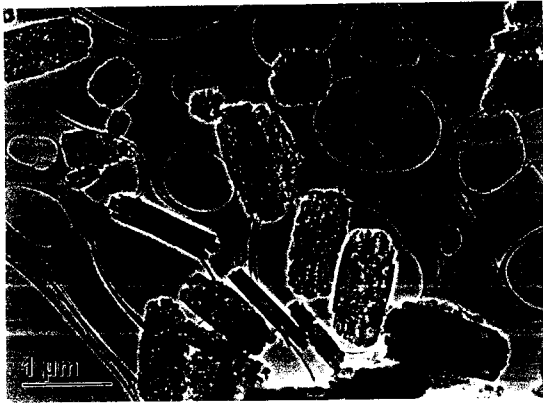
10

20

30

40

【図 1】



フロントページの続き

- (72)発明者 ジンドリッヒ・ホウツビチカ
デンマーク国、2840ホルテ、バイレスヨベエイ、59ベー
- (72)発明者 イバル・シユミット
デンマーク国、2100コペンハーゲン・エー、ペーテルスボルクベエイ、3ベー、4テーハー
- (72)発明者 クラウス・マッドセン
デンマーク国、1307コペンハーゲン・カー、スヨルヴガーデ、101、2テーファウ
- (72)発明者 アンナ・カ・ルソン
デンマーク国、2830ヴィルム、グリヨンネベエイ、253, 7、ケアー・オブ、シユルツツエ

審査官 若土 雅之

- (56)参考文献 特開平04-097908(JP, A)
特表平11-513969(JP, A)
特開平07-187846(JP, A)
特表平09-500081(JP, A)
C. Madsen and C. J. H. Jacobsen, Nanosized zeolite crystals - convenient control of crystal size distribution by confined space synthesis, Chem. Commun., 英国, The Royal Society of Chemistry, 1999年, 1999, pp. 673-674

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C30B 1/00-35/00
B01J 21/00-38/74
C01B 33/20-39/54