

(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
2024年10月3日(03.10.2024)



(10) 国際公開番号
WO 2024/204695 A1

(51) 国際特許分類:
C01B 39/46 (2006.01) *C01B 39/02* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2024/013014

(22) 国際出願日: 2024年3月29日(29.03.2024)

(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 2023-059076 2023年3月31日(31.03.2023) JP

(71) 出願人: 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1丁目11-1 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 進藤 慎司 (SHINDO Shinji); 〒3620021 埼玉県上尾市原市1333-2 三井金属鉱業株式会社内 Saitama (JP). 古川 孝裕 (KOGAWA Takahiro); 〒3620021 埼玉県上尾市原市1333-2 三井金属鉱業株式会社内 Saitama (JP). 松澤 雅人 (MATSUZAWA Masato); 〒3620021 埼玉県上尾市原市1333-2 三井金属鉱業株式会社内 Saitama (JP). 富田 惇喜 (TOMITA Junki); 〒3620025 埼玉県上尾市上尾下1013-1 三井金属鉱業株式会社内 Saitama (JP).

(74) 代理人: 弁理士法人市澤・川田国際特許事務所 (ICHIZAWA, KAWADA & ASSOCIATES); 〒1070052 東京都港区赤坂2丁目19番8号 赤坂2丁目アネックス6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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR,

HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, 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, ME, 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))

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING ZEOLITE

(54) 発明の名称: ゼオライトの製造方法

(57) Abstract: The present invention provides a method for producing zeolite, with which it is possible to adjust the SiO₂/Al₂O₃ molar ratio, while maintaining high acid strength and high crystallinity. This method for producing zeolite comprises: a step for preparing zeolite; a step for preparing a zeolite mixture liquid by mixing the zeolite and water; and a step for continuously supplying a solution that contains an inorganic acid to the zeolite mixture liquid.

(57) 要約: 高い酸強度及び高い結晶化度を維持したまま、SiO₂/Al₂O₃モル比を調整することができるゼオライトの製造方法を提供する。ゼオライトを準備する工程と、前記ゼオライトと水を混合してゼオライト混合液を準備する工程と、前記ゼオライト混合液に無機酸を含む溶液を連続して供給する工程、を含む、ゼオライトの製造方法である。



WO 2024/204695 A1

明 細 書

発明の名称：ゼオライトの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、ゼオライトの製造方法に関する。

背景技術

[0002] ゼオライトは結晶性アルミノシリケートであり、その結晶構造に起因する均一な細孔を有している。この特徴を活かして、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剤、親和力の強い分子を吸着する吸着分離剤、又は触媒基材として工業的に利用されている。例えばBEA型ゼオライトは、石油化学工業における触媒や排気ガス浄化用触媒として使用されている。

[0003] BEA型ゼオライトは、有機構造規定剤(OSDA)を用いて合成されていた。OSDAを用いずに合成されるBEA型ゼオライトも提案されている。OSDAを用いずに合成されたBEA型ゼオライトは、骨格内にAlを多く含んでおり、 SiO_2/Al_2O_3 モル比が低い傾向がある。 SiO_2/Al_2O_3 モル比が低いゼオライトは、イオン交換能が高いという特徴がある。

[0004] 幅広い用途でゼオライトを利用するために、反応物との親水性、疎水性又は極性等の違いによる親和性を考慮して、利用目的に合った SiO_2/Al_2O_3 モル比に調整可能となることが重要である。つまり、所望の SiO_2/Al_2O_3 モル比を有するゼオライトの調製が求められている。例えば、ゼオライトの SiO_2/Al_2O_3 モル比を高くする場合には、脱アルミニウム化のプロセスが求められる。

[0005] 特許文献1及び2には、酸処理及び/又は水蒸気処理によるゼオライトの脱アルミニウム化プロセスが開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特表2018-506500号公報

特許文献2：特表2015-536291号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] しかしながら、特許文献1及び2に記載されているような酸処理及び／又は水蒸気処理によりゼオライトの脱アルミニウム化を行うと、ゼオライトの骨格構造中のアルミニウムが溶出するため、ゼオライトの酸強度が低下する場合がある。また、ゼオライトの骨格構造中のアルミニウムが脱アルミニウム化されると、結晶構造に欠陥が生じ、結晶化度が低下する場合がある。

[0008] そこで本発明は、酸強度及び結晶化度を維持しながら $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比を調整することができるゼオライトの製造方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明は、ゼオライトを準備する工程と、前記ゼオライトと水を混合してゼオライト混合液を準備する工程と、前記ゼオライト混合液に無機酸を含む溶液を連続して供給する工程、を含む、ゼオライトの製造方法を提案する。

発明の効果

[0010] 本発明は、高い酸強度及び高い結晶化度を維持して、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比を調整することができるゼオライトの製造方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]実施例3と比較例2で得られたBEA型ゼオライトのX線回折スペクトルを示す。

[図2]実施例1と比較例2で得られたBEA型ゼオライトの酸強度とAlモル量当たりの酸量の関係を示す。

[図3]実施例3で得られたBEA型ゼオライトのNMRスペクトルを示す。

[図4]実施例3で得られたBEA型ゼオライトのNMRスペクトル（拡大）を示す。

発明を実施するための形態

[0012] 本発明の実施形態は以下の技術思想を包含してもよい。

〔1〕ゼオライトを準備する工程と、
前記ゼオライトと水を混合してゼオライト混合液を準備する工程と、
前記ゼオライト混合液に無機酸を含む溶液を連続して供給する工程、を含む、ゼオライトの製造方法。

〔2〕前記無機酸を含む溶液中の無機酸が5以下のpHを有する、〔1〕に記載のゼオライトの製造方法。

〔3〕前記ゼオライト1000gに対して、無機酸を含む溶液を3.0mL/分以下の速度で供給する、〔1〕又は〔2〕に記載のゼオライトの製造方法。

〔4〕前記ゼオライト1000gに対して、全体量で前記無機酸を200g以上供給する、〔1〕から〔3〕のいずれかに記載のゼオライトの製造方法。

〔5〕前記無機酸を含む溶液を連続して供給した後、無機酸を含む溶液とゼオライトを分離することなく、ゼオライトと無機酸を保持することを含む、〔1〕から〔4〕のいずれかに記載のゼオライトの製造方法。

〔6〕準備する前記ゼオライトは、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比が3以上の範囲内である、〔1〕から〔5〕のいずれかに記載のゼオライトの製造方法。

〔7〕準備する前記ゼオライトは、有機構造規定剤を使用することなく合成されたものである、〔1〕から〔6〕のいずれかに記載のゼオライトの製造方法。

〔8〕準備する前記ゼオライトが、BEA型、GIS型、MSE型、FAU型及びLTA型からなる群から選択される1種の骨格構造を有する、〔1〕から〔7〕のいずれかに記載のゼオライトの製造方法。

〔9〕準備する前記ゼオライトは、12員環の骨格構造を有する、〔1〕から〔8〕のいずれかに記載のゼオライトの製造方法。

〔10〕前記ゼオライト混合液に前記無機酸を含む溶液を連続して供給し

た後、得られる処理後のゼオライトの $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比が1.3以上1000以下の範囲内である、〔1〕から〔9〕のいずれかに記載のゼオライトの製造方法。

〔11〕前記無機酸が、リン酸、硫酸、塩酸、硝酸及びそれらの2つ以上の混合物からなる群から選択される、〔1〕から〔10〕のいずれかに記載のゼオライトの製造方法。

[0013] 次に、実施の形態例に基づいて本発明を説明する。但し、本発明は次に説明する実施形態に限定されるものではない。

[0014] 本発明のゼオライトの製造方法は、ゼオライトを準備することと、ゼオライトと水を混合してゼオライト混合液を準備することと、ゼオライト混合液に無機酸を含む溶液を連続して供給することと、を含む。

[0015] ゼオライトの製造方法において、ゼオライト混合液に無機酸を含む溶液を連続して供給することにより、無機酸に対してゼオライトが緩やかに反応する。これにより、骨格構造に含まれていないAlや、骨格構造中に含まれる比較的酸点として機能しにくい4配位のAlが優先的に溶出し、比較的酸点として機能しやすい4配位のAlが骨格構造中に残存しやすくなる。4配位のAlは、ゼオライトの骨格構造中でAl原子に隣接する酸点がブレンステッド酸点となる。ゼオライト中の4配位のAlにより作られる酸点は、酸強度が強く、例えば炭化水素を吸着した場合、吸着した炭化水素を浄化する際の反応の活性点となる。3配位のAlは、ルイス酸点となり、触媒活性の中心となる酸点以外の酸点である。酸強度が強いブレンステッド酸点となる4配位のアルミニウムが骨格構造中に残存し、触媒活性の中心となる。比較的酸点として機能しにくい4配位のアルミニウムが骨格構造から溶出することにより、高い酸強度を維持したまま、Alが減少することとなり、例えば $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比の低いゼオライトから $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比の高いゼオライトを調製することができる。 SiO_4 及び AlO_4 四面体の繰り返し単位で構成されたゼオライトの結晶構造中で、比較的酸点として機能しにくいAlが溶出しても、比較的酸点として機能しやすいAlは残存するため

、高い結晶化度を維持したまま、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比を調整したゼオライトを得ることができる。

[0016] 無機酸を含む溶液は、常温（例えば25℃）で5以下のpHを有することが好ましい。5以下のpHを有する無機酸を含む溶液をゼオライト混合液に連続して供給することにより、無機酸とゼオライトが緩やかに反応し、骨格構造に含まれていないAlや、比較的酸点として機能しにくい4配位のAlを優先的に骨格構造中から溶出させて、高い酸強度を維持したまま、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比を調整することができる。ゼオライト混合液に連続して供給する無機酸を含む溶液は、ゼオライトと溶液に含まれる無機酸が緩やかに反応するために、pHが5以下であることが好ましく、pHが3以下でもよく、1以下でもよく、-2以上でもよく、-1.5以上でもよい。

[0017] ゼオライト混合液に含まれるゼオライト1000gに対して、無機酸を含む溶液を連続して供給する速度は、3.0mL/分以下であることが好ましく、2.5mL/分以下であることがより好ましく、2.0mL/分以下であることがさらに好ましく、1.8mL/分以下であることがよりさらに好ましい。下限値に制限はないが、製造効率の観点から、例えば0.05mL/分以上でもよく、0.10mL/分以上でもよく、0.12mL/分以上でもよく、0.15mL/分以上でもよく、0.20mL/分以上でもよい。ゼオライト混合液に含まれるゼオライト1000gに対して、無機酸を含む溶液を連続して供給する速度が3.0mL/分以下であると、ゼオライトと無機酸が緩やかに反応し、高い酸強度及び高い結晶化度を維持したまま、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比を調整することができる。

[0018] ゼオライト混合液に連続して供給する無機酸を含む溶液中の無機酸の濃度は50質量%以上であることが好ましく、60質量%以上でもよく、70質量%以上でもよく、75質量%以上でもよく、100質量%でもよく、98質量%以下でもよい。

[0019] ゼオライト1000gに対して添加する無機酸の全質量は、200g以上の範囲内であることが好ましく、250g以上の範囲内であることがより好

ましく、300g以上の範囲内であることがさらに好ましく、325g以上の範囲内であることがよりさらに好ましい。無機酸の全質量は、目的とするゼオライトの $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比と供給速度に応じて調節することができるため、上限値に制限はないが、例えば1500g以下でもよく、1250g以下でもよく、1150g以下でもよい。ゼオライト1000gに対する無機酸の全質量が200g以上の範囲内であれば、無機酸を含む溶液を連続してゼオライト混合液に供給することによって、無機酸とゼオライトが緩やかに反応し、高い酸強度と高い結晶化度を維持したまま、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比を調整したゼオライトを得ることができる。

[0020] 無機酸を含む溶液を連続して供給するときのゼオライト混合液の温度は、80℃以上であることが好ましく、90℃以上でもよく、100℃でもよい。無機酸を含む溶液を連続して供給するときのゼオライト混合液の温度が80℃以上であれば、ゼオライトと無機酸が緩やかに反応しやすくなる。

[0021] ゼオライト混合液を攪拌しながら、無機酸を含む溶液を連続して供給することが好ましい。ゼオライト混合液を攪拌しながら、無機酸を含む溶液を連続して供給することによって、ゼオライトと無機酸が反応しやすくなる。無機酸を含む溶液を連続して供給する方法は特に制限がなく、例えば定量送液や滴下等の方法が挙げられる。ゼオライト混合液を攪拌する速度は、ゼオライト混合液の体積、ゼオライト混合液中のゼオライトの量によって変化させることが好ましく、例えば、5rpm以上300rpm以下とすることができる。

[0022] 無機酸を含む溶液を連続して供給する時間は、供給する速度にもよるが、1時間以上でもよく、2時間以上でもよく、3時間以上でもよく、3.5時間以上でもよく、40時間以内でもよく、38時間以内でもよい。無機酸を含む溶液を連続して供給する時間が1時間以上40時間以内であれば、無機酸とゼオライトが緩やかに反応し、比較的酸点として機能しにくいAlを優先的に骨格構造から溶出させて、高い酸強度と高い結晶化度を維持して、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比を調整したゼオライトを得ることができる。

- [0023] 無機酸は、ゼオライトの脱アルミニウム化に用いられる公知の酸であれば特に制限なく用いることができる。例えば、リン酸、硫酸、塩酸、硝酸及びそれらの2つ以上の混合物からなる群から選択される少なくとも1種を用いることができる。
- [0024] ゼオライト混合液に無機酸を含む溶液を連続して供給した後、無機酸を含む溶液とゼオライトを分離することなく、ゼオライトと無機酸を保持することが好ましい。無機酸を含む溶液を連続供給した後に、ゼオライトと無機酸を分離することなく接触させ続けることにより、無機酸とゼオライトの反応がより進行し、比較的酸点として機能しにくいAlを優先的に骨格構造から溶出させることができる。その結果、高い酸強度と高い結晶化度を維持したまま、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比を調整したゼオライトを得ることができる。ゼオライト混合液に無機酸を含む溶液を連続して供給した後、無機酸を含む溶液とゼオライトを分離することなく、ゼオライトと無機酸を保持することを「熟成」ともいう。
- [0025] ゼオライト混合液に無機酸を含む溶液を連続して供給した後、無機酸を含む溶液とゼオライトを分離することなく、ゼオライトと無機酸を保持する時間は、目的とするゼオライトの $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比に応じて調節することができる。例えば、ゼオライトと無機酸を保持する時間は、1時間以上でもよく、2時間以上でもよく、3時間以上でもよく、15時間以内でもよく、12時間以内でもよい。ゼオライト混合液に無機酸を含む溶液を連続して供給した後、無機酸を含む溶液とゼオライトを分離することなく、ゼオライトと無機酸を保持する時間を「熟成時間」ともいう。
- [0026] 熟成工程では、攪拌を行ってもよく、攪拌を行わなくてもよい。攪拌を行う場合は、攪拌速度は、例えば、5rpm以上300rpm以下とすることができる。
- [0027] ゼオライト混合液に無機酸を含む溶液を連続して供給し、熟成を行った後、2回目の無機酸を含む溶液を連続して供給する工程を行ってもよい。2回目の無機酸を含む溶液を連続して供給する工程は、1回目に連続供給すると

きと同様の条件（濃度、量、速度、時間）で行ってもよいし、同一の条件でなくてもよい。2回目の無機酸を含む溶液を連続供給する工程の後、さらに熟成工程を行ってもよい。

[0028] 準備するゼオライトは、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比が3以上であることが好ましい。準備するゼオライトの $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比が3以上であれば、無機酸を含む溶液をゼオライト混合液に連続して供給し、ゼオライトと無機酸を反応させることにより、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比がより高い値となるように $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比を調整することができる。準備するゼオライトの $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比は、5以上でもよく、8以上でもよく、9以上でもよい。準備するゼオライトの $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比の上限値に特に制限はないが、ゼオライトに含まれているアルミニウムを除くことで幅広い $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比のゼオライトを調製する観点から、アルミニウムが多く含まれていることが好ましい。例えば、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比が500以下でもよく、400以下でもよく、350以下でもよい。ゼオライトの $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比は、蛍光X線分析装置（例えばZSX Primus I I、株式会社リガク製）を用いた元素分析やICP発光分光分析によりSi量及びAl量を測定し、得られたSi量及びAl量から、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比を算出することができる。

[0029] 準備するゼオライトは、有機構造規定剤（OSDA）を用いることなく合成されたものであることが好ましい。OSDAを用いることなく合成されたゼオライトは、OSDAを除去する必要がなく、OSDAの除去に必要なエネルギーやコストを削減することができる。また、OSDAを用いることなく合成されたゼオライトは、欠損が少なく、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比が3以上とアルミニウムを多く含んでいる。そのため、ゼオライト混合液に無機酸を含む溶液を連続して供給することにより、無機酸とゼオライトが緩やかに反応し、比較的酸点として機能しにくいAlを優先的に骨格構造から溶出させて、骨格構造中で酸点の形成に寄与する比較的酸点として機能しやすいAlを残すことができる。これにより、高い酸強度と高い結晶化度を維持した

ま、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比をより高く調整することができる。OSDAを用いることなく合成されたゼオライトを、OSDAフリーゼオライトともいう。OSDAを用いることなく合成されたBEA型ゼオライトは、OSDAフリーBEA型ゼオライトともいう。OSDAフリーBEA型ゼオライトは、例えば国際公開2021/002322号明細書の記載を参照して製造することができる。

[0030] 準備するゼオライトの骨格構造は、特に制限されない。例えば、BEA型、GIS型、MSE型、FAU型、MFI型、MTW型、PAU型、MAZ型、VET型、NES型、MOR型、MWW型及びLTA型等が挙げられる。BEA型、GIS型、MSE型、FAU型及びLTA型からなる群から選択される1種の骨格構造を有するゼオライトであることが好ましい。ゼオライトは、 SiO_4 及び AlO_4 四面体の繰り返し単位で構成された結晶性又は準結晶性のアルミノケイ酸塩の結晶構造を有する。ゼオライトの骨格構造を形成する単位を TO_4 単位と記載する場合がある。ゼオライトの骨格構造は、国際ゼオライト学会で定義されたアルファベット大文字3文字の構造コードが付与されている。準備するゼオライトが、BEA型、GIS型、MSE型、FAU型及びLTA型からなる群から選択される1種の骨格構造を有するゼオライトであれば、ゼオライト混合液に無機酸を含む溶液を連続して供給することにより、無機酸とゼオライトが緩やかに反応し、比較的酸点として機能しにくいAlを優先的に骨格構造から溶出させて、高い酸強度と高い結晶化度を維持して、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比をより高く調整しやすくなる。

[0031] 準備するゼオライトは、BEA型ゼオライト等の12員環の骨格構造を有するものであることが好ましい。ゼオライトが12員環の骨格構造を有するものであると、嵩高い分子であってもゼオライトの細孔内に吸着することができる。準備するゼオライトが12員環の骨格構造を有するものであると、ゼオライト中に含まれるアルミニウムを比較的除きやすく、高い酸強度と高い結晶化度を維持したまま、幅広い $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比を有するゼオライトを調製することができ、利用範囲を広げることができる。

- [0032] 準備するゼオライトは、水素イオンによりイオン交換されたプロトン型ゼオライト、ナトリウムイオンによりイオン交換されたナトリウム型ゼオライト、及びアンモニウムイオンによりイオン交換されたアンモニウム型ゼオライトからなる群から選択される少なくとも1種のゼオライトであってもよい。準備するゼオライトは、水、又は、ナトリウムイオン若しくはアンモニウムイオンを含む水溶液と、ゼオライトを接触させることによって、各カチオンタイプのゼオライトを得てもよく、アンモニウムイオン型ゼオライトを加熱して、プロトン型ゼオライトを得てもよい。
- [0033] ゼオライトと混合する水は、脱イオン水や純水であることが好ましい。ゼオライト混合液の濃度は特に制限されるものではなく、準備するゼオライトの量や製造時の設備規模に応じて適宜調整することができる。
- [0034] ゼオライト混合液に無機酸を含む溶液を連続して供給した後、得られる処理後の混合液から分離する。混合液から分離したゼオライトは、洗浄を行ってもよく、乾燥を行ってもよく、焼成を行ってもよい。ゼオライトの分離は、ろ過、限外ろ過、透析ろ過又は遠心分離等の方法を用いることができる。分離したゼオライトは、水、メタノール、エタノール、プロパノール等のアルコール、及びそれらの混合物で洗浄してもよい。洗浄後のゼオライトは、乾燥してもよく、乾燥は、水分が除去できればよい。例えば、50℃以上120℃以下の温度で3時間以上25時間以内、大気中雰囲気中で乾燥してもよい。乾燥は、流動乾燥機、噴霧乾燥機等の乾燥機を用いてもよい。
- [0035] 得られる処理後のゼオライトの $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比が1.3以上100.0以下の範囲内であることが好ましい。
- ゼオライト混合液に無機酸を含む溶液を連続して供給することにより、無機酸とゼオライトが緩やかに反応し、比較的酸点として機能しにくいAlを優先的に骨格構造から溶出させることができる。これにより、高い酸強度と高い結晶化度を維持して、幅広い $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比を有するゼオライトを得ることができる。ゼオライト混合液に無機酸を含む溶液を連続供給した後、得られる処理後ゼオライトの $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比は、1.4以上8

00以下の範囲内でもよく、700以下でもよく、600以下でもよく、500以下でもよく、400以下でもよい。SiO₂/Al₂O₃モル比が高いゼオライトは、水熱耐久性が高くなる。水熱耐久性は、水蒸気の存在下で高温に晒される際の結晶構造の壊れにくさを表す。SiO₂/Al₂O₃モル比が低いゼオライトは、ゼオライトの骨格中のAlが多い。そのため、ゼオライト骨格の電荷がマイナスとなって、骨格外から陽イオンが導入されやすくなり、イオン交換能が高まる。得られるゼオライトのSiO₂/Al₂O₃モル比は、前述の準備するゼオライトと同様の方法によって測定することができる。

[0036] 準備するゼオライトがBEA型ゼオライトであり、ゼオライト混合液に無機酸を含む溶液を連続供給した後、得られるゼオライトがBEA型ゼオライトである場合、得られるBEA型ゼオライトは、アンモニア昇温脱離法（NH₃-TPD法）により10℃/分で昇温したときの前記BEA型ゼオライトのNH₃-TPDスペクトルにおける、BEA型ゼオライトの酸点への吸着に起因するピークの頂点が340℃以上500℃以下の範囲内にあり、CuK α 線を用いたX線回折法により測定されるX線回折スペクトルにおける、アメリカ国立標準技術研究所が頒布する標準物質640cであるSiの（111）面の回折強度Bに対する、BEA型ゼオライトのピークの最大回折強度Aの比A/Bが25以上であることが好ましい。

[0037] 得られるBEA型ゼオライトが、アンモニア昇温脱離法（NH₃-TPD法）により10℃/分で昇温したときの前記BEA型ゼオライトのNH₃-TPDスペクトルにおける、BEA型ゼオライトの酸点への吸着に起因するピークの頂点が340℃以上500℃以下の範囲内にあると、高い酸強度を示す酸点上にNH₃が吸着されていることを表し、得られるBEA型ゼオライトが高い酸強度を有していることを表す。得られるBEA型ゼオライトのNH₃-TPDスペクトルにおける、BEA型ゼオライトの酸点への吸着に起因するピークの頂点は、350℃以上500℃以下の範囲内にあることがより好ましく、350℃以上450℃以下の範囲内にあることがさらに好ましい。

[0038] 得られるBEA型ゼオライトは、CuK α 線を用いたX線回折法により測

定されるX線回折スペクトルにおける、アメリカ国立標準技術研究所が頒布する標準物質640cであるSiの(111)面の回折強度Bに対する、BEA型ゼオライトのピークの最大回折強度Aの比 A/B が25以上であることが好ましい。比 A/B は、BEA型ゼオライトの結晶性の指標となる。比 A/B が25以上であると、高い結晶化度が維持されており、結晶構造が安定している。得られるBEA型ゼオライトのX線回折スペクトルにおける、比 A/B は、27以上であることがより好ましく、33以上であることがさらに好ましく、35以上であることがよりさらに好ましく、40以上であることが特に好ましく、200以下でもよく、150以下でもよく、100以下でもよく、80以下であってもよい。BEA型ゼオライトのX線回折スペクトルは、X線回折装置(例えばRINT-TTR III、リガク社製)により、X線源としてCuK α 線(0.15406 nm、50 kV、300 mA)を用いて測定することができる。

[0039] 得られるBEA型ゼオライトは、 ^{27}Al MAS NMRスペクトルにおいて、ピーク頂点の化学シフト値が55.5 ppm以上60.0 ppm以下の範囲に位置するピーク1と、ピーク頂点の化学シフト値が51.0 ppm以上55.5 ppm未満の範囲に位置するピーク2としたとき、ピーク1の面積とピーク2の面積の和に対するピーク1の面積の面積比 $P1/(P1+P2)$ が0.4以上1.0以下の範囲内であり、CuK α 線を用いたX線回折法により測定されるX線回折スペクトルにおける、アメリカ国立標準技術研究所が頒布する標準物質640cであるSiの(111)面の回折強度Bに対する、BEA型ゼオライトのピークの最大回折強度Aの比 A/B が25以上であることが好ましい。

[0040] 得られるBEA型ゼオライトの ^{27}Al MAS NMRスペクトルは、例えば次の条件にて測定することができる。

磁場：14.1 T (^1H 600 MHz)

分光器：ブルカー社製AVANCE NEO600

測定及びデータ処理用ソフトウェア：ブルカー社製TopSpin

NMRプローブ：3.2 mm MAS プローブ

試料回転数：20 kHz

化学シフト値とラジオ波強度の標準試料：カリウムミョウバン

化学シフト値の基準：カリウムミョウバンの中心ピークを -0.21 ppmとする。

スペクトル中心（O1値-SR値（化学シフト表記））： 53.066 ppm

ラジオ波パルス強度：スペクトル中心が 51.675 ppmのときにカリウムミョウバンのピークを最大にするパルス幅が 4.5 μ sとなる値とする。

。

ラジオ波パルス幅： 2.5 μ s

測定間隔： 10.4 μ s（上述のソフトウェア上の記号DWで示される数値に換算すると 5.2 μ s）

測定ポイント数：961点（上述のソフトウェア上の記号TDで示される数値に換算すると1922）

スペクトルポイント数（上述のソフトウェア上の記号SI）： 4096 点

積算回数（上述のソフトウェア上の記号NS）： 3200

[0041] 上述により得られたスペクトルを計算ソフト上でベースライン補正することにより、 ^{27}Al MAS NMRスペクトルが得られる。ベースラインは、 90 ppmに最も近い点から 100 ppmに最も近い点までのすべての点の化学シフト値、信号強度のそれぞれを相加平均した点Q1と、 -50 ppmに最も近い点から -40 ppmに最も近い点までのすべての点の化学シフト値、信号強度のそれぞれを相加平均した点Q2を結ぶことにより作成する。

以上により得られたスペクトルを「A1実測スペクトル」と称する。ピーク1、ピーク2は、A1実測スペクトルをピーク分離したものである。ピーク分離は、A1実測スペクトルに2個の擬フォークト関数の和で作成した計算スペクトルを、 ^{27}Al 化学シフト値 -40 ppmに最も近い点から 90 p

p mに最も近い点までの範囲（以下、便宜上「 -40 ppm以上 90 ppm以下の範囲」と表記する。）でフィッティングすることにより実施する。擬フォークト関数は、同じ半値全幅のローレンツ関数とガウス関数の和である。ピーク分離で用いた擬フォークト関数 $f(x)$ を後述する式（1）に示す。各ピークのピーク面積は、 A | 実測スペクトルの -40 ppm以上 90 ppm以下の範囲の点における擬フォークト関数により計算されるピークの信号強度の和により求める。また、この擬フォークト関数によるフィッティングで得られたピーク頂点の化学シフト値 x_0 をピーク1、ピーク2の「ピーク頂点の化学シフト値」と称する。フィッティングは実測スペクトルの化学シフトが -40 ppmから 90 ppmの範囲での最大値 Y_0 に対する実測スペクトルと計算した全ピークの和となるスペクトル（以下、「計算スペクトル」と称する）との平均二乗誤差 D_0 の比、 D_0/Y_0 が 0.01 以下になるまで行う。 D_0/Y_0 が 0.01 以下とならない場合は、ピーク頂点の化学シフトが 59.0 ppmより大きく 90 ppm以下の範囲となるピークを1つ以上、ピーク頂点の化学シフトが -40 ppm以上 45 ppm未満の範囲となるピークを1つ以上追加する。このピークの追加により D_0/Y_0 が 0.01 以下になればピークは追加せず、 D_0/Y_0 が 0.01 より大きい場合は、上述の操作を繰り返す。

なお、「擬フォークト関数」は、日本結晶学会誌34、86（1992）「特集 粉末回折法の新しい展開」の「6. プロファイル関数とパターン分解法」に基づくものである。

[0042] BEA型ゼオライトの ^{27}Al MAS NMRスペクトルにおいて、ピーク1及びピーク2の2つのピークのピーク面積 P_1 及びピーク面積 P_2 の合計（ $P_1 + P_2$ ）は、BEA型ゼオライト中のアルミニウムの量と正の相関がある。BEA型ゼオライトの結晶構造の1ユニットセルにおいて、非特許文献であるYoshihiro Kubota et. al., 「Effective fabrication of catalysts from large-pore, multi-dimensional zeo

lites synthesized without using organic structure-directing agents」、Chemistry of Materials、2014、26 (2)、1250-1259 (以下、「非特許文献Yoshihiro」という場合もある。) に示すように、T1～T9のシリコンサイトが存在する。

[0043] BEA型ゼオライトの²⁷Al MAS NMRスペクトルにおいて、ピーク1は、ピーク頂点の化学シフト値が55.5 ppm以上60.0 ppm以下の範囲内に位置する。

ピーク1の面積P1は、BEA型ゼオライトの結晶構造において等価に存在するT1～T9の9か所のシリコンサイトのうちT3～T9のシリコンサイトに置換されたアルミニウムの量と正の相関がある。

55.5 ppm以上60.0 ppm以下の範囲内に複数のピークが観察された場合、ピーク1の面積P1は複数のピークの面積の合計値とする。複数のピークが観察される理由は、脱離途中のアルミニウムが検出されるためと推測している。

なお、ピーク1の面積P1が大きいとアンモニア昇温脱離法 (NH₃-TPD法) によるアンモニア (NH₃) 吸着量が大きくなるため、BEA型ゼオライトの結晶構造において、T1～T9のシリコンサイトのうち、T3～T9のシリコンサイトに置換されたアルミニウムと結合した酸素 (O) が強い酸点となりやすいと考えられる。

ピーク1は、BEA型ゼオライトの結晶構造において等価に存在するT1～T9の9か所のシリコンサイトのうちT3～T9のシリコンサイトに置換されたアルミニウムに由来するピークを表す。

BEA型ゼオライトの結晶構造において、T3～T9のシリコン (Si) サイトにアルミニウム (Al) が置換すると、アンモニア (NH₃) の吸着量が多くなり、アンモニアをゼオライトに吸着させた後に焼成により脱離すると、4配位のアルミニウムにより酸点が形成される。BEA型ゼオライト中の4配位のアルミニウムにより作られる酸点は、ブレンステッド酸点である

。BEA型ゼオライト中の4配位のアルミニウムの酸点は、吸着した炭化水素（HC）を浄化する際の酸化反応の活性点となる。

[0044] BEA型ゼオライトの ^{27}Al MAS NMRスペクトルにおいて、ピーク2は、ピーク頂点の化学シフト値が51.0 ppm以上55.5 ppm未満の範囲内に位置する。

ピーク2は、BEA型ゼオライトの結晶構造において等価に存在するT1～T9の9か所のシリコンサイトのうちT1及び／又はT2のシリコンサイトに置換されたアルミニウムに由来するピークを表す。T1及び／又はT2のシリコンサイトに置換されたアルミニウムは、比較的酸点として機能しにくい4配位のアルミニウムであり、比較的酸点として機能しにくい4範囲のアルミニウムによって作られたAl原子に隣接する酸点は、比較的弱い酸であり、酸強度が低くなる。

51.0 ppm以上55.5 ppm未満の範囲内に複数のピークが観察された場合、ピーク2の面積P2は複数のピークの面積の合計値とする。複数のピークが観察される理由は、脱離途中のアルミニウムが検出されるためと推測している。

[0045] 得られるBEA型ゼオライトの ^{27}Al MAS NMRスペクトルにおいて、ピーク頂点の化学シフト値が-10.0 ppm以上10.0 ppm以下の範囲内にあるピークは、ゼオライトの骨格構造外に存在する6配位のアルミニウムを由来するピークである。

[0046] 得られるBEA型ゼオライトの ^{27}Al MAS NMRスペクトルにおいて、面積比 $P1 / (P1 + P2)$ は、BEA型ゼオライトの試料中のT1～T9の9か所のシリコンサイトに置換したアルミニウムの総量に対する、T3～T9のシリコンサイトに置換した、高い酸強度を表す強い酸点になりやすいアルミニウムの存在比と正の相関を示す値となる。BEA型ゼオライトの1ユニットセル中のT1～T9のシリコンサイトのサイト数は、T7及びT9がそれぞれ4サイトであり、T1～T6及びT8がそれぞれ8サイトである。BEA型ゼオライトの1ユニットセル中、T3～T9の合計は48サ

イトであり、T1及びT2の合計は16サイトである。BEA型ゼオライトの ^{27}Al MAS NMRスペクトルにおいて、ピーク1の面積P1及びピーク2の面積P2の和に対するピーク1の面積P1の面積比 $P1 / (P1 + P2)$ が0.4以上1.0以下の範囲であると、高い酸強度を維持しており、ブレンステッド酸点が多い状態となる。

なお、BEA型ゼオライト結晶構造と ^{27}Al MAS NMRスペクトルとの関係については、上述した非特許文献Yoshihiroに記述がある。

[0047] BEA型ゼオライトの試料中のT1～T9のシリコンサイトに置換したアルミニウムは四面体配位のアルミニウムであり酸点として機能することが、非特許文献であるJ. A. van Bokhoven et. al., 「Stepwise Dealumination of Zeolite Beta at Specific T-Sites Observed with ^{27}Al MAS and ^{27}Al MQ MAS NMR」、J. Am. Chem. Soc.、2000、122、12842-12847に記載されている。また、T3～T9のシリコンサイトに置換したアルミニウムは H_2O を引き寄せることで八面体配位のアルミニウムを形成し、カチオンが非局在化することが記載されている。このことから発明者は、T3～T9のシリコンサイトに置換されたアルミニウムは、T1及びT2のシリコンサイトに置換されたアルミニウムよりも、電荷の偏りが大きくなるため、強い酸点として機能すると推測している。反対に、T1及びT2のシリコンサイトに置換されたアルミニウムは、電荷の偏りがT3～T9のシリコンサイトに置換されたアルミニウムより小さいため、比較的酸点として機能しにくいと推測している。

[0048] 高い結晶化度を維持したまま、高い酸強度も維持できる所望の $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ モル比を有するBEA型ゼオライトを得る観点から、BEA型ゼオライトの ^{27}Al MAS NMRスペクトルにおける面積比 $P1 / (P1 + P2)$ は、0.4以上1.0以下の範囲内であり、0.5以上0.95以下の

範囲内であることが好ましく、0.6以上であることがより好ましく、0.90以下でもよく、0.85以下でもよい。

[0049] 擬フォークトスペクトルのピーク分離で用いた擬フォークト関数 $f(x)$ は、下記式(1)により導き出すことができる。

[0050] [数1]

$$f(x) = S \cdot \left\{ \eta \cdot \frac{2}{H\pi} \cdot \frac{1}{1+4\left(\frac{x-x_0}{\Delta}\right)^2} + (1-\eta) \cdot \frac{2}{\Delta} \left(\frac{\ln 2}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot \exp\left[-4\ln 2 \left(\frac{x-x_0}{\Delta}\right)^2\right] \right\} \quad (1)$$

[0051] 式(1)において、 x はNMRスペクトルの横軸の値(化学シフト値)、 x_0 はピーク頂点の化学シフト値、 S は実測に合わせるためのスケーリング係数、 η は $-\infty$ (マイナス無限大)から $+\infty$ (プラス無限大)の範囲でのローレンツ関数(第1項)のピーク面積比、 H と Δ はピークの半値全幅、 π は円周率、 \ln は自然対数関数、 \exp は自然指数関数を表す。

ピーク分離では、2個の擬フォークト関数各々の x_0 、 Δ 、 η 、 S を変数として実測スペクトルと計算スペクトルの化学シフト値 -40 ppm以上 90 ppm以下の範囲の平均二乗偏差が最小となるように計算ソフトのソルバー機能を用いてフィッティングを行なう。スケーリング係数 S は全ピークの S の和が1となるように規格化した数値を記載する。

[0052] 得られるBEA型ゼオライトは、水素イオンによりイオン交換されたプロトン型BEA型ゼオライト、ナトリウムイオンによりイオン交換されたナトリウム型BEA型ゼオライト、及びアンモニウムイオンによりイオン交換されたアンモニウム型BEA型ゼオライトからなる群から選択される少なくとも1種のゼオライトであってもよい。得られたBEA型ゼオライトを、水、又は、ナトリウムイオン若しくはアンモニウムイオンを含む水溶液と接触させることによって、各カチオンタイプのBEA型ゼオライトを得てもよく、アンモニウムイオン型BEA型ゼオライトを加熱して、プロトン型BEA型ゼオライトを得てもよい。

[0053] 得られるBEA型ゼオライトに含まれるA1モル量に対する、アンモニア

昇温脱離法（ NH_3 -TPD法）により $10^\circ\text{C}/\text{分}$ で昇温したときの前記BEA型ゼオライトの酸点へ吸着した総アンモニウムモル量が $0.30\text{mmol}/\text{Al-mmol}$ 以上であることが好ましい。得られるBEA型ゼオライトのAlモル量に対する酸点に吸着した総アンモニウムモル量が $0.30\text{mmol}/\text{Al-mmol}$ 以上であれば、酸点上に NH_3 が十分に吸着されており、高い酸強度を示す酸点が残存していることを表す。得られるBEA型ゼオライトのAlモル量に対する酸点に吸着した総アンモニウムモル量は、 $0.35\text{mmol}/\text{Al-mmol}$ 以上であることがより好ましく、 $0.38\text{mmol}/\text{Al-mmol}$ 以上であることがさらに好ましく、 $1.8\text{mmol}/\text{Al-mmol}$ 以下であり、 $1.0\text{mmol}/\text{Al-mmol}$ 以下であることが好ましく、 $0.95\text{mmol}/\text{Al-mmol}$ 以下であることがより好ましく、 $0.90\text{mmol}/\text{Al-mmol}$ 以下でもよく、 $0.85\text{mmol}/\text{Al-mmol}$ 以下でもよい。

[0054] 所望の $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比において、高い酸強度と高い結晶化度を有するゼオライトは、例えば石油化学工業における触媒、炭化水素吸着材、炭化水素吸着材を含む排気ガス浄化用触媒組成物に用いることができる。排気ガス浄化用組成物を用いて形成した排気ガス浄化触媒は、ガソリンエンジンやディーゼルエンジン等の内燃機関の排気ガス浄化用触媒として用いることができる。

[0055] 得られるゼオライトを含む石油化学工業における触媒、炭化水素吸着材、排気ガス浄化用組成物は、粉末状、ペースト状、顆粒状等のいずれの形態に形成して用いることができる。例えば排気ガス浄化用組成物は、触媒支持体上に形成される触媒層として用いることができる。触媒支持体としては、例えば、セラミックス又は金属材料からなる支持体を用いることができる。触媒支持体として用いられるセラミックスとしては、アルミナ（ Al_2O_3 ）、ムライト（ $3\text{Al}_2\text{O}_3-2\text{SiO}_2$ ）、コージェライト（ $2\text{MgO}-2\text{Al}_2\text{O}_3-5\text{SiO}_2$ ）、チタン酸アルミニウム（ Al_2TiO_5 ）、炭化ケイ素（ SiC ）等が挙げられる。触媒支持体として用いられる金属材料としては、

例えばステンレス等が挙げられる。触媒支持体の形状としては、特に限定されるものではないが、例えば、ハニカム形状、板形状、ペレット形状等が挙げられる。

- [0056] 排気ガス浄化用組成物を触媒層に用いた排気ガス浄化用触媒を含む触媒構造体は、排気ガス浄化用組成物以外の従来公知の触媒材料からなる触媒層を含んでいてもよい。また、排気ガス浄化用組成物を触媒層に用いた触媒構造体は、DPF (Diesel Particulate Filter) や GPF (Gasoline Particulate Filter) として用いることもできる。

実施例

- [0057] 以下、本発明を実施例及び比較例に基づいてさらに詳述する。本発明は、これらの実施例に限定されるものではない。

- [0058] 実施例 1 から 7 に用いるゼオライトの準備

国際公開第 2021/002322 号の実施例に記載されている方法に準拠して、具体的には以下のようにして、OSDAフリーBEA型ゼオライトを準備する。

(1) 種結晶の作製

テトラエチルアンモニウムヒドロキシドをOSDAとして用い、アルミン酸ナトリウムをアルミナ源、微粉状シリカ（水澤化学工業社製、P707）をシリカ源とし、これらを165℃、96時間、攪拌加熱を行って、Si/Alモル比が12のBEA型ゼオライトを合成した。得られるBEA型ゼオライトを電気炉中で空気を流通しながら550℃で10時間焼成して、有機物を含まない種結晶を製造した。種結晶は、OSDAを含んでいない。

- [0059] (2) OSDAフリーナトリウム型BEA型ゼオライト (Na-BEA) の作製

特許第4904417号の実施例に記載されている方法に準拠して、具体的には以下のようにして、OSDAフリーBEA型ゼオライトを作製した。

脱イオン水139gに、アルミン酸ナトリウム2.35gと、36質量%

水酸化ナトリウム 18.28 g を溶解して水溶液を得た。微粉状シリカ (C A B O T 社製、M-5) 20.24 g と、前記種結晶 2.02 g を混合したものを、少しずつ前記水溶液に添加して攪拌混合し、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比が表 1 に示す値の組成となる反応混合物を得た。この反応混合物を 60 mL のステンレス製密封容器に入れて、熟成及び攪拌することなしに、140 °C で 46 時間、自生圧力下で静置加熱した。密封容器を冷却後、生成物を濾過、温水洗浄して白色粉末を得た。後述する X 線回折測定によって、得られた生成物である白色粉末は、不純物を含まない OSDA フリーのナトリウム型 BEA 型ゼオライト (Na-BEA) であることを確認した。得られた OSDA フリー BEA 型ゼオライトの $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比は、後述する走査型蛍光 X 線分析装置を用いて測定した。結果は、表 1 に示す。以下に示す表 1、表 2 及び表 3 において、「-」は、該当する項目の処理を行っていないか、該当する数値が存在しないことを表す。

[0060] (3) OSDA フリーアンモニウム型 BEA 型ゼオライト (NH_3 -BEA) の作製

得られた OSDA フリーナトリウム型 BEA 型ゼオライト 10 g を、2 mL / L の硝酸アンモニウム水溶液 300 mL に分散させた。この分散液を 80 °C で 24 時間保持した。その後、分散液の濾過を行い、次いで十分な量の蒸留水で洗浄し、100 °C で一晩乾燥させた。このようにして、OSDA フリーアンモニウム型 BEA 型ゼオライト (NH_3 -BEA) を得た。

[0061] (4) OSDA フリープロトン型 BEA 型ゼオライト (H-BEA) の作製

得られた OSDA フリーアンモニウム型 BEA 型ゼオライトを、アンモニア雰囲気下で 600 °C、2 時間焼成し、OSDA フリープロトン型 BEA 型ゼオライト (H-BEA) を得た。

[0062] 参考例 1 に用いるゼオライトの準備

実施例 1 及び 2 に用いる OSDA フリープロトン型 BEA 型ゼオライト (H-BEA) と同様のものを用いた。

[0063] 参考例2に用いるゼオライトの準備

純水24.7gにアルミン酸ナトリウム1.28gとテトラエチルアンモニウムヒドロキシド82.94gを加え混合し水溶液を得た。水溶液に微粉状シリカ(CABOT社製、M-5)10gを加え混合した後、ステンレス製密封容器に入れて、熟成及び攪拌することなしに、165℃で96時間、自生圧力下で静置加熱した。密封容器を冷却後、生成物を濾過、温水洗浄して白色粉末を得た。得られた白色粉末10gを、2mol/Lの硝酸アンモニウム水溶液300mLに分散させた。この分散液を80℃で24時間保持した。その後、分散液の濾過を行い、次いで十分な量の蒸留水で洗浄し、100℃で一晩乾燥させた。その後、アンモニア雰囲気下で600℃、2時間焼成し、参考例2に用いるゼオライトを得た。

[0064] 比較例1から3に用いるゼオライトの準備

実施例1及び2に用いるOSDAフリープロトン型BEA型ゼオライト(H-BEA)と同様のものを用いた。

[0065] 比較例4、比較例5に用いるゼオライトの準備

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比が表1に示す値の組成となる反応混合物を得るようにアルミン酸ナトリウムと微粉状シリカの量を変更した以外は、実施例1及び2で用いたOSDAフリープロトン型BEA型ゼオライト(H-BEA)の作製と同様の操作を行い、比較例4及び比較例5に用いるゼオライトを得た。

[0066] 比較例6に用いるゼオライトの準備

市販品のBEA型ゼオライトHSZ940HOA(東ソー株式会社製)を用いた。

[0067] 実施例1から7

準備した各BEA型ゼオライトと純水を混合し、表1に示す濃度のゼオライト混合液を得た。表1に示す各BEA型ゼオライトの重量は乾燥した状態の重量である。ここで乾燥した状態は、加熱乾燥式水分計(MX-50、株式会社エー・アンド・デイ製)で測定したときの水分率の変化(変動幅)が

0. 01%以下である状態のことをいう。

無機酸として硫酸又は硝酸を用い、表2に示す各濃度及び各pHの硫酸又は硝酸水溶液を準備した。

ゼオライト混合液を表2に示す各温度に設定し、フラスコに入れ、攪拌しながら、硫酸又は硝酸水溶液を表2に示す添加量、添加速度、添加時間で、ゼオライト混合液に連続して供給（滴下）した。

硫酸又は硝酸水溶液をゼオライト混合液に連続して供給した後、硫酸又は硝酸水溶液とゼオライトを分離することなく、表2に示す時間、ゼオライトを硫酸又は硝酸に接触させ、熟成させた。また、硫酸又は硝酸水溶液を連続して供給する時間と熟成時間の合計時間を表2に示す。

[0068] 参考例1及び2

準備した参考例1に用いるゼオライト及び参考例2に用いるゼオライトを後述するように評価した。なお、参考例1及び参考例2は無機酸を用いた処理を行っていない。

[0069] 比較例1から3

準備した各ゼオライトと純水を混合し、表1に示す濃度のゼオライト混合液を得た。

無機酸として硫酸を用い、表2に示す各濃度及び各pHの硫酸水溶液を準備した。

ゼオライト混合液を表2に示す各温度に設定し、フラスコに入れ、攪拌しながら、表2に示す添加量の硫酸水溶液を一度にゼオライト混合液に供給した。

硫酸水溶液の全量をゼオライト混合液に一度に供給した後、硫酸水溶液を追加供給することなく、ゼオライトを硫酸に接触させ、表2に示す時間、熟成させた。硫酸水溶液は、全量をゼオライト混合液に一度に供給しているので、硫酸水溶液を連続して供給している時間は0時間であり、硫酸水溶液を連続して供給する時間と熟成時間の合計時間は、熟成時間と同時間である。

[0070] 比較例4及び5

準備したOSDAフリープロトン型BEA型ゼオライトを大気雰囲気下で800℃20時間焼成して、BEA型ゼオライトを得た。なお、比較例4及び比較例5は無機酸を用いた処理を行っていない。

[0071] 比較例6

準備した比較例6に用いるゼオライトを後述するように評価した。なお、比較例4及び比較例5は無機酸を用いた処理を行っていない。

[0072] 実施例1から7の製造方法により得られたゼオライト、参考例及び比較例の各ゼオライトについて、以下の評価を行った。結果を表1又は表3に示す。また、表3中、測定を行っていない評価は、「NR」と記載した。

[0073] ゼオライトの骨格構造

準備するゼオライトがBEA型ゼオライトであることは、粉末X線回折装置を用いて得られたゼオライトのX線回折スペクトルを測定することによって確認した。粉末X線回折装置を用いたCuK α 線を用いたX線回折スペクトルにおいて、回折角度 2θ が $8\pm 1.5^\circ$ 及び $22.8\pm 1^\circ$ の位置に回折ピークがあれば、BEA型ゼオライトであることが確認できる。上記のX線回折スペクトルにおける回折ピークの回折角度 2θ ($^\circ$)の位置は、国際ゼオライト学会によって公開されているBEA型ゼオライトのX線回折スペクトルの回折ピークの回折角度 2θ ($^\circ$)の位置と同じである。図1に実施例3と比較例2のX線回折スペクトルを示す。

[0074] ゼオライトのSiO₂/Al₂O₃モル比

走査型蛍光X線分析装置(ZSX Primus II、株式会社リガク製)を用いて、元素分析により各ゼオライトの測定試料中のSi量及びAl量を測定し、測定したSi量及びAl量からSiO₂/Al₂O₃モル比を算出した。準備するゼオライト、及び無機酸を含む溶液を連続して供給した後に得られたゼオライトは、両方とも各ゼオライトの測定試料中のSi量及びAl量からSiO₂/Al₂O₃モル比を算出した。

[0075] アンモニア昇温脱離法(NH₃-TPD法)

各ゼオライトについて、アンモニア昇温脱離法(NH₃-TPD法)により

測定を行い NH_3 -TPDスペクトルを得た。測定は以下の手順にて行った。

約0.05gのゼオライトを対象に前処理としてHeガス中で500℃まで昇温し、500℃で10分間保持し、その後100℃まで冷却し10分間保持した。次に、試料温度100℃で、Heガスで希釈したアンモニアガス（He中のアンモニアの濃度は5vol%。以下「5% NH_3 -He」ともいう。）を50sccmの流量で30分間流し、アンモニアをゼオライトに吸着させた。その後、物理吸着したアンモニアを除去するために、30分間Heガス中でパージした。その後、昇温速度10℃/minの条件で100℃から610℃まで昇温し、アンモニア脱離量を測定した。測定装置には、触媒分析装置BELCAT-II（マイクロトラック・ベル株式会社製）とオンラインガス分析計BELMass（マイクロトラック・ベル株式会社製）を用いた。そして、測定で得られたTCDシグナルにおける面積を、波形分離ソフトウェアChemMaster（マイクロトラック・ベル株式会社製）を使用して算出した。5% NH_3 -Heガスを所定流量で流したときの流量と面積との関係を利用した検量線を用いて、TCDシグナルの面積値をアンモニアの脱離量に換算した。また、得られたTCDシグナルに対して、上述のソフトウェアを用いてピーク分離を行った。ピーク分離は、ソフトウェアの波形分解機能を用いて行った。なお、TCDシグナルは2つ若しくは3つのピークを有する場合がある。各ピークは低温側より、物理吸着、酸点への吸着、構造水の脱離を意味すると発明者は推測している。構造水の脱離を意味するピークは発現しない場合もある。

[0076] 酸量 (mmol)

上述の NH_3 -TPD法の測定により得られたTCDシグナルを解析し、酸点への吸着に相当するピーク的面積（BEA型ゼオライトの酸点に吸着した総アンモニウムモル量に相当）を算出し、酸量とした。

[0077] AIモル量当たりの酸量 (mmol/AI-mmol)

上述の酸量の値をゼオライトに含まれるAIモル量で除すことで、算出した。AIモル量は、ゼオライトの $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比の測定結果を用い

て算出した。

[0078] 酸強度 (°C)

上述のNH₃-TPD法の測定により得られたTCDシグナルを解析し、酸点への吸着に相当するピークのピーク頂点温度を、酸強度とした。図2に実施例1と比較例2の酸強度とA1モル量当たりの酸量の関係を示す。

[0079] 比A/B (結晶化度)

X線回折装置 (リガク社製、RINT-TTR III) を用い、X線源としてCuK α 線 (0.15406 nm、50 kV、300 mA) を用いて、XRDによりX線回折スペクトルを測定した。測定範囲は回折角度 $2\theta = 5^\circ$ から 80° 、スキャン速度 20° /分、スキャンステップ幅 0.02° の条件で測定した。回折強度の解析には、ソフトウェア「PDXL2」を用いた。バックグラウンドを除去後、K α 1位置をピーク位置として分割型擬Voigt関数でフィッティングして回折ピークの強度を得た。アメリカ国立標準技術研究所が頒布する標準物質640cであるSiを測定したX線回折スペクトルから(111)面のピーク強度Bを求め、実施例、参考例及び比較例の各ゼオライトを測定したX線回折スペクトルからピークの最大回折強度Aを求めた。ピーク強度Bに対するピークの最大回折強度Aの比A/Bを求めた。

[0080] ²⁷A1 MAS NMRスペクトル

各ゼオライトの²⁷A1 MAS NMRスペクトルを測定し、各ゼオライトの²⁷A1 MAS NMRスペクトルにおいて、ピーク頂点の化学シフト値が55.5 ppm以上60.0 ppm以下の範囲に位置するピーク1と、ピーク頂点の化学シフト値が51.0 ppm以上55.5 ppm未満の範囲に位置するピーク2と、ピーク1の面積P1と、ピーク2の面積P2と、面積P1と面積P2の和(P1+P2)と、面積P1と面積P2の和に対する面積P1の面積比P1/(P1+P2)を算出し、表3に記載した。また、各ゼオライトの²⁷A1 MAS NMRスペクトルにおいて、ピーク頂点の化学シフト値が-10.0 ppm以上10.0 ppm以下の範囲内にあるピ

ークの面積を算出した。各ゼオライトの²⁷Al MAS NMRスペクトルにおいて、ピーク頂点の化学シフト値が−10.0 ppm以上10.0 ppm以下の範囲内にあるピークは、ゼオライトの骨格構造外に存在する6配位のアルミニウムを由来するピークである。表3において、ゼオライトの骨格構造外に存在する6配位のアルミニウムに由来するピークを「6配位」と記載する。図3と図4に実施例3で得られたBEA型ゼオライトのNMRスペクトルと4配位に由来するピークを拡大したものをそれぞれ示す。

[0081] [表1]

	準備するゼオライト			
	種類	重量 [g]	混合液濃度 [g/L]	SiO ₂ /Al ₂ O ₃ 比 [-]
実施例 1	H-BEA	1000	0.50	10.0
実施例 2	H-BEA	1000	0.50	10.0
実施例 3	Na-BEA	225	0.43	10.0
実施例 4	Na-BEA	750	0.54	10.0
実施例 5	NH ₄ -BEA	750	0.50	10.0
実施例 6	Na-BEA	750	0.54	10.0
実施例 7	Na-BEA	750	0.54	10.0
参考例 1	H-BEA	—	—	9.6
参考例 2	H-BEA	—	—	21.7
比較例 1	H-BEA	10	0.50	10.0
比較例 2	H-BEA	10	0.50	10.0
比較例 3	H-BEA	10	0.50	10.0
比較例 4	H-BEA	—	—	15.0
比較例 5	H-BEA	—	—	20.0
比較例 6	HSZ940HOA	10	0.50	37.0

[0082]

[表2]

ゼオライトの処理条件											
焼成温度 [°C]	無機酸	混合液 温度 [°C]	無機酸 pH	無機酸 濃度 [wt%]	無機酸 添加量 [g]	ゼオライト 1000g当たりの 無機酸添加量 [g/g]	無機酸 添加速度 [mL/min]	ゼオライト 1000g当たりの 無機酸添加速度 [mL/min/g]	無機酸 添加時間 [h]	熟成時間 [h]	合計時間 [h]
—	—	100	-1.41	75	325.3	325.3	0.78	0.78	4.1	10.9	15
—	—	100	-1.41	75	488.2	488.2	0.78	0.78	6.2	8.8	15
—	—	100	-1.11	60	841.8	3741.3	0.5	2.22	20.3	4	24.3
—	—	90	-1.41	75	585.5	780.7	0.16	0.21	37.2	10.8	48
—	—	100	-1.41	75	784.0	1045.3	0.78	1.04	10	0	10
—	—	100	-1.41	75	585.5	780.7	1.17	1.56	5	10	15
—	—	100	-1.41	75	585.5	780.7	1.56	2.08	3.7	11.3	15
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	100	-1.41	75	3.3	330.0	—	—	0	20	20
—	—	100	-1.41	75	4.9	490.0	—	—	0	20	20
—	—	100	-1.41	75	7.8	780.0	—	—	0	20	20
800	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
800	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

[0083]

[表3]

	処理後ゼオライト										Al量当たりの 酸量 [mmol /Al-mmol]
	SiO ₂ /Al ₂ O ₃ 比 [-]	酸強度 [°C]	比A/B 結晶化度	ピーク面積					酸量 [mmol/g]		
				4配位 P1	4配位 P2	P1+P2	P1/ (P1+P2)	6配位			
実施例 1	14.8	359.3	38	73.5	16.2	89.7	0.82	10.40	1.62	0.81	
実施例 2	21.2	368.6	40	81.2	16.9	98.1	0.83	1.80	1.15	0.79	
実施例 3	374.2	421.0	34	59.1	37.9	96.8	0.61	3.19	0.16	1.78	
実施例 4	41.0	350.0	43	70.8	23.0	93.8	0.76	5.84	0.33	0.43	
実施例 5	53.0	352.0	34	63.8	27.9	91.8	0.70	8.24	0.28	0.38	
実施例 6	44.0	350.0	33	NR	NR	NR	NR	NR	0.40	0.55	
実施例 7	61.0	353.0	27	NR	NR	NR	NR	NR	0.28	0.58	
参考例 1	9.6	335.0	33	61.1	15.4	76.5	0.80	23.50	1.72	0.59	
参考例 2	21.7	341.0	26	19.6	44.6	77.5	0.25	22.47	0.68	0.44	
比較例 1	12.7	351.0	31	76.2	22.7	98.9	0.77	1.05	0.06	0.50	
比較例 2	24.8	353.0	22	73.7	26.3	100.0	0.74	0.00	0.04	0.58	
比較例 3	92.8	336.0	4	49.5	50.5	100.0	0.50	0.00	0.01	0.35	
比較例 4	14.8	258.0	NR	7.8	59.5	67.3	0.12	26.70	0.11	0.05	
比較例 5	21.2	248.0	NR	11.4	65.5	76.9	0.15	20.10	0.08	0.06	
比較例 6	37.0	312.0	23	13.1	71.0	84.1	0.16	15.91	0.50	0.60	

[0084] 実施例 1 から 7 に係る製造方法において、アンモニア昇温脱離法による N₂-TPD スペクトルにおけるピークの頂点の温度が 340 °C 以上 500 °C 以下の範囲内である、酸強度が高いゼオライトが得られた。また、実施例 1

から7に係る製造方法において、得られるゼオライトの $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比が13以上1000以下の範囲内であり、幅広い範囲の $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比を有するゼオライトが得られた。さらに、実施例1から7に係る製造方法において、得られるゼオライトの比 A/B は25以上であり、高い結晶化度を維持していた。

[0085] 実施例1から7に係る製造方法において、得られるゼオライトは、面積比 $P1/(P1+P2)$ が0.4以上1.0以下であり、酸点として機能しやすい4配位のAlを多く含むため、高い酸強度を有していた。

[0086] 実施例1から7に係る製造方法において、準備するゼオライトがBEA型ゼオライトであり、プロトン型BEA型ゼオライト、ナトリウム型BEA型ゼオライト、又は、アンモニウム型BEA型ゼオライトのいずれのゼオライトを用いても、高い酸強度及び高い結晶化度を維持したまま、幅広い範囲の $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比を有するゼオライトが得られた。

[0087] 実施例1から7に係る製造方法において、得られるゼオライトは、アンモニア昇温脱離法($\text{NH}_3\text{-TPD}$ 法)により $10^\circ\text{C}/\text{分}$ で昇温したときのゼオライトの酸点へ吸着した総アンモニウムモル量が、ゼオライトに含まれるAlモル量に対して、 $0.30\text{mmol}/\text{Al-mmol}$ 以上であり、高い酸強度を示す酸点を有していた。

産業上の利用可能性

[0088] 本開示のゼオライトの製造方法は、高い酸強度及び高い結晶化度を維持したまま、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比を調整することができる。本開示のゼオライトの製造方法によって得られるゼオライトは、幅広い範囲の $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比において、高い酸強度及び高い結晶化度を有し、石油化学工業における触媒や排気ガス浄化用触媒として好適に用いることができる。

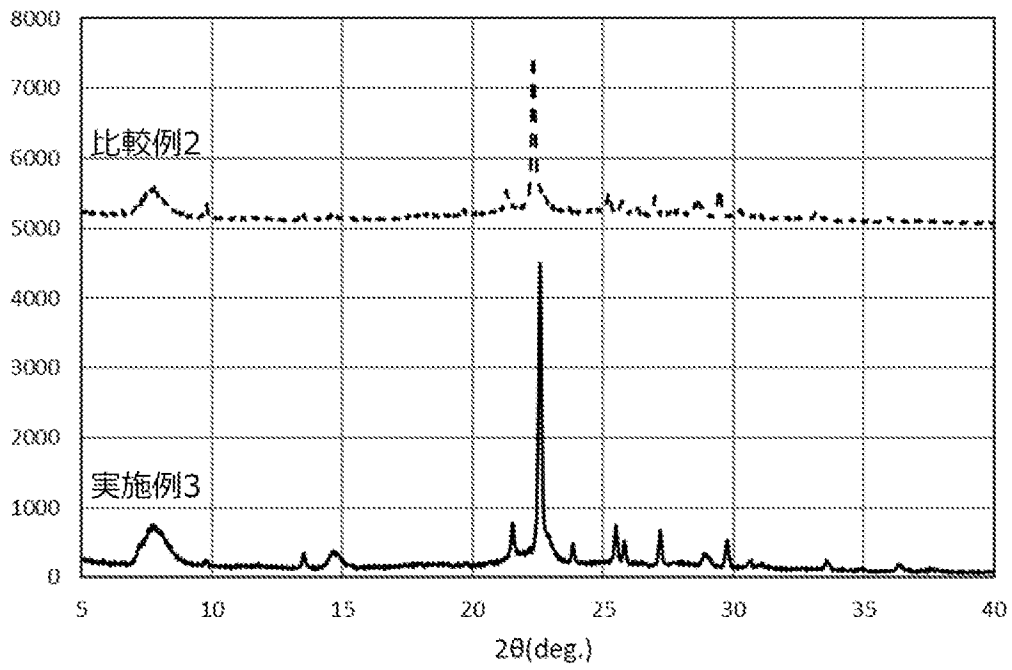
請求の範囲

- [請求項1] ゼオライトを準備する工程と、
前記ゼオライトと水を混合してゼオライト混合液を準備する工程と、
、
前記ゼオライト混合液に無機酸を含む溶液を連続して供給する工程
、を含む、ゼオライトの製造方法。
- [請求項2] 前記無機酸を含む溶液中の無機酸が5以下のpHを有する、請求項1に記載のゼオライトの製造方法。
- [請求項3] 前記ゼオライト1000gに対して、無機酸を含む溶液を3.0mL/分以下の速度で供給する、請求項1又は2に記載のゼオライトの製造方法。
- [請求項4] 前記ゼオライト1000gに対して、全体量で前記無機酸を200g以上供給する、請求項1又は2に記載のゼオライトの製造方法。
- [請求項5] 前記無機酸を含む溶液を連続して供給した後、無機酸を含む溶液とゼオライトを分離することなく、ゼオライトと無機酸を保持することを含む、請求項1又は2に記載のゼオライトの製造方法。
- [請求項6] 準備する前記ゼオライトは、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比が3以上の範囲内である、請求項1又は2に記載のゼオライトの製造方法。
- [請求項7] 準備する前記ゼオライトは、有機構造規定剤を使用することなく合成されたものである、請求項1又は2に記載のゼオライトの製造方法。
。
- [請求項8] 準備する前記ゼオライトが、BEA型、GIS型、MSE型、FAU型及びLTA型からなる群から選択される1種の骨格構造を有する、請求項1又は2に記載のゼオライトの製造方法。
- [請求項9] 準備する前記ゼオライトは、12員環の骨格構造を有する、請求項1又は2に記載のゼオライトの製造方法。
- [請求項10] 前記ゼオライト混合液に前記無機酸を含む溶液を連続して供給した後、得られる処理後のゼオライトの $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比が13

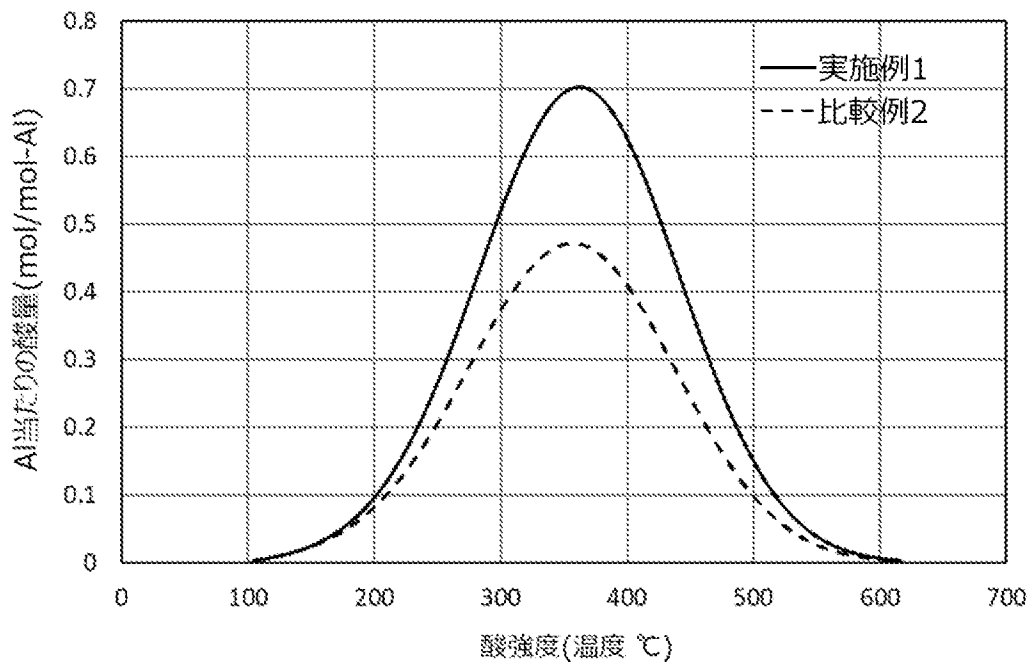
以上1000以下の範囲内である、請求項1又は2に記載のゼオライトの製造方法。

[請求項11] 前記無機酸が、リン酸、硫酸、塩酸、硝酸及びそれらの2つ以上の混合物からなる群から選択される、請求項1又は2に記載のゼオライトの製造方法。

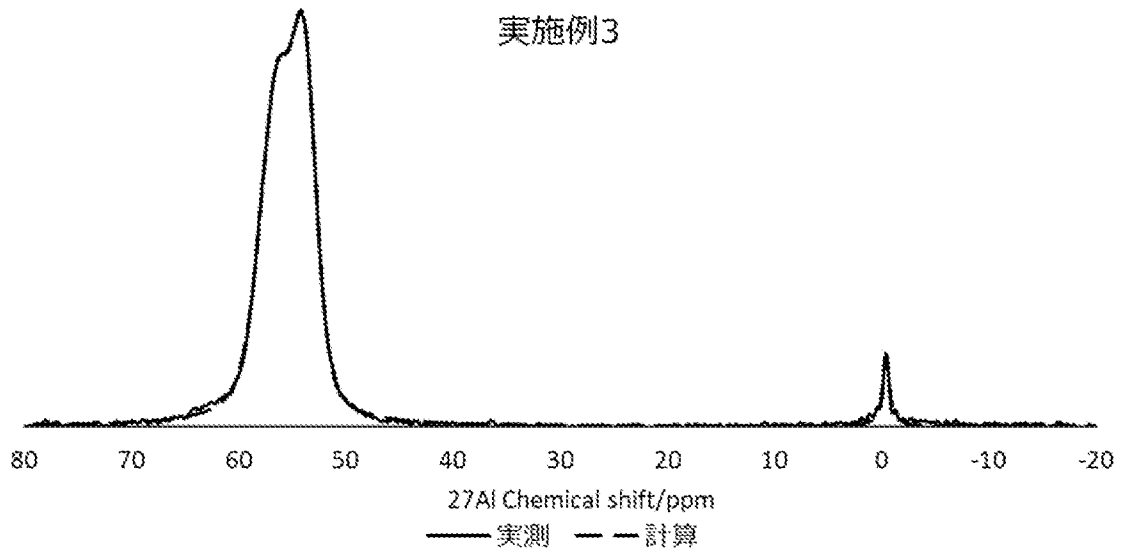
[図1]



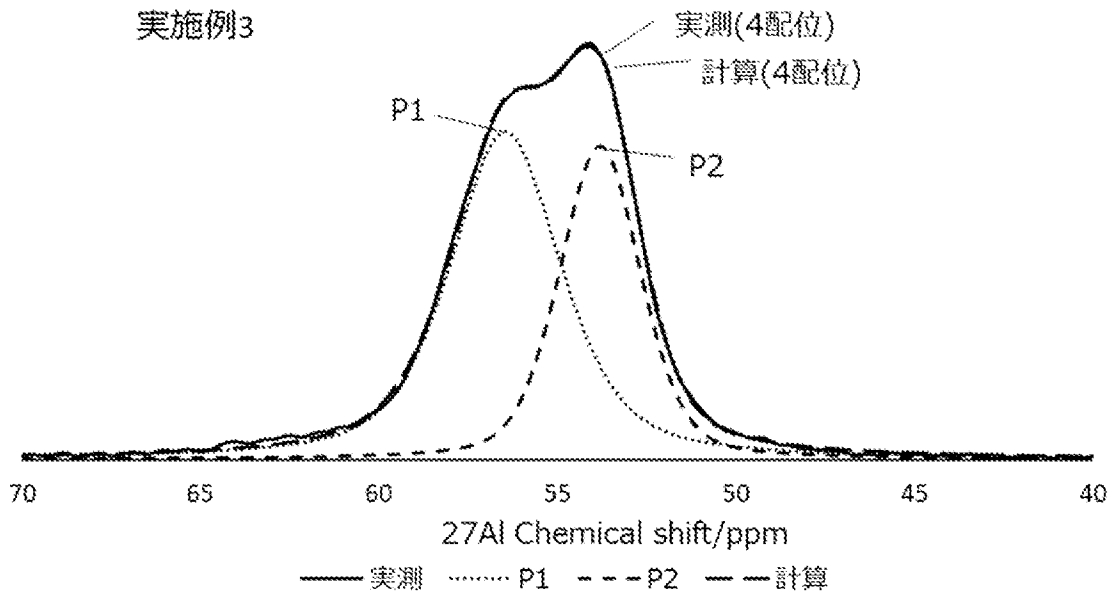
[図2]



[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/013014

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>C01B 39/46</i> (2006.01)i; <i>C01B 39/02</i> (2006.01)i FI: C01B39/46; C01B39/02 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) C01B39/02-39/48; B01J20/18; B01J29/04-29/80		
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 1971-2024 Registered utility model specifications of Japan 1996-2024 Published registered utility model applications of Japan 1994-2024		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CAplus/REGISTRY (STN)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 05-097427 A (CATALYSTS & CHEM. IND. CO., LTD.) 20 April 1993 (1993-04-20) claims, paragraphs [0001], [0003]-[0014], [0019], examples 1-3	1-6, 8-11
Y		7
X	US 2015/0182953 A1 (RIVE TECHNOLOGY, INC.) 02 July 2015 (2015-07-02) claims, paragraphs [0001]-[0004], [0011]-[0012], [0018], [0030], examples 2, 4-5	1-2, 4-6, 8-11
Y		7
Y	CN 112939013 A (CHINA UNIVERSITY OF PETROLEUM, BEIJING) 11 June 2021 (2021-06-11) claims, examples	7
Y	JP 2011-184277 A (HIROSHIMA UNIVERSITY) 22 September 2011 (2011-09-22) claims, examples, paragraph [0019]	7
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 "D" document cited by the applicant in the international application "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 23 May 2024		Date of mailing of the international search report 04 June 2024
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/JP2024/013014

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 102180479 A (FUDAN UNIVERSITY) 14 September 2011 (2011-09-14) claims, examples 1-9, paragraphs [0001]-[0013]	1-3, 5, 8-9, 11
Y		6, 10
Y	JP 2020-522453 A (UNIVERSITAT POLITECNICA DE VALENCIA) 30 July 2020 (2020-07-30) claims, examples, paragraphs [0011]-[0014]	6, 10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No. PCT/JP2024/013014

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 05-097427 A	20 April 1993	(Family: none)	
US 2015/0182953 A1	02 July 2015	WO 2015/100171 A1	
CN 112939013 A	11 June 2021	(Family: none)	
JP 2011-184277 A	22 September 2011	(Family: none)	
CN 102180479 A	14 September 2011	(Family: none)	
JP 2020-522453 A	30 July 2020	US 2020/0216326 A1	
		claims, examples, paragraphs [0009]-[0020]	
		WO 2018/224714 A1	
		EP 3636595 A1	
		ES 2692818 A1	
		CN 110997566 A	

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; C01B 39/02(2006.01)i FI: C01B39/46; C01B39/02		
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）） C01B39/02-39/48; B01J20/18; B01J29/04-29/80 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 1971-2024年 日本国実用新案登録公報 1996-2024年 日本国登録実用新案公報 1994-2024年		
国際調査で使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） CAplus/REGISTRY (STN)		
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	JP 05-097427 A (触媒化成工業株式会社) 20.04.1993 (1993-04-20) 特許請求の範囲, 段落0001, 0003-0014, 0019, 実施例1-3	1-6, 8-11
Y		7
X	US 2015/0182953 A1 (RIVE TECHNOLOGY, INC.) 02.07.2015 (2015-07-02) 請求の範囲, 段落0001-0004, 0011-0012, 0018, 0030, 実施例2, 4-5	1-2, 4-6, 8-11
Y		7
Y	CN 112939013 A (CHINA UNIVERSITY OF PETROLEUM, BEIJING) 11.06.2021 (2021-06-11) 請求の範囲, 実施例	7
Y	JP 2011-184277 A (国立大学法人広島大学) 22.09.2011 (2011-09-22) 特許請求の範囲, 実施例, 段落0019	7
X	CN 102180479 A (FUDAN UNIVERSITY) 14.09.2011 (2011-09-14) 請求の範囲, 実施例1-9, 段落0001-0013	1-3, 5, 8-9, 11
Y		6, 10
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> 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、一般的技術水準を示すもの “D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献 “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 23.05.2024	国際調査報告の発送日 04.06.2024	
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	JP 2020-522453 A (ユニベルシタット ポリテクニカ デ ヴァレンシア) 30.07.2020 (2020 - 07 - 30) 特許請求の範囲, 実施例, 段落0011-0014	6, 10

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/JP2024/013014

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 05-097427 A	20.04.1993	(ファミリーなし)	
US 2015/0182953 A1	02.07.2015	WO 2015/100171 A1	
CN 112939013 A	11.06.2021	(ファミリーなし)	
JP 2011-184277 A	22.09.2011	(ファミリーなし)	
CN 102180479 A	14.09.2011	(ファミリーなし)	
JP 2020-522453 A	30.07.2020	US 2020/0216326 A1 請求の範囲, 実施例, 段落 0009-0020	
		WO 2018/224714 A1	
		EP 3636595 A1	
		ES 2692818 A1	
		CN 110997566 A	