

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2006-206433

(P2006-206433A)

(43) 公開日 平成18年8月10日(2006.8.10)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
C O 1 B 39/04 (2006.01)	C O 1 B 39/04	4 G O 7 3
C 1 O G 45/64 (2006.01)	C 1 O G 45/64	4 G 1 6 9
C 1 O G 73/02 (2006.01)	C 1 O G 73/02	4 H O 2 9
B O 1 J 29/70 (2006.01)	B O 1 J 29/70	Z

審査請求 未請求 請求項の数 20 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2006-14606 (P2006-14606)	(71) 出願人	591007826
(22) 出願日	平成18年1月24日 (2006.1.24)		アンスティテュ フランセ デュ ペトロ ール
(31) 優先権主張番号	0500712		I N S T I T U T F R A N C A I S D U P E T R O L
(32) 優先日	平成17年1月24日 (2005.1.24)		フランス国 9 2 8 5 2 リュエイユ マ ルメゾン セデックス アヴニユ ド ボ ワープレオ 1エ4
(33) 優先権主張国	フランス (FR)	(74) 代理人	100083149
			弁理士 日比 紀彦
		(74) 代理人	100060874
			弁理士 岸本 瑛之助
		(74) 代理人	100079038
			弁理士 渡邊 彰
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 アミン化合物の混合物による Z B M - 3 O ゼオライトの新規合成方法

(57) 【要約】

【課題】ゼオライト構造にアルミニウムをより良好に組み込みつつより良好な結晶性を得ることのできる Z B M - 3 O ゼオライトの合成方法を提供する。

【解決手段】本発明は、固体ゼオライト Z B M - 3 O を合成する方法であって、i) 少なくとも1種の4価金属源、少なくとも1種の3価金属源、水および少なくとも2種のアミン化合物を含む混合物を調製し、結果としてゲルを生じさせる混合工程と、i i) 結晶固体の形成を可能にする条件下に該ゲルを維持する結晶化工程とを包含する方法に関する。本発明はまた、上記方法によって得られたゼオライト Z B M - 3 O に関する。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

固体ゼオライト Z B M - 3 0 の合成方法であって、

i) 少なくとも 1 種の 4 価金属源、少なくとも 1 種の 3 価金属源、水および少なくとも 2 種のアミン化合物を含む混合物を調製し、結果として、最終のゲルを生じさせる混合工程と、

i i) 結晶固体の形成を可能にする条件下に該ゲルを維持する結晶化工程とを包含する、方法。

【請求項 2】

アミン化合物は、アルキルアミン、アルキルジアミン、アルキルトリアミン、アルキルテトラミン、アルキルペンタミン、アルキルヘキサミン、ピロリジン、ピペラジン、アミノピペラジンおよびそれらの誘導体から選択される、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

アミン化合物は 1 ~ 2 0 の炭素原子を含む、請求項 1 または 2 に記載の方法。

【請求項 4】

4 価金属は、ケイ素およびゲルマニウムによって形成される群に含まれる、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 つに記載の方法。

【請求項 5】

3 価金属は、アルミニウム、ホウ素、鉄、ガリウム、インジウムおよびチタンによって形成される群に含まれる、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 つに記載の方法。

【請求項 6】

工程 i) は、4 価金属源、3 価金属源、水および少なくとも 2 種のアミン化合物を、最終のゲルを形成するように、攪拌しながら混合することによって行われる、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 つに記載の方法。

【請求項 7】

アミン化合物は、4 価金属源、3 価金属源および水に加えられる前に予め混合される、請求項 6 に記載の方法。

【請求項 8】

最終の混合物中の各アミン化合物 R_i の相対比率は、5 ~ 9 5 重量%である、請求項 6 または 7 に記載の方法。

【請求項 9】

アミン化合物の数が 2 種であり、各アミン化合物の比率が 5 0 重量%である、請求項 6 ~ 8 のいずれか 1 つに記載の方法。

【請求項 1 0】

工程 i) は、4 価金属源、3 価金属源および水の存在下に各有機アミン化合物のそれぞれから得られる少なくとも 2 種の前駆ゲルを、最終のゲルを形成するように混合することによって行われる、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 つに記載の方法。

【請求項 1 1】

最終の混合物中の各初期のゲルの比率は、5 ~ 9 5 重量%である、請求項 1 0 に記載の方法。

【請求項 1 2】

前駆ゲルの数が 2 種であり、各ゲルの比率が 5 0 重量%である、請求項 1 0 または 1 1 に記載の方法。

【請求項 1 3】

結晶化工程 i i) の間、工程 i) の間に得られた混合物が 1 0 0 ~ 2 0 0 の結晶化温度に、0 . 5 ~ 6 0 日の結晶化期間にわたって加熱され、該反応混合物は、結晶化工程の継続時間の間に激しく攪拌されるかまたは攪拌されない、請求項 1 ~ 1 2 のいずれか 1 つに記載の方法。

【請求項 1 4】

工程 i) の反応混合物にゼオライトの種が加えられる、請求項 1 ~ 1 3 のいずれか 1 つ

10

20

30

40

50

に記載の方法。

【請求項 15】

ゼオライトの種は、部分的または完全に、ZBM-30ゼオライトの種から形成される、請求項14に記載の方法。

【請求項 16】

結晶化工程 i i) において得られる生成物は、
i i i) 固体を結晶混合物から分離する工程；
i v) 固体を洗浄する工程；および
v) 固体を乾燥させる工程

の少なくとも1つを経る、請求項1～15のいずれか1つに記載の方法。

10

【請求項 17】

結晶化工程 i i) において得られる生成物は焼成工程を経る、請求項1～16のいずれか1つに記載の方法。

【請求項 18】

請求項1～17のいずれか1つの方法によって得られた固体結晶ZBM-30。

【請求項 19】

請求項18の結晶固体または請求項1～17のいずれか1つによって製造された結晶固体の、精油および石油化学における炭化水素の変換のための触媒または触媒担体としての使用。

【請求項 20】

20

水素化異性化または接触脱ろう反応のための請求項19による使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ゼオライトタイプの結晶固体の製造に関する。

【0002】

ゼオライト構造に3価元素を良好に組み込みつつ結晶性をより良好なものにすることは、当業者にとって不変の目標である。

【背景技術】

【0003】

新規なミクロ孔のモレキュラーシーブスについての研究により、最近の数年になって、非常に多種の当該分類の生成物が合成されるに至った。この結果、ゼオライト構造を有する非常に多種のアルミノケイ酸塩が開発された。これらのゼオライト構造を有するアルミノケイ酸塩は、特に、それらの化学組成、それらが含む細孔の直径およびそれらのミクロ孔系の形状および幾何学的配置によって特徴付けられる。

30

【0004】

特許文献1には、ZBM-30ゼオライトおよびその製造方法が記載されている。固体ZBM-30は、1種の有機アミンの存在下に合成される。このゼオライトのX線回折図は下記ピークを有する。

【0005】

40

【表 1】

d (Å)	I/I ₀
11.60	36
10.82	15
5.80	11
4.18	100
3.87	79
2.84	16

10

【0006】

特許文献2によると、トリエチレントラミンのみの存在下に合成された固体ZBM-30は、長鎖パラフィンの水素化異性化および炭化水素原料油の流動点の低下に特に有効である。

【0007】

このような結晶固体、特にZBM-30を製造する場合、当業者は、ゼオライト構造にアルミニウムをより良好に組み込みつつより良好な結晶性を得ようと努めるだろう。

20

【特許文献1】欧州特許第0046504号明細書

【特許文献2】欧州特許出願第11462166号明細書

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明は、ゼオライト構造にアルミニウムをより良好に組み込みつつより良好な結晶性を得ることのできる結晶固体、特にZBM-30を製造する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】

この研究の過程で、本出願人は、驚くべきことに、少なくとも2種のアミン化合物の混合物を含む有機テンプレートを用いることによって上記記載に沿うZBM-30タイプのゼオライトの製造が促進されることを発見した。

30

【0010】

本発明は、少なくとも2種のアミン化合物の混合物を用いて固体ゼオライトZBM-30を合成するための新規な方法に関する。

【0011】

従来技術において提示されたものと比較した場合、本発明の製造方法は、より効率的であり、ゼオライト構造へのアルミニウムのより良好な組み込みが可能である。

【0012】

本発明は、固体ゼオライトZBM-30の合成方法であって、i) 少なくとも1種の4価金属源、少なくとも1種の3価金属源、水および少なくとも2種のアミン化合物を含む混合物を調製し、結果として、最終のゲルを生じさせる混合工程と、ii) 結晶固体の形成を可能にする条件下に該ゲルを維持する結晶化工程とを包含するものである。

40

【0013】

上記本発明の方法において、アミン化合物は、アルキルアミン、アルキルジアミン、アルキルトリアミン、アルキルテトラミン、アルキルペンタミン、アルキルヘキサミン、ピロリジン、ピペラジン、アミノピペラジンおよびそれらの誘導体から選択されることが好ましい。

【0014】

50

上記本発明の方法において、アミン化合物は 1 ~ 2 0 の炭素原子を含むことが好ましい。

【 0 0 1 5 】

上記本発明の方法において、4 価金属は、ケイ素およびゲルマニウムによって形成される群に含まれることが好ましい。

【 0 0 1 6 】

上記本発明の方法において、3 価金属は、アルミニウム、ホウ素、鉄、ガリウム、インジウムおよびチタンによって形成される群に含まれることが好ましい。

【 0 0 1 7 】

上記本発明の方法において、工程 i) は、4 価金属源、3 価金属源、水および少なくとも 2 種のアミン化合物を、最終のゲルを形成するように、攪拌しながら混合することによって行われることが好ましい。

10

【 0 0 1 8 】

上記本発明の方法において、アミン化合物は、4 価金属源、3 価金属源および水に加えられる前に予め混合されることが好ましい。

【 0 0 1 9 】

上記本発明の方法において、最終の混合物中の各アミン化合物 R_i の相対比率は、5 ~ 9 5 重量 % であることが好ましい。

【 0 0 2 0 】

上記本発明の方法において、アミン化合物の数が 2 種であり、各アミン化合物の比率が 5 0 重量 % であることが好ましい。

20

【 0 0 2 1 】

上記本発明の方法において、工程 i) は、4 価金属源、3 価金属源および水の存在下に各有機アミン化合物のそれぞれから得られる少なくとも 2 種の前駆ゲルを、最終のゲルを形成するように混合することによって行われることが好ましい。

【 0 0 2 2 】

上記本発明の方法において、最終の混合物中の各初期のゲルの比率は、5 ~ 9 5 重量 % であることが好ましい。

【 0 0 2 3 】

上記本発明の方法において、前駆ゲルの数が 2 種であり、各ゲルの比率が 5 0 重量 % であることが好ましい。

30

【 0 0 2 4 】

上記本発明の方法において、結晶化工程 i i) の間、工程 i) の間に得られた混合物が 1 0 0 ~ 2 0 0 の結晶化温度に、0 . 5 ~ 6 0 日の結晶化期間にわたって加熱され、該反応混合物は、結晶化工程の継続時間の間に激しく攪拌されるかまたは攪拌されないことが好ましい。

【 0 0 2 5 】

上記本発明の方法において、工程 i) の反応混合物にゼオライトの種が加えられることが好ましい。

【 0 0 2 6 】

上記本発明の方法において、ゼオライトの種は、部分的または完全に、Z B M - 3 0 ゼオライトの種から形成されることが好ましい。

40

【 0 0 2 7 】

上記本発明の方法において、結晶化工程 i i) において得られる生成物は、i i i) 固体を結晶混合物から分離する工程 ; i v) 固体を洗浄する工程 ; および v) 固体を乾燥させる工程の少なくとも 1 つを経ることが好ましい。

【 0 0 2 8 】

上記本発明の方法において、結晶化工程 i i) において得られる生成物は焼成工程を経ることが好ましい。

【 0 0 2 9 】

50

また、本発明は、上記本発明のいずれか 1 つの方法によって得られた固体結晶 Z B M - 3 0 である。

【 0 0 3 0 】

また、本発明は、上記本発明の結晶固体または上記本発明のいずれか 1 つによって製造された結晶固体の、精油および石油化学における炭化水素の変換のための触媒または触媒担体としての使用である。

【 0 0 3 1 】

上記本発明の使用は、水素化異性化または接触脱ろう反応のためであることが好ましい。

【 発明の効果 】

10

【 0 0 3 2 】

本発明は、固体ゼオライト Z B M - 3 0 を合成する方法であって、i) 少なくとも 1 種の 4 価金属源、少なくとも 1 種の 3 価金属源、水および少なくとも 2 種のアミン化合物を含む混合物を調製し、結果としてゲルを生じさせる混合工程と、ii) 結晶固体の形成を可能にする条件下に該ゲルを維持する結晶化工程とを包含する方法、および、上記方法によって得られたゼオライト Z B M - 3 0 に関し、少なくとも 2 種のアミン化合物の混合物を含む有機テンプレートを用いることによって、ゼオライト構造にアルミニウムをより良好に組み込みつつより良好な結晶性を得ることのできる結晶固体の製造方法を提供することができる。

【 発明を実施するための最良の形態 】

20

【 0 0 3 3 】

本発明は、固定結晶 Z B M - 3 0 を合成するための新規な方法に関する。前記固体は、酸化物のモルについて無水化合物として表される、一般式： $m X O_2 : n Z_2 O_3 : q_i R_i : r M_{2/p} O$ によって定義される化学組成を有する（式中、M は原子価 p を有する 1 以上のカチオンを示し、 R_i はアミン化合物 i (i は 2 以上の自然数) を示し、X は 1 以上の異なる 4 価元素を示し、Z は少なくとも 1 つの 3 価元素を示し、m、n、r は、それぞれ、 $X O_2$ 、 $Z_2 O_3$ 、 $M_{2/p} O$ のモル数を示し、 q_i は、 R_i のモル数を示す）。

【 0 0 3 4 】

したがって、本発明は、固体ゼオライト Z B M - 3 0 の合成方法であって、
i) 少なくとも 1 種の 4 価金属源、少なくとも 1 種の 3 価金属源、水および少なくとも 2 種のアミン化合物を含む混合物を調製し、結果として、ゲルを生じさせる混合工程と、
ii) 結晶固体の形成を可能にする条件下に該ゲルを維持する結晶化工程とを包含する方法を提供する。

30

【 0 0 3 5 】

本発明において用いられるアミン化合物は、アルキルアミン、アルキルジアミン、アルキルトリアミン、アルキルテトラミン、アルキルペンタミン、アルキルヘキサミン、ピロリジン、ピペラジン、アミノピペラジンおよびそれらの誘導体を含む。

【 0 0 3 6 】

好ましくは、有機アミン化合物は、1 ~ 2 0 の炭素原子を含む。

40

【 0 0 3 7 】

4 価金属は、ケイ素およびゲルマニウムによって形成される群に含まれる。好ましくは、4 価金属はケイ素である。

【 0 0 3 8 】

有利には、元素 X がケイ素である場合に、シリカ源は、現在ゼオライトの合成において用いられるいかなるものであってもよく、例えば、固体の粉体状シリカ、ケイ酸、コロイド状シリカまたは溶解状シリカまたはテトラエトキシシラン (T E O S) が挙げられる。用いられてよい粉体状シリカ源は、沈殿させられたシリカ、特に、ケイ酸のアルカリ金属塩の溶液からの沈殿によって得られたもの、例えば、エアロジル (登録商標) シリカ、熱分解法シリカ (例えば「C A B - O - S I L」) およびシリカゲルを含む。異なる粒子

50

サイズ、例えば、10～15 nmの範囲または40～50 nmの範囲の平均等価円直径（mean equivalent diameter）を有するコロイド状シリカ（例えば、「LUDOX（登録商標）」のような商用名の元で売られるもの）を用いることが可能である。

【0039】

3価金属は、アルミニウム、ホウ素、鉄、ガリウム、インジウムおよびチタンを含む。好ましくは、選択される3価金属はアルミニウムである。

【0040】

3価金属がアルミニウムである好ましい場合において、好ましいアルミナ源は、アルミン酸ナトリウムまたは例えば、塩化物、硝酸塩、水酸化物または硫酸塩等のアルミニウム塩、アルミニウムアルコキシド、アルミナ自体（好ましくは、水和されたまたは水和化可能な形態のもの、例えば、コロイド状アルミナ、プソイドペーマイト、ガンマアルミナまたはアルファまたはベータ三水和物）である。上記供給源の混合物を用いることも可能である。

10

【0041】

Mは原子価pを有するカチオンであり、好ましくは、Mはアルカリカチオン（IA族）であり、より好ましくは、Mはナトリウムカチオンである。

【0042】

工程i)の間に得られる混合物の組成は、次のように記載されてよい：

$mXO_2 : nZ_2O_3 : pH_2O : q_iR_i : rM_2/pO$

・ $m=100$ ；

・ nは0～50である；

・ pは0～160である；

・ q_i は0.05～20である；

・ rは0～10である。

20

【0043】

好ましくは、合成中にアルカリ金属は導入されない。

【0044】

合成方法は、少なくとも1種の4価金属源、少なくとも1種の3価金属源、水および有機テンプレートとして作用する少なくとも2種のアミン化合物を含む反応混合物を調製する混合工程i)を包含する。

30

【0045】

混合工程i)は、本発明の2つの好ましい態様にしたがって行われてよい。

【0046】

a) 第1の実施態様：工程i)は、4価金属源、3価金属源、水および少なくとも2種のアミン化合物を、最終のゲルを形成するように攪拌しながら混合してことによって行われる。混合する順序は変更されてもよい。

【0047】

1つの変形では、アミン化合物が予め混合され、その後に、この混合物によって形成される有機テンプレートが反応混合物の他の要素に加えられてもよい。

【0048】

次いで、得られる最終のゲルは結晶化工程ii)を経る。

40

【0049】

最終の混合物中の各アミン化合物 R_i の相対的な比率は、5～95重量%、好ましくは20～80重量%である。

【0050】

より好ましくは、アミン化合物の数が2種である場合、各アミン化合物の比率は50重量%である。

【0051】

b) 第2の実施形態：工程i)は、4価金属源、3価金属源および水の存在下に各有機アミン化合物のそれぞれから得られる少なくとも2種の前駆ゲル（有機アミン化合物はそ

50

れぞれ各前駆ゲルの有機テンプレートとして機能する)を、最終のゲルを形成するように混合することによって行われる。

【0052】

各前駆ゲルはホモジナイズされ、静止条件の下に0.5～48時間の期間にわたり0～200の温度で放置される。

【0053】

各前駆ゲルは、0～200の温度で、攪拌しながら、5～60分の期間にわたり混合される。

【0054】

最終の混合物中の各前駆ゲルの比率は5～95重量%、好ましくは20～80重量%である。 10

【0055】

より好ましくは、ゲルの数が2種である場合に、各ゲルの比率は50重量%である。

【0056】

本発明の合成方法は、工程i)の間に得られる最終のゲルを、結晶固体の形成を可能にする条件の下に維持する結晶化工程ii)を包含する。

【0057】

この工程は、当業者に知られるあらゆる方法を用いて行われてよく、好ましくは、オートクレーブ内で行われる。ゲルは、有利には、自発の反応圧力下の水熱条件の下に置かれるが、場合によっては、ガス、例えば窒素が加えられてもよい。 20

【0058】

有利には、結晶化工程ii)の間、工程i)の間に得られた混合物は、100～200、好ましくは135～175の結晶化温度に、0.5～60日、好ましくは1.5～20日の結晶化期間にわたり加熱される。結晶を得るのに必要な期間は、概して、ゲル中の試剤の組成、攪拌条件および反応温度に応じて1時間～数ヶ月の間で変動する。反応混合物は、結晶化工程期間の間、激しく攪拌されてもされなくてもよい。好ましくは、反応混合物は激しく攪拌される。

【0059】

不純物を上回って固体結晶ZBM-30を優先的に形成するのに必要な時間を短縮するためにゼオライトの種を工程i)の反応混合物に加えることは有利であり得る。好ましくは、加えられるゼオライトの種は、完全にまたは部分的に、固体ZBM-30の結晶を含む。ゼオライトの種は、概して、反応混合物において用いられる酸化物 XO_2 、好ましくはシリカの重量の0.01～10%の比率で加えられる。 30

【0060】

反応終了時に、固体相は、ろ過および洗浄され、この時点で、乾燥、脱水および焼成および/またはイオン交換等の次の工程の準備が整う。これらの工程のために、当業者に知られる従来の方法の全てが採用されてよい。

【0061】

好ましくは、結晶化工程ii)で得られる生成物は、下記工程の少なくとも1つを経る： 40

iii) 固体を結晶混合物から分離する工程；

iv) 固体を洗浄する工程；および

v) 固体を乾燥させる工程。

【0062】

結晶固体は、概して、ろ過等の当業者に知られるあらゆる方法を用いて混合物から分離される。次いで、固体は、水またはTHF(テトラヒドロフラン)により洗浄される。

【0063】

乾燥工程v)は、概して、50～150の温度で、12～30時間の期間にわたり行われる。

【0064】

乾燥は、好ましくは、大気圧で行われるが、減圧下に行われてもよい。

【0065】

好ましくは、イオン交換工程は、合成の終了時に、ゼオライトをアンモニウムまたは酸型にするために、当業者に知られるあらゆるイオン交換技術を用いて行われる。

【0066】

好ましくは、焼成工程は、合成の終了時に、ゼオライト固体の多孔性 (porosity) を露出させるために、アミン化合物を分解することによって行われる。前記焼成工程は、有利には、空気 (または酸化性媒体) 中、300 ~ 800 の温度で行われてよい。

【0067】

本発明はまた、上記の製造方法によって得られた固体 ZBM - 30 に関する。

10

【0068】

製造された固体 ZBM - 30 は、精油および石油化学における炭化水素の変換、より特定のには水素化異性化 (hydroisomerization) または接触脱ろう反応 (catalytic dewaxing reaction) のための触媒または触媒担体として用いられてよい。

【0069】

本発明は、下記実施例において例示されることになる。

【実施例1】

【0070】

前駆ゲルの調製 (ゲルを混合することによる ZBM - 30 の合成)

下記合成プロトコルを用いて前駆ゲルが調製された (各有機アミン化合物について記載された)。

20

【0071】

・トリエチレントラミンをベースとする前駆ゲル: 23.0775 g のトリエチレントラミン (Acros 96%) の溶液が 23.0775 g の水中に調製された。この溶液に 3.845 g のエアロジル (登録商標) ($\text{UCB } 380 \text{ m}^2 / \text{g}$)、続いて 0.082 g の $\text{Al}(\text{OH})_3$ (Merck) が、連続的に攪拌しながら加えられた。

【0072】

・ヘキサメチレンジアミンをベースとする前駆ゲル: 25 g のヘキサメチレンジアミン (Acros 99.5 + %) の溶液が 25 g の水中に調製された。この最初の溶液に 4 g のエアロジル (登録商標) ($\text{UCB } 380 \text{ m}^2 / \text{g}$)、続いて 0.065 g の $\text{Al}(\text{OH})_3$ (Merck) が、連続的に攪拌しながら加えられた。

30

【0073】

・オクチルアミンをベースとする前駆ゲル:

溶液 A: 0.85 g の H_2SO_4 (Merck) が 6 g の水に加えられた。

【0074】

溶液 B: 2.1 g の TMA - Br (Janssen) および 9.05 g のオクチルアミン (Aldrich 98%) が、20.5 g の水に加えられた。

【0075】

溶液 C: 0.35 g の $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ が 5 g の H_2O に希釈された。

【0076】

溶液 A および 9.35 g の水ガラス (重量による組成: 27% SiO_2 , 8% Na_2O , 65% H_2O) が、激しく攪拌しながら混合され、次いで、溶液 B、続いて溶液 C が加えられた。

40

【0077】

・プロピルアミンをベースとする前駆ゲル:

溶液 A: 0.034 g の $\text{Al}(\text{OH})_3$ (Fluka 64/66%) が 8.165 g の水ガラス (重量による組成: 27% SiO_2 , 8% Na_2O , 65% H_2O) (Merck) に希釈された。

【0078】

溶液 B: 0.766 g の H_2SO_4 (Merck) が 16.477 g の水に加えられた。

50

【 0 0 7 9 】

溶液 C : 1 8 . 2 6 8 2 g の H_2O および 3 . 5 6 5 g のプロピルアミン (Aldrich 9 8 %) が 1 . 3 3 7 g の H_2O および 1 . 3 3 7 g の T M A - C 1 (Janssen) に加えられた。

【 0 0 8 0 】

最初に溶液 A および B が、激しく攪拌しながら混合され、続いて溶液 C が混合された。

【 0 0 8 1 】

・エチレンジアミンをベースとする前駆ゲル : 5 g のエアロジル (登録商標) (UCB, $380\text{ m}^2/\text{g}$) が、激しく攪拌しながら 0 . 0 6 2 5 g のアルミン酸ナトリウム (Riedel de Haen) および 3 3 . 8 2 5 g の H_2O の溶液に加えられ、続いて、1 1 . 6 2 5 g のエチレンジアミン (Acros 9 9 %) が加えられた。

【 実施例 2 】

【 0 0 8 2 】

室温で前駆ゲルを混合することによる Z S M - 3 0 の合成

第 1 のタイプのゲルの混合に関して、各個々の前駆ゲルの調製は実施例 1 に記載されたように行われた。調製の後、各ゲル前駆体は少なくとも 2 時間にわたり室温で放置された。次いで、各前駆ゲルは、最初にホモジナイズされ、他の前駆ゲルと (5 0 / 5 0 の重量 / 重量比で)、攪拌しながら 1 0 分間にわたり混合された (表 1)。結果として生じた最終のゲルは、テフロン (登録商標) 内張り型オートクレーブに置かれ、1 7 0 で攪拌しながら加熱された (表 1)。各ゲル混合物のために、異なる合成期間が採用された。

【 0 0 8 3 】

【 表 2 】

表 1 : 成熟したゲルの室温での混合—ゼオライトの合成

サンプル	2つのゲルにおけるテンプレートの組み合わせ	ゲルの S i / A l	合成期間 (日)
S 1	ヘキサメチレンジアミン + トリエチレンテトラミン	6 9	8
S 2	ヘキサメチレンジアミン + トリエチレンテトラミン	6 9	4
S 3	オクチルアミン + トリエチレンテトラミン	6 7	8
S 4	オクチルアミン + エチレンジアミン	1 9 5	3
S 5	エチレンジアミン + ヘキサメチレンジアミン	1 4 5	3
S 6	エチレンジアミン + ヘキサメチレンジアミン	1 4 5	6
S 7	エチレンジアミン + ヘキサメチレンジアミン	1 4 5	1 . 5
S 8	エチレンジアミン + ヘキサメチレンジアミン	1 4 5	1 3
S 9	オクチルアミン + エチレンジアミン	1 9 5	1 . 5

【実施例 3】

【0084】

100 で前駆ゲルを混合することによる ZBM-30 の合成

実施例 2 に記載されたゲル混合方法の場合のように、各前駆ゲルは、実施例 1 に記載された調製を基礎にして調製された。前駆ゲルは、別々にステンレス綱のオートクレーブにおいて 100 で 24 時間にわたり攪拌なしで成熟させられた。次いで、加熱が停止され、オートクレーブは、冷却水浴において冷却された。前駆ゲル (50 / 50 比, 重量%) が空气中でゆっくり 10 分にわたり混合され (表 2)、ステンレス綱オートクレーブに移され、170 に加熱され、攪拌された (表 2)。

【0085】

10

【表 3】

表 2 : 加熱により成熟したゲルを混合することによる ZBM-30 ゼオライトの合成

サンプル	2つのゲルにおけるアミン化合物の組み合わせ	ゲルの Si / Al	合成期間 (日)
S10	トリエチレンテトラミン +ヘキサメチレンジアミン	69	8
S11	エチレンジアミン +プロピルアミン	189	3
S12	トリエチレンテトラミン +プロピルアミン	68	8
S13	トリエチレンテトラミン +オクチルアミン	67	8
S14	トリエチレンテトラミン +エチレンジアミン	117	7
S15	トリエチレンテトラミン +オクチルアミン	67	4
S16	トリエチレンテトラミン +エチレンジアミン	117	4
S17	トリエチレンテトラミン +ピロリジン	97	7
S18	オクチルアミン +エチレンジアミン	195	5
S21	トリエチレンテトラミン +ヘキサメチレンジアミン	69	2

20

30

40

【実施例 4】

【0086】

アミン化合物の混合物の形態の有機テンプレートを用いる ZBM-30 ゲルの調製

・トリエチレンテトラミン - ピロリジンの組み合わせ

トリエチレンテトラミン (46.155 g) (Acros 96%) およびピロリジン (23.08 g) (Fluka 99%) の溶液が 46.155 g の H₂O 中で調製された。7.69 g のエアロジル (登録商標) (UCB 380 m² / g)、続いて 0.165 g の Al(OH)₃ (Merck) が、連続的に攪拌しながら加えられた。

50

【 0 0 8 7 】

・ トリエチレンテトラミン - ヘキシルアミンの組み合わせ

トリエチレンテトラミン (Acros 96%) の溶液 (46.155 g) が 46.155 g の H_2O 中で調製された。7.69 g のエアロジル (登録商標) (UCB 380 m² / g)、続いて 23.08 g のヘキシルアミン (Aldrich 98%) および 0.165 g の $Al(OH)_3$ (Merck) が、連続的に攪拌しながら加えられた。

【 実施例 5 】

【 0 0 8 8 】

アミン化合物の混合物の形態の有機テンプレートを用いる ZBM - 30 の合成

この態様の合成のために、アミン化合物の混合物が有機テンプレートとして用いられた；混合物の第 1 のアミン化合物はトリエチレンテトラミンであった；第 2 の化合物は、ピロリジンまたはヘキシルアミンのいずれかであった。第 2 のアミン化合物の量は、ゲルにおいてトリエチレンテトラミンの量の重量の 50% であった。アミン化合物の各組み合わせのための最終のゲルを調製するためのプロトコルは以下の通りである。

【 0 0 8 9 】

ステンレス綱オートクレーブにゲルが移され、攪拌しながら 170 に加熱された (表 3)。アミン化合物の各混合物のために、2 種の合成期間が採用された。

【 0 0 9 0 】

【 表 4 】

表 3 : アミン化合物の混合物の形態の有機テンプレートを用いるゼオライトの合成

サンプル	テンプレートの混合物	ゲルの Si / Al	合成期間 (日)
S 1 9	トリエチレンテトラミン +ピロリジン	6 0	7
S 2 0	トリエチレンテトラミン +ヘキシルアミン	6 0	7
S 2 2	トリエチレンテトラミン +ピロリジン	6 0	3
S 2 3	トリエチレンテトラミン +ヘキシルアミン	6 0	3

【 実施例 6 】

【 0 0 9 1 】

本発明 (トリエチレンテトラミン + ヘキシルアミン) にしたがって製造された固体 ZBM - 30 およびトリエチレンテトラミンのみの存在下に合成された固体 ZBM - 30 (比較) の Si および Al の組成

固体 S 2 0 は、実施例 5 にしたがってトリエチレンテトラミン + ヘキシルアミン溶液 (50 重量% / 50 重量%) の形態の有機テンプレートにより合成された。

【 0 0 9 2 】

固体 S 2 4 は、EP - A - 0 0 4 6 5 0 4 にしたがって単一の有機テンプレートとしてのトリエチレンテトラミンにより合成された。

【 0 0 9 3 】

【表 5】

表 4：固体の組成

サンプル	有機テンプレート	Si / Al (ゲル)	合成期間 (日)	Si / Al (固体)
S 2 0	トリエチレンテトラミン ＋ヘキシルアミン	6 0	7	5 6
S 2 4	トリエチレンテトラミン	6 0	7	6 5

10

【 0 0 9 4 】

合成後の固体における Si および Al の組成は X 線蛍光によって測定され、最初のゲルの Si , Al 組成と比較された。

【 0 0 9 5 】

ゲルの組成を同じとすると、有機テンプレートが 2 種のアミンから構成された場合に最終固体の Si / Al 比はより良好になった。この結果、アルミニウムの組み込み (incorporation) が、アミン化合物の混合物の場合により良好であった。

フロントページの続き

(74)代理人 100069338

弁理士 清末 康子

(72)発明者 ガエル アストイ

フランス国 フォントネ ス ボワ リュ ポール ランジュヴァン 2

(72)発明者 ヨハン マルテンス

ベルギー国 フルデンベルク ボルハイデシュトラッセ 2 5

(72)発明者 エマニュエル ギュイヨン

フランス国 ヴェルネゾン シュマン ドゥ コルセル 6 1 6

F ターム(参考) 4G073 CZ41 FB01 FB02 FB11 FB21 FC17 FC18 FD01 FD13 FD17

GA03 UA01 UA02

4G169 AA08 BA07A BA07B BE14C CB41 CC06 CC14 DA05

4H029 CA00 DA00