

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5449143号
(P5449143)

(45) 発行日 平成26年3月19日(2014.3.19)

(24) 登録日 平成26年1月10日(2014.1.10)

(51) Int.Cl.

F I

C O 1 B 39/48 (2006.01)

C O 1 B 39/48

請求項の数 14 (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2010-509858 (P2010-509858)	(73) 特許権者	591007826
(86) (22) 出願日	平成20年4月14日(2008.4.14)		イエフベ エネルジ ヌヴェル
(65) 公表番号	特表2010-527902 (P2010-527902A)		I F P E N E R G I E S N O U V E L
(43) 公表日	平成22年8月19日(2010.8.19)		L E S
(86) 国際出願番号	PCT/FR2008/000525		フランス国 9 2 8 5 2 リュエイユ マ
(87) 国際公開番号	W02008/152214		ルメゾン セデックス アヴニユ ド ボ
(87) 国際公開日	平成20年12月18日(2008.12.18)		ワープレオ 1 エ 4
審査請求日	平成23年4月11日(2011.4.11)	(74) 代理人	100060874
(31) 優先権主張番号	0703701		弁理士 岸本 瑛之助
(32) 優先日	平成19年5月25日(2007.5.25)	(74) 代理人	100079038
(33) 優先権主張国	フランス (FR)		弁理士 渡邊 彰
		(74) 代理人	100106091
			弁理士 松村 直都

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 E U - 1 ゼオライトの新規な調製方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

1 0 ~ 1 0 0 の範囲の $X O_2 / Y_2 O_3$ 比を有する E U - 1 ゼオライトを調製する方法であって、

a) 水性媒体中で、少なくとも1種の酸化物 $X O_2$ の少なくとも1種の源、少なくとも1種の酸化物 $Y_2 O_3$ の少なくとも1種の源および少なくとも1種の有機テンプレート Q を混合する工程であって、X はケイ素および/またはゲルマニウムから選択され、Y はアルミニウム、鉄、ガリウムおよびホウ素から選択され、Q はヘキサメトニウムヒドロキシドであり、前記反応混合物は、

$$\begin{array}{ll}
 X O_2 / Y_2 O_3 & : 1 0 \sim 1 0 0 ; \\
 O H ^ - / X O_2 & : 0 . 1 \sim 6 . 0 ; \\
 (M ^ + + Q) / Y_2 O_3 & : 0 . 5 \sim 1 0 0 ; \\
 Q / (M ^ + + Q) & : 0 . 1 \sim 1 ; \\
 H_2 O / X O_2 & : 1 \sim 1 0 0 ; \\
 M ^ + / X O_2 & : 0 \sim 0 . 1 5
 \end{array}$$

(式中、 $M ^ +$ はアルカリ金属およびアンモニウムから選択される一価カチオンを示す) のモル組成を有する、工程と、

b) 工程 a) から得られた反応混合物を 2 0 0 未満の温度で乾燥させる工程と、

c) 工程 b) から得られた乾燥反応混合物をオートクレーブ中で水熱処理する工程であって、該乾燥反応混合物は、オートクレーブの底部において液相と接触しない、工程と

10

20

を包含する方法。

【請求項 2】

X はケイ素であり、Y はアルミニウムである、請求項 1 に記載の調製方法。

【請求項 3】

$M^+ / X O_2$ は 0.01 ~ 0.12 の範囲である、請求項 1 または 2 に記載の調製方法。

【請求項 4】

M^+ はナトリウム Na^+ である、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 つに記載の調製方法。

【請求項 5】

$Na^+ / Si O_2$ 比は 0.01 ~ 0.12 の範囲である、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 つに記載の調製方法。 10

【請求項 6】

LTA、LTL、FAU、MOR、MAZ、OFF、FER、ERI、BEA、MFI、MTW、MTT、LEV、TON、NES または EUO の構造型を有する結晶固体を含む種結晶が用いられ、結晶種は、一般的に、 $0.0001 \sim 0.1 X O_2$ の範囲の種結晶 / $X O_2$ の重量比で加えられる、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 つに記載の調製方法。

【請求項 7】

反応混合物を乾燥させる工程 b) は、120 未満の温度で行われる、請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 つに記載の調製方法。

【請求項 8】

反応混合物を乾燥させる工程 b) は、100 未満の温度で行われる、請求項 7 に記載の調製方法。 20

【請求項 9】

工程 b) から得られた、完全に乾燥させられた反応混合物、すなわち、0% に等しい重量による量 h の水を含有する反応混合物がオートクレーブに導入され、質量 H の蒸留水がオートクレーブの底部に導入される、請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 つに記載の調製方法。

【請求項 10】

工程 b) から得られた、部分的に乾燥させられた反応混合物、すなわち、重量による量 h の水を含有する反応混合物がオートクレーブに導入され、質量 H の蒸留水がオートクレーブの底部に導入される、請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 つに記載の調製方法。 30

【請求項 11】

水の質量含有量 h に部分的に乾燥させられた工程 b) から得られた反応混合物が、オートクレーブに導入される、請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 つに記載の調製方法。

【請求項 12】

工程 c) は、自己生成反応圧力および 120 ~ 200 の範囲の温度の水熱条件下に行われる、請求項 1 ~ 11 のいずれか 1 つに記載の調製方法。

【請求項 13】

反応時間は、1 日と 3 週間との間である、請求項 12 に記載の調製方法。

【請求項 14】

反応時間は、2 ~ 8 日の範囲である、請求項 13 に記載の調製方法。 40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、10 ~ 100 の範囲の $X O_2 / Y_2 O_3$ 比、特に 10 ~ 100 の範囲の $Si O_2 / Al_2 O_3$ 比を有する EU-1 ゼオライトを調製するための新規な方法であって、反応混合物を調製する工程の後および水熱処理工程 c) の前に行われる乾燥工程 b) を用いる方法に関する。

【背景技術】

【0002】

構造型 EUO を有する EU-1 ゼオライトは、従来技術（非特許文献 1）において記載 50

され、 4.1×5.7 の細孔径を有する一次元ミクロ孔骨格を有している ($1 = 1$ オングストローム $= 1 \times 10^{-10}$ m)。N. A. Briscoeらは、そのような一次元チャンネルは、 8.1 の深さおよび 6.8×5.8 の径を有するサイドポケットを有することを示した (非特許文献 2)。

【0003】

特許文献 1 には、式：

少なくとも 10 の $XO_2 : Y_2O_3 : 0.5 - 1.5 R_{2/n}O : 0 - 100 H_2O$ (式中、R は n 価を有するカチオンを示し、X はケイ素および / またはゲルマニウムを示し、Y はアルミニウム、鉄、ガリウム、ホウ素から選択される少なくとも 1 種の元素を示す)

を有する EU - 1 ゼオライト並びにこの EU - 1 ゼオライトを調製する方法が記載されている。調製方法は、水溶性媒体中で元素 X の少なくとも 1 種の源、元素 Y の少なくとも 1 種の源およびテンプレート Q としての機能を果たす窒素含有有機化合物 (これは、 β -ジアンモニウムポリメチレンのアルキル化された誘導体または前記誘導体の分解生成物または前記誘導体の前駆体のいずれかである) を混合する工程を包含する。反応混合物は、次いで、自己生成圧力下、 $85 \sim 250$ の範囲の温度でゼオライト結晶が形成されるまで置かれる。

【0004】

Dodwell らは、アルカリイオンを含有しない反応混合物による EU - 1 ゼオライトの水熱合成を記載する (非特許文献 3)。テンプレートとしての機能を果たす水酸化物形態のヘキサメトニウムカチオンは、十分な鉱化剤 (mineralizing agent) を提供し、したがって、アルカリ水酸化物を加える必要がない。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献 1】欧州特許出願公開第 0042226 号明細書

【非特許文献】

【0006】

【非特許文献 1】ダブリュー・エム・マイヤー (W. M. Meier) およびディー・エイチ・オルソン (D. H. Olson) 著、「アトラス・オヴ・ゼオライト・ストラクチャー・タイプス (Atlas of Zeolite Structure Types)」、第 5 版、2001 年

【非特許文献 2】エヌ・エイ・ブリスコ (N. A. Briscoe) ら著、「ゼオライツ (Zeolites)」、1988 年、第 8 巻、p. 74

【非特許文献 3】ドッドウェル (Dodwell) ら著、「ゼオライツ (Zeolites)」、1985 年 5 月、第 5 巻、p. 153 - 157

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

(発明の目的)

本発明は、 $10 \sim 100$ の範囲の XO_2 / Y_2O_3 比を有する EU - 1 ゼオライトを調製するための新規な方法であって、

a) 水性媒体中、少なくとも 1 種の酸化物 XO_2 の少なくとも 1 種の源、少なくとも 1 種の酸化物 Y_2O_3 の少なくとも 1 種の源および少なくとも 1 種の有機テンプレート Q を混合する工程であって、X はケイ素および / またはゲルマニウムから選択され、Y はアルミニウム、鉄、ガリウムおよびホウ素から選択される、工程と、

b) 工程 a) から得られた反応混合物を、 200 未満の温度で乾燥させる工程と、

c) 工程 b) から得られた乾燥反応混合物のオートクレーブ中の水熱処理の工程であって、前記反応混合物は、オートクレーブの底部において液相と接触しない、工程とを包含する方法に関する。

【0008】

10

20

30

40

50

本発明の１つの利点は、前記ＥＵ－１ゼオライトのための合成時間を短縮することができる、ＥＵ－１ゼオライトを調製するための新規な方法が提供されることである。

【０００９】

本発明の別の利点は、ＥＵ－１ゼオライトを調製するための新規な方法が提供されることであり、このことは、当業者に知られている調製方法によって得られたＥＵ－１ゼオライトより高い結晶化度を有するＥＵ－１ゼオライトが得られ得ることを意味する。

【課題を解決するための手段】

【００１０】

（発明の説明）

本発明によると、１０～１００の範囲、好ましくは２～６０の範囲、非常に好ましくは３０～５０の範囲の XO_2/Y_2O_3 比を有するＥＵ－１ゼオライトを調製するための方法の工程ａ）は、水性反応混合物を調製する工程であって、該水性反応混合物は、少なくとも１種の酸化物 XO_2 （ X はケイ素および／またはゲルマニウムから選択され、 X は好ましくはケイ素である）の少なくとも１種の源および少なくとも１種の酸化物 Y_2O_3 （ Y はアルミニウム、鉄、ガリウムおよびホウ素から選択され、 Y は好ましくはアルミニウムである）の少なくとも１種の源および少なくとも１種の有機テンプレート Q （ Q は好ましくはヘキサメトニウムヒドロキシドである）を含む、工程からなる。

【００１１】

前記反応混合物は、有利には、以下のモル組成を有する。

【００１２】

【化１】

XO_2/Y_2O_3	:	10 to 100, 好ましくは 20 to 60, 非常に好ましくは 30 to 50;	10
OH/XO_2	:	0.1 to 6.0, 好ましくは 0.1 to 1.0;	
$(M^+ + Q)/Y_2O_3$:	0.5 to 100;	
$Q/(M^+ + Q)$:	0.1 to 1;	
H_2O/XO_2	:	1 to 100;	30
M^+/XO_2	:	0 to 0.3, 好ましくは 0 to 0.2, より好ましくは 0 to 0.15, 非常に好ましくは 0.01 to 0.12;	

【００１３】

ここで、 M^+ は元素 X および Y の源に由来する一価カチオンを示し、アルカリ金属またはアンモニウムから選択される。好ましくは、 M^+ はナトリウム Na^+ である。

【００１４】

本発明の調製方法の工程ａ）の好ましい実施形態によると、前記混合物は、低価数のカチオン M^+ （好ましくは Na^+ アルカリイオン）の含有量によって特徴付けられる。好ましくは、前記混合物は、０～０．３の範囲、好ましくは０～０．２の範囲、非常に好ましくは０～０．１５の範囲、一層より好ましくは０．０１～０．１２の範囲の Na^+/SiO_2 比によって特徴付けられる。

【００１５】

元素 X の源は、有利には、元素 X を含み、水溶液中に活性な形態で当該元素を遊離させ得るあらゆる化合物であり得る。元素 X がケイ素である好ましい実施形態によると、ケイ素源は、ゼオライト合成において日常的に用いられるもののいずれか一つであり得、例えば、固体の粉体状シリカ、ケイ酸、コロイダルシリカまたは溶解シリカ、または、テトラエトキシシラン（tetraethoxysilane: TEOS）がある。用いられ得る粉体状シリカの

例は、沈降シリカ、特に、アルカリ金属シリカートの溶液からの沈降によって得られたもの、焼成シリカ (pyrogenic silica)、例えば、「Aerosil (登録商標)」およびシリカゲルである。種々の粒子サイズを有するコロイダルシリカを用いることが可能であり、例えば、10 ~ 15 nm の範囲または 40 ~ 50 nm の範囲の平均等価径を有するもの、例えば、「LUDOX (登録商標)」の商標名で販売されているものである。

【0016】

元素 Y の源は、有利には、元素 Y を含み、水溶液中に活性な形態で当該元素を遊離させ得るあらゆる化合物であり得る。Y がアルミニウムである好ましい実施形態によると、アルミニウム源は好ましくはアルミン酸ナトリウムまたはアルミニウム塩、例えば塩化物、硝酸塩、水酸化物または硫酸塩、アルミニウムアルコキシドまたは適切なアルミナ (好ましくは、水和されたまたは水和可能な形態)、例えば、コロイダルアルミナ、擬ペーマイト、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。上記に挙げられた源の混合物を用いることも可能である。

10

【0017】

本発明の調製方法の工程 a) の好ましい実施形態によると、シリカ、アルミン酸ナトリウムおよびヘキサメトニウムヒドロキシドを含む水性混合物が反応させられ得る。

【0018】

本発明の調製方法の工程 a) の別の好ましい実施形態によると、シリカ、アルミニウムアルコキシドおよびヘキサメトニウムヒドロキシドを含む水性混合物が反応させられる。

【0019】

上記に規定された前記試薬の量は、前記反応混合物に、それが EU - 1 ゼオライトに結晶化することを可能にする組成を提供するように調節される。

20

【0020】

本発明の調製方法の工程 a) の好ましい実施形態によると、結晶の形成に必要な時間および / または全体的な結晶化期間を短縮するために反応混合物に種結晶を加えることが有利であり得る。不純物なく固体結晶 EU - 1 の形成を促すために種結晶を用いることも有利であり得る。そのような種結晶は、結晶固体、特に、構造型 LTA、LTL、FAU、MOR、MAZ、OFF、FER、ERI、BEA、MFI、MTW、MTT、LEW、TON、NES または EUO を有するゼオライトの結晶を含む。種結晶は、一般的には、重量で 0.0001 ~ 0.1 XO_2 の範囲の種結晶 / XO_2 の比で加えられる。本発明の調製方法の工程 b) によると、工程 a) からの反応混合物は、200 未満、好ましくは 120 未満、非常に好ましくは 100 未満の温度で、水を蒸発させることによって乾燥させられる。前記乾燥は、当業者に知られているあらゆる技術を用いて、好ましくは加熱することによって行われ、これは、有利には 120 未満、好ましくは 100 未満の温度で行われる。前記乾燥の終了時に、乾燥させられた反応混合物が得られ、このものは EU - 1 ゼオライト前駆体の固相によって構成され、前記乾燥反応混合物の全重量に対して 40 重量% 未満、好ましくは 25 重量% 未満、より好ましくは 20 重量% 未満の重量による量 h の水を含有している。

30

【0021】

本発明の調製方法の工程 c) によると、本調製方法の工程 b) からの前記乾燥反応混合物は、オートクレープ中の水熱処理を経るが、前記乾燥反応混合物は、オートクレープの底部において液相と接触させられない。

40

【0022】

EU - 1 ゼオライトの前駆体の固相によって構成される本発明の調製方法の工程 b) からの質量 m の乾燥反応混合物は、有利には、容積 V を有するオートクレープの上部または中央部に位置する非酸化性担体上に置かれ、質量 H の蒸留水に対応する容積の蒸留水が底部に導入される。

【0023】

蒸留水の密度は 1 であるので、オートクレープの底部に導入され、導入される蒸留水の容積に対応する質量 H の蒸留水は、オートクレープの容積 V の関数として表される。

50

【 0 0 2 4 】

オートクレーブの底部に導入される質量Hの蒸留水は、有利には0～0.5Vの範囲、好ましくは0～0.1Vの範囲、非常に好ましくは0～0.06Vの範囲である。オートクレーブの底部における水は、EU-1ゼオライトの前駆体の固相によって構成された乾燥反応混合物と接触しない。

【 0 0 2 5 】

EU-1ゼオライトが生じることを可能にするために、本発明の調製方法の工程c)は、液相の存在下に行われる。用語「液相」は、乾燥反応混合物を構成するEU-1ゼオライトの固体前駆体の固相またはオートクレーブの底部に導入された蒸留水のいずれかまたはその両方中に存在する水を意味する。

10

【 0 0 2 6 】

オートクレーブの内側の温度が上がるにつれて、オートクレーブの底部に導入され得た蒸留水、並びに乾燥反応混合物を構成するEU-1ゼオライトの固体前駆体の固相中に依然として含まれ得る水は蒸発する。本発明の調製方法の工程c)によると、オートクレーブ中の水の全量(EU-1ゼオライトの固体前駆体の固相中に含まれ、オートクレーブの底部に導入される所定量の蒸留水によって補われる水の量に対応し、 $0.01 \cdot h \cdot m + H$ に等しい)は、水蒸気によって生じた圧力が飽和蒸気圧に少なくとも達するようにされ、水は、再凝結し得る。

【 0 0 2 7 】

本発明の調製方法の工程c)によると、乾燥反応混合物は、オートクレーブの底部において液相と接触しない、すなわち、それは、水の再凝結に由来するものは別としてあらゆる他の液相と接触しない。EU-1ゼオライトの固体前駆体の固相中に含まれる重量による量hの水およびオートクレーブの底部に導入される質量Hの蒸留水は、それ故に、同時にゼロではない。

20

【 0 0 2 8 】

必要である水の全体的な最小限の量は、以下のファンデルワールス式を用いて推定され得る：

【 0 0 2 9 】

【 数 1 】

$$(P_{\text{vap}} + a \cdot n^2/V)(V - n \cdot b) = n \cdot R \cdot T$$

30

【 0 0 3 0 】

(式中、 P_{vap} は、温度Tにおける水の飽和蒸気圧(P_a)であり、Tは水熱処理の温度(K)であり、Vは、オートクレーブの容積であり、nは、オートクレーブ中に存在する水のモル数であり、この場合、nは、 $(0.01 \cdot h \cdot m + H) / M$ に等しく、ここで、Mは、水のモル質量(18 g/mol)であり、Rは、気体定数($8.314472(15) \text{ J/mol} \cdot \text{K}$)であり、aおよびbは、水の特性定数であり、以下の関係式を用いて計算される：

【 0 0 3 1 】

【 数 2 】

$$a = 27 \cdot (R^2 \cdot T_c^2 / 64 \cdot P_c) = 0.55350 \text{ Pa} \cdot (\text{m}^3/\text{mol})^2$$

40

【 0 0 3 2 】

および

【 0 0 3 3 】

【数 3】

$$b = R \cdot T_c / 8 \cdot P_c = 0.00003 \text{ m}^3/\text{mol}$$

【0034】

ここで、 T_c は、水の臨界温度（647.24 K）であり、 P_c は、水の臨界圧力（22064 Pa）である（CRC Handbook of Chemistry and Physics, 82nd edition）。

【0035】

より正確には、本発明の調製方法の工程 c) の 3 つの好ましい実施形態が利用され得る。

10

【0036】

本発明の調製方法の工程 c) の第 1 の好ましい実施形態によると、工程 b) からの完全に乾燥した反応混合物がオートクレーブに導入され、すなわち、それは、0 % に等しい重量による量 h の水を含み、質量 H の蒸留水がオートクレーブの底部に導入される。水の全体的な導入は、オートクレーブ中の水の全量がファンデルワールス式を満足する水の量以上になるようにされる。

【0037】

本発明の調製方法の工程 c) の第 2 の好ましい実施形態によると、工程 b) からの部分的に乾燥した反応混合物、すなわち、重量による量 h の水を含んでいる反応混合物がオートクレーブに導入され、質量 H の蒸留水がオートクレーブの底部に導入される。水の全体的な導入は、オートクレーブ中の水の全量が、ファンデルワールス式を満足する水の量以上になるようにされる。

20

【0038】

本発明の調製方法の工程 c) の第 3 の好ましい実施形態によると、オートクレーブに導入される工程 b) からの反応混合物は、水の重量含有量 h に部分的に乾燥させられる。水の全体的な導入は、オートクレーブ中の水の全量、すなわち、乾燥反応混合物を構成する EU-1 ゼオライトの固体前駆体の固相中に含まれる水の量が、ファンデルワールス式を満足する水の量以上となるようにされる。

【0039】

第 3 の好ましい実施形態によると、蒸留水はオートクレーブの底部に導入されない。

30

【0040】

本発明の調製方法の工程 c) は、好ましくは、上記の第 1 および第 2 の実施形態に従って行われる。

【0041】

本発明の調製方法の工程 b) からの乾燥反応混合物は、有利には、工程 c) のために以下の水熱条件に付される：固体 EU-1 の結晶が生ずるまでの、自己生成反応圧力、120 ~ 220 の範囲、好ましくは 140 ~ 200 の範囲、非常に好ましくは 150 ~ 190 の範囲の温度。

【0042】

EU-1 ゼオライトの結晶を得るために必要な反応時間は、反応混合物中の試薬の組成および反応温度に応じて、一般的には 1 時間と数月の間で変動するが、好ましくは 1 日 ~ 3 週間の範囲であり、より好ましくは 2 ~ 8 日の範囲である。

40

【0043】

本発明の調製方法の工程 c) の終了時に、得られた固体結晶相は洗浄される。本発明の調製方法を用いて得られた構造型 EUO を有する EU-1 ゼオライトは、合成時 (as-synthesized) であると言われる。それは、次いで、いつでも次の工程、例えば、乾燥、脱水および焼成および/またはイオン交換をする状態になっている。これらの工程のために、当業者に知られているあらゆる従来の方法が利用され得る。

【0044】

そのようにして得られた EU-1 ゼオライトは、X 線回折法によって確認される。その

50

結晶化度は、回折図から、所与の結晶化度を有する構造型 E U O を有する基準ゼオライトとの比較によって計算される。本願の実施例において、構造型 E U O を有する基準ゼオライトは、実施例 1 の本発明の方法を用いて調製された E U - 1 ゼオライトであるように選択された；その結晶化度は、それ故に、100%に固定された。結晶化度は、バックグラウンドノイズの減算後の、13 ~ 32° の回折角 2θ の範囲での、構造型 E U O を有する基準ゼオライトのピークの表面積に対する、分析された固体のピークの表面積の比に対応する。

【0045】

本発明の調製方法によって得られた E U - 1 ゼオライトは、構造型 E U O を有するゼオライトの回折図に従う回折図を有し、それは、好ましくは 90% 超、より好ましくは 95% 超、非常に好ましくは 98% 超である結晶化度を有する。

10

【0046】

本発明の 10 ~ 100 の範囲の XO_2 / YO_3 比を有する E U - 1 ゼオライトを調製する方法は、それ故に、当業者に知られている調製方法により得られた E U - 1 ゼオライトの結晶化度より大きい結晶化度を有する E U - 1 ゼオライトが得られ得ることを意味する。

【0047】

本発明の調製方法によって得られた E U - 1 ゼオライトは、好ましくは、本発明の方法の工程 b) も工程 c) も包含しない調製方法によって得られた E U - 1 ゼオライトの結晶化度より 10% 高い、好ましくは 20% 高い結晶化度を有する。

20

【0048】

以下の実施例は、本発明を例証するが、本発明の範囲を限定するものではない。

【0049】

(実施例)

(実施例 1：本発明の調製方法を用いた、40 の SiO_2 / Al_2O_3 比および 0.09 の Na^+ / SiO_2 比を有する E U - 1 ゼオライトの調製)

ヘキサメトニウムヒドロキシドの水溶液が、臭化ヘキサメトニウム (Acros) 6 g を酸化銀 (Alfa Aesar) 4.6 g と蒸留水 12 g 中において反応させることによって調製された。この混合物は、遮光下に終夜攪拌された。ろ過によって AgBr 沈殿を分離除去した後、25% のヘキサメトニウムヒドロキシドを含有する溶液が回収された。次に、この溶液 9.41 g が、コロイダルシリカ (Ludox (登録商標) HS40, Sigma Aldrich) 9.97 g および蒸留水 26.9 g に加えられた。30 分間にわたって激しく攪拌した後、アルミン酸ナトリウム (Carlo Erba) 0.31 g および蒸留水 13.4 g によって形成された溶液が加えられた。この混合物は、2 時間にわたって成熟させられた。

30

【0050】

反応混合物のモル組成は以下の通りであった。

【0051】

【化 2】

SiO_2 / Al_2O_3	=	40
OH^- / SiO_2	=	0.3
$(Na^+ + HM(OH)_2) / Al_2O_3$	=	9.5
(HM = ヘキサメトニウムカチオン)		
$HM(OH)_2 / (Na^+ + HM(OH)_2)$	=	0.6
H_2O / SiO_2	=	45
Na^+ / SiO_2	=	0.09

40

【0052】

50

反応混合物は、次いで、攪拌しながら、痕跡量の水も有しない ($h = 0\%$) 乾燥粉体が得られるまで 80 で加熱することによって乾燥させられた。この乾燥粉体 5 g がステンレス鋼支持体の上に置かれ、このステンレス鋼支持体は、容積 $V = 100\text{ mL}$ を有するステンレス鋼製オートクレーブの中央部分に位置していた。蒸留水 ($H = 5\text{ g}$) 5 mL が、オートクレーブの底部に導入された。オートクレーブ中の水の全量は、5 g に等しかった。ファンデルワールズ式により、0.5 g の水の量は、180 で 100 mL のオートクレーブ中に液相を生じさせるために十分である。それ故に、水熱処理の間、液相が存在していた。水熱処理は、オートクレーブを換気型 50 L バインダオープン (Binder oven) に導入することによって 180 で 7 日の期間にわたって行われた。生成物が回収され、蒸留水 500 mL により洗浄され、100 で乾燥させられた。

10

【0053】

X線回折分析により、サンプルは、EU-1ゼオライトに完全に変換されたことが示された。このサンプルの結晶化度は、基準として利用され、任意に 100% に固定された。

【0054】

(比較例2)

このサンプルは、オートクレーブの底部に蒸留水が導入されなかった ($H = 0\text{ g}$) ことおよびオートクレーブ中の水の全量が 0 mL に等しかったことを除き実施例 1 ($h = 0\%$) において記載された操作手順を用いて調製された。

【0055】

180 での水熱処理 7 日の後、X線回折分析により、サンプルは依然として完全に無定形であることが示された。

20

【0056】

(実施例3：本発明の調製方法を用いた、40の $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ 比および 0.09の $\text{Na}^+ / \text{SiO}_2$ 比を有する EU-1ゼオライトの調製)

このサンプルは、実施例 1 において記載された操作手順を用いて調製されたが、乾燥は、乾燥反応混合物が水の重量による水含有量 $h = 15\%$ を有していた時に停止させられた。蒸留水は、オートクレーブの底部に導入されなかった ($H = 0\text{ g}$)。オートクレーブ中の水の全量は 0.75 g に等しかった。180 での水熱処理 7 日の後、X線回折分析により、サンプルは、EU-1ゼオライトに完全に変換されたことが示された。サンプルの結晶化度は、実施例 1 において生じさせられた基準サンプルと比較して 95% であった。

30

【0057】

(実施例4：本発明の調製方法を用いた、40の $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ 比および 0.09の $\text{Na}^+ / \text{SiO}_2$ 比を有する EU-1ゼオライトの調製)

このサンプルは、180 での水熱処理が 3 日後に停止させられたことを除き、実施例 1 において記載された操作手順を用いて調製された ($h = 0\%$ および $H = 5\text{ g}$)。X線回折分析により、サンプルは EU-1ゼオライトに変換されたことおよびサンプルの結晶化度は、実施例 1 において生じさせられた基準サンプルと比較して 99% であったことが示された。

【0058】

(実施例5：本発明の調製方法を用いた、30の $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ 比および 0.15の $\text{Na}^+ / \text{SiO}_2$ 比を有する EU-1ゼオライトの調製)

40

ヘキサメトニウムヒドロキシド溶液は、実施例 1 において記載されたようにして調製された。次に、この溶液 9.36 g が、コロイダルシリカ (Ludox (登録商標) HS40, Sigma Aldrich) 9.92 g および蒸留水 26.7 g に加えられた。30分間にわたって激しく攪拌した後、アルミン酸ナトリウム (Carlo Erba) 0.62 g および蒸留水 13.3 g によって形成された溶液が加えられた。この混合物は、2時間にわたって成熟させられた。

【0059】

反応混合物のモル組成は以下の通りであった。

【0060】

50

【化 3】

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	=	30
OH^-/SiO_2	=	0.3
$(\text{Na}^+ + \text{HM}(\text{OH})_2)/\text{Al}_2\text{O}_3$	=	6
(HM = ヘキサメトニウムカチオン)		
$\text{HM}(\text{OH})_2/(\text{Na}^+ + \text{HM}(\text{OH})_2)$	=	0.5
$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$	=	45
Na^+/SiO_2	=	0.15

10

【0061】

乾燥および水熱処理は、実施例 1 において記載されたようにして行われた ($h = 0\%$ および $H = 5\text{ g}$)。生成物は回収され、蒸留水 (500 mL) により洗浄され、100 で乾燥させられた。

【0062】

X 線回折分析により、サンプルは、EU - 1 ゼオライトに完全に変換されたことが示された。このサンプルの結晶化度は、実施例 1 において生じさせられた基準サンプルと比較して 90% であった。

20

【0063】

(実施例 6 : 本発明の調製方法を用いた、60 の $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比および 0.06 の Na^+/SiO_2 比を有する EU - 1 ゼオライトの調製)

ヘキサメトニウムヒドロキシド水溶液は実施例 1 において記載されたようにして調製された。次に、この溶液 9.42 g がコロイダルシリカ (Ludox (登録商標) HS40, Sigma Aldrich) 9.98 g および蒸留水 27.0 g に加えられた。30 分間にわたって激しく攪拌した後、アルミン酸ナトリウム (Carlo Erba) 0.21 g および蒸留水 13.5 g によって形成された溶液が加えられた。この混合物は、2 時間にわたって成熟させられた。

【0064】

反応混合物のモル組成は以下の通りであった。

30

【0065】

【化 4】

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	=	60
OH^-/SiO_2	=	0.3
$(\text{Na}^+ + \text{HM}(\text{OH})_2)/\text{Al}_2\text{O}_3$	=	12.8
(HM = ヘキサメトニウムカチオン)		
$\text{HM}(\text{OH})_2/(\text{Na}^+ + \text{HM}(\text{OH})_2)$	=	0.7
$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$	=	45
Na^+/SiO_2	=	0.06

40

【0066】

乾燥および水熱処理は、実施例 1 において記載されたようにして行われた ($h = 0\%$ および $H = 5\text{ g}$)。生成物が回収され、蒸留水 (500 mL) により洗浄され、100 で乾燥させられた。

【0067】

X 線回折分析により、サンプルは、EU - 1 ゼオライトに完全に変換されたことが示された。このサンプルの結晶化度は、実施例 1 において生じさせられた基準サンプルと比較

50

して 99% であった。

【0068】

(実施例 7: 本発明の調製方法を用いた、40 の $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ 比および 0 の $\text{Na}^+ / \text{SiO}_2$ 比を有する EU-1 ゼオライトの調製)

ヘキサメトニウムヒドロキシド水溶液は実施例 1 において記載されたようにして調製された。次に、この溶液 9.44 g が、焼成シリカ (Areosil (登録商標) 380, Degussa) 4.00 g および蒸留水 31.0 g に加えられた。30 分間にわたって激しく攪拌した後、アルミニウムイソプロポキシド (Aldrich) 0.68 g および蒸留水 15.5 g によって形成された溶液が加えられた。この混合物は、2 時間にわたって成熟させられた。

【0069】

反応混合物のモル組成は次の通りであった。

【0070】

【化 5】

$\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$	=	40
$\text{OH}^- / \text{SiO}_2$	=	0.3
$(\text{Na}^+ + \text{HM}(\text{OH})_2) / \text{Al}_2\text{O}_3$	=	6
(HM = ヘキサメトニウムカチオン)		
$\text{HM}(\text{OH})_2 / (\text{Na}^+ + \text{HM}(\text{OH})_2)$	=	1
$\text{H}_2\text{O} / \text{SiO}_2$	=	45
$\text{Na}^+ / \text{SiO}_2$	=	0

【0071】

乾燥および水熱処理は、実施例 1 において記載されたようにして行われた ($h = 0\%$ および $H = 5\text{ g}$)。生成物は回収され、蒸留水 (500 mL) により洗浄され、100 で乾燥させられた。

【0072】

X 線回折分析により、サンプルは、EU-1 ゼオライトに完全に変換されたことが示された。このサンプルの結晶化度は、実施例 1 において生じさせられた基準サンプルと比較して 98% であった。

【0073】

(比較例 8: 本発明の方法の乾燥工程 b) も工程 c) も包含しないが、従来の水熱処理を包含する方法を用いた、40 の $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ 比および 0.09 の $\text{Na}^+ / \text{SiO}_2$ 比を有する EU-1 ゼオライトの調製)

ヘキサメトニウムヒドロキシド水溶液は、実施例 1 において記載されたようにして調製された。次に、この溶液 9.97 g が、コロイダルシリカ (Ludox (登録商標) HS40, Sigma Aldrich) 9.41 g および蒸留水 26.9 g に加えられた。30 分間にわたって激しく攪拌した後、アルミン酸ナトリウム (Carlo Erba) 0.31 g および蒸留水 13.4 g によって形成された溶液が加えられた。この混合物は、2 時間にわたって成熟させられた。

【0074】

反応混合物のモル組成は以下の通りであった。

【0075】

【化 6】

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	=	40
OH^-/SiO_2	=	0.3
$(\text{Na}^+ + \text{HM}(\text{OH})_2)/\text{Al}_2\text{O}_3$	=	9.5
(HM = ヘキサメトニウムカチオン)		
$\text{HM}(\text{OH})_2/(\text{Na}^+ + \text{HM}(\text{OH})_2)$	=	0.6
$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$	=	45
Na^+/SiO_2	=	0.09

10

【0076】

反応混合物は、容積 $V = 100 \text{ mL}$ を有するステンレス鋼製のオートクレーブ（オートクレーブ炉）に移された。水熱処理は、オートクレーブを換気型 50 L バインダオープン（Binder oven）に導入することによって、攪拌することなく7日の期間にわたって 180°C で行われた。生成物は回収され、蒸留水（ 500 mL ）により洗浄され、 100°C で乾燥させられた。

【0077】

X線回折分析により、サンプルは、EU-1ゼオライトに完全に変換されたことが示された。このサンプルの結晶化度は、実施例1において生じさせられた基準サンプルと比較して 81% であった。

20

【0078】

（比較例9：本発明の方法の乾燥工程b）も工程c）も包含しないが、従来の水熱処理を包含する方法を用いた、 40 の $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比および 0.09 の Na^+/SiO_2 比を有するEU-1ゼオライトの調製）

このサンプルは、比較例8において記載された操作手順を用いて調製された。対照的に、 180°C での水熱処理は、3日後に停止させられた。X線回折分析により、サンプルは、EU-1ゼオライトに部分的に変換されたことが示された。サンプルの一部は、依然として無定形であった。結晶化度は、実施例1において生じさせられた基準サンプルと比較して 49% であった。

30

フロントページの続き

(72)発明者 ゴエルゲン シモーヌ

フランス国 リヨン クール ガンベッタ 1 2 4 ル ロンパール - ステュディオ 5 2 4

(72)発明者 ルロー ロイク

フランス国 シャルリ シュマン デ ピエロニエール 7 9

(72)発明者 パタラン ジョエル

フランス国 フラクスランデン リュ デ メルル 1 0

審査官 佐藤 哲

(56)参考文献 特開 2 0 0 0 - 1 8 5 9 1 3 (J P , A)

特開 2 0 0 0 - 1 4 3 2 3 6 (J P , A)

特開 2 0 0 0 - 1 0 3 6 1 3 (J P , A)

特開平 0 9 - 1 7 5 8 1 8 (J P , A)

特表 2 0 0 2 - 5 1 5 3 9 4 (J P , A)

特開 2 0 0 0 - 1 4 3 2 3 5 (J P , A)

A.ARNOLD et al. , Dry-gel synthesis of zeolites [Al]EU-1 and [Ga]EU-1 , Microporous and Mesoporous Materials , 2 0 0 4 年 2 月 6 日 , Vol.67 No.2-3 , , Pages205-213

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C 0 1 B 3 3 / 2 0 - 3 9 / 5 4