(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第4882202号
(P4882202)
(45)発行日　平成24年2月22日(2012.2.22)　(24)登録日　平成23年12月16日(2011.12.16)

(51)Int.Cl.　F I
C01B 39/26 (2006.01)　C01B 39/26

請求項の数 3　(全 10 頁)

(21)出願番号　特願2004-31807(P2004-31807)
(22)出願日　平成16年2月9日(2004.2.9)
(65)公開番号　特開2005-219988(P2005-219988A)
(43)公開日　平成17年8月18日(2005.8.18)
審査請求日　平成19年1月12日(2007.1.12)

(73)特許権者　000003300
東ソー株式会社
山口県周南市開成町４５６０番地
(72)発明者　佐野　庸治
石川県能美郡辰口町緑が丘３－３５
(72)発明者　板橋　慶治
山口県周南市川崎１－２－７

審査官　西山　義之

最終頁に続く

(54)【発明の名称】高シリカモルデナイトの合成方法

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
反応混合物が酸化物のモル比で表して次の組成
SiO_2/Al_2O_3＝４０を超えて１００以下
Na_2O/SiO_2＝０．０５～０．３
TEA_2O/SiO_2＝０．０１～０．５
H_2O/SiO_2＝０．５～５０
（ここでＴＥＡはテトラエチルアンモニウムイオンを表す）
であり、且つ、Ｆを含まない反応混合物にモルデナイト型ゼオライトを種結晶として０．１～１０ｗｔ％（シリカ成分重量に対して）を添加し、自生圧力下において１００～２００℃の温度で結晶化させるSiO_2/Al_2O_3＝４０～１００のモルデナイト型ゼオライトの合成方法。
【請求項２】
種結晶として添加するモルデナイト型ゼオライトのSiO_2/Al_2O_3のモル比が１０～１００のモルデナイト型ゼオライトである請求項１記載のモルデナイト型ゼオライトの合成方法。
【請求項３】
種結晶として添加するモルデナイト型ゼオライトが、酸化物のモル比で表して次の組成
SiO_2/Al_2O_3＝３０～１００
Na_2O/SiO_2＝０～０．２

$TEA_2O/SiO_2=0.01\sim0.5$
$H_2O/SiO_2=0.5\sim50$
（ここでＴＥＡはテトラエチルアンモニウムイオンを表す）
の反応混合物を自生圧力下において、１００～２００℃の温度で結晶化させることによって合成された$SiO_2/Al_2O_3=30\sim100$のモルデナイト型ゼオライトである請求項２記載のモルデナイト型ゼオライトの合成方法。

【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は触媒、吸着剤、分離剤等の基材として有用なモルデナイト、特に、従来法では困難であった$SiO_2/Al_2O_3=40\sim100$のモルデナイト型ゼオライトを、種結晶添加により合成する方法に関するものである。SiO_2/Al_2O_3比の高いゼオライトは、耐熱性、耐酸性または構造安定性に優れ、また固体酸強度も強くなるので、触媒や吸着剤として優れた特性を示す。
【背景技術】
【０００２】
モルデナイト型ゼオライトは天然にも産出するアルミノシリケートゼオライトの１種であり、その合成方法は多数提案されている。これまでに提案されているモルデナイトの一般的合成法は、有機添加剤を用いることなしにアルミノシリケートゲルスラリーを加熱結晶化する方法である（例えば、特許文献１、２、３参照）。これらの方法で得られるモルデナイトのSiO_2/Al_2O_3比は通常９～２０の範囲である。これに対して、微粉状シリカ原料を用いて攪拌下で合成することにより、SiO_2/Al_2O_3比が１２～３０の結晶を合成する方法がある（例えば、特許文献４参照）。また有機添加剤としてベンジルトリメチルアンモニウムイオンを用いる方法（例えば、特許文献５参照）やアミノ酸を添加する方法（例えば、特許文献６参照）などが提案されている。これらの方法によれば有機添加剤を用いない方法に比べてSiO_2/Al_2O_3比の高い結晶が得られるが、その最大値はそれぞれ２５．８および２６．４であり、４０を超えるSiO_2/Al_2O_3比のモルデナイト結晶の合成は不可能であった。そのために一般的には、SiO_2/Al_2O_3比＝１０～２０のモルデナイトを脱アルミニウム処理することによってSiO_2/Al_2O_3比を高くする方法が採用されてきた。しかしながらこの方法では、結晶内の一部が構造破壊を起こして結合欠陥が生じるため、細孔径や固体酸強度を任意に制御することが困難であるという不都合が生じていた。
【０００３】
一方、さらにSiO_2/Al_2O_3比の高いモルデナイト結晶を合成する試みとして、ＴＥＡイオンを添加して合成する方法があるが、生成結晶のSiO_2/Al_2O_3比の最大値は３５である。（特許文献７および非特許文献１参照）。
【０００４】
さらに最近は、ＴＥＡＯＨ（テトラエチルアンモニウムヒドロキシド）とＮａＦを同時に添加することによりSiO_2/Al_2O_3比が４０以上のモルデナイトを合成する方法が提案されているが、合成後の結晶に難溶性のＮａＦが同伴するため、吸着剤、触媒等として使用する前に大量の水で洗浄する必要があった。また、ＮａＦを添加しない方法では、SiO_2/Al_2O_3比が４０以上のモルデナイトの合成は困難であった。（特許文献８参照）
【０００５】
【特許文献１】特公昭４１－１７８５４号公報
【特許文献２】特公昭４７－４６６７７号公報
【特許文献３】特公昭４９－１０４４０号公報
【特許文献４】特公昭６３－５１９６９号公報（特許請求の範囲）
【特許文献５】特公昭６２－４３９２７号公報
【特許文献６】米国特許第５５７３７４６号明細書（第１６頁、Ｅｘａｍｐｌｅ　７）

【特許文献７】米国特許第３７６６０９３号明細書（第６－７頁、Ｅｘａｍｐｌｅ　８）
【特許文献８】特開２００３－３１３０２６号公報
【非特許文献１】Ａ．Ａ．Ｓｈａｉｋｈ、Ｐ．Ｎ．Ｊｏｓｈｉ、Ｎ．Ｅ．Ｊａｃｏｂ、Ｖ．Ｐ．Ｓｈｉｒａｌｋａｒ著、「ゼオライツ（ＺＥＯＬＩＴＥＳ）」、バターウオース－ハイネマン（Ｂｕｔｔｅｒｗｏｒｈｔ－Ｈｅｉｎｅｍａｎｎ）社出版、１９９３年発行、Ｖｏｌ．１３、５１１－５１７頁、（５１７頁、表６）
【発明の開示】
【発明が解決しようとする課題】
【０００６】
本願発明の目的は、合成したままの状態でSiO_2/Al_2O_3比＝４０～１００であり、ＮａＦのような結晶の特性を低下させる不純物を同伴しない高純度モルデナイト型ゼオライト結晶を合成し、高温耐熱性、高い構造安定性、強い固体酸性などが要求される触媒、吸着剤、分離剤等として有用な材料を提供することにある。
【課題を解決するための手段】
【０００７】
本発明者らは、ゼオライトの構造と組成、ゼオライトの結晶化機構について鋭意検討を重ねた結果、本発明に至った。本発明のSiO_2/Al_2O_3比＝４０～１００の高純度ハイシリカモルデナイト型ゼオライトは、有機添加剤としてＴＥＡＯＨ、アルカリ成分としてＮａＯＨを添加した反応混合物に、さらにモルデナイト型ゼオライトを種結晶として添加することにより、初めて合成可能である。
【０００８】
以下、本発明を詳細に説明する。
【０００９】
モルデナイト型ゼオライトは、１２員酸素環から成る細孔径６．５×７．０Åの比較的大きな一次元細孔を有することが特徴である。また、モルデナイト型ゼオライト結晶の代表的Ｘ線回折図は、表１に示す回折角（２θ）と格子面間隔（ｄÅ）およびその回折強度によって特徴づけられ、他のゼオライトと明瞭に区別することができる。
【００１０】

【表１】

回折角 ２θ（°）	面間隔 d，（Å）	ピーク強度 —
６．５１	１３．５８±０．２	強
８．６１	１０．２６±０．２	弱
９．７７	９．０５±０．２	中強
１３．５	６．５８±０．１５	中強
１３．８	６．４０±０．１	弱
１４．６	６．０７±０．１	弱
１５．３	５．７９±０．１	弱
１９．６	４．５３±０．１	弱
２１．５	４．１４±０．０８	弱
２２．２	４．００±０．０８	中強
２３．２	３．８４±０．０７	弱
２３．６	３．７６±０．０７	弱
２５．６	３．４８±０．０５	強
２６．０	３．４２±０．０４	弱
２６．３	３．４０±０．０４	中強
２７．５	３．２５±０．０４	弱
２７．７	３．２２±０．０４	中強
２７．９	３．２０±０．０４	弱
３０．３	２．９５±０．０３	弱
３０．９	２．８９±０．０３	弱
３３．２	２．７０±０．０３	弱
３５．６	２．５２±０．０２	弱

また、その組成は酸化物のモル比で表して下記の組成式で表わされる。

【００１１】

$xNa_2O \cdot Al_2O_3 \cdot ySiO_2 \cdot zH_2O$

ここでｘは０．８～１．２、ｙは１０～２０、ｚは０以上の数を表す。ｙの値が比較的高いことがモルデナイトの特徴であり、そのために耐熱性を有し、プロトン交換体は強い固体酸性を示すことが特徴である。しかしながら、従来の方法では４０以上のｙの値を有する高純度モルデナイトの合成方法は存在しなかった。したがって、SiO_2/Al_2O_3比の高いモルデナイトが必要な場合には、酸処理やスチーミングを行ってアルミニウムを骨格外に抽出することが行われている。この方法によりSiO_2/Al_2O_3比を上げることは可能であるが必然的に結合欠陥が生じるため、結晶細孔径や固体酸特性が変化してモルデナイト本来の特徴が損なわれる。そのために触媒や吸着剤への応用にも限界があった。

【００１２】

本発明のモルデナイト型ゼオライトは、脱アルミニウム処理をすることなく、合成したままの状態で上記組成式のｙの値が４０～１００であり、かつ難溶解性のＮａＦ等の不純物を含有しないことが特徴である。したがって、構造破壊による結合欠陥が本質的に存在せず、優れた構造安定性、耐熱性および固体酸性を有する。本発明のSiO_2/Al_2O_3比が４０～１００と高いモルデナイト型ゼオライト合成方法は、有機添加剤としてＴＥ

ＡＯＨ、アルカリ成分としてＮａＯＨを添加した下記の組成の反応混合物
SiO_2/Al_2O_3＝４０を超えて１００以下
Na_2O/SiO_2＝０．０５～０．３
TEA_2O/SiO_2＝０．０１～０．５
H_2O/SiO_2＝０．５～５０
（ここでＴＥＡはテトラエチルアンモニウムイオンを表す）
であり、且つ、Ｆを含まない反応混合物に、モルデナイト型ゼオライトを種結晶として０．１～１０ｗｔ％（シリカ成分重量に対して）を添加し、自生圧力下において１００～２００℃の温度で結晶化させる合成方法である。

【００１３】
上記組成式において、SiO_2/Al_2O_3比が４０以下の場合には、SiO_2/Al_2O_3比が４０以上の値を有するモルデナイト型ゼオライトが得られず、１００を超える場合には、純粋な結晶が生成しない。Na_2Oはアルカリ成分としてのＮａＯＨを指し、Na_2O/SiO_2比が０．０５以下では結晶化が起こらず、０．３以上になると純粋なモルデナイト結晶が得られなくなる。TEA_2Oの添加量は、TEA_2O/SiO_2比が０．０１以下ではモルルデナイトが結晶化せず、また０．５以上では経済合理性に欠ける。H_2O/SiO_2比は上記数値の広い範囲で実施可能である。最初にスラリー状混合物を調製してから乾燥し、水分を蒸発させてH_2O/SiO_2比を小さくして反応収率を高めることも可能である。これらの反応混合物を調製するための原料として、シリカ源としてはコロイダルシリカ、無定形シリカ、珪酸ナトリウム、アルミノシリケートゲルなどが、またアルミナ源としては、塩化アルミニウム、硝酸アルミニウム、硫酸アルミニウム、アルミン酸ナトリウム、水酸化アルミニウム、アルミノシリケートゲルなどが用いられ、他の成分とも十分均一に混合できる形態のものが望ましい。塩化アルミニウムや硝酸アルミニウムを使用する場合には、その酸成分を中和するのに必要なアルカリ成分の添加が必要である。この酸成分を中和するアルカリ成分としてＮａＯＨを用いることは可能であるが、反応混合物のアルカリ成分（Na_2O）とはみなさない。
【００１４】
反応混合物の添加順序は特に限定されないが、特にH_2O/SiO_2比が小さい場合には反応混合物の粘度が高くなるので、均一混合物が得られるような方法で混合することが好ましい。
【００１５】
本反応混合物の結晶化において、加熱中の攪拌は特に必要としないが、粒子径の制御等が必要な場合は攪拌してもよい。H_2O/SiO_2比が小さい場合には、密閉容器に入れて加熱することのみにより結晶化が可能なので、容積あたりの収率を高めることができるので効率的である。
【００１６】
本発明に用いられる種結晶は、モルデナイト型ゼオライトであれば如何なるゼオライトでも使用できる。例えば、SiO_2/Al_2O_3＝１０～１００のモルデナイト型ゼオライトであり、SiO_2/Al_2O_3＝３０～１００の合成モルデナイトを用いることが好ましい。
又、種結晶として、酸化物のモル比で表して次の組成
SiO_2/Al_2O_3＝３０～１００
Na_2O/SiO_2＝０～０．２
TEA_2O/SiO_2＝０．０１～０．５
H_2O/SiO_2＝０．５～５０
（ここでＴＥＡはテトラエチルアンモニウムイオンを表す）
の反応混合物を自生圧力下において、１００～２００℃の温度で結晶化させることによって合成されたSiO_2/Al_2O_3＝３０～１００のモルデナイト型ゼオライトを使用することも好ましい。

【００１７】
更に、種結晶の合成時にＮａＦを添加しても、本願発明のモルデナイト型ゼオライトの合成方法においては、ＮａＦを添加しておらず、合成されるモルデナイト型ゼオライトの純度に影響しないため、種結晶の合成時にＮａＦを添加してもよい。
【００１８】
種結晶添加量に関しては、０．１％以下では添加効果が現れ難く、また１０％以上では経済合理性に欠けるため、１～５％の範囲が好ましい。
【００１９】
結晶化のための加熱温度は、１００℃以上が必要であり、１００℃未満では反応速度が遅く効率的でない。また、加熱温度の上限は２００℃であり、通常、１５０～１８０℃で結晶化される。
【００２０】
本発明の方法により得られるモルデナイト結晶は、ＴＥＡイオンを結晶内に含有している。したがって触媒や吸着剤として使用する前に、加熱焼成等の方法によりＴＥＡイオンを除去する必要がある。加熱焼成は、大気中５００℃程度の温度で可能である。
【発明の効果】
【００２１】
以上の方法によれば、高純度で耐熱性、構造安定性に優れたSiO_2/Al_2O_3＝４０～１００のモルデナイト結晶を経済的、合理的に合成することが可能であり、触媒、吸着剤、分離剤等として有効に使用することができる。
【実施例】
【００２２】
以下の実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例により何ら限定されるものではない。
【００２３】
参考例１、２（種結晶の合成）
硝酸アルミニウム・９水和物を水に溶解した後、水酸化ナトリウムを添加し、さらにこの水溶液にテトラエチルアンモニウムヒドロキシドと無定形シリカ粉末（日本シリカ工業製、ニップシール）を添加して均一になるように混合して表２に示す組成の反応混合物を調製した。参考例２においてはさらにフッ化ナトリウムを添加して均一な反応混合物を調製した。これらの実施例においてH_2O/SiO_2比は全ての例で７．４とした。これらの反応混合物をステンレス製オートクレーブに入れて密封し、１７０℃で７２時間加熱した。生成物をろ過、洗浄した後、１２０℃で乾燥した。理学電機工業社製、Ｘ線回折装置ＲＩＮＴ－２０００を用いて測定した参考例１及び参考例２の生成物のＸ線回折図は表１に示すモルデナイト型ゼオライトであった。ＰＨＩＬＩＰＳ社製、蛍光Ｘ線分析装置ＰＷ２０００を用いて測定した生成物の蛍光Ｘ線分析の結果、SiO_2/Al_2O_3比は表２に示すとおりである。
【００２４】
【表２】

参考例	SiO_2/Al_2O_3	TEA_2O/SiO_2	Na_2O/SiO_2	NaF/SiO_2	生成物SiO_2/Al_2O_3比
1	３０	０．１１５	０．１	０	３０．６
2	３０	０．１１５	０．１	０．８	３１．０

実施例１～４
参考例で用いたものと同じ原料を使用して、表３に示す組成の反応混合物を調製した。この反応混合物に、参考例１で得られたSiO_2/Al_2O_3比＝３０．６のモルデナイト結晶を、種結晶としてシリカ成分重量の４ｗｔ％添加して均一に混合した。参考例で用

いたものと同じステンレス製オートクレーブに入れて密封し、１７０℃で７２時間加熱した。生成物をろ過、洗浄した後、１２０℃で乾燥した。Ｘ線回折による測定の結果、実施例１～４の生成物はいずれも表１に示したモルデナイトであった。実施例１の生成物のＸ線回折図を図１に示す。蛍光Ｘ線分析の結果、生成物のSiO_2/Al_2O_3比は表３に示すとおりいずれも４０以上であった。

【００２５】

【表３】

実施例	SiO_2/Al_2O_3	TEA_2O/SiO_2	Na_2O/SiO_2	生成物SiO_2/Al_2O_3比
1	５０	０．１１５	０．１	４１．６
2	６０	０．１１５	０．１	５３．０
3	７０	０．１１５	０．１	５７．４
4	８０	０．１１５	０．１	６０．６

実施例５、６

参考例で用いたものと同じ原料を使用して、表４に示す組成の反応混合物を調製した。この反応混合物に、参考例２で得られたSiO_2/Al_2O_3比＝３１．０のモルデナイト結晶を、種晶としてシリカ成分重量の４ｗｔ％添加して均一に混合した。参考例で用いたものと同じステンレス製オートクレーブに入れて密封し、１７０℃で７２時間加熱した。生成物をろ過、洗浄した後、１２０℃で乾燥した。Ｘ線回折による測定の結果、実施例５，６の生成物はいずれも実施例１で得られた結晶と同等の結晶度を有するモルデナイトであった。蛍光Ｘ線分析の結果、生成物のSiO_2/Al_2O_3比は表４に示すとおりいずれも４０以上であった。

【００２６】

【表４】

実施例	SiO_2/Al_2O_3	TEA_2O/SiO_2	Na_2O/SiO_2	生成物SiO_2/Al_2O_3比
5	６０	０．１１５	０．１	４９．０
6	７０	０．１１５	０．１	５７．８

実施例７

参考例で用いたものと同じ原料を使用して、実施例１と同じ組成の反応混合物を調製した。この反応混合物に、有機テンプレート剤を使用しないで合成したSiO_2/Al_2O_3比＝１７．５のモルデナイト結晶（特公昭６３－４６００７、実施例５に従って合成）を、種晶としてシリカ成分重量の４ｗｔ％添加して均一に混合した。参考例で用いたものと同じステンレス製オートクレーブに入れて密封し、１７０℃で７２時間加熱した。生成物をろ過、洗浄した後、１２０℃で乾燥した。Ｘ線回折による測定の結果、生成物は実施例１で得られた結晶と同等の結晶度を有するモルデナイトであった。蛍光Ｘ線分析の結果、SiO_2/Al_2O_3比は４３．３であった。

【００２７】

比較例１～３

参考例で用いたものと同じ原料を使用して、実施例１，３，４と同じ組成の反応混合物を調製した。種晶を添加せずにこれらの反応混合物を参考例で用いたものと同じステンレス製オートクレーブに入れて密封し、１７０℃で７２時間加熱した。生成物をろ過、洗浄

した後、１２０℃で乾燥した。Ｘ線回折による測定の結果、生成物は表５に示すとおりであり、モルデナイト型ゼオライトは得られなかった。

【００２８】

【表５】

比較例	SiO_2／Al_2O_3	TEA_2O／SiO_2	Na_2O／SiO_2	生成物
1	５０	０．１１５	０．１	ＭＯＲ＋ｑｕａｒｔｚ
2	７０	０．１１５	０．１	ＢＥＡ＋ＭＦＩ
3	８０	０．１１５	０．１	ＭＦＩ＋ＢＥＡ

比較例４

参考例で用いたものと同じ原料を使用して表６に示す組成の反応混合物を調製し、参考例で用いたものと同じステンレス製オートクレーブに入れて密封し、１７０℃で７２時間加熱した。生成物をろ過、洗浄した後、１２０℃で乾燥した。Ｘ線回折による測定の結果、生成物はＢＥＡ型ゼオライトであり、蛍光Ｘ線分析の結果、表６に示すとおり、生成物のSiO_2／Al_2O_3比は４３．６であった。

【００２９】

比較例５

比較例４で得られたＢＥＡ型ゼオライトを種晶としてシリカ成分重量の４ｗｔ％を添加して、表６に示す組成の反応混合物を調製し、参考例で用いたものと同じステンレス製オートクレーブに入れて密封し、１７０℃で７２時間加熱した。生成物をろ過、洗浄した後、１２０℃で乾燥した。Ｘ線回折による測定の結果、表６に示すとおり、生成物は大量の石英を含むＭＯＲ型ゼオライトであった。

【００３０】

【表６】

比較例	SiO_2／Al_2O_3	Na_2O／SiO_2	H2O／SiO2	TEA_2O／SiO_2	生成物
4	４０	０．０７５	４．５	０．１１５	ＢＥＡ
5	５０	０．１	７．４	０．１１５	ＭＯＲ＋ｑｕａｒｔｚ

比較例６

ＴＥＡＯＨの代わりにテトラプロピルアンモニウムブロマイド（ＴＰＡＢｒ）を用いた以外は、参考例で用いたものと同じ原料を使用して表７に示す組成の反応混合物を調製した。参考例で用いたものと同じステンレス製オートクレーブに入れて密封し、１６０℃で２０時間加熱した。生成物をろ過、洗浄した後、１２０℃で乾燥した。Ｘ線回折による測定の結果、表７に示すとおり、生成物はＭＦＩ型ゼオライトであり、蛍光Ｘ線分析の結果、SiO_2／Al_2O_3比は２０４であった。

【００３１】

比較例７

比較例６で得られたＭＦＩ型ゼオライトを種晶としてシリカ成分重量の４ｗｔ％を添加して、表７に示す組成の反応混合物を調製し、参考例で用いたものと同じステンレス製オートクレーブに入れて密封し、１７０℃で７２時間加熱した。生成物をろ過、洗浄した後、１２０℃で乾燥した。Ｘ線回折による測定の結果、表７に示すとおり、生成物はＭＦＩ型ゼオライトを含むＭＯＲ型ゼオライトであった。

【００３２】

【表７】

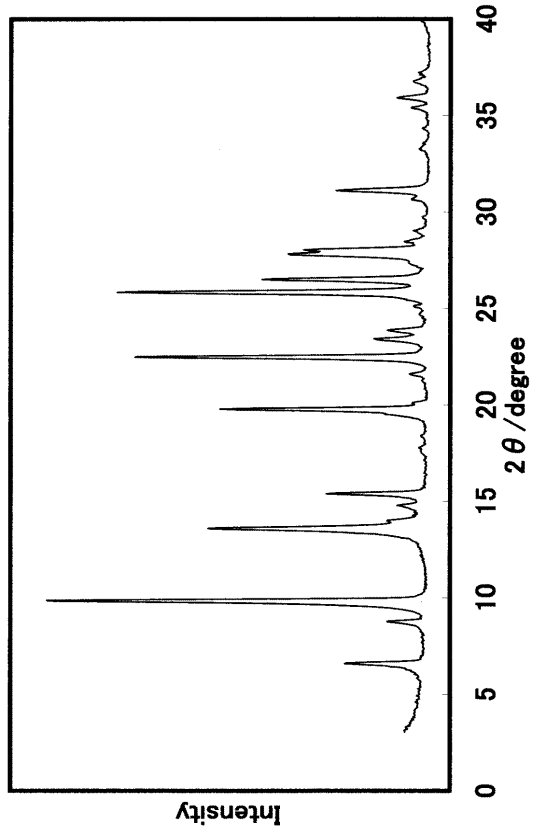
比較例	SiO_2／Al_2O_3	Na_2O／SiO_2	H_2O／SiO_2	TPA_2O／SiO_2	TEA_2O／SiO_2	生成物
6	２００	０．１	４０	０．０５	－	ＭＦＩ
7	５０	０．１	７．４	－	０．１１５	ＭＯＲ＋ＭＦＩ

【図面の簡単な説明】

【００３３】

【図１】実施例１で合成したモルデナイト型ゼオライトのＸ線回折図を示す。図の横軸（Ｘ軸）はＸ線回折における２θ（単位はｄｅｇ）を示し、縦軸（Ｙ軸）はＸ線回折におけるピークの強度を示し、スケールは任意である。

【図１】



フロントページの続き

(56)参考文献　特開昭５８－０８８１１８（ＪＰ，Ａ）
特開昭６０－１９５０１８（ＪＰ，Ａ）
特開２００３－３１３０２６（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｃ０１Ｂ　３３／２０－３９／５４