

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3688706号
(P3688706)

(45) 発行日 平成17年8月31日(2005.8.31)

(24) 登録日 平成17年6月17日(2005.6.17)

(51) Int. Cl.⁷

C O 1 B 39/04

F I

C O 1 B 39/04

請求項の数 7 (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平6-524012
 (86) (22) 出願日 平成6年4月25日(1994.4.25)
 (65) 公表番号 特表平9-500081
 (43) 公表日 平成9年1月7日(1997.1.7)
 (86) 国際出願番号 PCT/GB1994/000878
 (87) 国際公開番号 W01994/025152
 (87) 国際公開日 平成6年11月10日(1994.11.10)
 審査請求日 平成13年4月11日(2001.4.11)
 (31) 優先権主張番号 93303187.4
 (32) 優先日 平成5年4月23日(1993.4.23)
 (33) 優先権主張国 欧州特許庁(EP)

(73) 特許権者
 エクソン ケミカル リミテッド
 イギリス オックスフォードシャー オー
 エックス13 6ビービー アービングト
 ン ミルトン ヒル ピーオーボックス
 1 エクソン ケミカル テクノロジー
 センター ヨーロピアン パテンツ アン
 ド ライセンシズ

(73) 特許権者
 エクソンモービル ケミカル パテンツ
 インコーポレイテッド
 アメリカ合衆国 ニュージャージー州 O
 7036 リンデン イースト リンデン
 アベニュー 1900

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 モレキュラーシープ層及びその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

多孔質支持体上への結晶性モレキュラーシープを有する層の製造方法であって、シリカ源及び有機構造指向剤を含有する合成混合物を調製する工程、前記支持体を前記合成混合物に浸漬する工程、及び前記合成混合物から前記支持体上にゼオライトを結晶化させる工程を有し、前記結晶化の間、前記合成混合物の温度を上昇させる結晶性モレキュラーシープを有する層の製造方法。

【請求項2】

前記温度を段階的に上昇させる請求項1記載の方法。

【請求項3】

70～170℃の範囲内に前記温度を上昇させる請求項1又は2記載の方法。

【請求項4】

90～150℃の範囲内に前記温度を上昇させる請求項1～3のいずれか1項記載の方法。

【請求項5】

前記結晶化の時間が24時間～7日間である請求項1～4のいずれか1項記載の方法。

【請求項6】

前記期間が3日～6日間である請求項5記載の方法。

【請求項7】

支持体上に析出した後、支持されたゼオライト層をか焼する請求項1～6のいずれか1項

記載の方法。

【発明の詳細な説明】

本発明は、モレキュラーシーブ、特に結晶性モレキュラーシーブ及びそれらを含む層に関する。より特に、本発明は、結晶性モレキュラーシーブの粒子を含む層、特に支持された層 (supported layer)、及びその製造方法に関する。

モレキュラーシーブは、混合物中の成分の分離を行うのに最も著しくは選択収着剤 (sorbent) として、及び触媒として、物理的、物理化学的、及び化学的な工程に多くの使用法が見出されている。これらの応用において、モレキュラーシーブ材料内の結晶学的に定められた孔構造は、普通、開放 (open) 孔であることが必要とされ、モレキュラーシーブの製造に用いられ、普通、か焼 (calcination) により取り除かれる、ある構造指向剤 (structure-directing agent) 又は型 (template) が欠くことのできない要素である。

ゼオライトが周知の分類を形づくる中で、多くの材料がモレキュラーシーブとして作用することが知られている。本発明に用いるのに好適なゼオライト及び他の材料の例を以下に示す。

モレキュラーシーブが収着剤又は触媒として用いられるとき、それらはしばしば顆粒形態である。そのような顆粒物は、すべてがモレキュラーシーブから成るか、又はバインダーもしくは支持体とモレキュラーシーブとの複合材料であってもよく、後者は顆粒物の全体的にわたって分布している。とにかく、顆粒物は普通、その顆粒物を通して物質移動を向上させる非モレキュラーシーブ孔構造を含む。

支持体は例えばプレート形態のような連続であってもよく、又は、例えば顆粒形態のような不連続であってもよい。モレキュラーシーブ結晶は、支持体の孔が結晶で占められているが、孔が依然開放孔であるような大きさであるのがよい。また、モレキュラーシーブがその孔を有効に密閉する程度に占めていてもよく、この場合、支持体が連続であるとき、モレキュラーシーブ膜が結果として生じことができる。

このように、選択する配列並びにモレキュラーシーブによって接触する材料の性質及び大きさに依存して、材料がモレキュラーシーブ材料の孔を完全に通って、又はモレキュラーシーブ材料の各々の粒子間の隙間を完全に通って、又は一部は孔を、かつ一部は隙間を通して、モレキュラーシーブのバルクを通り抜けることができる。

モレキュラーシーブ結晶を完全に通る通過路 (permeation path) を有するモレキュラーシーブ層は、あらゆる大きさ及び形状の選択分離のために提案されている。モレキュラーシーブ結晶を含む膜もまた、所望であれば同時に触媒及び分離を行うことができるという利点を有する触媒として提案されている。

我々の先の欧州特許出願第93.303 187.4号及び対応するPCT出願第PCT/E94/01301号 (本出願と同時に出願した) には、所望であれば、ほんの2〜3ミクロンのオーダーの厚さにする制御可能な厚さを有する、支持された無機モレキュラーシーブ層、及びその製造方法が開示されており、これらの開示内容は参考として本明細書に組込まれる。

そのような層及びその製造方法により、膜を含めて、多くの有用な製品を製造することが可能となり、その均一性及び薄さにより、予言可能な特性を有し、かつ高可塑化する (high flux) ことができるであろう。

我々の先の出願による1つの方法は、合成混合物の沸点でその混合物中にシリカ源を実質的に完全に溶解させるのに十分な比率で、シリカ源及び水酸化物の形態での有機構造指向剤 (structure-directing agent) を含有する合成混合物を調製する工程、合成混合物中に支持体を浸漬する工程、合成混合物から支持体上にゼオライトを結晶化させる工程、及び、所望又は必要であれば結晶化層をか焼する工程を有する。

この方法により、多くの目的に十分な厚さを有する均一層をもたらす。しかし、他の目的の場合、より厚い層が望まれる。

本発明は、多孔質支持体上に結晶性モレキュラーシーブを有する層の製造方法であって、シリカ源及び有機構造指向剤を含有する合成混合物を調製する工程、支持体を合成混合物に浸漬する工程、合成混合物から支持体上にゼオライトを結晶化させる工程、及び結晶化の際に合成混合物の温度を上昇させる工程を有する製造方法を提供する。

合成混合物は、もし存在するのであれば、ゼオライト中の他の成分源をも含んでもよい。結晶化の次に、所望又は必要であれば、支持された層をか焼してもよい。

シリカ源は合成混合物中で溶液であるのがよく、混合物の沸点でシリカ源が実質的に完全に溶解させるのに十分な比率で、構造指向剤を用いることにより、溶解を促進させることができる。

国際出願W093/08125に記載されたように、合成混合物を調製するのがよく、この開示内容は参考として本明細書に組込まれる。

温度上昇は連続的であってもよいが、段階的であるのがよい。結晶化時間を通して、温度を70℃～170℃の範囲内で上昇させるのがよく、90℃～150℃が好ましい。結晶化時間の最後における温度は、少なくとも120℃であるのがよい。その時間は、例えば24時間～7日の範囲であってもよく、3～6日間が好ましい。少なくとも一旦結晶析出が支持体上に出始めたら、温度を上昇させるのがよい。

析出が起きた後、十分長い時間経った工程で温度を上昇させるのが都合がよく、低い温度で実質的に析出した後であるのがよい。

析出は重量増加によって測定されるので、析出がその温度で止まるまで、合成混合物を各々の温度段階で維持するのが好ましい。この時間は温度の上昇と共に減少する傾向にあるが、例えば4～48時間であり、8～24時間であるのがよい。各々の工程での温度上昇は少なくとも20℃であるのが都合がよい。

本方法は、合成混合物の初期又はいかなる先の析出及び置換の後に支持体を洗浄することを要する、厚い層を得る他の方法より利点を有する。

層中の結晶性モレキュラーシーブの平均粒度は、20～500nmの範囲内であるのがよく、20～300nmの範囲内であるのが好ましく、最も好ましくは20～200nmの範囲内であるのがよい。また、平均粒度は、結晶の単位格子の少なくとも5%が結晶表面であるようなものがよい。

粒度分布は、その粒子の95%が平均粒度の±33%内の大きさを有するようなものがよく、粒子の95%が平均粒度の±10%内の大きさであるのが好ましく、最も好ましくは粒子の95%が平均粒度の±7.5%内であるのがよい。

本発明は、本発明の方法により製造した支持された層も提供する。この層はモレキュラーシーブ粒子を含有する。これらは、電子顕微鏡により個々の粒子として同定されている（それらは以下に示すように相互成長（intergrown）してもよい）。少なくともか焼後の層は、機械的結合力があり、硬い。この硬い層の粒子間の隙間内で、非モレキュラーシーブ孔が存在することができ、開放であるか、もしくは一部開放であり、層を通ってもしくは層の中を、材料を通過させることができるか、又は、完全に満たすことにより、粒子の孔のみを通して層を通過させることができる。

層を形成するモレキュラーシーブ材料の粒度は、支持体からの距離とともに、連続的に、又は段階的に変化させることができることが理解されよう。このような場合、粒度分布は、支持体からのある距離での定められた限度内であれば、層は均一であると考えられるが、粒度分布は支持体からのある距離で定められた限度内にあるのがよい。

粒度が小さく、かつ好ましくは均一粒度分布のモレキュラーシーブ結晶を用いることにより、所望であれば薄い、いまだに制御された厚さであることができる3次元構造の製造が促進される。

粒子はそれ同士接触する、即ち、その最近接の隣接するものすべてと接触する必要はないが、実質的に各々の粒子が隣接するものの1以上と接触するのがよい。隣接結晶粒子が相互成長する、ある態様において、このような接触により、それらが個々の結晶性粒子として同定されるのを保持することをもたらしすることができる。層が本質的に結晶性モレキュラーシーブ粒子から成っていなければ、得られた3次元構造は、マトリクス支持されている（matrix-supported）というより、粒子支持されている（grain-supported）のがよい。

好ましい態様において、層中の粒子は密に充填されている。

本明細書中の層の支持体の言及には、連続な及び不連続な支持体の双方を含んでいると理解されよう。

10

20

30

40

50

粒度の言及は、粒子の一番長い寸法であり、粒度は電子顕微鏡で直接像により測定されたものである。粒度分布は走査電子顕微鏡像を検査し、粒度のために適切な大きさの粒子の数を分析することにより測定することができる。

モレキュラーシーブとして、シリケート、アルミノシリケート、アルミノホスフェート、シリコアルミノホスフェート、メタロアルミノホスフェート、又はメタロアルミノホスホシリケートが挙げることができる。

好ましいモレキュラーシーブは、選択された応用、例えば分離、触媒応用、及び組合せた反応分離に依存するであろう。モレキュラーシーブの特性を注文通りにする多くの方法が知られており、例えば構造タイプ、化学組成物、イオン交換、及び活性化法がある。

代表的な例として、構造タイプ A F I、A E L、B E A、C H A、E U O、F A U、F E R、K F I、L T A、L T L、M A Z、M O R、M F I、M E L、M T W、O F F、T O N、及びホージャサイト (faujasite) のモレキュラーシーブ／ゼオライトがある。本発明の方法は、特に M F I、M E L、及びホージャサイトの構造の支持された層の製造に適している。 10

上記の材料のいくつかは、本当のゼオライトではないが、しばしば文献でそうであると言及され、この語は本明細書においても広く用いる。

シリカは、例えばケイ酸粉末のような、粉末形態で合成混合物の導入するのがよい。

有機構造指向剤は、塩基の形態で合成混合物に導入するのがよく、特に水酸化物の形態がよいが、塩、例えばハライド、特に臭化物を用いることができる。

構造指向剤は、例えば、テトラメチルアンモニウム (T M A)、テトラエチルアンモニウム (T E A)、トリエチルメチルアンモニウム (T E M A)、テトラプロピルアンモニウム (T P A)、テトラブチルアンモニウム (T B A)、テトラブチルホスホニウム (T B P)、トリメチルベンジルアンモニウム (T M B A)、トリメチルセチルアンモニウム (T M C A)、トリメチルネオペンチルアンモニウム (T M N A)、トリフェニルベンジルホスホニウム (T P B P)、ビスピロリジニウム (B P)、エチルピリジニウム (E P)、ジエチルピペリジニウム (D E P P)、又は、例えばメチルもしくはエチル置換したキヌクリジン、もしくは1,4-ジアゾニアビシクロ (2,2,2) オクタンのような置換したアゾニアビシクロオクタンの水酸化物又は塩がよい。 20

好ましい構造指向剤は T M A、T E A、T P A、及び T B A の水酸化物である。

モレキュラーシーブ層の厚さは、0.1 ~ 15 μm の範囲内がよく、0.1 ~ 2 μm が好ましい。モレキュラーシーブの層の厚さ及び粒度は、層の厚さが粒度の少なくとも2倍であるようなものがよく、粒子単層であるよりむしろ、いくつかの粒子の厚さのある層を生じるのがよい。 30

層は、実質的にピンホールがないものがよく、即ち、最大寸法が0.1 μm を越える開口部が実質的にないものがよい。表面積の多くとも0.1%、好ましくは多くとも0.0001%がそのような開口部で占められるのがよい。

層の意図する最終的な使用により、層の面積の大きな又は小さな比率を、微小孔によって占めるのがよく、最大寸法が0.1 μm 未満であるが1 nm を越える開口部であるのがよい。層が本質的にモレキュラーシーブからなるとき、及び、他の場合、層がモレキュラーシーブ及びその他の成分を含有するとき、これらの微小孔を、モレキュラーシーブの結晶間の隙間によって形成することができる。そのような層は、特に限外濾過、触媒転化、及び分子量の差に基づく分離 (Knudsen 拡散) に用いることができ、実際、大きい表面積が重要であるいくつかの方法に用いることができる。 40

層は、その面積の大部分を結晶性境界形成微小孔 (crystalline-bounded micropore) により占められるのがよく、即ち、用いられる特定のモレキュラーシーブに依存して、0.2 ~ 1 nm の大きさの孔がよい。例えば層が、コロイダルモレキュラーシーブ粒子から誘導したものに加えて成分を含むとき、微小孔範囲内の大きさの孔を結果として生じる。限外濾過に特に好適な他の態様として、層がナノポア (nanopore)、即ち1 ~ 10 nm の大きさの孔を含む。 50

層支持体は、非多孔質又は好ましくは多孔質のいずれであってもよく、連続体又は粒状物

であってもよい。非多孔質の例として、ガラス、熔融水晶 (fused quartz)、シリカ、シリコン、緻密化セラミック、例えば粘土及び金属を挙げることができる。多孔質支持体の例として、多孔質ガラス、例えば、鋼鉄又はニッケルなどの焼成多孔質金属 (典型的に $0.2 \sim 15 \mu\text{m}$ の範囲内の粒度を有する)、及び特に、例えばアルファアルミナ、チタニア、アルミナ/ジルコニア混合物、又はコーディライト (Cordierite) などの無機酸化物を挙げることができる。

層に接触する表面で、支持体は、層の厚さの 50 倍までの寸法の孔を有してもよいが、好ましくは孔の寸法は層の厚さと同じであるのがよい。

支持体は、表面粒度が $0.08 \sim 10 \mu\text{m}$ 、好ましくは $0.08 \sim 1 \mu\text{m}$ 、最も好ましくは $0.08 \sim 0.16 \mu\text{m}$ の範囲内の多孔質アルファアルミナであるのがよく、粒度分布が狭いのがよい。支持体は、多層であるのがよく、例えば、層の物質移動特性を向上させるために、層と接触する支持体の表面領域のみが、小径の孔を有してもよく、一方、層から離れた表面に向かう、支持体のバルクは、大径の孔を有してもよい。そのような多層支持体の一例として、粒度が約 $0.08 \mu\text{m}$ であるアルファアルミナの層でコートした、径約 $1 \mu\text{m}$ の孔を有するアルファアルミナディスクが挙げられる。

本発明は、支持体、特に連続多孔質支持体が、その支持体の両面に、その 2 つの面が同じであっても異なっているもよいモレキュラーシープ層を有する構造も提供する。

たくさんの使用方法があるのがよいので、層は、本質的にモレキュラーシープ材料からなるか、又はモレキュラーシープ材料と無機物であるのがよいインターカレートする (intercalate) 材料との複合材料であってもよい。インターカレートする材料は、支持体の材料であるのがよい。層が複合材料であるとき、上記で示したように、層は、微小孔、並びに/又は、モレキュラーシープの割合によって、インターカレートする材料の割合によって、もしくはモレキュラーシープ及びインターカレートする材料の双方によって、境界形成した微小孔であってもよい。その材料は、モレキュラーシープの析出と同時に、又は析出後に、支持体に塗布することができ、例えば、熱的硬化がその後に続くゾルゲル法によって塗布することができる。好適な材料には、例えばシリカ、アルミナ、及びチタニアのような無機酸化物が挙げられる。

インターカレートする材料は、モレキュラーシープ結晶が接触する層の全材料の十分低い割合で存在するのがよい。

本発明の方法により製造した層を、それ自身既知の方法で処理し、例えば異なるカチオンもしくはアニオンを導入するために水蒸気処理又はイオン交換することにより、例えば有機化合物をモレキュラーシープの孔に析出するなどの化学的修飾により、又は金属の導入により、その特性を調製することができる。

層は膜の形態で用いることができ、分離特性を有する障壁を説明するのに本明細書中で用いられ、流体 (ガス、液体、又はその混合物) 混合物の分離、例えば供給原料混合物からの反応の場合に原料の分離、又は触媒応用の場合、所望であれば、反応体の触媒転化と反応生成物の分離とを合わせて行うことができる。

本発明の層を含有する膜を用いて行うことができる分離は、例えば共蒸留 (coboiling) 炭化水素からのノルマル・アルカン、特にケロシンからの $n\text{-C}_{10} \sim \text{C}_{16}$ の分離; 芳香族化合物からの芳香族化合物の分離、特にともに C_8 芳香族異性体であるものからの C_8 芳香族異性体の分離、より特にキシレン類及び任意にエチルベンゼンの混合物からパラキシレンの分離、例えばベンゼン、トルエン、及び混合 C_8 芳香族の混合物などの炭素数の異なる芳香族からの芳香族の分離; 脂肪族化合物からの芳香族化合物の分離、特に $\text{C}_5 \sim \text{C}_{10}$ (ナフタ範囲) 脂肪族から炭素原子を 6~8 個有する芳香族分子の分離; 飽和化合物からのオレフィン化合物の分離、特にアルカン/アルケン混合物から軽い (light) アルケンの分離、より特にエタンからのエテンの分離、及びプロパンからプロペンの分離; 水素を含む蒸気から、特に軽い製油所ガス及び石油ガス蒸気から、より特に C_2 及びより軽い成分から水素を除去すること; 水性蒸気からアルコールを除去することを挙げることができる。

本発明の支持された層は、分離すべき材料との接触により傷がつくという問題が生じない

10

20

30

40

50

分離のような膜として使用することができる。さらに、これらの分離の多くは、500℃程の高温の上昇した温度で行われ、そのような上昇温度で用いることができることは、本発明の支持された層の利点である。

よって、本発明は、流体混合物の分離方法であって、混合物の少なくとも1つの成分が、他の成分の層透過性とは異なる層透過性の定常状態を有するような条件で、混合物を膜形態である本発明の層の一面と接触させる工程、及び層の他方の面から成分又は成分の混合物を回収する工程を有する分離方法を提供する。

さらに本発明は、化学反応を触媒する方法であって、供給原料を、触媒転化条件下で活性触媒形態である本発明の層と接触させる工程、及び少なくとも1つの転化生成物を含有する組成物を回収する工程を有する方法を提供する。

10

さらに本発明は、化学反応を触媒する方法であって、供給原料を、触媒転化条件下で、膜形態かつ活性触媒形態である本発明の層の一面と接触させる工程、及び層の反対側の面から少なくとも1つの転化生成物を回収する工程を有する方法を提供し、その反応混合物中の平衡濃度とは異なる濃度で回収するのがよい。

以下の実施例は本発明を例示する。

実施例 1

孔径が160nmであり、片面を研磨した多孔質アルファールミナディスクを4つの同等の大きさの部分にカットした。この部分を重量測定し、研磨面を上にして、ステンレス鋼オートクレーブの底部に置いたポリテトラフルオロエチレン (ptfe) リング上に配置した。このオートクレーブに、 $10\text{SiO}_2/1.56(\text{TPA})_2\text{O}/0.275\text{Na}_2\text{O}/147\text{H}_2\text{O}$ のモル組成の合成溶

20

液70.22gを注入した。開いているオートクレーブを乾燥剤中に置き、その後これを0.5時間排気して、合成溶液がディスクピースに浸透するのを増加させた。オートクレーブを乾燥剤から取り出し、密封し、室温の乾燥器に置いた。オーブンを2～3分間かけて90℃まで加熱し、その温度で48時間保持した。オートクレーブをその後室温まで冷却し、開けて、支持部の1つを取り出した。オートクレーブを再度密封し、室温のオーブンに入れた。オーブンを2～3分間かけて110℃まで加熱し、その温度で24時間保持した。オートクレーブを再度冷却し、第2の部分を取り出した。温度サイクルを2回繰り返した。1回目は130℃で24時間、その後は150℃で24時間であった。4つのディスクの部分すべてを、その洗浄水が伝導度約6マイクロジーメンズ/cmを有するまで、70℃の脱イオン水で洗浄し、105℃で乾燥し、乾燥剤中で室温まで冷却した。各々の熟成工程とともに、以下の表に示すように、ディスクピースの重量が増加することがわかった。

30

ディスクピース#	温度履歴 °C	重量 増加%
1	90	0.88
2	90 ; 110	2.04
3	90 ; 110 ; 130	3.50
4	90 ; 110 ; 130 ; 150	5.63

40

以下の表に示すように、X線回折から、各々の熟成工程とともにゼオライトのピーク強度がアルファールミナのピーク強度に関して増加することがわかった。

ディスク・ピース	ピーク強度比： d=0.385nm (MFI) のピーク／ d=0.348nm (Al2O3) のピーク
1	0. 1 9 0
2	0. 2 1 7
3	0. 2 3 6
4	0. 3 3 2

これらの結果から、各々の熟成工程とともに、高温で新しいゼオライト結晶が支持体上に析出することがわかる。

実施例 2

同じような実験において、実施例 1 の方法を繰り返した。但し、オートクレーブを冷却してディスクピースを取り出すことは用いなかった。実施例 1 のディスク No. 4 に似ているディスクは、重量増加が 5. 3 8 % の結果であった。

フロントページの続き

(74)代理人

弁理士 中村 稔

(74)代理人

弁理士 大塚 文昭

(74)代理人

弁理士 宍戸 嘉一

(74)代理人

弁理士 竹内 英人

(74)代理人

弁理士 今城 俊夫

(74)代理人

弁理士 小川 信夫

(74)代理人

弁理士 村社 厚夫

(72)発明者 ヴェルダイエン ヨハネス ペトルス

ベルギー ベー3061 レーフダール ヴリーエギュー 28

審査官 西山 義之

(56)参考文献 特開平04-187515 (JP, A)

特開平01-122919 (JP, A)

特開平05-105420 (JP, A)

特開平05-043218 (JP, A)

特開昭60-028826 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)

C01B 33/20 - 39/54