

(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2008-184381

(P2008-184381A)

(43) 公開日 平成20年8月14日(2008.8.14)

(51) Int.Cl.

C01B 39/48 (2006.01)
B01J 29/74 (2006.01)
B01J 20/18 (2006.01)

F 1

C01B 39/48
B01J 29/74
B01J 20/18

テーマコード(参考)

4G066
4G073
4G169

審査請求 未請求 請求項の数 10 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願2008-18546 (P2008-18546)
(22) 出願日 平成20年1月30日 (2008.1.30)
(31) 優先権主張番号 0700698
(32) 優先日 平成19年1月30日 (2007.1.30)
(33) 優先権主張国 フランス (FR)

(71) 出願人 591007826
イエフペ
フランス国 92852 リュエイユ マ
ルメゾン セデックス アヴニュ ド ボ
ワーブレオ 1エ4
(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
(74) 代理人 100106091
弁理士 松村 直都

最終頁に続く

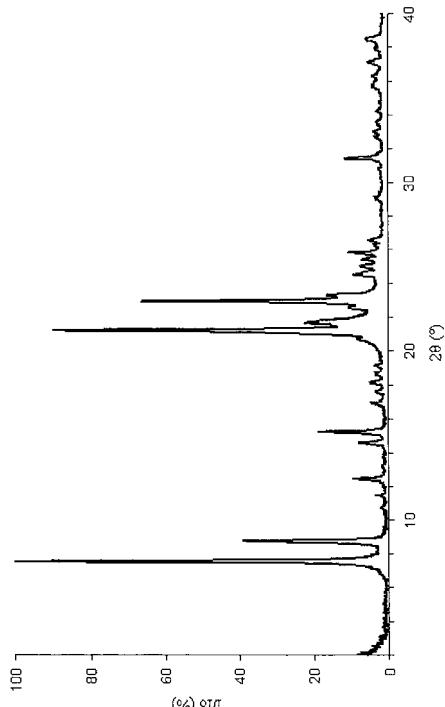
(54) 【発明の名称】 I Z M - 1 結晶固体およびその調製方法

(57) 【要約】

【課題】 I Z M - 1 と称する新規なミクロ孔結晶固体、該固体を調製する方法および触媒、吸着剤または分離剤としての該固体の使用を提供する。

【解決手段】 本発明は、 I Z M - 1 で指定された結晶固体であって、特定のX線回折図を有するものに関する。前記固体は、無水物ベースとして、式 $XO_2 : aY_2O_3 : bM_{2/n}O$ (式中、Xは少なくとも1種の4価元素を示し、Yは少なくとも1種の3価元素を示し、Mはn価を有するアルカリ金属および/またはアルカリ土類金属であり、aおよびbは、それぞれ、 Y_2O_3 および $M_{2/n}O$ のモル数を示し、aは0~0.02であり、bは0~1である) による酸化物のモルに関して表される化学組成を有する。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記表に示されるピークを少なくとも含むX線回折図を有し、無水物ベースとして、一般式： $XO_2 : aY_2O_3 : bM_{2/n}O$ （式中、Xは少なくとも1種の4価元素を示し、Yは少なくとも1種の3価元素を示し、Mはn価を有するアルカリ金属および/またはアルカリ土類金属であり、aおよびbは、それぞれ、 Y_2O_3 および $M_{2/n}O$ のモル数を示し、aは0～0.02であり、bは0～1である）によって規定される酸化物のモルに関して表される化学組成を有する、IZM-1結晶固体。

【表1】

2θ (°)	d _{hkl} (Å)	I/I ₀	2θ (°)	d _{hkl} (Å)	I/I ₀
7.60	11.62	Vs	24.52	3.63	Vw
8.78	10.06	Mw	25.03	3.56	Vw
10.74	8.23	Vw	25.44	3.50	Vw
11.43	7.74	Vw	25.82	3.45	Vw
12.45	7.11	Vw	26.24	3.39	Vw
14.60	6.06	Vw	26.56	3.35	Vw
15.24	5.81	W	29.14	3.06	Vw
16.93	5.23	Vw	29.45	3.03	Vw
17.62	5.03	Vw	30.79	2.90	Vw
18.15	4.88	Vw	31.45	2.84	Vw
18.73	4.73	Vw	31.72	2.82	Vw
19.15	4.63	Vw	33.04	2.71	Vw
20.76	4.27	Vw	33.60	2.67	Vw
21.22	4.18	Vs	34.22	2.62	Vw
21.68	4.10	W	36.28	2.47	Vw
22.58	3.94	Vw	37.14	2.42	Vw
22.96	3.87	S	38.50	2.34	Vw
23.26	3.82	w			

（表中、Vs=非常に強い；S=強い；M=中程度；Mw=中程度に弱い；W=弱い；Vw

w=非常に弱い、である）

【請求項2】

Xはケイ素である、請求項1に記載のIZM-1結晶固体。

【請求項3】

Yはアルミニウムである、請求項1または2に記載のIZM-1結晶固体。

【請求項4】

aは0.0005～0.003であり、bは0.05～0.5である、請求項1～3のいずれか1つに記載のIZM-1結晶固体。

【請求項5】

10

20

30

40

50

請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 つによる I Z M - 1 結晶固体を調製する方法であって、水性媒体中、少なくとも 1 種の酸化物 $X O_2$ の少なくとも 1 種の源と、場合による少なくとも 1 種の酸化物 $Y_2 O_3$ の少なくとも 1 種の源と、場合による少なくとも 1 種の n 価を有するアルカリおよび / またはアルカリ土類金属の少なくとも 1 種の源と、場合による水酸化物イオンの少なくとも 1 種の源と、少なくとも 2 種の異なる有機種 R および S とを混合する工程と、

I Z M - 1 結晶固体が生じるまで前記混合物を水熱処理する工程と、
ろ過、洗浄、乾燥および焼成する工程と
を包含する、方法。

【請求項 6】

反応混合物のモル組成は、

$X O_2 / Y_2 O_3$	少なくとも 5 0 ;
$H_2 O / X O_2$	1 ~ 7 0 ;
$R / X O_2$	0 . 0 2 ~ 5 ;
$S / X O_2$	1 ~ 5 0 ;
$M_2 / n / X O_2$	0 ~ 1

である、請求項 5 に記載の I Z M - 1 結晶固体を調製する方法。

【請求項 7】

R は、6 - (ジブチルアミノ) - 1 , 8 - ジアザビシクロ [5 . 4 . 0] ウンデカ - 7 - エンであり、S はエチレングルコール $H O - C H_2 - C H_2 - O H$ である、請求項 5 または 6 に記載の I Z M - 1 結晶固体を調製する方法。

【請求項 8】

反応混合物に種が加えられる、請求項 5 ~ 7 のいずれか 1 つに記載の I Z M - 1 結晶固体を調製する方法。

【請求項 9】

請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 つによる I Z M - 1 結晶固体または請求項 5 ~ 8 のいずれか 1 つにより調製された I Z M - 1 結晶固体の吸着剤としての使用方法。

【請求項 10】

請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 つによる I Z M - 1 結晶固体または請求項 5 ~ 8 のいずれか 1 つにより調製された I Z M - 1 結晶固体の触媒としての使用方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、以降において I Z M - 1 と称する新規なミクロ孔結晶固体、該固体を調製する方法および触媒、吸着剤または分離剤としての該固体の使用に関する。

【背景技術】

【0 0 0 2】

ゼオライト、シリコアルミノリン酸塩等のミクロ孔結晶材料は、石油産業において触媒、触媒担体、吸着剤、分離剤等として広く用いられている固体である。多くのミクロ孔結晶構造が発見されたが、精油および石油化学産業は、常に、新規なゼオライト構造であって、特に、精製、ガス分離、炭素または他種の転化等の適用のための特性を有するものを探索している。

【0 0 0 3】

ミクロ孔アルミノケイ酸塩は、一般的に、アルカリまたはアルカリ土類カチオン、有機種 (アミン、第 4 級アンモニウム化合物等)、金属酸化物、ケイ素およびアルミニウムを含有する水性反応混合物から調製される。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0 0 0 4】

本発明は、I Z M - 1 と称する新規なミクロ孔結晶固体、該固体を調製する方法および

触媒、吸着剤または分離剤としての該固体の使用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】

【0005】

本発明は、特定のピークを少なくとも含むX線回折図を有し、無水物ベースとして、一般式： $XO_2 : aY_2O_3 : bM_{2/n}O$ （式中、Xは少なくとも1種の4価元素を示し、Yは少なくとも1種の3価元素を示し、Mはn価を有するアルカリ金属および/またはアルカリ土類金属であり、aおよびbは、それぞれ、 Y_2O_3 および $M_{2/n}O$ のモル数を示し、aは0～0.02であり、bは0～1である）によって規定される酸化物のモルに関して表される化学組成を有する、IZM-1結晶固体である。

【0006】

10

上記IZM-1結晶固体において、好ましくは、Xはケイ素である。

【0007】

上記IZM-1結晶固体において、好ましくは、Yはアルミニウムである。

【0008】

上記IZM-1結晶固体において、好ましくは、aは0.0005～0.003であり、bは0.05～0.5である。

【0009】

また、本発明は、上記によるIZM-1結晶固体を調製する方法であって、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種の源と、場合による少なくとも1種の酸化物 Y_2O_3 の少なくとも1種の源と、場合による少なくとも1種のn価を有するアルカリおよび/またはアルカリ土類金属の少なくとも1種の源と、場合による水酸化物イオンの少なくとも1種の源と、少なくとも2種の異なる有機種RおよびSとを混合する工程と、IZM-1結晶固体が生じるまで前記混合物を水熱処理する工程と、ろ過、洗浄、乾燥および焼成する工程とを包含するものである。

20

【0010】

好ましくは、反応混合物のモル組成は、

XO_2 / Y_2O_3	少なくとも50；
H_2O / XO_2	1～70；
R / XO_2	0.02～5；
S / XO_2	1～50；
$M_{2/n} / XO_2$	0～1

30

である。

【0011】

好ましくは、Rは、6-(ジブチルアミノ)-1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデカ-7-エンであり、Sはエチレングルコール $HO - CH_2 - CH_2 - OH$ である。

【0012】

上記本発明の方法において、好ましくは、反応混合物に種が加えられる。

【0013】

また、本発明は、上記によるIZM-1結晶固体または上記により調製されたIZM-1結晶固体の吸着剤としての、または触媒としての使用方法である。

40

【発明の効果】

【0014】

本発明により、特定のX線回折図を有し、かつ、無水物ベースとして、式 $XO_2 : aY_2O_3 : bM_{2/n}O$ （式中、Xは少なくとも1種の4価元素を示し、Yは少なくとも1種の3価元素を示し、Mはn価を有するアルカリ金属および/またはアルカリ土類金属であり、aおよびbは、それぞれ、 Y_2O_3 および $M_{2/n}O$ のモル数を示し、aは0～0.02であり、bは0～1である）による酸化物のモルに関して表される化学組成を有する、IZM-1と称される新規な結晶固体および該固体を調製する方法、触媒、吸着剤、分離剤等としての該固体の使用方法が提供される。

50

【発明を実施するための最良の形態】

【0015】

本発明は、IZM-1結晶固体と称する新規な結晶固体であって、新規な結晶構造を有するものに関する。前記固体は、無水物ベースとして、一般式： $XO_2 : aY_2O_3 : bM_{2/n}O$ （式中、Xは少なくとも1種の4価元素を示し、Yは少なくとも1種の3価元素を示し、Mはn価を有するアルカリ金属および/またはアルカリ土類金属であり、aおよびbは、それぞれ、 Y_2O_3 および $M_{2/n}O$ のモル数を示し、aは0～0.02であり、bは0～1である）によって規定される酸化物のモルに関して表される化学組成を有する。

【0016】

本発明のIZM-1結晶固体は、表1に示されるピークを少なくとも含むX線回折図を有する。この新規なIZM-1結晶固体は、新規な結晶構造を有する。

【0017】

この回折図は、銅のK-1ピーク（ $\theta = 1.5406^\circ$ ）による従来の粉末法を採用する回折計を用いる放射線結晶分析によって得られる。角度2 θ によって示される回折ピークの位置から、プラッギの関係式を用いて、サンプルの特徴的格子面間隔 d_{hkl} が計算される。測定中の d_{hkl} の誤差推定（ d_{hkl} ）は、プラッギの関係式によって2の測定中の絶対誤差（2 θ ）の関数として計算される。 $\pm 0.02^\circ$ の絶対誤差（2 θ ）は、通常、許容範囲である。 d_{hkl} の各値における相対強度 I/I_0 は、対応する回折ピークの高さから測定される。本発明のIZM-1結晶固体のX線回折図は、表1に与えられる d_{hkl} の値にピークを少なくとも含む。 d_{hkl} の列において、格子面間隔の平均値はオングストローム（Å）で示される。これらの値のそれには、 ± 0.6 と ± 0.01 との間に誤差測定（ d_{hkl} ）が補充されなければならない。

【0018】

10

20

【表1】

表1：本発明の焼成IZM-1結晶固体のX線回折図により測定される d_{hkl} の平均値
および相対強度

2θ (°)	d_{hkl} (Å)	I/I_0	2θ (°)	d_{hkl} (Å)	I/I_0
7.60	11.62	Vs	24.52	3.63	Vw
8.78	10.06	Mw	25.03	3.56	Vw
10.74	8.23	Vw	25.44	3.50	Vw
11.43	7.74	Vw	25.82	3.45	Vw
12.45	7.11	Vw	26.24	3.39	Vw
14.60	6.06	Vw	26.56	3.35	Vw
15.24	5.81	W	29.14	3.06	Vw
16.93	5.23	Vw	29.45	3.03	Vw
17.62	5.03	Vw	30.79	2.90	Vw
18.15	4.88	Vw	31.45	2.84	Vw
18.73	4.73	Vw	31.72	2.82	Vw
19.15	4.63	Vw	33.04	2.71	Vw
20.76	4.27	Vw	33.60	2.67	Vw
21.22	4.18	Vs	34.22	2.62	Vw
21.68	4.10	W	36.28	2.47	Vw
22.58	3.94	Vw	37.14	2.42	Vw
22.96	3.87	S	38.50	2.34	Vw
23.26	3.82	W			

表中、Vs = 非常に強い；S = 強い；M = 中程度；Mw = 中程度に弱い；W = 弱い；Vw = 非常に弱い。

【0019】

相対強度 I/I_0 は、100の値が、X線回折図中の最大強度ピークに帰属される相対強度スケールに対して与えられる： $Vw < 15$ ； $15 < W < 30$ ； $30 < Mw < 50$ ； $50 < M < 65$ ； $65 < S < 85$ ； $Vs < 85$ 。

【0020】

本発明のIZM-1結晶固体は、図1に与えられる焼成体におけるそのX線回折図によって特徴付けられる新規な基本結晶構造またはトポロジーを有する。

【0021】

前記IZM-1固体は、無水物ベースとして、一般式： $XO_2 : aY_2O_3 : bM_2/nO$ （式中、Xは少なくとも1種の4価元素を示し、Yは少なくとも1種の3価元素を示し、Mはn価を有するアルカリ金属および/またはアルカリ土類金属である）によって規定される酸化物のモルに関して表される化学組成を有する。前記式において、aは、 Y_2O_3 のモル数を示し、0~0.02、より好ましくは0~0.01、一層より好ましくは

10

20

30

40

50

0.0005~0.003であり、bは、 $M_{2/n}O$ のモル数を示し、0~1、より好ましくは0~0.5、一層より好ましくは0.05~0.5である。本発明によると、aが0でない場合、bも0でない。

【0022】

本発明によると、Xは、好ましくは、ケイ素、ゲルマニウム、チタンおよびこれらの元素の少なくとも2種の混合物から選択され、より好ましくは、Xは、ケイ素であり、Yは、好ましくは、アルミニウム、ホウ素、鉄、インジウムおよびガリウムから選択され、より好ましくは、Yはアルミニウムである。Mは、好ましくは、リチウム、ナトリウム、カリウム、カルシウム、マグネシウムおよび前記金属の少なくとも2種の混合物から選択され、より好ましくは、Mはナトリウムである。本発明によると、金属Mは、有利には、IZM-1結晶固体が元素Yを含む場合に存在する。好ましくは、Xは、ケイ素を示し、本発明のIZM-1結晶固体は、元素Yが前記固体IZM-1の組成から欠けている場合に完全にケイ素性の固体である。元素Xとして、複数種の元素Xの混合物を用いることも有利であり、特には、ケイ素と、ゲルマニウムおよびチタンから選択される別の元素X、好ましくはゲルマニウムとの混合物である。それ故に、ケイ素が別の元素Xとの混合物として存在する場合、本発明のIZM-1結晶固体は、それが焼成体である場合、表1に記載されるX線回折図と同一のX線回折図を有する結晶メタロケイ酸塩である。再度より好ましくは、元素Yの存在下に、Xはケイ素であり、Yはアルミニウムである：本発明のIZM-1結晶固体は、それが焼成体である場合に表1に記載されたX線回折図と同一のX線回折図を有する結晶アルミノケイ酸塩である。

10

20

30

【0023】

より一般的には、本発明の前記IZM-1固体は、一般式： $XO_2 : aY_2O_3 : bM_{2/n}O : cR : c'S : dH_2O$ （式中、RおよびSは異なる有機種を示し、Xは少なくとも1種の4価元素を示し、Yは少なくとも1種の3価元素を示し、Mはn価を有するアルカリ金属および/またはアルカリ土類金属であり、a、b、c、c'およびdは、それぞれ、 Y_2O_3 、 $M_{2/n}O$ 、R、Sおよび H_2O のモル数を示し、aは0~0.02であり、bは0~1であり、cは0~5であり、c'は0~50であり、dは0~70である）によって表される化学組成を有する。a、b、c、c'およびdによってとられるこの式および値は、前記IZM-1固体が優先的にその焼成された形態にあるものである。

【0024】

より正確には、合成された際のままの形態にある前記固体IZM-1は、化学式： $XO_2 : aY_2O_3 : bM_{2/n}O : cR : c'S : dH_2O$ （I）（式中、RおよびSは異なる有機種を示し、Xは少なくとも1種の4価元素を示し、Yは少なくとも1種の3価元素を示し、Mはn価を有するアルカリ金属および/またはアルカリ土類金属であり、a、b、c、c'およびdは、それぞれ、 Y_2O_3 および $M_{2/n}O$ 、R、Sおよび H_2O のモル数を示し、aは0~0.02であり、bは0~1であり、cは0.005~2であり、c'は0.01~5であり、dは0.005~2である）によって表される化学組成を有する。

【0025】

合成された際のままの形態にあるIZM-1結晶固体の化学組成を規定するために上記に与えられた式（I）において、aの値は0~0.02、より好ましくは0~0.01、一層より好ましくは0.0005~0.003である。好ましくは、bは0~1であり、より好ましくは、bは0~0.5であり、一層より好ましくはbは0.05~0.5である。cの値は0.005~2、有利には0.02~1である。c'の値は、0.01~5、より好ましくは0.02~2である。dによって取られる値は、0.005~2、好ましくは0.01~1である。

40

【0026】

合成された際のままの形態、すなわち、合成から直接的に、かつ、当業者に周知であるあらゆる焼成工程（単数または複数）および場合によるイオン交換工程（単数または複数

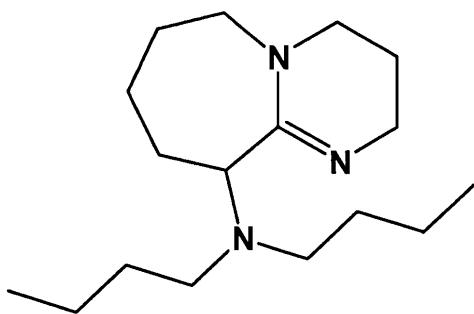
50

)の前の形態において、前記IZM-1固体は、以下に記載されるような有機種またはその前駆体を少なくとも含む。本発明の好ましい態様では、上記式(I)において、元素Rは、その展開式が以下に与えられる6-(ジブチルアミノ)-1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデカ-7-エンであり、元素SはエチレングリコールHO-CH₂-CH₂-OHである。テンプレートとして機能する前記有機種RおよびSは、当該技術において知られている従来の手段、例えば、熱処理および/または化学処理によって除去され得る。

【0027】

【化1】

10



【0028】

20

本発明のIZM-1結晶固体は、好ましくは、ゼオライト固体である。

【0029】

本発明はまた、本発明のIZM-1結晶固体を調製する方法であって、少なくとも1種の酸化物XO₂の少なくとも1種の源、場合による少なくとも1種の酸化物Y₂O₃の少なくとも1種の源、場合による少なくとも1種のn価を有するアルカリおよび/またはアルカリ土類カチオンの少なくとも1種の源、場合による水酸化物イオンの少なくとも1種の源、および少なくとも2種の異なる有機種RおよびSを含む水性混合物が反応させられ、該混合物は、好ましくは、以下のモル組成を有する、方法に関する：

XO ₂ / Y ₂ O ₃	少なくとも50、好ましくは少なくとも100；
H ₂ O / XO ₂	1~70、好ましくは2~50；
R / XO ₂	0.02~5、好ましくは0.05~1；
S / XO ₂	1~50、好ましくは5~30；
M ₂ /n / XO ₂	0~1、好ましくは0.05~0.5。

30

【0030】

ここで、Xは、ケイ素、ゲルマニウムおよびチタンの元素によって形成される群から選択される1種以上の4価元素、好ましくはケイ素であり、Yは、アルミニウム、鉄、ホウ素、インジウムおよびガリウムの元素によって形成される群から選択される1種以上の3価元素、好ましくはアルミニウムであり、Mはリチウム、ナトリウム、カリウム、カルシウム、マグネシウムおよびこれらの金属の少なくとも2種の混合物から選択されるn価を有するアルカリおよび/またはアルカリ土類金属であり、好ましくは、Mはナトリウムである。

40

【0031】

本発明の方法によると、RおよびSは、有機テンプレートとして機能する有機種である。好ましくは、Rは、窒素含有化合物である6-(ジブチルアミノ)-1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデカ-7-エンであり、Sはエチレングリコールである。

【0032】

元素Xの源は、元素Xを含み活性体で水溶液中に当該元素を遊離させ得るあらゆる化合物であり得る。有利には、元素Xがケイ素である場合、シリカ源は、ゼオライトを合成する際に現在用いられているもののいずれか1つであり得、例えば、固体粉体状シリカ、ケイ酸、コロイダルシリカ、溶存シリカ、テトラエトキシシラン(tetraethoxysilane: T

50

EOS)である。粉体シリカの中で、沈降シリカ、特に、アルカリ金属ケイ酸塩の溶液からの沈降によって得られたものもの(例えば、エアロジル(aerosil)シリカ)、焼成シリカ(例えば、「キャブ・オ・シル(CAB-O-SIL)」)、およびシリカゲルを用いることが可能である。異なる粒子サイズ、例えば、10~15nmまたは40~50nmの平均等価径を有するコロイダルシリカ、例えば、「LUDOX(登録商標)」の商品名の下に販売されるもの等を用いることが可能である。好ましくは、ケイ素源は、LUDOX(登録商標)-HS-40である。

【0033】

元素Yの源は、元素Yを含み活性体で水溶液中に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場合において、アルミナ源は、好ましくは、アルミニ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、水和体または水和可能な形態)、例えば、コロイダルアルミナ、プソイドベーマイト、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。

【0034】

n価を有するアルカリおよび/またはアルカリ土類金属Mの源は、有利には、前記金属Mのハロゲン化物または水酸化物である。

【0035】

本発明の方法の好ましい実施形態において、ケイ素酸化物、場合によるアルミナ、6-(ジブチルアミノ)-1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデカ-7-エン、エチレングリコールおよび水酸化ナトリウムを含む水性混合物が反応させられる。

【0036】

本発明の方法は、ゲルとして知られ、かつ、少なくとも1種の酸化物 XO_2 の少なくとも1種の源と、場合による少なくとも1種の酸化物 Y_2O_3 の少なくとも1種の源と、場合による少なくとも1種のn価を有するアルカリおよび/またはアルカリ土類金属の少なくとも1種の源と、場合による水酸化物イオンの少なくとも1種の源と、少なくとも2種の異なる有機種RおよびSとを含む水性反応混合物を調製することからなる。前記試薬の量は、前記ゲルに、合成された際のままの形態で一般式(I) $XO_2 : aY_2O_3 : bM_2/nO : cR : c'S : dH_2O$ (式中、a、b、c、c'およびdは、c、c'およびdが0より大きい場合に、上記に規定された基準を満足する)を有するIZM-1結晶固体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。次に、ゲルは、IZM-1結晶固体が生じるまで水熱処理を経る。ゲルは、有利には、本発明の固体IZM-1結晶が合成された際のままの形態で形成されるまで、自生圧力下、場合によってはガス、例えば窒素を添加することにより、120~200、好ましくは140~180の温度、一層より好ましくは175を超えない温度で水熱条件に付される。結晶体を得るために必要な時間は、一般的には、ゲル中の試薬の組成、攪拌および反応温度に応じて1時間と数ヶ月との間で変動する。反応は、一般的には、攪拌しながらまたは攪拌なしで、好ましくは、攪拌の存在下に行われる。

【0037】

結晶の形成に必要な時間を短縮するためおよび/または全結晶化期間を短縮するために反応混合物に種を加えることが有利であり得る。不純物をなくして、IZM-1結晶固体の形成を促すために種を用いることも有利であり得る。このような種は、固体結晶、好ましくは、固体IZM-1の結晶を含む。結晶種は、一般的には、反応混合物において用いられる酸化物 XO_2 の重量で0.01~10%の比率で加えられる。

【0038】

IZM-1固体の結晶化をもたらす水熱処理工程の終了時に、固体相はろ過され、洗浄され、乾燥させられ、次いで、焼成される。有利には、焼成工程は、100~1000、好ましくは400~650の温度で、数時間から数日、好ましくは3時間から48時間の期間にわたり行われる1回以上の加熱工程によって実施される。好ましくは、焼成は

10

20

30

40

50

、連続する2回の加熱工程において行われる。

【0039】

前記焼成工程の終了時に、得られたIZM-1固体は、表1に提示されるピークを少なくとも含むX線回折図を有するものである。それは、合成された際のままの形態の固体IZM-1に存在する水および有機種RおよびSを含まない。

【0040】

次いで、焼成された形態の固体IZM-1は、脱水および/またはイオン交換等の続く工程を行う状態になっている。これらの工程のため、当業者に知られているあらゆる従来の方法が用いられ得る。

【0041】

一般に、固体IZM-1のMカチオン(单数または複数)は、あらゆる金属、特に、第IA族、第IB族、第IIA族、第IIB族、第IIIA族、第IIIB族(希土類を含む)、第VIII族(貴金属を含む)並びに鉛、スズおよびビスマスからの金属の1種以上のカチオンによって置換され得る。交換は、通常、適切なカチオンの水溶性塩を含有する溶液により行われる。

【0042】

本発明のIZM-1結晶固体の水素型を得ることも有利である。前記水素型は、酸、特に、強鉛酸(例えば、塩酸、硫酸または硝酸)により、または、アンモニウム塩(例えば、塩化アンモニウム、硫酸アンモニウム、硝酸アンモニウム)によりイオン交換を行うことによって得られ得る。イオン交換は、1回以上イオン交換溶液により、焼成された形態にある固体IZM-1を懸濁させることによって行われ得る。特に、イオン交換を行うためにアンモニウム塩が用いられる場合、イオン交換の次に、好ましくは、乾燥空気流中、一般的には約400~500の温度で焼成工程が行われ、アンモニアの脱着によってIZM-1固体中にプロトンの形成が起こり、このために、水素型がもたらされる。

【0043】

本発明はまた、汚染を制御する吸着剤として、または、分離用のモレキュラーシーブとしての、本発明のIZM-1固体の使用に関する。本発明はまた、有利には、反応、例えば、精油および石油化学において必要とされる反応を触媒するための酸固体として用いられる。

【0044】

それ故に、本発明はまた、本発明のIZM-1結晶固体を含む吸着剤に関する。吸着剤としてそれが用いられる場合、本発明のIZM-1結晶固体は、一般的に、分離されるべき流体が結晶固体に接触させられることを可能にするチャネルおよび空孔(cavity)を含有する無機マトリクス相に分散させられる。これらのマトリクスは、好ましくは、鉛物酸化物、例えば、シリカ、アルミナ、シリカ-アルミナまたは粘土である。マトリクスは、一般的に、こうして形成された吸着剤の質量の2~25%を示す。

【0045】

本発明はまた、本発明のIZM-1結晶固体を含む触媒(好ましくは、水素型)に関する。触媒としてそれが用いられる場合、本発明のIZM-1結晶固体は、無機マトリクス(この無機マトリクスは、不活性であるかまたは触媒的に活性であり得る)および金属相と関連し得る。無機マトリクスは、単純に、触媒の種々の既知形態(押出物状、ペレット状、ビーズ状、粉体状)でIZM-1結晶固体の小粒子の集合体を維持するためのバインダーとして存在し得るか、または、それは、さもなければ迅速に進行し過ぎて、あまりに多量のコーケの形成の結果として触媒を詰まらせることになるであろう方法において転化度を強制する希釈剤として加えられ得る。典型的な無機マトリクスは、触媒の担体材料、例えば、種々の形態のシリカ、アルミナ、シリカ-アルミナ、マグネシア、ジルコニア、チタン酸化物、ホウ素、アルミニウム、チタンまたはジルコニウムのリン酸塩、粘土(例えば、カオリン、ベントナイト、モンモリロナイト、セピオライト、アタパルジャイト、フラー土(fuller's earth))、多孔質合成材料(例えば、 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ 、 $\text{SiO}_2\text{-ThO}_2$ 、 $\text{SiO}_2\text{-BeO}$ 、 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$)また

10

20

30

40

50

はこれらの化合物の任意の組合せである。無機マトリクスは、異なる化合物、特に、不活性相および活性相の混合物であり得る。

【0046】

IZM-1結晶固体はまた、少なくとも1種の他のゼオライトと関連し、主活性相または添加剤として機能し得る。

【0047】

当業者に知られている任意の成形方法が、本発明の触媒に適するだろう。例えば、ペレット化、押出、またはビード形成が用いられ得る。本発明のIZM-1固体を含有する触媒は、有利には、少なくとも部分的に酸型であるが、これは、一般的には、触媒が好ましくは続く使用を考慮した押出物またはビーズの形態にあるように成形される。

10

【0048】

金属相は、本発明のIZM-1固体上に一体的に導入され得る。それはまた、無機マトリクス上または無機マトリクス-IZM-1結晶固体集合体上に、次の元素から選択されるカチオンまたは酸化物によるイオン交換または含浸によって一体的に導入され得る：Cu、Ag、Ga、Mg、Ca、Sr、Zn、Cd、B、Al、Sn、Pb、V、P、Sb、Cr、Mo、W、Mn、Re、Fe、Co、Ni、Pt、Pd、Ru、Rh、Os、Irおよび周期律表からの任意の他の元素。金属は、全て同じ方法でまたは異なる技術を用いるかのいずれかで、本発明のIZM-1固体を含む触媒の調製の間の任意の時期における、成形の前または後に、任意の順序で導入され得る。さらに、中間処理、例えば、焼成および/または還元が、種々の金属の担持の間に適用され得る。

20

【0049】

IZM-1固体を含む触媒組成物は、一般的に、主要な炭化水素変換方法および化合物合成反応を行うのに適している。前記触媒組成物は、有利には、仕込原料の流動点(pour point)を改善することを目的とする水素化転化反応(これらの反応は脱ろう(dewaxing)と称される)において適用される。これらの反応は、高流動点を有する仕込原料をより低い流動点を有する生成物に転化し得る。これらの反応は、それ故に、例えば、軽油の流動点を低減させる際に適用可能である。それらはまた、良好な低温度特性および高い粘度指数を有する基油を得るために重質の仕込原料の流動点を低減させ得る。

20

【0050】

本発明は、以下の実施例において例示されるが、それらは、全く制限的なものではない。

30

【0051】

(実施例1：本発明のIZM-1固体の調製)

Aldrichによって販売される商品名「Ludox(登録商標)HS-40」(複製権)の下に知られる17.44gのシリカ溶液が、0.83gの水酸化ナトリウム(Prolabo)、3.62gの6-(ジブチルアミノ)-1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデカ-7-エン(Aldrich)、89.29gのエチレングリコールからなる脱イオン水溶液7.26gに組み入れられた。混合物のモル組成は次の通りであった：SiO₂：0.10Na₂O：0.11R：9.83S：8.52H₂O。混合物は、30分間にわたり激しく攪拌された。次いで、混合物は、均一化に続いてオートクレーブに移された。オートクレーブは、6日間にわたり175℃に攪拌(500rpm)を伴って加熱された。得られた結晶産物は、ろ過され、脱イオン水により(中性pHになるまで)洗浄され、次いで、100℃で終夜乾燥させられた。固体は、マッフル炉に導入され、そこで焼成が行われた：焼成サイクルは、200℃までの昇温、2時間にわたる200℃の段階、550℃までの昇温、8時間にわたる550℃の段階、次いで、室温への復帰を含んでいた。

40

【0052】

固体の焼成産物は、X線回折によって分析され、固体IZM-1によって構成されるとして同定された。焼成固体IZM-1の回折図は、図1に示される。

【0053】

(実施例2：本発明のIZM-1固体の調製)

50

Aldrichによって販売される商品名「Ludox (登録商標) HS-40」(複製権)の下で知られている13.87gのシリカ溶液が、0.668gの水酸化ナトリウム(Prolabo)、3.11gの6-(ジブチルアミノ)-1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデカ-7-エン(Aldrich)、71.19gのエチレングリコールからなる脱イオン水溶液11.16gに組み入れられた。混合物のモル組成は次の通りであった: SiO_2 : 0.10 Na_2O : 0.12 R : 12.42 S : 11.75 H_2O 。混合物は、30分間にわたって激しく攪拌された。次いで、混合物は、均一化に続いてオートクレーブに移された。オートクレーブは、5日間にわたり170℃に攪拌(500 rpm)を伴って加熱された。得られたIZM-1結晶産物は、ろ過され、脱イオン水により(中性のpHまで)洗浄され、次いで、100℃で終夜乾燥させられた。固体は、マッフル炉に導入され、そこで焼成が行われた: 焼成サイクルは、200℃までの昇温、2時間にわたる200℃の段階、550℃までの昇温、8時間にわたる550℃の段階、次いで、室温への復帰を含んでいた。

10

【0054】

固体の焼成産物は、X線回折によって分析され、IZM-1固体によって構成されるとして同定された。焼成IZM-1固体の回折図は、図1に示される。

【0055】

(実施例3: 本発明のIZM-1固体の調製)

Aldrichによって販売される商品名「Ludox (登録商標) HS-40」(複製権)の下で知られている13.87gのシリカ溶液が、0.66gの水酸化ナトリウム(Prolabo)、0.021gのアルミン酸ナトリウム(Carlo Erba)、3.11gの6-(ジブチルアミノ)-1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデカ-7-エン(Aldrich)、71.19gのエチレングリコールからなる脱イオン水溶液11.16gに組み入れられた。混合物のモル組成は次の通りであった: SiO_2 : 0.016 Al_2O_3 : 0.10 Na_2O : 0.12 R : 12.42 S : 11.75 H_2O 。混合物は、30分間にわたり激しく攪拌された。次いで、混合物は、均一化に続いてオートクレーブに移された。オートクレーブは、5日間にわたり170℃に攪拌(500 rpm)しながら加熱された。得られた結晶産物は、ろ過され、脱イオン水により(中性pHまで)洗浄され、次いで、100℃で終夜乾燥させられた。固体は、マッフル炉に導入され、そこで、焼成が行われた: 焼成サイクルは、200℃までの昇温、2時間にわたる200℃の段階、550℃までの昇温、8時間にわたる550℃の段階、次いで、室温への復帰を含んでいた。

20

【0056】

固体の焼成産物は、X線回折によって分析され、IZM-1固体によって構成されるとして同定された。焼成IZM-1固体の回折図は、図1に示される。

【0057】

(実施例4: IZM-1固体を含む吸着剤の調製)

実施例1の焼成固体が、Z-ミキサにおいてベーマイト(Pural SB3, Sasol)と混合し、得られたペースト状物をピストン押出機により押し出すことによって押出物に成形された。押出物は、次いで、120℃で12時間にわたり空気中において乾燥させられ、550℃で2時間にわたりマッフル炉内で空気流中において焼成された。

30

【0058】

こうして調製された吸着剤は、80%のゼオライト固体IZM-1および20%のアルミナからなっていた。

【0059】

(実施例5: IZM-1固体を含む触媒の調製)

触媒は、実施例3のIZM-1固体から調製された。固体は、3回のイオン交換工程を経た。このイオン交換工程は、各交換において、10N NH_4NO_3 の溶液中、約100℃での4時間にわたるものである。これらの処理の終了時に、 NH_4 型の固体の全体的 Si/Al 原子比は、約3.5であり、乾燥ゼオライトの重量に対するナトリウム重量含有量は130 ppmであった。次いで、固体は、アルミナゲルにより押出物(押出物の直径

40

50

: 1.4 mm) に成形され、乾燥空気中の乾燥および焼成の後に、10重量%のIZM-1固体(水素型)および90%のアルミナを含有した担体が得られた。

【0060】

この担体は、競合剤(塩酸)の存在中のヘキサクロロ白金酸によるアニオン交換を経、触媒に対して0.3重量%の白金が担持された。次に、湿った固体は、120で12時間にわたり乾燥させられ、乾燥空気流中500の温度で1時間にわたって焼成された。

【0061】

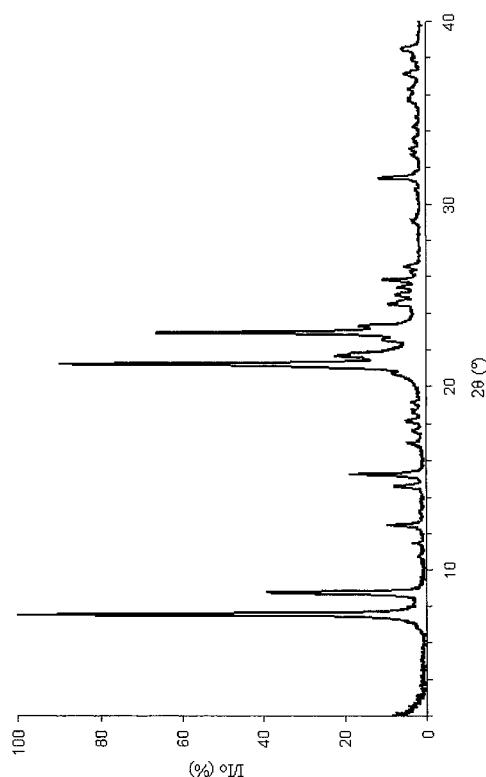
得られた触媒は、重量で、10.0%のIZM-1(水素型)、89.7%のアルミナおよび0.3%の白金を含んでいた。

【図面の簡単な説明】

【0062】

【図1】本発明の焼成固体IZM-1のX線回折図である。

【図1】



フロントページの続き

(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 シエ ドゥ コルセル 0616
(72)発明者 ヨハン マルテンス
ベルギー国 フンデルベルク ポルハイデシュトラーセ 25
(72)発明者 ニコラ バツ
フランス国 フィジン イエムペ ジュゼッペ ヴェルディ 0006
(72)発明者 アントワーヌ フェカン
フランス国 ブリニエ アル デ チューリップ 0003

F ターム(参考) 4G066 AA61B AB06D AB12D DA09 FA03 FA22 FA37
4G073 BA01 BA08 BA63 BB25 BB44 BB48 BD06 BD07 CZ50 FA12
FA17 FB21 FB23 FB26 FF04 GA03 UA01 UA06
4G169 AA03 AA08 BA01B BA07A BA07C BB04A BB04B BC01A BC01B BC02B
BC08A BC16A BC16B BE06B BE20B BE20C DA05 EA02Y EC25 FB10
FB30 FB67 FC02 FC03 FC05 FC07 FC08