

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5879339号
(P5879339)

(45) 発行日 平成28年3月8日(2016.3.8)

(24) 登録日 平成28年2月5日(2016.2.5)

(51) Int.Cl.

C01B 39/46 (2006.01)

F 1

C01B 39/46

請求項の数 36 (全 36 頁)

(21) 出願番号 特願2013-514737 (P2013-514737)
 (86) (22) 出願日 平成23年6月17日 (2011.6.17)
 (65) 公表番号 特表2013-532112 (P2013-532112A)
 (43) 公表日 平成25年8月15日 (2013.8.15)
 (86) 國際出願番号 PCT/EP2011/060165
 (87) 國際公開番号 WO2011/157839
 (87) 國際公開日 平成23年12月22日 (2011.12.22)
 審査請求日 平成26年5月22日 (2014.5.22)
 (31) 優先権主張番号 PCT/CN2010/074073
 (32) 優先日 平成22年6月18日 (2010.6.18)
 (33) 優先権主張国 中国 (CN)

(73) 特許権者 508020155
 ビーエースエフ ソシエタス・ヨーロピ
 ア
 B A S F S E
 ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハーフ
 エン (番地なし)
 D - 6 7 0 5 6 L u d w i g s h a f e
 n, G e r m a n y
 (74) 代理人 100100354
 弁理士 江藤 聰明
 (72) 発明者 イルマズ, ビルジ
 アメリカ合衆国、ニュージャージー州、O
 7 0 8 3、ユニオン、モ里斯 アベニュー
 、1 0 7 0、スウィート、1 3 3 7

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 L E V 型構造ゼオライト系材料の製造用の有機テンプレート不使用合成方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

Y O₂ および任意に X₂ O₃ を含む L E V 型骨格構造ゼオライト系材料製造のための有機テンプレート不使用の合成方法であって、

(1) 種結晶と一種以上の Y O₂ 源を含む混合物を製造する工程と、

(2) 工程(1)で得られる混合物を晶析させる工程と、

を含み、

Y は S i であり、X は三価の元素であり、該ゼオライト系材料は任意に一種以上のアルカリ金属Mを含み、該種結晶が L E V 型骨格構造ゼオライト系材料を含む合成方法。

【請求項 2】

10

工程(1)の混合物がさらに一種以上の X₂ O₃ 源を含む請求項 1 に記載の合成方法。

【請求項 3】

X が、A l と B、I n、G a およびこれらの二つ以上の混合物からなる群から選ばれる請求項 1 または 2 に記載の合成方法。

【請求項 4】

上記種結晶が、レビ沸石、L Z - 1 3 2、N U - 3、R U B - 1、Z K - 2 0、Z S M - 4 5、R U B - 5 0 およびこれらの二つ以上の混合物からなる群から選ばれる一種以上のゼオライトを含む請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の合成方法。

【請求項 5】

上記一種以上の Y O₂ 源が、シリカである請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の合成方

20

法。

【請求項 6】

上記一種以上の X_2O_3 源が、少なくとも一種のアルミニン酸塩を含む請求項 2 ~ 5 のいずれか一項に記載の合成方法。

【請求項 7】

上記一種以上の X_2O_3 源が、アルミニン酸ナトリウム及び / 又はカリウムを含む請求項 6 に記載の合成方法。

【請求項 8】

工程 (1) の混合物の YO_2 : X_2O_3 モル比が、0.5 ~ 300 の範囲である請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の合成方法。 10

【請求項 9】

工程 (1) の混合物中の種結晶の量が、上記少なくとも一種の YO_2 源中の YO_2 を 100 質量 % として、0.01 ~ 30 質量 % の範囲である請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載の合成方法。

【請求項 10】

工程 (1) の混合物が、さらに一種以上の溶媒を含む請求項 1 ~ 9 のいずれか一項に記載の合成方法。

【請求項 11】

工程 (1) の混合物の H_2O : YO_2 モル比が 5 ~ 200 の範囲である請求項 10 に記載の合成方法。 20

【請求項 12】

工程 (1) の混合物がさらに、一種以上の OH^- 源を含む請求項 1 ~ 11 のいずれか一項に記載の合成方法。

【請求項 13】

工程 (1) の混合物の OH^- : YO_2 モル比が、0.01 ~ 5 の範囲である請求項 12 に記載の合成方法。

【請求項 14】

工程 (1) の混合物が、さらに L E V 型骨格構造中の Y 原子及び / 又は X 原子の少なくとも一部の同形置換に適當な一種以上の元素の一種以上の供給源を含む請求項 1 ~ 13 のいずれか一項に記載の合成方法。 30

【請求項 15】

工程 (1) の混合物の M : YO_2 モル比が 0.01 ~ 5 の範囲である請求項 1 ~ 14 のいずれか一項に記載の合成方法。

【請求項 16】

工程 (1) の混合物の YO_2 : X_2O_3 : M モル比が、(5 - 65) : 1 : (1 - 55) の範囲である請求項 1 ~ 15 のいずれか一項に記載の合成方法。

【請求項 17】

工程 (2) での晶析が、混合物の加熱により行われる請求項 1 ~ 16 のいずれか一項に記載の合成方法。

【請求項 18】

工程 (2) での晶析が、ソルボサーマル条件下で行われる請求項 17 に記載の合成方法。

【請求項 19】

工程 (2) での晶析が、上記混合物の 5 ~ 200 時間の範囲の期間の加熱で行われる請求項 17 または 18 に記載の合成方法。

【請求項 20】

工程 (2) での晶析が、上記混合物のかき混ぜにより行われる請求項 1 ~ 19 のいずれか一項に記載の合成方法。

【請求項 21】

請求項 1 ~ 20 のいずれか一項の合成方法が、さらに以下の工程の一つ以上を含み：

50

(3) 上記 L E V 型骨格構造ゼオライト系材料を分離する工程、及び / 又は
 (4) 上記 L E V 型骨格構造ゼオライト系材料を洗浄する工程、及び / 又は
 (5) 上記 L E V 型骨格構造ゼオライト系材料を乾燥する工程、及び / 又は
 (6) 上記 L E V 型骨格構造ゼオライト系材料をイオン交換作業にかける工程、
 工程 (3) 及び / 又は (4) 及び / 又は (5) 及び / 又は (6) が、いずれの順序で実行してもよい請求項 1 ~ 2 0 のいずれか一項に記載の合成方法。

【請求項 2 2】

少なくとも一つの工程 (6) において、L E V 型骨格を有するゼオライト系材料に含まれる少なくとも一種のイオン性の非骨格元素が、イオン交換される請求項 2 1 に記載の合成方法。

10

【請求項 2 3】

工程 (2) で形成される L E V 型骨格構造ゼオライト系材料が、レビ沸石、L Z - 1 3 2、N U - 3、R U B - 1、Z K - 2 0、Z S M - 4 5、R U B - 5 0 およびこれらの二つ以上の混合物からなる群から選ばれる一種以上のゼオライトを含む請求項 1 ~ 2 2 のいずれか一項に記載の合成方法。

【請求項 2 4】

上記種結晶が、請求項 1 ~ 2 3 のいずれか一項の合成方法で合成された L E V 型骨格構造ゼオライト系材料を含む請求項 1 ~ 2 3 のいずれか一項に記載の合成方法。

【請求項 2 5】

上記有機テンプレート不使用の合成が焼成工程を含まない請求項 1 ~ 2 4 のいずれか一項に記載の合成方法。

20

【請求項 2 6】

Y O₂ および任意に X₂ O₃ を含む有機テンプレート非含有の L E V 型骨格構造合成ゼオライト系材料であって、Y は S i であり、X は三価の元素であり、該ゼオライト系材料が必要なら一種以上のアルカリ金属 M を含み、該ゼオライト系材料が非焼成である合成ゼオライト系材料。

【請求項 2 7】

上記材料が少なくとも以下の反射を含む X 線回折パターンをもつ：

強度(%)	回析角 2θ/° [Cu K(α1)]
[37 - 53]	[10.85 - 11.05]
[23 - 50]	[13.20 - 13.45]
[40 - 50]	[20.85 - 21.25]
100	[21.75 - 22.05]
[39 - 69]	[28.35 - 28.90]
[55 - 94]	[31.90 - 32.35]
[11 - 34]	[51.30 - 51.60]
[6 - 30]	[55.00 - 55.80]

30

(ただし、100 % は、X 線粉末回折パターン中の最大ピークの強度である)
 請求項 2 6 に記載の有機テンプレート非含有のゼオライト系材料。

【請求項 2 8】

Y O₂ : X₂ O₃ モル比が 2 ~ 1 0 0 の範囲である請求項 2 6 又は 2 7 に記載の有機テンプレート非含有のゼオライト系材料。

【請求項 2 9】

アルカリ金属 M : X₂ O₃ のモル比が 0 . 0 0 5 ~ 1 0 の範囲である請求項 2 6 ~ 2 8 のいずれか一項に記載の有機テンプレート非含有のゼオライト系材料。

40

50

【請求項 30】

上記材料が少なくともナトリウム及び／又はカリウムを含む請求項 26 ~ 29 のいずれか一項に記載の有機テンプレート非含有のゼオライト系材料。

【請求項 31】

L E V 型骨格構造中の Y 原子及び／又は X 原子の少なくとも一部が一種以上の元素で同形置換される請求項 26 ~ 30 のいずれか一項に記載の有機テンプレート非含有のゼオライト系材料。

【請求項 32】

Y O₂ の上記少なくとも一種の元素に対するモル比が 5 ~ 100 の範囲にある請求項 31 に記載の有機テンプレート非含有のゼオライト系材料。

10

【請求項 33】

上記アルカリ金属原子 M の少なくとも一部が一種以上のカチオン及び／又はカチオン性元素 M で置換される請求項 26 ~ 32 のいずれか一項に記載の有機テンプレート非含有のゼオライト系材料。

【請求項 34】

上記ゼオライト系材料の D I N 6 6 1 3 5 により測定した B E T 表面積が 50 ~ 700 m² / g の範囲にある請求項 26 ~ 33 のいずれか一項に記載の有機テンプレート非含有のゼオライト系材料。

20

【請求項 35】

上記材料がレビ沸石と L Z - 132、N U - 3、R U B - 1、Z K - 20、Z S M - 4 5、R U B - 50 およびこれらの二つ以上の混合物からなる群から選ばれる一種以上のゼオライトを含む請求項 26 ~ 34 のいずれか一項に記載の有機テンプレート非含有のゼオライト系材料。

【請求項 36】

請求項 26 ~ 35 のいずれか一項に記載の有機テンプレート非含有のゼオライト系材料のモレキュラーシープを、触媒、触媒支持体、及び／又は吸着剤として使用する方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、L E V 型骨格構造をもつ有機テンプレート非含有合成ゼオライト系材料と、その材料の有機テンプレートを不使用での製造方法に関する。また、本発明は、有機テンプレート非含有の L E V 型骨格構造合成ゼオライト系材料に利用に関する。

30

【背景技術】

【0002】

L E V 型骨格組織は、小さな八員環 (8 M R) ポア開口部を持つが、17面体状の空洞に特徴があり、この L E V 型ゼオライトのマイクロポア体積の大部分はこの空洞からなっている。レビ沸石の骨格密度は、よく似た骨格構造をもつチャバザイト (C H A) やエリオノン沸石 (E R I) の骨格密度とほぼ同等である。最近の研究努力は 12 M R 以上のポア開口部をもつ大ポアまたは超大ポアのゼオライトに向けられているが、小ポアゼオライトは、反応分子に対するゼオライト特定の正確な形状選択性を示すため、触媒用途では依然として重要である。特に、大きなマイクロポア体積をもつ小ポアゼオライトは、大きな吸着容量を持つため魅力がある。

40

【0003】

合成のレビ沸石型ゼオライトは、通常構造指向剤として特殊な有機テンプレートを使用して、例えばキヌクリジン系のテンプレートを使用して製造されるため、その合成は通常高コストとなっている。一つの代替低コスト製造法は、構造指向剤としてジエチルジメチルアンモニウムヒドロキシドを用い、このジエチルジメチルアンモニウムカチオンを有機テンプレートとして働く方法である。したがって、U S 7, 264, 789 B 1 には、有機テンプレートとしてコリンとジエチルジメチルアンモニウムを交互に用いる L E V 型ゼオライトの製造方法が開示されている。有機テンプレートとしてジエチルジメチルア

50

ンモニウムカチオンを用いるL E V型ゼオライトR U B - 5 0の製造方法が、Y a m a m o t o et al. Micropor. Mesopor. Mater. 2009, Vol. 128, pp. 150 - 157に開示されている。

【0004】

しかしL E V型ゼオライトの合成に使用される有機テンプレートのコストに関する程度の進歩が認められるものの、構造指向剤を使用し次いでこれを除く必要があるというその大きな欠点は残ったままである。特に、これらの有機テンプレートが得られるゼオライトのポア構造に閉じ込められるため、それを除いた後でなければそれを効果的に利用することができない。また、これらの有機テンプレートは、通常焼成プロセス等の方法によってのみ除去可能であり、有機テンプレートの再利用は不可能である。もう一つの欠点は、水熱合成中の有機のテンプレート材料の分解であり、これにより、高耐圧の反応容器を使用する必要が出てくると共に、有機物の分解による廃棄物の存在のため合成に使用した材料の再利用の可能性が制限される。これらの制約のため、既知のL E V型ゼオライト材料の製造方法は高コストであり、これらで得られるゼオライトが様々な用途で魅力に乏しいものとしている。

10

【0005】

また、高温での焼成で、通常は450 ~ 930またはこれ以上の温度での焼成で有機テンプレートを除去する必要があり、これは、高価な有機テンプレートが分解するため望ましくないうえに、過剰なエネルギー消費となり、また有害ガスや他の望まざる廃棄物の生産につながる。これに加えて、この厳しい熱処理のため、最終的には、既知の製造プロセスで製造可能な型式の構造が得られなくなる。特に、有機のテンプレートを除くための焼成に代わる環境に優しい代替法として、ゼオライト系材料から有機テンプレートを抽出するイオン交換方法が開発されたが、有機テンプレートのごく一部しか再循環できず、残りはゼオライト骨格に強く相互作用しているため完全除去ができない。したがって、有機テンプレート非含有のL E V型ゼオライト材料の合成は、依然として、合成中でやむなく採用される、有機テンプレートの完全除去に必要な厳しい条件に耐えることのできる材料のみに限られている

20

【0006】

これらの大きな欠点に加えて、この厳しい熱処理は、最終的に、熱的に安定なL E V型ゼオライト材料の製造、特に高いSiO₂ : Al₂O₃モル比をもつ材料の製造を制限する。有機テンプレート除去のための焼成に代わる環境に優しい代替法としてテンプレート抽出のためのイオン交換法が開発されたが、有機のテンプレートのほんの一部がうまく再循環されるのみであり、残りはゼオライト骨格との相互作用が強すぎて除去できない。

30

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

したがって本発明の目的は、L E V型骨格構造ゼオライト系材料の、有機テンプレートを使用しない合成方法を提供することである。

【0008】

本発明のもう一つの目的は、穏和な条件下で実施可能であって、このためゼオライト構造に非破壊的である有機テンプレート非含有のL E V型骨格構造ゼオライト系材料の製造プロセスを提供することである。特に、もう一つの目的は、骨格構造中に存在する有機テンプレートの除去のための高温焼成等の処理を含まない製造プロセスを提供することである。

40

【0009】

本発明のもう一つの目的は、晶析時間やエネルギー消費、環境汚染の面で改善された、低コストで有機テンプレート非含有のL E V型骨格構造ゼオライト系材料の製造プロセスを提供することである。

【0010】

さらには、本発明のもう一つの目的は、晶析プロセスから得られる構造をそのまま示す

50

、有機テンプレート非含有の合成 L E V 型骨格構造ゼオライト系材料を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明によれば、驚くべきことに、L E V 型骨格構造ゼオライト系材料が、その合成中に有機テンプレートを使用せずに得られることが分った。特に、合成方法中で L E V 型骨格構造ゼオライト系材料の種結晶を使うと、有機テンプレート非含有の L E V 型骨格構造ゼオライト系材料が直接的に得られ、このため製造に使われる有機テンプレートの除去に通常必要となる高コストで長時間を必要とする作業が不要となることが明らかとなった。したがって、L E V 型骨格をもつゼオライト系材料を直接得るワンポット合成法、即ち、その気孔が直接与えられ、このため晶析した骨格から構造指向剤を除くための一段以上の合成後処理の必要のない合成法が提供される。

【0012】

これらの大きな長所に加えて、驚くべきことに、本発明のプロセスにより、現有用途や新規用途で好ましく利用できる新たな性能をもつ新たな L E V 型骨格構造ゼオライト系材料を得ることができることが明らかとなった。特に、有機テンプレート使用の合成では得ることのできない化学組成及び / 又は物理的性質をもつ L E V 型骨格を形成することができる。このような骨格には、例えば既知の合成法では達成不能な、例外的に高い A 1 含量をもつ L E V 型骨格が含まれる。このような有機テンプレート不使用での合成で形成可能な新規の骨格はその活性点を高密度とすることができるため、特に触媒用途で、有機分子の捕集で、また吸着用途でたいへん興味のあるものである。

【0013】

このような長所に加えて、さらに驚くべきことに、この有機テンプレート不使用の合成法は、有機テンプレートを使用する合成法より反応時間がかなり短いことが分った。また、本発明のプロセスでは、反応混合物中に分解しやすい有機物質がないため低圧装置が使用可能であり、有機廃棄物ができないためそこで使用される材料は容易に再循環される。

【0014】

したがって、上記多数の驚くべき大きな長所を考えると、L E V 型骨格構造ゼオライト系材料の製造のための、高効率的でまた有機テンプレートを使用する方法よりかなり低コストであるプロセスが提供される。これは、簡単な装置、特に合成中に耐えうる圧力の面で簡単な装置の使用可能性のためのみでない。さらにこの新規のプロセスは、特に効果的な再循環が不可能であって有機テンプレート非含有の生成物の製造のために分解されるため、有機テンプレート使用合成法では最も高価な成分となっているある有機テンプレートを必要としない。したがって、驚くべきことに、本発明は、使用可能な原料が安価であり、装置が簡単で、晶析時間が短く、廃棄物量が大きく減少するためコストが大幅に低下したプロセスを与え、このため極めて低コストで所要時間の短い製造工程を与える。

【0015】

したがって、本発明は、Y O₂ と必要なら X₂ O₃ を含む L E V 型骨格構造をもつゼオライト系材料製造のための有機テンプレート不使用の合成方法であって、

(1) 種結晶と一種以上の Y O₂ 源を含む混合物を製造する工程と

(2) 工程 (1) で得られる混合物を晶析させる工程とからなる合成方法に関する。

【0016】

なお、Y は四価の元素であり、X は三価の元素であり、該ゼオライト系材料は必要なら一種以上のアルカリ金属Mを含み、上記種結晶は、L E V 型構造ゼオライト系材料を含む。

【0017】

本発明のプロセスでは、工程 (1) で与えられ工程 (2) で晶析される混合物は、どの時点においても、明確に L E V 型骨格構造ゼオライト系材料の合成のために使用される有機構造指向剤を不純物量以上の量で含んでおらず、特に特定のテトラアルキルアンモニウム塩及び / 又は類似の有機テンプレート、例えば 1 - メチル - 1 - アゾニア - 4 - アザビ

10

20

30

40

50

シクロ[2.2.2]オクタン、N-メチルククリジニウム塩及び/又はジエチルジメチルアンモニウム塩を含まない。このような不純物は、例えば、本発明のプロセスで用いられる種結晶中に残存する有機構造指向剤によるものである。しかしながら、種結晶材料中に含まれる有機テンプレートは種結晶骨格中にトラップされているため晶析プロセスに関与せず、したがって本発明の意味する範囲内では構造指向剤として働いていない。

【0018】

本発明の意味する範囲内では、「有機テンプレート不使用の」合成方法は、

そこで使用する材料が実質的に有機テンプレート材料を含まない合成方法であり、

本発明において用いられる、この合成方法中で用いられる一種以上の材料に含まれる一種以上の有機テンプレートの量の「実質的に含まない」は、一種以上の有機テンプレートの0.001質量%以下の量であることを、好ましくは0.0005質量%以下、より好ましくは0.00001質量%以下、より好ましくは0.000005質量%以下、さらに好ましくは0.000001質量%以下の量であることを示す。上述量の一種以上の有機テンプレートがもし合成方法中で用いられる材料のいずれか一つに存在するなら、本発明の意味する範囲内では、これは「不純物」または「微量」と表示する。なお、本出願では「有機テンプレート」と「有機構造指向剤」は、同じ意味で用いられる。

10

【0019】

本出願で用いる「有機テンプレート」は、ゼオライト材料の、好ましくはLEV型骨格構造をもつゼオライト材料の、さらに好ましくはRUB-50の合成に適当なものをテンプレートを使用して合成する際に適当である可能ないずれかの有機物質である。このような有機テンプレートには、例えば1-メチル-1-アゾニア-4-アザビシクロ[2.2.2]オクタンのN-メチルククリジニウムカチオン及び/又はtheジエチルジメチルアンモニウムカチオンが含まれる。

20

【0020】

また、YO₂と必要ならX₂O₃が、ポアや空洞中に存在しうる、また一般にゼオライト系材料に特徴的な非骨格成分ではなく、構造成形成分としてLEV型骨格構造に含まれている。本発明によれば、LEV型骨格構造ゼオライト系材料が工程(2)で晶析させられる。上記材料は、YO₂を含む。ただし、Yは、考えうるいずれかの四価元素であり、またYは1個または数個の四価元素である。好ましい本発明の四価元素には、SiとSn、Ti、Zr、Ge、またこれらの組み合わせが含まれる。より好ましくは、Yは、Si、Ti、Zr、またはこれらの三価元素のいずれかの組合せであり、さらに好ましくはSi及び/又はSnである。本発明で、YがSiであることが特に好ましい。

30

【0021】

また、本発明の方法によれば、YO₂を含むLEV型骨格構造ゼオライト系材料が工程(2)で晶析される限り、工程(1)で、考えうるいずれの形の一種以上のYO₂源をも提供できる。好ましくは、YO₂は、純物質として、及び/又はYO₂を化学的基として含む化合物として、及び/又は本発明のプロセス中でYO₂に(部分的または完全に)転換される化合物として投入される。本発明の好ましい実施様態においては、YがSiであるか、Siと一種以上の他の四価元素との組合せである。工程(1)で好ましく投入されるSiO₂源は、考えうるいずれのSiO₂源であってもよい。したがって、例えば、あらゆる種類のシリカやケイ酸塩が使用でき、好ましくはヒュームドシリカ、シリカヒドロゾル、反応性非晶質固体シリカ、シリカゲル、ケイ酸、水ガラス、メタケイ酸ナトリウム水和物、三二ケイ酸塩または二ケイ酸塩、コロイダルシリカ、熱分解法シリカ、ケイ酸エスチル、またはテトラアルコキシシラン、またはこれらの化合物の少なくとも2種の混合物が使用できる。

40

【0022】

工程(1)の混合物が、少なくとも一種のSiO₂源を含む本発明のプロセスの好ましい実施様態においては、このSiO₂源が好ましくはシリカとケイ酸塩からなる群から選ばれる少なくとも一種の化合物を含んでいる。使用可能なケイ酸塩の中では、アルカリ金属ケイ酸塩が好ましく、水ガラスがより好ましく、ケイ酸ナトリウム及び/又はケイ酸力

50

リウムがより好ましく、ケイ酸ナトリウムがさらに好ましい。使用可能なシリカの中ではヒュームドシリカが好ましい。特に好ましい実施様態においては、この少なくとも一種の SiO_2 源がシリカを含み、好ましくはヒュームドシリカを含む。

【0023】

このLEV型骨格構造ゼオライト系材料がさらに、 X_2O_3 (X は、考えうるいずれかの三価元素であり、また X は一個または数個の三価元素である) を含む実施様態がさらに好ましい。好ましい本発明の四価元素には、 Al と B 、 In 、 Ga 、またこれらの組み合わせが含まれる。より好ましくは、 Y は Al 、 B 、 In 、またはこれらの三価元素のいずれかの組合せであり、さらに好ましくは Al 及び / 又は B である。本発明では、 X が Al であることが特に好ましい。

10

【0024】

例えはホウ素が含まれる場合、例えはフリーのホウ酸及び / 又はホウ酸塩及び / 又はホウ酸エステル (例えは、トリエチルボレートまたはトリメチルボレート) を出発材料として使用できる。

【0025】

このLEV型骨格構造ゼオライト系材料が X_2O_3 を含む本発明の好ましい実施様態においては、一種以上の X_2O_3 源が工程 (1) で投入される。一般に、 X_2O_3 を含むLEV型骨格構造ゼオライト系材料が工程 (2) で晶析可能なら、 X_2O_3 は、考えうるいずれの形ででも投入可能である、好ましくは、 X_2O_3 は、純物質として、及び / 又は X_2O_3 を化学的基として含む化合物として、及び / 又は本発明のプロセスで X_2O_3 に (部分的または完全に) 転換される化合物として投入される。

20

【0026】

X が Al 、または Al と一種以上の三価元素の組合せであるより好ましい本発明の実施様態においては、工程 (1) で投入される Al_2O_3 源は考えうるいずれの Al_2O_3 源であってもよい。例えはいずれの型のアルミナとアルミニン酸塩も、アルミニウム塩 (例えは、アルカリ金属アルミニン酸塩塩)、アルミニウムアルコラート (例えは、アルミニウムトリイソプロピラート)、または水和アルミナ (例えは、アルミナ三水和物)、またはこれらの混合物も使用可能である。この Al_2O_3 源は、アルミナとアルミニン酸塩からなる群から選ばれる、好ましくはアルミニン酸塩、より好ましくはアルカリ金属アルミニン酸塩からなる群から選ばれる少なくとも一種の化合物を含むことが好ましく、またアルミニン酸塩のアルカリ金属が一種以上のアルカリ金属Mを含むことがさらに好ましい。これらの好ましいアルカリ金属アルミニン酸塩の中で、上記少なくとも一種の Al_2O_3 源は、アルミニン酸ナトリウム及び / 又はカリウム、より好ましくはアルミニン酸ナトリウムを含むことが好ましい。特に好ましい本発明の実施様態においては、この Al_2O_3 源がアルミニン酸ナトリウムである。

30

【0027】

本発明のプロセスの特に好ましい実施様態においては、工程 (1) の混合物が、 YO_2 源として少なくとも一種のシリカを、また X_2O_3 源として少なくとも一種のアルミニン酸塩を含み、より好ましくは少なくとも一種のヒュームドシリカ及び / 又は少なくとも一種のアルカリ金属アルミニン酸塩を含む。なお、上記好ましい実施様態のアルカリ金属は、好ましくはナトリウム及び / 又はカリウムを含み、より好ましくはナトリウムを含み、上記アルカリ金属はさらに好ましくはナトリウムである。

40

【0028】

工程 (1) の混合物が少なくとも一種の X_2O_3 源を含む本発明のプロセス好ましい実施様態においては、 YO_2 と X_2O_3 の両方を含むLEV型骨格構造ゼオライト系材料が工程 (2) で晶析可能でさえあれば、この混合物の YO_2 : X_2O_3 モル比が、考えうるいずれの値をとってもよい、一般的には、このモル比は 0.5 ~ 300 の範囲であり、好ましくは 1 ~ 200、より好ましくは 5 ~ 150、より好ましくは 10 ~ 100、より好ましくは 20 ~ 70、より好ましくは 25 ~ 50、さらに好ましくは 30 ~ 45 の範囲である。

50

【0029】

さらに好ましい本発明の実施様態においては、得られたゼオライト系材料及び／又は得られるゼオライト系材料及び／又は本発明のプロセスの本発明の材料そのものは、少なくとも一種のアルカリ金属Mを含み、この金属Mは好ましくはナトリウム及び／又はカリウムであり、より好ましくはナトリウムである。このアルカリ金属は、本発明のプロセスの考えうるいずれの工程ででも添加可能であるが、工程(1)で添加することが好ましい。

【0030】

LEV型骨格構造ゼオライト系材料中に含まれるアルカリ金属の全ての量が、本発明のプロセスの工程(1)で添加されることがより好ましい。特に好ましい本発明のプロセスの実施様態においては、このアルカリ金属が、部分的または完全に工程(1)で投入される少なくとも一種のYO₂源及び／又はX₂O₃源中に含まれ、好ましくは少なくとも一種のX₂O₃源中に含まれている。

10

【0031】

一般にこのアルカリ金属Mは、LEV型骨格構造ゼオライト系材料が工程(2)で晶析できる限り、本発明のプロセスの工程(1)の混合物中に、考えうるいずれの量で含まれていてもよい。好ましくは、工程(1)の混合物中のM:YO₂モル比は0.01~5の範囲であり、好ましくは0.05~2、より好ましくは0.1~1.5、より好ましくは0.2~1.2、より好ましくは0.4~1.0、さらに好ましくは0.65~0.75の範囲である。

20

【0032】

本発明のプロセスの好ましい実施様態においては、工程(1)の混合物が、少なくとも一種のX₂O₃源と少なくとも一種のアルカリ金属Mを含む。一般に、LEV型骨格構造ゼオライト系材料が工程(2)で晶析される限り、これらの成分が考えうるいずれかの量でこの混合物に含まれていてもよい。好ましくは、工程(1)の混合物中のYO₂:X₂O₃:Mモル比は、(5-65):1:(1-55)の範囲であり、好ましくは(10-60):1:(5-50)、より好ましくは(15-55):1:(10-45)、より好ましくは(25-50):1:(15-40)、さらに好ましくは(30-45):1:(20-35)の範囲である。

【0033】

本発明の方法によれば、工程(1)で与えられる混合物は、一種以上のヒドロキシドアニオンOH⁻源を含むことができる。一般に考えうるいずれのOH⁻源をも使用でき、この少なくとも一種のOH⁻源は、好ましくは金属水酸化物を含み、より好ましくはアルカリ金属Mの水酸化物、より好ましくは水酸化ナトリウム及び／又はカリウム、さらに好ましくは水酸化ナトリウムを含む。この混合物が、YO₂源としてのケイ酸塩及び／又はX₂O₃源としてのアルミニン酸塩を含む本発明のプロセスの好ましい実施様態においては、この混合物がOH⁻源を含まないことが特に好ましい。

30

【0034】

一般に、本発明のプロセスの工程(1)の混合物のOH⁻:YO₂モル比は、LEV型骨格構造ゼオライト系材料が工程(2)で晶析される限り、考えうるいずれの値であってもよい。好ましくは、このモル比が0.05~2の範囲であり、より好ましくは0.1~1.5、より好ましくは0.2~1.1、より好ましくは0.4~0.9、さらに好ましくは0.6~0.7の範囲である。

40

【0035】

本発明の方法によれば、種結晶が工程(1)で投入され、この種結晶はLEV型構造をもつゼオライト系材料を含む。一般に、これらの種結晶は、LEV型骨格構造ゼオライト系材料が工程(2)で晶析される限り、いずれのLEV型骨格構造ゼオライト系材料も含んでいてもよい。種結晶に含まれるLEV型骨格構造ゼオライト系材料が、本発明のプロセスで得られたゼオライト系材料であることが好ましい。種結晶に含まれるLEV型骨格構造ゼオライト系材料が、工程(2)で晶析させられるLEV型骨格構造ゼオライト系材料と同じであることがより好ましい。本発明において特に好ましいのは、レビ沸石とLZ

50

- 132、NU-3、RUB-1、ZK-20、ZSM-45、RUB-50およびこれらの二つ以上の混合物からなる群から選ばれる一種以上のゼオライトを含む種結晶であり、これらの種結晶がRUB-50を含むことがさらに好ましい。さらに好ましい実施様態においては、これらの種結晶が、レビ沸石とLZ-132、NU-3、RUB-1、ZK-20、ZSM-45、RUB-50およびこれらの二つ以上の混合物からなる群から選ばれる一種以上の以上ゼオライトを含み、この一種以上の以上ゼオライトが、本発明のプロセスで得られたものであり、さらに好ましくは本発明のプロセスで得られるRUB-50が種結晶に含まれている。

【0036】

本発明のプロセスによれば、LEV型骨格構造ゼオライト系材料が工程(2)で晶析される限り、適当ないずれの量の種結晶を工程(1)の混合物中に投入してもよい。一般に工程(1)の混合物中に含まれる種結晶の量は、100質量%の上記少なくとも一種のYO₂源中のYO₂に対して0.01~30質量%の範囲であり好ましくは0.1~20質量%、より好ましくは0.5~10質量%、より好ましくは2~8質量%、さらに好ましくは4~6質量%の範囲である。

【0037】

本発明の工程(1)においては、この混合物を考えるいずれの手段ででも製造できるが、混合はかき混ぜで好ましく攪拌がより好ましい。

【0038】

本発明の好ましい実施様態においては、本発明のプロセスの工程(1)の混合物はさらに一種以上の溶媒を含んでいる。LEV型骨格構造ゼオライト系材料が工程(2)で晶析される限り、考えるいずれの溶媒を考えるいずれの量で使用してもよい。用いる一種以上の溶媒が水を含むことが好ましく、蒸留水を含むことがより好ましい。特に好ましい実施様態においては、この一種以上の溶媒が、一種以上の有機溶媒、好ましくは一種以上のアルコールに加えて、より好ましくはメタノールとエタノール、プロパノール、およびこれらの混合物からなる群から選ばれる一種以上のアルコール、より好ましくはメタノール及び/又はエタノール、さらに好ましくはエタノールに加えて、水を、好ましくは蒸留水を含む。上記の特に好ましい実施様態においては、上記水混合物が、溶媒に含まれる水と一種以上の有機溶媒の100質量%に対して0.05~50質量%の一種以上の有機溶媒を含み、好ましくは0.1~25質量%、より好ましくは0.5~10質量%、より好ましくは1~5質量%、さらに好ましくは2~4質量%の一種以上の有機溶媒を含むことがより好ましい。

【0039】

この溶媒が水を含み、その混合物のH₂O:YO₂モルが5~200の範囲である、好ましくは10~100、より好ましくは20~50、より好ましくは25~45、より好ましくは30~40、より好ましくは33~38、さらに好ましくは34~36の範囲であることが好ましい。

【0040】

本発明のプロセスの好ましい実施様態においては、工程(1)の混合物がさらに、LEV型骨格構造中のY原子及び/又はX原子の少なくとも一部の同形置換するのに適当な一種以上の元素の供給源を一種以上を含んでいる。一般に、同形置換により効果的に置換してLEV型骨格構造中に入るなら、考えるいずれの元素も使用可能である。好ましい実施様態においては、この一種以上の元素が、BとFe、Ti、Sn、Ga、Ge、Zr、V、Nb、Cu、Zn、Li、Beおよびこれらの二つ以上の混合物からなる群から選ばれ、より好ましくはこの一種以上の元素が、BとFe、Ti、Sn、Zr、Cuおよびこれらの二つ以上の混合物からなる群から選ばれ、さらに好ましくはこの一種以上の元素が、Ti及び/又はB、好ましくはTiである。他の特に好ましい本発明の実施様態においては、この一種以上の元素がCuを含む。この同形置換に適当な一種以上の元素がCuであることが特に好ましい。さらに他の特に好ましい本発明の実施様態においては、この一種以上の元素がFeを含む。この同形置換の適当な一種以上の元素がFeであることが特

10

20

30

40

50

に好ましい。

【0041】

したがって、本発明はまた、有機テンプレート非含有のLEV型骨格構造ゼオライト系材料、好ましくは同形置換された有機テンプレート非含有のゼオライト系材料の製造のためのワンポット合成法であって、骨格合成後に処理を行う既存のプロセスでは同形置換は実施不可能なものであり、骨格元素が他の原子で処理されて置換され、得られた骨格構造中にこの元素が残留する方法を提供する。特に本発明のプロセスでは、同形置換された骨格構造を製造のために、前もって既存の骨格原子を除く必要がない。

【0042】

したがって、本発明はまた、有機テンプレート非含有のLEV型構造をもつゼオライト系材料の製造のためのワンポット合成法であって、LEV型骨格構造中のY原子及び/又はX原子の少なくとも一部が一種以上の元素で同形置換され、この一種以上の元素が、好ましくはBとFe、Ti、Sn、Ga、Ge、Zr、V、Nb、Cu、Zn、Li、Beおよびこれらの二つ以上の混合物からなる群から選ばれ、より好ましくはこの一種以上の元素が、BとFe、Ti、Sn、Zr、Cuおよびこれらの二つ以上の混合物からなる群から選ばれ、さらに好ましくはこの一種以上の元素がTi及び/又はB、好ましくはTiであり、さらに好ましい実施様態では、用いる同形置換用の一種以上の元素がCu及び/又はFeである合成法に関係する。

【0043】

一般に本発明のプロセスの工程(1)では、YO₂と同形置換に適當な元素または一種以上の元素の合計のモル比は、考えうるいずれの値であってもよいが、このモル比は、好ましくは3~300の範囲であり、好ましくは10~200、より好ましくは30~150、より好ましくは40~100、さらに好ましくは50~90の範囲である。

【0044】

一般に、LEV型骨格構造ゼオライト系材料が工程(2)でこの混合物から晶析される限り、本発明のプロセスの工程(1)の混合物を与えるためのそれぞれの単一成分はいずれの順序で添加してもよい。これを、例えば、上記の任意の溶媒と、必要なら上記の少なくとも一種のX₂O₃源及び/又は少なくとも一種のOH⁻源とを添加し、続いて上記の少なくとも一種のYO₂源を添加し、種結晶を後ほどこの混合物に添加してもよい。あるいは、任意の溶媒と必要なら少なくとも一種のX₂O₃源及び/又は少なくとも一種のOH⁻源を添加した後、先ず種結晶を添加し、その後に少なくとも一種のYO₂源を添加してもよい。必要なら工程(1)で与えられる混合物中に存在する、少なくとも一種の同形置換に適當な元素の供給源の少なくとも一種は、Y及び/又は必要ならXが同形置換されたLEV型骨格構造ゼオライト系材料が工程(2)中でこの混合物から晶析される限り、いずれの点で添加してもよい。例えば、この少なくとも一種の同形置換用の供給源を、任意の溶媒と必要なら少なくとも一種のX₂O₃源及び/又は少なくとも一種のOH⁻源の添加の後で、少なくとも一種のYO₂源の添加の前で、及び/又は種結晶の添加の前で添加できる。あるいは、この少なくとも一種の同形置換用供給源を工程(1)の混合物の上記成分の前または後ろで添加することもできる。

【0045】

一般に、LEV型骨格構造ゼオライト系材料が工程(1)の混合物から晶析される限り、本発明のプロセスの工程(2)は考えうるいずれの方法で実施してもよい。この混合物をいずれの形の容器で晶析させてもよく、その場合、かき混ぜ手段を使うことが好ましく、容器の回転と及び/又は攪拌を行うことが好ましく、混合物を攪拌することがより好ましい。

【0046】

本発明のプロセスによれば、工程(2)の晶析プロセスの少なくとも一部の期間、この混合物を加熱することが好ましい。一般に、LEV型骨格構造ゼオライト系材料がこの混合物から晶析される限り、この混合物は考えうるいずれの晶析温度にまでも加熱できる。この混合物を工程(2)で、80~160の範囲の晶析温度に加熱することが好ましく

10

20

30

40

50

、より好ましくは 90 ~ 150 、より好ましくは 100 ~ 140 、さらに好ましくは 110 ~ 130 の範囲の晶析温度に加熱することが好ましい。

【0047】

本発明のプロセスの工程(2)での好ましい加熱は、LEV型骨格構造ゼオライト系材料の晶析に適當な考え方のいずれの方法で行ってもよい。一般に加熱は一定の晶析温度で行っても、異なる温度の間で行ってもよい。好ましくは晶析温度に達するまで温度傾斜をつけてもよく、その場合、加熱速度は好ましくは 10 ~ 100 / h の範囲であり、より好ましくは 20 ~ 70 / h 、より好ましくは 25 ~ 60 / h 、より好ましくは 30 ~ 50 / h 、さらに好ましくは 35 ~ 45 / h の範囲である。

【0048】

本発明の好ましい実施様態においては、工程(1)の混合物が、工程(2)で常圧より高い圧力にかけられる。本発明で用いる「常圧」は、理想条件の場合 101,325 Pa の圧力をいう。しかしながらこの圧力は当業界の熟練者には既知の範囲内で変動できる。例えば、この圧力は 95,000 ~ 106,000 Pa の範囲であり、あるいは 96,000 ~ 105,000 Pa または 97,000 ~ 104,000 Pa 、または 98,000 ~ 103,000 Pa または 99,000 ~ 102,000 Pa の範囲である。

【0049】

工程(1)の混合物中に溶媒が存在する本発明のプロセスの好ましい実施様態においては、工程(2)の加熱をソルボサーマル条件下で行うことが好ましい。つまり、この混合物を例えばオートクレーブまたはソルボサーマル条件を作るのに適した他の晶析容器中で加熱して、用いる溶媒の自生圧力下で晶析させることが好ましい。このため、溶媒が水を含む、好ましくは蒸留水を含む特に好ましい実施様態においては、工程(2)の加熱を水熱条件下で行うことが好ましい。

【0050】

特定の晶析条件を必要とする上記の好ましい実施様態で晶析プロセスの所望のパラメーターを実現可能であるなら、本発明で晶析に使用可能な装置は特に限定されない。ソルボサーマル条件下で行われる好ましい実施様態においては、いかなる型のオートクレーブまたは消化容器も使用可能であるが、ポリテトラフルオロエチレンでライニングした装置が好ましい。

【0051】

一般に本発明のプロセスの工程(2)の晶析プロセスの時間は特に限定されない。工程(1)の混合物を加熱する工程を含む好ましい実施様態においては、上記晶析プロセスは、5 ~ 200 時間の期間、より好ましくは 20 ~ 160 時間、より好ましくは 60 ~ 140 時間、さらに好ましくは 100 ~ 130 時間の期間実施される。

【0052】

この混合物が工程(2)で加熱される本発明の好ましい実施様態においては、LEV型骨格構造ゼオライト系材料が晶析される限り、上記加熱を、全体の晶析プロセスにわたって行っても、その一部あるいは数部の間のみ行ってもよい。好ましくは晶析期間の全体にわたって加熱を行う。

【0053】

したがって、本発明のプロセスの特に好ましい実施様態においては、Y が Si であり、工程(1)の混合物がさらに、少なくとも一種の X_2O_3 源 (X が Al である) を含み、工程(1)の混合物の $SiO_2 : Al_2O_3$ モル比が、0.5 ~ 300 の範囲、好ましくは 1 ~ 200 、より好ましくは 5 ~ 150 、より好ましくは 10 ~ 100 、より好ましくは 20 ~ 70 、より好ましくは 25 ~ 50 、さらに好ましくは 30 ~ 45 の範囲である。また、上記の特に好ましい実施様態においては、この混合物がさらに少なくとも一種のヒドロキシドアニオン源、好ましくは金属水酸化物、より好ましくはアルカリ金属Mの水酸化物、さらに好ましくは水酸化ナトリウムを含み、その混合物の $OH^- : SiO_2$ モル比は、好ましくは 0.01 ~ 5 の範囲であり、好ましくは 0.05 ~ 2 、より好ましくは 0.1 ~ 1.5 、より好ましくは 0.2 ~ 1.1 、より好ましくは 0.4 ~ 0.9 、さらに

10

20

30

40

50

好ましくは0.6～0.7の範囲である。さらに上記の特に好ましい実施様態の混合物は、一種以上の有機溶媒に加えて、好ましくは一種以上のアルコール、より好ましくはメタノール、エタノール、プロパノール、およびこれらの混合物からなる群から選ばれる一種以上のアルコール、より好ましくはメタノール及び/又はエタノール、さらに好ましくはエタノールに加えて、一種以上の溶媒を、好ましくは水、好ましくは蒸留水を含む。上記水性混合物は、この溶媒に含まれる水と一種以上の有機溶媒の100質量%に対して0.05～50質量%の一種以上の有機溶媒を含み、好ましくは0.1～25質量%、より好ましくは0.5～10質量%、より好ましくは1～5質量%、さらに好ましくは2～4質量%の一種以上の有機溶媒を含み、工程(1)の混合物が、工程(2)で水熱条件下で温度が80～160の範囲で、より好ましくは90～150、より好ましくは100～140、さらに好ましくは110～130の範囲で晶析され、上記加熱が、5～20時間の範囲の時間、より好ましくは20～160時間、より好ましくは60～140時間、さらに好ましくは100～130時間の範囲の時間行われる。上記実施様態においてさらに好ましいのは、工程(1)の混合物のH₂O:SiO₂モル比が、5～200の範囲、好ましくは10～100、より好ましくは20～50、より好ましくは25～45、より好ましくは30～40、より好ましくは33～38、さらに好ましくは34～36の範囲であり、種結晶の量が、少なくとも一種のSiO₂源中のSiO₂の100質量%に対して0.01～30質量%の範囲にある、好ましくは0.1～20質量%、より好ましくは0.5～10質量%、より好ましくは2～8質量%、さらに好ましくは4～6質量%の範囲にあることである。

【0054】

一般に、本発明の方法は、必要なら、工程(1)で与えられる混合物を工程(2)で晶析させて得たLEV型骨格構造ゼオライト系材料を後処理する及び/又はさらなる物理及び/又は化学変換するためのさらなる工程を含んでいてもよい。この晶析材料を、例えればいずれの順序の分離及び/又は洗浄作業にかけてもよいが、工程(2)での晶析で得られるゼオライト系材料は、少なくとも一回の分離と少なくとも一回の洗浄作業にかけることが好ましい。

【0055】

この晶析生成物の分離は考えうるいずれの方法で行ってもよい。この晶析生成物の分離は、濾過、限外濾過、透析、遠心分離及び/又はデカンテーション方法で行うことが好ましく、濾過法には吸引工程及び/又は加圧濾過工程とがある。

【0056】

一回以上の洗浄処理については、考えうるいずれの溶媒を使用することができる。使用可能な洗浄剤は、例えば水、アルコール(例えば、メタノール、エタノールまたはプロパノール)、またはこれらの二つ以上の混合物である。混合物の例としては、2種以上のアルコールの混合物、例えば、メタノールとエタノール、またはメタノールとプロパノール、エタノールとプロパノール、メタノールとエタノールとプロパノールの混合物であり、あるいは水と少なくとも一種のアルコールの混合物、例えば水とメタノール、または水とエタノール、水とプロパノール、水とメタノールとエタノール、水とメタノールとプロパノール、水とエタノールとプロパノール、水とメタノールとエタノールとプロパノールがあげられる。水または水と少なくとも一種のアルコールの混合物、好ましくは水とエタノールの混合物が好ましく、単一の洗浄剤として蒸留水が極めて好ましい。

【0057】

洗浄剤(好ましくは、洗浄水)の標準ガラス電極で測定したpHが6～8の範囲となるまで、好ましくは6.5～7.5の範囲となるまで、分離されたゼオライト系材料を洗浄することが好ましい。

【0058】

また本発明のプロセスは、必要なら一段以上の乾燥工程を持つことができ、一般に考えうるいずれの乾燥方法も使用可能である。乾燥法には、好ましくはLEV型骨格構造ゼオライト系材料の加熱乾燥及び/又は真空乾燥が含まれる。可能な本発明の実施様態では、

10

20

30

40

50

一段以上の乾燥工程が、ゼオライト系材料の噴霧乾燥であってもよく、好ましくは噴霧粒状化であってもよい。

【0059】

少なくとも一段の乾燥工程を含む実施様態において、この乾燥温度は好ましくは25 ~ 150 の範囲であり、より好ましくは60 ~ 140 、より好ましくは70 ~ 130 、さらに好ましくは75 ~ 125 の範囲である。乾燥時間は好ましくは2 ~ 60 時間の範囲であり、より好ましくは6 ~ 48 時間の範囲、さらに好ましくは12 ~ 24 時間の範囲である。

【0060】

本発明のプロセスでは、工程(2)で晶析させたゼオライト系材料を、必要なら少なくとも一工程のイオン交換作業にかけることができる。なお、本発明の「イオン交換」は、一般的には、ゼオライト系材料中に含まれる非骨格イオン性元素及び/又は分子に関するものである。好ましくは、この非骨格イオン性元素には、好ましくは上記のLEV型骨格構造ゼオライト系材料中に含まれる一種以上のアルカリ金属Mの一種以上が含まれる。

【0061】

一般に、明確にLEV型骨格構造ゼオライト系材料の合成に用いられている有機構造指向剤以外なら、特に特定のテトラアルキルアンモニウム塩及び/又はそれに関連する有機テンプレート(例えば、1-メチル-1-アゾニア-4-アザビシクロ[2.2.2]オクタン及び/又はN-メチルククリジニウム塩及び/又はジエチルジメチルアンモニウム塩)以外なら、このゼオライト系材料上で全ての可能なイオン性元素及び/又は分子を用いて考えうるいずれのイオン交換処理にかけることができる。好ましくは、H⁺とNH₄⁺、Sr、Zr、Cr、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ru、Rh、Pd、Ag、Os、Ir、Pt、Auおよびこれらの二つ以上の混合物からなる群から選ばれる、より好ましくはH⁺とNH₄⁺、Sr、Cr、Fe、Co、Ni、Cuおよびこれらの二つ以上の混合物からなる群から選ばれる、さらに好ましくはH⁺とNH₄⁺、Fe、Cuおよびこれらの二つ以上の混合物からなる群から選ばれる少なくとも一種のカチオン及び/又はカチオン性元素をイオン性元素として使われることが好ましい。このゼオライト系材料を他のイオン交換処理にかける前に、まずH⁺及び/又はNH₄⁺で、より好ましくはNH₄⁺でイオン交換することが好ましく、より好ましくはSrとZr、Cr、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ru、Rh、Pd、Ag、Os、Ir、Pt、Auおよびこれらの二つ以上の混合物からなる群から選ばれる、より好ましくはSrとCr、Fe、Co、Ni、Cuおよびこれらの二つ以上の混合物からなる群から選ばれる少なくとも一種のカチオン及び/又はカチオン性元素でのイオン交換にかける前にまずH⁺及び/又はNH₄⁺で、より好ましくはNH₄⁺でイオン交換することが好ましい。その際、この少なくとも一種のカチオン及び/又はカチオン性元素が、Cu及び/又はFeを含むか、これらのみからなることがさらに好ましい。

【0062】

一般に、本発明のプロセスに含まれるこれら任意の洗浄及び/又は分離及び/又はイオン交換処理は、いずれの順序で行ってもよく、望むだけ何度も繰り返すことができる。

【0063】

したがって、本発明のプロセスは、必要なら以下の工程の一つ以上を含む。

(3) このLEV型骨格構造ゼオライト系材料を、好ましくは濾過により分離する工程、及び/又は

(4) このLEV型骨格構造ゼオライト系材料を洗浄する工程、及び/又は

(5) このLEV型骨格構造ゼオライト系材料を乾燥する工程、及び/又は

(6) このLEV型骨格構造ゼオライト系材料をイオン交換作業にかける工程。

【0064】

なお、工程(3)及び/又は(4)及び/又は(5)及び/又は(6)はどの順番で行ってもよく、上記工程の少なくとも一つを好ましくは一回以上繰り返してもよい。

【0065】

10

20

30

40

50

本発明のプロセスは、工程(2)で晶析したゼオライト系材料を分離する工程を、より好ましくは濾過により分離する工程を少なくとも一つ含むことが好ましい。本発明のプロセスによれば、少なくとも一回の分離工程の後で、このゼオライト系材料を少なくとも一回の乾燥工程にかけることがさらに好ましく、このゼオライト系材料を、少なくとも一回の洗浄と続く少なくとも一回の乾燥工程にかけることがより好ましい。ある特に好ましい実施様態においては、工程(2)で晶析させたゼオライト系材料が、少なくとも一回の分離工程にかけられ、次いで少なくとも一回の洗浄工程、次いで少なくとも一回の乾燥工程にかけられる。

【0066】

本発明のプロセスの他の実施様態によれば、工程(2)で晶析させたゼオライト系材料が、前もってこのゼオライト系材料を分離、洗浄、または乾燥することなく、直接少なくとも一回の乾燥工程に、好ましくは噴霧乾燥及び/または噴霧粒状化にかけられる。本発明のプロセスの工程(2)から得られる混合物を直接噴霧乾燥または噴霧粒状化工程にかけるということは、単一工程で分離と乾燥が行えるという長所をもつ。したがって、本発明のこの実施様態では、有機テンプレート化合物の除去が避けられるだけでなく、合成後の後処理工程の数を最小に抑えることのできるさらに好ましいプロセスが与えられ、その結果として、非常に単純なプロセスにより有機テンプレート非含有のLEV型骨格構造ゼオライト系材料を得ることができる。

【0067】

本発明の他の実施様態においては、工程(2)の晶析で得られるゼオライト系材料が少なくとも一回の分離工程にかけられ次いで少なくとも一回のイオン交換処理にかけられ、好ましくは少なくとも一種の分離工程と続く少なくとも一種の洗浄工程にかけられ、より好ましくは少なくとも一回の分離工程と続く少なくとも一回の洗浄工程と続く少なくとも一種の乾燥工程にかけられる。

【0068】

本発明の方法では、焼成工程を採用しないところが好ましい。一般に、焼成工程では、工程(2)で晶析されるゼオライト系材料が500を超える温度に加熱される。より好ましくは、焼成工程を含まない本発明のLEV型骨格構造ゼオライト系材料の製造のためのプロセスは、工程(2)で晶析されるゼオライト系材料が、続く工程で450を越える温度で、より好ましくは350、より好ましくは300、より好ましくは250、より好ましくは200、さらに好ましくは150を超える温度にかけられないプロセスをいう。本発明によれば、本発明のプロセスの工程(2)の終了後には晶析ゼオライト系材料が大気温度にあるが、この材料を次いで、LEV型骨格構造ゼオライト系材料から有機テンプレートを除くために通常または適宜実施される昇温工程にかけないことが特に好ましい。本発明の意味する範囲内では、「非焼成の」ゼオライト系材料は、上記の焼成処理のいずれにもかけられていないものである。

【0069】

一般に本発明のプロセスで得られるLEV型骨格構造ゼオライト系材料は、考えうるいずれのLEV骨格型ゼオライトであってもよい。好ましい実施様態においては、工程(2)で形成されるLEV型骨格構造ゼオライト系材料は、レビナイトとLZ-132、NU-3、RUB-1、ZK-20、ZSM-45、RUB-50およびこれらの二つ以上の混合物からなる群から選ばれる一種以上の以上ゼオライトを含み、このゼオライト系材料は、好ましくはRUB-50を含むゼオライト系材料を含む。

【0070】

本発明はまた、本発明のプロセスで得られる有機テンプレート非含有のLEV型骨格構造合成ゼオライト系材料、あるいは本発明のプロセスで得ることのできるLEV型骨格構造ゼオライト系材料を与える、考えうるいずれのプロセスで得られる有機テンプレート非含有のLEV型骨格構造合成ゼオライト系材料に関する。特に好ましい実施様態においては、この有機テンプレート非含有のLEV型骨格構造合成ゼオライト系材料は、本発明のプロセスで得られるか、本発明のプロセスで得ることのできるLEV型骨格構造ゼオライ

10

20

30

40

50

ト系材料を与える考え方のいずれのプロセスで得られる非焼成のゼオライト系材料である。本発明の意味する範囲内では、「合成」材料と表示される材料は、そのように表示される材料が自然に生成しないことを意味するのではない。特に、「合成」材料は、それが人造であることを意味するのであって、決してその材料が自然に生成することを排除するのではない。したがって、例えば、本発明はまた、合成レビ沸石に関する。この点で、本発明の意味する範囲内では、「有機テンプレート非含有のゼオライト系材料」は、「合成有機テンプレート非含有のゼオライト系材料」と同義であることに留意する必要がある。

【0071】

したがって、本発明はまた、本発明のプロセスで得ることのできる及び／又は得られる有機テンプレート非含有のLEV型骨格構造合成ゼオライト系材料に関する。

10

【0072】

また、本発明はまた、合成有機テンプレート非含有のLEV型骨格構造ゼオライト系材料で、 YO_2 と必要なら X_2O_3 （式中、Yは四価の元素であり、Xは三価の元素である）を含むものに関する。なお、上記ゼオライト系材料は非焼成であることが好ましい。好ましい実施様態においては、このゼオライト系材料が一種以上のアルカリ金属Mを含む。

【0073】

さらに好ましい実施様態では、Yが、SiとSn、Ti、Zr、Geおよびこれらの二つ以上の混合物からなる群から選ばれ、Yは好ましくはSiである。また、 X_2O_3 を含む好ましい実施様態では、Xが、AlとB、In、Gaおよびこれらの二つ以上の混合物からなる群から選ばれることができ好ましく、Xは好ましくはAl及び／又はBであり、より好ましくはAlである。

20

【0074】

本発明の意味する範囲内では、特記しない場合、本発明の実施様態と好ましい実施様態の有機テンプレート非含有のゼオライト系材料をさすのに使われる「有機テンプレート非含有のゼオライト系材料」は、本発明のプロセスで得ることのできる及び／又は得られる有機テンプレート非含有のLEV型骨格構造ゼオライト系材料と、有機テンプレート非含有で、 YO_2 と必要なら X_2O_3 （式中、Yは四価の元素であり、Xは三価の元素である）を含むLEV型骨格構造を持つゼオライト系材料で、好ましくは非焼成のものの両方をさす。

【0075】

30

本発明の好ましい実施様態においては、この有機テンプレート非含有のLEV型骨格構造ゼオライト系材料は、少なくとも以下の反射をもつX線回折パターンをもつ：

【0076】

【表1】

強度(%)	回析角 $2\theta/\circ$ [Cu K(α 1)]
[37 - 53]	[10.85 - 11.05]
[23 - 50]	[13.20 - 13.45]
[40 - 50]	[20.85 - 21.25]
100	[21.75 - 22.05]
[39 - 69]	[28.35 - 28.90]
[55 - 94]	[31.90 - 32.35]
[11 - 34]	[51.30 - 51.60]
[6 - 30]	[55.00 - 55.80]

40

【0077】

なお、100%は、このX線粉末回折パターン中の最大ピークの強度である。なお、こ

50

のゼオライト系材料は好ましくは非焼成である。

【0078】

好ましくは、この有機テンプレート非含有のLEV型骨格構造ゼオライト系材料は、少なくとも以下の反射を含むX線回折パターンをもつ：

【0079】

【表2】

強度(%)	回析角2θ/° [Cu K(α1)]
[37 - 53]	[10.90 - 11.05]
[23 - 50]	[13.25 - 13.45]
[40 - 50]	[20.90 - 21.20]
100	[21.80 - 22.00]
[39 - 69]	[28.45 - 28.80]
[55 - 94]	[32.00 - 32.30]
[11 - 34]	[51.35 - 51.55]
[6 - 30]	[55.10 - 55.70]

10

20

【0080】

なお、100%は、このX線粉末回折パターン中の最大ピークの強度であり、このゼオライト系材料は好ましくは非焼成である。

【0081】

本発明の意味する範囲内では、「有機テンプレート非含有の」ゼオライト系材料は、実質的に有機テンプレート材料を含まないゼオライト系材料をいい、本発明においてゼオライト系材料中に含まれる一種以上の有機テンプレートの量に使われる「実質的に含まない」は、一種以上の有機テンプレートの0.001質量%以下の量、好ましくは0.0005質量%以下、より好ましくは0.00001質量%以下、より好ましくは0.000005質量%以下、さらに好ましくは0.000001質量%以下の量を示す。本発明の意味する範囲内では、上記量の一種以上の有機テンプレートがゼオライト系材料中に全て存在するとして、これは「不純物」または「微量」と呼べる。

30

【0082】

本発明によれば、このゼオライト系材料は、明確にLEV型骨格構造ゼオライト系材料の合成に用いられる有機構造指向剤、特に特定のテトラアルキルアノニウム塩及び/又は関連する有機テンプレート（例えば、1-メチル-1-アゾニア-4-アザビシクロ[2.2.2]オクタン、N-メチルククリジニウム塩及び/又はジエチルジメチルアノニウム塩）を不純物量より多く含んでいない。このような不純物は、例えば本発明のプロセスで用いられる種結晶中に残留する有機構造指向剤により引き起こされることもある。

40

【0083】

本発明によれば、この有機テンプレート非含有のLEV型骨格を有する合成ゼオライト系材料は、好ましくは非焼成であり、本発明のLEV型骨格構造ゼオライト系材料は、晶析を起こす条件を除いて、通常または適宜LEV型骨格構造ゼオライト系材料から有機テンプレートを除くのに行われる加熱工程にかけられていない。

【0084】

本発明の好ましい実施様態においては、有機テンプレート非含有のゼオライト系材料の $YO_2 : X_2O_3$ モル比は2~100の範囲であり、好ましくは3~20、より好ましくは4~15、より好ましくは5~9、より好ましくは6~7.5、さらに好ましくは6.

50

25~7.25の範囲である。

【0085】

この有機テンプレート非含有のゼオライト系材料が非骨格成分として一種以上のアルカリ金属類Mを含む本発明の好ましい実施様態においては、

このモル比M : X_2O_3 が好ましくは0.005~1.0の範囲であり、より好ましくは0.05~7、より好ましくは0.5~6、より好ましくは1~5、より好ましくは1.5~4.5、さらに好ましくは2~4の範囲である。

【0086】

本発明によれば、この有機テンプレート非含有のゼオライト系材料が非骨格成分として一種以上のアルカリ金属類Mを含む場合、このモル比M : X_2O_3 が好ましくは0.001~3の範囲であり、より好ましくは0.01~2、より好ましくは0.05~1、より好ましくは0.1~0.7、さらに好ましくは0.2~0.5の範囲であることがさらに好ましい。

【0087】

本発明の好ましい実施様態においては、このゼオライト系材料がナトリウム及び/又はカリウムを含み、このナトリウム及び/又はカリウムの少なくとも一部が、上記一種以上のアルカリ金属類Mに含まれ、好ましくは材料中に非骨格成分として存在している。

【0088】

好ましい実施様態においては、必要な場合にLEV型骨格構造ゼオライト系材料中に存在するアルカリ金属類Mの少なくとも一部が、一種以上のカチオン及び/又はカチオン性元素で置換されてもよい。一般に、いずれのカチオン及び/又はカチオン性元素がこのアルカリ金属Mを置換してもよく、その場合、明確にLEV型骨格構造ゼオライト系材料の合成に使われる有機構造指向剤、特に特定のテトラアルキルアンモニウム塩及び/又は関連する有機テンプレート（例えば、1-メチル-1-アゾニア-4-アザビシクロ[2.2.2]オクタン、N-メチルククリジニウム塩及び/又はジエチルジメチルアンモニウム塩）を除いて、ゼオライト系材料中のイオン交換に適当なカチオン及び/又はカチオン性元素が好ましい。

【0089】

この一種以上のカチオン及び/又はカチオン性元素が、 H^+ と NH_4^+ 、Sr、Zr、Cr、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ru、Rh、Pd、Ag、Os、Ir、Pt、Auとこれらの二つ以上の混合物からなる群から選ばれことが好ましく、 H^+ と NH_4^+ 、Sr、Cr、Fe、Co、Ni、Cuおよびこれらの二つ以上の混合物からなる群から選ばれことがより好ましくは、 H^+ と NH_4^+ 、Fe、Cuおよびこれらの二つ以上の混合物からなる群から選ばれことがさらに好ましい。特に好ましい本発明の実施様態では、この一種以上のカチオンがCu及び/又はFeを含み、Cuがさらに好ましい。

【0090】

本発明の好ましい実施様態においては、LEV型骨格中の少なくとも一部のY原子が一種以上の元素で同形置換されている。一般に、Yは適当ないずれの元素で同形置換されてもよく、その一種以上の元素は、好ましくはBとFe、Ti、Sn、Ga、Ge、Zr、V、Nb、Cu、Zn、Li、Beおよびこれらの二つ以上の混合物からなる群から選ばれ、その一種以上の元素は、より好ましくはBとFe、Ti、Sn、Zr、Cuおよびこれらの二つ以上の混合物からなる群から選ばれ、この一種以上の元素はさらに好ましくはTi及び/又はBであり、好ましくはTiである。他の特に好ましい本発明の実施様態においては、この一種以上の元素がCuを含む。この一種以上の元素はCuであることが好ましい。さらに他の特に好ましい本発明の実施様態では、この一種以上の元素がFeを含む。この一種以上の元素はFeであることが好ましい。

【0091】

一般に、有機テンプレート非含有のゼオライト系材料のLEV型骨格中の同形置換が好ましいY原子の量に関しては、特に本発明に制限はない。好ましい実施様態においては、一種以上の元素で置換される YO_2 のモル比が5~100の範囲であり、好ましくは10

10

20

30

40

50

~80、より好ましくは20~70、さらに好ましくは25~65の範囲である。

【0092】

本発明によれば、この有機テンプレート非含有のLEV型骨格構造ゼオライト系材料のDIN66135で測定したBET表面積は、50~700m²/gであり、好ましくは100~650m²/g、より好ましくは200~600m²/g、より好ましくは300~550m²/g、さらに好ましくは340~520m²/gである。特に本発明では、この好ましいBET表面積をもつ有機テンプレート非含有のゼオライト系材料は、非焼成のゼオライト系材料であることが特に好ましい。

【0093】

したがって上述のように、この本発明の有機テンプレート非含有のゼオライト系材料は、YO₂を含み、YO₂が好ましくは少なくとも部分的にその中に骨格元素として含まれているようなLEV型骨格構造をもつゼオライトであるなら、このようなゼオライトを一種以上含んでいてもよい。本発明の好ましい実施様態においては、この有機テンプレート非含有のゼオライト系材料が、レビ沸石とLZ-132、NU-3、RUB-1、ZK-20、ZSM-45、RUB-50およびこれらの二つ以上の混合物からなる群から選ばれる一種以上の以上ゼオライトを含む。このゼオライト系材料はRUB-50を含むことが特に好ましい。

【0094】

その用途の具体的なニーズにより、本発明の材料は、上述の分離法（例えば、カンテーション、濾過、遠心分離または噴霧）により得られる粉末、噴霧粉末または噴霧粒状物の形で使用できる。

【0095】

多くの工業用途では、ユーザー側では、このゼオライト系材料を、粉末または噴霧材料として（即ち母液からこの材料を分離し、必要なら洗浄と乾燥、また続く焼成を行って得られた粉末または噴霧材料として）用いるのではなく、さらに加工して成型物としたゼオライト系材料を使用することが望ましいことが多い。このような成型物が、特に多くの工業用プロセスで必要とされており、例えば、本発明のゼオライト系材料が触媒または吸着剤として使用される多くのプロセスで必要とされている。

【0096】

したがって、本発明はまた、本発明のLEV型骨格構造ゼオライト系材料を含む成型物に関する。

【0097】

一般にこの粉末または噴霧材料は、他の化合物を使用しなくても、例えば適当な成形法で成型して所望構造（例えば、板状、円柱状、球状など）の成型物を得ることができる。

【0098】

この粉末または噴霧材料を、適当な耐火性バインダーと混合するか、これを塗布することが好ましい。一般に好適なバインダーは、ゼオライト物質粒子間に、無バインダーでの物理吸着を超える接着及び/又は結合をもたらす全ての化合物である。このようなバインダーの例には、SiO₂、Al₂O₃、TiO₂、ZrO₂またはMgOなどの金属酸化物や、粘土、または2つ以上のこれらの化合物の混合物が含まれる。使用可能な天然の粘土には、モンモリロナイトとカオリン族（この族には、準ペントナイトが含まれる）や、主たる鉱物要素がハロイサイト、カオリナイト、ジッカイト、ナクル石、またはアナウキサイトであるディキシー、マクナミー、ジョージア・アンド・フロリダ粘土などの名前で知られるカオリンである。このような粘土は、最初に採掘した原料の状態で使用してもよいし、まず焼成、酸処理または化学処理にかけたものを使用してもよい。また、本発明のゼオライト系材料を、多孔性のマトリックス材料（例えば、シリカ-アルミナやシリカ-マグネシア、シリカ-ジルコニア、シリカ-トリア、シリカ-ベリリア、シリカ-チタニア）や三元系組成物（例えば、シリカ-アルミナ-トリアやシリカ-アルミナ-ジルコニア、シリカ-アルミナ-マグネシア、シリカ-マグネシア-ジルコニア）と複合化させることもできる。

10

20

30

40

50

【0099】

したがって、本発明の触媒を、いずれかの他の適当な形状の押出物、ペレット、板または粒子の形で、粒子状触媒の充填床としての用途、または板やサドル、チューブなどの成型物として供給することもできる。

【0100】

また好ましくは、必要なら上述のように適当な耐火性バインダーとの混合またはこれらの塗布の後で、この粉末または噴霧材料を、例えば水でスラリーとし、これを適当な耐火性担体上に塗布してもよい。このスラリーは、さらに他の化合物を、例えば安定剤や脱泡剤、助触媒などを含んでいてもよい。通常、この担体は、「ハニカム」担体と呼ばれる部品を含み、この部品は内部に複数の微細な平行ガス流路を持つ一種以上の耐火性物質を含んでいる。このような担体は先行技術から公知であり、コーチェライトなど適当ないずれの材料からできてもよい。

10

【0101】

一般に、上述のゼオライト系材料は、モレキュラーシーブ、吸着剤、触媒、触媒支持体またはこれらのバインダーとして使用できる。例えば、このゼオライト系材料は、ガスまたは液体の乾燥や分子の選択的分離（例えば、炭化水素類またはアミドの分離）のためのモレキュラーシーブとして、またイオン交換体として、化学担体として、吸着剤特に炭化水素またはアミドの分離用の吸着剤）として、あるいは触媒として使用できる。本発明のゼオライト系材料を触媒及び／又は触媒支持体として使用することが最も好ましい。

20

【0102】

本発明の好ましい実施様態においては、本発明の有機テンプレート非含有のゼオライト系材料は、触媒プロセスにおいて、好ましくは触媒及び／又は触媒支持体として、より好ましくは触媒として使用される。一般に本発明のゼオライト系材料は、好ましくは少なくとも一種の有機化合物の変換を行う、より好ましくは少なくとも一種の炭素-炭素及び／又は炭素-酸素及び／又は炭素-窒素結合をもつ有機化合物の変換、より好ましくは少なくとも一個の炭素-炭素及び／又は炭素-酸素結合を持った有機化合物の変換、さらに好ましくは少なくとも一個の炭素-炭素結合をもつ有機化合物の変換を行う考えうるいずれかの触媒プロセスの触媒及び／又は触媒支持体として使用できる。特に好ましい本発明の実施様態においては、このゼオライト系材料が、流体触媒的クラッキング（FCC）プロセスにおける触媒及び／又は触媒支持体として使用される。

30

【0103】

本発明の他の実施様態によれば、本発明のゼオライト系材料を、少なくとも一個の窒素-酸素結合をもつ少なくとも一種の化合物の変換の触媒プロセスで用いることが好ましい。本発明で特に好ましいのは、このLEV型骨格構造ゼオライト系材料の酸化窒素 NO_x の選択的還元のための、また NH_3 の酸化（特に、ディーゼル系の NH_3 スリップ（未反応 NH_3 ）の酸化）、 N_2O の分解のための選択的接触還元（SCR）プロセスの触媒及び／又は触媒支持体としての利用である。本発明で用いられる用語の酸化窒素、 NO_x は、窒素の酸化物であり、特に一酸化二窒素（ N_2O ）と一酸化窒素（ NO ）、三酸化二窒素（ N_2O_3 ）、二酸化窒素（ NO_2 ）、四酸化二窒素（ N_2O_4 ）、五酸化二窒素（ N_2O_5 ）、窒素過酸化物（ NO_3 ）である。本発明の特に好ましい実施様態においては、少なくとも一種の窒素-酸素結合をもつ少なくとも一種の化合物の変換のための触媒プロセスで用いられる有機テンプレート非含有のゼオライト系材料は、Cu及び／又はFeを含み、より好ましくはCuを含む。

40

【0104】

したがって、本発明はまた、適当な還元条件下で NO_x を含む流体を本発明のLEV型骨格構造ゼオライト系材料を含む触媒に接触させて酸化窒素 NO_x を選択的に還元する方法に關し、また適当な酸化条件下で NH_3 を含む流体を本発明のLEV型骨格構造ゼオライト系材料を含む触媒に接触させて NH_3 を酸化する、特にディーゼル系中の NH_3 スリップを酸化する方法、適当な分解条件下で N_2O を含む流体を本発明のLEV型骨格構造ゼオライト系材料を含む触媒に接触させて N_2O を分解する方法、適当な条件下で排出流

50

を本発明の L E V 型骨格構造ゼオライト系材料を含む触媒に接触させて、予混合圧縮着火燃焼 (H C C I) エンジンなどの先進排出システムで排出物をコントロールする方法、本発明の L E V 型骨格構造ゼオライト系材料を添加物として用いる流体触媒クラッキング FCC プロセス、適当な変換条件下で化合物を本発明の L E V 型骨格構造ゼオライト系材料を含む触媒に接触させて有機化合物を変換する方法、本発明の L E V 型骨格構造ゼオライト系材料を含む触媒を使用する「定置源」プロセスに関する。

【 0105 】

したがって、本発明はまた、酸化窒素 NO_x を選択的に還元する方法で、酸化窒素 NO_x を含むガス流、好ましくはアンモニアと尿素も含むガス流を本発明のゼオライト系材料または本発明により得ることのできるあるいは得られるゼオライト系材料で、好ましくは成型物触媒の形のもの、より好ましくはゼオライト系材料が適当な耐火性担体上に、より好ましくは「ハニカム」担体上に担持された成型物触媒に接触させる方法に関する。

【 0106 】

本発明のゼオライト系材料または本発明により得ることのできるあるいは得られるゼオライト系材料を含む触媒を用いて還元される酸化窒素は、いずれのプロセスで作られたものであってもよく、例えば排ガス流であってもよい。特に、アジピン酸や硝酸、ヒドロキシルアミン誘導体、カプロラクタム、グリオキサール、メチル-グリオキサール、グリオキシル酸の製造工程で得られた排ガス流、また窒素含有材料の燃焼工程で得られた排ガス流があげられる。

【 0107 】

最も好ましくは、本発明のゼオライト系材料または本発明により得ることのできるあるいは得られるゼオライト系材料は、成型物触媒として、より好ましくはこのゼオライト系材料が適当な耐火性担体上に、より好ましくは「ハニカム」担体上に担持された成型物触媒として、酸化窒素 NO_x の選択的還元のために、即ち酸化窒素の選択的接触還元のために用いられる。特に、本発明のゼオライト系材料が触媒活性物質として用いられる酸化窒素の選択的還元は、アンモニアまたは尿素の存在下で行われる。定置型の動力装置にはアンモニアが好ましい還元剤であるが、移動型の SCR システムには尿素が好ましい還元剤である。通常、この SCR システムは、エンジンや車両の設計に組み込まれており、また通常、以下の主要部品：本発明のゼオライト系材料を含む SCR 触媒と；尿素貯蔵タンク；尿素ポンプ；尿素供給システム；尿素噴射器 / ノズル；それぞれの制御装置を含んでいる。

【 0108 】

また、本発明によれば、この有機テンプレート非含有のゼオライト系材料が有機化合物の分子捕捉に使用されることが好ましい。一般に、いずれの種類の有機化合物もこのゼオライト系材料中に捕捉されるが、この化合物が可逆的に捕捉されて後でゼオライト系材料から再放出可能であることが好ましく、この有機化合物が、温度上昇及び / 又は圧力低下により - 好ましくはその変換なしに - 放出されることが好ましい。また、このゼオライト系材料が、その分子構造の微多孔系に浸入可能な大きさの有機化合物の補足に用いられることが好ましい。さらに他の本発明の実施様態では、捕捉された化合物が、少なくとも部分的に化学誘導体及び / 又は分解生成物に変換された後で、好ましくはその熱分解生成物へ変換された後で放出される。

【 0109 】

特定の触媒的組成物または他の目的の組成物の製造に当り、本発明の L E V 型骨格構造ゼオライト系材料を、少なくとも一種の他の触媒活性物質と、あるいは目的の用途で活性な材料とブレンドすることも考えられる。また、一種以上の他の金属（例えば、一種以上の遷移金属）及び / 又は特定量の他の金属（例えば、遷移金属）の存在下あるいは非存在下で $\text{YO}_2 : \text{X}_2\text{O}_3$ 比率で異なる、好ましくは $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$ 比率で異なる少なくとも 2 種の異なる本発明の材料をブレンドすることもできる。特に好ましい実施様態においては、この一種以上の遷移金属が Cu 及び / 又は Fe を、より好ましくは Cu を含んでいる。少なくとも 2 種の異なる本発明の材料を、少なくとも一種の他の触媒活性物質ま

10

20

30

40

50

たは目的用途で活性な材料とブレンドすることもできる。

【0110】

またこの触媒を基材上に付着させてもよい。この基材は、通常触媒の製造に使われるものならいざれの材料であってもよいが、通常セラミックハニカム構造または金属ハニカム構造を含む。例えば基材の入口面から出口面へ内部に延びる微細な平行ガス流路をもち流路が内部を流れる流体に開放されている(ハニカムフロースルーベースとよばれる)ようないずれか適当な基材をモノリス基材を用いてもよい。この流路、即ち流体入口から流体出口へ向かって延びる実質的に線状の流路は、壁面で区切られており、この上に触媒材料が薄膜状に設けられ、流路を通過するガスがこの触媒材料に接触するようになっている。モノリス基材の流路は薄壁の流路であり、いずれか適当な断面形状と大きさとついてもよく、例えば台形、長方形、正方形、正弦波状、六角形、卵型、丸型などであってもよい。このような構造は、断面1平方インチ(2.54cm × 2.54cm)当り約60～約400個以上のガス流入孔(即ち、セル)を持っている。

10

【0111】

この基材はまた壁面流型のフィルター基材で、これらの流路が交互にブロックされていて、ガス流が一方(入口方向)から流路に入り、流路壁面を通過し、他方の方向(出口方向)から流路から出て行くようになっているフィルター基材であってもよい。このフロースルーベースまたは壁面流型のフィルターにこの触媒組成物を付着させることができる。壁面流型基材を使用する場合、得られるシステムはガス状の汚濁物とともに粒子状物質を除くことができる。この壁面流型フィルター基材は、コーディライト、チタン酸アルミニウムまたは炭化ケイ素などの既知材料から作ることができる。壁面流型基材上触媒的組成物の負荷量は、基材の性質、例えば気孔率や壁厚に依存し、通常フロースルーベース上の負荷量より小さい。

20

【0112】

このセラミック基板は、いずれか適当な耐火性材料でできていてよく、例えばコーディライト、コーディライト-アルミナ、窒化ケイ素、ジルコンムライト、リチア輝石、アルミナ-シリカマグネシア、ケイ酸ジルコン、ミリマイト、珪酸マグネシウム、ジルコン、ペタル石、-アルミナ、アルミニノケイ酸塩などからできていてよい。

【0113】

本発明の実施様態の触媒に有用な基材は、一種の金属であっても、一種以上の金属または金属合金であってもよい。この金属製基材はいろいろな形状で、例えば波板状またはモノリス状で使用できる。具体的な金属性支持体には、チタンやステンレス鋼などの耐熱金属や金属合金、また鉄を多く含むあるいは鉄が主成分である他の合金が含まれる。このような合金は、ニッケル、クロム及び/又はアルミニウムの一種以上を含んでいてよく、これらの金属は、少なくとも15質量%の合金を、例えば10～25質量%のクロムと3～8質量%のアルミニウムと最大で20質量%のニッケルを含むことが好ましい。これらの合金は、少量または微量の一種以上の他の金属、例えばマンガンや銅、バナジウム、チタンなどを含むことができる。これらの金属担体の表面を高温下で、例えば1000以上で酸化し、担体表面に酸化物層を形成して合金の耐腐食性を向上させてもよい。このような高温での酸化により、耐火金属酸化物支持体と触媒活性金属成分の基材との結合が強化される。

30

【0114】

他の実施様態では、本発明のLEV型骨格構造ゼオライト系材料を連続気泡発泡体基材の上に付着させることができる。このような基材は公知であり、通常耐火性セラミックまたは金属性材料から形成される。

【0115】

特に好ましいのは、本発明により得ることのできるあるいは得られる本発明のゼオライト系材料またはこのゼオライト系材料を含む触媒の化学量論的な燃焼に必要なものより過剰の空気を使う燃焼条件で、即ち希薄条件で運転する内部燃焼エンジンからの、特にディーゼルエンジンからの排ガスから酸化窒素NO_xを除去するための利用である。

40

50

【0116】

したがって、本発明はまた、化学量論的な燃焼に必要なものより過剰の空気を使う燃焼条件で、即ち希薄条件で運転する内燃機関、特にディーゼルエンジンの排ガスからの酸化窒素NO_xの除去方法であって、本発明のゼオライト系材料または本発明により得ることのできるあるいは得られるゼオライト系材料を含む触媒が触媒活性物質として用いられているものに関する。

【0117】

本発明はしたがって、本発明の有機テンプレート非含有のゼオライト系材料の特に触媒及び/又は排ガス処理の分野での利用であって、上記排ガス処理が工業用及び自動車排ガス処理を含むものに関する。これらの用途や他の用途において、本発明のゼオライト系材料は、例えばモレキュラーシーブ、触媒及び/又は触媒支持体として使用できる。

10

【0118】

本発明のゼオライト系材料の排ガス処理での利用に関する本発明の実施様態において、このゼオライト系材料を工業用または自動車排ガスの処理に用いることが好ましく、上記用途にモレキュラーシーブとして用いることがより好ましい。ある特に好ましい実施様態では、排ガス処理に用いるゼオライト系材料が、炭化水素トラップに含まれている。

【図面の簡単な説明】

【0119】

【図1A】実施例1で得られた結晶体のX線回折パターンを示す。

20

【図1B】実施例1で得られた結晶体のX線回折パターンを示す。

【図2A】実施例2Aで得られた結晶体のX線回折パターンを示す。

【図2B】実施例2Bで得られた結晶体のX線回折パターンを示す。

【図3A】実施例3Aで得られた結晶体のX線回折パターンを示す。

【図3B】実施例3Bで得られた結晶体のX線回折パターンを示す。

【図3C】実施例3Cで得られた結晶体のX線回折パターンを示す。

【図3D】実施例3Bで得られた結晶性生成物の試料から得られた走査型電子顕微鏡(SEM)像を示す。

【図4A】実施例4Aで得られた結晶体のX線回折パターンを示す。

【図4B】実施例4Bで得られた結晶体のX線回折パターンを示す。

【図4C】実施例4Bで得られた結晶性生成物の試料から得られた走査型電子顕微鏡(SEM)像を示す。

30

【図5A】実施例5Aで得られた結晶体のX線回折パターンを示す。

【図5B】実施例5Bで得られた結晶体のX線回折パターンを示す。

【図6A】実施例6Aで得られた結晶体のX線回折パターンを示す。

【図6B】実施例6Bで得られた結晶体のX線回折パターンを示す。

【図7A】実施例7Aで得られた結晶体のX線回折パターンを示す。

【図7B】実施例7Bで得られた結晶体のX線回折パターンを示す。

【図8A】実施例8Aで得られた結晶体のX線回折パターンを示す。

【図8B】実施例8Bで得られた結晶体のX線回折パターンを示す。

【図8C】実施例8Cで得られた結晶体のX線回折パターンを示す。

40

【0120】

図中に示した粉末X線回折パターンは、CuK α - 1線のジーメンスD - 5000回折計で記録した。毛細管試料ホルダーは好ましい配向を避けるために用いた。ブラウン社の位置検出型検出器を用いて、8~96°(2 θ)の範囲でステップ幅が0.0678°で回折データを集めた。粉末図面のインデックス付けは、プログラムTreor90を用いてPOWER-Xで実施した(Treor90はパブリックドメインプログラムであり、URL: <http://www.chiucr.org/sincris-top/logiciel/> からアクセス可能)。この図では、角度2 θ (°)を横軸にとり、強度を縦軸にプロットした。

【実施例】

50

【0121】

実施例1：

種結晶を用いるLEV型ゼオライトの合成

1390.6 g の蒸留水を評量し、57.4 g のNaOHと11.8 g のNaAlO₂とともにプラスチックビーカーに入れた。次いでこの混合物を30分間攪拌し、透明な溶液を得た。次いで132.4 g のヒュームドシリカ（エロジル200）を少しづつ攪拌下で添加した。次いで101.2 g のエタノールを添加し、この混合物を5時間攪拌して、モル比が32SiO₂ : 1Al₂O₃ : 23Na : 1104H₂O : 31EtOHのアルミナケイ酸塩ゲルを得た。次いで、6.6 g のRUB-50種結晶（Si : Al = 13）をこの混合物に添加し、さらに5分間攪拌して、濃いスラリーを反応混合物として得た。

。

【0122】

次いでこのゲル混合物をオートクレーブに移し、120で96時間（4日間）晶析させた。反応混合物を室温まで冷却後、ガラスフィルターで濾過し、その固体残渣を41の蒸留水で洗浄した。次いでこの固体生成物を磁器皿のレセプタクルに移し、この中で120で16時間乾燥させ、38.2 g の結晶性グレードが95%の白色粉末を得た。その中の微結晶生成物の結晶子の中心径は73 nmであった。

【0123】

図1Aに、LEV型ゼオライト骨格構造をもつRUB-50種子材料のXRDを示す。

【0124】

図1Bは、実施例1の有機テンプレート不使用の合成で得られた結晶性生成物のXRDを示す。特にこの微結晶生成物のXRD反射パターンは、LEV型ゼオライト骨格構造を示している。

【0125】

実施例2A：

実施例1の合成法を繰り返した。なお、20のオートクレーブでの反応を120時間（5日間）行った。実施例1で説明した固体残渣の後処理後に、35.7 g の白色の微結晶材料を得た。

【0126】

図2Aに実施例2Aで得られた結晶性生成物のXRDを示す。LEV型ゼオライト骨格構造に典型的な反射パターンが認められる。

【0127】

実施例2B：

実施例2AのLEV型ゼオライトのイオン交換

293 g の蒸留水を評量して四つ口フラスコに入れ、ここに攪拌下で29.3 g の硝酸アンモニウムを添加した。この混合物を80に加熱し、29.3 g の実施例2Aで得られたLEV型ゼオライトを添加した。次いで得られた混合物を2時間還流させ、固体生成物を濾別した。

【0128】

次いでフレッシュな硝酸アンモニウム溶液を用いてこの作業を繰り返し、ここに上記固体生成物を加えて、もう一度2時間還流させた。再度固体生成物を濾別後、固体残渣を1.51の蒸留水で洗い、次いで120で6時間乾燥させた。最後にこの固体生成物を、350で5時間、加熱速度が1/分で上記温度にまで上げながら焼成した。この処理で27.4 g の結晶性グレードが80%の淡褐色微結晶粉末を得た。この微結晶生成物の結晶中心径は68 nmであった。

元素分析：

Si : 30 g / 100 g

Al : 8.0 g / 100 g

Na : 1.1 g / 100 g

10

20

30

40

50

【0129】

したがって、元素分析から、生成物の $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Na}$ 比は、およそ 7.13 : 1 : 0.32 である。

【0130】

図 2 B は、実施例 2 B の有機テンプレート不使用の合成で得られた結晶性生成物の XRD を示す。特にこの微結晶生成物の XRD 反射パターンは、LEV 型ゼオライト骨格構造を示す。

【0131】

実施例 3 A :

種結晶を用いる LEV 型ゼオライトの合成

10

1390.6 g の蒸留水を評量し、57.5 g の NaOH と 9.1 g の NaAlO_2 とともにプラスチックビーカーに入れた。次いでこの混合物を 30 分間攪拌し、透明な溶液を得た。次いで 132.7 g のヒュームドシリカ（エロジル 200）を少しづつ攪拌下で添加した。次いで 101.3 g のエタノールを添加し、この混合物を 5 時間攪拌して、モル比が $40\text{SiO}_2 : 1\text{Al}_2\text{O}_3 : 28\text{Na} : 1104\text{H}_2\text{O} : 40\text{EtOH}$ のアルミナケイ酸塩ゲルを得た。次いで 6.6 g の RUB-50 種結晶（ $\text{Si} : \text{Al} = 10$ ）をこの混合物に添加し、さらに 5 分間攪拌して、濃いスラリーを反応混合物として得た。

【0132】

次いでこのゲル混合物をオートクレーブに移し、120 で 120 時間（5 日間）晶析させた。反応混合物を室温まで冷却後、ガラスフィルターで濾過し、その固体残渣を 41 の蒸留水で洗浄した。次いでこの固体生成物を磁器性のレセプタカルに移し、この中で 120 で 16 時間乾燥させ、31.2 g の結晶性グレードが 96% の白色粉末を得た。その中の微結晶生成物の結晶子の中心径は 89 nm であった。

20

【0133】

図 3 A にこの RUB-50 種子材料の XRD を示す。LEV 型ゼオライト骨格構造の典型的なパターンを示している。

【0134】

図 3 B には、実施例 3 の有機テンプレート不使用の合成で得られた結晶性生成物の XRD を示す。特にこの微結晶生成物の XRD 反射パターンは、LEV 型ゼオライト骨格構造を示している。

30

【0135】

実施例 3 B :

実施例 3 A の LEV 型ゼオライトのイオン交換

293 g の蒸留水を評量して四つ口フラスコに入れ、ここに攪拌下で 29.0 g の硝酸アンモニウムを添加した。この混合物を 80 に加熱し、29.0 g の実施例 3 A で得られた LEV 型ゼオライトを添加した。次いで得られた混合物を 2 時間還流させ、固体生成物を濾別した。

【0136】

次いでフレッシュな硝酸アンモニウム溶液を用いてこの作業を繰り返し、ここに上記固体生成物を加えて、もう一度 2 時間還流させた。再度固体生成物を濾別後、固体残渣を 1.51 の蒸留水で洗い、次いで 120 で 6 時間乾燥させた。最後にこの固体生成物を、350 で 5 時間、加熱速度が 1 / 分で上記温度にまで焼成した。この処理で 25.7 g の結晶性グレードが 96% の白色粉末を得た。この微結晶生成物の結晶中心径は 72 nm であった。

40

【0137】

図 3 C は、実施例 3 B の有機テンプレート不使用の合成で得られた結晶性生成物の XRD を示す。LEV 型ゼオライト骨格構造に典型的な反射パターンが観測される。図 3 は、実施例 3 B の結晶性生成物の SEM 像を示す。

【0138】

実施例 3 B の結晶性生成物を用いて得られた窒素等温線は、微多孔固体に典型的な I 型

50

の吸着等温線（DIN66135を参照）である階段状曲線を与え、合成直後のゼオライト系材料が開放マイクロポアを持っていることを示した。データの評価の結果、ラングミュア法での等価表面が $524.55\text{ m}^2/\text{g}$ であり、BET表面積が $402.44\text{ m}^2/\text{g}$ であった。

【0139】

実施例3Bの結晶性生成物の試料を、エネルギー分散型X線（EDX）分光法で分析した。この結果、試料の $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Na}$ 比はおよそ $7.14 : 1 : 0.36$ であった。

【0140】

実施例4A：

10

種結晶を用いるLEV型ゼオライトの合成

1388.2gの蒸留水を評量し、60.3gの NaOH と11.8gの NaAlO_2 とともにプラスチックビーカーに入れた。次いでこの混合物を30分間攪拌し、透明な溶液を得た。次いで132.2gのヒュームドシリカ（エロジル200）を少しづつ攪拌下で添加した。次いで101.0gのエタノールを添加し、この混合物を5時間攪拌して、モル比が $31\text{SiO}_2 : 1\text{Al}_2\text{O}_3 : 24\text{Na} : 1104\text{H}_2\text{O} : 31\text{EtOH}$ のアルミナケイ酸塩ゲルを得た。次いで、6.6gの実施例3Aで作ったRUB-50種結晶をこの混合物に添加し、さらに5分間攪拌して、濃いスラリーを反応混合物として得た。

【0141】

次いでこのゲル混合物をオートクレーブに移し、120で120時間（5日間）晶析させた。反応混合物を室温まで冷却後、ガラスフィルターで濾過し、その固体残渣を4lの蒸留水で洗浄した。次いでこの固体生成物を磁器性のレセプタクルに移し、この中で120で16時間乾燥させ、36.5gの結晶性グレードが98%の白色粉末を得た。その中の微結晶生成物の結晶子の中心径は65nmであった。

20

【0142】

図4Aは、実施例4Aの有機テンプレート不使用の合成で得られた結晶性生成物のXRDを示す。特にこの微結晶生成物のXRD反射パターンは、LEV型ゼオライト骨格構造を示している。

【0143】

実施例4B：

30

実施例4AのLEV型ゼオライトのイオン交換

300gの蒸留水を評量して四つ口フラスコに入れ、ここに攪拌下で30.3gの硝酸アンモニウムを添加した。この混合物を80に加熱し、30.0gの実施例4Aで得られたLEV型ゼオライトを添加した。次いで得られた混合物を2時間還流させ、固体生成物を濾別した。

【0144】

次いでフレッシュな硝酸アンモニウム溶液を用いてこの作業を繰り返し、ここに上記固体生成物を加えて、もう一度2時間還流させた。再度固体生成物を濾別後、固体残渣を1.5lの蒸留水で洗い、次いで120で6時間乾燥させた。最後にこの固体生成物を、350で5時間、加熱速度が1/分で上記温度にまで焼成した。この処理で26.3gの結晶性グレードが91%の淡褐色微結晶粉末を得た。この微結晶生成物の結晶中心径は67nmであった。

40

【0145】

図4Bには、実施例4Bで得られた結晶性生成物のXRDが示されている。LEV型ゼオライト骨格構造に典型的な反射パターンが認められる。図4Cは、実施例4Bの結晶性生成物のSEM像を示す。

【0146】

実施例4Bの結晶性生成物を用いて得られた窒素等温線は、微多孔固体に典型的なI型の吸着等温線（DIN66135を参照）である階段状曲線を与え、合成直後のゼオライト系材料が開放マイクロポアを持っていることを示した。データの評価の結果、ラングミ

50

ユア法での等価表面が $669.12 \text{ m}^2 / \text{g}$ であり、BET表面積が $515.54 \text{ m}^2 / \text{g}$ であった。

【0147】

実施例4Bの結晶性生成物の試料を、エネルギー分散型X線(EDX)分光法で分析した。この結果、試料の $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Na}$ 比はおよそ $6.49 : 1 : 0.40$ であった。

【0148】

実施例5A：

種結晶を用いるLEV型ゼオライトの合成

1393.5 g の蒸留水を評量し、57.5 g の NaOH と 8.3 g の NaAlO_2 とともにプラスチックビーカーに入れた。次いでこの混合物を 30 分間攪拌し、透明な溶液を得た。次いで 132.7 g のヒュームドシリカ(アエロジル200)を少しづつ攪拌下で添加した。次いで 101.4 g のエタノールを添加し、この混合物を 5 時間攪拌して、モル比が $4.4 \text{ SiO}_2 : 1 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 3.1 \text{ Na} : 154.8 \text{ H}_2\text{O} : 4.4 \text{ EtOH}$ のアルミナケイ酸塩ゲルを得た。次いで、6.6 g の実施例3Aで製造したRUB-50種結晶をこの混合物に添加し、さらに 5 分間攪拌して、濃いスラリーを反応混合物として得た。

【0149】

次いでこのゲル混合物をオートクレーブに移し、120 で 120 時間(5日間)晶析させた。反応混合物を室温まで冷却後、ガラスフィルターで濾過し、その固体残渣を 41 の蒸留水で洗浄した。次いでこの固体生成物を磁器性のレセプタクルに移し、この中で 120 で 16 時間乾燥させ、27.5 g の結晶性グレードが 93% の灰色がかった粉末を得た。その中の微結晶生成物の結晶子の中心径は 73.5 nm であった。

【0150】

図5Aは、実施例5Aの有機テンプレート不使用の合成で得られた結晶性生成物のXRDを示す。特にこの微結晶生成物のXRD反射パターンは、LEV型ゼオライト骨格構造を示している。

【0151】

実施例5B：

実施例5AのLEV型ゼオライトのイオン交換

250 g の蒸留水を評量して四つ口フラスコに入れ、ここに攪拌下で 25.0 g の硝酸アンモニウムを添加した。この混合物を 80 に加熱し、25.0 g の実施例5Aで得られたLEV型ゼオライトを添加した。次いで得られた混合物を 2 時間還流させ、固体生成物を濾別した。

【0152】

次いでフレッシュな硝酸アンモニウム溶液を用いてこの作業を繰り返し、ここに上記固体生成物を加えて、もう一度 2 時間還流させた。再度固体生成物を濾別後、固体残渣を 1.5 l の蒸留水で洗い、次いで 120 で 6 時間乾燥させた。最後にこの固体生成物を、350 で 5 時間、加熱速度が 1 / 分で上記温度にまで焼成した。この処理で 23.1 g の結晶性グレードが 77% の淡褐色微結晶粉末を得た。この微結晶生成物の結晶中心径は 58 nm であった。

【0153】

図5Bは、実施例5Bの有機テンプレート不使用の合成で得られた結晶性生成物のXRDを示す。特にこの微結晶生成物のXRD反射パターンは、LEV型ゼオライト骨格構造を示す。

【0154】

実施例5Bの結晶性生成物を用いて得られた窒素等温線は、微多孔固体に典型的なI型の吸着等温線(DIN66135を参照)である階段状曲線を与え、合成直後のゼオライト系材料が開放マイクロポアを持っていることを示した。データの評価の結果、ラングミュア法での等価表面が $448.73 \text{ m}^2 / \text{g}$ であり、BET表面積が $343.91 \text{ m}^2 / \text{g}$ であった。

10

20

30

40

50

【0155】

実施例6A:

種結晶を用いるLEV型ゼオライトの合成

1395.3 g の蒸留水を評量し、51.9 g のNaOHと11.8 g のNaAlO₂とともにプラスチックビーカーに入れた。次いでこの混合物を30分間攪拌し、透明な溶液を得た。次いで132.9 g のヒュームドシリカ（エロジル200）を少しづつ攪拌下で添加した。次いで101.5 g のエタノールを添加し、この混合物を5時間攪拌して、モル比が32SiO₂ : 1Al₂O₃ : 21Na : 1107H₂O : 31EtOHのアルミナケイ酸塩ゲルを得た。次いで、6.6 g の実施例3Aで作ったRUB-50種結晶をこの混合物に添加し、さらに5分間攪拌して、濃いスラリーを反応混合物として得た。

10

【0156】

次いでこのゲル混合物をオートクレープに移し、120で120時間（5日間）晶析させた。反応混合物を室温まで冷却後、ガラスフィルターで濾過し、その固体残渣を41の蒸留水で洗浄した。次いでこの固体生成物を磁器性のレセプタクルに移し、この中で120で16時間乾燥させ、42.0 g の結晶性グレードが95%の白色粉末を得た。その中の微結晶生成物の結晶子の中心径は89.5 nmであった。

【0157】

図6Aは、実施例6Aの有機テンプレート不使用の合成で得られた結晶性生成物のXRDを示す。特にこの微結晶生成物のXRD反射パターンは、LEV型ゼオライト骨格構造を示している。

20

【0158】

実施例6B:

実施例6AのLEV型ゼオライトのイオン交換

400 g の蒸留水を評量して四つ口フラスコに入れ、ここに攪拌下で40.0 g の硝酸アンモニウムを添加した。この混合物を80に加熱し、40.0 g の実施例6Aで得られたLEV型ゼオライトを添加した。次いで得られた混合物を2時間還流させ、固体生成物を濾別した。

【0159】

次いでフレッシュな硝酸アンモニウム溶液を用いてこの作業を繰り返し、ここに上記固体生成物を加えて、もう一度2時間還流させた。再度固体生成物を濾別後、固体残渣を1.5 l の蒸留水で洗い、次いで120で6時間乾燥させた。最後にこの固体生成物を、450で5時間、加熱速度が1/分で上記温度にまで焼成した。この処理で32.9 g の結晶性グレードが86%の淡褐色微結晶粉末を得た。この微結晶生成物の結晶中心径は67 nmであった。

30

【0160】

図6Bは、実施例6Bの有機テンプレート不使用の合成で得られた結晶性生成物のXRDを示す。特にこの微結晶生成物のXRD反射パターンは、LEV型ゼオライト骨格構造を示す。

【0161】

実施例6Bの結晶性生成物を用いて得られた窒素等温線は、微多孔固体に典型的なI型の吸着等温線（DIN66135を参照）である階段状曲線を与え、合成直後のゼオライト系材料が開放マイクロポアを持っていることを示した。データの評価の結果、ラングミュア法での等価表面が635.78 m²/g であり、BET表面積が487.42 m²/g であった。

40

【0162】

実施例7A:

種結晶を用いるLEV型ゼオライトの合成

1392.9 g の蒸留水を評量し、54.7 g のNaOHと11.8 g のNaAlO₂とともにプラスチックビーカーに入れた。次いでこの混合物を30分間攪拌し、透明な溶液を得た。次いで132.7 g のヒュームドシリカ（エロジル200）を少しづつ攪拌

50

下で添加した。次いで 101.3 g のエタノールを添加し、この混合物を 5 時間攪拌して、モル比が $31\text{SiO}_2 : 1\text{Al}_2\text{O}_3 : 22\text{Na} : 1105\text{H}_2\text{O} : 31\text{EtOH}$ のアルミナケイ酸塩ゲルを得た。次いで、6.6 g の実施例 3 A で作った RUB-50 種結晶をこの混合物に添加し、さらに 5 分間攪拌して、濃いスラリーを反応混合物として得た。

【0163】

次いでこのゲル混合物をオートクレープに移し、120 で 120 時間（5 日間）晶析させた。反応混合物を室温まで冷却後、ガラスフィルターで濾過し、その固体残渣を 41 の蒸留水で洗浄した。次いでこの固体生成物を磁器性のレセプタカルに移し、この中で 120 で 16 時間乾燥させ、36.9 g の結晶性グレードが 95 % の白色粉末を得た。その中の微結晶生成物の結晶子の中心径は 75 nm であった。

10

【0164】

図 7 A は、実施例 7 A の有機テンプレート不使用の合成で得られた結晶性生成物の XRD を示す。特にこの微結晶生成物の XRD 反射パターンは、LEV 型ゼオライト骨格構造を示している。

【0165】

実施例 7 B :

実施例 7 A の LEV 型ゼオライトのイオン交換

300 g の蒸留水を評量して四つ口フラスコに入れ、ここに攪拌下で 30.0 g の硝酸アンモニウムを添加した。この混合物を 80 に加熱し、33.0 g の実施例 7 A で得られた LEV 型ゼオライトを添加した。次いで得られた混合物を 2 時間還流させ、固体生成物を濾別した。次いでフレッシュな硝酸アンモニウム溶液を用いてこの作業を繰り返し、ここに上記固体生成物を加えて、もう一度 2 時間還流させた。

20

【0166】

再度固体生成物を濾別後、固体残渣を 1.5 l の蒸留水で洗い、次いで 120 で 6 時間乾燥させた。最後にこの固体生成物を、350 で 5 時間、加熱速度が 1 / 分で上記温度にまで上げながら焼成した。この処理で 28.6 g の結晶性グレードが 77 % の淡褐色粉末を得た。この微結晶生成物の結晶中心径は 63 nm であった。

【0167】

図 7 B に、実施例 7 B で得られた結晶性生成物の XRD を示す。LEV 型ゼオライト骨格構造に典型的な反射パターンが認められる。特にこの微結晶生成物の XRD 反射パターンは、LEV 型ゼオライト骨格構造を示している。

30

【0168】

実施例 7 B の結晶性生成物を用いて得られた窒素等温線は、微多孔固体に典型的な I 型の吸着等温線（DIN 66135 を参照）である階段状曲線を与え、合成直後のゼオライト系材料が開放マイクロポアを持っていることを示した。データの評価の結果、ラングミュア法での等価表面が $668.27\text{m}^2/\text{g}$ であり、BET 表面積が $513.30\text{m}^2/\text{g}$ であった。

【0169】

実施例 8

RUB-50 種結晶の調整

40

2.2 g の水酸化ナトリウムを 152 g の水に溶解し、1,956.2 g の 20 質量 % ジエチルジメチルアンモニウムヒドロキシド溶液を添加した。次いで 20.1 g のアルミニン酸ナトリウムと 15 g のチャバザイト種結晶を連続的にこの溶液に添加し、369.5 g のヒュームドシリカ（エロジル 200）を少しずつ攪拌下で添加した。得られた混合物を 1 時間攪拌し、次いで 1 日放置し、オートクレープに移して、ここで 130 で 20 日間加熱した。

【0170】

得られた白色懸濁液を遠心分離し、蒸留水で pH が中性となるまで洗浄した。この反応生成物を最後に 120 で 16 時間乾燥させて、218.4 g の結晶性グレードが 92 % の白色粉末を得た。この微結晶生成物の結晶子中心径は 88 nm であった。

50

【0171】

図8Aに、LEV型骨格構造をもつRUB-50材料のXRDを示す。

【0172】

次いで150gのこのRUB-50材料を550で4時間焼成して、141.3gの結晶性グレードが64%である薄黄色粉末を得た。

元素分析：

Si : 35g / 100g

Al : 2.5g / 100g

Na : 0.45g / 100g

C : < 0.5g / 100g

【0173】

したがって、元素分析から、生成物のSiO₂ : Al₂O₃ : Na比は、およそ27 : 1 : 0.42である。

【0174】

図8Bに、LEV型骨格構造をもつ焼成生成物のXRDを示す。

【0175】

種結晶を用いるLEV型ゼオライトの合成

1390.6gの蒸留水を評量し、57.4gのNaOHと11.8gのNaAlO₂とともにプラスチックビーカーに入れた。次いでこの混合物を30分間攪拌し、透明な溶液を得た。次いで132.4gのヒュームドシリカ（エロジル200）を少しづつ攪拌下で添加して、非常に粘稠な混合物を得た。この混合物の一部を真空下でオートクレーブに移し、101.2gのエタノールと50gの蒸留水、6.6gのRUB-50種子材料の混合物を同時に吸引して投入し、その後で、残りの混合物をオートクレーブ中に吸引して入れた。

【0176】

得られた混合物を120で120時間（5日間）晶析させた。反応混合物を室温まで冷却後、ガラスフィルターで濾過し、その固体残渣を2.51の蒸留水で洗浄した。次いでこの固体生成物を磁器性のレセプタクルに移し、この中で120で16時間乾燥させ、38.3gの淡褐色粉末を得た。

【0177】

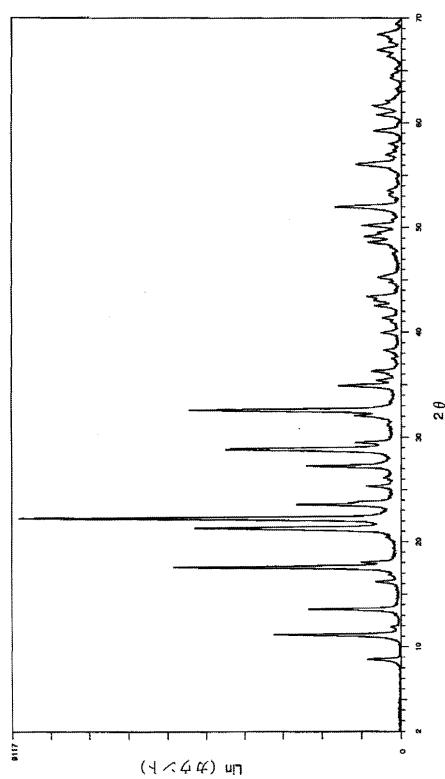
図8Cに、実施例8の有機テンプレート不使用の合成で得られた結晶性生成物のXRDを示す。特にこの材料のXRD反射パターンは、それがLEV型ゼオライト骨格構造をもつ生成物を含むことを示している。

10

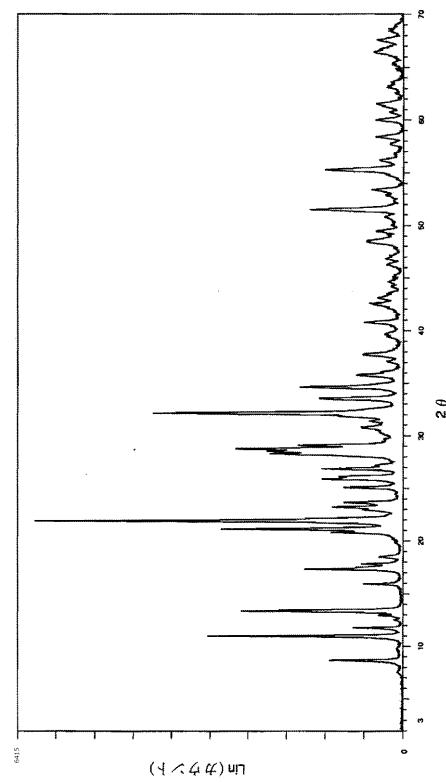
20

30

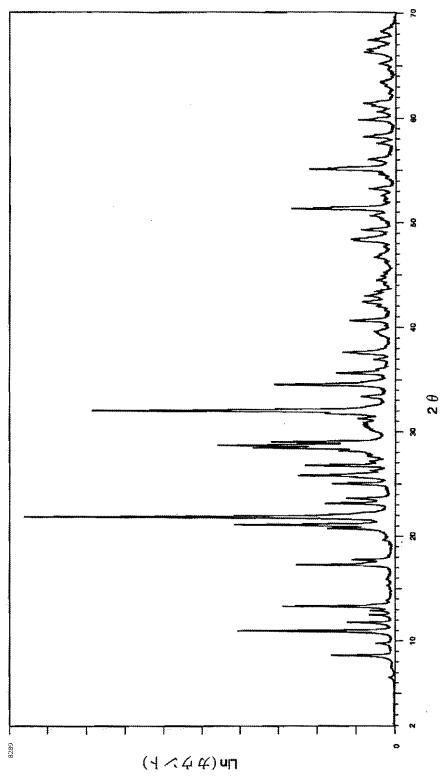
【図1A】



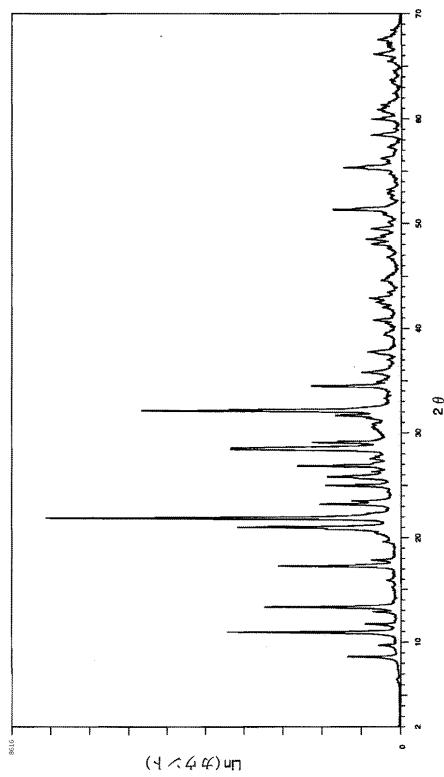
【図1B】



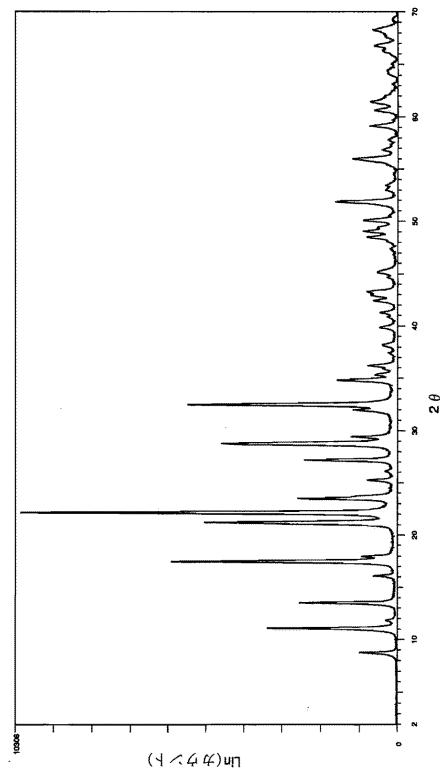
【図2A】



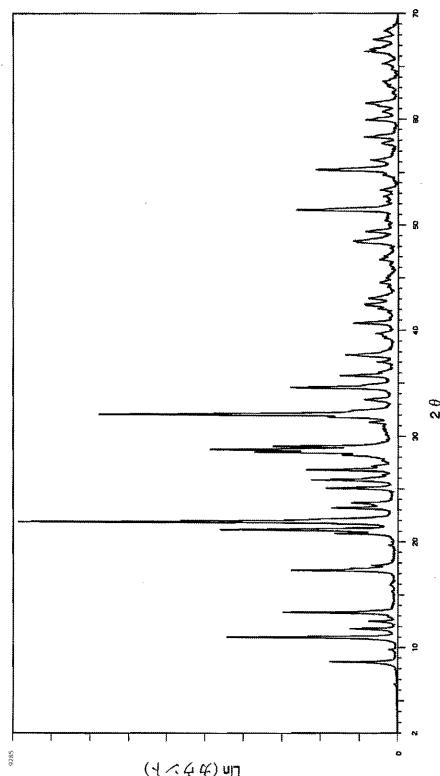
【図2B】



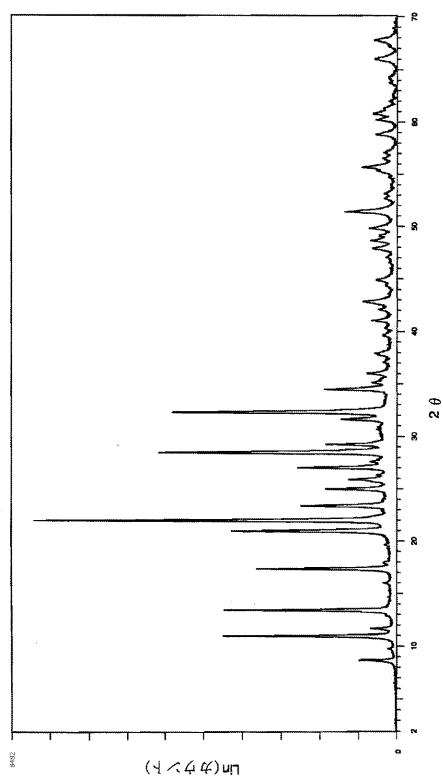
【図3A】



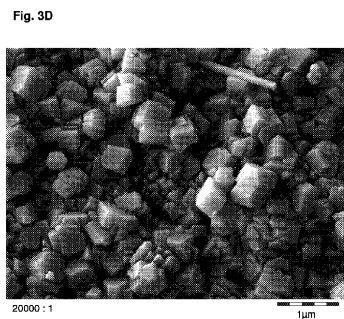
【図3B】



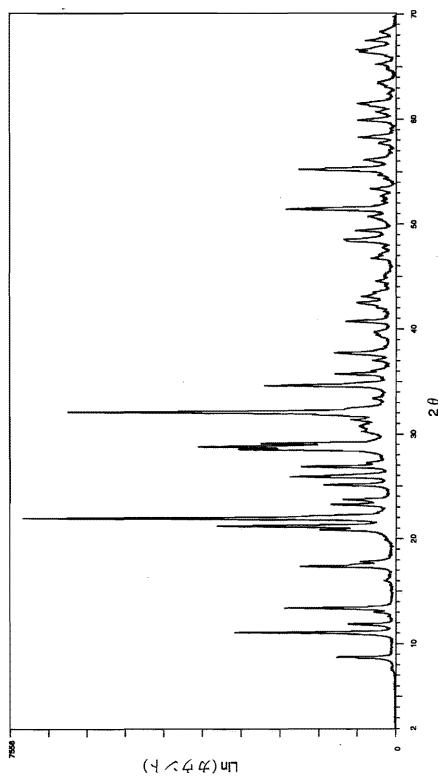
【図3C】



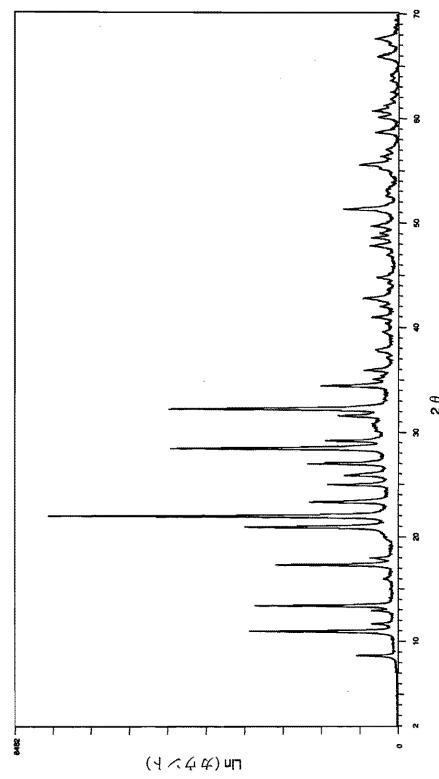
【図3D】



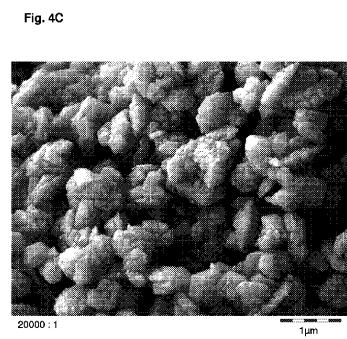
【図4A】



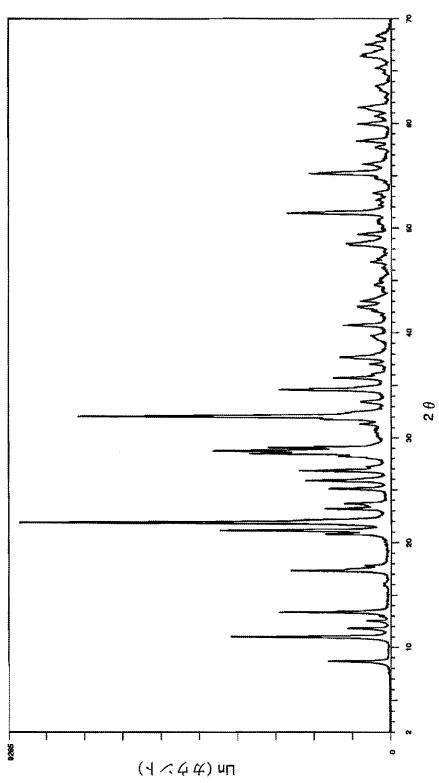
【図4B】



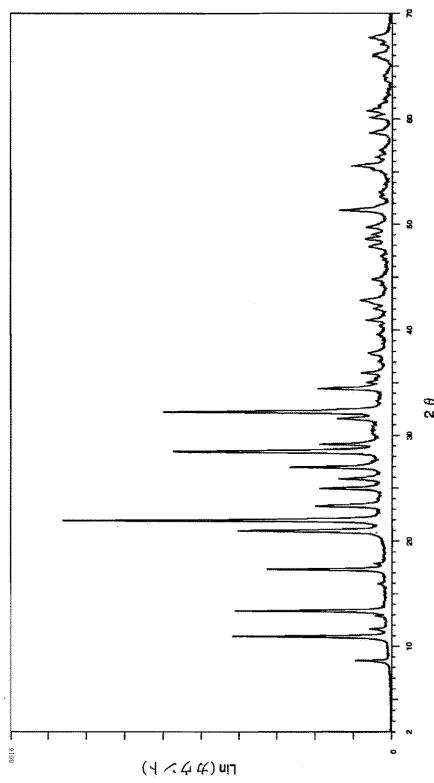
【図4C】



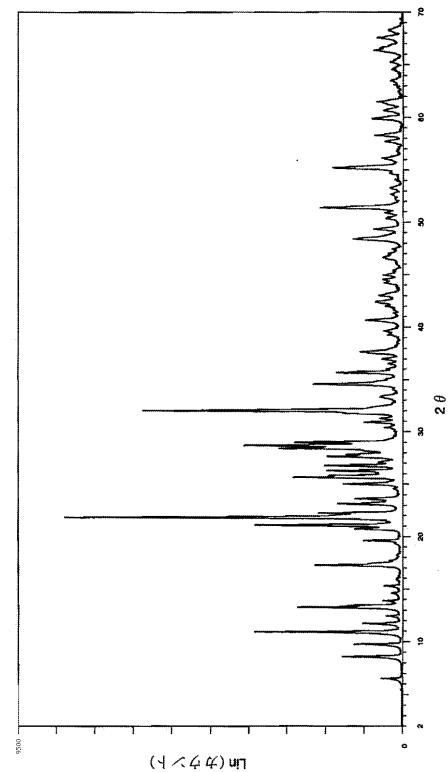
【図5A】



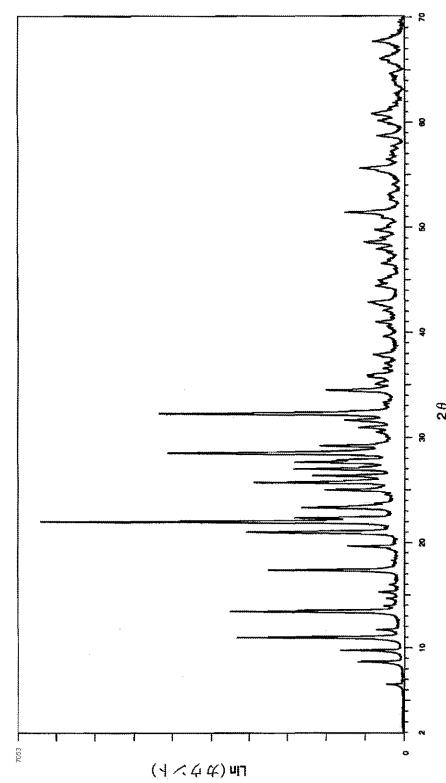
【図 5 B】



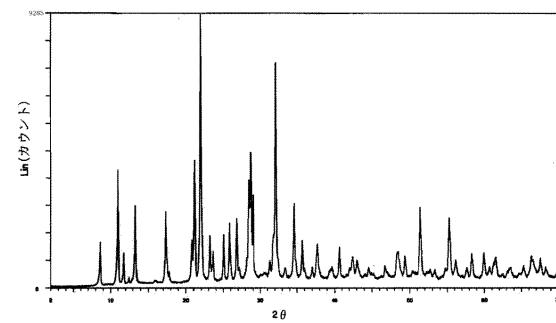
【図 6 A】



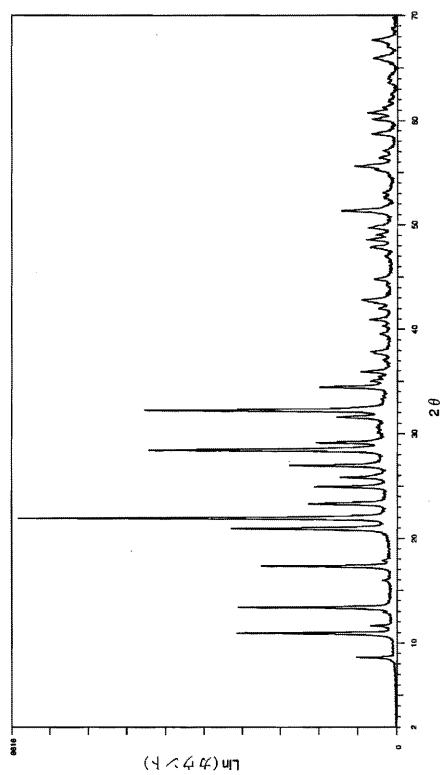
【図 6 B】



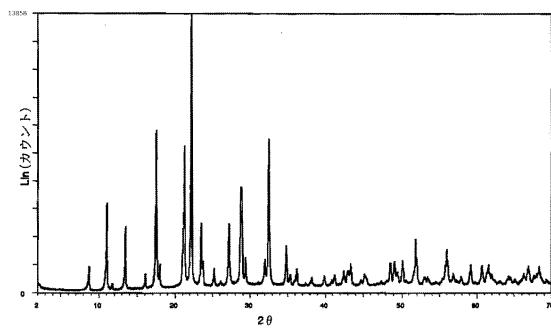
【図 7 A】



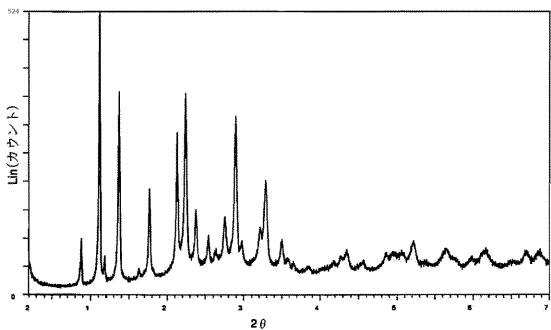
【図 7 B】



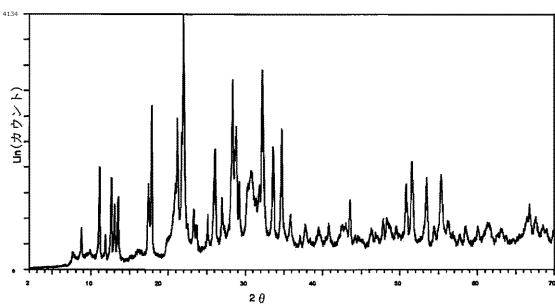
【図 8 A】



【図 8 B】



【図 8 C】



フロントページの続き

- (72)発明者 ミュラー, ウルリヒ
　　ドイツ、6 7 4 3 5、ノイシュタット、アム、シュテケン、14 アー
- (72)発明者 ブファフ,マイケ
　　ドイツ、6 6 5 3 9、ノインキルヒエン、ベーゲーエム . - レジツ - シュトラーセ、14 2
- (72)発明者 シヤオ, フォン - ショウ
　　中国、1 3 0 0 2 2 3、チャンチウェン、ミングデ、ロード、1 - 1 0 #
- (72)発明者 シエ, ピン
　　中国、チイリン、1 3 0 0 1 1、チョワンチュン、シティー、イーピー、5 1、ストリート、フィ
　　フス、ユニット、2 1、ビルディング、5 8、チュン
- (72)発明者 チヤン, ハイエン
　　中国、チイリン、1 3 0 0 1 1、チョワンチュン、シティー、イーピー、5 1、ストリート、フィ
　　フス、ユニット、2 1、ビルディング、5 8、チュン

審査官 西山 義之

- (56)参考文献 国際公開第00/006492 (WO, A1)
　　米国特許第03459676 (US, A)
　　米国特許第04495303 (US, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
　　C 01 B 33/20 - 39/54