

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6724020号  
(P6724020)

(45) 発行日 令和2年7月15日(2020.7.15)

(24) 登録日 令和2年6月26日(2020.6.26)

(51) Int.Cl.

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

F 1

C01B 39/48  
B01J 29/18

Z

請求項の数 9 (全 30 頁)

(21) 出願番号 特願2017-540166 (P2017-540166)  
 (86) (22) 出願日 平成28年1月21日 (2016.1.21)  
 (65) 公表番号 特表2018-504357 (P2018-504357A)  
 (43) 公表日 平成30年2月15日 (2018.2.15)  
 (86) 國際出願番号 PCT/US2016/014264  
 (87) 國際公開番号 WO2016/126431  
 (87) 國際公開日 平成28年8月11日 (2016.8.11)  
 審査請求日 平成30年11月14日 (2018.11.14)  
 (31) 優先権主張番号 62/111,730  
 (32) 優先日 平成27年2月4日 (2015.2.4)  
 (33) 優先権主張国・地域又は機関  
米国(US)  
 (31) 優先権主張番号 15160258.8  
 (32) 優先日 平成27年3月23日 (2015.3.23)  
 (33) 優先権主張国・地域又は機関  
歐州特許庁(EP)

(73) 特許権者 509004675  
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 テキサス州 77520  
-2101 ベイタウン ベイウェイ ド  
ライヴ 5200  
(74) 代理人 100094569  
弁理士 田中 伸一郎  
(74) 代理人 100088694  
弁理士 弟子丸 健  
(74) 代理人 100103610  
弁理士 ▲吉▼田 和彦  
(74) 代理人 100084663  
弁理士 箱田 篤

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】分子ふるいを調製するための方法

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

T E A、M T E A およびこれらの混合物からなる群より選択される構造指向剤(S D A)を細孔内に入れた状態で含み、 $30 \text{ m}^2 / \text{g}$ 超のメソ細孔表面積を有し、T E Mによって測定して $80 \text{ nm}$ 未満の平均一次結晶サイズを有する一次結晶子から構成された凝集体を含み、前記一次結晶子が、X線回折によって測定された a 結晶ベクトル、b 結晶ベクトルおよび c 結晶ベクトルのそれぞれにおいて、 $80 \text{ nm}$ 未満の平均一次結晶サイズを有する、モルデナイトゼオライト。

## 【請求項 2】

一次結晶子の少なくとも数で 90 % が、T E Mによって測定して $80 \text{ nm}$ 未満の一次結晶サイズを有する、請求項 1 に記載のモルデナイトゼオライト。

10

## 【請求項 3】

前記一次結晶子が、T E Mによって測定して 2 未満のアスペクト比を有し、アスペクト比は、結晶子の幅で割った結晶子の最長寸法と定義されており、結晶子の幅は、この最長寸法に対して直交する方向に向かうこの最長寸法の中央における結晶子の寸法と定義されている、請求項 1 または 2 に記載のモルデナイトゼオライト。

## 【請求項 4】

総表面積に対するメソ細孔表面積の比が、0.05 超である、請求項 1 から 3 のいずれかに記載のモルデナイトゼオライト。

## 【請求項 5】

20

a) ケイ素供給源、アルミニウム供給源、アルカリ金属(M)水酸化物、構造指向剤(SDA)の供給源であってTEA、MTEAおよびこれらの混合物からなる群より選択される構造指向剤(SDA)の供給源を含み、次のモル比

Si : Al<sub>2</sub> 15 ~ 40  
 OH<sup>-</sup> : Si 0.32  
 M<sup>+</sup> : Si 0.32  
 SDA : Si 0.10  
 H<sub>2</sub>O : Si < 20

を含む組成を有する、合成混合物を用意することと、

b) 100 ~ 160までの範囲の温度で合成混合物を加熱することを含む結晶化条件に、前記合成混合物をさらして、構造指向剤(SDA)を細孔内に入れた状態で含むモルデナイトゼオライトの結晶を形成することとを含む、請求項1から4のいずれかに記載のモルデナイトゼオライトの調製のための方法。

#### 【請求項6】

ケイ素供給源が、沈降シリカであり、アルミニウム供給源が、アルミン酸ナトリウム溶液または硫酸アルミニウム溶液であり、かつ、SDA供給源が、テトラエチルアンモニウムプロミド(TEABr)、水酸化テトラエチルアンモニウム(TEAOH)、メチルトリエチルアンモニウムクロリド(MTEACl)、水酸化メチルトリエチルアンモニウム(MTEAOH)およびこれらの混合物からなる群より選択される、請求項5に記載の方法。

#### 【請求項7】

i) 前記ステップb)のモルデナイトゼオライトにイオン交換処理を施して、アルカリ金属カチオンM<sup>+</sup>を除去するステップ、および次いで、ii) 500以上の温度で少なくとも1時間の期間にわたってモルデナイトゼオライトをか焼するステップをさらに含む、請求項5または6に記載の方法。

#### 【請求項8】

少なくとも200の温度で少なくとも1時間の持続期間にわたってモルデナイトゼオライトを水蒸気と接触させ、次いで、酸水溶液によって洗浄することを含む脱アルミニウムステップをさらに含む、請求項7に記載の方法。

#### 【請求項9】

有機化合物を含むフィードストックを変換生成物に変換するための方法であって、有機化合物変換条件において前記フィードストックを、請求項1から4のいずれかに記載のモルデナイトゼオライトを含む触媒と接触させるステップを含む、方法。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【技術分野】

##### 【0001】

#### 関連出願の相互参照

本出願は、2015年2月4日に出願された米国特許出願第62/111,730号の利益および優先権、ならびに、2015年3月23日に出願された欧州特許出願第15160258.8号の優先権を主張するものであり、これらの開示は、全部分を本明細書に組み込む。

本発明は、小さな結晶サイズを有するモルデナイト分子ふるいおよび当該モルデナイト分子ふるいを製造する方法に関する。

#### 【背景技術】

##### 【0002】

従来、天然分子ふるい材料と合成分子ふるい材料は両方とも、吸着剤として有用であり、様々な種類の炭化水素変換反応のための触媒特性を有することが実証されてきた。ゼオライト、AlPOおよびメソ多孔性材料等の特定の分子ふるいは、X線回折(XRD)によって測定された明確な結晶性構造を有する、整然とした多孔性結晶性材料である。結晶

10

20

30

40

50

性分子ふるい材料中には、いくつかの流路または細孔によって相互接続され得る多数の空洞が存在する。これらの空洞および細孔のサイズは、特定の分子ふるい材料中において一様である。これらの細孔の寸法は、特定の寸法の吸着分子を受け入れる一方で、より大きな寸法の吸着分子を排除するようになっているため、これらの材料は、「分子ふるい」として公知になっており、種々の工業的なプロセスにおいて利用されている。ゼオライト細孔は、ミクロ(< 2 nm) サイズ範囲、メソ(2 nm ~ 50 nm) サイズ範囲またはマクロ(> 50 nm ~ 200 nm) サイズ範囲であってよい。

#### 【0003】

このような天然分子ふるいと合成分子ふるいは両方とも、多種多様な結晶性シリケートを含む。これらのシリケートは、 $\text{SiO}_4$ 四面体（ケイ素原子が中心にある状態で4個の酸素原子を頂点に有するものである）および周期表13族元素酸化物（例えば、 $\text{AlO}_4$ 、 $\text{BO}_4$ ）四面体（周期表13族元素が中心にある状態で4個の酸素原子を頂点に有するものである）の剛直な三次元骨格であると評することができる。これらの四面体は、酸素原子の共有によって規則的に三次元的に架橋されている。この配置が、四面体の配置および構造の組成に応じて、サイズおよび形状が異なる細孔を画定する三次元網目構造をもたらす。13族元素（例えば、アルミニウムまたはホウ素）を含有する四面体の電気原子価は、カチオン、例えばプロトン、アルカリ金属カチオンまたはアルカリ土類金属カチオンの結晶中に組み入れられることによって、釣り合っている。これは、 $\text{H}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ /2、 $\text{Sr}^{2+}$ /2、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ または $\text{Li}^+$ 等の様々なカチオンの数に対する13族元素（例えば、アルミニウムまたはホウ素）の比が、一致するように等しくなっている場合であると表すことができる。アルミノシリケートの骨格にアルミニウムが存在することが、例えばこれらの材料の触媒特性を提供するのに重要である。

#### 【0004】

触媒作用に応用される分子ふるいは、任意の天然結晶性分子ふるいまたは合成結晶性分子ふるいを含む。これらの分子ふるいの例には、大細孔ゼオライト、中細孔サイズゼオライトおよび小細孔ゼオライトが挙げられる。これらのゼオライトおよびこれらのゼオライトのアイソタイプは、参照により本明細書に組み込む "Atlas of Zeolite Framework Types" , eds. Ch. Baerlocher, L.B. McCusker, D.H. Olson, Elsevier, Sixth Revised Edition, 2007において記述されている。

分子ふるい材料の合成は一般的に、分子ふるい中に存在するすべての元素の供給源を含み、しばしば、pH調整のための水酸化物イオンの供給源も一緒に含む、合成混合物の調製を含む。大抵の場合、構造指向剤がさらに存在する。構造指向剤は、分子ふるいの形成を促進すると考えられている化合物であり、その周囲に特定の分子ふるい構造が形成し得る鋳型として作用し、これにより、所望の分子ふるいの形成を促進すると考えられている化合物である。様々な種類の第四級アンモニウムカチオンを含む様々な化合物が、構造指向剤として使用してきた。

分子ふるいの合成は、複雑なプロセスである。製造される分子ふるいの純度、収率および品質に関して合成を最適化するために制御が必要とされる、いくつかの変数が存在する。特に重要な変数は、合成鋳型（構造指向剤）の選択であるが、この選択は通常、どの骨格の型が合成から得られるかを決定する。第四級アンモニウムイオンは一般的に、ゼオライト触媒の調製において構造指向剤として使用されている。

#### 【0005】

「合成時の状態のままの」分子ふるいは、構造指向剤を細孔内に入れた状態で含み、通常、構造指向剤を焼却し、細孔を空にするためにか焼ステップを施される。数多くの触媒用途において、分子ふるいを水素型（H型）に変換することが所望される。この変換は、最初に空气中または窒素下でのか焼によって構造指向剤を除去し、次いでイオン交換して、アルカリ金属カチオン（一般的に、ナトリウムカチオン）をアンモニウムカチオンによって置き換え、次いで、分子ふるいに最終的なか焼を施して、アンモニウム型をH型に変換することによって、達成することができる。次いで、H型には、水蒸気処理および/または酸処理等の様々な「後処理」を施して、骨格からアルミニウムまたは他の金属イオン

10

20

20

30

40

50

を除去することができる。このような処理の生成物はしばしば、「後処理された」と呼ばれる。

#### 【0006】

大細孔ゼオライト系列の一員であるモルデナイトは、8員環細孔によって相互接続された12員環細孔流路からなる。しかしながら、8員環細孔は、大半の分子にとって小さすぎて進入することができず、このため、モルデナイトは一般に、一次元的な細孔系であると考えられている。この特徴にもかかわらず、モルデナイトは、特にアルキル化反応、トランスマルキル化反応および(ヒドロ)異性化反応のために、工業的に広範に使用されている。一次元流路内の物理的な輸送を改良するために、モルデナイト結晶には一般的に、脱アルミニウム用の後処理を施す。後処理モルデナイト触媒は、重質芳香族化合物のトランスマルキル化のために使用されてきたが、非常に有望な性能を示してきた。モルデナイトは例えば、TosohおよびZeolystから市販されている。改良された触媒性能を有する改良型のモルデナイト触媒を提供することが、望まれている。10

#### 【発明の概要】

#### 【課題を解決するための手段】

#### 【0007】

第1の態様において、本発明は、TEA、METAおよびこれらの混合物からなる群より選択される構造指向剤( SDA )を細孔内に入れた状態で含み、 $30\text{ m}^2/\text{g}$ 超のメソ細孔表面積を有し、透過型電子顕微鏡法( TEM )によって測定して $80\text{ nm}$ 未満の平均一次結晶サイズを有する一次結晶子から構成された凝集体を含む、モルデナイトゼオライトを提供する。20

本発明者らは、非常に小さな結晶サイズを有し、大きなメソ細孔表面積を有する、モルデナイトを調製できることを見出した。非常に小さな一次結晶サイズにより、モルデナイトの細孔内にある活性部位への反応物質化合物の出入りが促進され、これにより、触媒効率が上昇する。一次結晶のアスペクト比は、アスペクト比が、結晶子の幅で割った結晶子の最長寸法と定義されており、結晶子の幅が、この最長寸法に対して直交する方向に向かうこの最長寸法の中央における結晶子の寸法と定義されている場合、TEMによって測定して比較的低く、例えば $2.0$ 未満である。一般的に、一次結晶は、 $2.0$ 超のアスペクト比を有する細長い結晶ではなく、板状物質でもない。

#### 【0008】

本明細書において使用されている「一次結晶」という用語は、凝集体との対比で、分割できない单一の結晶を表す。一次結晶は一般的に、弱い物理的相互作用(化学結合ではない)を介していくつつき合って、凝集体を形成する。「結晶」および「結晶子」という語句は、本明細書において、相互に置きかえることができるように使用されている。

本明細書における本発明のモルデナイトゼオライトへの言及は、本発明による任意の態様のモルデナイトゼオライトまたは本発明による任意の方法によって製造されたモルデナイトゼオライトを指すと理解すべきである。

#### 【0009】

本明細書におけるTEMによって測定された一次結晶サイズへの言及は、実験の部において後述されている方法を使用した一次結晶サイズの測定を意味すると理解すべきである。40

本発明の第1の態様のモルデナイトゼオライトは、細孔内に構造指向剤を含み、「合成時の状態のままの」モルデナイトゼオライトとも呼ばれることがある。

従来、「合成時の状態のままの」モルデナイトをH型に変換するためには、最初に、「合成時の状態のままの」モルデナイトを空気中または窒素下でか焼して、細孔から構造指向剤を除去する。次いで、か焼モルデナイトをイオン交換して、ナトリウムカチオン等のアルカリ金属カチオンをアンモニウムカチオンによって置きかえる。さらなるか焼ステップは、アンモニウム形態をH型に変換する。

#### 【0010】

本発明のモルデナイトゼオライトの場合、構造指向剤は例えば、空気または窒素等の不50

活性雰囲気下でか焼した後、イオン交換することにより、モルデナイト骨格から除去することができる。しかしながら、驚くべきことに、本発明者らは、場合によっては、イオン交換前のか焼なしでも、イオン交換によって本発明のモルデナイトゼオライトからアルカリ金属カチオン $M^+$ を除去できることも見出した。したがって、場合によっては、予備か焼を必要とすることなく、本発明のモルデナイトをイオン交換して、アルカリ金属カチオンを除去してもよい。次いで、イオン交換モルデナイトをか焼によってH型に変換し、これと同時に、構造指向剤を除去し、モルデナイトをH型に変換する。

次いで、本発明のモルデナイトには、様々な形態の後処理を施すこともできる。特に、モルデナイトゼオライトは、メソ細孔表面積を増大させ、および／または骨格からアルミニウムを除去し、これにより、アルミナに対するケイ素の比を増大させるために、水蒸気および／または酸によって処理することができる。10

#### 【0011】

第2の態様において、本発明は、本発明の第1の態様のモルデナイトゼオライトにか焼ステップを施して、細孔からTEAまたはMETAを除去することによって調製された、か焼モルデナイトゼオライトであって、 $30\text{ m}^2/\text{g}$ 超のメソ細孔表面積を有し、TEMによって測定して $80\text{ nm}$ 未満の平均一次結晶サイズを有する一次結晶子から構成された凝集体を含む、か焼モルデナイトゼオライトを提供する。

#### 【0012】

第3の態様において、本発明は、20

a) ケイ素供給源、アルミニウム供給源、アルカリ金属(M)水酸化物、構造指向剤(SDA)の供給源であってテトラエチルアンモニウムカチオン(TEA)、メチルトリエチルアンモニウムカチオン(META)およびこれらの混合物からなる群より選択される構造指向剤(SDA)の供給源を含み、種結晶ならびに水を任意に含んでもよい、次のモル比

$$\begin{array}{ll} \text{Si : Al}_2 & 15 \sim 40 \\ \text{OH}^- : \text{Si} & 0.32 \\ \text{M}^+ : \text{Si} & 0.32 \\ \text{SDA : Si} & 0.10 \\ \text{H}_2\text{O : Si} & < 20 \end{array}$$

を含む組成物を有する、合成混合物を用意することと、30

b) 前記合成混合物を結晶化条件にさらして、構造指向剤(SDA)を細孔内に入れた状態で含むモルデナイトゼオライトの結晶を形成することとを含む、本発明の第1の態様によるモルデナイトゼオライトの調製のための方法を提供する。

第4の態様において、本発明は、i) 本発明の第1の態様のモルデナイトゼオライトにイオン交換処理を施して、アルカリ金属カチオン $M^+$ を除去するステップ、および次いで、ii) か焼するステップを含む、か焼モルデナイトゼオライトの調製のための方法を提供する。アルカリ金属カチオン $M^+$ は、イオン交換前のか焼なしで、イオン交換によってモルデナイトから除去してもよい。代替的には、本方法は、イオン交換ステップ前にか焼ステップを含んでもよい。40

#### 【0013】

か焼モルデナイトには、構造指向剤を除去した後、さらなるか焼ステップ、水蒸気処理ステップまたは脱アルミニウムステップのうちの少なくとも1つ等のさらなるステップを施すこともできる。このようなさらなる処理ステップはしばしば、「後処理」ステップと呼ばれる。

第5の態様において、本発明は、収着剤または触媒としての、本発明の第1の態様もしくは第2の態様によるモルデナイトゼオライトまたは本発明の第3の態様もしくは第4の態様によって調製されたモルデナイトゼオライトの使用を提供する。

#### 【0014】

第6の態様において、本発明は、有機化合物を含むフィードストックを変換生成物に変50

換するための方法であって、有機化合物変換条件で前記フィードストックを、本発明の第1の態様または第2の態様によるモルデナイトゼオライトまたは本発明の第3の態様もしくは第4の態様の方法によって製造されたモルデナイトゼオライトを含む触媒と接触させるステップを含む、方法を提供する。好ましい一実施形態において、本方法は、 $C_9^+$ 芳香族化合物のトランスアルキル化等のトランスアルキル化法である。

#### 【図面の簡単な説明】

##### 【0015】

【図1A】比較例1のモルデナイトのXRDを示す、図である。

【図1B】比較例1のモルデナイトのSEMを示す、図である。

【図2A】比較例3のモルデナイトのXRDを示す、図である。

10

【図2B】比較例3のモルデナイトのSEMを示す、図である。

【図3A】実施例4のモルデナイトのXRDを示す、図である。

【図3B】実施例4のモルデナイトのSEMを示す、図である。

【図4A】実施例5のモルデナイトのXRDを示す、図である。

【図4B】実施例5のモルデナイトのSEMを示す、図である。

【図5A】実施例6のモルデナイトのXRDを示す、図である。

【図5B】実施例6のモルデナイトのSEMを示す、図である。

【図5C】実施例6のモルデナイトのTEMを示す、図である。

【図6A】実施例7のモルデナイトのXRDを示す、図である。

20

【図6B】実施例7のモルデナイトのSEMを示す、図である。

【図6C】実施例7のモルデナイトのTEMを示す、図である。

【図7A】実施例10のモルデナイトのXRDを示す、図である。

【図7B】実施例10のモルデナイトのSEMを示す、図である。

【図8A】実施例12のモルデナイトのXRDを示す、図である。

【図8B】実施例12のモルデナイトのSEMを示す、図である。

【図8C】実施例12のモルデナイトのTEMを示す、図である。

【図9A】実施例14のモルデナイトのXRDを示す、図である。

【図9B】実施例14のモルデナイトのSEMを示す、図である。

【図10】TEMによって測定された実施例6(ダイヤモンド形)、実施例7(四角形)および実施例12(三角形)のモルデナイトの一次結晶サイズ分布を示す、図である。

30

【図11A】実施例15のモルデナイトのXRDを示す、図である。

【図11B】実施例15のモルデナイトのSEMを示す、図である。

【図12A】実施例16のモルデナイトのXRDを示す、図である。

【図12B】実施例16のモルデナイトのSEMを示す、図である。

#### 【発明を実施するための形態】

##### 【0016】

本発明者らは、非常に小さな結晶サイズを有し、大きなメソ細孔表面積を有する、モルデナイトゼオライトを、特に合成混合物の組成の選択によって調製できることを見出した。

構造指向剤は、TEA、MTEAおよびこれらの混合物からなる群より選択される。本明細書において使用されているとき、「TEA」は、テトラエチルアンモニウムカチオンを指し、「MTEA」は、メチルトリエチルアンモニウムカチオンを指す。これらのカチオンは、モルデナイトの合成において構造指向剤として使用されることで知られている。好ましくは、構造指向剤は、TEAである。

40

##### 【0017】

本発明の第1の態様および第2の態様によるモルデナイトゼオライトのSi:A<sub>12</sub>比は、好ましくは10超であり、例えば10~60まで、好ましくは15~40までの範囲であってよい。本発明の第2の態様の後処理モルデナイトゼオライトのSi:A<sub>12</sub>比は、好ましくは40~300まで、より好ましくは60~150までの範囲である。

本発明の第1の態様および第2の態様のモルデナイトゼオライトは、凝集体、一般的に

50

不規則的な凝集体を含む。凝集体は、80 nm未満、好ましくは70 nm未満、より好ましくは60 nm未満、例えば50 nm未満のTEMによって測定された平均一次結晶サイズを有する一次結晶子から構成される。一次結晶子は、TEMによって測定して例えば20 nm超で、30 nm超であってもよい平均一次結晶サイズを有することができる。

#### 【0018】

本発明の第1の態様および第2の態様のモルデナイトの一次結晶は、a結晶ベクトル、b結晶ベクトルおよびc結晶ベクトルのそれぞれにおいて、X線回折によって測定して80 nm未満、好ましくは70 nm未満、場合によっては60 nm未満の平均一次結晶サイズを有してもよい。一次結晶子は、X線回折によって測定されたa結晶ベクトル、b結晶ベクトルおよびc結晶ベクトルのそれぞれにおいて、20 nm超で、30 nm超であってもよい平均一次結晶サイズを有してもよい。

10

#### 【0019】

本発明の第1の態様および第2の態様のモルデナイトゼオライトは一般に、一次結晶の凝集体と、凝集していないいくらかの一次結晶との混合物を含む。モルデナイトゼオライトの大部分、例えば80質量%超または90質量%超は、一次結晶の凝集体として存在する。凝集体は一般的に、不規則的な形態を有する。凝集体についてのさらなる情報については、Walter, D. (2013) Primary Particles - Agglomerates - Aggregates, in Nanomaterials (ed Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG)), Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, doi: 10.1002/9783527673919, pages 1-24を参照されたい。

モルデナイトが凝集物でないことは、有用である。

20

#### 【0020】

本発明の第1の態様および第2の態様のモルデナイトゼオライトは、80 nm未満、好ましくは70 nm未満、より好ましくは60 nm未満、例えば50 nm未満の一次結晶サイズを有する一次結晶子から構成された、少なくとも50質量%、好ましくは少なくとも70質量%、有利には少なくとも80質量%、より好ましくは少なくとも90質量%の前記不規則的な凝集体を含んでいてもよく、この不規則的な凝集体から実質的になっていてもよい。好ましくは、本発明のモルデナイトゼオライトは、TEMによって査定して80 nm超のサイズを有する10質量%未満の一次結晶子を含む。好ましくは、本発明のモルデナイトゼオライトは、TEMによって測定して80 nm未満の結晶サイズを有する結晶子から構成された、前記不規則的な凝集体から構成される。好ましくは、本発明のモルデナイトゼオライトは、針状結晶も板状結晶も実質的に不含であり、例えば、TEMによって査定して10%未満の数の針状結晶または板状結晶を含む。

30

好ましくは、本発明の第1の態様および第2の態様のモルデナイトゼオライトの前記一次結晶子は、TEMによって測定して3.0未満、より好ましくは2.0未満のアスペクト比を有し、アスペクト比が、結晶子の幅で割った結晶子の最長寸法として規定されており、結晶子の幅が、この最長寸法に対して直交する方向に向かうこの最長寸法の中央における結晶子の寸法として規定されている。

前記一次結晶子の前記凝集体は一般的に、不規則的な形態を有し、「一次」粒子である結晶子の凝集体から形成されるものであるため、「二次」粒子であると言及されることがある。

40

一次結晶子は、一次結晶子の少なくとも数で90%が、TEMによって測定して20 nm～80 nmの範囲、好ましくは20 nm～60 nmの範囲の一次結晶サイズを有するよう、狭い粒径分布を有することができる。

#### 【0021】

本発明の第1の態様および第2の態様によるモルデナイトゼオライトは、BETによって測定して $30 \text{ m}^2 / \text{g}$ 超、好ましくは $40 \text{ m}^2 / \text{g}$ 超、場合によっては $45 \text{ m}^2 / \text{g}$ 超のメソ細孔表面積を有する。

本発明の第1の態様および第2の態様によるモルデナイトゼオライトは、好ましくは $500 \text{ m}^2 / \text{g}$ 超、より好ましくは $550 \text{ m}^2 / \text{g}$ 超、場合によっては $600 \text{ m}^2 / \text{g}$ 超の総表面積を有する。総表面積は、内部の細孔の表面積（ゼオライト表面積）および結晶の外

50

側の表面積（外表面積）を含む。総表面積は、B E Tによって測定される。

好ましくは、本発明の第1の態様および第2の態様によるモルデナイトゼオライトの総表面積に対するメソ細孔表面積の比は、0.05超である。

#### 【0022】

本発明の第1の態様および第2の態様によるモルデナイトゼオライトは、好ましくは0.1mL/g超、より好ましくは0.12mL/g、場合によっては0.15mL/g超のメソ細孔容積を有する。

本発明の第1の態様のモルデナイトゼオライトは、本発明の第3の態様の方法によって調製してもよい。合成混合物の成分を合わせ、結晶化条件下に維持する。

適切なケイ素(Si)の供給源は、シリカ、シリカのコロイド懸濁液、沈降シリカ、ケイ酸カリウムおよびケイ酸ナトリウム等のアルカリ金属ケイ酸塩、テトラアルキルオルトリケートならびにAerosilおよびCabosil等のヒュームドシリカを含む。好ましくは、Siの供給源は、Ultrasil(Evonik Degussaから市販)またはHисil(PPG Industriesから市販)等の沈降シリカである。

#### 【0023】

適切なアルミニウム(A1)の供給源には、硫酸アルミニウム、硝酸アルミニウム、水酸化アルミニウム、ベーマイト、ギブサイトおよび/または擬似ベーマイト等の水和アルミナ、アルミニン酸ナトリウムならびにこれらの混合物が挙げられる。他のアルミニウム供給源には、限定されるわけではないが、他の水溶性のアルミニウム塩またはアルミニウムイソプロピルオキシド等のアルミニウムアルコキシドまたはチップの形態のアルミニウム等のアルミニウム地金が挙げられる。好ましくは、アルミニウム供給源は、アルミニン酸ナトリウム、例えば40%~45%までの範囲の濃度を有するアルミニン酸ナトリウムの水溶液または硫酸アルミニウム、例えば45%~50%までの範囲の濃度を有する硫酸アルミニウム溶液である。

SiおよびA1の上記供給源の代替物としてまたは上記供給源に加えて、アルミノシリケートは、SiとA1の両方の供給源として使用することもできる。

好ましくは、合成混合物中のSi:A1<sub>2</sub>比は、15~40まで、より好ましくは20~30までの範囲である。

#### 【0024】

合成混合物は、アルカリ金属カチオンM<sup>+</sup>の供給源をさらに含有する。アルカリ金属カチオンM<sup>+</sup>は好ましくは、ナトリウムカチオン、カリウムカチオンおよびナトリウムカチオンとカリウムカチオンとの混合物からなる群より選択される。ナトリウムカチオンが、好ましい。適切なナトリウム供給源は例えば、NaCl、NaBrまたはNaNO<sub>3</sub>等のナトリウム塩、水酸化ナトリウムまたはアルミニン酸ナトリウム、好ましくは水酸化ナトリウムまたはアルミニン酸ナトリウムであってよい。適切なカリウム供給源は例えば、水酸化カリウムまたはKClもしくはKBr等のハロゲン化カリウムまたは硝酸カリウムであってよい。好ましくは、合成混合物中のM<sup>+</sup>:Si比は、0.15~0.32までの範囲、より好ましくは0.20~0.32までの範囲である。M<sup>+</sup>:Si比は、0.30未満であってもよい。

合成混合物は、水酸化物イオンの供給源、例えば水酸化ナトリウムまたは水酸化カリウム等のアルカリ金属水酸化物をさらに含有する。水酸化物は、構造指向剤の対イオンとして存在してもよいし、またはA1の供給源としての水酸化アルミニウムの使用によって存在してもよい。好ましくは、OH<sup>-</sup>:Siの範囲は、0.13超であり、例えば0.15~0.32までの範囲、好ましくは0.20~0.32までの範囲であってよい。OH<sup>-</sup>:Si比は、0.30未満であってもよい。

#### 【0025】

合成混合物は、種晶を含んでいてもよい。種晶は、ZSM-5種結晶、ZSM-11種結晶またはモルデナイト種結晶等の任意の適切なゼオライト種結晶であってよい。好ましくは、種晶は、メソ多孔性モルデナイト結晶である。種晶は例えば、合成混合物に対して

約0質量%～20質量%まで、特に約0質量%～10質量%まで、好ましくは約0.1質量%～約5.0質量%まで等の約0.01質量%～10質量%までの量で存在することができる。好ましい一実施形態において、合成混合物は、種晶を含む。

構造指向剤、T E A および / またはM T E A 、好ましくはT E A は、任意の適切な形態で存在することができ、例えばハロゲン化物として存在することができるが、好ましくは水酸化物形態で存在する。適切な構造指向剤の供給源には、T E A B r 、T E A O H 、M T E A C l およびM T E A O H が挙げられる。好ましい構造指向剤の供給源は、T E A B r である。好ましくは、SDA : S i 比は、0.005～0.10まで、より好ましくは0.02～0.10まで、特に0.02～0.05までの範囲である。

#### 【0026】

10

本発明者らは、合成混合物中の固形分含量を比較的高くすることにより、小さな結晶モルデナイトの合成が優先的になることを見出した。好ましくは、H<sub>2</sub>O : S i 比は、20以下、例えば5～20まで、好ましくは5～17まで、特に10～17までの範囲である。

#### 【0027】

本発明の第3の態様において、合成混合物は例えば、モル比によって表されている、次の表に提示の組成を有することができる。

【表1】

20

モル比	好ましいモル比	より好ましいモル比	特に好ましいモル比
Si:Al <sub>2</sub>	15～40	20～35	20～30
OH <sup>-</sup> :Si	0.15～0.32	0.20～0.32	0.20～<0.30
M <sup>+</sup> :Si	0.15～0.32	0.20～0.32	0.20～<0.30
SDA:S i	0.005～0.10	0.02～0.10	0.02～0.05
H <sub>2</sub> O:S i	5～20	5～17	10～17

#### 【0028】

結晶化は、静置条件または攪拌条件下において、例えばポリプロピレンジャーまたはT e f l o n (登録商標)ライニングオートクレーブもしくはステンレス鋼オートクレーブ等の適切な反応器容器内で実施することができる。適切な結晶化条件は、約135～約160まで等、約100～約200までの温度を含む。好ましくは、温度は、145未満である。合成混合物は、採用温度で結晶化を起こすために十分な時間、例えば約1日～約100日まで、1日～50日までであってもよく、例えば約2日～約40日までにわたって、高温に保持することができる。場合によっては、合成混合物を、1時間～10日までの第1の期間にわたって第1の温度に維持し、次いで、1時間～40日までの期間にわたってより高い第2の温度に上昇させてもよい。結晶化ステップ後、合成された結晶を液体から分離し、回収する。

30

#### 【0029】

合成時の状態のままの形態において、本発明の第1の態様のモルデナイトゼオライトは一般的に、次のモル関係がある化学組成を有する：

40



(式中、

0.001 m / n 0.1、例えば0.001 m / n 0.05であり、nが、少なくとも10、例えば10～60まで、好ましくは15～40までであり、Qが、構造指向剤である)。

合成時の状態のままの本発明の第1の態様のモルデナイトゼオライトは、構造指向剤を細孔構造内に入れた状態で含むため、生成物は通常、構造指向剤、すなわち、T E A および / またはM T E A の有機部分がゼオライトから少なくとも部分的に除去されるように活性化された後に使用される。

#### 【0030】

50

本発明の第2の態様のか焼モルデナイトゼオライトは、本発明の第1の態様のモルデナイトゼオライトをか焼して、構造指向剤を除去することによって調製してもよい。モルデナイトには、イオン交換ステップを施して、合成時の状態のままの生成物中に存在するアルカリ金属イオンまたはアルカリ土類金属イオンを他のカチオンによって置きかえることもできる。好ましい置きかえ用のカチオンには、金属イオン、水素イオン、アンモニウムイオン等の水素前駆物質およびこれらの混合物、より好ましくは水素イオンまたは水素前駆物質が挙げられる。例えば、本発明の第1の態様のモルデナイトゼオライトに、イオン交換ステップを施して、アルカリ金属イオンまたはアルカリ土類金属イオンをアンモニウムカチオンによって置きかえ、続いてか焼して、アンモニウム型のゼオライトを水素型のゼオライトに変換することができる。一実施形態においては最初に、本発明の第1の態様のモルデナイトゼオライトに、「予備か焼」とも時折呼ばれるか焼ステップを施して、モルデナイトの細孔から構造指向剤を除去し、続いてイオン交換処理を行い、続いてさらなるか焼ステップを行う。しかしながら、本発明者らは、本発明のモルデナイトゼオライトの場合、予備か焼ステップが常に必要となるわけではないことを見出した。したがって、代替的な一実施形態において、本発明の第1の態様のモルデナイトゼオライトに、先行か焼ステップ（または予備か焼）を施すことなくイオン交換処理を施し、イオン交換処理を行った後でか焼して、細孔から構造指向剤を除去し、これにより、本発明の第2の態様のか焼モルデナイトゼオライトを提供する。

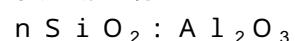
### 【0031】

イオン交換ステップは例えば、モルデナイトゼオライトをイオン交換水溶液と接触させることを含んでもよい。このような接触は例えば、1回～5回までで実施してもよい。イオン交換溶液と接触させることは、周囲温度で行ってもよく、または代替的には、高温で行ってもよい。例えば、本発明の第1の態様のゼオライトは、室温で硝酸アンモニウム水溶液と接触させることによってイオン交換することができるが、続いて乾燥およびか焼を行ってもよい。

適切なか焼条件は、少なくとも約300、好ましくは少なくとも約370の温度で少なくとも1分で一般に20時間以内の間にわたって、例えば1時間～12時間までの期間にわたって加熱することを含む。大気圧より低い圧力を熱処理のために利用することができる場合、便宜上の理由のため、大気圧が望ましい。熱処理は、最大約925の温度で実施することができる。例えば、熱処理は、酸素含有気体の存在下において400～600までの温度、例えば500～550までの温度で実施することができる。

### 【0032】

本発明の第2の態様のか焼モルデナイトゼオライトは一般的に、次のモル関係がある化学組成を有する：



（式中、nが、少なくとも10、例えば10～60まで、より特定すると15～40までである）。

### 【0033】

本発明の第2の態様のか焼モルデナイトゼオライトは、そのままの状態で使用してもよいし、さらなる処理なしで触媒もしくは収着剤として使用してもよいし、または水蒸気処理および／もしくは酸洗等の後処理を施してもよい。

本発明の第2の態様のか焼ゼオライトには、少なくとも200、好ましくは少なくとも350、より好ましくは少なくとも400、場合によっては少なくとも500の温度で1時間～20時間、好ましくは2時間～10時間までの期間にわたって水蒸気処理を施してもよい。次いで、水蒸気処理ゼオライトには、酸、好ましくはカルボン酸等の有機酸の水溶液による処理を施してもよい。シウ酸は、好ましい酸である。水蒸気処理ゼオライトは、少なくとも50、好ましくは少なくとも60の温度で少なくとも1時間、好ましくは少なくとも4時間、例えば5時間～20時間までの範囲の期間にわたって、酸の水溶液によって処理してもよい。

好ましくは、後処理モルデナイトゼオライトは、次のモル関係がある化学組成を有する

10

20

30

40

50

:

 $n \text{SiO}_2 : Al_2O_3$ (式中、 $n$  が、少なくとも 50、より好ましくは少なくとも 70、場合によっては少なくとも 100 である)。

## 【0034】

本発明のモルデナイトゼオライトは、触媒として直接使用することもできるし、または代替的には、バインダー等の1つまたは複数の他の成分と複合することもできる。モルデナイトゼオライトは、現時点における商業的 / 工業的な重要性の多くを含む多種多様な有機化合物変換プロセスを触媒するための、吸着剤または触媒として使用することができる。炭化水素フィードの変換は、所望されるプロセスの種類に応じて、任意の好都合な態様によって実施することができ、例えば流動層反応器、移動層反応器または固定層反応器内で実施することができる。10

本発明のモルデナイトゼオライトは、有機化合物変換プロセスにおいて吸着剤または触媒として利用される場合、少なくとも部分的に脱水すべきである。この脱水は、空気、窒素等の雰囲気下において、大気圧、大気圧より低い圧力または大気圧より高い圧力で、30分 ~ 48時間にわたって、約 100 ~ 約 500 まで、例えば約 200 ~ 約 370

までの範囲の温度に加熱することによって実施することができる。脱水は、単にモルデナイトを真空下に置くことによって室温で実施することもできるが、十分な量の脱水を達成するためにより長い時間が必要とされる。20

## 【0035】

本発明のモルデナイトゼオライトは、さらなる硬度または触媒活性を完成触媒に付与する水素化処理用の成分、バインダーおよび / またはマトリックス材料等の他の材料と組み合わせることによって、触媒組成物中に配合することができる。これらの他の材料は、不活性物質であっても触媒活性物質であってもよい。20

## 【0036】

本明細書において記述されたモルデナイトゼオライトは、水素化 - 脱水素化作用が実施されることになる場である、タンゲステン、バナジウム、モリブデン、レニウム、ニッケル、コバルト、クロム、マンガンまたは白金もしくはパラジウム等の貴金属等の水素化処理用の成分と密に合わせてもよい。このような成分は、共結晶化によって組成中に組み込むことができるし、IIIA族元素、例えばアルミニウムが構造中に取り込まれる程度に組成中に組み入れられるように交換することもできるし、組成中に組み入れられるように含浸させることもできるし、または、組成と密に物理的に混合することもできる。このような成分は、例えば白金の場合、白金属含有イオンを含有する溶液によってモルデナイトゼオライトを処理すること等により、モルデナイトゼオライト中に組み入れられるようにはモルデナイトゼオライト上に付くように含侵させることができる。したがって、この目的のための適切な白金化合物には、クロロ白金酸、塩化第一白金および白金アミン錯体を含有する様々な化合物が挙げられる。金属の組合せおよび金属の組合せを導入するための方法も同様に、使用され得る。30

## 【0037】

数多くの触媒の場合と同様に、本発明のモルデナイトゼオライトを、有機変換プロセスにおいて利用される温度および他の条件に耐えられる別の材料と一緒に組み込むことが望ましいこともある。このような材料は、活性物質および不活性物質ならびに合成ゼオライトまたは天然ゼオライト、ならびに、クレー、シリカおよび / またはアルミナ等の金属酸化物等の無機材料を含む。無機材料は、天然のものであってもよいし、または、シリカと金属酸化物との混合物を含むゼラチン状の沈殿物もしくはゲルの形態であってもよい。モルデナイトと一緒にになった活性の材料、すなわち、モルデナイトと組み合わせた活性の材料またはモルデナイトの合成中に存在する活性の材料の使用により、特定の有機変換プロセスにおける触媒の変換および / または選択性が変化することが多い。不活性物質は、反応速度を制御するための他の手段の採用なしでも経済的で整然とした態様で生成物を得ることができるように所与のプロセスにおける変換量を制御するための、希釀剤として適切40

に作用する。これらの材料は、天然クレー、例えばモンモリロナイト、ベントナイト、サブベントナイト、ならびに、主要鉱物成分がハロイサイト、カオリナイト、ナクライトまたはアナウキサイトであるDixieクレー、McNameeクレー、GeorgiaクレーおよびFloridaクレー等として公知のカオリン等のカオリン中に組み込んで、商用運転条件下における触媒の圧潰強度を改良することができる。このようなクレーは、最初に採鉱されたときの無加工状態で使用することもできるし、またはか焼、酸処理もしくは化学的改質を施した後で使用することもできる。これらのバインダー材料は、様々な炭化水素変換プロセスにおいて発生する温度および他の条件、例えば機械的な磨滅に耐えられる。したがって、本発明のモルデナイトゼオライトまたは本発明の方法によって製造されたモルデナイトゼオライトは、バインダーを含む押出成形品の形態で使用することができる。これらの押出成形品とバインダーは一般的に、丸剤、球体または押出成形品を形成することによって結合し合っている。押出成形品は通常、バインダーが存在してもよい状況下で分子ふるいを押し出し、乾燥させ、得られた押出成形品をか焼することによって形成される。

#### 【0038】

本発明のモルデナイトゼオライトまたは本発明の方法によって製造されたモルデナイトゼオライトと一緒にになった材料、すなわち、これらのモルデナイトゼオライトと組み合わせた材料またはゼオライトの合成中に存在する材料の使用により、特定の有機変換プロセスにおける触媒の変換および/または選択性が変化することが多い。不活性物質は、反応速度を制御するための他の手段の採用なしでも経済的で整然とした態様で生成物を得ることができるように所与のプロセスにおける変換量を制御するための、希釈剤として適切に作用する。これらの材料を天然クレー、例えばベントナイトおよびカオリン中に組み込んで、商用運転条件下における触媒の圧潰強度を改良することができる。

#### 【0039】

上記材料に加えて、本発明のモルデナイトは、シリカ-アルミナ、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-チタニアならびにシリカ-アルミナ-トリア、シリカ-アルミナ-ジルコニアシリカ-アルミナ-マグネシアおよびシリカ-マグネシア-ジルコニア等の三元組成物等の多孔性マトリックス材料と複合体化することができる。

モルデナイトゼオライトと無機酸化物マトリックスとの相対的比率は、広範囲にわたり得るが、モルデナイト含量は、複合体に対して約1質量パーセント～約90質量パーセントまでの範囲であり得、より一般的には、特に複合体がビーズまたは押出成形品の形態で調製された場合、約2質量パーセント～約80質量パーセントまでの範囲であり得る。

#### 【実施例】

#### 【0040】

次の例により、本発明を説明する。数多くの修正形態および変更形態が可能であり、添付の特許請求の範囲において、本発明は、本明細書において明示的に記述された態様以外でも実施することができると理解すべきである。

#### 【0041】

#### 実験

##### 平均一次粒径および一次粒径分布の測定。

平均一次粒径および一次粒径分布の測定を、次のように実施した。数枚のゼオライト試料のTEM写真を撮影し、一次粒子を確定し、測定した。1超のアスペクト比を有する各一次粒子に関しては、最長寸法を、粒子の縁部にある最も遠く離れた2箇所の間に線を引くことによって確定した。次いで、この最長寸法に対して斜め45°に沿ってこの最長寸法の中間地点を通過する一次粒子の長さを、粒径として測定した。各測定は、試料に見出されたサイズの範囲を包含する約10の粒径範囲のうちの1つに割り当てるこによってグループ化した。300個超の一次粒子を測定した後、図10に示したように、各粒径範囲の数値をプロットして、粒径分布を示した。例えば、187.5 オングストローム、250 オングストローム、312.5 オングストローム、375 オングストローム、4

10

20

40

50

37.5 オングストローム、500 オングストローム、562.5 オングストロームおよび 625 オングストロームを中心としたサイズ範囲を、使用することができた。y 軸上の結晶パーセント(%)の値は、各グループの粒子数 / 実測粒子の総数 × 100 から計算した。平均粒径は、グループ化した結果に基づいた算術平均として計算した。

#### 【0042】

BETによる総表面積およびメソ細孔表面積の測定。

か焼ゼオライト粉末を 350 °で 4 時間脱気した後、Micromeritics TriStar II 3020 機器を用いて、総 BET および t - プロットミクロ細孔表面積を窒素吸着 / 脱着によって測定した。メソ細孔表面積は、総 BET 表面積から t - プロットミクロ細孔を差し引くことによって得た。メソ細孔容積は、同じデータセットに由来していた。この方法に関するさらなる情報は例えば、"Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density", S. Lowell et al, Springer, 2004 に見出すことができる。

#### 【0043】

X 線回折パターン。

VANTEC マルチチャネル検出器を有する Bruker D4 Endeavor 回折システムを用いて、銅 K 線を使用して X 線回折データ(粉末 XRD または XRD)を収集した。をプラグ角として 0.018° の走査モードにより、各ステップにおいて約 30 秒の有効計数時間を用いて、回折データを記録した。

a ベクトル、b ベクトルおよび c ベクトルにおける結晶サイズの測定。

シェラーの式 (P. Scherrer, N.G.W. Gottingen, Math-Pys., 2, p. 96-100 (1918)) を使用して、a 結晶ベクトル、b 結晶ベクトルおよび c 結晶ベクトルにおける結晶サイズを、X 線回折パターンの 3 つの (200)、(020) および (002) ピークに基づいて計算した。この方法およびゼオライトへのこの方法の適用も同様に、A. W. Burton, K. Ong, T. Rea, I. Y. Chan, Microporous and Mesoporous Materials, 117, p. 75-90 (2009)において記述されている。本明細書において記述された測定に関しては、Materials Data, Inc. 製の Jade バージョン 9.5.1 X 線回折分析ソフトウェアを使用して、計算を実施した。

#### 【0044】

アルファ値

アルファ値は、触媒の分解活性の尺度であり、それを参照により本明細書に組み込む米国特許第 3,354,078 号および Journal of Catalysis, Vol. 4, p. 527 (1965); Vol. 6, p. 278 (1966) and Vol. 61, p. 395 (1980)において記述されている。本明細書において用いられる試験に関する実験条件は、Journal of Catalysis, Vol. 61, p. 395 (1980) で詳述されているように、538 の定温および不定の流量を含んでいた。

#### 【0045】

(比較例 1)

0.40 の NaOH / Si 比を有する TEABr

混合物を、1,030 g の水、67 g の TEABr (50% 溶液)、212 g の Ultrasil シリカ、48.7 g のアルミニン酸ナトリウム溶液 (45%) および 80 g の 50% 水酸化ナトリウム溶液から調製した。次いで、10 g のモルデナイト種晶を、混合物に添加した。混合物は、次のモル組成を有していた。

SiO <sub>2</sub> / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	26.08
H <sub>2</sub> O / SiO <sub>2</sub>	-	19.78
OH <sup>-</sup> / SiO <sub>2</sub>	-	0.402
Na <sup>+</sup> / SiO <sub>2</sub>	-	0.402
TEA / SiO <sub>2</sub>	-	0.049

#### 【0046】

混合物を 5 gal 容オートクレーブ内において 250 RPM で攪拌しながら、300 °F (150 °) で 72 時間反応させた。生成物をろ過し、脱イオン (DI) 水で洗浄し、

10

20

30

40

50

250°F(120)で乾燥させた。合成時の状態のままの材料のXRDパターンである図1Aは、モルデナイト位相の一般的な純粋な相を示した。合成時の状態のままの材料のSEMである図1Bは、大きな結晶子が混じりあった組織からできた、組織を示した。最初に、合成時の状態のままの結晶を、窒素下において1000°F(540)で予備か焼し、次いで、硝酸アンモニウム溶液による室温における3回のイオン交換によって水素型に変換し、続いて250°F(120)で乾燥させ、1000°F(540)で6時間か焼した。得られたモルデナイト結晶は、約17の $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比、612 $\text{m}^2/\text{g}$ の表面積および13.7 $\text{m}^2/\text{g}$ のメソ細孔表面積、63.5mg/gのヘキサン吸着ならびに640のアルファ値を有していた。

## 【0047】

10

## (比較例2)

## 0.41のNaOH/Si比を有するTEABr、種晶なし

混合物を、1,000gの水、67gのTEABr(50%溶液)、212gのU1trasilシリカ、48.7gのアルミニン酸ナトリウム溶液(45%)および81gの50%水酸化ナトリウム溶液から調製した。混合物は、次のモル組成を有していた。

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	-	26.08
$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$	-	19.28
$\text{OH}^-/\text{SiO}_2$	-	0.406
$\text{Na}^+/\text{SiO}_2$	-	0.406
TEA/SiO <sub>2</sub>	-	0.049

20

混合物を21容オートクレーブ内において250RPMで攪拌しながら、300°F(150)で72時間反応させた。生成物をろ過し、脱イオン(DI)水で洗浄し、250°F(120)で乾燥させた。合成時の状態のままの材料のXRDパターンは、モルデナイト位相の一般的な純粋な相を示した。合成時の状態のままの材料のSEMは、様々なサイズの結晶子が混じりあった組織を示した。合成時の状態のままの結晶を、窒素下において1000°F(540)で予備か焼し、次いで、硝酸アンモニウム溶液による室温における3回のイオン交換によって水素型に変換し、続いて250°F(120)で乾燥させ、1000°F(540)で6時間か焼した。得られたモルデナイト結晶は、約16の $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比、550 $\text{m}^2/\text{g}$ の表面積および17 $\text{m}^2/\text{g}$ のメソ細孔表面積、77mg/gのヘキサン吸着ならびに1100のアルファ値を有していた。

30

## 【0048】

## (比較例3)

## 0.345のNaOH/Si比を有するTEABr

混合物を、1,030gの水、67gのTEABr(50%溶液)、212gのU1trasilシリカ、48.7gのアルミニン酸ナトリウム溶液(45%)および65gの50%水酸化ナトリウム溶液から調製した。次いで、10gのモルデナイト種晶を、混合物に添加した。混合物は、次のモル組成を有していた。

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	-	26.08
$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$	-	19.62
$\text{OH}^-/\text{SiO}_2$	-	0.345
$\text{Na}^+/\text{SiO}_2$	-	0.345
TEA/SiO <sub>2</sub>	-	0.049

40

## 【0049】

混合物を21容オートクレーブ内において250RPMで攪拌しながら、300°F(150)で72時間反応させた。生成物をろ過し、脱イオン(DI)水で洗浄し、250°F(120)で乾燥させた。合成時の状態のままの材料のXRDパターンである図2Aは、モルデナイト位相の一般的な純粋な相を示した。合成時の状態のままの材料のSEMである図2Bは、様々なサイズの結晶子が混じりあった組織を示した。合成時の状態のままの結晶を、窒素下において1000°F(540)で予備か焼し、次いで、硝酸アンモニウム溶液による室温における3回のイオン交換によって水素型に変換し、続いて

50

250°F(120)で乾燥させ、1000°F(540)で6時間か焼した。得られたモルデナイト結晶は、約19のSiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>モル比、609m<sup>2</sup>/gの表面積および30m<sup>2</sup>/gのメソ細孔表面積、64.3mg/gのヘキサン吸着ならびに550のアルファ値を有していた。NaOH/SiO<sub>2</sub>比が0.345に低下したことにより、結晶が小さくなり、メソ細孔表面積が増大した。

#### 【0050】

##### (実施例4)

0.29のNaOH/Siを有するSDAとしてのTEABrを使用したメソモルデナイト結晶の合成

混合物を、1,030gの水、67gのTEABr(50%溶液)、212gのUltratasilシリカ、48.7gのアルミニン酸ナトリウム溶液(45%)および51gの50%水酸化ナトリウム溶液から調製した。次いで、10gのモルデナイト種晶を、混合物に添加した。混合物は、次のモル組成を有していた。

SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	26.08
H <sub>2</sub> O/SiO <sub>2</sub>	-	19.48
OH <sup>-</sup> /SiO <sub>2</sub>	-	0.291
Na <sup>+</sup> /SiO <sub>2</sub>	-	0.291
TEA/SiO <sub>2</sub>	-	0.049

#### 【0051】

混合物を2リットル容オートクレープ内において250RPMで攪拌しながら、300°F(150)で72時間反応させた。生成物をろ過し、脱イオン(DI)水で洗浄し、250°F(120)で乾燥させた。合成時の状態のままの材料のXRDパターンである図3Aは、モルデナイト位相の一般的な純粋な相を示した。合成時の状態のままの材料のSEMである図3Bは、前述の例より小さくより一様な結晶子の組織から構成された、不規則形状の凝集体の組織を示した。一次結晶子サイズは、SEMによると、80nmより小さいように見えた。合成時の状態のままの結晶を、窒素下において1000°F(540)で予備か焼し、次いで、硝酸アンモニウム溶液による室温における3回のイオン交換によって水素型に変換し、続いて250°F(120)で乾燥させ、1000°F(540)で6時間か焼した。得られたモルデナイト結晶は、20.1のSiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>モル比、618m<sup>2</sup>/gの総表面積および41m<sup>2</sup>/gのメソ細孔表面積、0.135mL/gのメソ細孔容積、57.9mg/gのヘキサン吸着ならびに960のアルファ値を有していた。得られたメソ細孔表面積は、前述の例よりはるかに高く、結晶サイズもより小さく、粒径分布が、より一様である。

後処理：H型結晶を対象とした水蒸気処理およびシュウ酸による酸洗

水素型結晶を650で4時間水蒸気処理し、次いで、70で約12時間シュウ酸による酸洗を施した。得られた後処理モルデナイト結晶は、306/1のSiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>モル比、591m<sup>2</sup>/gの総表面積、54m<sup>2</sup>/gのメソ細孔表面積、0.19cc/gのメソ細孔容積、52.9mg/gのヘキサン吸着および48のアルファ値を有していた。後処理された結晶のXRDは、良好な結晶度を有するモルデナイト位相を示した。

#### 【0052】

##### (実施例5)

より大きな規模における0.29のNaOH/Siを有するSDAとしてのTEABrを使用したメソモルデナイト結晶の合成

混合物を、10,300gの水、670gのTEABr(50%溶液)、2,120gのUltratasilシリカ、487gのアルミニン酸ナトリウム溶液(45%)および510gの50%水酸化ナトリウム溶液から調製した。次いで、20gのモルデナイト種晶を、混合物に添加した。混合物は、次のモル組成を有していた。

SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	26.08
H <sub>2</sub> O/SiO <sub>2</sub>	-	19.48
OH <sup>-</sup> /SiO <sub>2</sub>	-	0.291

10

20

30

40

50

$\text{Na}^+ / \text{SiO}_2$	-	0 . 2 9 1
$\text{TEA} / \text{SiO}_2$	-	0 . 0 4 9

## 【0053】

混合物を 5 g a l 容オートクレーブ内において 250 RPM で攪拌しながら、300 °F (150 °C) で 72 時間反応させた。生成物をろ過し、脱イオン (DI) 水で洗浄し、250 °F (120 °C) で乾燥させた。合成時の状態のままの材料の XRD パターンである図 4 A は、モルデナイト位相の一般的な純粋な相を示した。合成時の状態のままの材料の SEM である図 4 B は、小さな結晶子から構成された不規則形状の凝集体の組織を示した。平均一次結晶子サイズは、SEM によると、80 nm より小さいように見えた。合成時の状態のままの結晶を、窒素下において 1000 °F (540 °C) で予備か焼し、次いで、硝酸アンモニウム溶液による室温における 3 回のイオン交換によって水素型に変換し、続いて 250 °F (120 °C) で乾燥させ、1000 °F (540 °C) で 6 時間か焼した。得られたモルデナイト結晶は、約 21 の  $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$  モル比、 $624 \text{ m}^2 / \text{g}$  の表面積および  $44 \text{ m}^2 / \text{g}$  のメソ細孔表面積、 $61.8 \text{ mg} / \text{g}$  のヘキサン吸着および 780 のアルファ値を有していた。  
10

## 【0054】

## (実施例 6)

より高い固形分およびより低い反応温度における SDA としての TEABr を使用したメソモルデナイト結晶の合成

混合物を、9, 300 g の水、804 g の TEABr (50% 溶液)、2, 544 g の Ultrasil シリカ、584 g のアルミニン酸ナトリウム溶液 (45%) および 612 g の 50% 水酸化ナトリウム溶液から調製した。次いで、30 g のモルデナイト種晶を、混合物に添加した。混合物は、次のモル組成を有していた。

$\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$	-	26.10
$\text{H}_2\text{O} / \text{SiO}_2$	-	15.11
$\text{OH}^- / \text{SiO}_2$	-	0.291
$\text{Na}^+ / \text{SiO}_2$	-	0.291
$\text{TEA} / \text{SiO}_2$	-	0.049

## 【0055】

混合物を 5 g a l 容オートクレーブ内において、350 RPM で攪拌しながら 290 °F (145 °C) で 72 時間反応させた。生成物をろ過し、脱イオン (DI) 水で洗浄し、250 °F (120 °C) で乾燥させた。合成時の状態のままの材料の XRD パターンである図 5 A は、モルデナイト位相の一般的な純粋な相を示した。合成時の状態のままの材料の SEM (図 5 B) および TEM (図 5 C) は、小さな結晶子から構成された不規則形状の凝集体の組織を示した。この例において、数枚の TEM 写真を撮影し、上記のように一次粒径および粒径分布を測定するために使用し、結果を図 10 に示している。  
30

## 【0056】

合成時の状態のままの結晶を、窒素下において 1000 °F (540 °C) で予備か焼し、次いで、硝酸アンモニウム溶液による室温における 3 回のイオン交換によって水素型に変換し、続いて 250 °F (120 °C) で乾燥させ、1000 °F (540 °C) で 6 時間か焼した。得られたモルデナイト結晶は、約 21 の  $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$  モル比、 $637 \text{ m}^2 / \text{g}$  の表面積および  $56 \text{ m}^2 / \text{g}$  のメソ細孔表面積、 $53.3 \text{ mg} / \text{g}$  のヘキサン吸着ならびに 1200 のアルファ値を有していた。  
40

## 【0057】

## (実施例 7)

2 連の反応として実施される、SDA としての TEABr を使用したメソモルデナイト結晶の合成

混合物を、9, 300 g の水、804 g の TEABr (50% 溶液)、2, 544 g の Ultrasil シリカ、584 g のアルミニン酸ナトリウム溶液 (45%) および 612 g の 50% 水酸化ナトリウム溶液から調製した。次いで、30 g のモルデナイト種晶を、  
50

混合物に添加した。混合物は、次のモル組成を有していた。

$\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$	-	26.10
$\text{H}_2\text{O} / \text{SiO}_2$	-	15.11
$\text{OH}^- / \text{SiO}_2$	-	0.291
$\text{Na}^+ / \text{SiO}_2$	-	0.291
$\text{TEA} / \text{SiO}_2$	-	0.049

#### 【0058】

混合物を5g a 1容オートクレーブ内において350RPMで攪拌しながら、250°F(120)で36時間反応させ、次いで、さらに36時間290°F(143)に上昇させた。生成物をろ過し、脱イオン(DI)水で洗浄し、250°F(120)で乾燥させた。合成時の状態のままの材料のXRDパターンである図6Aは、モルデナイト位相の一般的な純粋な相を示した。合成時の状態のままの材料のSEM(図6B)およびTEM(図6C)は、小さな結晶子から構成された不規則形状の凝集体の組織を示した。この例において、数枚のTEM写真を撮影し、上記のように一次粒径および粒径分布を測定するために使用し、結果を図10に示している。X線回折によって測定されたa結晶ベクトル、b結晶ベクトルおよびc結晶ベクトルに沿った平均一次結晶サイズは、55nm(200ピーク)、54nm(020ピーク)および40nm(002ピーク)だった。

合成時の状態のままの結晶を、窒素下において1000°F(540)で予備か焼し、次いで、硝酸アンモニウム溶液による室温における3回のイオン交換によって水素型に変換し、続いて250°F(120)で乾燥させ、1000°F(540)で6時間か焼した。得られたモルデナイト結晶は、約21.6の $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ モル比、63.9m<sup>2</sup>/gの表面積および58.5m<sup>2</sup>/gのメソ細孔表面積、54.9mg/gのヘキサン吸着ならびに900のアルファ値を有していた。2つの段階がある温度プロファイルにより、より小さな結晶が生じた。

#### 【0059】

##### (実施例8)

2連の逐次反応として実施される別例である、SDAとしてのTEABrを使用したメソモルデナイト結晶の合成

混合物を、9,300gの水、804gのTEABr(50%溶液)、2,544gのUltrasilシリカ、584gのアルミニン酸ナトリウム溶液(45%)および612gの50%水酸化ナトリウム溶液から調製した。次いで、30gのモルデナイト種晶を、混合物に添加した。混合物は、次のモル組成を有していた。

$\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$	-	26.10
$\text{H}_2\text{O} / \text{SiO}_2$	-	15.11
$\text{OH}^- / \text{SiO}_2$	-	0.291
$\text{Na}^+ / \text{SiO}_2$	-	0.291
$\text{TEA} / \text{SiO}_2$	-	0.049

#### 【0060】

混合物を5g a 1容オートクレーブ内において72時間350RPMで攪拌しながら、240°F(115)で48時間反応させ、次いで温度を、さらに48時間280°F(138)に上昇させた。生成物をろ過し、脱イオン(DI)水で洗浄し、250°F(120)で乾燥させた。合成時の状態のままの材料のXRDパターンは、モルデナイト位相の一般的な純粋な相を示した。合成時の状態のままの材料のSEMは、小さな結晶子から構成された不規則形状の凝集体の組織を示した。平均一次結晶子サイズは、SEMによると、80nmより小さいように見えた。

#### 【0061】

合成時の状態のままの結晶を、高温での予備か焼なしで室温および60における硝酸アンモニウム溶液による3回のイオン交換によって水素型に変換し、続いて250°F(120)で乾燥させ、1000°F(540)で6時間か焼した。得られたモルデナイト結晶は、室温における交換済み試料の場合で約20.5の $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ モル比

、 $574\text{ m}^2/\text{g}$  の表面積および $61\text{ m}^2/\text{g}$  のメソ細孔表面積、 $59.3\text{ mg/g}$  のヘキサン吸着ならびに $780$  のアルファ値を有し、 $60$  において $621\text{ m}^2/\text{g}$  の表面積および $62\text{ m}^2/\text{g}$  のメソ細孔表面積、 $68\text{ mg/g}$  のヘキサン吸着ならびに $1300$  のアルファ値を有していた。この実施例は、小さなメソモルデナイト結晶を、高温における予備か焼なしでイオン交換して、SDAを除去または分解することができたことを示した。

### 【0062】

#### (実施例9)

より高い $0.1$ のTEA/Si比のSDAとしてのTEABrを使用したメソモルデナイト結晶の合成

混合物を、 $9,300\text{ g}$  の水、 $1,608\text{ g}$  のTEABr(50%溶液)、 $2,544\text{ g}$  のUltrasilシリカ、 $584\text{ g}$  のアルミニン酸ナトリウム溶液(45%)および $612\text{ g}$  の50%水酸化ナトリウム溶液から調製した。次いで、 $30\text{ g}$  のモルデナイト種晶を、混合物に添加した。混合物は、次のモル組成を有していた。

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	-	$26.10$
$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$	-	$15.69$
$\text{OH}^-/\text{SiO}_2$	-	$0.291$
$\text{Na}^+/\text{SiO}_2$	-	$0.291$
TEA/SiO <sub>2</sub>	-	$0.098$

混合物を $5\text{ gal}$  容オートクレーブ内において $350\text{ RPM}$ で攪拌しながら、 $290^\circ\text{ F}$ ( $150^\circ\text{ C}$ )で $72$ 時間反応させた。生成物をろ過し、脱イオン(DI)水で洗浄し、 $250^\circ\text{ F}$ ( $120^\circ\text{ C}$ )で乾燥させた。合成時の状態のままの材料のXRDパターンは、モルデナイト位相の一般的な純粋な相を示した。合成時の状態のままの材料のSEMは、小さな結晶子から構成された不規則形状の凝集体の組織を示した。平均一次結晶子サイズは、SEMによると、 $80\text{ nm}$ より小さいように見えた。合成時の状態のままの結晶を、窒素下において $1000^\circ\text{ F}$ で予備か焼し、次いで、室温における硝酸アンモニウム溶液による $3$ 回のイオン交換によって水素型に変換し、続いて $250^\circ\text{ F}$ ( $120^\circ\text{ C}$ )で乾燥させ、 $1000^\circ\text{ F}$ ( $540^\circ\text{ C}$ )で $6$ 時間が焼した。得られたモルデナイト結晶は、約 $21.4$ の $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比、 $610\text{ m}^2/\text{g}$  の表面積および $44\text{ m}^2/\text{g}$  のメソ細孔表面積、 $58.6\text{ mg/g}$  のヘキサン吸着ならびに $1300$  のアルファ値を有していた。

### 【0063】

#### (実施例10)

より低い $0.03$ のTEA/Si比のSDAとしてのTEABrを使用したメソモルデナイト結晶の合成

混合物を、 $9,300\text{ g}$  の水、 $515\text{ g}$  のTEABr(50%溶液)、 $2,798\text{ g}$  のUltrasilシリカ、 $702\text{ g}$  のアルミニン酸ナトリウム溶液(43%)および $583\text{ g}$  の50%水酸化ナトリウム溶液から調製した。次いで、 $30\text{ g}$  のモルデナイト種晶を、混合物に添加した。混合物は、次のモル組成を有していた。

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	-	$23.93$
$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$	-	$13.64$
$\text{OH}^-/\text{SiO}_2$	-	$0.273$
$\text{Na}^+/\text{SiO}_2$	-	$0.273$
TEA/SiO <sub>2</sub>	-	$0.029$

### 【0064】

混合物を $5\text{ gal}$  容オートクレーブ内において $350\text{ RPM}$ で攪拌しながら、 $290^\circ\text{ F}$ ( $150^\circ\text{ C}$ )で $72$ 時間反応させた。生成物をろ過し、脱イオン(DI)水で洗浄し、 $250^\circ\text{ F}$ ( $120^\circ\text{ C}$ )で乾燥させた。合成時の状態のままの材料のXRDパターンである図7Aは、モルデナイト位相の一般的な純粋な相を示した。合成時の状態のままの材料のSEMである図7Bは、小さな結晶子から構成された不規則形状の凝集体の組織を示した。平均一次結晶子サイズは、SEMによると、 $80\text{ nm}$ より小さいように見えた。合成

10

20

30

40

50

時の状態のままの結晶を、窒素下において $1000^{\circ}\text{F}$ で予備か焼し、次いで、室温における硝酸アンモニウム溶液による3回のイオン交換によって水素型に変換し、続いて $250^{\circ}\text{F}$ (120)で乾燥させ、 $1000^{\circ}\text{F}$ (540)で6時間か焼した。得られたモルデナイト結晶は、約20の $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比、 $609\text{m}^2/\text{g}$ の表面積および $48.4\text{m}^2/\text{g}$ のメソ細孔表面積、 $52.3\text{mg}/\text{g}$ のヘキサン吸着ならびに750のアルファ値を有していた。

#### 【0065】

(実施例11)

0.01のより低いTEA/Si比のSDAとしてのTEABrを使用したモルデナイト結晶の合成

混合物を、9,940gの水、189gのTEABr(50%溶液)、2,968gのUltrasilシリカ、682gのアルミニン酸ナトリウム溶液(45%)および714gの50%水酸化ナトリウム溶液から調製した。次いで、20gのモルデナイト種晶を、混合物に添加した。混合物は、次のモル組成を有していた。

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	-	26.08
$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$	-	13.54
$\text{OH}^-/\text{SiO}_2$	-	0.291
$\text{Na}^+/\text{SiO}_2$	-	0.291
TEA/SiO <sub>2</sub>	-	0.010

#### 【0066】

混合物を5g a l容オートクレーブ内において350RPMで攪拌しながら、 $290^{\circ}\text{F}$ (150)で72時間反応させた。生成物をろ過し、脱イオン(DI)水で洗浄し、 $250^{\circ}\text{F}$ (120)で乾燥させた。合成時の状態のままの材料のXRDパターンは、モルデナイト位相の一般的な純粋な相を示した。合成時の状態のままの材料のSEMは、小さな結晶子から構成された不規則形状の凝集体の組織を示した。平均一次結晶子サイズは、SEMによると、80nmより小さいように見えた。より一様な結晶サイズおよび組織が、5g a lの反応から生成した。合成時の状態のままの結晶を、窒素下において $1000^{\circ}\text{F}$ で予備か焼し、次いで、室温における硝酸アンモニウム溶液による3回のイオン交換によって水素型に変換し、続いて $250^{\circ}\text{F}$ (120)で乾燥させ、 $1000^{\circ}\text{F}$ (540)で6時間か焼した。得られたモルデナイト結晶は、約19.5の $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比、 $530\text{m}^2/\text{g}$ の表面積および $47\text{m}^2/\text{g}$ のメソ細孔表面積、 $48.3\text{mg}/\text{g}$ のヘキサン吸着ならびに650のアルファ値を有していた。

#### 【0067】

(実施例12)

より低い23.50のSi:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>比におけるSDAとしてのTEABrを使用したモルデナイト結晶の合成

混合物を、9,350gの水、820gのTEABr(50%溶液)、2,544gのUltrasilシリカ、650gのアルミニン酸ナトリウム溶液(45%)および590gの50%水酸化ナトリウム溶液から調製した。次いで、30gのモルデナイト種晶を、混合物に添加した。混合物は、次のモル組成を有していた。

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	-	23.50
$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$	-	15.23
$\text{OH}^-/\text{SiO}_2$	-	0.294
$\text{Na}^+/\text{SiO}_2$	-	0.294
TEA/SiO <sub>2</sub>	-	0.050

混合物を5g a l容オートクレーブ内において250RPMで攪拌しながら、 $290^{\circ}\text{F}$ (150)で72時間反応させた。生成物をろ過し、脱イオン(DI)水で洗浄し、 $250^{\circ}\text{F}$ (120)で乾燥させた。合成時の状態のままの材料のXRDパターンである図8Aは、モルデナイト位相の一般的な純粋な相を示した。合成時の状態のままの材料のSEM(図8B)およびTEM(図8C)は、小さな結晶子から構成された不規則形状

10

20

30

40

50

の凝集体の組織を示した。この例において、数枚のTEM写真を撮影し、上記のように一次粒径および粒径分布を測定するために使用し、結果を図10に示している。X線回折によって測定された、a結晶ベクトル、b結晶ベクトルおよびc結晶ベクトルにおける平均一次結晶サイズは、44nm(200ピーク)、51nm(020ピーク)および56nm(002ピーク)だった。

#### 【0068】

合成時の状態のままの結晶を、窒素下において1000°Fで予備か焼し、次いで、室温における硝酸アンモニウム溶液による3回のイオン交換によって水素型に変換し、続いて250°F(120)で乾燥させ、1000°F(540)で6時間か焼した。得られたモルデナイト結晶は、約19のSiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>モル比、621m<sup>2</sup>/gの表面積および51m<sup>2</sup>/gのメソ細孔表面積、57mg/gのヘキサン吸着ならびに1000のアルファ値を有していた。

#### 【0069】

(実施例13)

より高い33.65のSi:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>比のSDAとしてのTEABrを使用したモルデナイト結晶の合成

混合物を、9,300gの水、804gのTEABr(50%溶液)、2,544gのUltrassiシリカ、450gのアルミニン酸ナトリウム溶液(45%)および612gの50%水酸化ナトリウム溶液から調製した。次いで、30gのモルデナイト種晶を、混合物に添加した。混合物は、次のモル組成を有していた。

SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	33.65
H <sub>2</sub> O/SiO <sub>2</sub>	-	15.01
OH <sup>-</sup> /SiO <sub>2</sub>	-	0.269
Na <sup>+</sup> /SiO <sub>2</sub>	-	0.269
TEA/SiO <sub>2</sub>	-	0.049

#### 【0070】

混合物を5gを1容オートクレーブ内において350RPMで攪拌しながら、290°F(150)で72時間反応させた。生成物をろ過し、脱イオン(DI)水で洗浄し、250°F(120)で乾燥させた。合成時の状態のままの材料のXRDパターンは、モルデナイト位相の一般的な純粋な相を示した。合成時の状態のままの材料のSEMは、小さな結晶子から構成された不規則形状の凝集体の組織を示した。平均一次結晶子サイズは、SEMによると、80nmより小さいように見えた。合成時の状態のままの結晶を、窒素下において1000°Fで予備か焼し、次いで、室温における硝酸アンモニウム溶液による3回のイオン交換によって水素型に変換し、続いて250°F(120)で乾燥させ、1000°F(540)で6時間か焼した。得られたモルデナイト結晶は、約27のSiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>モル比、637m<sup>2</sup>/gの表面積および50.5m<sup>2</sup>/gのメソ細孔表面積、56.7mg/gのヘキサン吸着ならびに1200のアルファ値を有していた。

。

#### 【0071】

(実施例14)

SDAとしてのメチルトリエチルアンモニウムクロリド(MTEAC1)を使用したモルデナイト結晶の合成

混合物を、9,680gの水、670gのメチルトリエチルアンモニウムクロリド(97%溶液)、2,750gのUltrassiシリカ、583gのアルミニン酸ナトリウム溶液(45%)および649gの50%水酸化ナトリウム溶液から調製した。次いで、30gのモルデナイト種晶を、混合物に添加した。混合物は、次のモル組成を有していた。

SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	26.21
H <sub>2</sub> O/SiO <sub>2</sub>	-	14.02
OH <sup>-</sup> /SiO <sub>2</sub>	-	0.280
Na <sup>+</sup> /SiO <sub>2</sub>	-	0.280

10

20

30

40

50

M T E A / S i O<sub>2</sub> - 0 . 0 5 0

【 0 0 7 2 】

混合物を 5 g a l 容オートクレーブ内において 3 5 0 R P M で攪拌しながら、 2 9 0 ° F ( 1 5 0 ) で 7 2 時間反応させた。生成物をろ過し、 脱イオン ( D I ) 水で洗浄し、 2 5 0 ° F ( 1 2 0 ) で乾燥させた。合成時の状態のままの材料の X R D パターンである図 9 A は、 モルデナイト位相の一般的な純粋な相を示した。合成時の状態のままの材料の S E M である図 9 B は、 小さな結晶子から構成された不規則形状の凝集体の組織を示した。平均一次結晶子サイズは、 S E M によると、 8 0 n m より小さいように見えた。予備か焼されていない合成時の状態のままの結晶を、 室温における硝酸アンモニウム溶液による 3 回のイオン交換によって水素型に変換し、 続いて 2 5 0 ° F ( 1 2 0 ) で乾燥させ 10 、 1 0 0 0 ° F ( 5 4 0 ) で 6 時間か焼した。得られたモルデナイト結晶は、 約 2 2 . 4 の S i O<sub>2</sub> / A l<sub>2</sub>O<sub>3</sub> モル比、 6 4 0 m<sup>2</sup> / g の表面積および 5 4 m<sup>2</sup> / g のメソ細孔表面積、 5 7 . 5 m g / g のヘキサン吸着ならびに 1 1 0 0 のアルファ値を有していた。この実施例は、 小さなメソモルデナイト結晶を、 構造指向剤としての M T E A を使用して製造できること、 およびこれらのメソモルデナイト結晶を、 高温での予備か焼なしでイオン交換することができたことを示した。

【 0 0 7 3 】

( 実施例 1 5 )

S D A としての T E A B r および種晶としての約 1 % の Z S M - 5 を使用したモルデナイト結晶の合成 20

混合物を、 9 , 3 0 0 g の水、 8 0 4 g の T E A B r ( 5 0 % 溶液) 、 2 , 5 4 4 g の U l t r a s i l シリカ、 5 8 4 g のアルミニン酸ナトリウム溶液 ( 4 5 % ) および 6 1 2 g の 5 0 % 水酸化ナトリウム溶液から調製した。次いで、 2 6 g の Z S M - 5 種晶 ( S i / A l<sub>2</sub> が約 5 0 / 1 ) を、 混合物に添加した。混合物は、 次のモル組成を有していた。

S i O<sub>2</sub> / A l<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 2 6 . 1 0

H<sub>2</sub>O / S i O<sub>2</sub> - 1 5 . 1 1

O H<sup>-</sup> / S i O<sub>2</sub> - 0 . 2 9 1

N a<sup>+</sup> / S i O<sub>2</sub> - 0 . 2 9 1

M T E A / S i O<sub>2</sub> - 0 . 0 4 9

【 0 0 7 4 】

混合物を 5 g a l 容オートクレーブ内において 3 5 0 R P M で攪拌しながら、 2 8 0 ° F ( 1 3 7 . 8 ) で 7 2 時間反応させた。生成物をろ過し、 脱イオン ( D I ) 水で洗浄し、 2 5 0 ° F ( 1 2 0 ) で乾燥させた。合成時の状態のままの材料の X R D パターンである図 1 1 A は、 モルデナイト位相の一般的な相を示した。合成時の状態のままの材料の S E M ( 図 1 1 B ) は、 小さな結晶子から構成された不規則形状の凝集体の組織を示した。平均一次結晶子サイズは、 S E M によると、 8 0 n m より小さいように見えた。

【 0 0 7 5 】

合成時の状態のままの結晶を、 窒素下において 1 0 0 0 ° F ( 5 4 0 ) で予備か焼し、 次いで、 硝酸アンモニウム溶液による室温における 3 回のイオン交換によって水素型に変換し、 続いて 2 5 0 ° F ( 1 2 0 ) で乾燥させ、 1 0 0 0 ° F ( 5 4 0 ) で 6 時間か焼した。得られたモルデナイト結晶は、 約 2 1 . 2 の S i O<sub>2</sub> / A l<sub>2</sub>O<sub>3</sub> モル比、 6 0 2 m<sup>2</sup> / g の表面積および 5 0 m<sup>2</sup> / g のメソ細孔表面積、 5 9 . 4 m g / g のヘキサン吸着ならびに 1 3 0 0 のアルファ値を有していた。 40

【 0 0 7 6 】

( 実施例 1 6 )

S D A としての T E A B r および種晶としての約 5 % の Z S M - 5 を使用したモルデナイト結晶の合成

混合物を、 9 , 3 0 0 g の水、 8 0 4 g の T E A B r ( 5 0 % 溶液) 、 2 , 5 4 4 g の U l t r a s i l シリカ、 5 8 4 g のアルミニン酸ナトリウム溶液 ( 4 5 % ) および 6 1 2 g の 5 0 % 水酸化ナトリウム溶液から調製した。次いで、 1 3 0 g の Z S M - 5 種晶 ( S 50

i / Al<sub>2</sub>が約 50 / 1) を混合物に添加した。混合物は、次のモル組成を有していた。

SiO <sub>2</sub> / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	26.10
H <sub>2</sub> O / SiO <sub>2</sub>	-	15.0
OH <sup>-</sup> / SiO <sub>2</sub>	-	0.291
Na <sup>+</sup> / SiO <sub>2</sub>	-	0.291
MTEA / SiO <sub>2</sub>	-	0.049

### 【0077】

混合物を 5 g a 1 容オートクレーブ内において 350 RPM で攪拌しながら、280 °F (137.8) で 72 時間反応させた。生成物をろ過し、脱イオン (DI) 水で洗浄し、250 °F (120) で乾燥させた。合成時の状態のままの材料の XRD パターンである図 12 A は、モルデナイト位相の一般的な相を示した。合成時の状態のままの材料の SEM である図 12 B は、小さな結晶子から構成された不規則形状の凝集体の組織を示した。平均一次結晶子サイズは、SEM によると、80 nm より小さいように見えた。

合成時の状態のままの結晶を、窒素下において 1000 °F (540) で予備か焼し、次いで、硝酸アンモニウム溶液による室温における 3 回のイオン交換によって水素型に変換し、続いて 250 °F (120) で乾燥させ、1000 °F (540) で 6 時間か焼した。得られたモルデナイト結晶は、約 22.1 の SiO<sub>2</sub> / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> モル比、59.4 m<sup>2</sup> / g の表面積および 46 m<sup>2</sup> / g のメソ細孔表面積、63.8 mg / g のヘキサン吸着ならびに 1500 のアルファ値を有していた。

### 【0078】

現在予見されてないまたは予測されていない様々な代替形態、修正形態、変更形態またはこれらにおける改良形態が、当業者によって後の時点でなされ得ること、および、これらの形態もまた、下記の特許請求の範囲に包含されるものとして意図されていることは、明らかである。上記刊行物の開示は、全部分を参照により本明細書に組み込む。上記刊行物に関する適切な構成要素および態様も同様に、本発明の材料、および、本発明の材料の実施形態における方法のために選択することができる。

本発明のまた別の態様は、以下のとおりであってもよい。

[1] T E A、MTEA およびこれらの混合物からなる群より選択される構造指向剤 (SDA) を細孔内に入れた状態で含み、30 m<sup>2</sup> / g 超のメソ細孔表面積を有し、TEM によって測定して 80 nm 未満の平均一次結晶サイズを有する一次結晶子から構成された凝集体を含む、モルデナイトゼオライト。

[2] 一次結晶子が、X 線回折によって測定された a 結晶ベクトル、b 結晶ベクトルおよび c 結晶ベクトルのそれぞれにおいて、80 nm 未満の平均一次結晶サイズを有する、前記 [1] に記載のモルデナイトゼオライト。

[3] 一次結晶子の少なくとも数で 90 % が、TEM によって測定して 80 nm 未満の一次結晶サイズを有する、前記 [1] または [2] に記載のモルデナイトゼオライト。

[4] 前記一次結晶子が、TEM によって測定して 2 未満のアスペクト比を有し、アスペクト比は、結晶子の幅で割った結晶子の最長寸法と定義されており、結晶子の幅は、この最長寸法に対して直交する方向に向かうこの最長寸法の中央における結晶子の寸法と定義されている、前記 [1] から [3] のいずれかに記載のモルデナイトゼオライト。

[5] 40 m<sup>2</sup> / g 超のメソ細孔表面積を有する、前記 [1] から [4] のいずれかに記載のモルデナイトゼオライト。

[6] 総表面積に対するメソ細孔表面積の比が、0.05 超である、前記 [1] から [5] のいずれかに記載のモルデナイトゼオライト。

[7] 前記 [1] から [6] のいずれかに記載のモルデナイトゼオライトにか焼ステップを施すことによって調製された、か焼モルデナイトゼオライトであって、30 m<sup>2</sup> / g 超のメソ細孔表面積を有し、TEM によって測定して 80 nm 未満の平均一次結晶サイズを有する一次結晶子から構成された凝集体を含む、か焼モルデナイトゼオライト。

[8] Si : Al<sub>2</sub> モル比が、50 以上である、前記 [7] に記載のか焼モルデナイトゼオライト。

10

20

30

40

50

[9] a) ケイ素供給源、アルミニウム供給源、アルカリ金属(M)水酸化物、構造指向剤(SDA)の供給源であってTEA、MTEAおよびこれらの混合物からなる群より選択される構造指向剤(SDA)の供給源を含み、種結晶および水を任意に含んでもよい、次のモル比

Si : Al <sub>2</sub>	1 5 ~ 4 0
OH <sup>-</sup> : Si	0 . 3 2
M <sup>+</sup> : Si	0 . 3 2
SDA : Si	0 . 1 0
H <sub>2</sub> O : Si	< 2 0

を含む組成を有する、合成混合物を用意することと、

10

b) 100 ~ 160までの範囲の温度で合成混合物を加熱することを含む結晶化条件に、前記合成混合物をさらして、構造指向剤(SDA)を細孔内に入れた状態で含むモルデナイトゼオライトの結晶を形成することとを含む、前記[1]から[6]のいずれかに記載のモルデナイトゼオライトの調製のための方法。

[10] ケイ素供給源が、沈降シリカである、前記[9]に記載の方法。

[11] アルミニウム供給源が、アルミン酸ナトリウム溶液または硫酸アルミニウム溶液である、前記[9]または[10]に記載の方法。

[12] SDA供給源が、テトラエチルアンモニウムプロミド(TEABr)、水酸化テトラエチルアンモニウム(TEAOH)、メチルトリエチルアンモニウムクロリド(MTEACl)、水酸化メチルトリエチルアンモニウム(MTEAOH)およびこれらの混合物からなる群より選択される、前記[9]から[11]のいずれかに記載の方法。

20

[13] i) 前記[1]から[6]のいずれかに記載のモルデナイトゼオライトにイオン交換処理を施して、アルカリ金属カチオンM<sup>+</sup>を除去するステップ、および次いで、ii) 500以上の温度で少なくとも1時間の期間にわたってモルデナイトゼオライトをか焼するステップを含む、前記[7]または[8]に記載のか焼モルデナイトゼオライトの調製のための方法。

[14] 少なくとも200の温度で少なくとも1時間の持続期間にわたってモルデナイトゼオライトを水蒸気と接触させ、次いで、酸水溶液によって洗浄することを含む脱アルミニウムステップをさらに含む、前記[13]に記載の方法。

30

[15] 有機化合物を含むフィードストックを変換生成物に変換するための方法であって、有機化合物変換条件において前記フィードストックを、前記[1]から[8]のいずれかに記載のモルデナイトゼオライトを含む触媒と接触させるステップを含む、方法。

【図 1 A】

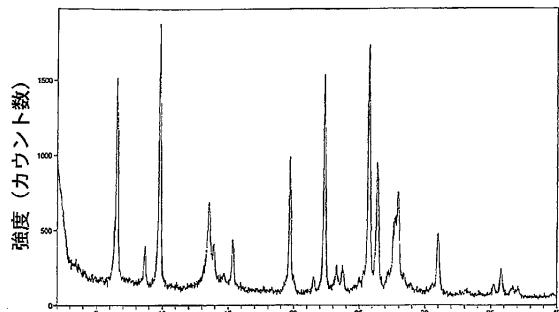


Figure 1A: 比較例1のXRD

【図 1 B】

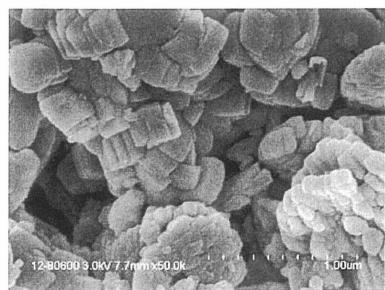


Figure 1B: 比較例1のSEM

【図 2 A】

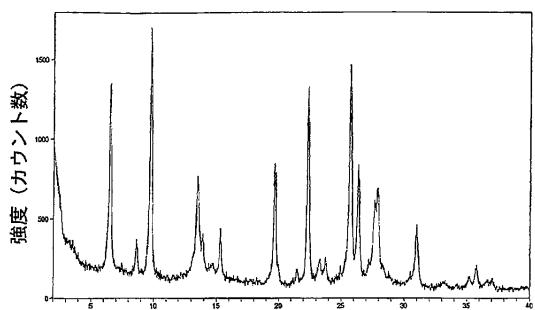


Figure 2A: 比較例3のXRD

【図 3 A】

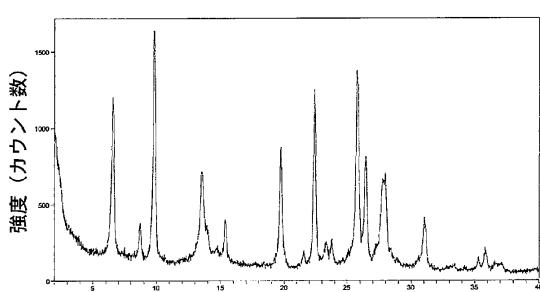


Figure 3A: 実施例4のXRD

【図 2 B】

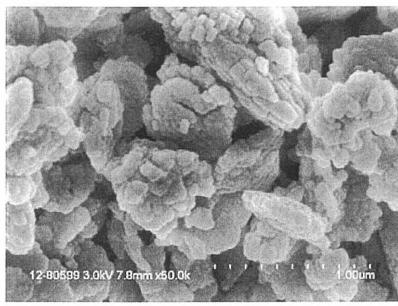


Figure 2B: 比較例3のSEM

【図 3 B】

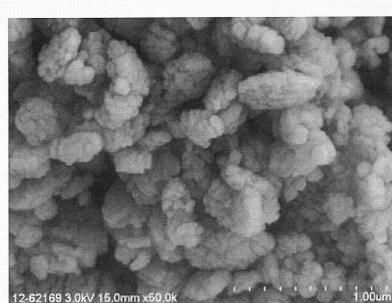


Figure 3B: 実施例4のSEM

【図 4 A】

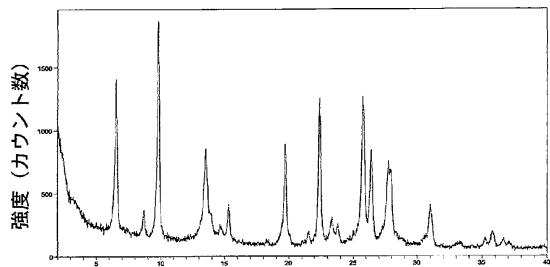


Figure 4A: 実施例 5 の XRD

【図 4 B】

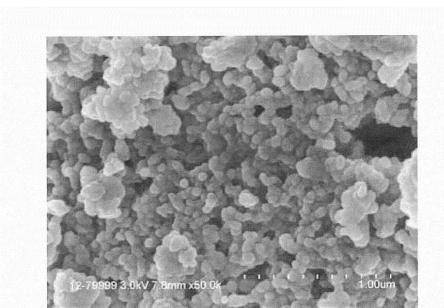


Figure 4B: 実施例 5 の SEM

【図 5 A】

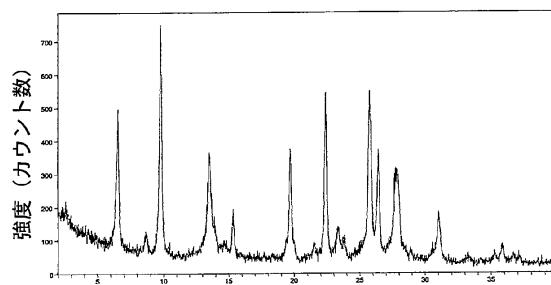


Figure 5A: 実施例 6 の XRD

【図 5 B】

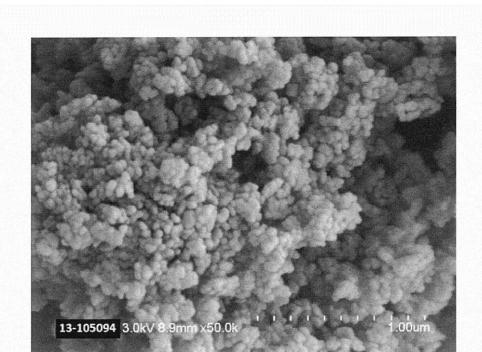


Figure 5B: 実施例 6 の SEM

【図 5 C】

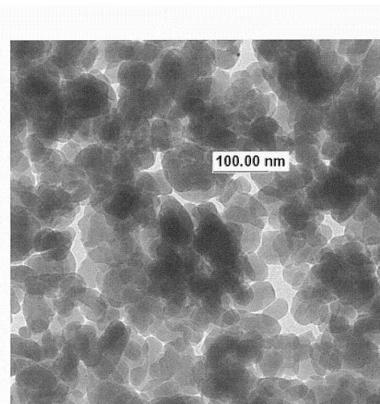


Figure 5C: 実施例 6 の TEM

【図 6 A】

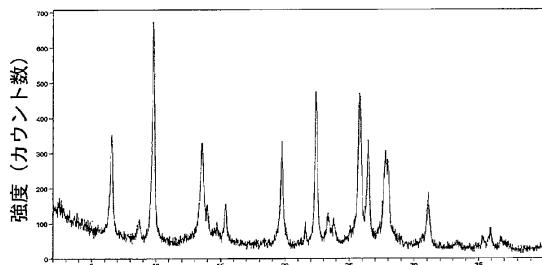


Figure 6A: 実施例 7 の XRD

【図 6 B】

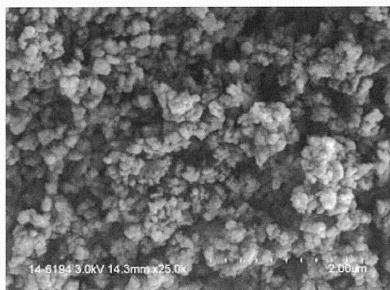


Figure 6B: 実施例 7 の S E M

【図 6 C】

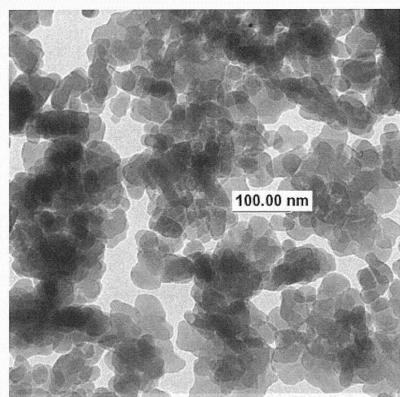


Figure 6C: 実施例 7 の T E M

【図 7 A】

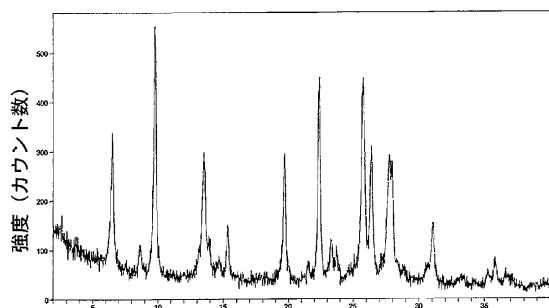


Figure 7A: 実施例 1 0 の X R D

【図 7 B】

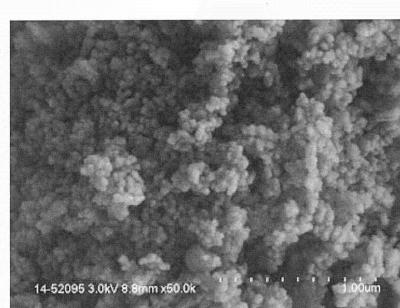


Figure 7B: 実施例 1 0 の S E M

【図 8 A】

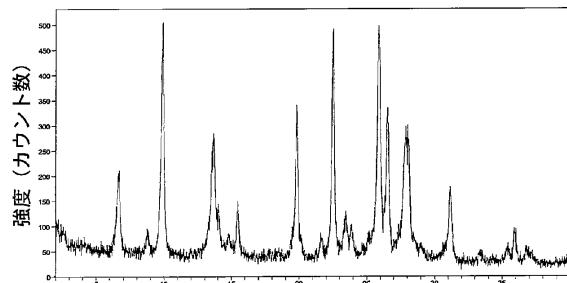


Figure 8A: 実施例 1 2 の X R D

【図 8 B】

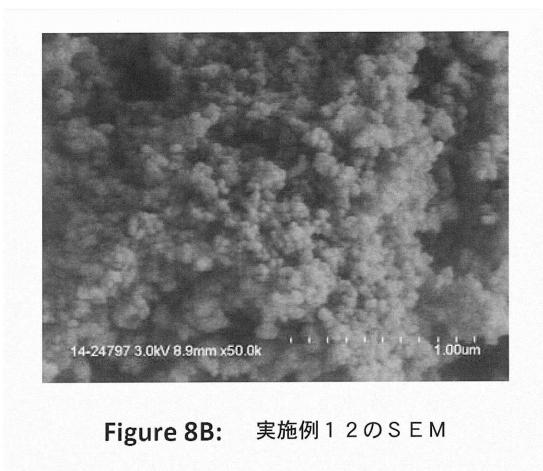


Figure 8B: 実施例 1 2 の S E M

【図 8 C】

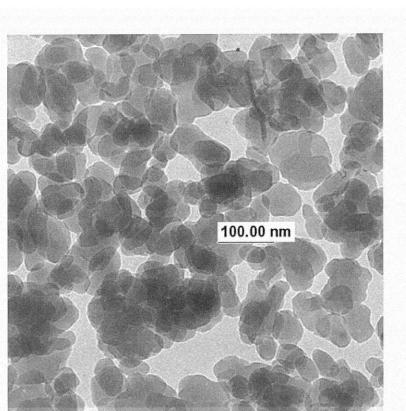


Figure 8C: 実施例 1 2 の T E M

【図 9 A】

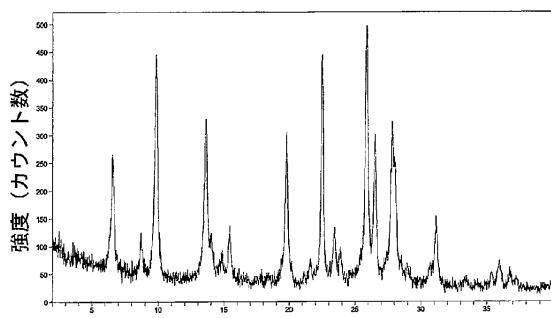


Figure 9A: 実施例 1 4 の X R D

【図 9 B】

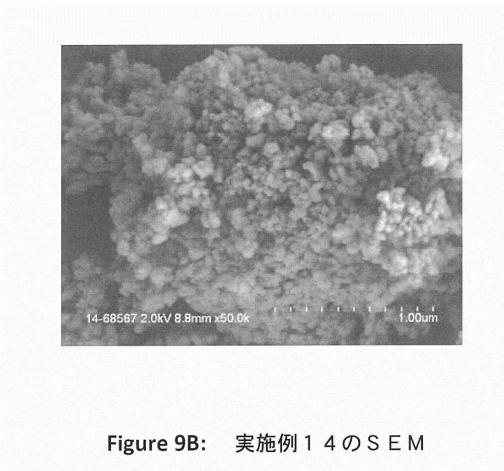


Figure 9B: 実施例 1 4 の S E M

【図 10】

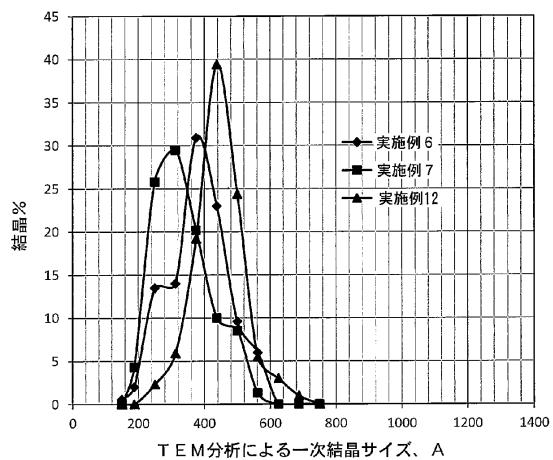


Figure 10: 実施例 6、7 および 12 の一次結晶サイズ分布

【図 11A】

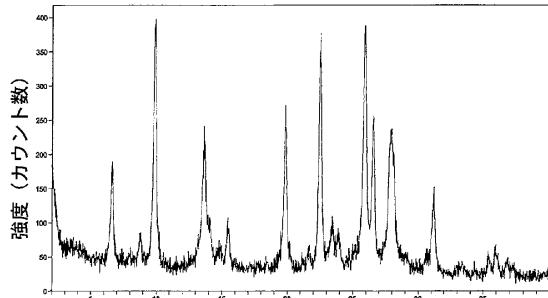


Figure 11A: 実施例 15 の XRD

【図 11B】

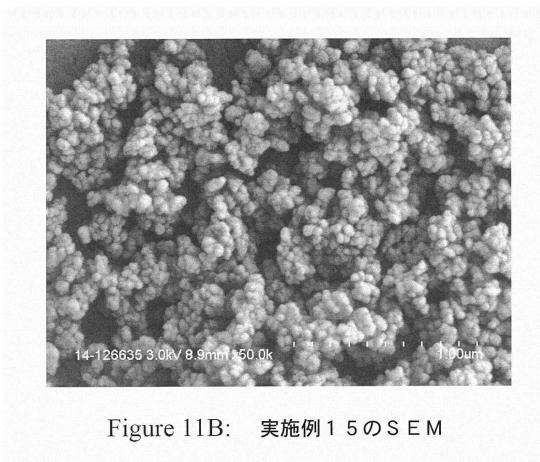


Figure 11B: 実施例 15 の SEM

【図 12A】

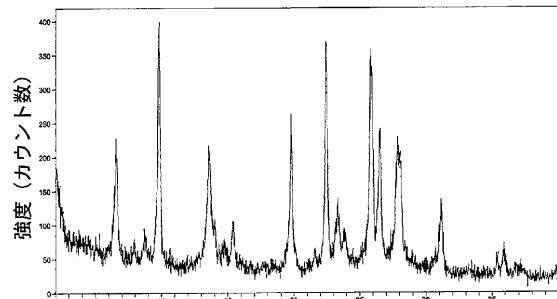


Figure 12A: 実施例 16 の XRD

【図12B】

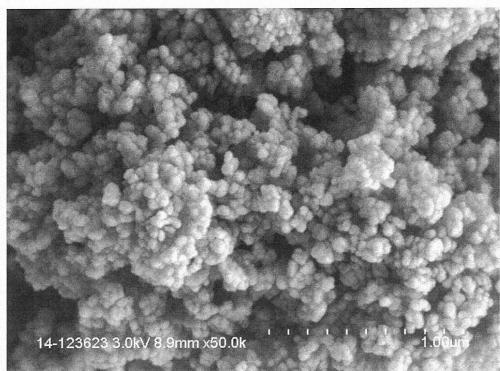


Figure 12B: 実施例16のSEM

---

フロントページの続き

(74)代理人 100093300  
弁理士 浅井 賢治  
(74)代理人 100119013  
弁理士 山崎 一夫  
(74)代理人 100123777  
弁理士 市川 さつき  
(74)代理人 100111796  
弁理士 服部 博信  
(72)発明者 ライ ウェンイー エフ  
アメリカ合衆国 ニュージャージー州 08807 ブリッジウォーター ベルリーヴ コート  
656  
(72)発明者 ロールマン ニコラス エス  
アメリカ合衆国 ペンシルベニア州 19526 ハンバーグ オーヴァル ドライヴ 221  
(72)発明者 ツアオ グアン  
アメリカ合衆国 ニュージャージー州 08540 プリンストン クリストファー ドライヴ  
253

審査官 永田 史泰

(56)参考文献 特表2011-525888 (JP, A)  
特開平6-92625 (JP, A)  
特開2014-106181 (JP, A)  
特表2000-511194 (JP, A)  
特開2001-38213 (JP, A)  
国際公開第2014/135662 (WO, A1)  
国際公開第2000/006492 (WO, A1)  
特開2012-126632 (JP, A)  
LU Baowang et. al, "Direct synthesis of high-silica mordenite using seed crystals", Microporous and Mesoporous Materials, 2004年, vol.76, pp.1-7

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C01B33/00 - 39 / 54  
B01J20/18  
B01J29/00 - 29 / 90