

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5586578号
(P5586578)

(45) 発行日 平成26年9月10日(2014.9.10)

(24) 登録日 平成26年8月1日(2014.8.1)

(51) Int.Cl.

F 1

CO 1 B 39/00	(2006.01)	CO 1 B 39/00
BO 1 J 20/16	(2006.01)	BO 1 J 20/16
BO 1 J 20/18	(2006.01)	BO 1 J 20/18
BO 1 J 20/30	(2006.01)	BO 1 J 20/30

E

請求項の数 18 (全 29 頁)

(21) 出願番号 特願2011-502411 (P2011-502411)
 (86) (22) 出願日 平成21年2月26日 (2009.2.26)
 (65) 公表番号 特表2011-516383 (P2011-516383A)
 (43) 公表日 平成23年5月26日 (2011.5.26)
 (86) 國際出願番号 PCT/FR2009/000210
 (87) 國際公開番号 WO2009/122023
 (87) 國際公開日 平成21年10月8日 (2009.10.8)
 審査請求日 平成24年2月23日 (2012.2.23)
 (31) 優先権主張番号 08/01764
 (32) 優先日 平成20年3月31日 (2008.3.31)
 (33) 優先権主張国 フランス (FR)

(73) 特許権者 591007826
 イエフペ エネルジ ヌヴェル
 1 F P E N E R G I E S N O U V E L
 L E S
 フランス国 92852 リュエイユ マ
 ルメゾン セデックス アヴニュ ド ボ
 ワープレオ 1エ4
 (74) 代理人 100060874
 弁理士 岸本 琢之助
 (74) 代理人 100079038
 弁理士 渡邊 彰
 (74) 代理人 100106091
 弁理士 松村 直都

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】アルミニウム含有量が多くかつ特定のサイズの球状粒子からなるメソ構造化材料

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

メソ構造化材料であって、少なくとも 2 つの基本球状粒子からなり、前記球状粒子はそれぞれ酸化アルミニウムをベースとするメソ構造化マトリクスを含み、酸化アルミニウムをベースとする前記メソ構造化マトリクスは酸化ケイ素を含み、前記メソ構造化マトリクスの Si / Al モル比は厳密に 1 未満であり、前記マトリクスは 1.5 ~ 3.0 nm の範囲の細孔径を有し、酸化アルミニウム含有量は前記マトリクスの質量の 4.6 重量 % 超を示し、前記マトリクスは 1 ~ 3.0 nm の範囲の厚さの無定形壁を有し、前記基本球状粒子の径 D は 1.1 μm 超かつ 7.0 μm 以下 (1.1 < D (μm) 7.0) である、材料。

【請求項 2】

前記球状粒子の径 D は 1.1 ~ 7.0 μm の範囲である、請求項 1 に記載の材料。

【請求項 3】

前記球状粒子の径 D は 1.1 ~ 5.0 μm の範囲である、請求項 2 に記載の材料。

【請求項 4】

前記球状粒子の径 D は 1.5 ~ 5.0 μm の範囲である、請求項 3 に記載の材料。

【請求項 5】

酸化アルミニウムをベースとする前記メソ構造化マトリクスは酸化ケイ素を含む、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 つに記載の材料。

【請求項 6】

前記メソ構造化マトリクスの Si / Al モル比は厳密に 1 未満である、請求項 5 に記載

10

20

の材料。

【請求項 7】

前記メソ構造化マトリクスは立方晶系、バーミキュラ、コレステリック、ラメラ、連続二相状または六方晶系の構造を有する、請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 つに記載の材料。

【請求項 8】

100 ~ 1200 m² / g の範囲にわたる比表面積を有する、請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 つに記載の材料。

【請求項 9】

前記球状粒子はそれぞれ 0.2 ~ 2 nm の範囲にわたる細孔開口を有するゼオライトナノ結晶を含む、請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 つに記載の材料。

10

【請求項 10】

前記ゼオライトナノ結晶は、MFI、BEA、FAU および LTA の構造型のゼオライトの中から選択される少なくとも 1 種のゼオライトを含む、請求項 9 に記載の材料。

【請求項 11】

前記ゼオライトナノ結晶は少なくとも 1 種の全体的にケイ素であるゼオライトを含む、請求項 9 または 10 に記載の材料。

【請求項 12】

前記ゼオライトナノ結晶はケイ素およびアルミニウムを含有する少なくとも 1 種のゼオライトを含む、請求項 9 または 10 に記載の材料。

【請求項 13】

請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 つに記載のメソ構造化材料を調製する方法であって、a) 少なくとも 1 種の界面活性剤と、少なくとも 1 種のアルミナ前駆体と、場合による少

20

なくとも 1 種のシリカ前駆体とを溶液に混合する段階；

b) スプレー ノズルを用いて段階 a) において得られた溶液をエアロゾル噴霧し、300 μm 以下の径の液状小滴を形成させる段階；

c) 前記小滴を乾燥させる段階；

d) 段階 c) において得られた固体生成物を粉碎する段階；

e) 少なくとも 1 種の界面活性剤と、少なくとも 1 種のアルミナ前駆体と、場合による少なくとも 1 種のシリカ前駆体と、段階 d) において得られた固体生成物の少なくとも一部とを溶液に混合して、懸濁液を形成させる段階；

30

f) スプレー ノズルを用いて段階 e) において得られた懸濁液をエアロゾル噴霧し、懸濁小滴を形成させる段階であって、該小滴は、本発明による材料の径 D 11 μm 超かつ 70 μm 以下 (11 < D (μm) 70) の構成基本球状粒子の前駆体である、段階；

g) 段階 f) において得られた前記小滴を乾燥させる段階；および

h) 前記段階 a) および段階 e) において導入された前記界面活性剤を除去して、メソ構造化多孔性材料を得る段階、

を含む方法。

【請求項 14】

前記段階 e) による前記懸濁液中に存在する不揮発性化合物の体積百分率は、少なくとも 7 % である、請求項 13 に記載の調製方法。

40

【請求項 15】

請求項 9 ~ 12 のいずれか 1 つに記載のメソ構造化材料を調製する方法であって、

a) 少なくとも 1 種の構造化剤の存在下に、1000 nm に等しい最大ナノメートルサイズのゼオライトナノ結晶を合成して、前記ナノ結晶が分散しているコロイド溶液を得る段階；

a ') 少なくとも 1 種の界面活性剤と、少なくとも 1 種のアルミナ前駆体と、場合による少なくとも 1 種のシリカ前駆体と、段階 a) によって得られた少なくともコロイド溶液とを溶液に混合する段階；

b ') スプレー ノズルを用いて段階 a ') において得られた溶液をエアロゾル噴霧し、300 μm 以下の径の液状小滴を形成させる段階；

50

c') 前記小滴を乾燥させる段階；
 d') 段階 c') において得られた固体生成物を粉碎する段階；
 e') 少なくとも 1 種の界面活性剤と、少なくとも 1 種のアルミナ前駆体と、場合による少なくとも 1 種のシリカ前駆体と、段階 a') によって得られた少なくとも 1 種のコロイド溶液と、段階 d') において得られた固体生成物の少なくとも一部とを溶液に混合して、懸濁液を形成させる段階；
 f') スプレーノズルを用いて段階 e') において得られた懸濁液をエアロゾル噴霧し、懸濁小滴を形成させる段階であって、該小滴は、本発明による材料の径 $D \leq 11 \mu\text{m}$ 超かつ $70 \mu\text{m}$ 以下 ($11 < D (\mu\text{m}) \leq 70$) の構成基本球状粒子の前駆体である、段階；
 g') 段階 f') において得られた前記小滴を乾燥させる段階；および
 h') 段階 a') および段階 e') において導入された前記界面活性剤を除去して、メソ構造化 / ゼオライト混合型材料を得る段階、
 を含む方法。

【請求項 16】

前記段階 e') による前記懸濁液中に存在する不揮発性化合物の体積百分率は、少なくとも 7 % である、請求項 15 に記載のメソ構造化材料を調製する方法。

【請求項 17】

請求項 9 ~ 12 のいずれか 1 つに記載のメソ構造化材料を調製する方法であって、
 a'') 少なくとも 1 種の界面活性剤と、少なくとも 1 種のアルミナ前駆体と、場合による少なくとも 1 種のシリカ前駆体と、 1000 nm に等しい最大ナノメートルサイズのナノ結晶の形態で溶液中に分散するゼオライト結晶とを溶液に混合する段階；
 b'') スプレーノズルを用いて段階 a'') において得られた溶液をエアロゾル噴霧し、 $300 \mu\text{m}$ 以下の径の液状小滴を形成させる段階；
 c'') 前記小滴を乾燥させる段階；
 d'') 段階 c'') において得られた固体生成物を粉碎する段階；
 e'') 少なくとも 1 種の界面活性剤と、少なくとも 1 種のアルミナ前駆体と、場合による少なくとも 1 種のシリカ前駆体と、 1000 nm に等しい最大ナノメートルサイズのナノ結晶の形態で溶液中に分散するゼオライト結晶と、段階 d'') において得られた固体生成物の少なくとも一部とを溶液に混合して、懸濁液を形成させる段階；
 f'') スプレーノズルを用いて段階 e'') において得られた懸濁液をエアロゾル噴霧し、懸濁小滴を形成させる段階であって、該小滴は、本発明による材料の径 $D \leq 11 \mu\text{m}$ 超かつ $70 \mu\text{m}$ 以下 ($11 < D (\mu\text{m}) \leq 70$) の構成基本球状粒子の前駆体である、段階；
 g'') 段階 f'') において得られた前記小滴を乾燥させる段階；および
 h'') 段階 a'') および段階 e'') において導入された前記界面活性剤を除去して、メソ構造化 / ゼオライト混合型材料を得る段階、を含む方法。

【請求項 18】

前記段階 e'') による前記懸濁液中に存在する不揮発性化合物の体積百分率は、少なくとも 7 % である、請求項 17 に記載のメソ構造化材料を調製する方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、酸化アルミニウムをベースとするメソ構造化材料の分野に関する。本発明はまた、アルミニウム含有量が多くかつミクロ多孔性およびメソ多孔性の領域に階層性または混合性の多孔性を有するメソ構造化材料の分野に関する。本発明はまた、EISA (Evaporation Induced by Self-Assembly : 蒸発誘起自己集合) 法を用いて得られるこれらの材料の調製に関する。それらの構造的および表面組織的特性、ならびにそれらの酸 - 塩基特性により、本発明による材料は、精製および石油化学の分野における適用に特に適切である。

10

20

30

40

50

【背景技術】

【0002】

新たな合成戦略により、十分明確な、非常に幅広い範囲の多孔性を有する材料（ミクロ細孔材料からマクロ細孔材料、階層的多孔性材料、すなわちいくつかのサイズの細孔を有する材料まで）を得ることが可能となっているが、この合成戦略は、90年代半ばから科学界において大きな発展を成し遂げている。（非特許文献1）。細孔サイズが制御された材料が得られる。特に、「ソフトケミストリー」と呼ばれる合成方法の開発により、水溶液中または著しい極性を有する溶媒中で、無機前駆体と、構造化剤、一般には分子または超分子の界面活性剤（イオン性または中性）とを共存させることを通じて、低温でメソ構造化材料が合成されるに至っている。無機前駆体の加水分解／縮合反応と連帶した、無機前駆体と構造化剤との間の静電気的相互作用の制御または水素結合を通じた制御によって、均一かつ制御されたサイズの界面活性剤のミセル凝集体を無機マトリクス内に生じさせる有機相および無機相の協同的集合がもたらされる。とりわけ構造化剤濃度によって支配されたこの協同自己集合現象は、構造化剤の濃度が臨界ミセル濃度より低い反応物の溶液を徐々に蒸発させることにより、誘発され得、これにより、基板上の沈着の場合はメソ構造化フィルムが形成される（浸漬塗工技法）に至るか、あるいは溶液の噴霧後または排水後メソ構造化粉体が形成される（エアロゾル技法）に至る。例として、特許文献1には、浸漬塗工技法によるメソ構造化有機-無機ハイブリッドフィルムの形成が開示されており、これらの著者は、更にエアロゾル技法を用いてメソ構造化された純粋なシリカ材料を合成している（非特許文献2）。多孔性のクリアランスが、界面活性剤の除去によって得られ、これは従来、化学抽出法によって、または熱処理によって行われる。用いられる無機前駆体および構造化剤の性質に応じて、ならびに、適用される操作条件に応じて、いくつかの族のメソ構造化材料が開発されている。例えば、当初Mobilによって開発されたM41S族が広く研究された（非特許文献3）。これは、イオン性界面活性剤、例えば、第四級アンモニウム塩を用いて得られるメソ細孔性の材料からなり、一般的には六方晶系、立方晶系、またはラメラ状の構造を有し、均一な径の細孔は1.5～10nmの範囲にわたり、無定形壁の厚みは1～2nm程度のものである。その後、これらの材料に関する水熱安定性特性を高めながら酸-塩基特性を発達させるために、直接合成または合成後プロセスによるアルミニウム元素の無定形シリカ骨格中への組み入れが特に研究されてきた。得られたアルミノケイ酸塩材料はSi/A1モル比が1～1000の範囲にわたる（非特許文献4～6）。しかしながら、これらのアルミノケイ酸塩により開発された水熱安定性および酸-塩基特性を、精製または石油化学プロセスにおける工業化段階で用いることは不可能であったため、ブロック共重合体タイプの両親媒性超分子等の新たな構造化剤が徐々に用いられるようになり、これにより更に、メソ構造化材料は、一般に六方晶系、立方晶系、またはラメラ状の構造と、4～50nmにわたる均一径の細孔と、3～7nm程度にわたる厚さの無定形壁とを有するに至った。最終のメソ構造化材料として要求される構造および組織化の度合いに応じて、これらの合成は酸性媒体内（pH 1）（特許文献2）または中性の媒体内（特許文献3）で行われ得、用いられる構造化剤の性質も重要な役割を果たす。このようにして得られたメソ構造化アルミノケイ酸塩材料は、他の構造化剤を介して合成されたそれらのホモログと比較して、優れた水熱安定性特性を示し、これらの酸-塩基特性はほとんど類似したままである（1 < Si/A1 < 1000）。しかしながら、これらの特定の操作方法によって大量のアルミニウムを材料中に組み入れることは容易ではないため、低いSi/A1モル比の値、例えば、Si/A1 < 20を得ることは難しい（非特許文献7～8）。

【0003】

組織化されたメソ細孔構造およびミクロ結晶ネットワークの利点を両方有するアルミノケイ酸塩材料を合成するために、相当な研究が更に行われている。混合型または複合のメソ構造化/ゼオライト材料の合成を可能にするいくつかの合成技術は以下に述べるように公開文献中に列挙されている。第一の合成技術は、第一段階で、上記の従来方法によりメソ構造化アルミノケイ酸塩材料を合成することと、次いで、第二段階で、この材料にゼオ

10

20

30

40

50

ライト材料の合成に通常用いられる構造化剤を含浸させることとなる。適切な水熱処理によって、最初のメソ構造化アルミニノケイ酸塩の無定形壁のゼオライト化がもたらされる（特許文献4）。第二の合成技術は、ゼオライトの種のコロイド溶液と最終材料のメソ構造化を生じさせるために一般に用いられる構造化剤とを一緒にすることとなる。結晶化壁を有するメソ構造化アルミニノケイ酸塩材料を得るための、組織化されたメソ多孔性の無機マトリクスの合成と、このマトリクス内でのゼオライトの種の成長は同時である（非特許文献9および10）。これらの2つの技術の変形は初めに、2種の構造化剤（一方がゼオライト系を生じさせ、他方がメソ構造化を引き出し得る）の存在下において、アルミニウム前駆体とケイ素前駆体との混合物を調製することとなる。次いで、この溶液を、可変の水熱処理条件下に2回の結晶化段階に供して、この第一段階では、組織化された多孔性のメソ細孔構造の形成をもたらし、第二段階では、無定形壁のゼオライト化をもたらす（非特許文献11）。これらの合成方法の全てが、メソ細孔構造を損傷し、そのせいで、ゼオライトの種の成長または壁のゼオライト化が完全には制御されない場合にその利点を失うという欠点を有しており、このことにより、これらの技術を実施するには細心の注意が必要となる。メソ構造化／ゼオライトの複合材料を直接合成することにより、この現象を避けることが可能である。これは、ゼオライトの種溶液およびメソ構造化アルミニノケイ酸塩の種溶液の混合物に熱処理を施すことにより（非特許文献11）、または予備合成されたメソ構造化アルミニノケイ酸塩の表面でのゼオライト層の成長を通じて（非特許文献12）、なされ得る。実験的観点からは、上述のEISA法に伴う技術とは異なり、このようにして定義された階層的多孔性のアルミニノケイ酸塩材料は、溶液中に存在する無機前駆体と構造化剤を徐々に濃縮することによって得られず、従来は、構造化剤の臨界ミセル濃度の値を用いて、水溶液中または極性溶媒中での直接沈殿によって得られる。更に、沈殿により得られるこれらの材料の合成は、オートクレーブ中の熟成段階を必要とし、全ての反応物が化学量論的割合で生成物中に集積されるわけではない。それらは上澄み中に見出され得るからである。通常得られる基本的粒子は、規則的な形状を呈さず、それらは一般には、200～500nmにわたるサイズ、場合によってはそれ以上のサイズで特徴付けられる。
10
20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】米国特許第6387453号明細書

【特許文献2】国際公開第99/37705号パンフレット

【特許文献3】国際公開第96/39357号パンフレット

【特許文献4】米国特許第6669924号明細書

【非特許文献】

【0005】

【非特許文献1】ジー・ジェイ・デ・エイ・エイ・ソレール・イリック（G. J. de A. A. Soler-llia）、シー・サンチェス（C. Sanchez）、ビー・レビュー（B. Lebeau）ジェイ・パタリン（J. Patarin）著、「Chemical. Rev.」、2002年、第102巻、p. 4093
30【非特許文献2】シー・ジェイ・ブリンカー（C. J. Brinker）、ワイ・ル（Y. Lu）、エイ・セリンジャー（A. Sellinger）、エイチ・ファン（H. Fan）著、「Adv. Mat.」、1999年、第11巻、p. 7
40

【非特許文献3】ジェイ・エス・ベック（J. S. Beck）、ジェイ・シー・バルツリ（J. C. Vartuli）、ダブリュー・ジェイ・ロス（W. J. Roth）、エム・イー・レオノビッチ（M. E. Leonowicz）、シー・ティー・クレスゲ（C. T. Kresge）、ケイ・ディー・シュミット（K. D. Schmitt）、シー・ティー・ダブリュー・チュ（C. T. -W. Chu）、ディー・エイチ・オルソン（D. H. Olson）、イー・ダブリュー・シェパード（E. W. Sheppard）、エス・ビー・マクレン（S. B. McCullen）、ジェイ・ビー・ヒギンズ（J. B. Higgins）、ジェイ・エル・シュレンカー（J. L. Shlenker）著、「J. Am. Chem. Soc.」、19950

2年、第114巻、第27号、p. 10834

【非特許文献4】エス・カイ (S.Kawi) エス・シー・シェン (S.C.Shen) 著、「Stud.Surf.Sci.Catal.」、2000年、第129巻、p. 227

【非特許文献5】エス・カイ (S.Kawi) エス・シー・シェン (S.C.Shen) 著、「Stud.Surf.Sci.Catal.」、2000年、第129巻、p. 219

【非特許文献6】アール・モカヤ (R.Mokaya)、ダブリュー・ジョーンズ (W.Jones) 著、「Chem.Commun.」、1997年、p. 2185

【非特許文献7】ディー・ザホ (D.Zaho)、ジェイ・フェン (J.Feng)、キュー・ハオ (Q.Huo)、エヌ・メロッシュ (N.Melosh)、ジー・エイチ・フレドリクソン (G.H.Fredrickson)、ビー・エフ・キメルケ (B.F.Chmelke)、ジー・ディー・スタッキー (G.D.Stucky) 著、「Science」、1998年、第279巻、p. 548

【非特許文献8】ワイ・エイチ・リュ (Y.-H.Yue)、エイ・ゲデオン (A.Gedeon)、ジェイ・エル・ボナルデット (J.-L.Bonardet)、ジェイ・ビー・エスピノセ (J.B.d'Espinoze)、エヌ・メロッシュ (N.Melosh)、ジェイ・フライサート (J.Fraissard) 著、「Stud.Surf.Sci.Catal.」、2000年、第129巻、p. 209

【非特許文献9】ゼット・ジャン (Z. Zhang)、ワイ・ハン (Y. Han)、エフ・ジャオ (F. Xiao)、エス・キウ (S. Qiu)、エル・ジュ (L. Zhu)、アール・ワン (R. Wang)、ワイ・ユ (Y. Yu)、ゼット・ジャン (Z. Zhang)、ビー・ゾウ (B. Zou)、ワイ・ワン (Y. Wang)、エイチ・ソン (H. Sun)、ディー・ジャオ (D. Zhao)、ワイ・ウェイ (Y. Wei) 著、「J. Am. Chem. Soc.」、2001年、第123巻、p. 5014

【非特許文献10】ワイ・リュ (Y.Liu)、ダブリュー・ジャン (W.Zhang)、ティー・ジェイ・ピナヴァイア (T.J.Pinnavaia) 著、「J. Am. Chem. Soc.」、2000年、第122巻、p. 8791

【非特許文献11】エイ・カールソン (A.Karlsson)、エム・ストッカー (M.Stocker)、アール・シュミット (R.Schmidt) 著、「Micropor.Mesopor.Mater.」、1999年、第27巻、p. 181

【非特許文献12】ディー・ティー・オン (D. T. On)、エス・カリアグイン (S. Kalaigne) 著、「Angew. Chem. Int. Ed.」、2002年、第41巻、p. 1036

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【0006】

(発明の要約)

本発明は、メソ構造化材料であって、少なくとも2つの基本球状粒子からなり、前記粒子はそれぞれ酸化アルミニウムをベースとするメソ構造化マトリクスを含み、前記マトリクスは1.5~30nmの範囲の細孔径を有し、酸化アルミニウム含有量は前記マトリクスの質量の46重量%超を示し、該マトリクスは、1~30nmの範囲の厚さの無定形壁を有し、前記基本球状粒子の径Dは $10 < D (\mu m) < 100$ である、メソ構造化材料に関する。酸化アルミニウムをベースとする前記メソ構造化マトリクスは好ましくは、酸化ケイ素を、前記マトリクスのSi/A1モル比が厳密に1未満であるような割合で含む。

【0007】

前記基本球状粒子のそれぞれはまた、0.2~2nmの範囲の細孔開口を有するゼオライトナノ結晶を含み得る。これにより、本発明による前記材料は、メソ構造化およびゼオライトの両方の性質を有する混合型の多孔性を有する。

【0008】

本発明はまた、本発明による材料の調製に関する。「本発明による主要な調製方法」と称される、本発明による材料の調製方法は、a)少なくとも1種の界面活性剤と、少なくとも1種のアルミナ前駆体と、場合による少なくとも1種のシリカ前駆体とを溶液に混合する段階；b)スプレー・ノズルを用いて段階a)において得られた溶液をエアロゾル噴霧し、300μm以下の径の液状小滴を形成させる段階；c)前記小滴を乾燥させる段階；d)段階c)において得られた固体生成物を粉碎する段階；e)少なくとも1種の界面活

10

20

30

40

50

性剤と、少なくとも 1 種のアルミナ前駆体と、場合による少なくとも 1 種のシリカ前駆体と、段階 d) において得られた固体生成物の少なくとも一部とを溶液に混合して、懸濁液を形成させる段階； f) スプレーノズルを用いて段階 e) において得られた懸濁液をエアロゾル噴霧し、懸濁小滴を形成させる段階であって、該小滴は、本発明による材料の径 D ($10 < D (\mu\text{m}) \leq 100$) の構成基本球状粒子の前駆体である、段階； g) 段階 f) において得られた前記小滴を乾燥させる段階； h) 前記段階 a) および段階 e) において導入された前記界面活性剤を除去して、メソ構造化多孔性材料を得る段階、を含む。以下、本明細書において、前記方法は、「本発明による主要な調製方法」と記載される。

【0009】

メソ構造化 / ゼオライト混合型材料の調製には、例えば、少なくとも 1 種の構造化剤の存在下に、 1000 nm に等しい最大ナノメートルサイズのゼオライトナノ結晶を合成して、前記ナノ結晶が分散しているコロイド溶液を得ることからなる前段階 a) を伴うか、上記記載の段階 a) および段階 e) による混合物に、ゼオライト結晶 (1000 nm に等しい最大ナノメートルサイズのナノ結晶の形態で溶液中に分散する特定の特徴を有する) を導入することが可能である。本発明による材料を構成する各球状粒子のマトリクスの規則構造は、EISA 法により誘発されるミセル化または自己集合現象によるものである。

【0010】

(発明の関連)

本発明によるメソ構造化材料は、基本球状粒子からなる材料であり、前記粒子はそれぞれアルミニウム含有量が多いメソ構造化マトリクスを含む。前記メソ構造化マトリクスはまた酸化ケイ素を含み得、このことがこの場合本発明による材料に興味深い酸 - 塩基特性を与えている。本発明はまた、ゼオライトナノ結晶がメソ構造化マトリクス中に捕捉された混合型多孔性の材料を提供する。このような材料が有利であるのは、ゼオライト族の材料および酸化アルミニウムをベースとする材料、より特定するとメソ構造化アルミニケイ酸塩材料に特有の構造的特性、表面組織的特性、かつ酸 - 塩基特性を同時に有するからである。EISA 法により誘発されるミセル化または自己集合現象による、本発明による材料の規則構造は、それらの最初の合成方法が何であれ、ゼオライトナノ結晶の存在下または非存在下に、メソ構造化相の性質またはゼオライト相の性質 (存在すれば) を損傷することなく、メソ構造化材料を容易に合成すること、および、広範囲のゼオライトナノ結晶と連動することを可能にする。実際に、溶液中、特に酸性溶液中、より好ましくは酸性の水 - 有機溶液中に、 1000 nm に等しい最大ナノメートルサイズのナノ結晶の形態で分散する特性を有するという条件で、メソ構造化 / ゼオライトの混合型多孔性の材料が、 1000 nm を遙かに超えるサイズのゼオライト結晶を用いて調製され得る。更に、メソ構造化 / ゼオライト材料を「サブミクロン」スケールで合成することにより、単一の球状粒子内のミクロ細孔ゾーンとメソ細孔ゾーンの特権的接続がもたらされるに至る。

【0011】

更に、本発明によるメソ構造化材料は、ゼオライトナノ結晶の存在下または非存在下に、基本球状粒子からなる。前記粒子の径 D は、 $10 < D (\mu\text{m}) \leq 100$ であり、好ましくは、 $11 \sim 70 \mu\text{m}$ の範囲である。出願人による EISA 法の実施および制御によってこれらの粒子のサイズが制御可能となることにより、およびこれらの粒子の形状が完全に球状であることにより、本発明による材料を、精製および石油化学の分野において適用される触媒および吸着剤として用いる際、均質でない基本粒子の形態、すなわち、不規則な形状の、当該技術の水準において知られた材料と比べて、化合物の拡散のより良い制御が可能となる。

【0012】

更に、公知のメソ構造化材料の合成に関し、本発明による材料の調製が連続的に行われ、調製時間が短縮され (オートクレーブ処理を用いる場合 12 ~ 24 時間であるのに対し、数時間)、初めの反応物溶液中に存在する不揮発性種の化学量論は、本発明の材料中に維持される。

10

20

30

40

50

【発明を実施するための形態】

【0013】

(詳細な説明)

本発明の対象は、少なくとも2つの基本球状粒子からなるメソ構造化材料であって、前記球状粒子はそれぞれ酸化アルミニウムをベースとするメソ構造化マトリクスを含み、前記マトリクスは1.5～30nmの範囲の細孔径を有し、酸化アルミニウム含有量は前記マトリクスの質量の46重量%超を示し、該マトリクスは1～30nmの範囲の厚さの無定形壁を有し、前記基本球状粒子の径Dは10μm超かつ100μm以下(10 < D(μm) 100)である、ものである。

【0014】

本発明の意味において、メソ構造化材料と称されるものは、前記球状粒子のそれぞれのメソ細孔のスケールで組織化された多孔性、すなわち、1.5～30nm、好ましくは1.5～10nmの範囲の均一な径の細孔のスケールで前記粒子のそれぞれにおいて均質かつ均一に分布した、組織化された多孔性を少なくとも1種有する材料である(材料のメソ構造化)。より正確には、本発明の範囲内において、材料のメソ構造化はマトリクス(前記材料に含まれる)に固有のものである:酸化アルミニウムをベースとするマトリクス(本発明による材料を構成する前記球状粒子のそれぞれに含有されている)が、メソ構造化されている。該マトリクスは、1.5～30nm、好ましくは1.5～10nmの範囲にわたる均一な径を有し、前記粒子のそれぞれに均質かつ均一に分布しているメソ細孔を示す。ミクロ細孔性の多孔性はまた、本発明による材料を調製するために用いられる界面活性剤を無機壁と、本発明による前記材料の無機成分のメソ構造化の際に展開された有機-無機界面のレベルで覆瓦構造化(imbrication)させることから生じ得ることが留意される。メソ構造化マトリクスのメソ細孔間に含まれる物質は、無定形であり、厚さが1～30nmの範囲である壁を形成する。壁の厚さは、第一メソ細孔と第二メソ細孔との間の距離に相当し、第二メソ細孔は、前記第一メソ細孔に最も近い細孔である。上記のメソ多孔性の組織化により、六方晶系、バーミキュラ、コレステリック、ラメラ、連続二相状(bi continuous)または立方晶系であり得、好ましくはバーミキュラである、酸化アルミニウムをベースとするマトリクスの構造化がもたらされる。本発明による材料はまた、粒子間の表面組織的マクロ多孔性を有する。

【0015】

本発明によると、本発明による材料を構成する前記基本球状粒子の径D(ミクロンで表される)は、厳密には10μm超かつ100μm以下(10 < D(μm) 100)である。好ましくは、前記球状粒子の径Dは、有利には11～70μmの範囲である。本発明による材料の特定の実施形態によると、前記基本球状粒子の径Dは、11～50μm、より好ましくは15～50μmの範囲である。より正確には、前記基本球状粒子は、本発明による材料中に凝集体の形態で存在する。

【0016】

本発明による材料の比表面積は、有利には100～1200m²/g、より有利には200～1000m²/g、最も有利には300～800m²/gの範囲である。

【0017】

本発明の材料の第1の実施形態によると、酸化アルミニウムをベースとするメソ構造化マトリクスは全体的にアルミナである。

【0018】

本発明の材料の第2の実施形態によると、酸化アルミニウムをベースとするメソ構造化マトリクスは酸化ケイ素も含む。本発明による材料の各球状粒子に含まれるマトリクスは、この場合、アルミノケイ酸塩である。アルミノケイ酸塩マトリクス中の酸化ケイ素含有量は、Si/A1モル比が厳密に1未満になるようにされる。

【0019】

本発明の材料の第3の実施形態によると、前記球状粒子のそれぞれはまた、0.2～2nmの範囲の細孔開口を有するゼオライトナノ結晶を含む。本発明による材料は、前記球

10

20

30

40

50

状粒子のスケールで、前記粒子のそれぞれにおいて、1.5～30nm、好ましくは1.5～10nmの範囲にわたる均一な径のメソ細孔スケールで、均一かつ均質に分布している組織化された多孔性（メソ構造化）、並びに、特徴（ゼオライトの構造型、ゼオライトネットワークの化学組成）が選択されるゼオライトナノ結晶に依存するゼオライトタイプのミクロ多孔性を示す。本発明の材料の第3の実施形態によると、ゼオライトナノ結晶は、0.2～2nmの範囲、好ましくは0.2～1nmの範囲、より好ましくは0.2～0.6nmの範囲の細孔開口を有する。前記ナノ結晶は、本発明による材料を構成する各基本球状粒子中にミクロ多孔性を生じさせる。本発明の材料の第3の実施形態によると、前記マトリクスは、全体的にアルミナであってもよく、あるいは酸化ケイ素を含んでいてもよい。第3の実施形態による材料は、以下明細書において、メソ構造化／ゼオライト混合型材料と称される。

【0020】

本発明のメソ構造化材料の第3の実施形態によると、ゼオライトナノ結晶は有利には、本発明による材料の0.1～30重量%、好ましくは0.1～20重量%、より好ましくは0.1～10重量%を示す。あらゆるゼオライト、特に（しかし限定的な方法で），“Atlas of zeolite framework types”，6th revised Edition, 2007, C. Baerlocher, L. B. McCusker, D. H. Olsonに列挙されるものが、本発明による材料を構成する各基本球状粒子中に存在するゼオライトナノ結晶において用いられ得る。ゼオライトナノ結晶は好ましくは以下のゼオライトの中から選択される少なくとも1種のゼオライトを含む：ZSM-5、ZSM-48、ZSM-22、ZSM-23、ZBM-30、EU-2、EU-11、シリカライト、ベータ、ゼオライトA、フォージャサイト、Y、USY、VUSY、SDUSY、モルデナイト、NU-87、NU-88、NU-86、NU-85、IM-5、IM-12、フェリエライトおよびEU-1。より好ましくは、ゼオライトナノ結晶は、MFI、BEA、FAUおよびLTAの構造型のゼオライトの中から選択される少なくとも1種のゼオライトを含む。異なるゼオライト、特に、異なる構造型のゼオライトのナノ結晶が、本発明による材料を構成する各球状粒子中に存在し得る。特に、本発明による材料を構成する各球状粒子は、有利には、少なくとも第一ゼオライトナノ結晶および第二ゼオライトナノ結晶を含み得、この第一ゼオライトナノ結晶のゼオライトは、ZSM-5、ZSM-48、ZSM-22、ZSM-23、ZBM-30、EU-2、EU-11、シリカライト、ベータ、ゼオライトA、フォージャサイト、Y、USY、VUSY、SDUSY、モルデナイト、NU-87、NU-88、NU-86、NU-85、IM-5、IM-12、フェリエライトおよびEU-1の中から、好ましくは、MFI、BEA、FAUおよびLTAの構造型のゼオライトの中から選択され、第二ゼオライトナノ結晶のゼオライトは第一ゼオライトナノ結晶のゼオライトとは異なり、ZSM-5、ZSM-48、ZSM-22、ZSM-23、ZBM-30、EU-2、EU-11、シリカライト、ベータ、ゼオライトA、フォージャサイト、Y、USY、VUSY、SDUSY、モルデナイト、NU-87、NU-88、NU-86、NU-85、IM-5、IM-12、フェリエライトおよびEU-1の中から、好ましくは、MFI、BEA、FAUおよびLTAの構造型のゼオライトの中から選択される。ゼオライトナノ結晶は有利には、全体的にケイ素であるか、またはそれはケイ素に加えて、アルミニウム、鉄、ホウ素、インジウムおよびガリウムの中から選択される少なくとも1種の元素T、好ましくはアルミニウムを含む。ゼオライトナノ結晶は、1000nmの最大サイズを有し、好ましくは30～500nmの範囲のサイズを有する。

【0021】

全体的にアルミナのメソ構造化マトリクスを有し、またはアルミニノケイ酸塩の性質のメソ構造化マトリクスを有し、かつ場合によるこのマトリクスに捕捉されたゼオライトナノ結晶を有する、本発明のメソ構造化材料は、粉体、ボール、ペレット、細粒または押出物の形態で得られ得、形状化操作は、当業者に知られている従来技術を用いて行われる。好ましくは、本発明による材料は、径Dが10 < D (μm) 100である基本球状粒子からなる粉体の形態で得られ、これは、本発明による材料が可能性のある工業的用途におい

10

20

30

40

50

て用いられる場合に可能な化合物の拡散を促進する。

【0022】

本発明の対象はまた、本発明による材料の調製である。本発明は、第一に、全体的にアルミナのメソ構造化マトリクス、またはアルミニノケイ酸塩の性質のメソ構造化マトリクスを含む、本発明によるメソ構造化材料の調製方法を提供する。「本発明による主要な調製方法」と称される、本発明による材料の調製方法は、a)少なくとも1種の界面活性剤と、少なくとも1種のアルミナ前駆体と、場合による少なくとも1種のシリカ前駆体とを溶液に混合する段階；b)スプレーノズルを用いて段階a)において得られた溶液をエアロゾル噴霧し、300μm以下の径の液状小滴を形成させる段階；c)前記小滴を乾燥させる段階；d)段階c)において得られた固体生成物を粉碎する段階；e)少なくとも1種の界面活性剤と、少なくとも1種のアルミナ前駆体と、場合による少なくとも1種のシリカ前駆体と、段階d)において得られた固体生成物の少なくとも一部とを溶液に混合して、懸濁液を形成させる段階；f)スプレーノズルを用いて段階e)において得られた懸濁液をエアロゾル噴霧し、懸濁小滴を形成させる段階であって、該小滴は、本発明による材料の径D(10 < D(μm) 100)の構成基本球状粒子の前駆体である、段階；g)段階f)において得られた前記小滴を乾燥させる段階；およびh)段階a)および段階e)において導入された前記界面活性剤を除去して、メソ構造化多孔性材料を得る段階、を含む。以下、本明細書において、前記方法は、「本発明による主要な調製方法」と称される。

【0023】

本発明の主要な調製方法の段階e)による懸濁液中に存在する不揮発性化合物の体積百分率は、少なくとも7%、好ましくは少なくとも7.5%、より好ましくは少なくとも10%である。前記不揮発性化合物の体積百分率は、総体積に対する、噴霧後に得られた各固体基本粒子中の縮合酸化物(単数種または複数種)(AlO_{1.5}および場合によるSiO₂)の形態の不揮発性無機部分によって占められる体積に、同一の固体粒子中に見られる不揮発性有機部分(界面活性剤)によって占められる体積を加えたものの割合に100を乗じたものとして定義される。より正確には、不揮発性無機部分によって占められる体積V_{inorg}は、比m_{inorg}/m_{org}によって定義される。ここで、m_{inorg}は、基本粒子中に存在する縮合酸化物(単数または複数)の形態の無機部分(すなわちAlO_{1.5}および場合によるSiO₂)の最終質量であり、この無機部分は、本発明による主要な調製方法の段階a)および段階e)において存在する無機前駆体と本発明の主要な調製方法の段階c)の固体生成物の無機部分とを加えたものに由来し、m_{org}は、平均して2に等しい(「アルミニノケイ酸塩ネットワーク」タイプの無機部分にほぼ有効)。同様に、不揮発性有機部分によって占められる体積V_{org}は、比m_{org}/m_{inorg}によって定義される。ここで、m_{org}は、各基本球状粒子中に存在する界面活性剤、すなわち、本発明による主要な調製方法の段階a)および段階e)において存在する界面活性剤と本発明による主要な調製方法の段階c)の固体生成物の有機部分とを加えたものの質量であり、m_{org}=1である(不揮発性有機部分の大部分にほぼ有効)。総体積は、V_T=V_{inorg}+V_{org}+V_{solvant}である。ここで、V_{inorg}およびV_{org}は、上記定義の通りであり、V_{solvant}は、水および任意の有機溶媒からなる溶媒の総体積に相当する。

【0024】

本発明の前記主要な調製方法によると、段階d)において得られかつ前記段階e)を行うために用いられる固体生成物の一部は、段階d)において粉碎された固体生成物の総量の1~100重量%、好ましくは1~80重量%、より好ましくは5~50重量%を示す。

【0025】

本発明の主要な調製方法の第1の特定の実施形態によると、本発明の方法の段階d)中、段階c)からの固体生成物の一部のみが粉碎される；粉碎されない部分は一般に、後に使用されない。

10

20

30

40

50

【 0 0 2 6 】

本発明の主要な調製方法の第2の特定の実施形態によると、段階h)における界面活性剤の除去は、段階d)による粉碎段階の前に行われ、前記段階d)が有機界面活性剤の存在しない固体生成物上で行われる。本発明による前記第2の調製態様の特定の場合において連続して行われる段階a)、段階b)、段階c)、段階h)、段階d)、段階e)、および段階f)の後に、段階g)および段階h)に記載の、小滴乾燥と段階e)において導入された界面活性剤の除去の新しいサイクルが行われる。

【 0 0 2 7 】

径 D が 11 ~ 50 μm 、好ましくは 15 ~ 50 μm の範囲である基本球状粒子からなる本発明による材料の特定の場合のために、以下の段階を含む「本発明による単純化された調製方法」と称される単純化された調製方法が、好ましくは行われる： a) 少なくとも 1 種の界面活性剤と、少なくとも 1 種のアルミナ前駆体と、場合による少なくとも 1 種のシリカ前駆体とを溶液に混合する段階； b) スプレーノズルを用いて段階 a) において得られた溶液をエアロゾル噴霧し、300 μm 以下の径の液状小滴を形成させる段階； c) 前記小滴を乾燥させる段階； および h) 前記界面活性剤を除去して、メソ構造化多孔性材料を得る段階。本発明の前記単純化された調製方法によると、本発明の単純化された調製方法の段階 a) による溶液中に存在する不揮発性化合物の体積百分率は、少なくとも 7 %、好ましくは少なくとも 7.5 %、より好ましくは少なくとも 10 % である。前記不揮発性化合物の体積百分率は、総体積に対する、噴霧後に得られた各固体基本球状粒子中の縮合酸化物（単数種または複数種）（ $\text{AlO}_{1.5}$ および場合による SiO_2 ）の形態の不揮発性無機部分によって占められる体積に、同一の固体粒子中に見られる不揮発性有機部分（界面活性剤）によって占められる体積を加えたものの割合に 100 を乗じたものとして定義される。より正確には、不揮発性無機部分によって占められる体積 V_{inorg} は、比 $m_{\text{inorg}} / m_{\text{inorg}}$ によって定義される。ここで、 m_{inorg} は、基本粒子中に存在する縮合酸化物（単数または複数）の形態の無機部分（すなわち $\text{AlO}_{1.5}$ および場合による SiO_2 ）の最終質量であり、この無機部分はそれぞれ本発明による単純化された調製方法の段階 a) において存在する無機前駆体に由来し、 m_{inorg} は、平均して 2 に等しい（「アルミノケイ酸塩ネットワーク」タイプの無機部分にほぼ有効）。同様に、不揮発性有機部分によって占められる体積 V_{org} は、比 $m_{\text{org}} / m_{\text{org}}$ によって定義される。ここで、 m_{org} は、各基本球状粒子中に存在する界面活性剤の質量であり、すなわち、本発明による単純化された調製方法の段階 a) において存在する、界面活性剤の質量であり、 $m_{\text{org}} = 1$ である（不揮発性有機部分の大部分にほぼ有効）。総体積は、 $V_T = V_{\text{inorg}} + V_{\text{org}} + V_{\text{solvent}}$ である。ここで、 V_{inorg} および V_{org} は、上記定義の通りであり、 V_{solvent} は、水および任意の有機溶媒からなる溶媒の総体積に相当する。

= H、メチル、エチルであり、x は、0 ~ 4 である) のクロロアルコキシド前駆体から得られる。シリカ前駆体はまた、有利には、式 $\text{Si}(\text{OR})_4 - \text{xR}'_x$ (式中、R は、H、メチル、エチルであり、R' は、アルキル鎖あるいは、例えば、チオール、アミノ、-ジケトン、スルホン酸基による官能基化アルキル鎖であり、x は、0 ~ 4 の範囲である) の有機金属前駆体であり得る。

【0029】

本発明の主要な調製方法の段階 a) および段階 e) において、または、本発明の単純化された調製方法の段階 a) において用いられる界面活性剤は、イオン性または非イオン性の界面活性剤、あるいはそれらの混合物である。好ましくは、イオン性界面活性剤は、ホスホニウムイオンおよびアンモニウムイオンの中から選択され、より好ましくは、臭化セチルトリメチルアンモニウム (cetyltrimethylammonium bromide: C T A B) 等の第四級アンモニウム塩の中から選択される。好ましくは、非イオン性界面活性剤は、両親媒性高分子特性を与える異なる極性の少なくとも 2 つの部分を有するあらゆる共重合体であり得る。これらの共重合体は、以下の重合体ファミリーの限定的なリストに属する少なくとも 1 つのブロックを含み得る: フッ化重合体 (-[CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-O-CO-R₁]- (式中、R₁ = C₄F₉、C₈F₁₇ 等))、ポリアミノ酸 (ポリリシン、アルギナート) 等の生物学的重合体、デンドリマー、ポリ (アルキレンオキシド) 鎖からなる重合体。一般的に言って、当業者に知られた両親媒性特徴のあらゆる共重合体が用いられ得る (S. Forster, M. Antionnetti, *Adv. Mater.*, 1998, 10, 195-217; S. Forster, T. Plantenberg, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2002, 41, 688-714; H. Colfen, *Macromol. Rapid Commun.*, 2001, 22, 219-252)。好ましくは、ポリ (アルキレンオキシド) 鎖からなるブロック共重合体が、本発明の範囲内において、使用される。前記ブロック共重合体は、好ましくは、2 つ、3 つ、または 4 つのブロックを有するブロック共重合体であり、各ブロックがポリ (アルキレンオキシド) 鎖からなる。2 - ブロックの共重合体については、一方のブロックが親水性の性質のポリ (アルキレンオキシド) 鎖からなり、他方のブロックが疎水性の性質のポリ (アルキレンオキシド) 鎖からなる。3 - ブロックの共重合体については、少なくとも 1 つのブロックが親水性の性質のポリ (アルキレンオキシド) 鎖からなり、その他のブロックのうち少なくとも 1 つが疎水性の性質のポリ (アルキレンオキシド) 鎖からなる。好ましくは、3 - ブロックの共重合体の場合、親水性の性質のポリ (アルキレンオキシド) 鎖は、(PEO)_x および (PEO)_z で表されるポリ (エチレンオキシド) 鎖であり、疎水性の性質のポリ (アルキレンオキシド) 鎖は、(PPO)_y で表されるポリ (プロピレンオキシド) 鎖、ポリ (ブチレンオキシド) 鎖、または各鎖が複数種のアルキレンオキシドモノマーの混合である混合鎖である。より好ましくは、3 - ブロックの共重合体の場合、式 (PEO)_x - (PPO)_y - (PEO)_z (式中、x は 5 ~ 300、y は 33 ~ 300、z は 5 ~ 300 である) の化合物が用いられる。好ましくは、x および z の値は同一である。x = 20、y = 70 および z = 20 である化合物 (P123)、および x = 106、y = 70 および z = 106 である化合物 (F127) が非常に有利に用いられる。Pluronic (登録商標) (BASF)、Tetronic (登録商標) (BASF)、Triton (登録商標) (Sigma)、Tergitol (登録商標) (Union Carbide)、Brij (登録商標) (Aldrich) として知られる市販の非イオン性界面活性剤が、本発明による主要な方法の段階 a) および段階 e)、または本発明による単純化された方法の段階 a) における非イオン性界面活性剤として用いられ得る。4 - ブロックの共重合体については、2 つのブロックが親水性の性質のポリ (アルキレンオキシド) 鎖からなり、他の 2 つのブロックが疎水性の性質のポリ (アルキレンオキシド) 鎖からなる。

【0030】

本発明の主要な調製方法の段階 b) および段階 f) による噴霧段階、または本発明の単純化された調製方法の段階 b) による噴霧段階において、スプレーノズルを用いることにより、300 μm 以下の径の球状小滴が生じる。前記ノズルは、当業者に周知のような (圧縮空気や窒素のような気体の圧力が制御された) 「一流体」型であってもよく、または「二流体」型であってもよい。例えば、Spraying System Emani のノズルを用いることが

10

20

30

40

50

できる（例えば、N22（登録商標）タイプの「一流体」ノズルまたはSU4（登録商標）タイプの「二流体」ノズル）。これらの小滴のサイズ分布は、対数正規分布型である。溶液の噴霧は、キャリアガス（より小さいプラントでは乾燥空気／窒素混合物であり、より大きいプラントでは窒素のみである）が送られる室において行われる。本発明の主要な調製方法の段階c）および段階g）、または本発明の単純化された方法の段階c）により、前記小滴は乾燥させられる。乾燥は、前記小滴を前記のガスと接触させることにより行われ、これにより、本発明による主要な調製方法の段階a）および段階e）のそれぞれにおいて得られた、溶液、例えば、水-有機溶液および酸性の水-有機溶液のそれぞれが徐々に蒸発するか、若しくは、本発明による単純化された調製方法の段階a）において得られた溶液が徐々に蒸発し、それ故に、基本球状粒子が生じるに至る。噴霧室内の乾燥を提供する出口温度は、80～450の範囲である。噴霧室内の小滴または粒子の滞留時間分布は、数秒程度である。本発明の主要な方法の段階d）の間、粒子は数 μm （通常3～5 μm ）になるまで粉碎される（例えば、エアジェットミルNetzsch CGS10）。プラントによるが、粒子は、サイクロンの出口で、またはバッグフィルター中に、集められる。本発明の主要な方法の段階c）および段階g）による、または本発明の単純化された調製方法の段階c）による、粒子の乾燥の後、有利には50～300の範囲の温度で追加的熱処理が行われ、その後本発明の主要な方法および本発明の単純化された方法の、段階h）において界面活性剤を除去して、本発明によるメソ構造化多孔性材料を得る。本発明による主要な方法の段階a）および段階e）、および本発明による単純化された方法の段階a）において導入された界面活性剤の前記除去は、有利には化学抽出方法または熱処理、好ましくは、1～24時間、好ましくは2～6時間にわたる、300～1000の温度範囲、より正確には450～600の範囲の、空气中焼成を用いて行われる。
10

【0031】

本発明はまた、本発明によるメソ構造化／ゼオライト混合型材料、すなわち、材料が作られる各球状粒子が全体的にアルミナのメソ構造化マトリクスを含むか、またはアルミノケイ酸塩の性質のメソ構造化マトリクスを含み、かつ0.2～2nmの範囲の細孔開口を有するゼオライトナノ結晶を含む材料の主要な調製方法について2つの代替可能な方法を提供する。
20

【0032】

本発明によるメソ構造化酸化物マトリクス中に捕捉されたゼオライトナノ結晶を有する材料の2つの主要な調製方法のうちの一方の第1の実施形態は、「本発明によるメソ構造化／ゼオライト混合型材料の第1の主要な調製方法」と称されるが、全体的にアルミナのメソ構造化マトリクスを有し、またはアルミノケイ酸塩の性質のメソ構造化マトリクスを有する、メソ構造化材料の調製のための、上記記載の本発明による主要な調製方法と同じ段階a）、段階b）、段階c）、段階d）、段階e）、段階f）、段階g）、および段階h）を含む。本発明によるメソ構造化／ゼオライト混合型材料の前記第1の主要な調製方法はまた、構造化剤の存在下に、1000nmに等しい最大ナノメートルサイズのゼオライトナノ結晶を合成して、前記ナノ結晶が分散しているコロイド溶液を得ることからなる前段階a₀）を含む。段階a₀）によって得られた前記コロイド溶液は、本明細書中に上述した本発明による主要な調製方法の段階a）および段階e）による混合物中に供送される。従って、本発明によるメソ構造化／ゼオライト混合型材料の前記第1の主要な調製方法は、a₀）少なくとも1種の構造化剤の存在下に、1000nmに等しい最大ナノメートルサイズのゼオライトナノ結晶を合成して、前記ナノ結晶が分散しているコロイド溶液を得る段階、a'）少なくとも1種の界面活性剤と、少なくとも1種のアルミナ前駆体と、場合による少なくとも1種のシリカ前駆体と、段階a₀）によって得られた少なくもコロイド溶液とを溶液に混合する段階；b'）スプレーノズルを用いて段階a'）において得られた溶液をエアロゾル噴霧し、300 μm 以下の径の液状小滴を形成させる段階；c'）前記小滴を乾燥させる段階；d'）段階c'）において得られた固体生成物を粉碎する段階；e'）少なくとも1種の界面活性剤と、少なくとも1種のアルミナ前駆体と、場合による少なくとも1種のシリカ前駆体と、段階a₀）によって得られた少なくとも1種
30

40

50

50

のコロイド溶液と、段階 d')において得られた固体生成物の少なくとも一部とを溶液に混合して、懸濁液を形成させる段階； f')スプレーノズルを用いて段階 e')において得られた懸濁液をエアロゾル噴霧し、懸濁小滴を形成させる段階であって、該小滴は、本発明による材料の、径 D が $10 < D (\mu\text{m}) < 100$ である構成基本球状粒子の前駆体である、段階； g')段階 f')において得られた前記小滴を乾燥させる段階；および h')段階 a')および段階 e')において導入された前記界面活性剤を除去して、メソ構造化 / ゼオライト混合型材料を得る段階、を含む。

【0033】

本発明によるメソ構造化 / ゼオライト混合型材料の第 1 の主要な調製方法の段階 e')による懸濁液中に存在する不揮発性化合物の体積百分率は、少なくとも 7 %、好ましくは少なくとも 7.5 %、より好ましくは少なくとも 10 % である。前記不揮発性化合物の体積百分率は、総体積に対する、噴霧後に得られた各固体基本粒子中の縮合酸化物（単数種または複数種）の形態の不揮発性無機部分によって占められる体積に、同一の固体粒子中に見られる不揮発性有機部分（界面活性剤）によって占められる体積を加えたものの割合に 100 を乗じたものとして定義される。より正確には、不揮発性無機部分によって占められる体積 V_{inorg} は、比 $m_{\text{inorg}} / m_{\text{org}}$ によって定義される。ここで、 m_{inorg} は、前記基本球状粒子中に存在する縮合酸化物（単数または複数）の形態の無機部分、すなわち、 $\text{AlO}_{1.5}$ および場合による SiO_2 およびゼオライトナノ結晶（それぞれ、無機前駆体および、本発明によるメソ構造化 / ゼオライト混合型材料を調製する第 1 の主要な方法の段階 a') および段階 e') において存在するゼオライトナノ結晶の安定なコロイド溶液に由来する）に、本発明によるメソ構造化 / ゼオライト混合型材料を調製する第 1 の主要な調製方法の段階 c') の固体生成物の無機部分を加えた最終質量であり、 m_{inorg} は、平均して 2 に等しい（「アルミノケイ酸塩ネットワーク」タイプの無機部分にほぼ有効）。同様に、不揮発性有機部分によって占められる体積 V_{org} は、比 $m_{\text{org}} / m_{\text{inorg}}$ によって定義される。ここで、 m_{org} は、各基本球状粒子中に存在する界面活性剤、すなわち、本発明によるメソ構造化 / ゼオライト混合型材料の第 1 の主要な調製方法の段階 a') および段階 e') において存在する界面活性剤に本発明によるメソ構造化 / ゼオライト混合型材料の第 1 の主要な調製方法の段階 c') の固体生成物の有機部分を加えた質量であり、 $m_{\text{org}} = 1$ である（不揮発性有機部分の大部分にほぼ有効）。総体積は、 $V_T = V_{\text{inorg}} + V_{\text{org}} + V_{\text{solvent}}$ である。ここで、 V_{inorg} および V_{org} は、上記定義の通りであり、 V_{solvent} は、水および任意の有機溶媒からなる溶媒の総体積に相当する。

【0034】

本発明によるメソ構造化 / ゼオライト混合型材料の前記第 1 の主要な調製方法によると、段階 d')において得られかつ前記段階 e')を行うために用いられる固体生成物の一部は、段階 d')において粉碎された固体生成物の総量の 1 ~ 100 重量 %、好ましくは 1 ~ 80 重量 %、より好ましくは 5 ~ 50 重量 % を示す。

【0035】

本発明によるメソ構造化 / ゼオライト混合型材料の前記第 1 の主要な調製方法の第 1 の特定の実施形態によると、本発明の方法の段階 d') の間に、段階 c') からの固体生成物の一部のみが粉碎される；粉碎されない部分は一般に、後に使用されない。

【0036】

本発明によるメソ構造化 / ゼオライト混合型材料の前記第 1 の主要な調製方法の第 2 の特定の実施形態によると、段階 h') における界面活性剤の除去は、段階 d') による粉碎段階の前に行われ、前記段階 d') が有機界面活性剤の存在しない固体生成物上で行われる。本発明によるメソ構造化 / ゼオライト混合型材料の前記第 2 の調製方法の特定の場合において連続して行われる段階 a')、段階 b')、段階 c')、段階 h')、段階 d')、段階 e')、および段階 f') の後に、段階 g') および段階 h') に記載の、小滴乾燥と段階 e') において導入された界面活性剤の除去の新しいサイクルが行われる。

【0037】

10

20

30

40

50

基本球状粒子からなる本発明による材料であって、該基本球状粒子の径 D は 11 ~ 50 μm 、好ましくは 15 ~ 50 μm の範囲であり、全体的にアルミナであるか若しくはアルミニノケイ酸塩性であるメソ構造化マトリクスと、0.2 ~ 2 nm の範囲の細孔開口を有するゼオライトナノ結晶とを含む、材料の特定の場合のために、以下の段階を含む「本発明によるメソ構造化 / ゼオライト混合型材料の第 1 の単純化された調製方法」と称される単純化された調製方法が、好ましくは行われる：a₀) 少なくとも 1 種の構造化剤の存在下に、1000 nm に等しい最大ナノメートルサイズのゼオライトナノ結晶を合成して、前記ナノ結晶が分散しているコロイド溶液を得る段階、a₁) 少なくとも 1 種の界面活性剤と、少なくとも 1 種のアルミナ前駆体と、場合による少なくとも 1 種のシリカ前駆体と、段階 a₂) によって得られた少なくとも 1 種のコロイド溶液とを溶液に混合する段階；b₁) スプレーノズルを用いて段階 a₂) において得られた溶液をエアロゾル噴霧し、300 μm 以下の径の液状小滴を形成させる段階；c₁) 前記小滴を乾燥させる段階；および h₁) 前記界面活性剤を除去して、メソ構造化 / ゼオライト混合型材料を得る段階、を含む。

【0038】

本発明によるメソ構造化 / ゼオライト混合型材料の前記第 1 の単純化された調製方法によると、本発明によるメソ構造化 / ゼオライト混合型材料の第 1 の単純化された調製方法の段階 a₁) による溶液中に存在する不揮発性化合物の体積百分率は、少なくとも 7 %、好ましくは少なくとも 7.5 %、より好ましくは少なくとも 10 % である。前記不揮発性化合物の体積百分率は、総体積に対する、噴霧後に得られた各固体基本粒子中の縮合酸化物（単数種または複数種）の形態の不揮発性無機部分によって占められる体積に、同一の固体粒子中に見られる不揮発性有機部分（界面活性剤）によって占められる体積を加えたものの割合に 100 を乗じたものとして定義される。より正確には、不揮発性無機部分によって占められる体積 V_{inorg} は、比 $m_{\text{inorg}} / m_{\text{inorg}}$ によって定義される。ここで、 m_{inorg} は、基本粒子中に存在する縮合酸化物（単数または複数）の形態の無機部分、すなわち $\text{AlO}_{1.5}$ および場合による SiO_2 およびゼオライトナノ結晶（それぞれ、無機前駆体および本発明によるメソ構造化 / ゼオライト混合型材料を調製する第 1 の単純化された方法の段階 a₁ ）において存在するゼオライトナノ結晶の安定なコロイド溶液に由来する）の最終質量であり、 m_{inorg} は、平均して 2 である（「アルミニノケイ酸塩ネットワーク」タイプの無機部分にほぼ有効）。同様に、不揮発性有機部分によって占められる体積 V_{org} は、比 $m_{\text{org}} / m_{\text{org}}$ によって定義される。ここで、 m_{org} は、各基本球状粒子中に存在する界面活性剤、すなわち、本発明によるメソ構造化 / ゼオライト混合型材料の第 1 の単純化された調製方法の段階 a₁ ）において存在する界面活性剤の質量であり、 $m_{\text{org}} = 1$ である（不揮発性有機部分の大部分にほぼ有効）。総体積は、 $V_T = V_{\text{inorg}} + V_{\text{org}} + V_{\text{solvent}}$ である。ここで、 V_{inorg} および V_{org} は、上記定義の通りであり、 V_{solvent} は、水および任意の有機溶媒からなる溶媒の総体積に相当する。

【0039】

本発明によるメソ構造化 / ゼオライト混合型材料の第 1 の主要な方法および第 1 の単純化された調製方法のそれぞれの段階 a₀ ）によると、ゼオライトナノ結晶は当業者に知られた操作手順に従って合成される。特にベータゼオライトナノ結晶の合成は、T. Bein et al., *Micropor. Mesopor. Mater.*, 2003, 64, 165 に記載されている。Y ゼオライトナノ結晶の合成は、T. J. Pinnavaia et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, 122, 8791 に記載されている。フォージャサイトゼオライトナノ結晶の合成は、Kloetstra et al., *Microporous Mater.*, 1996, 6, 287 に記載されている。ZSM-5 ゼオライトナノ結晶の合成は、種々の刊行物に記載されている：R. de Ruiter et al., *Synthesis of Microporous Materials*, Vol. 1; M. L. Occelli, H. E. Robson (eds.), *Van Nostrand Reinhold*, New York, 1992, 167; A. E. Persson, B. J. Schoeman, J. Sterte, J. -E. Otterstedt, *Zelite*, 1995, 15, 611-619。ゼオライトナノ結晶は一般に、少なくとも 1 種のシリカ源と、場合によるアルミニウム、鉄、ホウ素、インジウムおよびガリウムの中から選択される

10

20

30

30

40

50

少なくとも 1 種の元素 T の少なくとも 1 種の源、好ましくは少なくとも 1 種のアルミナ源と、少なくとも 1 種の構造化剤とを含んでいる反応混合物を調製することによって合成される。反応混合物は、水溶液または水 - 有機、例えば水 - アルコール混合物のいずれかである。反応混合物は有利には、自己生成圧力下、場合によってはガス、例えば窒素を添加することにより、50 ~ 200 にわたる温度、好ましくは 60 ~ 170 にわたる温度、より好ましくは 120 を超えない温度で、ゼオライトナノ結晶が形成されるまで水熱条件に付される。前記水熱処理の最後に、ナノ結晶が分散している状態のコロイド溶液が得られる。構造化剤は、合成されるべきゼオライトに応じて、イオン性あるいは中性であり得る。以下の限定的なリストからの構造化剤がしばしば用いられる：窒素含有有機力チオノン、アルカリ族からの元素 (Cs、K、Na など)、クラウンエーテル、ジアミン、ならびに当業者に公知の任意の他の構造化剤。

【0040】

本発明によるメソ構造化 / ゼオライト混合型材料を調製する方法の第 2 の実施形態（以後において「本発明によるメソ構造化 / ゼオライト混合型材料を調製する方法の第 2 の主要な方法」と称される）において、ゼオライト結晶が初めに用いられ、これは、1000 nm に等しい最大ナノメートルサイズのナノ結晶の形態で溶液中、例えば、酸性の水 - 有機溶液中に分散する特定の特徴を有する。全体的にアルミナまたはアルミニノケイ酸塩の性質のメソ構造化マトリクスを有するメソ構造化材料を調製するために、前記ゼオライト結晶は、前記記載の本発明の主要な調製方法の段階 a) および段階 e) による混合物中に導入される。本発明によるメソ構造化 / ゼオライト混合型材料を調製する前記第 2 の主要な方法は、a'') 少なくとも 1 種の界面活性剤と、少なくとも 1 種のアルミナ前駆体と、場合による少なくとも 1 種のシリカ前駆体と、1000 nm に等しい最大ナノメートルサイズのナノ結晶の形態で前記溶液中に分散しているゼオライト結晶とを溶液に混合する段階；b'') スプレーノズルを用いて段階 a'') において得られた溶液をエアロゾル噴霧し、300 μm 以下の径の液状小滴を形成させる段階；c'') 前記小滴を乾燥させる段階；d'') 段階 c'') において得られた固体生成物を粉碎する段階；e'') 少なくとも 1 種の界面活性剤と、少なくとも 1 種のアルミナ前駆体と、場合による少なくとも 1 種のシリカ前駆体と、1000 nm に等しい最大ナノメートルサイズのナノ結晶の形態で前記溶液中に分散しているゼオライト結晶と、段階 d'') において得られた固体生成物の少なくとも一部とを溶液に混合して、懸濁液を形成させる段階；f'') スプレーノズルを用いて段階 e'') において得られた懸濁液をエアロゾル噴霧し、懸濁小滴を形成させる段階であって、該小滴は、本発明による材料の径 D (10 < D (μm) < 100) の構成基本球状粒子の前駆体である、段階；g'') 段階 f'') において得られた前記小滴を乾燥させる段階；および h'') 段階 a'') および段階 e'') において導入された前記界面活性剤を除去して、メソ構造化 / ゼオライト混合型材料を得る段階、を含む。

【0041】

本発明による主要なメソ構造化 / ゼオライト混合型材料を調製する第 2 の主要な方法の段階 e'') による懸濁液中に存在する不揮発性化合物の体積百分率は、少なくとも 7%、好ましくは少なくとも 7.5%、より好ましくは少なくとも 10% である。前記不揮発性化合物の体積百分率は、総体積に対する、噴霧後に得られた各固体基本粒子中の縮合酸化物（単数種または複数種）の形態の不揮発性無機部分によって占められる体積に、同一の固体粒子中に見られる不揮発性有機部分（界面活性剤）によって占められる体積を加えたものの割合に 100 を乗じたものとして定義される。より正確には、不揮発性無機部分によって占められる体積 V_{inorg} は、比 m_{inorg} / m_{inorg} によって定義される。ここで、 m_{inorg} は、基本粒子中に存在する縮合酸化物（単数または複数）の形態の無機部分、すなわち、 $AlO_{1.5}$ および場合による SiO_2 およびゼオライトナノ結晶（それぞれ、無機前駆体および、本発明によるメソ構造化 / ゼオライト混合型材料を調製する第 2 の主要な方法の段階 a'') および段階 e'') において存在する 1000 nm に等しい最大ナノメートルサイズのナノ結晶の形態で分散しているゼオライト結晶

10

20

30

40

50

に由来する)に、本発明によるメソ構造化/ゼオライト混合型材料を調製する第2の主要な調製方法の段階c'')の固体生成物の無機部分を加えた最終質量であり、 v_{inorg} は、平均して2に等しい(「アルミニノケイ酸塩ネットワーク」タイプの無機部分にはほぼ有効)。同様に、不揮発性有機部分によって占められる体積 v_{org} は、比 m_{org}/v_{org} によって定義される。ここで、 m_{org} は、各基本球状粒子中に存在する界面活性剤、すなわち、本発明によるメソ構造化/ゼオライト混合型材料の第2の主要な調製方法の段階a'')および段階e'')において存在する界面活性剤に本発明によるメソ構造化/ゼオライト混合型材料の第2の主要な調製方法の段階c'')の固体生成物の有機部分を加えた質量であり、 $v_{org} = 1$ である(不揮発性有機部分の大部分にはほぼ有効)。総体積は、 $V_T = V_{inorg} + V_{org} + V_{solvent}$ である。ここで、 V_{inorg} および V_{org} は、上記定義の通りであり、 $V_{solvent}$ は、水および任意の有機溶媒からなる溶媒の総体積に相当する。 10

【0042】

本発明によるメソ構造化/ゼオライト混合型材料の前記第2の主要な調製方法によると、段階d'')において得られかつ前記段階e'')を行うために用いられる固体生成物の一部は、段階d'')において粉碎された固体生成物の総量の1~100重量%、好ましくは1~80重量%、より好ましくは5~50重量%を示す。 20

【0043】

本発明によるメソ構造化/ゼオライト混合型材料の前記第2の主要な調製方法の第1の特定の実施形態によると、本発明の方法の段階d'')の間に、段階c'')からの固体生成物の一部のみが粉碎される;粉碎されない部分は一般に、後に使用されない。 20

【0044】

本発明のメソ構造化/ゼオライト混合型材料の前記第2の主要な調製方法の第2の特定の実施形態によると、段階h'')における界面活性剤の除去は、段階d'')による粉碎段階の前に行われ、前記段階d'')が有機界面活性剤の存在しない固体生成物上で行われる。本発明によるメソ構造化/ゼオライト混合型材料の前記第2の調製態様の特定の場合において連続して行われる段階a'')、段階b'')、段階c'')、段階h'')、段階d'')、段階e'')、および段階f'')の後に、段階g'')および段階h'')に記載の、小滴乾燥と段階e'')において導入された界面活性剤の除去の新しいサイクルが行われる。 30

【0045】

球状粒子からなる本発明による材料であって、該基本球状粒子の径Dは11~50μm、好ましくは15~50μmの範囲であり、基本球状粒子は全体的にアルミナであるか若しくはアルミニノケイ酸塩性であるメソ構造化マトリクスと、0.2~2nmの範囲の細孔開口を有するゼオライトナノ結晶とを含む、材料の特定の場合のために、以下の段階を含む「本発明によるメソ構造化/ゼオライト混合型材料の第2の単純化された調製方法」と称される単純化された調製方法が、好ましくは行われる: a'')少なくとも1種の界面活性剤と、少なくとも1種のアルミナ前駆体と、場合による少なくとも1種のシリカ前駆体と、1000nmに等しい最大ナノメートルサイズのナノ結晶の形態で溶液中に分散するゼオライト結晶とを溶液に混合する段階; b'')スプレーノズルを用いて段階a'')において得られた溶液をエアロゾル噴霧し、300μm以下の径の液状小滴を形成させる段階; c'')前記小滴を乾燥させる段階; およびh'')段階a'')において導入された前記界面活性剤を除去して、メソ構造化/ゼオライト混合型材料を得る段階、を含む。 40

【0046】

本発明によるメソ構造化/ゼオライト混合型材料の第2の単純化された調製方法の段階a'')による懸濁液中に存在する不揮発性化合物の体積百分率は、少なくとも7%、好ましくは少なくとも7.5%、より好ましくは少なくとも10%である。前記不揮発性化合物の体積百分率は、総体積に対する、噴霧後に得られた各固体基本粒子中の縮合酸化物(単数種または複数種)の形態の不揮発性無機部分によって占められる体積に、同一の固 50

体粒子中に見られる不揮発性有機部分（界面活性剤）によって占められる体積を加えたものの割合に 100 を乗じたものとして定義される。より正確には、不揮発性無機部分によって占められる体積 V_{inorg} は、比 m_{inorg} / m_{org} によって定義される。ここで、 m_{inorg} は、基本粒子中に存在する縮合酸化物（単数または複数）の形態の無機部分、すなわち Al_2O_5 および場合による SiO_2 およびゼオライトナノ結晶（それぞれ、無機前駆体および本発明によるメソ構造化 / ゼオライト混合型材料を調製する第 2 の単純化された方法の段階 a'') において存在する 1000 nm に等しい最大ナノメートルサイズのナノ結晶の形態で分散しているゼオライト結晶に由来する）の最終質量であり、 m_{inorg} は、平均して 2 に等しい（「アルミニノケイ酸塩ネットワーク」タイプの無機部分にほぼ有効）。同様に、不揮発性有機部分によって占められる体積 V_{org} は、比 m_{org} / m_{inorg} によって定義される。ここで、 m_{org} は、各基本球状粒子中に存在する界面活性剤、すなわち、本発明によるメソ構造化 / ゼオライト混合型材料の第 2 の単純化された調製方法の段階 a'') において存在する界面活性剤の質量であり、 $m_{org} = 1$ である（不揮発性有機部分の大部分にほぼ有効）。総体積は、 $V_T = V_{inorg} + V_{org} + V_{solvent}$ である。ここで、 V_{inorg} および V_{org} は、上記定義の通りであり、 $V_{solvent}$ は、水および任意の有機溶媒からなる溶媒の総体積に相当する。

【0047】

本発明によるメソ構造化 / ゼオライト混合型材料を調製する第 2 の（主要なおよび単純化された）方法の段階 a'') において、ゼオライト結晶が用いられる。溶液中に、例えば、酸性の水 - 有機溶液中に、1000 nm に等しい最大ナノメートルサイズのナノ結晶の形態で分散する特性を有する、当該技術の水準において知られるあらゆる結晶化ゼオライトが、本発明によるメソ構造化 / ゼオライト混合型材料の第 2 の主要な調製方法または本発明によるメソ構造化 / ゼオライト混合型材料の第 2 の単純化された調製方法の段階 a'') を行うのに適している。前記ゼオライト結晶は、当業者に知られた手段によって合成される。本発明によるメソ構造化 / ゼオライト混合型材料の第 2 の主要な調製方法または本発明によるメソ構造化 / ゼオライト混合型材料の第 2 の単純化された調製方法の段階 a'') において用いられるゼオライト結晶は、すでにナノ結晶の形でもたらされてよい。溶液中、例えば、水 - 有機溶液、好ましくは、酸性の水 - 有機溶液中に、1000 nm に等しい最大ナノメートルサイズのナノ結晶の形態で分散する、1000 nm を超える、例えば、1500 nm ~ 3 μm のサイズのゼオライト結晶もまた有利には用いられる。また、ナノ結晶の表面の官能基化（functionalization）を行うことにより、1000 nm に等しい最大ナノメートルサイズのナノ結晶の形態で分散するゼオライト結晶を得ることが可能である。用いられるゼオライト結晶は、それらの合成されたままの形態、すなわち構造化剤を依然として含有している形態であるか、またはそれらの焼成された形態、すなわち前記構造化剤が存在しない形態であるかのいずれかである。用いられるゼオライト結晶がそれらが合成されるような形態である場合、前記構造化剤は、本発明によるメソ構造化 / ゼオライト混合型材料を調製する第 2 の方法（第 2 の主要な方法および第 2 の単純化された方法のそれぞれ）の段階 h'') の間に除去される。

【0048】

本発明によるメソ構造化 / ゼオライト混合型材料を調製する 2 つの主要な方法および本発明によるメソ構造化 / ゼオライト混合型材料を調製する 2 つの単純化された方法のそれによると、本発明によるメソ構造化 / ゼオライト混合型材料の第 1 の主要な調製方法の段階 a'') および段階 e'') と本発明によるメソ構造化 / ゼオライト混合型材料の第 1 の単純化された調製方法の段階 a'') のそれ、または本発明によるメソ構造化 / ゼオライト混合型材料の第 2 の主要な調製方法の段階 a'') および段階 e'') と本発明によるメソ構造化 / ゼオライト混合型材料の第 2 の単純化された調製方法の段階 a'') のそれにおいて用いられるアルミナ前駆体および場合によるシリカ前駆体は、全体的にアルミナであるか若しくはアルミニノケイ酸塩性であるメソ構造化マトリクスを有するメソ構造化材料を調製するための本発明による主要な調製方法の記載においてすでに上述され

10

20

30

40

50

ているものである。同様のことが、本発明によるメソ構造化 / ゼオライト混合型材料の第 1 の主要な調製方法の段階 a') および段階 e') と本発明によるメソ構造化 / ゼオライト混合型材料の第 1 の単純化された調製方法の段階 a') のそれぞれ、または本発明によるメソ構造化 / ゼオライト混合型材料の第 2 の主要な調製方法の段階 a' ') および段階 e' ') と本発明によるメソ構造化 / ゼオライト混合型材料の第 2 の単純化された調製方法の段階 a' ') のそれぞれにおいて用いられる界面活性剤についても言える。それは、イオン性または非イオン性の界面活性剤であり得る。ポリ (アルキレンオキシド) 鎖からなるブロック共重合体の形でもたらされる界面活性剤が特に好ましい。界面活性剤のこの形態の正確な記載は、全体的にアルミナであるか若しくはアルミニノケイ酸塩性であるメソ構造化マトリクスを有するメソ構造化材料を調製するための本明細書の記載 (本発明による主要な調製方法の段階 a) および段階 e)) において上述されている。

【 0049 】

本発明による主要な調製方法の段階 a) および段階 e) と本発明による単純化された調製方法の段階 a) のそれぞれ、本発明のメソ構造化 / ゼオライト混合型材料の第 1 の主要な調製方法の段階 a') および段階 e') と本発明のメソ構造化 / ゼオライト混合型材料の第 1 の単純化された調製方法の段階 a') のそれぞれ、または本発明によるメソ構造化 / ゼオライト混合型材料の第 2 の主要な調製方法の段階 a' ') および段階 e' ') と本発明によるメソ構造化 / ゼオライト混合型材料の第 2 の単純化された調製方法の段階 a' ') のそれぞれによる反応物がすべて混合された溶液は、酸性であっても、中性であっても、または塩基性であってもよい。好ましくは、前記段階による前記溶液は酸性であり、最大 pH 値が 3、好ましくは 0 ~ 2 の範囲である。最大 pH 値が 3 に等しい酸性溶液を得るために用いられる酸は、限定的な例としては、塩酸、硫酸、および硝酸である。前記溶液は、水性であってもよいし、または水と有機溶媒の混合物であってもよく、有機溶媒は好ましくは、THF のような水混和性極性溶媒またはアルコールであり、アルコールの場合好ましくはエタノールである。前記溶液はまた、実質的に有機性であってもよく、好ましくは実質的にアルコール性であり、水の割合は、無機前駆体の加水分解が確実に行われるような割合である (化学量論量)。より好ましくは、少なくとも 1 種のアルミナ前駆体と、少なくとも 1 種の界面活性剤と、場合による少なくとも 1 種のシリカ前駆体とが混合された、前記溶液は、酸性の水 - 有機混合物であり、より好ましくは酸性の水 - アルコール混合物である。本発明による材料のマトリクスが酸化アルミニウムに加えて酸化ケイ素を含む好ましい場合において、本発明による主要な調製方法の段階 a) および段階 e) と本発明による単純化された調製方法の段階 a) のそれぞれ、本発明によるメソ構造化 / ゼオライト混合型材料の第 1 の主要な調製方法の段階 a') および段階 e') と本発明によるメソ構造化 / ゼオライト混合型材料の第 1 の単純化された調製方法の段階 a') のそれぞれ、または本発明によるメソ構造化 / ゼオライト混合型材料の第 2 の主要な調製方法の段階 a' ') および段階 e' ') と本発明によるメソ構造化 / ゼオライト混合型材料の第 2 の単純化された調製方法の段階 a' ') のそれぞれにおけるシリカ前駆体およびアルミナ前駆体の濃度は、Si / Al モル比によって規定され、厳密に 1 未満である。本発明によるメソ構造化 / ゼオライト混合型材料の調製のために、本発明によるメソ構造化 / ゼオライト混合型材料の第 1 の主要な調製方法の段階 a') および段階 e') と本発明のメソ構造化 / ゼオライト混合型材料の第 1 の単純化された調製方法の段階 a') のそれぞれにおいて導入されるコロイド溶液中に分散するゼオライトナノ結晶の量、または本発明によるメソ構造化 / ゼオライト混合型材料の第 2 の主要な調製方法の段階 a' ') および段階 e' ') と本発明によるメソ構造化 / ゼオライト混合型材料の第 2 の単純化された調製方法の段階 a' ') のそれぞれにおいて導入されるゼオライト結晶の量は、ゼオライトナノ結晶が有利には本発明によるメソ構造化 / ゼオライト混合型材料の 0.1 ~ 30 重量%、好ましくは 0.1 ~ 20 重量%、より好ましくは 0.1 ~ 10 重量% を示す量とされる。本発明による主要な調製方法の段階 a) および段階 e) と本発明による単純化された調製方法の段階 a) のそれぞれ、本発明によるメソ構造化 / ゼオライト混合型材料の第 1 の主要な調製方法の段階 a') および段階 e') と本発明のメソ構造化 / ゼオライト混合型材料

10

20

30

40

50

の第1の単純化された調製方法の段階 a') のそれぞれ、または本発明によるメソ構造化 / ゼオライト混合型材料の第2の主要な調製方法の段階 a'') および段階 e'') と本発明によるメソ構造化 / ゼオライト混合型材料の第2の単純化された調製方法の段階 a'') のそれぞれによる、混合物に導入された界面活性剤の初期濃度は、 c_0 によって規定され、 c_0 は当業者に知られている臨界ミセル濃度 (c_{m_c}) に関連して規定される。 c_{m_c} は、これを超えると界面活性剤分子の自己集合の現象が上記6つの各方法による溶液中で起こる限界濃度である。濃度 c_0 は、 c_{m_c} より小さくてもよく、 c_{m_c} と等しくてもよく、あるいは c_{m_c} より大きくてもよく、好ましくは、 c_{m_c} より小さい。本発明による6つの各方法の好ましい実施形態において(本発明による主要な調製方法、本発明による単純化された調製方法、本発明によるメソ構造化 / ゼオライト混合型材料の第1の主要な調製方法、本発明によるメソ構造化 / ゼオライト混合型材料の第2の主要な調製方法、および本発明によるメソ構造化 / ゼオライト混合型材料の第2の単純化された調製方法)、濃度 c_0 は、 c_{m_c} より小さく、本発明の6つの各調製方法の段階 a) 、段階 e) 、段階 a') 、段階 e') 、段階 a'') 、および段階 e'') のそれぞれによる前記溶液は、酸性の水 - アルコール混合物である。

【 0050 】

本発明による6つの各調製方法の段階 a) 、段階 e) 、段階 a') 、段階 e') 、段階 a'') 、および段階 e'') のそれぞれによる溶液が水 - 有機溶媒混合物(好ましくは酸性)である場合、本発明による6つの各調製方法の段階 a) 、段階 e) 、段階 a') 、段階 e') 、段階 a'') 、および段階 e'') のそれぞれにおいて、マトリクスメソ構造化の始点における界面活性剤の濃度は、臨界ミセル濃度より低いことが好ましく、その結果、本発明による6つの各調製方法の段階 b) 、段階 f) 、段階 b') 、段階 f') 、段階 b'') 、および段階 f'') のそれぞれにおける前記水 - 有機溶液(好ましくは酸性)をエアロゾル技術を用いて蒸発させることにより、ミセル化または自己集合現象が誘発され、本発明による材料のマトリクスのメソ構造化に至る。メソ構造化 / ゼオライト混合型材料の調製の場合、材料のマトリクスのメソ構造化はゼオライトナノ結晶の周りで起こり、本発明によるメソ構造化 / ゼオライト混合型材料の第1の主要な調製方法の段階 b') 、 f') および段階 c') 、 g') と本発明によるメソ構造化 / ゼオライト混合型材料の第1の単純化された調製方法の段階 b') および c') のそれぞれ、または本発明によるメソ構造化 / ゼオライト混合型材料の第2の主要な調製方法の段階 b'') 、 f'') および段階 c'') 、 g'') と本発明によるメソ構造化 / ゼオライト混合型材料の第2の単純化された調製方法の段階 b'') および g'') のそれぞれにおいてそれらの形状およびサイズは変化しない。 $c_0 < c_{m_c}$ の場合、本発明による材料のマトリクスのメソ構造化は、各小滴内で、アルミナ前駆体、界面活性剤、および場合によるシリカ前駆体が、水 - 有機溶液(好ましくは酸性)の蒸発により界面活性剤濃度: $c_0 > c_{m_c}$ まで徐々に濃縮された結果である。

【 0051 】

一般的に言うと、アルミナ前駆体、場合によるシリカ前駆体、および界面活性剤の濃度がともに増加すると、自己組織化した界面活性剤の周りで加水分解されたアルミナ前駆体および場合によるシリカ前駆体の析出が引き起こされ、ひいては本発明による材料の構造化がもたらされる。無機 / 無機相、有機 / 有機相、および有機 / 無機相の相互作用により、協同自己集合機構を経て、自己組織化した界面活性剤の周りで加水分解されたアルミナ前駆体および場合による加水分解されたシリカ無機前駆体の縮合に至る。メソ構造化 / ゼオライト混合型材料の調製の場合、前記自己集合現象の間に、ゼオライトナノ結晶が、本発明による材料を構成する各基本球状粒子中に含まれるメソ構造化された酸化アルミニウムをベースとするマトリクス中に捕捉される。

【 0052 】

スプレーノズルを用いることは、初期溶液中に存在する反応物を拘束し、互いが相互作用するのに特に有利である。ここで、溶媒を除き、物質の損失を生じさせないことが可能

10

20

30

40

50

であり、従って、当初存在したアルミニウムおよび場合によるケイ素元素が全て、当業者に知られている従来の合成方法において出くわする過および洗浄の段階の間に除去されることなしに、本発明による3つの方法を通して完全に保存される。

【0053】

EISA法によって、特に、本発明に特有のエアロゾル技術を用いて、径Dが $10 < D$ (μm) 100である基本球状粒子を得るには、界面活性剤の自己集合を通じたメソ構造化方法と共に種々の無機前駆体の加水分解/縮合反応を維持するように、本質的には本発明による主要な調製方法の段階a)、段階b)、段階e)、および段階f)、または本発明による単純化された調製方法の段階a)および段階b)、または本発明によるメソ構造化/ゼオライト混合型材料の第1の主要な調製方法の段階a')、段階b')、段階e')、および段階f')、または本発明によるメソ構造化/ゼオライト混合型材料の第1の単純化された調製方法の段階a')および段階b')、または本発明によるメソ構造化/ゼオライト混合型材料の第2の主要な調製方法の段階a'')、段階b'')、段階e'')、および段階f'')、または本発明によるメソ構造化/ゼオライト混合型材料の第2の単純化された調製方法の段階a'')およびb'')についての合成操作パラメータのさらなる知識および制御を必要とする。実際、 $300\mu\text{m}$ 以下の径の小滴の製造においては、小滴が大きいため、水-有機溶液または懸濁液の蒸発の反応速度がますます遅くなる(蒸発させられるべき滴体の径の二乗に比例するため)。蒸発にかかる合計時間が滴体周辺の無機物質の縮合時間より遅い場合、蒸発界面において縮合された材料層が生じ、これにより追加的蒸発バリアが生じる。十分な溶媒、すなわち、場合によっては有機溶媒が添加された水が蒸発する前にこの追加層が強固になる場合、本発明の主要な調製方法の段階a)および段階e)による混合物中、本発明による単純化された調製方法の段階a)による混合物中、本発明のメソ構造化/ゼオライト混合型材料の第1の主要な調製方法の段階a')および段階e')による混合物中、本発明のメソ構造化/ゼオライト混合型材料の第1の単純化された調製方法の段階a')による混合物中、本発明のメソ構造化/ゼオライト混合型材料の第2の主要な調製方法の段階a'')および段階e'')による混合物中、または本発明のメソ構造化/ゼオライト混合型材料の第2の単純化された調製方法の段階a'')による混合物中の極性構成要素の体積対非極性構成要素の体積の比($V_{\text{pol}} / V_{\text{apo}}$) = $(V_{\text{inorg}} + V_{\text{solvent}} + V_{\text{org polar}}) / (V_{\text{org hydrophobic}})$ で表され、メソ構造化の出現を条件付ける臨界パラメータであるは、「強固な表面フィルム」と「粒子コア」ゾーンの間で可変である(本明細書において上記に定義される通り $V_{\text{inorg}} = \text{min}_{\text{inorg}} / \text{inorg}$ であり、同様に本明細書において上記に定義される通り $V_{\text{org polar}} = \text{min}_{\text{org polar}} / \text{org polar}$ であり、 $V_{\text{org hydrophobic}} = \text{min}_{\text{org hydrophobic}} / \text{org hydrophobic}$ であり、 $V_{\text{solvent}} = \text{min}_{\text{solvent}} / \text{solvent}$ であり、溶媒は、水と場合による有機溶媒とからなり)、 $V_{\text{org polar}} = \text{有機反応物の極性部分の体積}$ であり、 $V_{\text{org hydrophobic}} = \text{有機反応物の非極性部分の体積}$ である)。コア部では、存在する要素(element)は、最適値より大きい総体積(堅い表皮部内に内接される体積によって規定される)にメソ構造化を提供しなければならない。比 $V_{\text{pol}} / V_{\text{apo}}$ が最適メソ構造化値からかけ離れている場合、生じた粒子のメソ構造化均質性が、悪化し、消滅して、十分メソ構造化された表皮部およびメソ構造化されていないコア部(無定形、または用いられる構成要素および溶媒に応じたスピノーダル分解由来のもの)からなる粒子を形成する可能性がある。本発明による材料の合成を妨げる可能性のあるこの現象を避けるために、蒸発させられるべき溶媒の体積は、本発明による主要な方法の段階b)および段階f)ならびに本発明による単純化された方法の段階b)のそれぞれ、本発明のメソ構造化/ゼオライト混合型材料の第1の主要な調製方法の段階b')および段階f')ならびに本発明のメソ構造化/ゼオライト混合型材料の第1の単純化された調製方法の段階b')のそれぞれ、本発明のメソ構造化/ゼオライト混合型材料の第2の主要な調製方法の段階b'')および段階f'')ならびに本発明のメソ構造化/ゼオライト混合型材料の第2の単純化された調製方法の段階b'')のそれぞれにおいて限定されなければならず、言い換えれば、エアロゾル噴霧された溶液は、 $C_{\text{m c}}$ に近似する

10

20

30

40

50

か $C_m c$ 以上の値 C_c で好ましくは作用するように濃縮されなければならない。これは、本発明の主要な調製方法の段階 e) による懸濁液中、本発明の単純化された調製方法の段階 a) による溶液中、本発明のメソ構造化 / ゼオライト混合型材料の第 1 の主要な調製方法の段階 e') による懸濁液中、本発明によるメソ構造化 / ゼオライト混合型材料の第 1 の単純化された調製方法の段階 a') による溶液中、本発明によるメソ構造化 / ゼオライト混合型材料の第 2 の主要な調製方法の段階 e'') による懸濁液中、および本発明によるメソ構造化 / ゼオライト混合型材料の第 2 の単純化された調製方法の段階 a'') による溶液中のそれぞれの不揮発性化合物が、前記懸濁液中および前記溶液中にそれぞれ存在する前記化合物の体積百分率が少なくとも 7 % であるような量で存在すると言い換えられる。この体積百分率の最大値は各系に固有のものであり、これは主に 3 つの基準によって限定される：(i) 本発明の主要な方法の段階 a) および段階 e) 、ならびに本発明の単純化された方法の段階 a) のそれれにおいて得られた溶液、本発明のメソ構造化 / ゼオライト混合型材料の第 1 の主要な調製方法の段階 a') および段階 e') 、ならびに本発明によるメソ構造化 / ゼオライト混合型材料の第 1 の単純化された調製方法の段階 a') のそれれにおいて得られた溶液、本発明のメソ構造化 / ゼオライト混合型材料の第 2 の主要な調製方法の段階 a'') および段階 e'') 、ならびに本発明のメソ構造化 / ゼオライト混合型材料の第 2 の単純化された調製方法の段階 a'') のそれれにおいて得られた溶液の経時安定性の欠如、(ii) 高すぎる濃度での溶液の自然沈降（本発明の主要な方法の段階 a) および段階 e) 、ならびに本発明の単純化された方法の段階 a) のそれれにおいて得られた溶液中、本発明のメソ構造化 / ゼオライト混合型材料の第 1 の主要な調製方法の段階 a') および段階 e') 、ならびに本発明によるメソ構造化 / ゼオライト混合型材料の第 1 の単純化された調製方法の段階 a') のそれれにおいて得られた溶液中、本発明のメソ構造化 / ゼオライト混合型材料の第 2 の主要な調製方法の段階 a'') および段階 e'') 、ならびに本発明のメソ構造化 / ゼオライト混合型材料の第 2 の単純化された調製方法の段階 a'') のそれれにおいて得られた溶液中に存在する、1 つ以上の構成要素の溶解性の欠如を通してか、あるいは、無機構成要素の縮合反応を通しての自然沈降）、および(iii) 本発明の主要な方法の段階 a) および段階 e) 、ならびに本発明の単純化された方法の段階 a) のそれれにおいて得られた溶液、本発明のメソ構造化 / ゼオライト混合型材料の第 1 の主要な調製方法の段階 a') および段階 e') 、ならびに本発明のメソ構造化 / ゼオライト混合型材料の第 1 の単純化された調製方法の段階 a') のそれれにおいて得られた溶液、本発明のメソ構造化 / ゼオライト混合型材料の第 2 の主要な調製方法の段階 a'') および段階 e'') 、ならびに本発明のメソ構造化 / ゼオライト混合型材料の第 2 の単純化された調製方法の段階 a'') のそれれにおいて得られた溶液の流動学的特性（これは、スプレーノズルを経る小滴形成には、例えば粘度が高すぎる等で、不適切となるかもしれない）。

【0054】

本発明のメソ構造化 / ゼオライト混合型材料の第 1 の主要な調製方法による段階 b') 、段階 f') 、段階 c') 、段階 g') 、段階 d') 、および段階 h') ならびに本発明のメソ構造化 / ゼオライト混合型材料の第 1 の単純化された調製方法による段階 b') 、段階 c') 、および段階 h') のそれれ、または本発明のメソ構造化 / ゼオライト混合型材料の第 2 の主要な調製方法による段階 b'') 、段階 f'') 、段階 c'') 、段階 g'') 、段階 d'') 、および段階 h'') ならびに本発明のメソ構造化 / ゼオライト混合型材料の第 2 の単純化された調製方法による段階 b'') 、段階 c'') 、および段階 h'') のそれれは、本発明による主要な調製方法の段階 b) 、段階 f) 、段階 c) 、段階 g) 、段階 d) 、および段階 h) ならびに本発明による単純化された調製方法の段階 b) 、段階 c) 、および段階 h) のそれれにおける操作条件と同様の操作条件下に行われる。

【0055】

メソ構造化マトリクス内に捕捉されたゼオライトナノ結晶を場合により示す、本発明によるメソ構造化材料は、いくつかの分析技法、とりわけ、小角 X 線回折 (small-angle X-

10

20

30

40

50

ray diffraction: SAXD)、広角X線回折(wide-angle X-ray diffraction: WAXD)、窒素容積測定分析(BET)、透過型電子顕微鏡法(transmission electron microscopy: TEM)、走査型電子顕微鏡法(scanning electron microscopy: SEM)、および誘導結合プラズマ発光分光法(inductively coupled plasma emission spectrometry: ICP)によって特徴づけられる。

【0056】

小角X線回折法(0.5~6°にわたる角度2の値)により、本発明による材料のメソ構造化マトリクスの組織化されたメソ多孔性によって生じた、ナノメートルスケールの周期性を特徴付けることが可能となる。以降の記載では、X線の分析は、粉体について、後方モノクロメータを備えた反射回折計により、銅放射線(波長:1.5406)を用いて行われる。所与の角度2の値に相当するディフラクトグラムに通常見られるピークは、ブレッジの関係式: $2d_{(hkl)} * \sin(\theta) = n^*$ によって、材料が構造上対称であることの特徴である格子面間隔(inter-reticular distances) $d_{(hkl)}$ と関連づけられる((hkl)は、逆数のネットワークのミラー指数である)。この指数付けにより、直結ネットワークの格子パラメータ(a b c)の決定が可能となり、これらのパラメータの値は、得られた六方晶系、立方晶系、コレステリック、ラメラ、連続二相状(bicontinuous)、またはバーミキュラ状の構造物と相關関係がある。例えば、基本球状粒子からなるメソ構造化材料であって、該基本球状粒子は、アルミニノケイ酸塩マトリクスを含み、上記の6つの調製方法の1つにより、特定のブロック共重合体であるポリ(エチレンオキシド)₂₀-ポリ(プロピレンオキシド)₇₀-ポリ(エチレンオキシド)₂₀(PEO₂₀-PPO₇₀-PEO₂₀またはPluronic(登録商標)123)の使用を介して得られる、メソ構造化材料の小角X線ディフラクトグラムは、バーミキュラ状の構造物の特徴であり、かつブレッジの関係式: $2d * \sin(\theta) = n^*$ によって定義される細孔間の相關距離dに相当する完全に分解された相關ピークを有する。広角X線回折法(5~100°にわたる角度2の値)により、分子スケールでのユニットモチーフまたは基本格子の繰り返しにより定義される結晶固体を特徴付けることが可能となる。これは、小角X線回折技術を支配する原理と同じ物理的原理に従っている。したがって、広角XRD技術は、メソ構造化/ゼオライト混合型材料を分析するために使用される。それというのも、これは、本発明によるメソ構造化/ゼオライト混合型材料を構成する各基本球状粒子中に存在するゼオライトナノ結晶の構造的特徴付けのために特に適しているからである。特に、これにより、ゼオライトナノ結晶の細孔サイズを得ることが可能となる。例えば、本発明のメソ構造化/ゼオライト混合型材料を調製する第1または第2の方法により得られ、かつ、ZSM-5(MFI)型のゼオライトナノ結晶を含み、メソ構造化マトリクスは、アルミニノケイ酸塩性であり、特定のブロック共重合体であるポリ(エチレンオキシド)₁₀₆-ポリ(プロピレンオキシド)₇₀-ポリ(エチレンオキシド)₁₀₆(PEO₁₀₆-PPO₇₀-PEO₁₀₆、すなわちF127)を用いて得られる、メソ構造化/ゼオライト混合型材料の広角および小角のX線ディフラクトグラムは、それぞれ、広角においてZSM-5ゼオライトの対称群Pnma(No.62)と関連するディフラクトグラムおよび小角において細孔間の相關距離dに相当するメソ構造化マトリクスのバーミキュラタイプの構造と関連する完全に分解された相關ピークを示す。X線ディフラクトグラムで得られた角度の値により、ブレッジの法則: $2d_{(hkl)} * \sin(\theta) = n^*$ により相關距離dを見出すことが可能となる。ゼオライトナノ結晶の特徴化のために得られた格子パラメータ(a, b, c)の値は、当業者に知られているZSM-5(MFI)型ゼオライトについて得られた値と一貫している(Collection of simulated XRD powder patterns for zeolites, 4th revised Edition, 2001, M.M.J.Treacy, J.B. Higgins)。

【0057】

窒素容積測定分析は、一定温度での漸進的な圧力上昇を介した材料の細孔中の窒素分子の物理吸着に相当し、本発明による材料の特定の表面組織的特徴(textural characteristics)(例えば、細孔径、多孔性のタイプ、比表面積)についての情報を提供する。特に、これにより、材料の比表面積およびメソ細孔分布について知ることが可能となる。比表

10

20

30

40

50

面積と称されるものは、“The Journal of American Society”, 1938, 60, 309に記載されるBrunauer-Emmett-Teller法から確立されたASTM D 3663-78基準による窒素吸着によって決定されるBET比表面積(S_{BET} (m² / g))である。1.5 ~ 50 nmの範囲を中心としたメソ細孔集団を表す細孔分布は、Barrett-Joyner-Halenda (BJH) モデルによって測定される。このようにして得られたBJHモデルによる窒素吸脱着等温線は、E.P. Barrett, L.G. JoynerおよびP.P. Halendaによって書かれた“*The Journal of American Society*”, 1951, 73, 373に記載されている。以下の記載において、メソ構造化マトリクスのメソ細孔径は、この径以下のサイズを有する細孔のすべてが窒素等温線の脱着分岐線で測定される細孔体積(V_p)の50%を占めるような径として定義される窒素脱着の際の平均径に相当する。更に、窒素吸着等温線およびヒステリシスループの形状によりメソ多孔性の性質およびゼオライトナノ結晶(メソ構造化酸化物マトリクス中に存在する場合)と本質的に関連するミクロ多孔性の存在の可能性についての情報を得ることができる。例えば、本発明によるメソ構造化アルミノケイ酸塩材料であって、界面活性剤として特定のブロック共重合体であるポリ(エチレンオキシド)₂₀ - ポリ(プロピレンオキシド)₇₀ - ポリ(エチレンオキシド)₂₀ (PEO₂₀ - PPO₇₀ - PEO₂₀、すなわちPluronic (登録商標) 123またはP123)を用いて、本発明の主要な調製方法によって得られる、材料に関連する窒素吸着等温線は、クラスIVの吸着等温線およびH1型のヒステリシスループによって特徴付けられる。関連する細孔分布曲線は、およそ4 ~ 10 nmの範囲の均一サイズのメソ細孔の集団を表す。メソ構造化 / ゼオライト混合型材料の例として、本発明のメソ構造化 / ゼオライト混合型材料を調製する6つの方法の1つにより得られ、かつZSM-5 (MF1)型のゼオライトナノ結晶を含み、メソ構造化マトリクスは、アルミノケイ酸塩性であり、特定のブロック共重合体であるポリ(エチレンオキシド)₁₀₆ - ポリ(プロピレンオキシド)₇₀ - ポリ(エチレンオキシド)₁₀₆ (PEO₁₀₆ - PPO₇₀ - PEO₁₀₆、すなわちF127)を用いて得られるような材料の窒素吸着等温線は、 P / P_0 の低い値の範囲(ここで P_0 は温度Tでの飽和蒸気圧)においてミクロ多孔性材料に特徴的なタイプIの等温線を示し、 P / P_0 の高い値においてタイプIVの等温線およびタイプH1のヒステリシスループを示し、関連する細孔分布曲線はおよそ4 ~ 10 nmの範囲の均一サイズのメソ細孔の集団を表す。

【0058】

メソ構造化マトリクスに関し、細孔径の値と上記の小角X線回折法により定義される格子パラメータ a との差により式 $e = a -$ の量 e を得ることが可能となり、これは本発明による材料の各球状粒子を構成するメソ構造化マトリクスの無定形壁の厚さの特徴である。前記格子パラメータ a は、相の表面形状(geometry)に特徴的な幾何学的因子による細孔間の相関距離 d に関連している。例えば、六方晶系の格子の場合、 $e = a -$ 、ここで

【0059】

【数1】

$$a = 2^*d/\sqrt{3}$$

【0060】

であり、バーミキュラ構造の場合、 $e = d -$ である。

【0061】

透過型電子顕微鏡法(transmission electron microscopy: TEM)分析も、これらの材料の構造を特徴付けるために一般に用いられる技術である。TEMは、研究される固体の画像の形成を可能にし、観察されるコントラストは、観察される粒子の構造組織化、表面組織、または形態(morphology)の特徴であり、この技術の分解能は、最大0.2 nmに達する。以下の記載において、TEM写真は、本発明による材料の基本球状粒子の断片を可視化するために、サンプルのミクロトーム断片から得られる。例えば、特定のブロック共重合体であるPluronic (登録商標) 123を用いて、本発明の6つの調製方法の1つによ

10

20

30

40

50

り得られる、本発明によるメソ構造化アルミニノケイ酸塩材料について得られたTEM画像は、バーミキュラ状のメソ構造を有する基本球状粒子を示し、このものはダークゾーンによって規定される。また、画像の分析により、上記で定義された、メソ構造化マトリクスの特徴である、パラメータd、パラメータ₁、およびパラメータeを得ることも可能である。メソ構造化ノゼオライト混合型材料の例として、本発明の6つの調製方法の1つにより得られ、ZSM-5(MFI)型のゼオライトナノ結晶を含み、メソ構造化マトリクスは、アルミニノケイ酸塩性であり、特定のブロック共重合体であるP123を用いて得られる、そのような材料について得られるTEM画像は、单一球状粒子内にバーミキュラ状の構造を示し(このものはダークゾーンによって規定される)、この構造内において、メソ構造化マトリクス中に捕捉されたゼオライトナノ結晶を示すほぼ球状の不透明な物体が可視化される。また、画像の分析により、上記で定義された、メソ構造化マトリクスの特徴である、パラメータd、パラメータ₁、およびパラメータeを得ることも可能である。また、この画像中に、前述の不透明な物体の代わりにナノ結晶の網様平面(reticular plane)を可視化して、ゼオライトの構造に戻ることも可能である。

【0062】

基本粒子の形態およびサイズ分布は、走査型電子顕微鏡法(scanning electron microscopy: SEM)によって得られた写真の分析によって確立された。

【0063】

本発明による材料の各粒子を構成するメソ構造化マトリクスの構造は、構造化剤として選択される界面活性剤の性質に応じて、立方晶系、バーミキュラ、コレステリック、ラメラ、連続二相状(bicontinuous)または六方晶系であり得る。構造は、好ましくはバーミキュラである。

【0064】

本発明は、汚染制御用吸着剤または分離用モレキュラーシーブとしての、本発明によるメソ構造化材料の使用に関する。従って、本発明の目的はまた、本発明によるメソ構造化材料を含む吸着剤である。該材料はまた、有利には、触媒反応、例えば精製および石油化学の分野において実施される反応のための酸性固体として用いられる。

【0065】

本発明によるメソ構造化材料が触媒として用いられる場合、この材料は、触媒的に不活性であるかまたは活性であり得る無機マトリクスおよび金属相と関連付けられ得る。無機マトリクスは、前記材料の粒子を触媒として知られている種々の形態(押出物、ペレット、ボール、粉体)と一緒に保持するためのバインダとして単純に存在してもよく、または、それは、それがなければあまりに急速に進行し、それ故に、大比率のコークスの形成の結果として触媒が閉塞に至るであろう方法において転化度を課すための希釀剤として加えられてもよい。典型的な無機マトリクスは、とりわけ触媒用の担体材料、例えば、種々の形態のシリカ、アルミナ、シリカ-アルミナ、マグネシア、ジルコニア、酸化チタン、酸化ホウ素、リン酸アルミニウム、リン酸チタン、リン酸ジルコニウム、粘土、例えば、カオリין、ベントナイト、モンモリロナイト、セピオライト、アタパルジャイト、フラー土、合成細孔性材料、例えば、 $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2 - \text{ZrO}_2$ 、 $\text{SiO}_2 - \text{ThO}_2$ 、 $\text{SiO}_2 - \text{BeO}$ 、 $\text{SiO}_2 - \text{TiO}_2$ 、またはこれらの化合物の任意の組合せである。無機マトリクスは、種々の化合物、特に、不活性相および活性相の混合物であり得る。本発明の前記材料はまた、少なくとも1種のゼオライトと関連し、主要な活性相または添加剤として作用し得る。金属相は、全体的に本発明の前記材料上に導入され得る。それはまた、全体的に無機マトリクス上にまたは無機マトリクスおよびメソ構造化固体からなる集合物上に、以下の元素の中から選択されるカチオンまたは酸化物によるイオン交換または含浸によって導入され得る: Cu、Ag、Ga、Mg、Ca、Sr、Zn、Cd、B、Al、Sn、Pb、V、P、Sb、Cr、Mo、W、Mn、Re、Fe、Co、Ni、Pt、Pd、Ru、Rh、Os、Irおよび周期律表の任意の他の元素。

【0066】

本発明の材料を含む触媒組成物は、一般的に、主要な炭化水素転化法および有機化合物

10

20

30

40

50

の合成反応の実施に適している。

【0067】

本発明の材料を含む触媒組成物は、有利には、以下の反応：異性化、トランスアルキル化および不均化、アルキル化および脱アルキル化、水和および脱水、オリゴマー化およびポリマー化、環化、芳香族化、分解、改質、水素化および脱水素化、酸化、ハロゲン化、水素化分解、水素化転化、水素化処理、水素化脱硫および水素化脱窒、窒素酸化物の触媒的除去においてそれらの適用を見出し、前記反応は、飽和および不飽和の脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素、酸素含有有機化合物および窒素および/または硫黄を含有する有機化合物、並びに他の官能基を含有する有機化合物を含む供給原料を含む。

【0068】

本発明は以下の実施例によって例証される。

【0069】

(実施例1(本発明)：本発明の主要な調製方法により得られる、アルミニウム含有量が多い(Si/A1モル比=0.5)メソ構造化アルミノケイ酸塩材料の調製)

3.4 kgの三塩化アルミニウム六水和物をエタノール10 kg、水5 L、HCl 36 mL、および界面活性剤CTAB 1.3 kgを含む溶液に添加する。集合物を、周囲温度で、アルミナ前駆体が完全に溶解するまで攪拌したままにする。次いで、1.4 kgのオルトケイ酸テトラエチル(tetraethylorthosilicate: TEOS)を添加する。周囲温度で10分間攪拌した後、集合物を、キャリアガスである乾燥空気/窒素混合物が送られる室内に「一流体型」スプレーノズルによって噴霧する。噴霧により得られた小滴を、本発明の明細書に上記された手順によって、本発明の主要な調製方法の段階c)に従い、100で乾燥させる。粒子をバッグフィルター中に集める。前記粒子を、ジェットミルを用いて数μm(3~5 μm)になるまで粉碎する。次いで、これらの粉碎された粒子の30重量%分を最初の溶液と同じ配合を有する溶液へと再び供給した後、懸濁液を上述の「一流体型」ノズルによって再び噴霧し、小滴を本発明の明細書に上記された手順によって、本発明の主要な調製方法の段階g)に従い、100で乾燥させる。次いで、バッグフィルター中に集められた粉体をT=550で5時間にわたり空气中で焼成し、界面活性剤(CTAB)を除去する。第二の噴霧の前の、懸濁液中に存在する不揮発性化合物の体積百分率は、8.4%である。固体物は、小角X線回折、窒素容積測定分析、透過型電子顕微鏡法(TEM)、走査型電子顕微鏡法(SEM)、および誘導結合プラズマ発光分光分析(ICP)によって特徴づけられる。透過型電子顕微鏡法による分析により、最終材料が、バーミキュラ状の構造によって特徴付けられる組織化されたメソ多孔性を有することが示される。窒素容積測定分析により、最終材料の比表面積が $S_{BET}=510\text{ m}^2/\text{g}$ であり、メソ細孔径が=2.5 nmであることがわかる。小角X線回折分析により、角度 $2\theta=2.2$ にある相関ピークが可視化されるに至る。ラグの関係式： $2d^* \sin(\theta/2) = 1.5406$ によって、メソ構造化マトリクスの細孔間の相関距離dの計算が可能となり、すなわち、 $d=4.0\text{ nm}$ である。式 $e=d-\theta$ によって定義されるメソ構造化材料の壁の厚さは、従って $e=1.5\text{ nm}$ である。誘導結合プラズマ発光分光分析(ICP)によるとSi/A1モル比=0.5である。このようにして得られた基本球状粒子のSEM画像により、これらの粒子が15~100 μmの範囲にわたる径によって特徴付けられるサイズを有することが示され、これらの粒子のサイズ分布はおよそ50 μmである。

【0070】

(実施例2(本発明)：本発明の主要な調製方法により得られる、アルミニウム含有量が多い(Si/A1モル比=0.9)メソ構造化アルミノケイ酸塩材料の調製)

2.6 kgの三塩化アルミニウム六水和物をエタノール11 kg、水5 L、HCl 36 mL、および界面活性剤(P123)1.4 kgを含む溶液に添加する。集合物を、周囲温度で、アルミナ前駆体が完全に溶解するまで攪拌したままにする。次いで、2 kgのオルトケイ酸テトラエチル(TEOS)を添加する。周囲温度で18時間攪拌した後、集合物を、キャリアガスである乾燥空気/窒素混合物が送られる室内に「一流体型」スプレー

10

20

30

40

50

ズルによって噴霧する。噴霧により得られた小滴を、本発明の明細書に上記された手順によって、本発明の主要な調製方法の段階c')に従い、100で乾燥させる。粒子をバッグフィルター中に集める。前記粒子を、ジェットミルを用いて数 μm (3~5 μm)になるまで粉碎する。次いで、これらの粉碎された粒子の30重量%分を最初の溶液と同じ配合を有する溶液へと再び供給した後、懸濁液を上述の「一流体型」ノズルによって再び噴霧し、小滴を本発明の明細書に上記された手順によって、本発明の主要な方法の段階g')に従い、100で乾燥させる。次いで、バッグフィルター中に集められた粉体をT=550で5時間にわたり空気中で焼成し、界面活性剤(P123)を除去する。第二の噴霧の前の、懸濁液中に存在する不揮発性化合物の体積百分率は、9.8%である。固体物は、小角X線回折、窒素容積測定分析、透過型電子顕微鏡法(TEM)、走査型電子顕微鏡法(SEM)、および誘導結合プラズマ発光分光分析(ICP)によって特徴づけられる。
透過型電子顕微鏡法による分析により、最終材料が、バーミキュラ状の構造によって特徴付けられる組織化されたメソ多孔性を有することが示される。窒素容積測定分析により、最終材料の比表面積が $S_{\text{BET}} = 280\text{ m}^2/\text{g}$ であり、メソ細孔径が=5.6nmであることがわかる。小角X線回折分析により、角度 $2 = 0.64$ にある相関ピークが可視化されるに至る。プラグの関係式： $2d^* \sin(0.32) = 1.5406$ によって、メソ構造化マトリクスの細孔間の相関距離dの計算が可能となり、すなわち、 $d = 13.1\text{ nm}$ である。式 $e = d -$ によって定義されるメソ構造化材料の壁の厚さは、従って $e = 7.5\text{ nm}$ である。誘導結合プラズマ発光分光分析(ICP)によるとSi/A1モル比=0.9である。このようにして得られた基本球状粒子のSEM画像により、これらの粒子が15~100 μm の範囲にわたる径によって特徴付けられるサイズを有することが示され、これらの粒子のサイズ分布はおよそ50 μm である。
10

【0071】

(実施例3(本発明)：本発明によるメソ構造化/ゼオライト混合型材料の第1の主要な調製方法により得られる、アルミニウム含有量が多く(Si/A1モル比=100)、ZSM-5(MFI)型のゼオライトナノ結晶を、メソ構造化アルミノケイ酸塩マトリクス(Si/A1モル比=0.9)中に捕捉されて含む(最終材料の10重量%)メソ構造化アルミノケイ酸塩材料の調製)

140gのアルミニウムトリ-sec-ブキシドを水酸化テトラプロピルアンモニウム溶液(tetrapropylammonium hydroxide:TPAOH)3.5L、水酸化ナトリウムNaOH10g、および水4.3Lを含む溶液に添加する。アルミニウムアルコキシドの溶解の後、6kgのオルトケイ酸テトラエチル(TEOS)を添加する。溶液を周囲温度で5時間攪拌し、その後、95で12時間オートクレーブ処理する。得られた白色溶液は、135nmのZSM-5型ナノ結晶を含む。この溶液を20,000rpmで30分間遠心分離にかける。固体を再び水中に分散させた後再び20,000rpmで30分間遠心分離にかける。この洗浄サイクルを2回行う。ナノ結晶はゲルを形成する。これを60で一夜の間ストーブ中で乾燥させる。24時間にわたる超音波攪拌により、これらの結晶460mgを、エタノール11kg、水5L、TEOS 2kg、AlCl₃·6H₂O 2.6kg、HCl 36mL、および界面活性剤(P123)1.4kgを含む溶液中に再分散させる。集合物を、キャリアガスである乾燥空気/窒素混合物が送られる室内に「一流体型」スプレーノズルによって噴霧する。噴霧により得られた小滴を、本発明の明細書に上記された手順によって、本発明の第1の主要な調製方法の段階c')に従い、100で乾燥させる。粒子をバッグフィルター中に集める。前記粒子を、ジェットミルを用いて数 μm (3~5 μm)になるまで粉碎する。次いで、これらの粉碎された粒子の30重量%分を最初の溶液と同じ配合を有する溶液へと再び供給した後、懸濁液を上述の「一流体型」ノズルによって再び噴霧し、小滴を本発明の明細書に上記された手順によって、本発明の第1の主要な方法の段階g')に従い、100で乾燥させる。次いで、バッグフィルター中に集められた粉体をT=550で5時間にわたり空気中で焼成し、界面活性剤(P123)を除去する。第二の噴霧の前の、懸濁液中に存在する不揮発性化合物の体積百分率は、9.8%である。固体物は、小角X線回折、窒素容積測定分析、透過型電子顕微鏡法(SEM)、走査型電子顕微鏡法(SEM)、および誘導結合プラズマ発光分光分析(ICP)によって特徴づけられる。
20

10

20

20

30

40

40

50

微鏡法 (TEM) 、走査型電子顕微鏡法 (SEM) 、および誘導結合プラズマ発光分光分析 (ICP) によって特徴づけられる。TEM分析により、最終材料は、ZSM-5ゼオライトナノ結晶と、これを内部に捕捉する、バーミキュラ状の構造によって特徴付けられる組織化されたメソ多孔性のアルミニノケイ酸塩マトリクスとからなることが示される。窒素容積測定分析により、最終材料の比表面積が $S_{BET} = 310 \text{ m}^2 / \text{g}$ であり、アルミニノケイ酸塩メソ構造化マトリクスの特徴であるメソ細孔径が $= 5.6 \text{ nm}$ であることがわかる。広角X線回折分析により、ZSM-5ゼオライトの特徴であるディフラクトグラムが得られる (0.55 nm程度のミクロ細孔サイズ)。小角X線回折分析により、メソ構造化マトリクスのバーミキュラ状の対称性に関連する相関ピークが可視化される。プラグの関係式によると $2d * \sin(0.32) = 1.5406$ であり、すなわち、 $d = 13.1 \text{ nm}$ である。式 $e = d -$ によって定義されるメソ構造化アルミニノケイ酸塩マトリクスの無定形壁の厚さは、従って $e = 7.5 \text{ nm}$ である。誘導結合プラズマ発光分光分析 (ICP) によるとマトリクスの Si / Al モル比 = 0.9 である。このようにして得られた基本球状粒子のSEM画像により、これらの粒子が $15 \sim 100 \mu\text{m}$ の範囲にわたる径によって特徴付けられるサイズを有することが示され、これらの粒子のサイズ分布はおよそ $50 \mu\text{m}$ である。10

フロントページの続き

(72)発明者 ショモノ アレクサンドラ
フランス国 リヨン アヴニュ デ フレール リュミエール 0148 ベー
(72)発明者 クーブ オーレリー
フランス国 ノワジール リュ スカパン 0003
(72)発明者 サンチェス クレマン
フランス国 ジフ - シュール - イヴェット レジダーンス デュ シャトー ドゥ クールセル
9 アパルトマン 162
(72)発明者 ボワシエール セドリック
フランス国 パリ アヴニュ ドゥ ショワジー 0088
(72)発明者 マルタン ミシェル
フランス国 リヨン リュ デュゲクラン 0148

審査官 山口 俊樹

(56)参考文献 国際公開第2006/128989 (WO, A1)

特開2006-069864 (JP, A)

特表2008-535756 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C01B33/20 - 39/54

B01J20/00 - 20/34