

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2017年6月1日(01.06.2017)



(10) 国際公開番号
WO 2017/090751 A1

- (51) 国際特許分類:
B01J 29/70 (2006.01) *C07C 11/06* (2006.01)
C07C 1/20 (2006.01) *C07C 11/08* (2006.01)
C07C 1/24 (2006.01) *C07B 61/00* (2006.01)
C07C 11/04 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/085058
- (22) 国際出願日: 2016年11月25日(25.11.2016)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2015-229994 2015年11月25日(25.11.2015) JP
- (71) 出願人: 三菱化学株式会社(MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号 Tokyo (JP). 人工光合成化学プロセス技術研究組合(JAPAN TECHNOLOGICAL RESEARCH ASSOCIATION OF ARTIFICIAL PHOTOSYNTHETIC CHEMICAL PROCESS) [JP/JP]; 〒1010032 東京都千代田区岩本町二丁目11番9号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 小野塚 博暁(ONOZUKA, Hiroaki); 〒2278502 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地 株式会社三菱化学科学技術研究センター内 Kanagawa (JP). 原 雅寛(HARA, Masahiro);

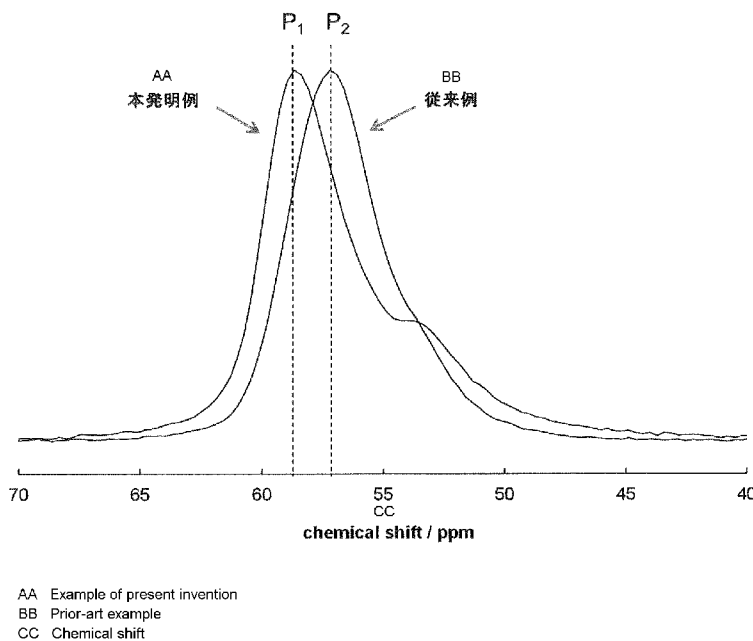
〒2278502 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地 株式会社三菱化学科学技術研究センター内 Kanagawa (JP). 吉岡 真人(YOSHIOKA, Masato); 〒1528550 東京都目黒区大岡山2-12-1 国立大学法人東京工業大学内 Tokyo (JP). 横井 俊之(YOKOI, Toshiyuki); 〒1528550 東京都目黒区大岡山2-12-1 国立大学法人東京工業大学内 Tokyo (JP).

- (74) 代理人: 川口 嘉之, 外(KAWAGUCHI, Yoshiyuki et al.); 〒1030004 東京都中央区東日本橋三丁目4番10号 アクロポリス21ビル8階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW,

[続葉有]

(54) Title: ZEOLITE CATALYST AND METHOD FOR PRODUCING LOWER OLEFIN

(54) 発明の名称: ゼオライト触媒及び低級オレフィンの製造方法



(57) Abstract: Provided are a zeolite catalyst that can maintain a high raw material conversion rate over a long period of time, and a method for stably producing a lower olefin over a long period of time using said zeolite catalyst. According to the present invention, a lower olefin is produced by an MTO process using a CON-type zeolite catalyst that contains aluminium (Al) as a constitutional element, and that is characterized in that, when ²⁷Al-MAS-NMR is measured, the proportion ((A₂/A₁) × 100 (%)) of an integrated intensity area (A₂) of signal intensity in the range of 57.5-70 ppm with respect to an integrated intensity area (A₁) of signal intensity in the range of 45-70 ppm is not less than 49.0%.

(57) 要約: 長時間に亘って高い原料転化率を維持可能なゼオライト触媒、及び、当該ゼオライト触媒を用いて長時間に亘って安定的に低級オレフィンを製造する方法を提供する。構成元素としてアルミニウム(AI)を含むCON型のゼオライト触媒であって、²⁷Al-MAS-NMRを測定した際、45ppm以上70ppm以下の範囲における信号強度の積分強度面積(A₁)に対する57.5ppm以上70ppm以下の範囲における信号強度の積分強度面積(A₂)の割合((A₂/A₁) × 100 (%))が、49.0%以上であることを特徴とする、ゼオライト触媒とし、当該ゼオライト触媒を用いてMTOプロセスにより低級オレフィンを製造するものとする。

0ppm以下の範囲における信号強度の積分強度面積(A₁)に対する57.5ppm以上70ppm以下の範囲における信号強度の積分強度面積(A₂)の割合((A₂/A₁) × 100 (%))が、49.0%以上であることを特徴とする、ゼオライト触媒とし、当該ゼオライト触媒を用いてMTOプロセスにより低級オレフィンを製造するものとする。

WO 2017/090751 A1



MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユー
ラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨー
ロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE,
ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV,
MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK,

SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,
GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：ゼオライト触媒及び低級オレフィンの製造方法

技術分野

[0001] 本発明はゼオライト触媒及びそれを用いた低級オレフィンの製造方法に関する。

背景技術

[0002] エチレン、プロピレン、ブテンといった低級オレフィンを製造する方法としては、従来からナフサのスチームクラッキングや減圧軽油の流動接触分解が一般的に実施されており、近年ではエチレンと2-ブテンを原料としたメタセシス反応やメタノールおよび／またはジメチルエーテルを原料としたMTO（メタノール to オレフィン）プロセスが知られている。

[0003] 一方で、近年の天然ガスの価格低下によって、天然ガスに含まれるエタンを原料としたエタンクラッキングによるエチレン生産が急激に拡大している。しかしながら、エタンクラッキングではナフサのスチームクラッキングとは異なり、炭素数3以上の炭化水素であるプロピレン、ブタジエンやブテン等がほとんど生成しないことから、炭素数3以上の炭化水素、特にプロピレンとブタジエンが不足するという状況が顕在化しつつある。

そこで、プロピレン等の炭素数3以上のオレフィンを選択的に製造することができ、かつエチレンの生成量が抑制された製造方法として、安価な石炭や天然ガスから合成されるメタノールおよび／またはジメチルエーテルを原料とするMTOプロセスが注目されている。

[0004] 例えば特許文献1や非特許文献1に開示されているように、メタノールおよび／またはジメチルエーテルを原料として、CON型構造を有するゼオライト（CIT-1ゼオライト）を活性成分として含む触媒を使用することにより、プロピレンとブテンを高収率で製造することができ、更に、プロピレン製造時のエチレンの副生を抑制することができる。しかしながら、工業的に実施する場合には、更に高い性能を有する触媒が求められているのが現状

である。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2013-245163号公報

非特許文献

[0006] 非特許文献1：Am. Chem. Soc. Catal., 5, 4268-4275 (2015)

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 特許文献1や非特許文献1に開示されたCON型のゼオライト触媒を用いることで、メタノールやジメチルエーテルからプロピレン及びブテンを効率的に製造することができる。また、CON型のゼオライト触媒は、12員環構造と10員環構造がジグザグに交差する構造をとり、3方向の細孔が1箇所では交差しない。そのため、インターセクションのスペースが小さく、反応によるコークが生成し難く、反応活性の顕著な低下を招きにくいと考えられ、触媒寿命が長いという利点を有するものと考えられる。しかしながら、特許文献1や非特許文献1においては、CON型のゼオライト触媒の触媒寿命に関して十分な検討がなされておらず、触媒寿命の向上に関してはまだまだ改善の余地がある。すなわち、より長時間に亘って高い原料転化率を維持可能なゼオライト触媒とすることが好ましい。

[0008] そこで、本発明は、長時間に亘って高い原料転化率を維持可能なゼオライト触媒、及び、当該ゼオライト触媒を用いて長時間に亘って安定的に低級オレフィンを製造する方法を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0009] 構成元素としてアルミニウム（Al）を含むCON型のゼオライト触媒の長寿命化に関し、本発明者らは以下の知見を得た。

(1) ^{27}Al -MAS-NMRを測定した際、45 ppm以上70 ppm以

下の範囲における信号強度の積分強度面積 (A_1) に対する 57.5 ppm 以上 70 ppm 以下の範囲における信号強度の積分強度面積 (A_2) の割合 ($(A_2/A_1) \times 100 (\%)$) が、49.0% 以上である触媒は、当該割合が 49.0% 未満の触媒よりも、触媒寿命が向上する。

(2) 触媒の一次粒子径が小さい場合、触媒寿命がさらに向上する。

[0010] 本発明は上記知見に基づいてなされたものである。すなわち、

本発明の第1の形態は、構成元素としてアルミニウム (Al) を含む CON 型のゼオライト触媒であって、 ^{27}Al -MAS-NMR を測定した際、45 ppm 以上 70 ppm 以下の範囲における信号強度の積分強度面積 (A_1) に対する 57.5 ppm 以上 70 ppm 以下の範囲における信号強度の積分強度面積 (A_2) の割合 ($(A_2/A_1) \times 100 (\%)$) が、49.0% 以上であることを特徴とする、ゼオライト触媒である。

[0011] 「構成元素としてアルミニウム (Al) を含む…ゼオライト」とは、シリカネットワークにおいて一部のケイ素がアルミニウムに置換されたゼオライトを意味する。

「CON 型のゼオライト」とは、International Zeolite Association (IZA) で規定されるコードで CON 型構造であるゼオライトを意味する。

「ゼオライト触媒」とは、シリカネットワークにおいて一部のケイ素が他の元素に置換されたことにより、当該置換部分が酸点となって触媒として機能するゼオライトを意味する。なお、本発明のゼオライト触媒は、触媒作用を奏する反応は特に限定されないが、低級オレフィンを生成する反応の触媒として好ましい。また、オレフィン、アルコール、パラフィンなどの炭素数 1～10 の有機化合物を原料として低級オレフィンを生成する反応の触媒として好ましく、より好ましくは該原料をエチレン、ブテン、ヘキサン、エタノール、メタノール、ジメチルエーテルとする反応の触媒であり、さらに好ましくは該原料をメタノール及び／又はジメチルエーテルとする反応の触媒として用いることができる。

[0012] 「信号強度」及び「積分強度面積」は、ゼオライト触媒に対して、以下の

条件にて ^{27}Al -MAS-NMRを測定した場合に得られるものである。すなわち、ゼオライト触媒を固体NMR試料管にサンプリング後、塩化アンモニウム飽和水溶液を張ったデシケータ中に一晚以上放置して十分に吸湿させた後で、密栓して、1.0M塩化アルミニウム水溶液を標準物質（ -0.10 ppm ）とし、Varian NMR Systems 400WBを用いて、測定法をSingle Pulse法とし、パルス幅を $1\mu\text{s}$ （ 22.5° パルス相当）とし、MAS回転数を 12 kHz とし、待ち時間を 0.1 s とし、スペクトル幅を 250 kHz とし、測定温度を室温とし、積算回数を 36000 回として測定を行うことにより、NMRスペクトルを得て、信号強度や積分強度面積を算出する。

[0013] 本発明第1の形態において、平均一次粒子径が 1000 nm 以下であることが好ましい。

[0014] 「一次粒子径」及び「平均一次粒子径」は、いずれも走査型電子顕微鏡（SEM）により算出することができる。

「一次粒子」とは、粒界が確認されない最小の粒子のことをいう。本明細書では、ゼオライト触媒のSEM画像を取得し、当該SEM画像に含まれるゼオライトに相当する部分であって、粒界が確認されない最小粒子を「一次粒子」として判断する。尚、一次粒子は単体の粒子として存在していなくてもよく、凝集等により二次粒子を形成していてもよい。二次粒子を形成していたとしても、SEM画像において二次粒子の表面の一次粒子を判別可能である。

「平均一次粒子径」とは以下のようにして測定されたものをいう。すなわち、ゼオライト触媒のSEM画像に含まれる一次粒子を無作為に 50 個選択し、選択した 50 個の一次粒子それぞれについて長径（一次粒子の一端と多端とを直線で結んだ場合に最長となる直線の長さ）を測定し、測定した 50 個の長径の相加平均値を「平均一次粒子径」とする。ただし、ゼオライト触媒全体において一次粒子が 50 個未満しか含まれていない場合は、ゼオライト触媒に含まれるすべての一次粒子について、それぞれの長径を測定し、そ

の平均値を「平均一次粒子径」とする。

[0015] 本発明の第1の形態において、ケイ素（Si）とアルミニウム（Al）とのモル比（Si／Al）が10以上であることが好ましい。

[0016] 本発明の第1の形態において、ゼオライト触媒が低級オレフィンを生成する反応に用いられる触媒であることが好ましい。

[0017] 本発明の第2の形態は、メタノール及び／又はジメチルエーテルを含む原料に、上記ゼオライト触媒を接触させる工程を備える、低級オレフィンの製造方法である。

[0018] 「低級オレフィン」とは、エチレン、プロピレン及びブテンを意味する。ただし、プロピレン、ブテンの割合が多い方が好ましい。

発明の効果

[0019] 本発明によれば、長時間に亘って高い原料転化率を維持可能なゼオライト触媒、及び、当該ゼオライト触媒を用いて長時間に亘って安定的に低級オレフィンを製造する方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0020] [図1]本実施形態に係るCON型ゼオライト触媒（アルミノシリケート）の²⁷Al－MAS－NMRスペクトルの一例と、従来のCON型ゼオライト触媒（アルミノシリケート）の²⁷Al－MAS－NMRスペクトルの一例とを示す図である。

[図2]実施例1～4及び比較例1～5に係るゼオライト触媒についての粉末X線回折結果を示す図である。

[図3]実施例及び比較例に係るゼオライト触媒についての²⁷Al－MAS－NMRスペクトルを示す図である。

[図4]実施例1に係るゼオライト触媒のSEM画像である。

[図5]実施例5及び6に係るゼオライト触媒についての粉末X線回折結果を示す図である。

[図6]実施例A1で得られたCON型ゼオライトのXRDパターンである。

[図7]実施例A13で得られたCON型ゼオライトのSEM画像である。

[図8]実施例A 1 8に係わるCON型ゼオライトのトルエンの昇温脱離プロファイルである。

[図9]比較例A 2に係わるBEA型ゼオライトのトルエンの昇温脱離プロファイルである。

[図10]実施例A 1 9及び比較例A 3に係わるCON型ゼオライトのトルエンの昇温脱離プロファイルである。

発明を実施するための形態

[0021] 1. ゼオライト触媒

本実施形態に係るゼオライト触媒は、構成元素としてアルミニウム（Al）を含むCON型のゼオライト触媒であって、 ^{27}Al -MAS-NMRを測定した際、45 ppm以上70 ppm以下の範囲における信号強度の積分強度面積（ A_1 ）に対する57.5 ppm以上70 ppm以下の範囲における信号強度の積分強度面積（ A_2 ）の割合（ $(A_2/A_1) \times 100 (\%)$ ）が、49.0%以上であることを特徴とする。

[0022] 1. 1. 組成

1. 1. 1. アルミニウム（Al）

本実施形態に係るゼオライト触媒は、構成元素としてアルミニウム（Al）を含む。すなわち、ゼオライトのシリカネットワークにおいて一部のケイ素がアルミニウムに置換されたような構成をとり、アルミニウム置換部分が酸点となって触媒として機能する。ここで、本発明に係るゼオライト触媒においては、ゼオライト骨格内のアルミニウムのサイトが従来とは異なる可能性がある。

[0023] 図1に、本実施形態に係るゼオライト触媒の ^{27}Al -MAS-NMRスペクトルの一例と、従来のゼオライト触媒の ^{27}Al -MAS-NMRスペクトルの一例とを示す。図1に示すように、本実施形態に係るゼオライト触媒は、従来のゼオライト触媒と比較して、50 ppm以上65 ppm以下の範囲に存在するピークの頂点が P_2 位置から P_1 位置へとシフトしている。

[0024] 本実施形態に係るゼオライト触媒は、上述のように、ゼオライト骨格内の

アルミニウムに由来するピーク位置がシフトしていることで、上述の A_2/A_1 が従来のゼオライト触媒とは異なる値となる。すなわち、本実施形態に係るゼオライト触媒は上記の積分強度面積の割合 ($(A_2/A_1) \times 100 (\%)$) が 49.0% 以上であることに一つの特徴を有する。当該割合は、好ましくは 49.5% 以上、より好ましくは 50.0% 以上、特に好ましくは 51.0% 以上である。当該割合の上限は特に限定されるものではないが、通常 100.0% 以下、好ましくは 90.0% 以下、より好ましくは 80.0% 以下である。

[0025] 本実施形態に係るゼオライト触媒において、ケイ素 (Si) とアルミニウム (Al) とのモル比 (Si/Al) は 10 以上であることが好ましい。より好ましくは 20 以上、さらに好ましくは 50 以上、特に好ましくは 100 以上であり、また好ましくは 1500 以下、より好ましくは 1000 以下、特に好ましくは 750 以下である。 Si/Al をこのような範囲とすることで、十分な触媒活性を有するとともに、触媒寿命が一層向上したゼオライト触媒とすることができる。

[0026] 1. 1. 2. Al 以外の元素

本実施形態に係るゼオライト触媒は、構成元素としてホウ素 (B)、亜鉛 (Zn) 及びゲルマニウム (Ge) から選ばれる 1 種以上をさらに含んでもよい。これら元素が含まれることで、CON 型ゼオライトを容易に合成することが出来る。尚、後述するように、本実施形態に係るゼオライト触媒は、例えば、ボロシリケート、ボロジンコシリケート、ジンコシリケート等の一部のホウ素、亜鉛を骨格内から除去し、そのサイトにアルミニウムを導入することで容易に製造可能である。この観点からも、ゼオライト触媒にはホウ素等が残存していてもよい。

[0027] 本実施形態に係るゼオライト触媒において、ケイ素 (Si) とホウ素 (B) とのモル比 (Si/B) は、特に限定されないが、好ましくは 50 以上、より好ましくは 100 以上、特に好ましくは 200 以上である。また、ケイ素 (Si) と亜鉛 (Zn) とのモル比 (Si/Zn) は、特に限定されない

が、好ましくは50以上、より好ましくは100以上、特に好ましくは200以上である。また、ケイ素(Si)とゲルマニウム(Ge)とのモル比(Si/Ge)は、特に限定されないが、好ましくは50以上、より好ましくは100以上、特に好ましくは200以上である。さらに、ケイ素(Si)と上記B元素とZn元素の合計($B+Zn$)とのモル比($Si/(B+Zn)$)は、特に限定されないが、好ましくは50以上、より好ましくは100以上、特に好ましくは200以上である。さらに、ケイ素(Si)と上記B元素とZn元素とGe元素との合計($B+Zn+Ge$)とのモル比($Si/(B+Zn+Ge)$)は、特に限定されないが、好ましくは50以上、より好ましくは100以上、特に好ましくは200以上である。モル比(Si/B)、(Si/Zn)、(Si/Ge)、($Si/(B+Zn)$)、($Si/(B+Zn+Ge)$)について、上限は例えば100000以下、50000以下、または10000以下であってよい。ケイ素に対する各元素のモル比をこのような範囲とすることで、骨格内から一部除去したホウ素、亜鉛のサイトにアルミニウムを容易に置換することが可能となる。

[0028] また、本実施形態に係るゼオライト触媒には、ケイ素を置換して酸点として働く構成元素としてアルミニウム以外にガリウム(Ga)、鉄(Fe)等が含まれていてもよい。

[0029] 1. 2. 結晶構造

本実施形態に係るゼオライト触媒は、International Zeolite Association (IZA) で規定されるコードでCON型構造を有することが重要である。CON型のゼオライト触媒は、その構成単位として、2つの12員環構造と、1つの10員環構造が交差した形状を有する3次元細孔構造を有する。この12員環構造を有するCON型のゼオライト触媒は、8員環構造のみで構成されるCHA型ゼオライトや、10員環構造のみで構成されるMFI型ゼオライトと比較して、反応生成物の細孔内拡散が有利となり、炭素数3以上のオレフィン選択性に優れた触媒となる。また、CON型のゼオライト触媒は、3方向の細孔が1箇所で交差しないため、インターセクションのスペースが

小さく、反応によるコークが生成しにくく、反応活性の顕著な低下を招きにくくと考えられ、触媒寿命が長いという利点もある。この特徴に加えて、本実施形態では、結晶構造中のアルミニウムのサイトが従来とは異なる可能性があり、触媒寿命を一層向上させることができる。

[0030] ゼオライト触媒がCON型構造を有するか否かについては、CuK α を線源としたX線回折測定を行い、そのプロファイルがX線回折強度データベースに登録されたプロファイル(PDF#00-050-1694)と一致するか否かで判断することができる。データベースによると、 $2\theta = 20.4^\circ$ 付近に(130)面に帰属される回折ピークが確認され、 $2\theta = 22.1^\circ$ 付近に(510)面に帰属される回折ピークが確認される。

[0031] 本実施形態に係るゼオライト触媒は、後述するように、一次粒子が小さいことが好ましい。ゼオライト触媒の一次粒子の大きさは、粉末X線回折測定において回折ピークの半値幅に影響を与える。すなわち、一次粒子が小さいほど半値幅が大きくなる傾向にある。

[0032] この観点で、本実施形態に係るゼオライト触媒は、粉末X線回折測定(線源: CuK α 、読込幅: 0.015° 以上 0.020° 以下の範囲のいずれかの読込幅、走査速度: $2.0^\circ/\text{min}$ 以上 $20.0^\circ/\text{min}$ 以下の範囲のいずれかの走査速度)によって確認される(130)面に帰属するピークの半値幅が 0.10° 以上 0.25° 以下であることが好ましい。より好ましくは 0.12° 以上であり、更に好ましくは 0.14° 以上であり、特に好ましくは 0.16° 以上である。また、より好ましくは 0.22° 以下であり、特に好ましくは 0.20° 以下である。

[0033] また、本実施形態に係るゼオライト触媒は、粉末X線回折測定(線源: CuK α 、読込幅: 0.015° 以上 0.020° 以下の範囲のいずれかの読込幅、走査速度: $2.0^\circ/\text{min}$ 以上 $20.0^\circ/\text{min}$ 以下の範囲のいずれかの走査速度)によって確認される(510)面に帰属するピークの半値幅が 0.10° 以上 0.25° 以下であることが好ましい。より好ましくは 0.12° 以上であり、更に好ましくは 0.14° 以上であり、特に好ま

しくは 0.16° 以上である。また、より好ましくは 0.22° 以下であり、特に好ましくは 0.20° 以下である。

[0034] 0.10° 以上であると、一次粒子が小さくなる傾向にあり好ましい。 0.25° 以下であると、一次粒子が非晶質を含まない程度の十分な大きさを有するので好ましい。尚、本実施形態における「 (130) 面のピークの半値幅」および「 (510) 面のピークの半値幅」は以下の方法で求められる値である。すなわち、得られた回折プロファイルから (130) 面に相当する $2\theta = 20.4^{\circ}$ 付近の回折ピークおよび (510) 面に相当する $2\theta = 22.1^{\circ}$ 付近の回折ピークを検出する。そしてそのピークを 19° から 26° の範囲で切り出し、バックグラウンド除去、 $K\alpha 1$ 、 $K\alpha 2$ 分離を施した後、 $K\alpha 1$ の半値幅を読み取る。本解析には、解析ソフト「JADE」を用いる。尚、半値幅とは、ピークの最大強度の半分の強度における 2θ の幅のことをいう。

[0035] 1. 3. 形状

本実施形態に係るゼオライト触媒は、その形状について特に限定されるものではなく、粒子状（粉体状）や塊状の他、反応に不活性な物質やバインダーを用いて成形をし、各種形状としてもよい。反応に不活性な物質やバインダーとしては、アルミナ又はアルミナゾル、シリカ、シリカゲル、シリケート、石英、及び、それらの混合物等が挙げられる。これらの中でも工業触媒として強固な成形体ができるという点でアルミナが好ましい。これらの物質と混合することは、触媒全体のコスト削減、触媒再生時の熱遮蔽補助用熱シンクとしての作用に有効であり、また、触媒の高密度化、触媒強度増加にも効果的である。

[0036] 特に、本実施形態に係るゼオライト触媒は小さな一次粒子により構成されることが好ましい。このように、結晶成長を抑えて一次粒子を小さくした場合、触媒寿命が一層向上する。

[0037] 具体的には、本実施形態に係るゼオライト触媒は、平均一次粒子径が 1000 nm 以下であることが好ましい。より好ましくは 700 nm 以下、さら

に好ましくは300nm以下、特に好ましくは200nm以下である。平均一次粒子径の下限は特に限定されるものではないが、通常20nm以上、好ましくは40nm以上であり、特に好ましくは60nm以上である。一次粒子径の定義や平均一次粒子径の算出法については上述した通りである。尚、一次粒子が小さい場合、当該一次粒子は凝集して二次粒子を形成し易い。ただし、二次粒子を形成していたとしても、SEM画像において二次粒子の表面に存在する一次粒子一つ一つの判別は可能であり、平均一次粒子径を算出することが可能である。

[0038] 本実施形態に係るゼオライト触媒のBET比表面積は、特に限定されるものではなく、通常 $200\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、好ましくは $250\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、より好ましくは $300\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であって、通常 $1000\text{ m}^2/\text{g}$ 以下、好ましくは $800\text{ m}^2/\text{g}$ 以下、より好ましくは $700\text{ m}^2/\text{g}$ 以下である。

また、本実施形態に係るゼオライト触媒の細孔容積は、特に限定されるものでなく、通常 0.1 ml/g 以上、好ましくは 0.2 ml/g 以上であって、通常 3 ml/g 以下、好ましくは 2 ml/g 以下である。

[0039] 1. 4. その他

本実施形態に係るゼオライト触媒は、イオン交換サイトについて特に限定されず、H型であっても、金属イオンで交換されたものであってもよい。金属イオンとしては、アルカリ金属イオンやアルカリ土類金属イオンが挙げられる。

[0040] 以上、本実施形態に係るゼオライト触媒は、ゼオライト骨格中のアルミニウムのサイトが従来とは異なる可能性があり、上述の割合 $((A_2/A_1) \times 100(\%))$ が49.0%以上となる。これにより、当該割合が49.0%未満の触媒よりも触媒寿命が向上する。加えて、ゼオライト触媒の一次粒子径が小さい場合（或いは、X線回折ピークの半値幅が大きい場合）、触媒寿命が一層向上する。

[0041] 2. ゼオライト触媒の製造方法

本実施形態に係るゼオライト触媒は、例えば、構成元素として少なくとも

ホウ素（B）を含むCON型の結晶性ボロシリケートを合成した後、骨格内のBを除去し、除去した箇所の少なくとも一部にAlを導入する方法（ポスト法）によって容易に製造できる。

[0042] 2. 1. 結晶性ボロシリケートの合成

上記結晶性ボロシリケートは、水熱合成法によって合成することが可能である。例えば、水にアルカリ金属源、ホウ素源及び構造規定剤（好ましくはN, N, N-トリメチルー（-）-cis-ミルタニルアンモニウムハイドロキサイド）を加えて攪拌し、これにシリカ源を加えて均一なゲルを生成させ、得られた原料ゲルを加圧加熱容器中で120～200℃に保持して結晶化させる。ここで、製造性の観点からは結晶化の際に種結晶を添加することが好ましい。次いで、結晶化した原料ゲルを濾過及び洗浄した後、固形分を100～200℃で乾燥し、引き続き400～900℃で焼成することで、粉末状の結晶性ボロシリケートを得ることができる。

[0043] ここで、アルカリ金属源としては、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウムの水酸化物、塩化物、臭化物、ヨウ化物、炭酸水素塩、炭酸塩等から選ばれる1種以上を用いることができる。ホウ素源としてはホウ酸、ホウ酸ナトリウム、酸化ホウ素等から選ばれる1種以上を用いることができる。シリカ源としては、フュームドシリカ、シリカゾル、シリカゲル、二酸化珪素、水ガラスなどのシリケートやテトラエトキシオルソシリケートやテトラメトキシシランなどの珪素のアルコキシド、珪素のハロゲン化物等から選ばれる1種以上を用いることができる。

[0044] 尚、結晶性ボロシリケート中には、構成元素としてホウ素（B）に加えてさらに亜鉛（Zn）やアルミニウム（Al）やガリウム（Ga）や鉄（Fe）等が含まれていてもよい。すなわち、結晶性ボロシリケートに替えて、結晶性ボロジンコシリケート、結晶性ボロアルミノシリケート、結晶性ボロガロシリケート、結晶性ボロフェリシリケート等を用いてもよい。この場合、ゲルを生成させる際、上記ホウ素源及びシリカ源に加えて、亜鉛源、アルミニウム源、ガリウム源、鉄源を添加することができる。

[0045] この場合、亜鉛源としては酢酸亜鉛、硫酸亜鉛、硝酸亜鉛、水酸化亜鉛等から選ばれる1種以上を用いることができる。アルミニウム源としては硫酸アルミニウム、硝酸アルミニウム、擬ベーマイト、アルミニウムアルコキシド、水酸化アルミニウム、アルミナゾル、アルミン酸ナトリウム等から選ばれる1種以上を用いることができる。ガリウム源としては硝酸ガリウム、硫酸ガリウム、リン酸ガリウム、塩化ガリウム、臭化ガリウム、水酸化ガリウム等から選ばれる1種以上を用いることができる。鉄源としては、硝酸鉄、硫酸鉄、酸化鉄、塩化鉄、水酸化鉄等から選ばれる1種以上を用いることができる。

[0046] 種結晶としてはB E A型、C O N型、M S E型ゼオライト等を用いることができる。種結晶は、水熱合成後に焼成を行っていない構造規定剤を含むゼオライト、焼成を行って構造規定剤を含まないゼオライトのいずれを用いてもよい。種結晶として用いるゼオライトの組成は、混合物の組成に大きく影響を与えるものでなければ、特に限定されるものではない。種結晶として用いるゼオライトの粒子径は、特に限定されるものではないが、平均一次粒子径として、20 nm以上2000 nm以下であることが好ましい。好ましくは40 nm以上であり、より好ましくは1000 nm以下である。種結晶の平均一次粒子径を上記範囲とすることで、混合物中での種結晶の溶解が十分進行し、C O N型ゼオライトの結晶化を促進することができる。

[0047] 上記結晶性ボロシリケート（結晶性ボロジンコシリケート、結晶性ボロアルミノシリケート、結晶性ボロガロシリケート、結晶性ボロフェリシリケート）の合成にあたり、原料混合物中のケイ素（S i）とホウ素（B）とのモル比（S i / B）50以下とすることが好ましい。より好ましくは30以下、さらに好ましくは20以下、特に好ましくは10以下である。低S i / B比で原料を仕込むことで、C O N型ゼオライトの一次粒子が小さくなり触媒寿命が向上することを知見した。モル比（S i / B）の下限は特に限定されるものではないが、好ましくは3以上、より好ましくは5以上である。

[0048] また、結晶性ボロジンコシリケートの合成にあたり、原料混合物中のケイ

素 (S i) と亜鉛 (Z n) とのモル比 (S i / Z n) は、特に限定されないが、50以上400以下であることが好ましい。下限がより好ましくは75以上、特に好ましくは100以上であり、上限がより好ましくは250以下、特に好ましくは150以下である。

[0049] また、結晶性ポロゲルマノシリケートの合成にあたり、原料混合物中のケイ素 (S i) とゲルマニウム (G e) とのモル比 (S i / G e) は、特に限定されないが、5以上100以下であることが好ましい。下限がより好ましくは7以上、特に好ましくは10以上であり、上限がより好ましくは75以下、特に好ましくは50以下である。

[0050] 原料混合物中のケイ素 (S i) とアルカリ金属元素 (M) のモル比 (M / S i) は0以上0.3以下であることが好ましい。下限がより好ましくは0.05以上、特に好ましくは0.08以上であり、上限がより好ましくは0.20以下、特に好ましくは0.12以下である。M / S i を上記の範囲とすることで、CON型ゼオライトの結晶化が促進され、収率良くゼオライトを合成できる。

[0051] 原料混合物中のケイ素 (S i) と構造規定剤 (S D A) のモル比 (S D A / S i) は0以上0.5以下であることが好ましい。より好ましくは0.10以上、特に好ましくは0.20以上であり、また、より好ましくは0.40以下、特に好ましくは0.30以下である。S D A / S i を上記の範囲とすることで、CON型ゼオライトの結晶化が促進され、収率良くゼオライトを合成できる。また、原料（構造規定剤）のコストを抑えることができる。

[0052] 原料混合物中の水の割合は、特に限定されるものではないが、ケイ素 (S i) と水 (H₂O) のモル比 (H₂O / S i) として、10以上100以下であることが好ましい。より好ましくは15以上、特に好ましくは20以上であり、また、より好ましくは60以下、特に好ましくは30以下である。混合物中の水の割合を上記の範囲とすることで、反応時の粘度上昇による攪拌混合性の低下を抑えることができる。また、反応器当たりの生産性を高めることができる。

[0053] 原料混合物中の種結晶の割合は、特に限定されるものではないが、ケイ素（S i）と種結晶（S e e d）のモル比（S e e d／S i）として、0以上0.10以下であることが好ましい。より好ましくは0.01以上、特に好ましくは0.02以上であり、また、より好ましくは0.05以下、特に好ましくは0.03以下である。種結晶の量を上記の範囲とすることで、CON型構造を指向する前駆体量が十分なものとなり、結晶化を促進することができる。また、生成物中に含まれる種結晶由来の成分量が抑えられ、生産性を高めることができるため、生産コストを低減することができる。

[0054] 水熱合成温度は、特に限定されるものではないが、120℃以上200℃以下であることが好ましい。より好ましくは150℃以上、特に好ましくは160℃以上であり、また、より好ましくは190℃以下、特に好ましくは180℃以下である。反応温度を上記の範囲とすることで、CON型ゼオライトの結晶化時間を短縮することができる。また、一次粒子の小さなゼオライトを合成することができる。

[0055] 水熱合成時間は、特に限定されるものではないが、12時間以上20日間以下であることが好ましい。下限がより好ましくは1日以上、特に好ましくは3日以上であり、上限がより好ましくは14日間以下、特に好ましくは9日以下である。

[0056] 2. 2. B除去及びA I導入

結晶性ポロシリケートの骨格内からBを除去する方法としては、特に限定されるものではなく、酸処理や水蒸気処理といった従来公知の方法を採用できる。結晶性ポロジンコシリケートからB及びZ nを除去する方法、結晶性ポロガロシリケートからBを除去する方法、結晶性ポロアルミノシリケートからBを除去する方法、並びに、結晶性ポロフェリシリケートからBを除去する方法についても同様である。

[0057] Bを除去した結晶性ポロシリケートに対して、当該除去した部分の少なくとも一部にA Iを導入する方法は特に限定されるものではない。例えば、水にB除去後の結晶性ポロシリケートとアルミニウム源とを加えて攪拌し、加

熱する方法が挙げられる。この場合のアルミニウム源としては、上述したもののから適宜選択して用いることができる。

[0058] ポスト処理中のケイ素 (Si) とアルミニウム (Al) のモル比 (Si / Al) は 10 以上 1500 以下であることが好ましい。下限がより好ましくは 50 以上、特に好ましくは 100 以上であり、上限がより好ましくは 1000 以下、特に好ましくは 750 以下である。Si / Al をこのような範囲とすることで、十分な触媒活性を有するとともに、触媒寿命が一層向上したゼオライト触媒とすることができる。

[0059] 加熱温度は、特に限定されるものではないが、60℃以上200℃以下であることが好ましい。下限がより好ましくは80℃以上、特に好ましくは100℃以上であり、上限がより好ましくは175℃以下、特に好ましくは150℃以下である。

[0060] 2. 3. その他のポスト法

上述のポスト法では、結晶性ポロシリケートのホウ素を除去して Al を導入する方法を説明したが、あらかじめ亜鉛 (Zn) を含むシリケート、ゲルマニウム (Ge) を含むシリケート等を合成し、該亜鉛、ゲルマニウム等を除去して Al を導入する方法でポスト法を実施することも可能である。

この場合、亜鉛 (Zn) を含むシリケート、ゲルマニウム (Ge) を含むシリケート等の合成は 2. 1. と同様に、Zn、Ge 等の除去及び Al 導入は 2. 2. と同様に実施することができる。

[0061] シリケートに含まれていてもよい元素としては、周期表の 4 周期目の元素、周期表の 12 ~ 15 族の元素、または、その両方を満たす元素が挙げられ、その一例が、上述した亜鉛又はゲルマニウムである。本実施形態に係るゼオライト触媒における上記元素のモル比の例示は、上述の Si / Zn 比および Si / (B + Zn) 比と同様である。原料混合物中の上記元素のモル比の例示は、上述の結晶性ポロジンコシリケート合成の Si / Zn 比または上述の結晶性ポロゲルマノシリケート合成の Si / Ge 比と同様である。上記元素は 2 種類以上を併用してもよい。上記元素がゼオライト骨格内の特定のサ

イトに含まれ、その特定のサイト（例えば、従来とは異なるサイト）の元素がアルミニウムに置換されることで、本実施形態に係るゼオライトが得られるものと考えられる。

[0062] 一方、ゼオライト触媒のモル比（ S_i / Al ）を特定の範囲とする（例えば、下限を特定の値とする）ことで、本実施形態に係るゼオライト触媒を得ることもできる。この場合、本実施形態に係るゼオライト触媒のモル比（ S_i / Al ）は、100より高くてもよく、130より高くてもよく、170より高くてもよく、200より高くてもよく、230より高くてもよく、250より高くてもよく、一方で上限の例示は、上述のとおりである。このゼオライト触媒を製造する場合、ポスト処理中のケイ素（ S_i ）とアルミニウム（ Al ）のモル比（ S_i / Al ）（本明細書において、ポスト法に供するシリケートの S_i とポスト法に用いるアルミニウム源の Al とのモル比を表す。）は、150より高くてもよく、200より高くてもよく、250より高くてもよく、300より高くてもよく、350より高くてもよく、一方で上限の例示は、上述のとおりである。

[0063] シリケートが亜鉛又はゲルマニウム等の上記元素を含む場合、又は、ゼオライト触媒のモル比（ S_i / Al ）を高くした場合、シリケートの原料混合物中の S_i / B 比は低くなくても（例えば、 S_i / B 比が10より高い場合又は20より高い場合）、本実施形態に係るゼオライト触媒が得られやすい傾向にある。

上述の低 S_i / B 比で原料を仕込む方法、上述の亜鉛又はゲルマニウム等の元素を含める方法、及び、上述のモル比（ S_i / Al ）を高くする方法の中から、2以上の方法を組み合わせることで、本実施形態に係るゼオライト触媒を製造してもよい。

[0064] 以上、ポスト法によって本実施形態に係るゼオライト触媒を製造する方法について説明したが、本実施形態に係るゼオライト触媒の製造方法はポスト法に限定されるものではない。

[0065] 3. 低級オレフィンの製造方法

本発明はMTO法によって低級オレフィンを製造する方法としての側面も有する。すなわち、メタノール及び／又はジメチルエーテルを含む原料に、本実施形態に係るゼオライト触媒を接触させる工程を備える、低級オレフィンの製造方法である。低級オレフィンとは、エチレン、プロピレン、ブテンをいう。特に、プロピレン、ブテンが多いものが好ましい。

本実施形態により製造される低級オレフィンには、例えば、プロピレンが30モル%以上70モル%以下、ブテンが10モル%以上40モル%以下、エチレンが1モル%以上15モル%以下含まれ得る。

[0066] 上記MTO法において、原料であるメタノールやジメチルエーテルの詳細、反応操作や反応条件については公知であるため、本願では詳細な説明を省略する。例えば、上記の特許文献1（特開2013-245163号公報）に開示された「メタノール、ジメチルエーテル」「反応操作・条件」を採用できる。

[0067] 以上、本実施形態に係る低級オレフィンの製造方法においては、触媒寿命が向上されたゼオライト触媒を用いているため、長時間に亘って安定的に低級オレフィンを製造することができる。

実施例

[0068] 以下に実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に何ら限定されるものではない。

[0069] 1. CON型ゼオライト触媒（アルミノシリケート）の合成

〔実施例1〕

（結晶性ボロシリケートの合成）

1. 0M水酸化ナトリウム0.81g、1.05M N,N,N-トリメチルー（-）-cis-ミルタニルアンモニウムハイドロキサイド（以下「TMMAOH」と略記する。）水溶液1.18g及び水1.99gを混合し、これにホウ酸0.0825gを加えて攪拌した後に、シリカ源としてフュームドシリカ（Cab-O-Sil M-7D CABOT製）0.405gを加えて十分に攪拌した。さらに種結晶としてBEA型ボロシリケートを

0.0081 g 加えて、攪拌することにより反応混合物（以下、「原料ゲル」ということがある。）を調製した。

得られた原料ゲルをオートクレーブに仕込み、40 rpm 回転下 170℃、9 日間加熱した。生成物を濾過、水洗した後、100℃で一晩乾燥させた。乾燥後に、空気雰囲気下、600℃で6時間焼成し、ナトリウム型ゼオライト粉末（ボロシリケート）を0.397 g 得た。

[0070] （B 除去及び A I 導入）

得られたボロシリケートのゼオライト骨格内のホウ素を抜き、アルミニウムに置換することを目的として、以下の操作（ポスト処理）を行った。2 N 硝酸水溶液 20 ml に得られたボロシリケート 0.2 g を加え、還流下 100℃で20時間攪拌した。その後、ゼオライトを濾過、水洗した後、100℃で一晩乾燥させ、プロトン型ゼオライト粉末（シリケート）を得た。得られた粉末全量を、硝酸アルミニウム・9水和物 0.0031 g を溶解した水溶液 20 g に加え、還流下 100℃で2日間攪拌した。その後、ゼオライトを濾過、水洗した後、100℃で一晩乾燥させてプロトン型ゼオライト粉末（アルミノシリケート）を0.154 g 得た。

[0071] [実施例 2]

（結晶性ボロジンコシリケートの合成）

1.0 M 水酸化ナトリウム 0.54 g、1.05 M TMMAOH 水溶液 0.79 g 及び水 1.43 g を混合し、これにホウ酸 0.0275 g 及び酢酸亜鉛 0.0041 g を加えて攪拌した後に、シリカ源としてフュームドシリカ（Cab-O-Sil M-7D CABOT 製）0.27 g を加えて十分に攪拌した。さらに種結晶として BEA 型ボロシリケートを 0.0054 g 加えて、攪拌することにより原料ゲルを調製した。

得られた原料ゲルをオートクレーブに仕込み、40 rpm 回転下 170℃、7 日間加熱した。生成物を濾過、水洗した後、100℃で一晩乾燥させた。乾燥後に、空気雰囲気下、600℃で6時間焼成し、ナトリウム型ゼオライト粉末（ボロジンコシリケート）を0.213 g 得た。

[0072] (B、Zn除去及びAl導入)

得られたボロジンコシリケートのゼオライト骨格内のホウ素、亜鉛を抜き、アルミニウムに置換することを目的として、ポスト処理を行った。ポスト処理の方法は実施例1と同様の方法で実施し、プロトン型ゼオライト粉末（アルミノシリケート）を0.162g得た。

[0073] [実施例3]

(結晶性ボロジンコシリケートの合成)

1. 0M水酸化ナトリウム0.45g、1.05M TMMAOH水溶液0.79g及び水1.43gを混合し、これにホウ酸0.011g及び酢酸亜鉛0.0082gを加えて攪拌した後に、シリカ源としてフュームドシリカ（Cab-O-Sil M-7D CABOT製）0.27gを加えて十分に攪拌した。さらに種結晶としてBEA型ボロシリケートを0.0054g加えて、攪拌することにより原料ゲルを調製した。

得られた原料ゲルをオートクレーブに仕込み、40rpm回転下170℃、7日間加熱した。生成物を濾過、水洗した後、100℃で一晩乾燥させた。乾燥後に、空気雰囲気下、600℃で6時間焼成し、ナトリウム型ゼオライト粉末（ボロジンコシリケート）を0.228g得た。

[0074] (B、Zn除去及びAl導入)

得られたボロジンコシリケートのゼオライト骨格内のホウ素、亜鉛を抜き、アルミニウムに置換することを目的として、ポスト処理を行った。ポスト処理の方法は実施例1と同様の方法で実施し、プロトン型ゼオライト粉末（アルミノシリケート）を0.151g得た。

[0075] [実施例4]

(結晶性ボロアルミノシリケートの合成)

1. 0M水酸化ナトリウム0.36g、1.05M TMMAOH水溶液0.79g及び水0.72gを混合し、これにホウ酸0.011g及び硫酸アルミニウム0.0109gを加えて攪拌した後に、シリカ源としてフュームドシリカ（Cab-O-Sil M-7D CABOT製）0.27gを

加えて十分に攪拌した。さらに種結晶としてB E A型ボロシリケートを0.0054 g加えて、攪拌することにより原料ゲルを調製した。

得られた原料ゲルをオートクレーブに仕込み、40 rpm回転下200℃、2日間加熱した。生成物を濾過、水洗した後、100℃で一晩乾燥させた。乾燥後に、空気雰囲気下、600℃で6時間焼成し、ナトリウム型ゼオライト粉末（ボロアルミノシリケート）を0.260 g得た。

[0076] (B除去及びA⁺導入)

得られたボロシリケートのゼオライト骨格内のホウ素を抜き、アルミニウムに置換することを目的として、ポスト処理を行った。2 N硝酸水溶液25 mlに得られたボロアルミノシリケート0.25 gを加え、還流下100℃で20時間攪拌した。その後、ゼオライトを濾過、水洗した後、100℃で一晩乾燥させ、プロトン型ゼオライト粉末（アルミノシリケート）を得た。得られた粉末全量を、硝酸アルミニウム・9水和物0.0010 gを溶解した水溶液20 gに加え、還流下100℃で2日間攪拌した。その後、ゼオライトを濾過、水洗した後、100℃で一晩乾燥させてプロトン型ゼオライト粉末（アルミノシリケート）を0.175 g得た。

[0077] [比較例1]

1. 0 M水酸化ナトリウム0.54 g、1.05 M TMMAOH水溶液0.79 g及び水1.33 gを混合し、これにホウ酸0.055 g及び硫酸アルミニウム0.0030 gを加えて攪拌した後に、シリカ源としてフュームドシリカ（C a b - O - S i l M - 7 D C A B O T製）0.27 gを加えて十分に攪拌した。さらに種結晶としてB E A型ボロシリケートを0.0054 g加えて、攪拌することにより原料ゲルを調製した。

得られた原料ゲルをオートクレーブに仕込み、40 rpm回転下170℃、10日間加熱した。生成物を濾過、水洗した後、100℃で一晩乾燥させた。乾燥後に、空気雰囲気下、600℃で6時間焼成し、ナトリウム型ゼオライト粉末（ボロアルミノシリケート）を0.260 g得た。

得られた粉末を2 N硝酸アンモニウム水溶液中で80℃、1時間のイオン

交換を行い、その後濾過した。濾過した粉末を再び2 N硝酸アンモニウム水溶液中で80℃、1時間のイオン交換を行い、その後、濾過、乾燥してアンモニウム型ゼオライトを得た。その後空気雰囲気下、600℃で焼成してプロトン型ゼオライト（アルミノシリケート）を得た。

[0078] [比較例2]

（結晶性ボロシリケートの合成）

1. 0 M水酸化ナトリウム0.9 g、1.05 M TMMAOH水溶液1.58 g及び水7.72 gを混合し、これにホウ酸0.022 gを加えて攪拌した後に、シリカ源としてフュームドシリカ（Cab-O-Sil M-7D CABOT製）0.54 gを加えて十分に攪拌した。さらに種結晶としてBEA型ボロシリケートを0.0108 g加えて、攪拌することにより原料ゲルを調製した。

得られた原料ゲルをオートクレーブに仕込み、静置した状態において150℃、21日間加熱した。生成物を濾過、水洗した後、100℃で一晩乾燥させた。乾燥後に、空気雰囲気下、600℃で6時間焼成し、ナトリウム型ゼオライト粉末（ボロシリケート）を0.438 g得た。

[0079] （B除去及びA⁺導入）

得られたボロシリケートのゼオライト骨格内のホウ素を抜き、アルミニウムに置換することを目的として、以下のポスト処理を行った。0.01 M塩酸水溶液40 mlに得られたボロシリケート0.4 gを加え、還流下100℃で24時間攪拌した。その後、ゼオライトを濾過、水洗した後、100℃で一晩乾燥させ、プロトン型ゼオライト粉末（シリケート）を得た。得られた粉末全量を、硝酸アルミニウム・9水和物0.70 gを溶解した水溶液17.5 gに加え、還流下100℃で12時間攪拌した。その後、ゼオライトを濾過、水洗した後、100℃で一晩乾燥させてプロトン型ゼオライト粉末（アルミノシリケート）を0.328 g得た。

[0080] [比較例3]

1. 0 M水酸化ナトリウム0.45 g、1.05 M TMMAOH水溶液

0.79 g 及び水 1.43 g を混合し、これにホウ酸 0.011 g 及び硫酸アルミニウム 0.0038 g を加えて攪拌した後に、シリカ源としてフュームドシリカ (C a b - O - S i l M - 7 D C A B O T 製) 0.27 g を加えて十分に攪拌した。さらに種結晶として B E A 型ボロシリケートを 0.0054 g 加えて、攪拌することにより原料ゲルを調製した。

得られた原料ゲルをオートクレーブに仕込み、静置した状態において 170℃、7 日間加熱した。生成物を濾過、水洗した後、100℃で一晩乾燥させた。乾燥後に、空気雰囲気下、600℃で 6 時間焼成し、ナトリウム型ゼオライト粉末 (ボロアルミノシリケート) を 0.213 g 得た。その後のイオン交換及び焼成を実施例 5 と同様に行うことによりプロトン型ゼオライト (アルミノシリケート) を得た。

[0081] [比較例 4]

実施例 4 において、水熱合成後に得られたナトリウム型ゼオライト粉末 (ボロアルミノシリケート) を、比較例 1 と同様にイオン交換、焼成することによりプロトン型ゼオライト (アルミノシリケート) を得た。

[0082] [比較例 5]

実施例 4 において、硝酸処理、濾過、乾燥後に得られたプロトン型ゼオライト粉末 (アルミノシリケート) をそのままゼオライト触媒とした。

[0083] [実施例 5]

(結晶性ボロシリケートの合成)

1.0M 水酸化ナトリウム 0.45 g、1.32M T M M A O H 水溶液 0.63 g 及び水 1.99 g を混合し、これにホウ酸 0.011 g を加えて攪拌した後に、シリカ源としてフュームドシリカ (C a b - O - S i l M - 7 D C A B O T 製) 0.27 g を加えて十分に攪拌した。さらに種結晶として B E A 型ボロシリケートを 0.0054 g 加えて、攪拌することにより原料ゲルを調製した。

得られた原料ゲルをオートクレーブに仕込み、40rpm 回転下 170℃、4 日間加熱した。生成物を濾過、水洗した後、100℃で一晩乾燥させた

。乾燥後に、空気雰囲気下、600℃で6時間焼成し、ナトリウム型ゼオライト粉末（ボロシリケート）を0.214 g得た。

[0084] （B除去及びAⅠ導入）

得られたボロジンコシリケートのゼオライト骨格内のホウ素、亜鉛を抜き、アルミニウムに置換することを目的として、ポスト処理を行った。ポスト処理の方法は実施例1と同様の方法で実施し、プロトン型ゼオライト粉末（アルミノシリケート）を0.155 g得た。

[0085] [実施例6]

（結晶性ボロゲルマノシリケートの合成）

1. 0M水酸化ナトリウム0.45 g、1.32M TMMAOH水溶液0.63 g及び水1.99 gを混合し、これにホウ酸0.011 g、酸化ゲルマニウム0.028 gを加えて攪拌した後に、シリカ源としてフュームドシリカ（Cab-O-Sil M-7D CABOT製）0.27 gを加えて十分に攪拌した。さらに種結晶としてBEA型ボロシリケートを0.0054 g加えて、攪拌することにより原料ゲルを調製した。

得られた原料ゲルをオートクレーブに仕込み、40rpm回転下170℃、5日間加熱した。生成物を濾過、水洗した後、100℃で一晩乾燥させた。乾燥後に、空気雰囲気下、600℃で6時間焼成し、ナトリウム型ゼオライト粉末（ボロゲルマノシリケート）を0.201 g得た。

[0086] （B、Ge除去及びAⅠ導入）

得られたボロゲルマノシリケートのゼオライト骨格内のホウ素、ゲルマニウムを抜き、アルミニウムに置換することを目的として、ポスト処理を行った。ポスト処理の方法は実施例1と同様の方法で実施し、プロトン型ゼオライト粉末（アルミノシリケート）を0.162 g得た。

[0087] 2. ゼオライト触媒（アルミノシリケート）の評価

実施例1～6、比較例1～5に係るアルミノシリケートについて、以下の評価を行った。

[0088] <元素分析>

元素分析は、誘導結合プラズマ発光分光分析（ICP-AES）により行った。測定には島津製作所社製ICPE-9000を用いた。実施例1～6、比較例1～5について、合成したアルミノシリケートの組成を表2に示す。

[0089] <X線回折測定>

合成したアルミノシリケートのX線回折（XRD）測定は、リガク社製のRINT Ultimal IIを用いて行った。X線源はCuK α であり（X線出力：40kV、40mA）、読込幅は0.02°、走査速度は20.0°/minとした。測定により得られたXRDパターンを図2に示す。図2から、実施例1～4及び比較例1～5に係るアルミノシリケートは、いずれもCON型構造を有するゼオライトであることが確認された。

[0090] また、実施例5～6に係るアルミノシリケートのX線回折（XRD）測定は、PANalytical社製のX'Pert Pro MPDを用いて行った。X線源はCuK α であり（X線出力：40kV、30mA）、読込幅は0.016°、走査速度は4.0°/minとした。測定により得られたXRDパターンを図5に示す。図5から、実施例5～6に係るアルミノシリケートは、いずれもCON型構造を有するゼオライトであることが確認された。

[0091] <半値幅の解析>

半値幅の解析のためのX線回折（XRD）測定は、PANalytical社製のX'Pert Pro MPDを用いて行った。X線源はCuK α であり（X線出力：40kV、30mA）、読込幅は0.016°、走査速度は4.0°/minとした。この測定条件で得られたXRDパターンから求めた「（130）面のピークの半値幅」および「（510）面のピークの半値幅」を表2に示す。

表2で示す通り、平均一次粒子径が小さいサンプルは半値幅が大きい傾向にあることが分かる。比較例2に関しては、平均一次粒子径が大きいにもかかわらず半値幅が比較的大きくなっているが、本サンプルは一部多結晶を含

んだ粒子を平均一次粒子径として測定していたため、このような結果になったと考えられる。

[0092] < ^{27}Al －MAS－NMR>

^{27}Al －MAS－NMRは、アルミノシリケートをNMR用試料管にサンプリング後、塩化アンモニウム飽和水溶液を張ったデシケータ中に一晩以上放置し、十分に吸湿させた後で、密栓して1.0M塩化アルミニウム水溶液を標準物質（ -0.10 ppm ）として下記表1の条件で測定したものである。測定により得られた ^{27}Al －MAS－NMRスペクトルにおいて、 45 ppm 以上 70 ppm 以下の範囲における信号強度の積分強度面積（ A_1 ）に対する 57.5 ppm 以上 70 ppm 以下の範囲における信号強度の積分強度面積（ A_2 ）の割合（ $(A_2/A_1) \times 100(\%)$ ）を求めた。結果を表2に示す。

[0093] [表1]

表1

装置	Agilent社製Varian NMR Systems 400WB
プローブ	4mm ϕ T3HX CP/MAS用プローブ
観測核	^{27}Al
測定法	Single Pulse法
共鳴周波数	104.18MHz
パルス幅	1 μs (22.5°パルス相当)
MAS回転数	12kHz
待ち時間	0.1s
スペクトル幅	250kHz
測定温度	室温
積算回数	36000回
標準物質	1.0M塩化アルミニウム水溶液（ -0.10 ppm ）

[0094] <走査型電子顕微鏡>

走査型電子顕微鏡（SEM）測定は、日立ハイテクノロジーズ社製のS-5200を用いて行った。得られたSEM像から無作為に一次粒子50個を抽出し、その粒子の長径を測定し、粒径とした。求めた粒径の相加平均をもって平均一次粒子径とした。結果を表2に示す。また、参考までに、図4に

実施例 1 に係るゼオライト触媒についての SEM 画像を示す。図 4 に示す通り、実施例 1 に係るゼオライト触媒は、細かな一次粒子が凝集して二次粒子を形成している。

[0095] <低級オレフィンの製造>

実施例 1 ～ 6、比較例 1 ～ 5 で得られた CON 型ゼオライト触媒を用いて、低級オレフィンの製造を行った。

反応には、常圧固定床流通反応装置を用い、内径 4 mm の石英反応管に、実施例 1 ～ 6、比較例 1 ～ 5 で得られた CON 型構造を有するゼオライト 100 mg をそれぞれ充填した。メタノール 50.0 モル%、ヘリウム 50.0 モル% の混合ガスをメタノールの重量空間速度が 15 時間⁻¹ となるように反応器に供給し、450℃、0.1 MPa（絶対圧）で反応を行った。反応開始から 1 時間又は 2 時間毎（実施例 1 に関しては 2 時間又は 4 時間毎）にガスクロマトグラフィーで生成物の分析を行った。反応開始から 2 時間後のメタノール転化率、エチレン選択率、プロピレン選択率、ブテン選択率を表 2 に示す。尚、ここでいうメタノール転化率とはジメチルエーテルを含まないメタノール単独での転化率である。また、表 2 に記載の触媒寿命 L_1 、触媒寿命 L_2 は、それぞれメタノール転化率が 95% 以上および 90% 以上を維持する時間として定義した。

[0096]

[表2]

表2

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	実施例 5	実施例 6
TMAOH/Si	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.20	0.20
NaOH/Si	0.12	0.12	0.1	0.08	0.12	0.1	0.1	0.08	0.08	0.10	0.10
H ₂ O/Si	30	30	30	20	30	60	30	20	20	30	30
H ₃ BO ₃ /Si	0.2	0.1	0.04	0.04	0.2	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04
(CH ₃ COO) ₂ Zn/Si	-	0.005	0.01	-	-	-	-	-	-	-	-
GeO ₂ /Si	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.06
Al ₂ (SO ₄) ₃ /Si	-	-	-	0.007	0.002	-	0.0025	0.007	0.007	-	-
Seed/Si	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
H ₂ O/Si	333	333	333	333	-	167	-	-	-	333	333
Al(NO ₃) ₃ /Si	0.0025	0.0025	0.0025	0.005	-	0.33	-	-	-	0.0025	0.0025
Si/Al	399	276	289	109	228	99	192	84	297	262	246
Si/B	389	3438	n.d.	448	17	745	24	28	n.d.	481	n.d.
Si/Zn	-	7798	7023	-	-	-	-	-	-	-	-
Si/Ge	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	721
(130)面	0.193	0.176	0.163	0.125	0.144	0.147	0.133	0.114	0.111	0.126	0.121
(510)面	0.193	0.198	0.171	0.122	0.163	0.139	0.141	0.117	0.120	0.125	0.117
(A ₂ /A ₁) × 100 (%)	51.3	54.6	54.4	50.0	32.0	47.5	38.8	44.0	48.6	61.6	54.3
平均一次粒子径 (nm)	150	150	180	750	160	2900	360	660	820	570	940
メタノール転化率 (%)	96.6	99.4	98.8	100.0	100.0	73.7	100.0	99.0	96.7	99.6	99.1
エチレン選択率 (モル%)	2.5	3.3	3.2	5.2	2.9	1.9	4.2	7.0	3.0	3.3	3.3
プロピレン選択率 (モル%)	49.3	50.2	48.0	46.1	54.7	20.7	50.6	48.5	53.9	48.6	46.2
ブテン選択率 (モル%)	26.6	25.3	24.8	17.4	20.0	13.8	18.4	15.7	19.1	25.7	25.1
触媒寿命 L ₁ (hr)	24	26	24	6	20	1	12	2	2	28	10
触媒寿命 L ₂ (hr)	36	30以上 ^{*1}	38以上 ^{*2}	6	22	1	12	2	5	36	18

*1 30hr後のデータは無いが、30hr後の転化率は94.4%である。

*2 38hr後のデータは無いが、38hr後の転化率は92.7%である。

[0097] 表2に示す通り、実施例1～3、実施例5及び比較例1～5の結果を比較すると、積分強度面積に係る割合（ $(A_2/A_1) \times 100 (\%)$ ）が大きく、平均一次粒子径の小さなゼオライトは触媒寿命が長いことが分かる。また、実施例4、実施例6のゼオライトについては平均一次粒子径が比較的大きいため、実施例1～3と比較すると触媒寿命は短い、ほぼ同等の平均一次粒子径を持つ比較例4、5と比較すると、触媒寿命が長いことが分かる。実施例5については、平均一次粒子径が大きいにもかかわらず実施例1～3に匹敵する寿命を示している。これは積分強度面積に係る割合（ $(A_2/A_1) \times 100 (\%)$ ）が実施例1～3よりも大きいためだと考えられる。これらは積分強度面積に係る割合（ $(A_2/A_1) \times 100 (\%)$ ）が大きいゼオライトの触媒寿命が長いことを意味している。

[0098] 次に、本発明の別の側面について説明する。

別の側面は、以下の[1]～[10]である。以下において、「本実施形態」とは[1]～[10]の発明の実施形態を指す。

[1] 下記(1)～(2)を満たすCON型ゼオライト。

(1) その構造がInternational Zeolite Association (IZA) で規定されるコードでCONである。

(2) ケイ素とアルミニウムを含み、そのケイ素に対するアルミニウムのモル比が0.04以上である。

[2] Polymorph Bの結晶を有する[1]に記載のCON型ゼオライト。

[3] ケイ素に対するアルミニウムのモル比が0.08より大きい[1]または[2]に記載のCON型ゼオライト。

[4] ケイ素源と、アルミニウム源と、アルカリ金属元素源及び／またはアルカリ土類金属元素源と、有機構造規定剤及び水とを含む混合物の水熱合成により、International Zeolite Association (IZA) で規定されるコードでCONであるゼオライトを製造する方法であって、前記混合物中のケイ素に対するアルミニウムのモル比が0.01より大きいことを特徴とするC

ON型ゼオライトの製造方法。

[5] Polymorph Bの結晶を有するゼオライトを製造する方法である[4]に記載のCON型ゼオライトの製造方法。

[6] 混合物中のケイ素に対するアルミニウムのモル比が0.08以上である[4]または[5]に記載のCON型ゼオライトの製造方法。

[7] [4]～[6]に記載のCON型ゼオライトの製造方法により得られるCON型ゼオライト。

[8] [1]～[3]又は[7]に記載のCON型ゼオライトを含有する低級オレフィン又は芳香族炭化水素製造用触媒。

[9] [1]～[3]又は[7]に記載のCON型ゼオライトを含有する吸着材。

[10] [1]～[3]又は[7]に記載のCON型ゼオライトを含有する排ガス処理用触媒。

[0099] 本実施形態は、アルミニウム含有量の多いCON型ゼオライトの製造方法、及び該方法で製造され、従来のホウ素を主原料として二段階で合成した場合よりも触媒性能・安定性の高いCON型ゼオライト、及びその用途に関するものである。

[0100] ゼオライトはその骨格構造に由来する細孔による分子ふるい効果やイオン交換能、触媒能、吸着能などの特性をっており、現在、吸着材、イオン交換剤、工業触媒、環境触媒として幅広く利用されている。

[0101] CON型ゼオライトは、酸素10員環と二種類の酸素12員環の細孔を有するゼオライトの一つであり、International Zeolite Association（以下これを、「IZA」と略称することがある。）が定める構造コードでCONに分類されるトポロジーを有する。CON型ゼオライトは、異なるサイズの大きな細孔を有することから、低級オレフィン及び芳香族製造用触媒、吸着材、排ガス処理用触媒として期待されている。

[0102] CON型ゼオライトとしては、ボロケイ酸塩としてのCIT-1（[B]

-CON)、SSZ-33 ([B]-CON)、アルミノケイ酸塩としてのSSZ-26 ([Al]-CON)、ゲルマノケイ酸塩としてのITQ-24 ([Ge]-CON)が知られている。

[0103] CIT-1は、ホウ素を主成分とするCON型ゼオライトであり、Polymorph Bの単一成分である。一般的な製造方法としては、米国特許5512267号が基本になるものであり、ここでは、具体的な製造方法として、フュームドシリカとホウ酸ナトリウムを原料として、有機構造規定剤としてN,N,N-トリメチルー*cis*-ミルタニルアンモニウムハイドロキサイド、アルカリ源としてNaOHを加え、175℃、7日間水熱合成することにより、ホウ素を含有するCIT-1ゼオライト(Si/B₂比50)を得ている。米国特許5512267号の特許請求の範囲では、T原子にケイ素、ゲルマニウム、アルミニウム、ガリウム、鉄、チタン、バナジウム、その混合組成での合成が可能だとしているが、実際には実施例は実質全てが、ケイ素とともにホウ素を主成分として含有する[B]-CONである。また、実施例でのアルミニウムを含有する[Al]-CON合成では、[B]-CONを合成した後、硝酸アルミニウム水溶液でのイオン交換により、アルミニウムを導入する手法を取っている。

[0104] Am. Chem. Soc. Catal., 5, 4268 (2015)、特開2013-245163では、ホウ素とともに少量のアルミニウムを含むボロアルミノケイ酸塩の水熱合成による直接の製造方法が開示されている。具体的には、ホウ素を主成分としてSi/B₂比50において、硫酸アルミニウムを添加して、Si/Al₂比200~400で水熱合成を行うことで、Si/B₂比50~74、Si/Al₂比218~310の[B, Al]-CONを製造できることを開示している。しかしながら、Si/Al₂比が200未満の組成では、[B, Al]-CONを製造できないというデータが示されている。このことから裏付けられる通り、CIT-1がホウ素を主成分としてのみ合成可能であるゼオライトであるということは、このCIT-1が発明されてから20年が経過する今の技術常識である。

- [0105] SSZ-33は、CIT-1と同様に、ホウ素を主成分とするCON型ゼオライトであるが、積層様式の異なるPolymorph A/B (70 : 30) の連晶である。その製造方法は、米国特許4963337号で開示され、フュームドシリカとホウ酸ナトリウムを原料として、有機構造規定剤として、N, N, N-トリメチルトリシクロ [5. 2. 1. 0^{2, 6}] -デカン-アンモニウムハイドロキサイドを用いて合成することで、Si/B₂比30～50のボロケイ酸塩を合成できることが記載されている。CIT-1と同様に、実施例でのアルミニウムの導入は、水熱合成によりボロケイ酸塩を得た後、硝酸アルミニウム水溶液でのイオン交換により行っている。
- [0106] 一方、SSZ-26は、アルミニウムを主成分とするCON型ゼオライトであるが、積層様式の異なるPolymorph A/B (85 : 15) の連晶である。その製造方法は、米国特許4910006号で開示され、具体的な製造方法として、フュームドシリカ、Y型ゼオライトを原料として、有機構造規定剤としてヘキサメチル [4. 3. 3. 0] プロペラン-8, 11-ジアンモニウムカチオンを用いて合成することで、Si/Al₂比25～35のアルミノケイ酸塩を得ている。
- [0107] また、ITQ-24は、ゲルマニウムを主成分とするCON型ゼオライトであり、CIT-1とは積層様式の異なるPolymorph Cの単一成分である。その製造方法は、J. Am. Chem. Soc., 125, 7820 (2003) で開示され、具体的な製造方法として、テトラエトキシシランと酸化ゲルマニウム、アルミニウムイソプロポキサイドを原料として、有機構造規定剤としてヘキサメトニウムハイドロキサイドを加え、175℃、15日間水熱合成することにより、ケイ素とともにゲルマニウムを主成分とする [Ge, Al] -CON (Si/Ge₂=10, Si/Al₂=37) を得ている。
- [0108] 上述の通り、CON型構造を有するゼオライトとして、CIT-1、SSZ-26、SSZ-33、ITQ-24が挙げられるが、それらは構成元素が異なるだけでなく、Polymorph特性が異なるため、それぞれXR

Dパターンで特徴づけられ、異なる物質として扱われる。

[0109] しかしながら、上記の公知の方法には諸種の問題があり、必ずしも満足する結果は得られていない。

米国特許5512267号、特開2013-245163号公報及びAm. Chem. Soc. Catal., 5, 4268 (2015)に開示された方法では、ケイ素とホウ素を主成分とするCON型ゼオライト(CIT-1)であるため、アルミニウム含有量の多いCON型ゼオライトを得るためには、初めにポロケイ酸塩を合成し、その後のポスト処理により、アルミニウムを導入するという二段階の工程を経る必要があり、そのため製造コストが高くなるという課題があった。また、ポロケイ酸塩のホウ素含有量(Si/B₂モル比50程度)の上限があるため、それ以上のアルミニウムを骨格内に導入することができないという課題があった。さらに、ゼオライト骨格へのAl挿入が不完全となる場合があり、骨格外のアルミニウム種が多くなる傾向があり、アルミニウム種の安定性が低いゼオライトになりやすい傾向がある。

[0110] また、米国特許4963337号に開示された方法では、上述のCIT-1と同様、ケイ素とホウ素を主成分とするCON型ゼオライト(SSZ-33)であるため、アルミニウム含有量の多いCON型ゼオライトを得るためには、水熱合成工程とポスト処理工程の二段階の製造工程が必要となり、またアルミニウム導入量にも上限があった。また、使用する有機構造規定剤が非常に複雑な構造で高価なため、製造コストが高くなるという課題があった。さらに、有機構造規定剤で規定される結晶構造が、Polymorph A/Bの混晶となることが避けられないという課題があった。

[0111] 米国特許4910006号に開示された方法では、ケイ素とアルミニウムを主成分とするCON型ゼオライト(SSZ-26)であるため、比較的アルミニウム含有量の高いCON型ゼオライトを製造することができるが、アルミニウム導入量の範囲がSi/Al₂比25~35と狭い範囲に限定されてしまうという課題があった。また、SSZ-33と同様、使用する有機構造

規定剤が非常に複雑な構造で高価なため、製造コストが高くなるという課題があった。さらに、有機構造規定剤で規定される結晶構造が、Polymorph A/Bの混晶となることが避けられないという課題があった。

[0112] J. Am. Chem. Soc., 125, 7820 (2003)に開示された方法では、ケイ素とゲルマニウムを主成分とするCON型ゼオライト (ITQ-24) であるため、アルミニウム導入量は限定され、また、加水分解を受けやすいゲルマニウム種を多く含むため、骨格の安定性が低いという課題があった。

[0113] 本発明の別の側面では、水熱合成により一段階で、アルミニウム含有量の多いCON型ゼオライトを製造する方法と、この方法により製造された、従来のCON型ゼオライトよりも触媒性能の高いCON型ゼオライトと、このCON型ゼオライトよりなる触媒を提供することを課題とする。また、加えて、本発明の別の側面は、Al含有量を幅広く自由に調整できるCON型ゼオライトの製造方法を提供することにより、さらには、Al/Si比が0.04以上のCON型ゼオライトを提供することを課題とする。

[0114] 本発明者らは上記課題を解決するために鋭意検討を重ねた結果、水熱合成の原料混合物中のケイ素とアルミニウムの比率を特定の範囲に制御することにより、従来存在し得なかったアルミニウム含有量の高いCON型ゼオライトを得ることができ、その収率も高いこと、また、この方法により製造したCON型ゼオライトが、従来のホウ素を主成分とする[B]-CON型ゼオライトのポスト処理によりアルミニウムを導入した[Al]-CON型ゼオライトよりも、触媒活性及び吸着特性に優れていること、そして、任意のAl/Si比のCON型ゼオライトを製造することができ、Al/Si比0.04以上のCON型ゼオライトの製造も可能であることを見出し、本発明の別の側面に到達した。

[0115] 本発明の別の側面によれば、高価な構造規定剤を使用せずに、一段階の水熱合成により、アルミニウム含有量の多いCON型ゼオライトを製造することができる。しかも、本発明の別の側面により得られるアルミニウム含有量

の多いCON型ゼオライトは、従来のホウ素を主原料として二段階で合成したCON型ゼオライトより、触媒活性、吸着特性に優れ、低級オレフィン及び芳香族製造用触媒、吸着材、排ガス処理用触媒、特に炭化水素の吸着剤として好適に用いることができる。また、本発明の別の側面の製造方法により、 Al/Si 比が0.04以上のCON型ゼオライトを製造することができる、これを炭化水素の吸着剤として使用することで、優れた吸着能を有する吸着剤とすることができる。また、得られるCON型ゼオライトのAl含有量を幅広く調整することができる。

[0116] 以下に本発明の別の側面を実施するための代表的な態様を具体的に説明するが、本発明の別の側面は、その要旨を超えない限り、以下の態様に限定されるものではなく、種々変形して実施することができる。

[0117] 以下、本発明の別の側面（以下、本実施形態とも称する）について詳細に説明する。

1. 本実施形態のCON型ゼオライト

（構造）

本実施形態のゼオライトは、CON型構造を有する。CON型のゼオライトについては、既出の第1の実施形態と同様である。

[0118] その構造は、X線回折のデータにより特徴付けられる。ただし、実際に作製されたゼオライトを測定する場合には、ゼオライトの成長方向や、構成する元素の比、吸着した物質、欠陥の存在、乾燥状態などの影響を受け、各ピークの強度比やピーク位置に若干のずれを生じるため、IZAの規定に記載されたCON構造の各パラメータと全く同じ数値が得られるわけではなく、10%程度の幅は許容される。

第1の形態におけるCON型のゼオライトの各ピークの強度比やピーク位置についても、10%程度の幅は許容される。

[0119] 本実施形態のCON型ゼオライトは、Polymorph Bの結晶を有していてもよく、さらには、Polymorph Bの単一結晶であってもよい。Polymorph Bの結晶とは、例えば下記表3A及びBに示す

格子面間隔 d (Å) を有する結晶である (表 3 A : 有機構造規定剤を含む状態, 表 3 B : 有機構造規定剤を含まない状態)。格子面間隔は、製造方法等の違いにより、表 3 A 及び B の数値から、 2θ として $\pm 0.3^\circ$ 、各格子面間隔 d に対して $\pm 2\%$ 程度の幅は許容される。格子面間隔の測定方法は、後述の実施例の通りである。表 3 A に示す格子面間隔のうち、Polymorph B の結晶形である CIT-1 を同定する上で主要な格子面間隔 d は、 9.86 Å (9.77)、 6.26 Å (6.26)、 5.84 Å (5.79)、 5.67 Å (5.68)、 4.91 Å (4.88)、 4.54 Å (4.51)、 3.73 Å (3.72)、 3.68 Å (3.66) である (括弧内の数値は、表 3 B の有機構造規定剤を含まない状態での値)。本実施形態の CON 型ゼオライトは、これらの 8 つ面間隔のうち、少なくとも 6 つ以上、好ましくは 7 つ以上、より好ましくは 8 つ全て一致するものである。また、表 3 A 及び B に示す全格子面間隔のうち、少なくとも 85% 以上、好ましくは 90% 以上、より好ましくは 95% 以上一致するものである。

本実施形態の CON 型ゼオライトにおける Polymorph B の含有割合は特に限定されるものではないが、重量基準で 25% 以上でもよく、50% 以上でもよく、75% 以上でもよく、100% でもよい。

[表3A]

表3A

2 Theta(°) ^(a)	d(Å)	Relative Intensity [I/I ₀ × 100]
7.74	11.41	非常に強
8.35	10.58	弱
8.96	9.86	弱
13.14	6.73	弱
14.14	6.26	弱
15.17	5.84	弱
15.63	5.67	弱
16.67	5.31	非常に弱
18.04	4.91	非常に弱
19.56	4.54	弱
20.20	4.39	中
21.27	4.17	弱
21.90	4.06	中
22.86	3.89	中
23.83	3.73	弱
24.20	3.68	弱
25.07	3.55	弱
26.46	3.37	中
27.66	3.22	非常に弱
27.96	3.19	非常に弱
28.59	3.12	弱
28.90	3.09	弱
29.59	3.02	非常に弱
30.25	2.95	非常に弱
30.78	2.90	非常に弱
31.43	2.84	非常に弱
31.84	2.81	非常に弱
33.13	2.70	非常に弱
35.25	2.54	非常に弱
35.65	2.52	非常に弱
36.82	2.44	非常に弱
37.17	2.42	非常に弱

^(a) (±0.3)

[表3B]

表3B

2 Theta(°) ^(a)	d(Å)	Relative Intensity [I/I ₀ × 100]
7.77	11.36	非常に強
8.35	10.58	弱
9.04	9.77	弱
13.19	6.71	弱
14.14	6.26	弱
15.30	5.79	非常に弱
15.60	5.68	非常に弱
16.70	5.30	非常に弱
18.16	4.88	非常に弱
19.69	4.51	非常に弱
20.25	4.38	弱
21.37	4.15	弱
21.95	4.05	弱
23.07	3.85	中
23.93	3.72	非常に弱
24.32	3.66	非常に弱
25.25	3.52	弱
26.52	3.36	弱
27.73	3.22	非常に弱
28.53	3.13	非常に弱
28.93	3.08	弱
29.64	3.01	非常に弱
30.45	2.93	非常に弱
31.51	2.84	非常に弱
33.32	2.69	非常に弱
35.45	2.53	非常に弱
35.71	2.51	非常に弱
36.90	2.43	非常に弱

^(a) (±0.3)

[0120] ここで、上表のXRDピーク強度比と、実際のXRDパターンにおける $I/I_0 \times 100$ で示されるXRDピークの数値との関係は下表3Cに示す通りである。上記表3A及びBにおいて、 I 及び I_0 は以下のとおりである。

I : 各格子面間隔 d におけるX線回折強度

I_0 : XRDパターンにおいて最大のXRDピーク強度を有するX線回折強度

[表3C]

表 3 C

X線回折ピーク強度比	Relative Intensity [$I/I_0 \times 100$]
非常に強	90以上
強	70以上90未満
中	30以上70未満
弱	10以上30未満
非常に弱	10未満

[0121] (構成成分)

本実施形態のCON型ゼオライトは、ケイ素と酸素以外の成分としてアルミニウムを含み、T原子中にケイ素原子とアルミニウム原子を90mol%以上含む。また、T原子中に、ホウ素、ガリウム、及び鉄から選ばれる少なくとも1種の元素M（以下、単に「元素M」という。）を含んでいてもよい。

本実施形態のゼオライトは、T原子中にケイ素以外にアルミニウムを主成分として含有するため、酸強度の高い活性点を発現し、メタノールや炭化水素の転換反応の活性点として働くため、触媒性能に優れる。炭化水素等の吸着材として用いる場合、アルミニウム量が多い方が、吸着量が多く、脱離温度が高くなる傾向にあるため好ましい。また、自動車等の排気ガス処理用のSCR触媒として用いる場合、アルミニウム量の多い触媒の方が、特にスタート時の低温での動作時の排ガス処理効率に優れる。

[0122] 本実施形態のゼオライトとしては、好ましくはT原子がケイ素とアルミニウムからなるアルミノケイ酸塩、ボロアルミノケイ酸塩、ガロアルミノケイ酸塩、フェリアルミノケイ酸塩、ボロガロアルミノケイ酸塩、ボロフェリアルミノケイ酸塩であり、より好ましくはアルミノケイ酸塩、ボロアルミノケイ酸塩、フェリアルミノケイ酸塩であり、さらに好ましくはT原子がケイ素とアルミニウムからなるアルミノケイ酸塩、ケイ素とアルミニウムとホウ素からなるボロアルミノケイ酸塩である。

[0123] また、本実施形態のゼオライトは、前記の元素以外に、その他の元素を含んでいてもよい。その他の元素としては、特に限定されないが、亜鉛（Zn

）、ゲルマニウム（Ge）、チタン（Ti）、ジルコニウム（Zr）、錫（Sn）等が挙げられる。これらの構成元素は1種類でも2種類以上でもよい。

[0124] （ケイ素に対するアルミニウムのモル比）

本実施形態のゼオライトのケイ素に対するアルミニウムのモル比（Al/Si）は、通常0.01以上、好ましくは0.02以上、より好ましくは0.04以上、さらに好ましくは0.05以上、特に好ましくは0.08より大きいことであり、通常0.30以下、好ましくは0.20以下、より好ましくは0.15以下、さらに好ましくは0.13以下、特に好ましくは0.10以下である。前記Al/Siモル比が上記の範囲にあることで、酸強度の高い酸点が十分量となり、有機化合物原料の転化反応において、高い有機化合物の吸着能、高い転化活性及びオレフィン相互変換活性が得られる。またコーク付着による触媒の失活、ケイ素以外のT原子の骨格からの脱離、酸点当たりの酸強度の低下といった現象を防ぐことができる。また、吸着材として用いる場合でも、前記Al/Siモル比が上記の範囲にあることで、Al由来の吸着サイトが多くなるため、高い吸着能が得られる。さらに、吸着能が高いことで、脱離温度が高くなり、低温下での脱着を抑制することができる。例えば、炭化水素等の吸着材、特に、自動車エンジンから排出される炭化水素を吸着する吸着材（ハイドロカーボントラップ材）として用いた場合、内燃機関の低温開始の間（低温の間）、排出される炭化水素成分を多く吸着しておくことができる。また、SCR触媒として用いる場合でも、前記Al/Siモル比が上記の範囲にあることで、触媒としての活性点が多いため、窒素酸化物を含む排ガスに対して高い浄化性能を持つことが利点である。例えば、トラックでは700℃以下と比較的低温で、水蒸気を含むガス雰囲気下でSCR触媒として用いるため、水蒸気による骨格内Alの脱Alは進行しにくい。従って窒素酸化物を含む排ガスの浄化性能が優先され、ゼオライト骨格中の活性点が多い、すなわちAl/Siモル比が大きいゼオライトの使用が望まれる。一方、Al/Siモル比が小さいゼオライトは、ゼオ

ライト骨格中のAl量が少ないことから水蒸気を含む高温のガス雰囲気下でも構造が崩壊しにくい利点がある。ディーゼル乗用車やガソリン車では800℃以上で水蒸気を含むガス雰囲気下にSCR触媒として用いるため、高い水蒸気耐性を求められる。従って、Al/Siモル比が小さいゼオライトの使用が望まれる。なかでも、Al/Siモル比が0.04以上のCON型ゼオライトは過去に得られたことがなく、新規な物質である。これらを総合して、骨格内のAlの脱離の影響が小さく、有機化合物原料の転化反応、吸着材、排ガス処理用触媒として高い触媒性能及び吸着性能を得るためには、Al/Siモル比は好ましくは、0.04以上0.13以下、より好ましくは0.05以上0.10以下である。

[0125] (ケイ素に対するホウ素のモル比)

本実施形態のゼオライトのケイ素に対するホウ素のモル比(B/Si)は、通常0以上、好ましくは0.00002以上、より好ましくは0.0002以上、さらに好ましくは0.0004以上、特に好ましくは0.0008以上、通常0.04以下、好ましくは0.02以下、より好ましくは0.008以下、さらに好ましくは0.004以下、特に好ましくは0.002以下である。前記B/Siモル比が上記の範囲にあることで、一般的に、アルミニウムの方がホウ素よりも骨格からの脱離が起こりにくいため、B/Siモル比が低い、すなわち、ホウ素含有量が相対的に低減されたものである方が、骨格からの脱離による構造崩壊を抑制できるため好ましい。

[0126] (アルミニウムに対するホウ素のモル比)

本実施形態のゼオライトの結晶内に含まれるホウ素含有量は、特に限定されるものではないが、少ない方が好ましく、アルミニウムに対するホウ素のモル比(B/Al)は、通常1.0以下、好ましくは0.2以下、より好ましくは0.02以下、さらに好ましくは0.002以下、特に好ましくは0.0002以下である。一般的に、アルミニウムの方がホウ素よりも骨格からの脱離が起こりにくいため、B/Alモル比が低い、すなわち、ホウ素含有量が相対的に低減されたものである方が、骨格からの脱離による構造崩壊

を抑制できるため好ましい。

[0127] 本実施形態のゼオライトのSi、Al、M (B, Fe, Ga) の含有量は、通常、ICP元素分析や蛍光X線分析で測定できる。蛍光X線分析は、標準試料中の分析元素の蛍光X線強度と分析元素の原子濃度との検量線を作成し、この検量線により、蛍光X線分析法(XRF)でゼオライト試料中のケイ素原子、アルミニウム、ガリウム、鉄原子の含有量を求めることができる。なお、ホウ素元素の蛍光X線強度は比較的小さいため、ホウ素原子の含有量はICP元素分析で測定することが好ましい。

[0128] (フッ素含有量)

本実施形態のゼオライトの結晶内に含まれるフッ素含有量は、特に限定されるものではないが、少ない方が好ましく、通常5000ppm以下、好ましくは1000ppm以下、より好ましくは100ppm以下、最も好ましくは0ppmである。ゼオライトの結晶内に含まれるフッ素含有量を上記の範囲とすることで、十分な比表面積が得られ、また、炭化水素成分の高い結晶内拡散性が得られ、有機化合物原料の転化活性が高くなる。

[0129] (全酸量)

本実施形態のゼオライトの全酸量(以下、全酸量という)は、前記ゼオライトの結晶細孔内に存在する酸点の量と、前記ゼオライトの結晶外表面酸点の量(以下、外表面酸量という)の総和である。全酸量は、特に限定されるものではないが、通常0.10mmol/g以上、好ましくは0.30mmol/g以上、より好ましくは0.40mmol/g以上、さらに好ましくは0.50mmol/g以上、特に好ましくは0.60mmol/g以上である。また、通常1.5mmol/g以下、好ましくは1.2mmol/g以下、より好ましくは1.0mmol/g以下、さらに好ましくは0.90mmol/g以下、特に好ましくは0.80mmol/g以下である。全酸量を上記の範囲とすることで、有機化合物原料の転化活性が担保されるとともに、ゼオライトの細孔内部におけるコーク生成が抑制され、分子の結晶内拡散性を維持することができる点で好ましい。また、吸着材として用いた場

合には、前記全酸量が上記の範囲にあることで、吸着サイトが多くなるため、高い吸着能が得られる。SCR触媒として用いる場合でも、触媒としての活性点が多くなり、窒素酸化物を含む排ガスに対して高い浄化性能を持つことが利点である。

[0130] なお、ここでの全酸量は、アンモニア昇温脱離 (NH_3 -TPD) における脱離量から算出される。具体的には、前処理としてゼオライトを真空下 500°C で 30 分間乾燥させた後、前処理したゼオライトを 100°C で過剰量のアンモニアと接触させて、ゼオライトにアンモニアを吸着させる。得られたゼオライトを 100°C で真空乾燥する（または、 100°C で水蒸気と接触させる）ことにより、該ゼオライトから余剰アンモニアを除く。次いでアンモニアの吸着したゼオライトを、ヘリウム雰囲気下、昇温速度 $10^\circ\text{C}/\text{分}$ で加熱して、 $100-600^\circ\text{C}$ におけるアンモニア脱離量を質量分析法で測定する。ゼオライト当たりのアンモニア脱離量を全酸量とする。但し、本実施形態における全酸量は、TPDプロファイルをガウス関数によって波形分離し、そのピークトップを 240°C 以上に有する波形の面積の合計とする。この「 240°C 」は、ピークトップの位置の判断のみに用いる指標であって、 240°C 以上の部分の面積を求めるという趣旨ではない。ピークトップが 240°C 以上の波形である限り、当該「波形の面積」は、 240°C 以外の部分も含む全面積を求める。 240°C 以上にピークトップを有する波形が複数ある場合には、それぞれの面積の和とする。

[0131] 本実施形態の全酸量には、ピークトップを 240°C 未満に有する弱酸点由来の酸量は含めないものとする。これは、TPDプロファイルにおいて、弱酸点由来の吸着と物理吸着との区別が容易ではないためである。

[0132] （外表面酸量）

本実施形態のゼオライトの結晶外表面酸量は、特に限定されるものではないが、ゼオライトの全酸量に対して、通常 10% 以下、好ましくは 8% 以下、より好ましくは 5% 以下である。外表面酸量が大きすぎる場合には、外表面酸点で起こる副反応によりゼオライト細孔特有の形状選択性が得られ難く

なり、選択性が低下する傾向がある。前記ゼオライトの外表面酸量を、上記範囲に調整する方法としては、特に限定はされないが、通常、前記ゼオライトの外表面のシリル化、水蒸気処理、熱処理等の方法が挙げられる。また、ゼオライトを成形する際にバインダーと前記ゼオライトの外表面酸点を結合させる、といった方法が挙げられる。

[0133] 外表面酸量は、4-プロピルキノリン、4-ブチルキノリン等のゼオライト細孔内に入らない大きさのプロープ分子をゼオライト表面の酸点に吸着させ、次いで昇温により吸着した分子を触媒から脱離させたときの触媒重量当たりのプロープ分子の量（脱離量）から算出される。具体的に外表面酸量とは、前処理として真空下500℃で1時間乾燥させた後、200℃-240℃の減圧条件下でプロープ分子の蒸気と接触吸着させ、200℃-240℃での排気、及びヘリウム流通により余剰プロープ分子を除いて得られたゼオライトの、ヘリウム雰囲気下、昇温速度10℃/分で加熱して、100℃-600℃におけるプロープ分子の脱離量を質量分析法で測定する。但し、本実施形態における外表面酸量は、全酸量同様、TPDプロファイルをガウス関数によって波形分離し、そのピークトップを240℃以上に有する波形の面積の合計とする。

[0134] (イオン交換サイト)

本実施形態のゼオライトのイオン交換サイトは、特に限定されない。通常、プロトンであるか（以下、「プロトン型」「H型」ともいう）、一部がリチウム（Li）、ナトリウム（Na）、カリウム（K）やセシウム（Cs）等のアルカリ金属；マグネシウム（Mg）、カルシウム（Ca）、ストロンチウム（Sr）やバリウム（Ba）等のアルカリ土類金属；等の金属イオンである。イオン交換サイトは、細孔空間における金属占有容積低減による分子拡散性向上の観点からは、好ましくはプロトン、ナトリウム、カリウム、カルシウムであり、より好ましくはプロトン、ナトリウム、カリウムであり、さらに好ましくはプロトン、ナトリウムであり、特に好ましくはプロトンである。以下、例えばNaイオンで交換されているものを「Na型」という

ことがある。なお、アンモニウム (NH_4) でイオン交換されたものは、反応条件の高温下でアンモニアが脱離するため、通常プロトン型と同等に扱う。

[0135] (アルカリ金属／アルカリ土類金属含有量)

本実施形態のゼオライト中のアルカリ金属及びアルカリ土類金属の合計の含有量としては、特に限定されないが、通常0.005質量%以上、好ましくは0.01質量%以上、より好ましくは0.1質量%以上、さらに好ましくは0.5質量%以上、通常10質量%以下、好ましくは5質量%以下、より好ましくは3質量%以下、さらに好ましくは1質量%以下である。アルカリ金属及びアルカリ土類金属の合計の含有量を上記の範囲とすることで、ゼオライトの酸量や細孔空間容積を調整することができるため、反応時のコーク蓄積を抑制することができる点で好ましい。また熱的/水熱的安定性が高くなり、劣化を抑制することができる点でも好ましい。

[0136] (平均一次粒子径)

本実施形態のゼオライトの平均一次粒子径は、特に限定されるものではないが、通常0.03 μm 以上、好ましくは0.05 μm 以上、より好ましくは0.1 μm 以上、さらに好ましくは0.15 μm 以上、特に好ましくは0.20 μm 以上であり、通常5 μm 以下、好ましくは2 μm 以下、より好ましくは1 μm 以下、さらに好ましくは0.60 μm 以下、特に好ましくは0.40 μm 以下である。上記範囲とすることで、触媒反応におけるゼオライト結晶内の拡散性及び触媒有効係数が十分高くなり、ゼオライト結晶性が十分なものとなり、耐水熱安定性が高い点で好ましい。

[0137] なお、本実施形態における平均一次粒子径とは、粒界が確認されない最小粒子の粒子径に相当する。したがって、光散乱法などで測定される凝集体の粒子径とは異なる。平均粒子径は、走査型電子顕微鏡（以降、「SEM」と略記する。）又は透過型電子顕微鏡（以降、「TEM」と略記する。）による粒子の観察において、粒子を任意に50個以上測定し、その一次粒子の粒子径を平均して求められる。粒子径は粒子の投影面積と等しい面積を持つ円の直径（円相当径）とした。尚、本実施形態においては、一次粒子は単体の

粒子として存在していなくてもよく、凝集等により二次粒子を形成していてもよい。二次粒子を形成していたとしても、SEM又はTEM画像において二次粒子の表面の一次粒子を判別可能である。

[0138] (BET比表面積)

本実施形態のゼオライトのBET比表面積は、特に限定されるものではないが、通常 $300\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、好ましくは $400\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、より好ましくは $500\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であり、通常 $1000\text{ m}^2/\text{g}$ 以下、好ましくは $800\text{ m}^2/\text{g}$ 以下、より好ましくは $750\text{ m}^2/\text{g}$ 以下である。上記範囲にあることで、細孔内表面に存在する活性点が十分多く、触媒活性が高くなるため好ましい。なお、BET比表面積は、JIS 8830（ガス吸着による粉体（固体）の比表面積測定方法）に準じた測定方法によって測定できる。吸着ガスとして窒素を使用し、1点法（相対圧： $p/p_0=0.30$ ）でBET比表面積を求められる。

[0139] (細孔容積)

本実施形態のゼオライトの細孔容積は、特に限定されるものではないが、通常 0.10 ml/g 以上、好ましくは 0.15 ml/g 以上、より好ましくは 0.20 ml/g 以上であり、通常 0.50 ml/g 以下、好ましくは 0.40 ml/g 以下、より好ましくは 0.35 ml/g 以下である。上記範囲にあることで、細孔内表面に存在する活性点が十分多く、炭化水素成分の吸着が促進され、触媒活性が高くなるため好ましい。細孔容積は相対圧法により得られる窒素の吸着等温線から求める値であることが好ましい。

[0140] (^{29}Si -NMR)

本実施形態のCON型ゼオライトが、結晶性に優れていることは、バルクとしての Si/Al_2 比と、焼成後の ^{29}Si -NMRにて求めた Si/Al_2 比の差が小さいことによっても示される。すなわち、焼成後のCON型ゼオライトの元素分析で求めた Si/Al_2 比は、水熱合成時あるいは焼成により、骨格が壊れてしまった部分のケイ素とアルミニウムを含んだバルクとしての Si/Al_2 比であり、それに対し、焼成後の ^{29}Si -NMRにて求めた Si

／ Al_2 比は、焼成後もゼオライト骨格中に保たれているケイ素とアルミニウムの比である。通常、脱アルミニウムの方が起こりやすいため、 $^{29}Si-NMR$ (Si/Al_2 比)／ XRF (Si/Al_2 比)を％で表せば、100％以上となる傾向にある。特に、水熱合成後のポスト処理により二段階で Al を骨格に導入したCON型ゼオライトでは、バルクとしてのアルミニウム量が多くなるものの、骨格自体への取り込みは制限され、骨格外の Al が多く存在するものであった。

[0141] 一方、本実施形態のCON型ゼオライトは Si/Al_2 比が低いにもかかわらず、結晶性が良いため焼成によっても脱 Al が起きにくい。これは使用時の耐久性が高いことにつながる特性であり、このゼオライトを触媒として使用するときにより好ましい特性である。具体的には $^{29}Si-NMR$ により求めた焼成後のゼオライトの Si/Al_2 比とバルクとしての Si/Al_2 比との比、式で表せば $\{^{29}Si-NMR (Si/Al_2 \text{比}) / \text{元素分析} (Si/Al_2 \text{比})\}$ を％で表して、下限値として好ましくは80％以上、より好ましくは90％以上、更に好ましくは100％以上であり、上限値としては好ましくは200％以下、より好ましくは180％以下、さらに好ましくは160％以下、特に好ましくは140％以下である。

[0142] ($^{27}Al-NMR$)

一般に、ゼオライトの結晶中のアルミニウム(Al)は、そのほとんどが骨格中に取り込まれた4配位のアルミニウム(以下、「4配位 Al 」とする。)又は骨格外に存在する6配位のアルミニウム(以下、「6配位 Al 」とする。)である。4配位 Al が多いほどブレンステッド酸点(Bronsted acid)が多くなる。そのため、本実施形態のCON型ゼオライトは、4配位 Al が多いことが好ましい。本実施形態のCON型ゼオライトは、4配位 Al と6配位 Al との合計に対する4配位 Al の比率(以下、「4配位 Al 比率」とする。)は通常70％以上、好ましくは80％以上、より好ましくは90％以上、さらに好ましくは95％以上である。4配位 Al 比率は結晶中のアルミニウムにおける4配位 Al の割合であるため、その値は

100%以下となる。ここでの4配位Al比率は以下の式から求まる値である。

$$\text{4配位Al比率(\%)} = \{ \text{4配位Al} / (\text{4配位Al} + \text{6配位Al}) \} \times 100$$

上記式において4配位Alは ^{27}Al -NMRにおける 55 ± 5 ppmに頂点を有するピークの面積、及び、6配位Alは ^{27}Al -NMRにおける 0 ± 5 ppmに頂点を有するピークの面積である。

[0143] 2. CON型ゼオライトの製造方法

本実施形態のCON型ゼオライトの製造方法は、ケイ素源と、アルミニウム源と、アルカリ金属元素源及び／またはアルカリ土類金属元素源と、有機構造規定剤及び水とを含む混合物の水熱合成により、International Zeolite Association (IZA) で規定されるコードでCONであり、かつ前記混合物中のケイ素に対するアルミニウムのモル比が0.01より大きいことを特徴とする。また、Polymorph Bの結晶を有するゼオライトを製造することが好ましい。

本実施形態のCON型ゼオライトは、上記の特徴を除いてはゼオライトの水熱合成の常法に従って製造することができる。すなわち、ケイ素源、アルミニウム源、アルカリ金属元素源及び／またはアルカリ土類金属元素源、および有機構造規定剤、水、必要に応じて種結晶、を含む結晶前駆体の混合物を調製し、これを水熱合成する方法で合成することができる。

以下、製造方法の一例を記載する。

[0144] (混合物の成分)

(a) ケイ素源

本実施形態で用いるケイ素源は特に限定されず、微粉シリカ、シリカゾル、シリカゲル、二酸化珪素、水ガラスなどのシリケート、テトラメトキシシランやテトラエトキシシラン等の珪素のアルコキシド、珪素のハロゲン化物などが挙げられる。また、FAU型ゼオライトやCHA型ゼオライトなどのシリカ含有ゼオライトやシリコアルミノホスフェートをケイ素源として用い

てもよい。

これらケイ素源は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。

これらのケイ素源のうち、コスト面の有利さ、取り扱いの容易さの面で、好ましくは、微粉シリカ、シリカゾル、水ガラス、シリカ含有ゼオライトなどが用いられ、より好ましくは反応性の面で、シリカゾル、水ガラス、シリカ含有ゼオライトが用いられる。

[0145] (b) アルミニウム源

本実施形態で用いるアルミニウム源は特に限定されず、アモルファスの水酸化アルミニウム、ギブサイト構造を持つ水酸化アルミニウム、バイヤーライト構造を持つ水酸化アルミニウム、硝酸アルミニウム、硫酸アルミニウム、酸化アルミニウム、アルミン酸ナトリウム、ペーマイト、擬ペーマイト、アルミナゾル、アルミニウムアルコキシドなどが挙げられる。また、FAU型ゼオライトやCHA型ゼオライトなどのアルミニウム含有ゼオライトやアルミノホスフェートをアルミニウム源として用いてもよい。

これらアルミニウム源は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。

これらのアルミニウム源のうち、コスト面の有利さ、取り扱いの容易さの面で、好ましくは、アモルファスの水酸化アルミニウム、ギブサイト構造を持つ水酸化アルミニウム、バイヤーライト構造を持つ水酸化アルミニウム、アルミニウム含有ゼオライトが用いられ、より好ましくは反応性の面で、アモルファスの水酸化アルミニウム、アルミニウム含有ゼオライトが用いられる。

[0146] (c) アルカリ金属元素源及び／またはアルカリ土類金属元素源

本実施形態の水熱合成に供する混合物中に含まれるアルカリ金属元素、アルカリ土類金属元素としては特に限定されず、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウムなどが挙げられる。これらは1種が単独に含まれて

いても、2種以上が含まれていてもよいが、アルカリ性が高く、特に溶解性の原料を使用した際にゼオライトの結晶化が起こりやすい面でアルカリ金属元素を含むことが好ましい。

[0147] アルカリ金属元素源、アルカリ土類金属元素源としては、その水酸化物、塩化物、臭化物、ヨウ化物、炭酸水素塩、炭酸塩などが挙げられる。これらの化合物のうち、水酸化物、炭酸水素塩、炭酸塩は、水溶液状態で塩基性を示すものである。具体的には、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化セシウム、水酸化カルシウム、水酸化ストロンチウム、水酸化バリウムなどの水酸化物、炭酸水素リチウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸水素セシウム、炭酸水素カルシウム、炭酸水素ストロンチウム、炭酸水素バリウムなどの炭酸水素塩、炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸セシウム、炭酸カルシウム、炭酸ストロンチウム、炭酸バリウムなどの炭酸塩などが挙げられる。これらのうち、アルカリ性が高く、原料の溶解、続くゼオライトの結晶化を促進させる効果がある点で、好ましくは水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化セシウムなどのアルカリ金属元素の水酸化物であり、より好ましくは水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化セシウムであり、さらに好ましくは水酸化ナトリウム、水酸化カリウムである。

これらのアルカリ金属源、アルカリ土類金属源は、1種のみを用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0148] (d) 有機構造規定剤

有機構造規定剤（「テンプレート」とも呼称される。以下、有機構造規定剤を「S D A」と称す場合がある。）としては、テトラエチルアンモニウムカチオン（T E A）やテトラプロピルアンモニウムカチオン（T P A）などの公知の各種の物質を使用することができる。また、例えば米国特許5 5 1 2 2 6 7号に記載の窒素含有系有機構造規定剤として、N, N, N-トリメチルー（-）-c i s-ミルタニルアンモニウムカチオンを使用することができる。このほか、N, N, N-トリメチルー（+）-c i s-ミルタニル

アンモニウムカチオン、ヘキサメトニウムカチオン、ペンタエトニウムカチオン、トリメチルベンジルアンモニウムカチオン等を含んでいてもよい。

[0149] また、リン含有系有機構造規定剤としてテトラエチルホスホニウム、テトラプロピルホスホニウム、テトラブチルホスホニウム、ジフェニルジメチルホスホニウムのような公知の各種物質を使用することができる。

しかし、前述の通り、リン化合物は、合成されたゼオライトを焼成してS D Aを除去する時に有害物質である五酸化二リンを発生する可能性があるため、好ましくは窒素含有系有機構造規定剤である。

上記アンモニウムカチオン、ホスホニウムカチオンは、本実施形態のC O N型ゼオライトの形成を阻害しないアニオンを伴うものである。前記アニオンは、特に限定はされないが、具体的には、C l⁻、B r⁻、I⁻などのハロゲンイオンや水酸化物イオン、酢酸塩、硫酸塩、カルボン酸塩等が用いられる。中でも、水酸化物イオンが特に好適に用いられる。

これらの有機構造規定剤は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。

[0150] (e) 水

通常は、イオン交換水を用いる。

[0151] (f) 種結晶

本実施形態において、水熱合成に供する混合物中に種結晶を添加してもよい。この種結晶としては、International Zeolite Association (I Z A) がcomposite building unitとして定めるb e a、b r e、l a u、m e lのいずれかを骨格中に含むゼオライトが好ましい。具体的には、*B E A型、C O N型、I F R型、M S E型、S T T型、B O G型、B R E型、H E U型、I W R型、I W W型、R R O型、S T I型、T E R型、A S V型、A T O型、B C T型、D F O型、E Z T型、I T H型、L A U型、M S O型、O S I型、- R O N型、S A O型、T U N型、U O Z型、D O N型、M E L型、M F I型、M W W型、S F G型が挙げられ、より好ましくは*B E A型、C O N型、I F R型、M S E型、S T T型であり、さらに好ましくは*B E A型、

CON型、MSE型、特に好ましくはCON型である。

[0152] CON型ゼオライトとしては、特に限定されるものではないが、ホウ素を含むB-CON、アルミニウムを含むAl-CON、ホウ素とアルミニウムを含むB, Al-CON、ホウ素と鉄を含むB, Fe-CON、ホウ素とガリウムを含むB, Ga-CON、ゲルマニウムを含むGe-CON、ゲルマニウムとホウ素を含むGe, B-CON、ゲルマニウムとアルミニウムを含むGe, Al-CON等が挙げられ、好ましくはB-CON、B, Al-CON、Al-CONであり、より好ましくはB-CON、B, Al-CONであり、さらに好ましくはB, Al-CONである。骨格中にホウ素及び／またはアルミニウムを含むCON型ゼオライトを用いると効率的に結晶化させることができる点で好ましい。

[0153] 種結晶は、1種のみを用いてもよく、構造や組成の異なるものを組み合わせて用いてもよい。種結晶として用いるゼオライトの組成は、混合物の組成に大きく影響を与えるものでなければ、特に限定されるものではない。

種結晶として用いるゼオライトの粒子径は、特に限定されるものではないが、平均一次粒子径として、通常 $0.03\mu\text{m}$ 以上、好ましくは $0.05\mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $0.1\mu\text{m}$ 以上、さらに好ましくは $0.2\mu\text{m}$ 以上、通常 $5\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $2\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $1\mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは $0.60\mu\text{m}$ 以下である。種結晶の平均一次粒子径を上記範囲とすることで、前記混合物中での種結晶の溶解性が高くなり、副生物の生成を抑制し、CON型相の結晶化を効率的に促進することができる。

[0154] また、種結晶としては、水熱合成後に焼成を行っていない構造規定剤を含むゼオライト、焼成を行って構造規定剤を含まないゼオライトのいずれを用いてもよい。結晶核として効果的に作用するためには、結晶化初期段階で溶解し過ぎない方が好適であるため、構造規定剤を含むゼオライトを用いることが好ましい。ただし、アルカリ濃度が低い条件や、合成温度が低い条件などでは、構造規定剤を含むゼオライトの溶解性が十分でない場合があり、その場合には、構造規定剤を含まないゼオライトを用いることが好ましい。

種結晶は、適当な溶媒、例えば水に分散させて混合物に添加してもよいし、分散させずに直接添加してもよい。

[0155] (g) その他の元素M源

本実施形態におけるCON型ゼオライトは、構成元素としてケイ素、酸素、アルミニウム、およびアルカリ金属元素、アルカリ土類金属元素以外に、ホウ素、ガリウム、及び鉄から選ばれる少なくとも1種の元素M（以下、単に「元素M」という。）を含んでいてもよい。

[0156] 水熱合成時の混合物中には、元素M源を含んでいてもよい。元素M源としては特に限定されず、例えば、これらの元素の硫酸塩、硝酸塩、水酸化物、酸化物、アルコキシド、元素M含有ゼオライトなどから選ばれる。

これらの元素M源のうち、反応性の面で硫酸塩、硝酸塩、水酸化物、アルコキシドが好ましく、コスト面、作業面で硫酸塩、硝酸塩、水酸化物がより好ましい。

[0157] ホウ素源としては、通常、ホウ酸、ホウ酸ナトリウム、酸化ホウ素、ホウ素含有ゼオライトなどが用いられ、好ましくはホウ酸、ホウ酸ナトリウムであり、より好ましくはホウ酸である。

また、ガリウム源としては、通常、硫酸ガリウム、硝酸ガリウム、酸化ガリウム、塩化ガリウム、リン酸ガリウム、水酸化ガリウム、ガリウム含有ゼオライトなどが用いられ、好ましくは硫酸ガリウム、硝酸ガリウムであり、より好ましくは硫酸ガリウムである。

鉄源としては、通常、硝酸鉄、硫酸鉄、酸化鉄、塩化鉄、水酸化鉄、鉄含有ゼオライトなどが用いられ、好ましくは硫酸鉄、硝酸鉄であり、より好ましくは硫酸鉄である。

[0158] これらの元素M源は、1種を単独で用いてもよく、同一の元素のものの2種以上を組み合わせ用いてもよく、また、異なる元素のものの1種または2種以上を組み合わせ用いてもよい。

また、混合物中に、その他の金属（鉛、ゲルマニウム、チタン、ジルコニウム、錫、クロム、コバルトなど）源を含んでいてもよい。これらは混合物

中に1種のみが含まれていてもよく、2種以上が含まれていてもよい。

[0159] (混合物の組成)

本実施形態において、水熱合成に供される混合物（スラリーないしゲル）の好適な組成は次の通りである。

なお、以下の組成は、種結晶を添加する場合には、種結晶に含まれるケイ素、アルミニウム、元素M、アルカリ金属元素、アルカリ土類金属元素、構造規定剤、水（吸着水）は含めずに算出される値である。

[0160] 混合物中のケイ素原子に対するアルミニウム原子のモル比（ $A\text{I} / \text{Si}$ ）は、特に限定されるものではないが、通常0.01より大きく、好ましくは0.015以上、より好ましくは0.02以上、さらに好ましくは0.04以上、特に好ましくは0.06以上であり、最も好ましくは0.08以上であり、通常0.30以下、好ましくは0.20以下、より好ましくは0.15以下、さらに好ましくは0.12以下、特に好ましくは0.10以下である。ケイ素原子に対するアルミニウム原子のモル比を上記の範囲とすることで、CON型を指向し易くなり、合成収率が向上する。また、触媒として用いた場合に、AI由来の酸点により有機化合物原料を効率的に転換することができるため好ましい。

[0161] 混合物中のケイ素原子に対するアルカリ金属原子とアルカリ土類金属原子の合計のモル比〔（アルカリ金属原子＋アルカリ土類金属原子）／Si〕は、特に限定されるものではないが、通常0以上、好ましくは0.10以上、より好ましくは0.20以上、さらに好ましくは0.25以上、特に好ましくは0.30以上であり、通常0.60以下、好ましくは0.50以下、より好ましくは0.45以下、さらに好ましくは0.40以下、特に好ましくは0.35以下である。上記の比率を上記の範囲とすることで、アルミニウムのCON型ゼオライト骨格への取り込みが十分なものとなり、合成収率が向上する。また、副生成物の生成を抑制することができ、またCON相への結晶化速度を高めることができる点で好ましい。

[0162] 混合物中のアルミニウム原子に対する前記アルカリ金属原子と前記アルカ

リ土類金属原子の合計のモル比 $\left[(\text{アルカリ金属原子} + \text{アルカリ土類金属原子}) / A \right]$ は、特に限定されるものではないが、通常 1 以上、好ましくは 2 以上、より好ましくは 3 以上、さらに好ましくは 4 以上であり、通常 20 以下、好ましくは 15 以下、より好ましくは 10 以下、さらに好ましくは 7 以下である。上記の比率を上記の範囲とすることで、結晶化時のアルミニウムに対するアルカリ金属、アルカリ土類金属の相互作用が効果的なものとなり、CON型ゼオライトが得られやすい点で好ましい。

[0163] 混合物中の有機構造規定剤の割合は、特に限定されるものではないが、ケイ素原子に対する有機構造規定剤のモル比（有機構造規定剤 / Si）は、通常 0.01 以上、好ましくは 0.02 以上、より好ましくは 0.05 以上、さらに好ましくは 0.10 以上、特に好ましくは 0.15 以上であり、通常 0.60 以下、好ましくは 0.50 以下、より好ましくは 0.40 以下、さらに好ましくは 0.30 以下、特に好ましくは 0.25 以下である。混合物中の有機構造規定剤を上記の範囲とすることで、混合物中での核発生を促し、CON型ゼオライトの結晶化が促進され、収率良く合成できる点で好ましい。また、高価な有機構造規定剤の使用量を抑えられ、ゼオライトの製造コストを低減できる点で好ましい。

[0164] 混合物中のアルミニウム原子に対する、前記有機構造規定剤、前記アルカリ金属原子と前記アルカリ土類金属原子の合計のモル比 $\left[(\text{有機構造規定剤} + \text{アルカリ金属} + \text{アルカリ土類金属}) / A \right]$ は、特に限定されるものではないが、通常 1 以上、好ましくは 3 以上、より好ましくは 5 以上、さらに好ましくは 6 以上であり、通常 50 以下、好ましくは 30 以下、より好ましくは 20 以下、さらに好ましくは 10 以下である。上記の比率を上記の範囲とすることで、結晶化時のアルミニウムと有機構造規定剤、アルカリ金属、アルカリ土類金属の相互作用が効果的なものとなり、CON型ゼオライトが得られやすい点で好ましい。

[0165] 混合物中の有機構造規定剤中には、N, N, N-トリメチル-(-)-cis-ミルタニルアンモニウムカチオンが含まれていることが好ましい。全

有機構造規定剤中のN，N，N－トリメチルー（－）－c i s－ミルタニルアンモニウムカチオン（以下、「TMMA」とする。）のモル比〔TMMA／全有機構造規定剤（TMMA＋その他）〕としては、特に限定されるものではないが、通常0以上、好ましくは0.20以上、より好ましくは0.40以上、さらに好ましくは0.60以上、特に好ましくは0.80以上であり、上限は1.0である。TMMAの割合が多い方が、CON型構造の結晶化が進行し易い点で、好ましい。

[0166] 混合物中の水の割合は、特に限定されるものではないが、ケイ素に対する H_2O のモル比（ H_2O/Si ）として、通常5以上、好ましくは7以上、より好ましくは9以上、さらに好ましくは10以上であり、通常50以下、好ましくは40以下、より好ましくは30以下、さらに好ましくは25以下である。混合物中の水の割合を上記の範囲とすることで、結晶化を促進することができる。また、反応器当たりの生産性を高めることができる。反応時の粘度上昇による攪拌混合性の低下や廃液処理コストを抑えることができる点で好ましい。

[0167] 混合物中に添加する種結晶の量は、特に限定されないが、本実施形態で添加する種結晶以外の混合物に含まれるケイ素（Si）がすべて SiO_2 であるとした時の SiO_2 に対して、通常0.1質量%以上、好ましくは1質量%以上、より好ましくは2質量%以上、さらに好ましくは4質量%以上であり、また、上限は特に限定されないが、通常20質量%以下、好ましくは15質量%以下、より好ましくは10質量%以下、さらに好ましくは8質量%以下である。種結晶の量を上記の範囲とすることで、CON型構造を指向する前駆体量が十分なものとなり、結晶化を促進することができる。また、生成物中に含まれる種結晶由来の成分量が抑えられ、生産性を高めることができるため、生産コストを低減することができる。

[0168] （反応前混合物の調製）

本実施形態の製造方法においては、以上述べた、ケイ素源、アルミニウム源、アルカリ金属元素源及び／またはアルカリ土類金属元素源、有機構造規

定剤、及び水を混合し得られた反応前混合物を水熱合成する。これらの原料の混合順序は、特に限定されないが、好ましくはアルカリ溶液を調製した後にケイ素源、アルミニウム源を添加した方がより均一に原料が溶解する点から、水、アルカリ金属元素源及び／またはアルカリ土類金属元素源、及び有機構造規定剤を混合してアルカリ溶液を調製した後、ここへアルミニウム源、ケイ素源、必要に応じて種結晶、の順番で添加して混合することが好ましい。

[0169] (熟成)

上記のようにして調製された反応前混合物は、調製後直ちに水熱合成してもよいが、高い結晶性を有するゼオライトを得るために、所定の温度条件下で一定時間熟成してもよい。特にスケールアップする場合は攪拌性が悪くなり原料の混合状態が不十分となりやすい。そのため一定期間原料を攪拌しながら熟成させることにより、反応混合物をより均一な状態に改善することが好ましい。熟成温度は通常100℃以下、好ましくは95℃以下、より好ましくは90℃以下であり、その下限は特に設けないが、通常0℃以上、好ましくは10℃以上である。熟成温度は熟成中一定でもよいし、段階的又は連続的に変化させてもよい。熟成時間は特に限定されないが、通常2時間以上、好ましくは3時間以上、より好ましくは5時間以上であって、通常14日以下、好ましくは7日以下、さらに好ましくは3日以下である。

[0170] (水熱合成工程)

上記混合物を、反応容器中で加熱することにより(水熱合成)、CON型ゼオライトを製造することができる。

加熱温度(反応温度)は特に限定されず、通常120℃以上、好ましくは140℃以上、より好ましくは160℃以上、さらに好ましくは170℃以上であり、通常220℃以下、好ましくは200℃以下、より好ましくは190℃以下、さらに好ましくは185℃以下である。反応温度を上記の範囲とすることで、CON型ゼオライトの結晶化時間を短縮することができ、ゼオライトの収率が向上する。また、異なる構造のゼオライトの副生を抑制で

きる点で好ましい。反応温度は反応中一定でもよいし、段階的又は連続的に変化させてもよい。

[0171] 加熱温度（反応温度）まで昇温するのに要する時間は、特に限定されるものではなく、通常0.1時間以上、好ましくは0.5時間以上、より好ましくは1時間以上であり、昇温に要する時間の上限は特にない。

[0172] 加熱時間（反応時間）は、通常1時間以上、好ましくは5時間以上、より好ましくは10時間以上であり、また上限は、通常30日間以下、好ましくは10日間以下、より好ましくは7日以下、さらに好ましくは5日間以下である。反応時間を上記の範囲とすることで、CON型ゼオライトの収率を向上させることができ、また、異なる構造のゼオライトの副生を抑制できる点で好ましい。

[0173] 反応時の圧力は特に限定されず、密閉容器中に入れた混合物を上記温度範囲に加熱したときに生じる自生圧力で十分であるが、必要に応じて、窒素などの不活性ガスを加えてもよい。

[0174] (CON型ゼオライトの回収)

上記の水熱合成後、生成物であるCON型ゼオライトを、水熱合成反応液より分離する。

得られたゼオライト（以下、「SDA等含有ゼオライト」と称する。）は細孔内に有機構造規定剤及びアルカリ金属の両方又はいずれか一方を含有している。水熱合成反応液からのSDA等含有ゼオライトの分離方法は特に限定されないが、通常、濾過、デカンテーション、又は直接乾燥等による方法が挙げられる。

[0175] 水熱合成反応液から分離回収したSDA等含有ゼオライトは、製造時に使用した有機構造規定剤等を除去するために、必要に応じて水洗、乾燥した後、焼成等を行って有機構造規定剤等を含有しないゼオライトを得ることができる。製造効率の点で、焼成による除去が望ましい。

本実施形態のCON型ゼオライトを触媒（触媒担体も含む）や吸着材等の用途で使用する場合、必要に応じてこれらを除去した後に使用に供する。

[0176] 焼成温度は、通常350℃以上、好ましくは400℃以上、より好ましくは450℃であり、また上限は、通常900℃以下、好ましくは850℃以下、より好ましくは800℃以下である。焼成温度を上記の範囲とすることで、構造規定剤を効率的に除去することができ、ゼオライトの細孔容積が十分に大きくなる。また、ゼオライトの骨格崩壊や結晶性の低下を抑制することができる。

[0177] 焼成時間は、構造規定剤が十分に取り除かれれば特に限定されないが、好ましくは1時間以上、より好ましくは3時間以上であり、また上限は、通常24時間以内である。

焼成は、酸素が含まれている雰囲気で行うのが好ましく、通常、空気雰囲気で行われる。

[0178] 本実施形態のCON型ゼオライトの用途としては特に制限はないが、触媒、吸着材、分離材料などとして、好適に用いられる。特に、炭化水素吸着材、自動車等の排ガス浄化用触媒等に好適に用いられる。特にAl/Si比が0.04以上のCON型ゼオライトは高い吸着性能・触媒活性が得られる。

[0179] 3. 低級オレフィン及び芳香族炭化水素の製造方法

本実施形態は、有機化合物原料から低級オレフィン及び芳香族炭化水素を製造する方法としての側面も有する。すなわち、エチレンやプロピレン等の低級オレフィンのインターコンバージョンによる低級オレフィン製造や脱水素環化反応を伴う芳香族炭化水素製造に好適に使用できる。また、メタノールやジメチルエーテル等のオキシジェネートを含む原料の転換による低級オレフィン製造(MTO: Methanol to Olefin)及び芳香族炭化水素製造(Methanol to Aromatics)にも好適に使用できる。

[0180] (エチレン)

本実施形態の原料であるエチレンは特に限定されるものではない。例えば、石油供給源から接触分解法または蒸気分解法により製造されるエチレン、石炭のガス化により得られる水素／CO混合ガスを原料としてフィッシャー

トロプシュ合成を行うことにより得られるエチレン、エタンの脱水素または酸化脱水素で得られるエチレン、メタセシス反応およびホモロゲーション反応により得られるエチレン、MTO (Methanol to Olefin) 反応によって得られるエチレン、エタノールの脱水反応から得られるエチレン、メタンの酸化カップリングで得られるエチレン、その他の公知の各種方法により得られるエチレンを任意に用いることができる。このとき各種製造方法に起因するエチレン以外の化合物を任意に混合した状態のものをそのまま用いてもよいし、精製したエチレンを用いてもよいが、好ましくは精製したエチレンである。また、エタノールは脱水により直ちにエチレン変換されるため、エタノールをそのまま原料として用いてもよい。

[0181] (メタノール、ジメチルエーテル)

本実施形態の原料であるメタノール、ジメチルエーテルの製造由来は特に限定されない。例えば、石炭および天然ガス、ならびに製鉄業における副生物由来のCO／水素の混合ガスの水素化反応により得られるもの、植物由来のアルコール類の改質反応により得られるもの、発酵法により得られるもの、再循環プラスチックや都市廃棄物等の有機物質から得られるもの等が挙げられる。このとき各製造方法に起因するメタノールおよびジメチルエーテル以外の化合物が任意に混合した状態のものをそのまま用いてもよいし、精製したものをを用いてもよい。

なお、反応原料としては、メタノールのみを用いてもよく、ジメチルエーテルのみを用いてもよく、これらを混合して用いてもよい。メタノールとジメチルエーテルを混合して用いる場合、その混合割合に制限はない。

[0182] 反応原料としては、エチレンとともに、メタノール及びジメチルエーテルから選ばれる少なくとも1種を混合していてもよい。これらを混合して用いる場合、その混合割合に制限はない。

[0183] (反応器)

本実施形態における反応様式としては、有機化合物原料が反応域において気相であれば特に限定されないが、固定床反応器、移動床反応器や流動床反

応器が選ばれる。また、バッチ式、半連続式または連続式のいずれの形態でも行われ得るが、連続式で行うのが好ましく、その方法は、単一の反応器を用いた方法でもよい、直列または並列に配置された複数の反応器を用いた方法でもよい。

[0184] なお、流動床反応器に前述の触媒を充填する際、触媒層の温度分布を小さく抑えるために、石英砂、アルミナ、シリカ、シリカ-アルミナ等の反応に不活性な粒状物を、触媒と混合して充填してもよい。この場合、石英砂等の反応に不活性な粒状物の使用量には特に限定されない。なお、粒状物は、触媒との均一混合性の面から、触媒と同程度の粒径であることが好ましい。

また、反応器には、反応に伴う発熱を分散させることを目的に、反応基質（反応原料）を分割して供給してもよい。

[0185] （基質濃度）

反応器に供給する全供給成分中の、有機化合物原料の合計濃度（基質濃度）に関して特に制限はないが、全供給成分中、通常5モル%以上、好ましくは10モル%以上、より好ましくは20モル%以上、さら好ましくは30モル%以上、特に好ましくは50モル%以上であり、通常95モル%以下、好ましくは90モル%以下、より好ましくは70モル%以下である。基質濃度を上記範囲にすることで、重質炭化水素成分やパラフィン類の生成を抑制することができ、低級オレフィン及び芳香族炭化水素の収率を向上させることができる。また反応速度を維持できるため、触媒量を抑制することができ、反応器の大きさも抑制可能となる。

従って、このような好ましい基質濃度となるように、必要に応じて以下に記載する希釈剤で反応基質を希釈することが好ましい。

[0186] （希釈剤）

反応器内には、有機化合物原料の他に、ヘリウム、アルゴン、窒素、一酸化炭素、二酸化炭素、水素、水、パラフィン類、メタン等の炭化水素類、芳香族化合物類、および、それらの混合物など、反応に不活性な気体を存在させることができるが、この中でもヘリウム、窒素、水（水蒸気）が共存して

いるのが、分離が良好であることから好ましい。

このような希釈剤としては、反応原料に含まれている不純物をそのまま使用してもよいし、別途調製した希釈剤を反応原料と混合して用いてもよい。

また、希釈剤は反応器に入れる前に反応原料と混合してもよいし、反応原料とは別に反応器に供給してもよい。

[0187] (重量空間速度)

ここで言う重量空間速度とは、触媒（触媒活性成分）の重量当たりの反応原料である有機化合物の流量であり、ここで触媒の重量とは触媒の造粒・成形に使用する不活性成分やバインダーを含まない触媒活性成分の重量である。また、流量は有機化合物原料（エチレンおよび／またはメタノールおよび／またはジメチルエーテルなど）の合計の流量（重量／時間）である。

[0188] 重量空間速度は、特に限定されるものではないが、通常 0.01 H r^{-1} 以上、好ましくは 0.1 H r^{-1} 以上、より好ましくは 0.3 H r^{-1} 以上、さらに好ましくは 0.5 H r^{-1} 以上であり、通常 50 H r^{-1} 以下、好ましくは 20 H r^{-1} 以下、より好ましくは 10 H r^{-1} 以下、さらに好ましくは 5.0 H r^{-1} 以下である。重量空間速度を前記範囲に設定することで、反応器出口ガス中の未反応の有機化合物原料の割合を減らすことができ、重質炭化水素成分やパラフィン類等の副生成物を減らすことができるため、低級オレフィン及び芳香族炭化水素の収率を向上させることができる。また、一定の生産量を得るのに必要な触媒量を抑えることができ、反応器の大きさを抑えられるため好ましい。

[0189] (反応温度)

反応温度は、有機化合物原料が触媒と接触して、低級オレフィン及び芳香族炭化水素を生成する温度であれば、特に制限されるものではないが、通常 250°C 以上、好ましくは 300°C 以上、より好ましくは 350°C 以上、さらに好ましくは 400°C 以上であり、通常 650°C 以下、好ましくは 600°C 以下、より好ましくは 550°C 以下、さらに好ましくは 500°C 以下である。反応温度を上記範囲にすることで、コーキングを抑制しつつ、生産性を

高めることができる。さらに、ゼオライト骨格からの脱アルミニウムが抑制されるため、触媒寿命を維持できる点で好ましい。なお、ここでの反応温度とは、触媒層出口の温度をさす。

[0190] (反応圧力)

反応圧力は特に制限されるものではないが、通常0.01 MPa（絶対圧、以下同様）以上、好ましくは0.05 MPa以上、より好ましくは0.1 MPa以上、さらに好ましくは0.2 MPa以上であり、通常5 MPa以下、好ましくは1 MPa以下、より好ましくは0.7 MPa以下、さらに好ましくは0.5 MPa以下である。反応圧力を上記範囲にすることで低級オレフィン及び芳香族炭化水素の収率を向上させることができる。

[0191] (原料分圧)

有機化合物原料の合計の分圧は特に制限されるものではないが、通常0.005 MPa以上（絶対圧、以下同様）、好ましくは0.01 MPa以上、より好ましくは0.03 MPa以上、さらに好ましくは0.05 MPa以上、特に好ましくは0.07 MPa以上であり、通常3 MPa以下、好ましくは1 MPa以下、より好ましくは0.5 MPa以下、さらに好ましくは0.3 MPa以下、特に好ましくは0.1 MPa以下である。原料の分圧を上記範囲にすることでコーキングを抑制することができ、低級オレフィン及び芳香族炭化水素の収率を向上させることができる。また反応速度も維持できる。

[0192] (転化率)

本実施形態において、メタノールおよび／またはジメチルエーテルの転化率は特に制限されるものではないが、通常転化率は90%以上、好ましくは95%以上、より好ましくは99%以上、さらに好ましくは99.5%以上であり、通常100%以下である。また、エチレンの転化率は特に制限されるものではないが、通常転化率は50%以上であり、好ましくは60%以上であり、より好ましくは70%以上であり、通常100%未満、好ましくは95%以下、より好ましくは90%以下である。

[0193] 通常、反応時間の経過とともにコークの蓄積が進行し、有機化合物原料の転化率は、低下する傾向にあるため、一定時間反応させた触媒は、再生処理に供する必要がある。上記の転化率の範囲で運転する方法としては、特に制限されない。

例えば、固定床反応器で反応を行う場合には、複数個の反応器を並列に備え、転化率が上記の好ましい範囲から低下した際には、触媒と反応原料との接触を停止し、該触媒を再生工程に供する。固定床反応器においては、反応時間及び再生時間を適宜調整する、すなわち、運転における反応工程と再生工程とを切り替える時間を適宜調整することにより、上記の好ましい範囲の転化率で連続的に運転することができる。

また、流動床反応器で反応を行う場合には、反応器に対して触媒の再生器を付設し、反応器から抜き出した触媒を連続的に再生器に送り、再生器において再生された触媒を連続的に反応器に戻しながら、反応を行うことが好ましい。触媒の反応器内での滞留時間と再生器内での滞留時間を適宜調整することにより、上記の好ましい範囲の転化率で連続的に運転することができる。

[0194] 有機化合物原料の転化率が低下した触媒は、各種公知の触媒の再生方法を使用して再生することができる。

再生方法は特に限定されるものではないが、具体的には例えば、空気、窒素、水蒸気、水素等を用いて再生することができ、空気、水素を用いて再生することが好ましい。

[0195] (反応生成物)

反応器出口ガス（反応器流出物）としては、反応生成物である、エチレン、プロピレン及びブテン等の低級オレフィン、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素、副生成物及び希釈剤を含む混合ガスが得られる。前記混合ガス中の目的成分の濃度は、特に限定されないが、通常5質量%以上、好ましくは10質量%以上であり、通常95質量%以下、好ましくは90質量%以下である。

反応条件によっては反応生成物中に未反応原料が含まれるが、未反応の原料が少なくなるような反応条件で反応を行うのが好ましい。それにより、反応生成物と未反応原料との分離が容易に、好ましくは不要になる。

[0196] (生成物の分離)

反応器出口ガスとしての、反応生成物である低級オレフィン及び芳香族炭化水素、未反応原料、副生成物及び希釈剤を含む混合ガスは、公知の分離・精製設備に導入し、それぞれの成分に応じて回収、精製、リサイクル、排出の処理を行えばよい。

[0197] 4. 吸着材

本発明の別の側面は、無機ガスや炭化水素成分の吸着材としての側面もある。具体的には、炭化水素ガス、特に炭化水素の燃焼の間に形成されるような排気ガスのための吸着材としての使用に関し、より具体的には、内燃機関の低温開始動作の間に形成される炭化水素ガスの吸着に関する。

[0198] 車両についての将来の低排出標準は、自動車製造業者および触媒製造業者に低温開始炭化水素排出の減少に焦点を当てるように強いている。これは、炭化水素排出の多くの部分は、低温開始期間の間に発生するためである。したがって、内燃機関を装備する車両の低温開始動作の間の排出の制御は必須である。Freshな触媒は、比較的低温およそ170℃で作動し始めるが、長年使用された触媒は、作動開始温度が上昇し、およそ200℃～220℃で作動する。これらの触媒は、そのような温度に到達するのに、通常、少なくとも1～2分を必要とし、この低温領域において、炭化水素排出の約70%が発生する。すなわち、触媒式変換器中の触媒が、不完全燃焼の炭化水素を最終燃焼生成物に効果的に変換し得ないより低温では、炭化水素吸着材が、エンジンから排出される炭化水素を、吸着することにより、それらがその触媒式変換器に到達する前にトラップする（ハイドロカーボントラップ，HCトラップ）ことが望まれる。脱着温度としては、触媒の活性化温度以上であることが好ましい。

[0199] ハイドロカーボントラップ材としての重要な要件は、その吸着材の吸着能

、すなわち吸着された炭化水素が脱着され、触媒式変換器へ通される脱着温度、およびその吸着材の水熱安定性である。

[0200] これまでに、ハイドロカーボントラップ材としては、B E A型構造を有するゼオライトが種々検討されてきた。しかし、B E A型ゼオライトは、水熱安定性が十分でなく、長期間の使用により、吸着能の低下が進行することが分かっている。よって、内燃機関の低温開始の間（触媒が活性化されるまでの間）、排出される炭化水素成分を吸着してトラップしておくことができるハイドロカーボントラップ材が望まれている。

[0201] 本実施形態のC O N型ゼオライトは、自動車搭載という限られた空間、またエンジン運転条件に伴う広範囲の排ガス環境にも耐えうる高い吸着能、高い水熱安定性を有する。したがって、ハイドロカーボントラップ材として好適に使用することができる。

[0202] ハイドロカーボントラップ材としての利用において、本実施形態のC O N型ゼオライトを単独で用いてもよく、または、他のゼオライトと混合して用いてもよい。

また、本実施形態のC O N型ゼオライトを含む吸着材は、シリカ、アルミナ及び粘土鉱物等のバインダーと混合して成形して用いてもよい。粘土鉱物としては、カオリン、セピオライト、モンモリロナイト、ベントナイト、アタパルジャイト、タルク等が挙げられる。ハニカム等の基材に塗布して用いてもよい。具体的には、例えば、本実施形態のC O N型ゼオライトを含む触媒とシリカ、アルミナ、粘土鉱物等の無機バインダーとを混合したスラリーを調製し、コージェライト等の無機物で作製された基材の表面に塗布して用いてもよい。

[0203] 吸着の対象となるガスとしては、例えば、ガソリンエンジン自動車、ディーゼルエンジン自動車等の内燃機関の排ガスに含まれるガスである。具体的には、一酸化炭素、二酸化炭素、窒素、酸素、水素、水、硫黄化合物、窒素酸化物等の無機ガス、ハイドロカーボンガスが挙げられる。ハイドロカーボンガスに関しては、特にメタン、エタン、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘ

キサン、*n*-ヘプタン及びイソオクタンなどの炭素数1～20程度のアルカン類、エチレン、プロピレン、ブテン、ペンテン、メチルペンテン、ヘキセン及びメチルヘキセン等の炭素数2～20程度のアルケン類、ベンゼン、トルエン、キシレン及びトリメチルベンゼン等の芳香族類などの吸着に、本実施形態のCON型ゼオライトは有効である。上記の対象となるガスのうち、1種の炭化水素のみに用いてもよく、複数の炭化水素が混合されている状態に用いても良い。本実施形態のCON型ゼオライトを用いれば、これら複数種のガスを同時に吸着することができる。

[0204] 本実施形態のCON型ゼオライトを含む吸着材を使用する際の、吸着材と排ガスの接触条件としては特に限定されるものではないが、通常100 hr⁻¹以上、好ましくは1,000 hr⁻¹以上であり、更に好ましくは5,000 hr⁻¹以上であり、通常500,000 hr⁻¹以下、好ましくは400,000 hr⁻¹以下、更に好ましくは200,000 hr⁻¹以下である。

[0205] 本実施形態のCON型ゼオライトを含む吸着材を使用する際の温度としては特に限定されるものではないが、温度は通常50℃以上、より好ましくは100℃以上、更に好ましくは120℃以上、特に好ましくは150℃以上、通常800℃以下、好ましくは600℃以下、更に好ましくは400℃以下、特に好ましくは300℃以下で用いられる。

[0206] 5. 排ガス処理用触媒

本実施形態のCON型ゼオライトを自動車排気浄化触媒等の排ガス処理用触媒として用いる場合、本実施形態のCON型ゼオライトはそのままで用いてもよく、必要に応じて金属を含有させたCON型ゼオライトを用いてもよい。金属を含有させる方法として具体的には、含浸、液相または固相のイオン交換などの方法が挙げられる。また前述のように水熱合成前に金属(単体でも化合物でもよい)を加えることにより金属を含有させたゼオライトを直接合成してもよい。金属を含有させたゼオライトにおける金属の存在状態としては、骨格構造に含まれる場合と、含まれない場合がある。また、シリカ、アルミナ、粘土鉱物等のバインダーと混合し、造粒や成形を行って使用する

こともできる。また、塗布法や、成形法を用いて所定の形状に成形して用いることもでき、好ましくはハニカム状に成形して用いることができる。

[0207] 本実施形態のCON型ゼオライトを含む触媒の成形体を塗布法によって得る場合、通常、本実施形態のCON型ゼオライトとシリカ、アルミナ等の無機バインダーとを混合し、スラリーを作製し、コージェライト等の無機物で作製された成形体の表面に塗布し、焼成することにより作製され、好ましくはこの際にハニカム形状の成形体に塗布することにより、ハニカム状の触媒を得ることができる。ここでは排ガス処理用触媒を例にして説明しているため無機バインダーを用いているが、用途や使用条件によっては有機バインダーを用いてもよい。

[0208] 本実施形態のCON型ゼオライトを含む触媒の成形体を成形によって得る場合、通常、CON型ゼオライトをシリカ、アルミナ等の無機バインダーやアルミナ繊維、ガラス繊維等の無機繊維と混練し、押出法や圧縮法等の成形を行い、引き続き焼成を行うことができ、好ましくはこの際にハニカム形状に成形することにより、ハニカム状の触媒を得ることができる。

[0209] 本実施形態のCON型ゼオライトを含む本実施形態の触媒は、窒素酸化物を含む排ガスを接触させて窒素酸化物を浄化する自動車排気浄化触媒等のNO_xの選択的還元触媒として有効である。

[0210] また、本実施形態のCON型ゼオライトにSi及びAl以外の金属を含有させてなる排ガス処理用触媒も、NO_xの選択的還元触媒として、特に有効である。このような排ガス処理用触媒として、ゼオライトに含有させる金属元素としては遷移金属が好ましく、中でも、鉄、コバルト、パラジウム、イリジウム、白金、銅、銀、金、セリウム、ランタン、プラセオジウム、チタン、ジルコニウム等の中の群から選ばれる。更に好ましくは、鉄または銅の中から選ばれる。これらの金属の2種以上を組み合わせると含有させてもよい。そして最も好ましくはCu（銅）である。Si及びAl以外の金属元素の含有量は、Si及びAl以外の金属元素を含有させてなるCON型ゼオライト全量中、通常0.1重量%以上、好ましくは0.3重量%以上、より好ま

しくは0.5重量%以上、特に好ましくは1.0重量%以上であり、通常20重量%以下、好ましくは10重量%以下、より好ましくは8重量%以下である。

特にゼオライトに含有させる金属元素が銅（Cu）であった場合には、触媒中の含有量として、0.1重量%以上、10重量%以下が好ましく、より好ましい範囲は上述のとおりである。

[0211] 本実施形態のCON型ゼオライトに、上記の金属を含有させる方法としては、特に限定されないが、一般的に用いられるイオン交換法、含浸担持法、沈殿担持法、固相イオン交換法、CVD法、噴霧乾燥法等、好ましくは、固相イオン交換法、含浸担持法、噴霧乾燥法により、CON型ゼオライトに金属を担持させる方法が好ましい。

[0212] 金属原料としては特に限定されず、通常、上記金属の硫酸塩、硝酸塩、リン酸塩、塩化物、臭化物等の無機酸塩、酢酸塩、シュウ酸塩、クエン酸塩等の有機酸塩、ペンタカルボニル、フェロセン等の有機金属化合物などが使用される。これらのうち、水に対する溶解性の観点からは無機酸塩、有機酸塩が好ましく、より具体的には例えば硝酸塩、硫酸塩、酢酸塩、塩酸塩等が好ましい。場合によってはコロイド状の酸化物、あるいは微粉末状の酸化物を用いてもよい。

金属原料としては、金属種、或いは化合物種の異なるものの2種以上を併用してもよい。

[0213] CON型ゼオライトに上記金属を担持させた後は、好ましくは300℃～900℃、より好ましくは350℃～850℃、さらに好ましくは400℃～800℃で、1秒～24時間、好ましくは10秒～8時間、さらに好ましくは30分～4時間程度焼成することが好ましい。この焼成は必ずしも必要ではないが、焼成を行うことにより、ゼオライトの骨格構造に担持させた金属の分散性を高めることができ、触媒活性の向上に有効である。

[0214] 本実施形態によって得られた触媒の比表面積は、特に限定されないが、細孔内表面に存在する活性点が多くなることから、300～1000m²/gが

好ましく、より好ましくは $350 \sim 800 \text{ m}^2/\text{g}$ 、更に好ましくは $450 \sim 750 \text{ m}^2/\text{g}$ である。なお、触媒の比表面積は、BET法により測定される。

[0215] 該排ガスには窒素酸化物以外の成分が含まれていてもよく、例えば炭化水素、一酸化炭素、二酸化炭素、水素、窒素、酸素、硫黄酸化物、水が含まれていてもよい。また、触媒使用時には、炭化水素、アンモニア、尿素等の窒素含有化合物等の公知の還元剤を使用してもよい。具体的には、本実施形態の排ガス処理用触媒により、ディーゼル自動車、ガソリン自動車、定置発電・船舶・農業機械・建設機械・二輪車・航空機用の各種ディーゼルエンジン、ボイラー、ガスタービン等から排出される多種多様の排ガスに含まれる窒素酸化物を浄化することができる。

[0216] 本実施形態のCON型ゼオライトは、窒素酸化物浄化用触媒用途以外に、例えば、本実施形態の窒素酸化物浄化用触媒を用いて窒素酸化物の浄化を行った後段の工程において、窒素酸化物浄化で消費されなかった余剰の還元剤（例えばアンモニア）を酸化する酸化触媒用途に用いることができる。このように、本実施形態のCON型ゼオライトを含む触媒は酸化触媒として余剰の還元剤を酸化し、排ガス中の還元剤を減少させることができる。その場合、酸化触媒として還元剤を吸着させるためのゼオライト等の担体に白金族等の金属を担持した触媒を用いることができるが、本実施形態のCON型ゼオライトを該担体として使用したり、また、窒素酸化物の選択的還元触媒として使用される、例えば鉄及び／又は銅を担持した本実施形態のCON型ゼオライトに、更に該白金族等の金属を担持して使用することもできる。

[0217] 本実施形態の触媒を使用する際の、触媒と排ガスの接触条件としては特に限定されるものではないが、排ガスの空間速度は通常 100 hr^{-1} 以上、好ましくは $1,000 \text{ hr}^{-1}$ 以上であり、更に好ましくは $5,000 \text{ hr}^{-1}$ 以上であり、通常 $500,000 \text{ hr}^{-1}$ 以下、好ましくは $400,000 \text{ hr}^{-1}$ 以下、更に好ましくは $200,000 \text{ hr}^{-1}$ 以下であり、温度は通常 100°C 以上、より好ましくは 125°C 以上、更に好ましくは 150°C 以上、通常

1000℃以下、好ましくは800℃以下、更に好ましくは600℃以下、特に好ましくは500℃以下で用いられる。

[0218] 以下に実施例Aを挙げて本発明の別の側面をより具体的に説明するが、その要旨を超えない限り、以下の実施例に何ら限定されるものではない。

[0219] なお、以下の調製例Aにおいて、合成で得られたゼオライトの結晶のX線回折(XRD)パターンは、PANalytical社製のX'Pert Pro MPDを用いて得た。X線源はCuK α であり(X線出力:40kV、30mA)、読込幅は0.016°、走査速度は4.0°/minである。また、粒子の形状は、Zeiss社製の走査電子顕微鏡(ULTRA55)を用いて、導電処理を行った試料を、加速電圧3kVで観察を行った。合成したゼオライトの組成は、ICP元素分析は、誘導結合プラズマ発光分光分析(ICP-AES)により行った。蛍光X線分析(XRF)には、島津製作所社製Rayn EDX-700を用いた。

[0220] <調製例A>

水酸化ナトリウム(97質量%以上、キシダ化学製)2.57g、N,N,N-トリメチルー(-)-cis-ミルタニルアンモニウムハイドロキサイド(以下「TMMAOH」と略記する。)水溶液(14.8質量%,和光純薬工業製)288g、ホウ酸(キシダ化学製)2.47g、硫酸アルミニウム(51.0~57.5質量%,キシダ化学製)0.407gを混合し、これにシリカ源としてシリカゾルSI-30(SiO₂ 30.6質量%,Na₂O 0.37質量%,日揮触媒化成製)197gを加えて、十分に攪拌した。さらに加えたSiO₂に対して2質量%のBEA型ゼオライト(SiO₂/Al₂O₃比30、東ソー製HSZ-931HOA)1.20gを種結晶として加えてさらに攪拌することにより混合物を得た。前記混合物を1000mlのオートクレーブに仕込み、自圧下、250rpmで攪拌しながら、170℃で4日間、水熱合成反応に供した。得られた生成物を濾過、水洗した後、100℃で乾燥させ、白色粉末58.9gを得た。生成物のXRDパターンから、得られた生成物がCON型ゼオライトであることを確認した。ICP

元素分析より、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比は595、 $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$ 比は50であった。

[0221] <実施例A1>

水酸化ナトリウム0.155g、N,N,N-トリメチルー(1)-c i s-ミルタニルアンモニウムヒドロキサイド水溶液(30.8質量%)4.16g、水3.65gを混合し、Y型ゼオライトCBV720($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比 30、ZEOLYST社製)0.960g、コロイダルシリカSI-30(SiO_2 30質量%、 Na_2O 0.4質量%、日揮触媒化成社製)0.990gを加えて、2時間攪拌した。さらに加えた SiO_2 に対して20質量%のCIT-1ゼオライト($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比595、 $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$ 比50)0.240gを種結晶として加えてさらに攪拌することにより混合物を得た。前記混合物を100mlのオートクレーブに仕込み、自圧下、15rpmで回転させながら、160℃で4日間、水熱合成反応に供した。得られた生成物を濾過、水洗した後、100℃で乾燥させ、白色粉末0.98gを得た。生成物のXRDパターン(表4)から、得られた生成物がCON型ゼオライトであることを確認した。SEM画像より、平均一次粒子径は0.20μmであった。

空気流通下、600℃、6時間の焼成により有機構造規定剤を除去した後、 ^{29}Si -NMRより求められた $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比は32であった。

[表4]

表4

2 Theta(°)	d(Å)	Relative Intensity [I/I ₀ × 100]
7.74	11.41	100
8.35	10.58	15
8.96	9.86	27
13.14	6.73	16
14.14	6.26	10
15.17	5.84	16
15.63	5.67	13
16.67	5.31	7
18.04	4.91	8
19.56	4.54	21
20.20	4.39	53
21.27	4.17	25
21.90	4.06	46
22.86	3.89	59
23.83	3.73	11
24.20	3.68	11
25.07	3.55	13
26.46	3.37	30
27.66	3.22	8
27.96	3.19	9
28.59	3.12	12
28.90	3.09	11
29.59	3.02	8
30.25	2.95	9
30.78	2.90	7
31.43	2.84	8
31.84	2.81	8
33.13	2.70	8
35.25	2.54	8
35.65	2.52	7
36.82	2.44	7
37.17	2.42	7

[0222] <実施例A2>

水酸化ナトリウム0.160g、N,N,N-トリメチルー(−)-c i s-ミルタニルアンモニウムヒドロキサイド水溶液(30.8質量%)4.16g、水4.33gを混合し、Y型ゼオライトCBV760(SiO₂/Al₂O₃比 60、ZEOLYST社製)1.24gを加えて、2時間攪拌した。さらに加えたSiO₂に対して20質量%のCIT-1ゼオライト(S

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比595, $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$ 比50) 0.240 gを種結晶として加えてさらに攪拌することにより混合物を得た。前記混合物を100 mlのオートクレーブに仕込み、自圧下、15 rpmで回転させながら、160℃で4日間、水熱合成反応に供した。得られた生成物を濾過、水洗した後、100℃で乾燥させ、白色粉末0.86 gを得た。生成物のXRDパターンから、得られた生成物がCON型ゼオライトであることを確認した。

[0223] <実施例A3>

Y型ゼオライトとしてCBV780 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比 80、ZEOLYST社製) 1.23 gを用いた以外は、実施例A2と同様の方法と条件で、混合物を調製し、水熱合成反応に供した。後処理（濾過、水洗、乾燥）を実施例A2と同様の方法で行い、白色粉末0.71 gを得た。生成物のXRDパターンから、得られた生成物がCON型ゼオライトであることを確認した。

[0224] <実施例A4>

水酸化カリウム0.198 g、N, N, N-トリメチルー（-）-c i s-ミルタニルアンモニウムハイドロキサイド水溶液（30.8質量%）1.39 g、水2.23 gを混合し、Y型ゼオライトHSZ-360HUA ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比 15、東ソー社製) 0.510 g、コロイダルシリカS I-30 0.492 gを加えて、2時間攪拌した。さらに加えた SiO_2 に対して20質量%のC I T-1ゼオライト ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比595, $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$ 比50) 0.120 gを種結晶として加えてさらに攪拌することにより混合物を得た。前記混合物を100 mlのオートクレーブに仕込み、自圧下、15 rpmで回転させながら、180℃で2日間、水熱合成反応に供した。得られた生成物を濾過、水洗した後、100℃で乾燥させ、白色粉末0.64 gを得た。生成物のXRDパターンから、得られた生成物がCON型ゼオライトであることを確認した。

[0225] <実施例A5>

水酸化カリウム0.231 g、N, N, N-トリメチルー（-）-c i s

ーミルタニルアンモニウムハイドロキサイド水溶液（30.8質量%）0.693 g、水1.69 gを混合し、水酸化アルミニウム（酸化アルミニウム換算で53.5質量%、Aldrich社製）0.095 g、コロイダルシリカSI-30 1.97 gを加えて、2時間攪拌した。さらに加えたSiO₂に対して20質量%のCIT-1ゼオライト（SiO₂/Al₂O₃比595, SiO₂/B₂O₃比50）0.120 gを種結晶として加えてさらに攪拌することにより混合物を得た。前記混合物を100 mlのオートクレーブに仕込み、自圧下、15 rpmで回転させながら、180℃で4日間、水熱合成反応に供した。得られた生成物を濾過、水洗した後、100℃で乾燥させ、白色粉末0.72 gを得た。生成物のXRDパターンから、得られた生成物がCON型ゼオライトであることを確認した。

[0226] <実施例A6>

水酸化アルミニウム0.076 gを添加した以外は、実施例A5と同様の方法と条件で、混合物を調製し、水熱合成反応に供した。後処理（濾過、水洗、乾燥）を実施例A5と同様の方法で行い、白色粉末0.66 gを得た。生成物のXRDパターンから、得られた生成物がCON型ゼオライトであることを確認した。SEM画像より、平均一次粒子径は0.10 μmであった。

[0227] <実施例A7>

種結晶として、加えたSiO₂に対して10質量%のCIT-1ゼオライト（SiO₂/Al₂O₃比595, SiO₂/B₂O₃比50）0.060 gを添加した以外は、実施例A6と同様の方法と条件で、混合物を調製し、水熱合成反応に供した。後処理（濾過、水洗、乾燥）を実施例A6と同様の方法で行い、白色粉末0.61 gを得た。生成物のXRDパターンから、得られた生成物がCON型ゼオライトであることを確認した。

[0228] <実施例A8>

水酸化カリウム0.165 g、N, N, N-トリメチルー（-）-cis-ーミルタニルアンモニウムハイドロキサイド水溶液（30.8質量%）1.

73 g、水0.985 gを添加した以外は、実施例A6と同様の方法と条件で、混合物を調製し、水熱合成反応に供した。後処理（濾過、水洗、乾燥）を実施例A6と同様の方法で行い、白色粉末0.65 gを得た。生成物のXRDパターンから、得られた生成物がCON型ゼオライトであることを確認した。

[0229] <実施例A9>

水酸化カリウム0.198 g、N, N, N-トリメチルー（-）-cis-ミルタニルアンモニウムヒドロキサイド水溶液（30.8質量%）1.39 g、水1.22 gを添加した以外は、実施例A6と同様の方法と条件で、混合物を調製し、水熱合成反応に供した。後処理（濾過、水洗、乾燥）を実施例A6と同様の方法で行い、白色粉末0.66 gを得た。生成物のXRDパターンから、得られた生成物がCON型ゼオライトであることを確認した。

[0230] <実施例A10>

種結晶として、加えたSiO₂に対して10質量%のCIT-1ゼオライト（SiO₂/Al₂O₃比595, SiO₂/B₂O₃比50）0.060 gを添加した以外は、実施例A9と同様の方法と条件で、混合物を調製し、水熱合成反応に供した。後処理（濾過、水洗、乾燥）を実施例A9と同様の方法で行い、白色粉末0.56 gを得た。生成物のXRDパターンから、得られた生成物がCON型ゼオライトであることを確認した。

[0231] <実施例A11>

水酸化ナトリウム0.030 g、水酸化カリウム0.198 g、N, N, N-トリメチルー（-）-cis-ミルタニルアンモニウムヒドロキサイド水溶液（30.8質量%）0.693 g、水1.70 gを添加した以外は、実施例A6と同様の方法と条件で、混合物を調製し、水熱合成反応に供した。後処理（濾過、水洗、乾燥）を実施例A6と同様の方法で行い、白色粉末0.60 gを得た。生成物のXRDパターンから、得られた生成物がCON型ゼオライトであることを確認した。

[0232] <実施例 A 1 2>

水酸化カリウム 0.165 g、水酸化セシウム（三津和化学社製）0.088 g、N, N, N-トリメチルー（-）-c i s-ミルタニルアンモニウムヒドロキサイド水溶液（30.8質量%）1.39 g、水 1.22 g を添加した以外は、実施例 A 6 と同様の方法と条件で、混合物を調製し、水熱合成反応に供した。後処理（濾過、水洗、乾燥）を実施例 A 6 と同様の方法で行い、白色粉末 0.67 g を得た。生成物の X R D パターンから、得られた生成物が C O N 型ゼオライトであることを確認した。

[0233] <実施例 A 1 3>

水酸化カリウム 0.132 g、N, N, N-トリメチルー（-）-c i s-ミルタニルアンモニウムヒドロキサイド水溶液（30.8質量%）2.08 g、水 0.757 g、水酸化アルミニウム 0.064 g を添加した以外は、実施例 A 5 と同様の方法と条件で、混合物を調製し、水熱合成反応に供した。後処理（濾過、水洗、乾燥）を実施例 A 5 と同様の方法で行い、白色粉末 0.62 g を得た。生成物の X R D パターンから、得られた生成物が C O N 型ゼオライトであることを確認した。S E M 画像（図 7）より、平均一次粒子径は 0.20 μ m であった。

空気流通下、600℃、6時間の焼成により有機構造規定剤を除去した後、 ^{29}Si -NMR より求められた $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比は 29 であった。

[0234] <実施例 A 1 4>

水酸化カリウム 0.198 g、N, N, N-トリメチルー（-）-c i s-ミルタニルアンモニウムヒドロキサイド水溶液（30.8質量%）1.39 g、水 1.22 g、水酸化アルミニウム 0.048 g を添加した以外は、実施例 A 5 と同様の方法と条件で、混合物を調製し、水熱合成反応に供した。後処理（濾過、水洗、乾燥）を実施例 A 5 と同様の方法で行い、白色粉末 0.51 g を得た。生成物の X R D パターンから、得られた生成物が C O N 型ゼオライトであることを確認した。

[0235] <実施例 A 1 5>

水酸化アルミニウム 0.032 g を添加した以外は、実施例 A 14 と同様の
の方法と条件で、混合物を調製し、水熱合成反応に供した。後処理（濾過、
水洗、乾燥）を実施例 A 14 と同様の方法で行い、白色粉末 0.47 g を得
た。生成物の XRD パターンから、得られた生成物が CON 型ゼオライトで
あることを確認した。

[0236] <実施例 A 16>

種結晶として、実施例 A 8 で得られた A I - C I T - 1 ゼオライト 0.1
20 g を添加した以外は、実施例 A 6 と同様の方法と条件で、混合物を調製
し、水熱合成反応に供した。後処理（濾過、水洗、乾燥）を実施例 A 6 と同
様の方法で行い、白色粉末 0.65 g を得た。生成物の XRD パターンから
、得られた生成物が CON 型ゼオライトであることを確認した。

[0237] <実施例 A 17>

コロイダルシリカ S I - 30 の代わりにフュームドシリカ A e r o s i l
200 を 0.601 g、水 3.03 g を添加した以外は、実施例 A 6 と同様の
の方法と条件で、混合物を調製し、水熱合成反応に供した。後処理（濾過、
水洗、乾燥）を実施例 A 6 と同様の方法で行い、白色粉末 0.60 g を得た
。生成物の XRD パターンから、得られた生成物が CON 型ゼオライトであ
ることを確認した。

[0238] <比較例 A 1>

水酸化アルミニウム 0.010 g を添加した以外は、実施例 A 14 と同様の
の方法と条件で、混合物を調製し、水熱合成反応に供した。後処理（濾過、
水洗、乾燥）を実施例 A 14 と同様の方法で行い、白色粉末 0.35 g を得
た。生成物の XRD パターンから、得られた生成物が c r i s t o b a l i
t e 相と一部 CON 相の混相であることを確認した。

実施例 A 1 ~ A 17、比較例 A 1 の合成条件、合成結果を表 5 に示す。

[0239]

[表5]

表5

ケイ素源	実施例A1	実施例A2	実施例A3	実施例A4	実施例A5	実施例A6	実施例A7	実施例A8	実施例A9
	FAU型ゼオライト (SAR30)、カソードSi-30	FAU型ゼオライト (SAR60)	FAU型ゼオライト (SAR80)	FAU型ゼオライト (SAR15)、カソードSi-30	カソードSi-30				
アルミニウム源	FAU型ゼオライト (SAR30)	FAU型ゼオライト (SAR60)	FAU型ゼオライト (SAR80)	FAU型ゼオライト (SAR15)	Al(OH) ₃				
Al/Si	0.050	0.033	0.025	0.100	0.100	0.080	0.080	0.080	0.080
NaOH/Si	0.2	0.2	0.2	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
KOH/Si	0	0	0	0.3	0.35	0.35	0.35	0.35	0.3
Cs/Si	0	0	0	0	0	0	0	0	0
SDA/Si	0.3	0.3	0.3	0.2	0.1	0.1	0.1	0.25	0.2
H ₂ O/Si	20	20	20	20	20	20	20	20	20
Seed(質量%)	20	20	20	20	20	20	10	20	20
水熱合成温度(°C)	180	160	160	180	180	180	180	180	180
時間(日)	4	4	4	2	4	4	4	4	4
結晶相	CON	CON	CON	CON	CON	CON	CON	CON	CON
収率(%)	68	58	48	93	93	87	87	86	87
Si/Al ₂ O ₃ 比	31	37	50	18	19	22	21	-	-
Si/B ₂ 比	324	168	142	601	702	1111	1575	-	-
酸量 (mmol/g)	1.1	-	-	-	0.75	-	-	-	-
粒子径 (μm)	0.20	-	-	-	-	0.10	-	-	-

ケイ素源	実施例A10	実施例A11	実施例A12	実施例A13	実施例A14	実施例A15	実施例A16	実施例A17	比較例A1
	FAU型ゼオライト (SAR30)、カソードSi-30	FAU型ゼオライト (SAR60)	FAU型ゼオライト (SAR80)	FAU型ゼオライト (SAR15)、カソードSi-30	カソードSi-30				
アルミニウム源	FAU型ゼオライト (SAR30)	FAU型ゼオライト (SAR60)	FAU型ゼオライト (SAR80)	FAU型ゼオライト (SAR15)	Al(OH) ₃				
Al/Si	0.080	0.080	0.080	0.067	0.050	0.033	0.080	Fumed Silica Al(OH) ₃	比較例A1 カソードSi-30 Al(OH) ₃
NaOH/Si	0.02	0.1	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
KOH/Si	0.3	0.3	0.25	0.2	0.3	0.3	0.35	0.35	0.3
Cs/Si	0	0	0.05	0	0	0	0	0	0
SDA/Si	0.2	0.1	0.2	0.3	0.2	0.2	0.1	0.1	0.2
H ₂ O/Si	20	20	20	20	20	20	20	20	20
Seed(質量%)	10	20	20	20	20	20	20	20	20
水熱合成温度(°C)	180	180	180	180	180	180	180	180	180
時間(日)	4	4	4	4	4	4	4	4	4
結晶相	CON	CON	CON	CON	CON	CON	CON	CON	crystalite+CON
収率(%)	80	79	88	82	68	64	85	79	48
Si/Al ₂ O ₃ 比	21	22	23	26	31	-	-	22	-
Si/B ₂ 比	1389	557	2881	781	442	-	-	1626	-
酸量 (mmol/g)	-	-	-	-	-	-	-	-	-
粒子径 (μm)	-	-	-	0.16	-	-	-	-	-

[0240] なお、実施例 A 1 ～ A 1 7、比較例 A 1 において合成に使用した原料の詳細は、以下のとおりである。

N a O H（キシダ化学製）、K O H（キシダ化学製）、C s O H（三津和化学製）、カタロイド S I - 3 0（シリカ濃度：3 0. 6 重量%、日揮触媒化成社製）

また収率（重量%）は以下の式で計算した。

（収率）＝（S D A を含む C O N 型ゼオライトの重量（g））／ {（製造時に添加するケイ素原料、アルミニウム原料をそれぞれ A l₂O₃、S i O₂ に換算した重量（g））＋種結晶ゼオライトの重量（g））} × 1 0 0

[0241] （ハイドロカーボントラップ材性能評価）

本実施形態の C O N 型ゼオライトの吸着特性を調べるため、トルエンの昇温脱離（*temperature-programmed desorption*；T P D）を使用し、脱離してくるトルエンを質量分析計にて検出した。約 1 0 0 m g のゼオライトサンプルを P t ボートに秤量し、石英管にセットし、5 0 c c / m i n のヘリウム流通下、2 0 ° C / m i n で 3 0 0 ° C まで昇温し、そのまま 2 時間保持することで、ゼオライトの吸着水を除去し、5 0 ° C に降温後、R P（ロータリーポンプ）及び T M P（ターボ分子ポンプ）で排気した。次いで、5 0 ° C にて、減圧状態の石英管にトルエンを導入し、1 5 分間吸着させた。その後、前脱離処理として、5 0 c c / m i n のヘリウム流通下、1 0 ° C / m i n で 9 0 ° C まで昇温し、そのまま 1 0 分間保持した（前脱離処理工程）。トルエン昇温脱離は、5 0 c c / m i n のヘリウム流通下、2 0 ° C / m i n で 9 0 ° C から 3 9 0 ° C まで昇温し、その後 1 0 分間保持することで、その間に発生したトルエンを質量分析計にて検出した。トルエン吸着量は以下の通り算出した。昇温脱離では、トルエンとともに水成分が検出されたため、標準物質としてシュウ酸カルシウム（C a C₂O₄・H₂O）の質量分析測定より、m / z = 1 8 ピーク面積から上記脱水量を求めるための換算係数を算出した。さらに、トルエンを吸着させた標準サンプ

ルを調製し、その90℃～390℃の範囲のTG-DTS減量を測定し、昇温脱離における $m/z = 18$ ピーク面積から求められた脱水量以外の減量をトルエン脱離量として、 $m/z = 91$ のピーク面積からトルエン脱離量を求める換算係数を算出した。これらの換算係数を用いて、CON型ゼオライトの昇温時のトルエンの脱離量を算出した。

[0242] <実施例A18>

実施例A1で得られたCON型ゼオライト($Si/Al_2 = 31$)を、空気流通下、600℃で6時間焼成を行い、Na型のCON型ゼオライトを得た。次いで、1M硝酸アンモニウム水溶液で80℃、1時間のイオン交換を2回行い、100℃で乾燥した後、空気流通下、500℃で6時間焼成し、プロトン型のCON型ゼオライトを得た。 NH_3 -TPDより求められる全酸量は、 $1.1 mmol/g$ であった。ハイドロカーボントラップ材としての吸着性能評価を、上記のトルエン昇温脱離測定により実施した。さらに、水熱安定性を評価するため、800℃、 $H_2O/Air = 10/90$ 体積%、5時間の水蒸気処理を行い、同様にトルエン昇温脱離測定を実施した。その結果を表6及び図8に示す。

[0243] <比較例A2>

プロトン型のBEA型ゼオライト($Si/Al_2 = 25$ ，触媒学会参照触媒、JRC-Z-HB25)について、実施例A18と同様に、水蒸気処理前後でトルエン昇温脱離測定を実施した。その結果を表6及び図9に示す。

[0244] <実施例A19>

実施例A5で得られたCON型ゼオライト($Si/Al_2 = 19$)を、実施例A18と同様に処理し、プロトン型のCON型ゼオライトを得た。 NH_3 -TPDより求められる全酸量は、 $0.75 mmol/g$ であった。ハイドロカーボントラップ材としての性能評価を、上記の通りトルエンの昇温脱離測定により実施した。その結果を表6及び図10に示す。

[0245] <比較例A3>

調製例Aと同様の組成、合成条件で水熱合成を行い、 $[B, Al] - Cl$

T-1 ($\text{Si}/\text{Al}_2=513$, $\text{Si}/\text{B}_2=48$) を調製し、実施例A18と同様に処理し、プロトン型のCON型ゼオライトを得た。ハイドロカーボントラップ材としての性能評価を、上記の通りトルエンの昇温脱離測定により実施した。その結果を表6及び図10に示す。

[0246] [表6]

表6

	ゼオライト	水蒸気処理 有無	トルエン脱離量 (mmol/g)	脱離終了温度 (°C)
実施例A18	CON型ゼオライト ($\text{Si}/\text{Al}_2=31$)	Fresh	2.2	330
		水蒸気処理後	1.4	296
比較例A2	BEA型ゼオライト ($\text{Si}/\text{Al}_2=25$)	Fresh	2.1	330
		水蒸気処理後	1.0	290
実施例A19	CON型ゼオライト ($\text{Si}/\text{Al}_2=19$)	Fresh	1.9	390
比較例A3	CON型ゼオライト ($\text{Si}/\text{Al}_2=513$)	Fresh	1.7	280

[0247] 実施例A18では、 $\text{Si}/\text{Al}_2=31$ のCON型ゼオライトにおいて、Fresh状態で 2.2 mmol/g 、水蒸気処理後で 1.4 mmol/g のトルエン脱離量（以下、「吸着量」と表記する）を示した。一方、比較例A2では、 $\text{Si}/\text{Al}_2=25$ のBEA型ゼオライトにおいて、Fresh状態で 2.1 mmol/g 、水蒸気処理後で 1.0 mmol/g のトルエン吸着量を示した。トルエン吸着量を水蒸気処理前後で比較すると、比較例A2では48%まで低下しているのに対し、実施例A18は64%維持していた。これより、実施例A18のCON型ゼオライトの方が、同等のトルエン吸着量を示したBEA型ゼオライトと比較して、高い水蒸気安定性を有することが分かる。

また、実施例A19では、 $\text{Si}/\text{Al}_2=19$ のCON型ゼオライトにおいて、Fresh状態でトルエン吸着量 1.9 mmol/g 、脱離終了温度 390°C を示した。一方、公知の方法により調製した比較例A3の $\text{Si}/\text{Al}_2=513$ のCON型ゼオライトにおいて、トルエン吸着量 1.7 mmol/g

g、脱離終了温度280℃を示した。トルエン吸着量及び脱離終了温度について比較すると、実施例A18及びA19のCON型ゼオライトの方がトルエン吸着量が多く、かつ脱離終了温度が高いことが分かる。

[0248] 以上の結果から、本実施形態のCON型ゼオライトは、高い吸着量、及び高い水蒸気安定性を有することから、吸着材、特に炭化水素成分の吸着材（自動車のハイドロカーボントラップ材等）に好適に利用できる。また、本実施形態のCON型ゼオライトは、酸量が多く、かつ高い水蒸気安定性を有することから、吸着材と同様に、高酸量かつ高水蒸気安定性を要求される排ガス処理用触媒にも好適に利用できると考えられる。

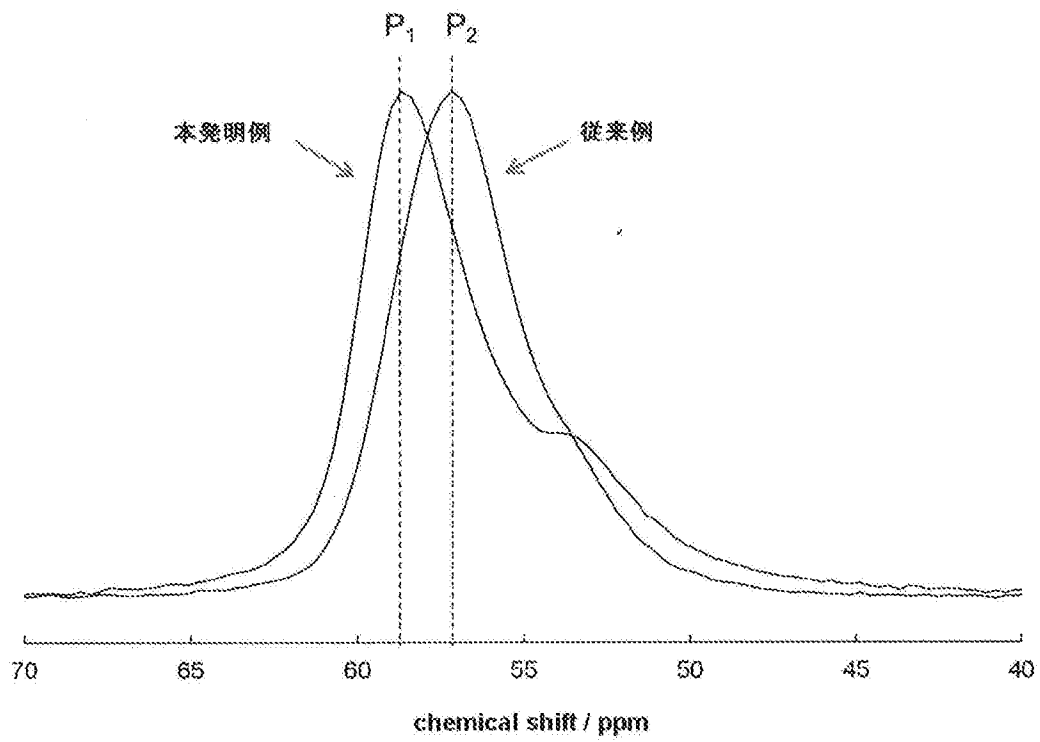
産業上の利用可能性

[0249] 本発明に係るゼオライト触媒は、メタノール及び／又はジメチルエーテルを含む原料から、プロピレンやブテンといった低級オレフィンを選択的に製造するための触媒として利用可能である。

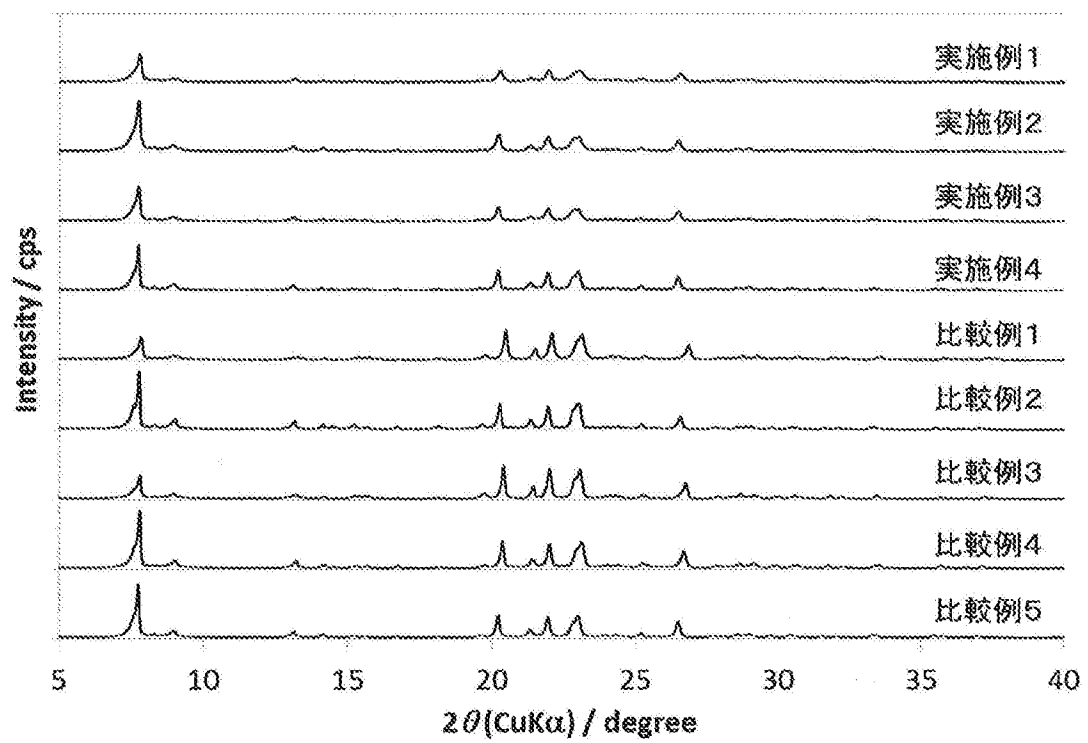
請求の範囲

- [請求項1] 構成元素としてアルミニウム（Al）を含むCON型のゼオライト触媒であって、
 ^{27}Al -MAS-NMRを測定した際、45 ppm以上70 ppm以下の範囲における信号強度の積分強度面積（ A_1 ）に対する57.5 ppm以上70 ppm以下の範囲における信号強度の積分強度面積（ A_2 ）の割合（ $(A_2/A_1) \times 100 (\%)$ ）が、49.0%以上であることを特徴とする、ゼオライト触媒。
- [請求項2] 平均一次粒子径が1000 nm以下である、請求項1に記載のゼオライト触媒。
- [請求項3] ケイ素（Si）とアルミニウム（Al）とのモル比（ Si/Al ）が10以上である、請求項1又は2に記載のゼオライト触媒。
- [請求項4] 低級オレフィンを生成する反応に用いられる触媒である、請求項1～3のいずれか1項に記載のゼオライト触媒。
- [請求項5] メタノール及び／又はジメチルエーテルを含む原料に、請求項1～4のいずれか1項に記載のゼオライト触媒を接触させる工程を備える、低級オレフィンの製造方法。

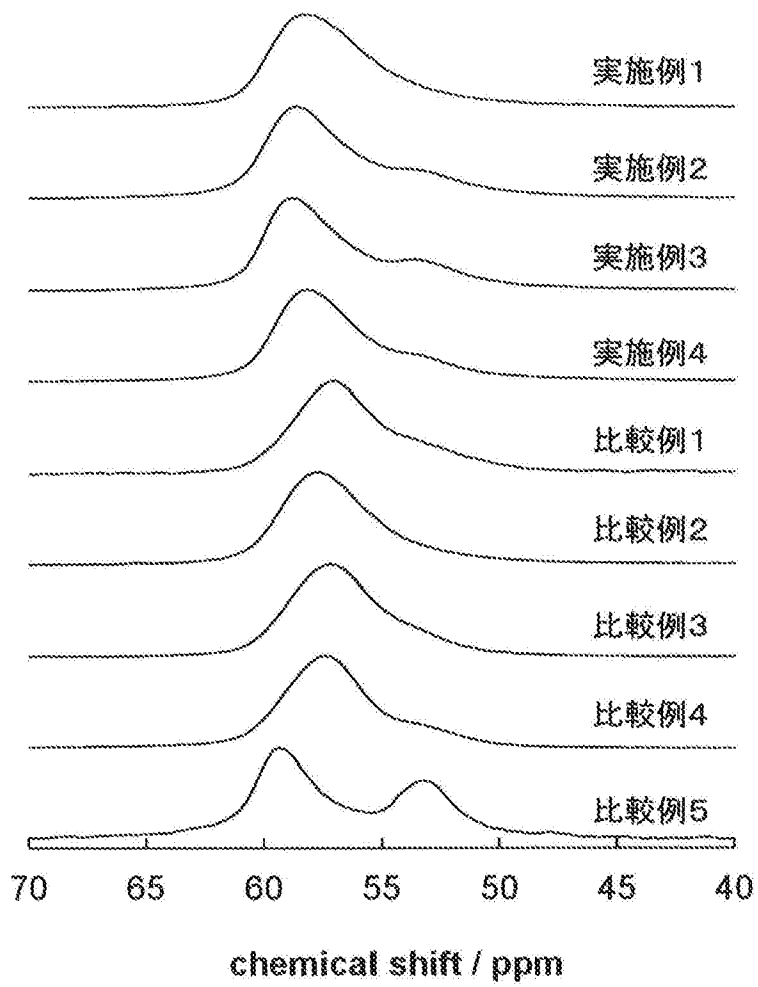
[図1]



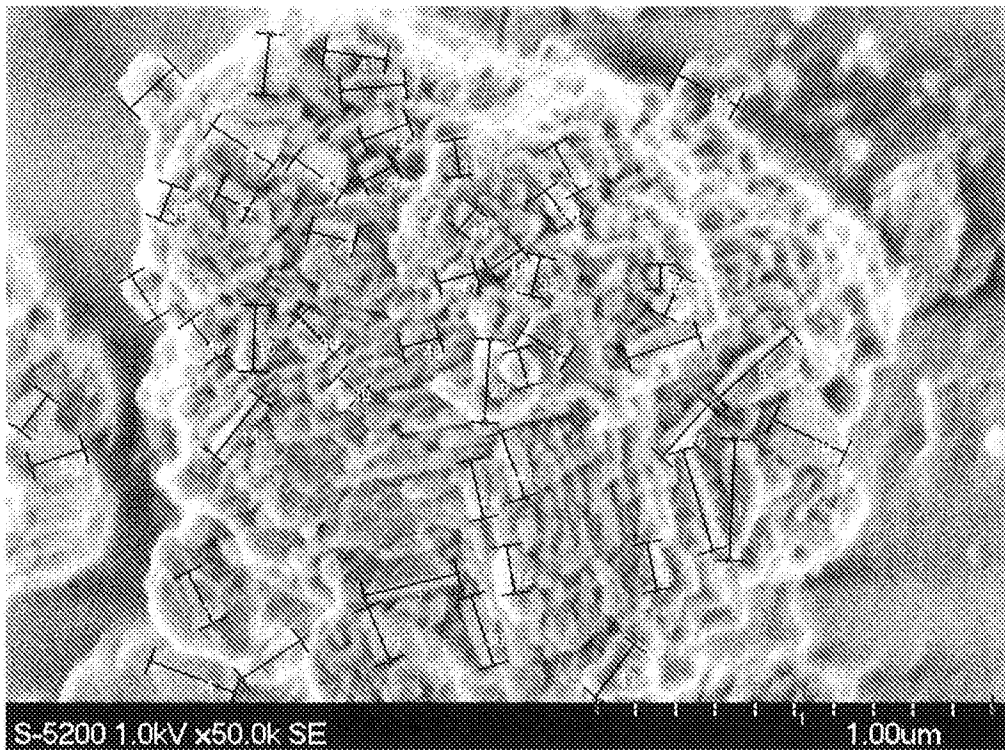
[図2]



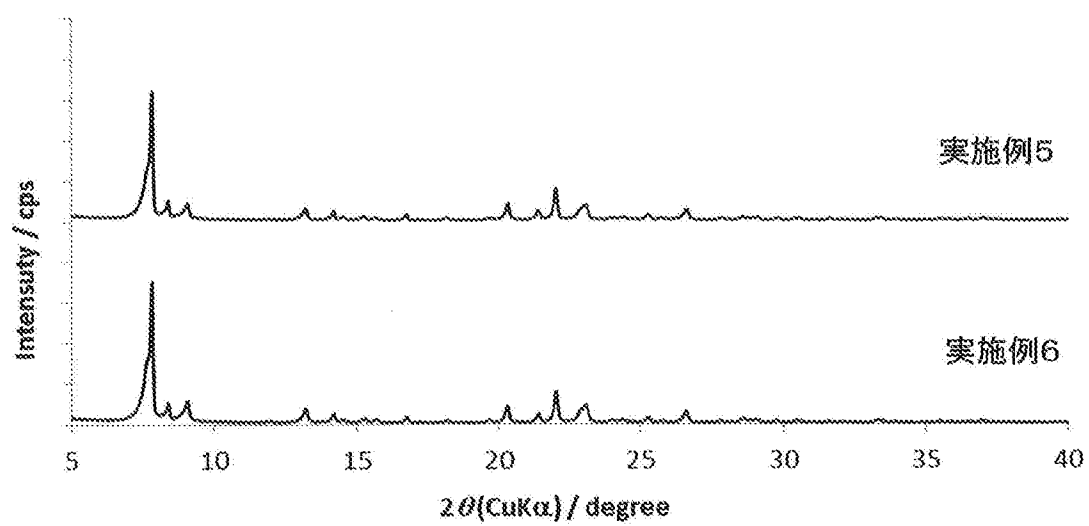
[図3]



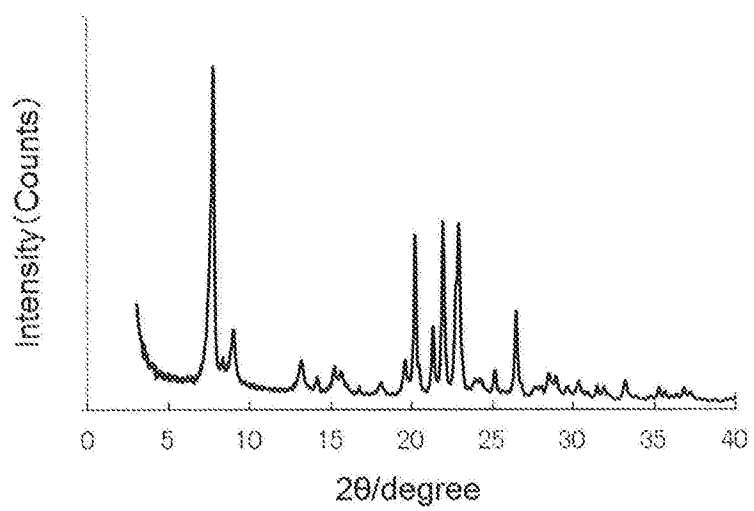
[図4]



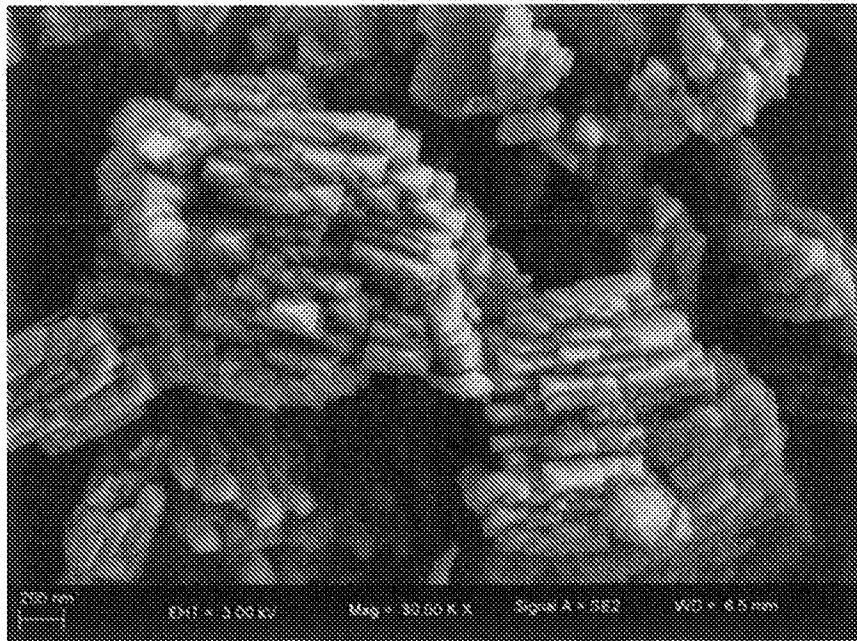
[図5]



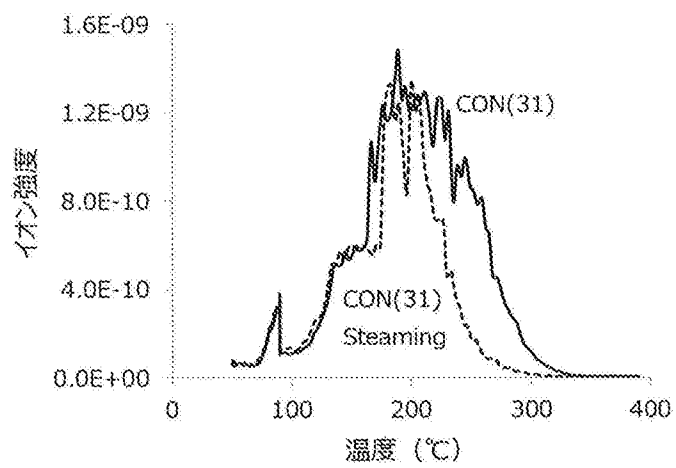
[図6]



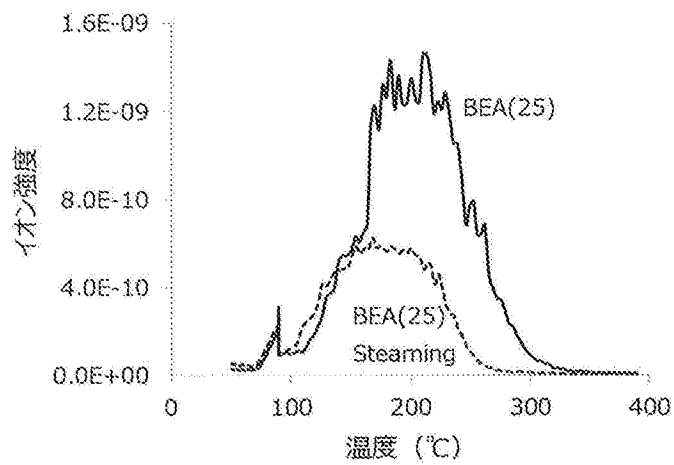
[図7]



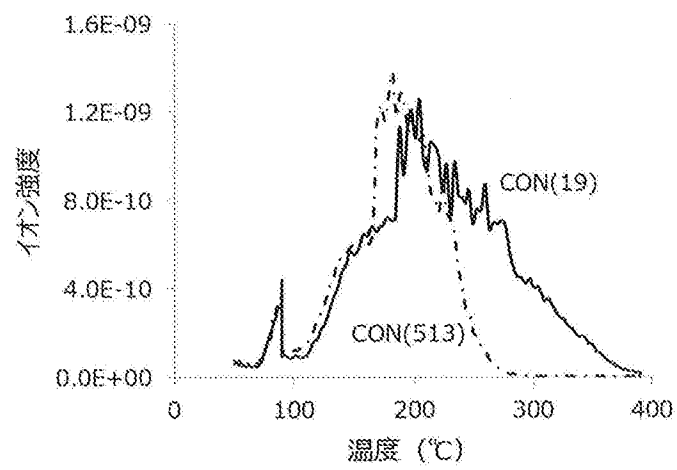
[図8]



[図9]



[図10]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/085058

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01J29/70(2006.01)i, C07C1/20(2006.01)i, C07C1/24(2006.01)i, C07C11/04(2006.01)i, C07C11/06(2006.01)i, C07C11/08(2006.01)i, C07B61/00(2006.01)n

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B01J29/70, C07C1/20, C07C1/24, C07C11/04, C07C11/06, C07C11/08, C07B61/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamIII), CAPLUS/REGISTRY(STN), DWPI(Thomson Innovation)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	Masato YOSHIOKA et al., Development of the CON-type Aluminosilicate Zeolite and Its Catalytic Application for the MTO Reaction, ACS Catalysis, 2015.06.04, Vol. 5, pp. 4268-4275	1-5
A	JP 2013-245163 A (Tokyo Institute of Technology), 09 December 2013 (09.12.2013), the entire specification (Family: none)	1-5
A	Raul F. LOBO et al., CIT-1: A New Molecular Sieve with Intersecting Pores Bounded by 10- and 12-Rings, J. Am. Chem. Soc., 1995, Volume 117, Number 13, pp. 3766-3779	1-5

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
20 December 2016 (20.12.16)

Date of mailing of the international search report
10 January 2017 (10.01.17)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/085058

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2004-509044 A (Chevron USA Inc.), 25 March 2004 (25.03.2004), the entire specification & US 2003/0133870 A1 & WO 2002/022502 A1 & EP 2036608 A1 & AU 9275801 A & NO 20031172 A & CA 2422124 A & BR 113873 A & NZ 524738 A & PL 360996 A & CN 1469843 A & AT 423620 T & RU 2283277 C & ZA 200302004 A & KR 10-0859593 B1	1-5
A	JP 05-502009 A (Chevron Research and Technology Co.), 15 April 1993 (15.04.1993), the entire specification & US 4963337 A & WO 1991/000843 A1 & EP 483167 A1 & AU 5820290 A & ZA 9004104 A & NZ 233714 A & BR 9007514 A & CA 2063991 A	1-5
A	JP 2012-505146 A (Chevron USA Inc.), 01 March 2012 (01.03.2012), the entire specification & US 2009/0060835 A1 & WO 2010/042387 A2 & EP 2358635 A2 & AU 2009302658 A & CA 2740022 A & CN 102224105 A & KR 10-2011-0091662 A & ZA 201102993 B	1-5
A	Masato YOSHIOKA et al., "Gosei Joken no Kotonaru CON-gata Zeolite no MTO Hanno Tokusei", CSJ: The Chemical Society of Japan Koen Yokoshu, 2013, vol.93, no.2, page 458, 1G4-48	1-5
A	Yuichi WATANABE, "Synthesis of CIT-1 and its application to HC trap", CSJ: The Chemical Society of Japan Koen Yokoshu, 2006, vol.86, no.1, page 126, 2D1-05	1-5

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. B01J29/70(2006.01)i, C07C1/20(2006.01)i, C07C1/24(2006.01)i, C07C11/04(2006.01)i, C07C11/06(2006.01)i, C07C11/08(2006.01)i, C07B61/00(2006.01)n

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. B01J29/70, C07C1/20, C07C1/24, C07C11/04, C07C11/06, C07C11/08, C07B61/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII), Cplus/REGISTRY (STN), DWPI (Thomson Innovation)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	Masato YOSHIOKA et al., Development of the CON-type Aluminosilicate Zeolite and Its Catalytic Application for the MT0 Reaction, ACS Catalysis, 2015.06.04, Vol. 5, pp. 4268-4275	1-5
A	JP 2013-245163 A (国立大学法人東京工業大学) 2013.12.09, 明細書全体 (ファミリーなし)	1-5

☑ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

20.12.2016

国際調査報告の発送日

10.01.2017

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

岡田 隆介

4 G

3442

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	Raul F. LOBO et al., CIT-1: A New Molecular Sieve with Intersecting Pores Bounded by 10- and 12-Rings, J. Am. Chem. Soc., 1995, Volume 117, Number 13, pp. 3766-3779	1-5
A	JP 2004-509044 A (シェブロン ユー. エス. エー. インコーポレイテッド) 2004.03.25, 明細書全体 & US 2003/0133870 A1 & WO 2002/022502 A1 & EP 2036608 A1 & AU 9275801 A & NO 20031172 A & CA 2422124 A & BR 113873 A & NZ 524738 A & PL 360996 A & CN 1469843 A & AT 423620 T & RU 2283277 C & ZA 200302004 A & KR 10-0859593 B1	1-5
A	JP 05-502009 A (シェブロン リサーチ アンド テクノロジー カンパニー) 1993.04.15, 明細書全体 & US 4963337 A & WO 1991/000843 A1 & EP 483167 A1 & AU 5820290 A & ZA 9004104 A & NZ 233714 A & BR 9007514 A & CA 2063991 A	1-5
A	JP 2012-505146 A (シェブロン ユー. エス. エー. インコーポレイテッド) 2012.03.01, 明細書全体 & US 2009/0060835 A1 & WO 2010/042387 A2 & EP 2358635 A2 & AU 2009302658 A & CA 2740022 A & CN 102224105 A & KR 10-2011-0091662 A & ZA 201102993 B	1-5
A	吉岡真人 他, 合成条件の異なるCON型ゼオライトのMTO反応特性, 日本化学会 講演予稿集, 2013, 第93巻2号, 第458頁 1G4-48	1-5
A	渡邊雄一, CIT-1の合成とHC trapとしての応用, 日本化学会 講演予稿集, 2006, 第86巻1号, 第126頁 2D1-05	1-5