

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6173185号  
(P6173185)

(45) 発行日 平成29年8月2日(2017.8.2)

(24) 登録日 平成29年7月14日(2017.7.14)

(51) Int.Cl.

C O 1 B 39/46 (2006.01)

F 1

C O 1 B 39/46

請求項の数 6 (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願2013-242930 (P2013-242930)  
 (22) 出願日 平成25年11月25日 (2013.11.25)  
 (65) 公開番号 特開2015-101506 (P2015-101506A)  
 (43) 公開日 平成27年6月4日 (2015.6.4)  
 審査請求日 平成28年9月2日 (2016.9.2)

(73) 特許権者 000190024  
 日揮触媒化成株式会社  
 神奈川県川崎市幸区堀川町580番地  
 (74) 代理人 100094341  
 弁理士 石田 政久  
 (72) 発明者 山口 陽子  
 福岡県北九州市若松区北湊町13番2号  
 日揮触媒化成株式会社 北九州事業所内  
 (72) 発明者 鶴田 俊二  
 福岡県北九州市若松区北湊町13番2号  
 日揮触媒化成株式会社 北九州事業所内  
 (72) 発明者 中島 昭  
 福岡県北九州市若松区北湊町13番2号  
 日揮触媒化成株式会社 北九州事業所内

最終頁に続く

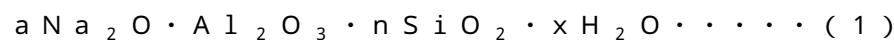
(54) 【発明の名称】チャバサイト型ゼオライトの合成方法

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

下記の工程 ( a ) ~ ( c ) を備えることを特徴とするチャバサイト型ゼオライトの合成方法。

( a ) 下記式 ( 1 ) の酸化物モル比で表されるフォージャサイト型ゼオライト粒子を微細化する工程



(ここで、aは $\text{Al}_2\text{O}_3$ を1モルとしたときの $\text{Na}_2\text{O}$ のモル数を表し、該aが0.5以下であり、nは $\text{Al}_2\text{O}_3$ を1モルとしたときの $\text{SiO}_2$ のモル数を表し、xは構造水および吸着水のモル数を表す。)

10

( b ) 微細化したフォージャサイト型ゼオライト粒子の水分散スラリーに水酸化カリウムを添加して合成用スラリーを調製する工程

( c ) 前記合成用スラリーを水熱処理する工程

## 【請求項 2】

下記の工程 ( a ) ~ ( c ) を備えることを特徴とするチャバサイト型ゼオライトの合成方法。

( a ) フォージャサイト型ゼオライト粒子を微細化する工程

( b ) 微細化したフォージャサイト型ゼオライト粒子の水分散スラリーに水酸化カリウムを添加して合成用スラリーを調製する工程であって、前記合成用スラリー中の水酸化カリウムのモル数 ( $M_{\text{KOH}}$ ) とフォージャサイト型ゼオライトの $\text{Al}_2\text{O}_3$ のモル数 ( $M_{\text{Al}}$ )

20

$\text{Al}_2\text{O}_3$ )とのモル比( $M_{\text{KOH}} / M_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ )が1.5~4.0の範囲にあり、水のモル数( $M_{\text{H}_2\text{O}}$ )と( $M_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ )とのモル比( $M_{\text{H}_2\text{O}} / M_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ )が100~800の範囲にある工程

(c) 前記合成用スラリーを水熱処理する工程

【請求項3】

下記の工程(a)~(c)を備えることを特徴とするチャバサイト型ゼオライトの合成方法。

(a) フォージャサイト型ゼオライト粒子を微細化する工程

(b) 相対結晶度が0.5以下である微細化したフォージャサイト型ゼオライト粒子の水分散スラリーに水酸化カリウムを添加して合成用スラリーを調製する工程

(c) 前記合成用スラリーを水熱処理する工程

【請求項4】

下記の工程(a)~(c)を備えることを特徴とするチャバサイト型ゼオライトの合成方法。

(a) フォージャサイト型ゼオライト粒子を微細化する工程

(b) 平均粒子径( $D_{\text{FZ}}$ )が0.1~1μmの範囲にある微細化したフォージャサイト型ゼオライト粒子の水分散スラリーに水酸化カリウムを添加して合成用スラリーを調製する工程

(c) 前記合成用スラリーを水熱処理する工程

【請求項5】

下記の工程(a)~(c)を備えることを特徴とする $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ モル比が4以上であり、平均粒子径( $D_{\text{CHA}}$ )が0.1~5μmの範囲にあるチャバサイト型ゼオライトの合成方法。

(a) フォージャサイト型ゼオライト粒子を微細化する工程

(b) 微細化したフォージャサイト型ゼオライト粒子の水分散スラリーに水酸化カリウムを添加して合成用スラリーを調製する工程

(c) 前記合成用スラリーを水熱処理する工程

【請求項6】

下記の工程(a)~(c)を備えることを特徴とする相対結晶度が0.5以上であるチャバサイト型ゼオライトの合成方法。

(a) フォージャサイト型ゼオライト粒子を微細化する工程

(b) 微細化したフォージャサイト型ゼオライト粒子の水分散スラリーに水酸化カリウムを添加して合成用スラリーを調製する工程

(c) 前記合成用スラリーを水熱処理する工程

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、触媒、触媒担体、吸着剤として有用なチャバサイト型ゼオライト(CH A)の合成方法に関する。

さらに詳しくは、フォージャサイト型ゼオライトを有機構造規定材(Structure - Directing Agent: SDA)を使用することなく高 $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ モル比のチャバサイト型ゼオライトを合成できる新規なチャバサイト型ゼオライトの合成する方法に関する。

【背景技術】

【0002】

ゼオライト(結晶性アルミノシリケートということがある。)は、各種触媒、触媒担体あるいは吸着剤などに広く利用されている。

工業的に利用が期待されているゼオライトの一つとして、8員環構造を有するチャバサイト型ゼオライトがあげられ、チャバサイト型ゼオライトは自動車排ガス浄化用の触媒として検討されている。(特許文献1:特表2001-525241号公報、特許文献2:

10

20

30

40

50

特表 2013 - 511462 号公報 )

しかしながら、自動車排ガス浄化用の触媒には耐水熱性を向上させる観点から高  $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$  モル比のゼオライトが望まれており、加えて安価で環境負荷の少ない合成方法として有機構造規定剤(Structure-directing agent, SDA)を使用しない合成方法の開発が進められている。

【0003】

チャバサイト型ゼオライトは、(Na、H)Y(UOP-LZY-64)を主原料とし、これをKOH水溶液と混合した所定範囲の酸化物組成物(0.17Na<sub>2</sub>O : 2.0K<sub>2</sub>O : Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 5.18SiO<sub>2</sub> : 224H<sub>2</sub>O)を水熱処理することによって得られることが知られている。(非特許文献1: [www.iza-online.org/synthesis/](http://www.iza-online.org/synthesis/) 又は「WERIF IED SYNTHESES OF ZEOLITIC MATERIALS」H.Robson編、K.P.Lillerud XRD図: 2001年発行、第2版、第123頁～第125頁)

【0004】

佐野らは、フォージャサイト型ゼオライトを原料として用い、これを有機構造規定材(SDA)の存在下で水熱合成することにより、短期間でCHA型ゼオライト、LEV型ゼオライト、BEAゼオライト等が合成できることを開示している。(非特許文献2: 板倉正也、佐野庸治ら、ゼオライト、Vol. 27, No. 3 (2010))

【0005】

また、ビーズミル等で微細化した平均粒子径が0.15μm以上のLTA型ゼオライト(A型ゼオライト)粒子を特定組成のアルミニシリケート溶液に分散させ、再結晶化して0.01～0.5μmの平均粒子径を有する微細LTA型ゼオライトの合成方法が開示されている。このとき、ゼオライトとして、LTA型ゼオライト以外にFAU型ゼオライト、CHA型ゼオライト、BEA型ゼオライト、MFI型ゼオライト等も用いることができる事が開示されている。(特許文献3: 特開2011-246292号公報)

【0006】

本願発明者等は、有機構造規定材(SDA)を使用することなくCHA型ゼオライトを合成するために鋭意検討した結果、あらかじめフォージャサイト型ゼオライトを微細化し、これに結晶化剤(KOH)を加えて水熱処理すると比較的  $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$  モル比の高いCHA型ゼオライトを合成できることを見出して本発明を完成するに至った。

【先行技術文献】

30

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】特表2001-525241号公報

【特許文献2】特表2013-511462号公報

【特許文献3】特開2011-246292号公報

【非特許文献】

【0008】

【非特許文献1】[www.iza-online.org/synthesis/](http://www.iza-online.org/synthesis/)

【非特許文献2】佐野庸治ら、ゼオライト、Vol. 27, No. 3 (2010))

【発明の概要】

40

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明の目的は、フォージャサイト型ゼオライトから有機構造規定材(SDA)を使用することなく、「迅速に」且つ  $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$  モル比の高いチャバサイト型ゼオライトを合成する方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明に関するチャバサイト型ゼオライトの合成方法は、下記の工程(a)～(c)を備えることを特徴としている。

(a) フォージャサイト型ゼオライト粒子を微細化する工程

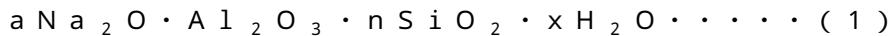
50

(b) 微細化したフォージャサイト型ゼオライト粒子の水分散スラリーに水酸化カリウムを添加して合成用スラリーを調製する工程

(c) 前記合成用スラリーを水熱処理する工程

**【0011】**

前記フォージャサイト型ゼオライト粒子が下記式(1)の酸化物モル比で表されることが好ましい。



(ここで、aは $\text{Al}_2\text{O}_3$ を1モルとしたときの $\text{Na}_2\text{O}$ のモル数を表し、且つaが0.5以下であり、nは $\text{Al}_2\text{O}_3$ を1モルとしたときの $\text{SiO}_2$ のモル数を表し、xは構造水および吸着水のモル数を表す。)

10

前記合成用スラリー中の水酸化カリウムのモル数( $M_{\text{KOH}}$ )とフォージャサイト型ゼオライトの $\text{Al}_2\text{O}_3$ のモル数( $M_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ )とのモル比( $M_{\text{KOH}} / M_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ )が1.5~4.0の範囲にあり、水のモル数( $M_{\text{H}_2\text{O}}$ )と( $M_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ )とのモル比( $M_{\text{H}_2\text{O}} / M_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ )が100~800の範囲にあることが好ましい。

**【0012】**

前記微細化したフォージャサイト型ゼオライトの相対結晶度が0.5以下であることが好ましい。

前記微細化したフォージャサイト型ゼオライト粒子の平均粒子径( $D_{\text{FZ}}$ )が0.1~1 $\mu\text{m}$ の範囲にあることが好ましい。

前記チャバサイト型ゼオライトの $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ モル比が4以上であり、平均粒子径( $D_{\text{CHB}}$ )が0.1~5 $\mu\text{m}$ の範囲にあることが好ましい。

20

前記チャバサイト型ゼオライトの相対結晶度が0.5以上であることが好ましい。

**【発明の効果】**

**【0013】**

本発明によれば、フォージャサイト型ゼオライトから、有機構造規定材(SDA)を使用することなく $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ モル比の高いチャバサイト型ゼオライトを迅速に合成する方法を提供することができる。

**【発明を実施するための形態】**

**【0014】**

以下、本発明の好適な実施形態について、詳細に説明する。

30

本発明に係るチャバサイト型ゼオライトの合成方法は、下記の工程(a)~(c)からなることを特徴としている。

(a) フォージャサイト型ゼオライト粒子を微細化する工程

(b) 微細化したフォージャサイト型ゼオライト粒子の水分散スラリーに水酸化カリウムを添加して合成用スラリーを調製する工程

(c) 80~110℃で水熱処理する工程

**【0015】**

工程(a)

フォージャサイト型ゼオライト粒子を微細化する。

本発明では、主たる原料としてフォージャサイト型ゼオライト粒子を用いる。通常、フォージャサイト型ゼオライト粒子は、シリカ源、アルミナ源をアルカリの存在下で水熱処理することによって合成され、 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n \text{SiO}_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ なる酸化物組成で表される。ここで、nは $\text{Al}_2\text{O}_3$ を1モルとしたときの $\text{SiO}_2$ のモル数を表し、xは構造水および吸着水のモル数を表す。

40

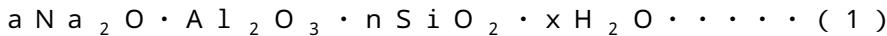
**【0016】**

合成法で得られるフォージャサイト型ゼオライトのnは通常2~概ね6といわれているが、本発明で用いる場合、いわゆるY型ゼオライトが好ましく、nは3以上、さらには5以上であることが好ましい。nが3未満のX型ゼオライトを用いると得られるチャバサイト型ゼオライトの $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ モル比も低く、熱的安定性が低く、高温の触媒反応に用いるには不向きである。

50

## 【0017】

本発明では、前記フォージャサイト型ゼオライト粒子が下記式(1)の酸化物モル比で表されることが好ましい。



(ここで、aは $\text{Al}_2\text{O}_3$ を1モルとしたときの $\text{Na}_2\text{O}$ のモル数を表し、且つaが0.5以下であり、nは $\text{Al}_2\text{O}_3$ を1モルとしたときの $\text{SiO}_2$ のモル数を表し、xは構造水および吸着水のモル数を表す。)

## 【0018】

前記aは0.5以下、さらには0.3以下であることが好ましい。aが0.5を超えると、フォージャサイト型ゼオライト粒子中の $\text{Na}_2\text{O}$ 含有量が高いためかチャバサイト型ゼオライトが得られない場合がある。また、得られたとしても結晶性が不充分となる場合がある。

通常、フォージャサイト型ゼオライトの合成後のaは1であるが、常法によって $\text{Na}$ 以外のイオンと $\text{Na}$ とイオン交換することによってaを0.5以下とすることができる。

本発明では、アンモニウム塩を $(\text{NH}_4)_2\text{O}$ として0.5モル以上使用することによってイオン交換することが好ましい。

さらに、必要に応じてaを小さくするにはアンモニウム塩の使用量を多くする方法、イオン交換を繰り返し行う方法等がある。

## 【0019】

また、本発明では、前記フォージャサイト型ゼオライトを二次処理により $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ モル比を6以上に高めたフォージャサイト型ゼオライトを用いることもできる。

このときの $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ モル比(n値)は6~50、さらには7~50の範囲にあることが好ましい。

二次処理したフォージャサイト型ゼオライトの $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ モル比が前記範囲にあれば、高 $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ モル比の熱的に安定なチャバサイト型ゼオライトを得ることができる。

## 【0020】

このときの二次処理方法としては、(1)イオン交換によりアルカリを低減したフォージャサイト型ゼオライトを高温下でスチーミング処理する方法、(2)キレート剤でゼオライト骨格の $\text{Al}$ を除去する方法、(3) $\text{SiCl}_4$ ガスと加熱下で接触させて、ゼオライト骨格の $\text{Al}$ と $\text{SiCl}_4$ の $\text{Si}$ と置換する方法、(4)イオン交換によりアルカリを低減したフォージャサイト型ゼオライトを液相で、珪酸モノマーの存在下で酸によりゼオライト骨格の $\text{Al}$ を除去しながら珪酸モノマーの $\text{Si}$ を挿入する方法、(5)液相で、珪フッ化アンモニウム( $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ )とゼオライトを接触させてゼオライト骨格の $\text{Al}$ と $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ の $\text{Si}$ と置換する方法等、周知の方法が挙げられる。

## 【0021】

つぎに、上記したフォージャサイト型ゼオライト結晶は立方晶であり、その粒子は通常 $\mu$ オーダーの粒子径を有している。

## 【0022】

まず、工程(a)では用いるフォージャサイト型ゼオライトを微細化する。微細化する方法としては、例えば、ビーズミル法、サンドミル法、ボールミル法等従来公知の方法が挙げられる。

## 【0023】

微細化したフォージャサイト型ゼオライト粒子の平均粒子径( $D_{FZ}$ )は0.1~1 $\mu\text{m}$ 、さらには0.3~0.8 $\mu\text{m}$ の範囲にあることが好ましい。

微細化したフォージャサイト型ゼオライト粒子の平均粒子径( $D_{FZ}$ )が0.1 $\mu\text{m}$ 未満の場合は、微細化したゼオライトの結晶性が低くなり過ぎ、得られるチャバサイト型ゼオライトの結晶性が不十分となる可能性がある。

微細化したフォージャサイト型ゼオライト粒子の平均粒子径( $D_{FZ}$ )が1 $\mu\text{m}$ を超えると、フォージャサイト型ゼオライトの結晶度が低下することなく安定に残存するためか

10

20

30

40

50

、チャバサイト型ゼオライトの結晶化に長時間をする場合がある。また、得られるチャバサイト型ゼオライトの結晶性が不充分となる傾向がある。

#### 【0024】

本発明では、フォージャサイト型ゼオライト粒子および得られるチャバサイト型ゼオライトの粒子径は走査型電子顕微鏡写真(SEM)を測定し、任意の10個の粒子について粒子径を測定し、その平均値を平均粒子径( $D_{FZ}$ )、平均粒子径( $D_{CHA}$ )とした。

#### 【0025】

微細化したフォージャサイト型ゼオライトは相対結晶度が0.5以下、さらには0.1~0.4であることが好ましい。

微細化したフォージャサイト型ゼオライトの結晶度が0.1未満の場合は、得られるチャバサイト型ゼオライトの結晶性が不充分となる場合がある。 10

微細化したフォージャサイト型ゼオライトの結晶度が0.5を超えると、フォージャサイト型ゼオライトが安定に残存しやすいためか、チャバサイト型ゼオライトの結晶化が進行しない場合がある。

#### 【0026】

ここで、微細化したフォージャサイト型ゼオライトの相対結晶度とは、微細化する前のフォージャサイト型ゼオライトの結晶度との相対値である。

相対結晶度は、微細化する前のフォージャサイト型ゼオライトおよび微細化したフォージャサイト型ゼオライトのX線回折法によるミラー指数が(111)、(220)、(331)、(440)、(533)および(642)の主要ピーク高さの合計値( $H_F^+$ ) 20 および( $H_F^-$ )の下記式で表される比として求めた。

$$\text{結晶度} = H_F^+ / H_F^-$$

#### 【0027】

##### 工程(b)

微細化したフォージャサイト型ゼオライト粒子の水分散スラリーに水酸化カリウムを添加して合成用スラリーを調製する。

まず、工程(a)で微細化したフォージャサイト型ゼオライト粒子の水分散スラリーを調製する。

水分散スラリーの濃度は、後述する水酸化カリウムを添加した後の組成が所定の範囲となるように調整する。 30

水酸化カリウムは、微細化したフォージャサイト型ゼオライト粒子の水分散スラリーに添加して溶解することもできるが、水溶液として添加することが好ましい。

#### 【0028】

合成用スラリー中の水酸化カリウムのモル数( $M_{KOH}$ )とフォージャサイト型ゼオライトの $Al_2O_3$ のモル数( $M_{Al_2O_3}$ )とのモル比( $M_{KOH}$ ) / ( $M_{Al_2O_3}$ )が1.5~4.0、さらには2~2.5の範囲にあることが好ましい。

( $M_{KOH}$ ) / ( $M_{Al_2O_3}$ )モル比が前記範囲にない場合は、得られるチャバサイト型ゼオライトの結晶性が不充分となる場合がある。

#### 【0029】

また、合成用スラリー中の水のモル数( $M_{H_2O}$ )とフォージャサイト型ゼオライトの $Al_2O_3$ のモル数( $M_{Al_2O_3}$ )とのモル比( $M_{H_2O}$ ) / ( $M_{Al_2O_3}$ )は1.0 40 0~8.00、さらには1.50~7.50の範囲にあることが好ましい。

( $M_{H_2O}$ ) / ( $M_{Al_2O_3}$ )モル比が1.00未満の場合は、得られるチャバサイト型ゼオライトが凝集体あるいは塊となる場合があり、また、結晶性が不充分となる場合がある。

#### 【0030】

( $M_{H_2O}$ ) / ( $M_{Al_2O_3}$ )モル比が8.00を超えると、結晶化に長時間を要したり、生産効率が低下する問題がある。

合成用スラリーは、次工程(c)の前に、必要に応じて熟成することができる。熟成は、攪拌してもよく、静置(無攪拌)でもよい。このような熟成を行うことによって、結晶 50

化時間を短縮できる場合があり、さらに結晶度の高いチャバサイト型ゼオライトが得られる場合がある。

### 【0031】

#### 工程(c)

ついで、80～110、好ましくは90～100で水熱処理する。

水熱処理は無攪拌で行うことが好ましい。攪拌を行った場合、組成および攪拌条件によつても異なるが、結晶度の高いチャバサイト型ゼオライトが得られない場合があり、また、チャバサイト型ゼオライト以外のゼオライトが副生する場合がある。

水熱処理温度が80未満の場合は、結晶化に長時間を要したり、結晶化が不十分となる可能性がある。  
10

水熱処理温度が120を超えると、チャバサイト型ゼオライト以外の異結晶が発生する場合がある。

### 【0032】

また、水熱処理時間は、温度、合成用スラリーの組成等によっても異なるが、5～120時間、さらには12～96時間の範囲にあることが好ましい。

水熱処理時間が5時間未満の場合は、結晶性が不充分となる場合がある。

水熱処理時間が120時間を超えてもさらに結晶性が向上することもなく、また、チャバサイト型ゼオライト以外のゼオライトが副生する場合がある。

水熱処理終了後は、冷却し、常法によって濾過分離し、洗浄し、必要に応じて乾燥、焼成してチャバサイト型ゼオライトを得ることができる。  
20

### 【0033】

このようにして得られるチャバサイト型ゼオライトは酸化物組成で、 $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot mSiO_2 \cdot yH_2O$ なる酸化物組成で表される。ここで、mは $Al_2O_3$ を1モルとしたときの $SiO_2$ のモル数を表し、yは構造水および吸着水のモル数を表す。なお、少量の $Na_2O$ が残存する場合もある。

### 【0034】

得られるチャバサイト型ゼオライトの $SiO_2 / Al_2O_3$ モル比(m値)は4以上、さらには5～8範囲にあることが好ましい。

得られるチャバサイト型ゼオライトの $SiO_2 / Al_2O_3$ モル比(m値)が4未満の場合は、得られたとしても耐熱性、耐水熱性が不充分となり、高温の触媒反応に用いるには不向きである。  
30

チャバサイト型ゼオライトの $SiO_2 / Al_2O_3$ モル比(m値)が8を超えるものは本発明の方法では得ることが困難である。

### 【0035】

つぎに、得られるチャバサイト型ゼオライトの平均粒子径( $D_{CH_A}$ )は0.1～5μm、さらには0.2～2μmの範囲にあることが好ましい。

平均粒子径( $D_{CH_A}$ )が0.1μm未満のものは、本発明の方法では得ることが困難であり、得られたとしても結晶性が不充分となる場合がある。

平均粒子径( $D_{CH_A}$ )が5μmを超えるものも本発明の方法では得ることが困難であり、得られたとしてもチャバサイト型ゼオライト以外の結晶が副生する場合がある。  
40

### 【0036】

つぎに、得られるチャバサイト型ゼオライトの相対結晶度は0.5以上、さらには0.8以上であることが好ましい。

ここで、相対結晶度とは、非特許文献1に基づいて合成したチャバサイト型ゼオライト(本願比較例1のチャバサイト型ゼオライト(R1))についてX線回折法で、ミラー指数(1,0,0)(2,0,0)(2,0,-1)(2,1,-1)(2,1,1)(3,-1,-1)(3,1,0)(3,-1,-2)のピーク高の合計値( $H_c$ )を基準とし、本発明の方法で合成したチャバサイト型ゼオライトの対応するピークのピーク高(またはピーク面積)の合計値( $H_c'$ )を比較した相対値である。

$$\text{結晶度} = H_c' / H_c$$

## 【0037】

相対結晶度が0.5未満の場合は、触媒、触媒担体として用いた場合に充分な性能（活性等）が得られない場合がある。

このようにして得られたチャバサイト型ゼオライトは、Kイオンを他のイオン（金属イオン、アンモニウムイオン等）にイオン交換して用いることができる。あるいは、例えば  $\text{NH}_4^+$  等によりイオン交換してKイオンを低減した後、他の金属イオンにイオン交換して用いることもできる。

## 【実施例】

## 【0038】

以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定するものではない。 10

## 【0039】

## [実施例1]

フォージャサイト型ゼオライト(Na-Y)の合成アルミノシリケート溶液(S1)の調製

$\text{Al}_2\text{O}_3$  濃度22重量%、 $\text{Na}_2\text{O}$ 濃度17重量%のアルミニン酸ナトリウム水溶液0.168kgを、 $\text{NaOH}$ 濃度21.65重量%の水酸化ナトリウム水溶液1.35kgに搅拌しながら加えて溶解し、30まで冷却した。この溶液を、搅拌しながら  $\text{SiO}_2$  濃度2.4重量%、 $\text{Na}_2\text{O}$ 濃度7.7重量%の珪酸ナトリウム水溶液1.361kgに搅拌しながら添加した。このときの組成は酸化物モル比で、 20

$$\text{Na}_2\text{O} / \text{Al}_2\text{O}_3 = 1.6$$

$$\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3 = 1.5$$

$$\text{H}_2\text{O} / \text{Al}_2\text{O}_3 = 3.30$$

であった。ついで、この溶液を30で15時間静置してアルミノシリケート溶液(S1)を調製した。

## 【0040】

混合ヒドロゲルスラリー(M1)の調製

$\text{SiO}_2$ 濃度2.4重量%、 $\text{Na}_2\text{O}$ 濃度7.7wt%の珪酸ナトリウム水溶液22.78kgに水5.66kgと $\text{SiO}_2$ 濃度30重量%シリカゾル（日揮触媒化成製：Cataloid SI-30：平均粒子径10nm）18.97kgと、前記アルミノシリケート溶液(S1)2.88kgを加え搅拌混合した。 30

これに、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 濃度22重量%、 $\text{Na}_2\text{O}$ 濃度17重量%のアルミニン酸ナトリウム水溶液10.03kgを加え、室温で3時間搅拌熟成して、混合ヒドロゲルスラリー(M1)を調製した。このときの組成は酸化物モル比で、

$$\text{Na}_2\text{O} / \text{Al}_2\text{O}_3 = 2.80$$

$$\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3 = 8.70$$

$$\text{H}_2\text{O} / \text{Al}_2\text{O}_3 = 1.08$$

であった。

## 【0041】

混合ヒドロゲルスラリー(M1)60.3kgを結晶化槽にて、95で35時間、水熱処理を行った。 40

その後、70まで冷却し、結晶化スラリーを濾過・分離して合成母液30.8kgと、Na-Y型ゼオライトのケーキ29.5kgを採取した。

Na-Y型ゼオライトのケーキの一部を引き続き洗浄し、乾燥してNa-Y型ゼオライトを得た。

## 【0042】

チャバサイト型ゼオライト(1)の合成

Na-Y型ゼオライト500g、硫酸アンモニウム280gを含む水溶液5000gを80に昇温し、搅拌しながら2時間イオン交換した。イオン交換後、濾過洗浄し、ついで、乾燥した後、550で5時間焼成し、ついで、同様のイオン交換を2回を行い、 $\text{NH}_4$  50

イオン交換率 95 % の  $\text{NH}_4$  の  $\text{O}_2\text{O} \cdot 0.05\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$  ゼオライト ( $\text{NH}_4$  (95) Y と標記する) を調製した。

ついで、 $\text{NH}_4$  (95) Y を 550 度で 5 時間焼成して合成用原料のフォージャサイト型ゼオライト (HY(1)) を調製した。

このフォージャサイト型ゼオライト (HY(1)) について、平均粒子径、組成、格子定数を測定し、結果を表に示す。

#### 【0043】

なお、格子定数は以下の方法で測定した。

本発明で、格子定数 (UD) は、アナターゼ型酸化チタンの X 線回折におけるミラー指数 (1.0.1) 面の 2 値を基準として、フォージャサイト型ゼオライト (HY(1)) の X 線回折におけるミラー指数 (5.3.3) および (6.4.2) 面の 2 値を測定し、次式により算出した。 10

$$D = \text{フォージャサイト型ゼオライト (HY(1)) のミラー指数 (5.3.3) 面の } 2^{\circ}$$

$$E = \text{アナターゼ (1.0.1) 面の } 2^{\circ}$$

$$F = \text{フォージャサイト型ゼオライト (HY(1)) のミラー指数 (6.4.2) 面の } 2^{\circ}$$

$$X = E - D$$

$$Y = F - E$$

$$A = 5.05506 / \sin [(X - 25.3068) / 2]$$

$$B = 5.76880 / \sin [(X - 25.3068) / 2]$$

$$\text{格子定数 (UD)} = [(A - B) / 2] / 2$$

#### 【0044】

ついで、濃度 20 重量 % の HY(1) ゼオライトスラリーを調製し、ビーズミル (芦沢フайнテック(株)製: LMZ015) で 3 時間微細化を行った。このときの微細化条件は、ジルコニアビーズ径 0.5 mm、周速 10 m/s、ビーズ充填量は体積換算で 85 % で行った。 [工程 (a)]

微細化された HY(1) について、相対結晶度、平均粒子径を測定し、結果を表に示す。

#### 【0045】

ついで、微細化された HY(1) スラリー 95 g を水 48 g に分散させ、ついで濃度 9.5 . 5 重量 % の KOH 8.3 g を混合して合成用スラリー (1) を調製した。 [工程 (b)]

合成用スラリー (1) の組成を表に示す。

ついで、合成用スラリー (1) を結晶化槽にて、95 度で 48 時間水熱処理を行った。 [工程 (c)]

その後、水熱処理したスラリーを取り出し濾過、洗浄、乾燥してチャバサイト型ゼオライト (1)を得た。

得られたチャバサイト型ゼオライト (1) について、結晶形、相対結晶度、組成、平均粒子径を測定し、結果を表に示す。

#### 【0046】

##### [実施例 2]

##### チャバサイト型ゼオライト (2) の合成

実施例 1 の工程 (a) において、ビーズミルで 6 時間微細化した以外は同様にして微細化した。 [工程 (a)]

ついで、微細化されたフォージャサイト型ゼオライト (HY(2)) について、相対結晶度、平均粒子径を測定し、結果を表に示す。

ついで、微細化されたフォージャサイト型ゼオライト (HY(2)) を用いた以外は実施例 1 と同様にして合成用スラリー (2) を調製した。 [工程 (b)]

合成用スラリー (2) の組成を表に示す。

ついで、合成用スラリー (2) を結晶化槽にて、95 度で 48 時間水熱処理を行った。 [工程 (c)]

10

20

30

40

50

その後、水熱処理したスラリーを取り出し濾過、洗浄、乾燥してチャバサイト型ゼオライト(2)を得た。

得られたチャバサイト型ゼオライト(2)について、結晶形、相対結晶度、組成、平均粒子径を測定し、結果を表に示す。

#### 【0047】

##### [実施例3]

###### チャバサイト型ゼオライト(3)の合成

実施例1と同様にして、 $\text{NH}_4^+$ イオン交換率95%の0.95( $\text{NH}_4$ )<sub>2</sub>O·0.05Na<sub>2</sub>O·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·5SiO<sub>2</sub>ゼオライト( $\text{NH}_4$ (95)Y)を調製した。

ついで、 $\text{NH}_4$ (95)Yに水を加えて50重量%の水分を含むように水分調整した。

水分調整した $\text{NH}_4$ (95)Yを容器に充填し、600℃に昇温して2時間スチーム処理して超安定性ゼオライト(1)を調製した。

ついで、超安定性ゼオライト(1)50gを水400gに分散させ、ついで95℃に昇温した後、濃度25重量%の硫酸75gを1時間で滴下して脱アルミ処理をし、ついで濾過洗浄してUSY(1)を調製した。

USY(1)の平均粒子径、組成、格子定数を測定し、結果を表に示す。

#### 【0048】

ついで、USY(1)を用いた以外は実施例1と同様にして微細化した。[工程(a)]

微細化されたUSY(1)について、相対結晶度、平均粒子径を測定し、結果を表に示す。

ついで、微細化されたUSY(1)を用いた以外は実施例1と同様にして合成用スラリー(3)を調製した。[工程(b)]

合成用スラリー(3)の組成を表に示す。

ついで、合成用スラリー(3)を結晶化槽にて、95℃で48時間水熱処理を行った。[工程(c)]

その後、水熱処理したスラリーを取り出し濾過、洗浄、乾燥してチャバサイト型ゼオライト(3)を得た。

得られたチャバサイト型ゼオライト(3)について、結晶形、相対結晶度、組成、平均粒子径を測定し、結果を表に示す。

#### 【0049】

##### [実施例4]

###### チャバサイト型ゼオライト(4)の合成

実施例3の工程(a)において、6時間微細化した以外は同様にして微細化した。[工程(a)]

微細化されたUSY(2)について、相対結晶度、平均粒子径を測定し、結果を表に示す。

ついで、微細化されたUSY(2)を用いた以外は実施例3と同様にして合成用スラリー(4)を調製した。[工程(b)]

合成用スラリー(4)の組成を表に示す。

ついで、合成用スラリー(4)を結晶化槽にて、95℃で48時間水熱処理を行った。[工程(c)]

その後、水熱処理したスラリーを取り出し濾過、洗浄、乾燥してチャバサイト型ゼオライト(4)を得た。

得られたチャバサイト型ゼオライト(4)について、結晶形、相対結晶度、組成、平均粒子径を測定し、結果を表に示す。

#### 【0050】

##### [実施例5]

###### チャバサイト型ゼオライト(5)の合成

実施例3の脱アルミ処理において、濃度25重量%の硫酸120gを1.5時間で滴下して脱アルミ処理をした以外は同様にしてUSY(3)を調製した。

10

20

30

40

50

U S Y(3)の平均粒子径、組成、格子定数を測定し、結果を表に示す。

**【0051】**

ついで、U S Y(3)を用いた以外は実施例1と同様にして微細化した。[工程(a)]  
微細化されたU S Y(3)について、相対結晶度、平均粒子径を測定し、結果を表に示す。

ついで、微細化されたU S Y(3)を用いた以外は実施例1と同様にして合成用スラリー(5)を調製した。[工程(b)]

合成用スラリー(5)の組成を表に示す。

ついで、合成用スラリー(5)を結晶化槽にて、95℃で48時間水熱処理を行った。[工程(c)]

その後、水熱処理したスラリーを取り出し濾過、洗浄、乾燥してチャバサイト型ゼオライト(5)を得た。

得られたチャバサイト型ゼオライト(5)について、結晶形、相対結晶度、組成、平均粒子径を測定し、結果を表に示す。

**【0052】**

**[実施例6]**

**チャバサイト型ゼオライト(6)の合成**

実施例5の工程(a)において、微細化時間を6時間実施した以外は同様にして微細化した。[工程(a)]

微細化されたU S Y(4)について、相対結晶度、平均粒子径を測定し、結果を表に示す。

ついで、微細化されたU S Y(4)を用いた以外は実施例1と同様にして合成用スラリー(6)を調製した。[工程(b)]

合成用スラリー(6)の組成を表に示す。

ついで、合成用スラリー(6)を結晶化槽にて、95℃で48時間水熱処理を行った。[工程(c)]

その後、水熱処理したスラリーを取り出し濾過、洗浄、乾燥してチャバサイト型ゼオライト(6)を得た。

得られたチャバサイト型ゼオライト(6)について、結晶形、相対結晶度、組成分析、平均粒子径を測定し、結果を表に示す。

**【0053】**

**[実施例7]**

**チャバサイト型ゼオライト(7)の合成**

N a Y型ゼオライト500g、硫酸アンモニウム280gを含む水溶液5000gを80℃に昇温し、攪拌しながら2時間イオン交換した。イオン交換後、濾過洗浄して、NH<sub>4</sub>イオン交換率70%の0.70(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>O·30Na<sub>2</sub>O·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·5SiO<sub>2</sub>ゼオライト(NH<sub>4</sub>(70)Yと標記する)を調製した。

ついで、NH<sub>4</sub>(70)Yに水を加えて50重量%の水分を含むように水分調整した。

水分調整したNH<sub>4</sub>(70)Yを容器に充填し、600℃に昇温して2時間スチーム処理して超安定性ゼオライト(2)を調製した。

ついで、超安定性ゼオライト(2)を用いた以外は実施例3と同様に脱アルミ処理をしてU S Y(5)を調製した。

U S Y(5)の平均粒子径、組成、格子定数を測定し、結果を表に示す。

**【0054】**

ついで、U S Y(5)を用いた以外は実施例3と同様にして微細化した。[工程(a)]  
微細化されたU S Y(5)について、相対結晶度、平均粒子径を測定し、結果を表に示す。

ついで、実施例3の工程(b)において、微細化されたU S Y(5)を用いた以外は同様にして合成用スラリー(7)を調製した。[工程(b)]

合成用スラリー(7)の組成を表に示す。

10

30

40

50

以下、合成用スラリー(7)を用いた以外は実施例1と同様にして工程(c)を実施してチャバサイト型ゼオライト(7)を得た。

得られたチャバサイト型ゼオライト(7)について、結晶形、相対結晶度、組成分析、平均粒子径を測定し、結果を表に示す。

#### 【0055】

##### [実施例8]

###### チャバサイト型ゼオライト(8)の合成

実施例7の工程(a)において、微細化時間を6時間実施した以外は同様にして微細化した。[工程(a)]

微細化されたUSY(8)について、相対結晶度、平均粒子径を測定し、結果を表に示す

10

ついで、微細化されたUSY(8)を用いた以外は実施例1と同様にして合成用スラリー(8)を調製した。[工程(b)]

合成用スラリー(8)の組成を表に示す。

ついで、合成用スラリー(8)を結晶化槽にて、95で48時間水熱処理を行った。[工程(c)]

その後、水熱処理したスラリーを取り出し濾過、洗浄、乾燥してチャバサイト型ゼオライト(8)を得た。

得られたチャバサイト型ゼオライト(8)について、結晶形、相対結晶度、組成分析、平均粒子径を測定し、結果を表に示す。

20

#### 【0056】

##### [比較例1]

###### チャバサイト型ゼオライト(R1)の合成

実施例1と同様にしてフォージャサイト型ゼオライト(H<sub>9.5</sub>Y(1))を調製した。

未粉碎のH<sub>9.5</sub>Y(1)をH<sub>9.5</sub>Y(R1)とし、H<sub>9.5</sub>Y(R1)を用いた以外は実施例1と同様にして合成用スラリー(R1)を調製した。[工程(b)]

合成用スラリー(R1)の組成を表に示す。

以下、合成用スラリー(R1)を用いた以外は実施例1と同様にして工程(c)を実施してチャバサイト型ゼオライト(R1)を得た。

得られたチャバサイト型ゼオライト(R1)について、結晶形、相対結晶度、組成、平均粒子径を測定し、結果を表に示す。

30

#### 【0057】

##### [比較例2]

###### チャバサイト型ゼオライト(R2)の合成

実施例3と同様にしてフォージャサイト型ゼオライト(USY(1))を調製した。

未粉碎のUSY(1)をUSY(R2)とし、USY(R2)を用いた以外は実施例1と同様にして合成用スラリー(R2)を調製した。[工程(b)]

合成用スラリー(R2)の組成を表に示す。

以下、合成用スラリー(R2)を用いた以外は実施例1と同様にして工程(c)を実施してチャバサイト型ゼオライト(R2)を得た。

40

得られたチャバサイト型ゼオライト(R2)について、結晶形、相対結晶度、組成、平均粒子径を測定し、結果を表に示す。

#### 【0058】

##### [比較例3]

###### チャバサイト型ゼオライト(R3)の合成

実施例5と同様にしてフォージャサイト型ゼオライトUSY(3)を調製した。

未粉碎のUSY(3)をUSY(R3)とし、USY(R3)を用いた以外は実施例1と同様にして合成用スラリー(R3)を調製した。[工程(b)]

合成用スラリー(R3)の組成を表に示す。

以下、合成用スラリー(R3)を用いた以外は実施例1と同様にして工程(c)を実施して

50

チャバサイト型ゼオライト(R3)を得た。

得られたチャバサイト型ゼオライト(R3)について、結晶形、相対結晶度、組成、平均粒子径を測定し、結果を表に示す。

【0059】

[比較例4]

#### チャバサイト型ゼオライト(R4)の合成

実施例7と同様にしてフォージャサイト型ゼオライトUSY(5)を調製した。

未粉碎のUSY(5)をUSY(R4)とし、USY(R4)を用いた以外は実施例1と同様にして合成用スラリー(R4)を調製した。[工程(b)]

合成用スラリー(R4)の組成を表に示す。

10

以下、合成用スラリー(R4)を用いた以外は実施例1と同様にして工程(c)を実施してチャバサイト型ゼオライト(R4)を得た。

得られたチャバサイト型ゼオライト(R4)について、結晶形、相対結晶度、組成、平均粒子径を測定し、結果を表に示す。

【0060】

【表 1】

	工程(a) 原料フォージャサイト型ゼオライト				工程(b) 微細化フォージャサイト型 ゼオライト				工程(c) 合成用スラリー				チャババサイト型ゼオライト			
	タイプ	平均 粒子径 μm	a値 Na <sub>2</sub> O	n SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	格子 定数 時間	微細化 時間 時間	平均 粒子径 (D <sub>FZ</sub> ) μm	相対 結晶度	(M <sub>KOH</sub> ) / (M <sub>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></sub> )	(M <sub>H<sub>2</sub>O</sub> ) / (M <sub>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></sub> )	水熱処理 温度 ℃	時間 時間	モル比 (D <sub>CHA</sub> )	平均 粒子径 μm	合成 ゼオライト CHA	相対 結晶度
実施例1	HY	1	0.05	5.1	24.56	3	0.30	0.15	3.0	150.2	95	48	5.10	1.5	CHA	1.04
実施例2	HY	1	0.05	5.1	24.56	6	0.25	0.10	3.0	150.2	95	48	5.01	2.0	CHA	1.04
実施例3	USY	1	0.05	7.7	24.36	3	0.35	0.30	6.0	224.0	95	48	5.75	1.5	CHA	0.71
実施例4	USY	1	0.05	7.7	24.36	6	0.30	0.15	6.0	224.0	95	48	5.51	1.2	CHA	0.70
実施例5	USY	1	0.05	17.6	24.36	3	0.30	0.25	14.1	512.0	95	48	5.59	1.4	CHA	0.52
実施例6	USY	1	0.05	17.6	24.36	6	0.25	0.15	14.1	512.0	95	48	5.79	1.2	CHA	0.57
実施例7	USY	1	0.30	7.7	24.52	3	0.35	0.20	4.0	224.5	95	48	6.25	2.0	CHA	1.42
実施例8	USY	1	0.30	7.7	24.52	6	0.20	0.15	4.0	224.5	95	48	6.16	2.2	CHA	1.39
比較例1	HY	1	0.05	5.1	24.56	—	—	—	3.0	150.2	95	48	4.97	0.5	CHA	1.04
比較例2	USY	1	0.05	7.7	24.36	—	—	—	6.0	224.0	95	48	—	—	Am.	-
比較例3	USY	1	0.05	17.6	24.36	—	—	—	14.1	512.0	95	48	—	0.1	LTL+CHA	0.39
比較例4	USY	1	0.30	7.7	24.52	—	—	—	4.0	224.5	95	48	—	0.5	FAU+CHA	1.23

---

フロントページの続き

審査官 森坂 英昭

- (56)参考文献 特開2007-313389(JP,A)  
特開2013-001637(JP,A)  
特開2013-049602(JP,A)  
国際公開第2012/153770(WO,A1)  
特開2013-173624(JP,A)  
特開2013-075276(JP,A)  
特開2012-166157(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C01B 33/00 - 39/54