

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4520743号  
(P4520743)

(45) 発行日 平成22年8月11日(2010.8.11)

(24) 登録日 平成22年5月28日(2010.5.28)

(51) Int.Cl. F I  
C O 1 B 39/38 (2006.01) C O 1 B 39/38

請求項の数 6 (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2003-572900 (P2003-572900)	(73) 特許権者	505002495
(86) (22) 出願日	平成15年2月26日 (2003.2.26)		アルベマーレ ネザーランズ ビー. ブイ
(65) 公表番号	特表2005-519014 (P2005-519014A)		.
(43) 公表日	平成17年6月30日 (2005.6.30)		オランダ国, 1022 エービー アムス
(86) 国際出願番号	PCT/EP2003/001991		テルダム, ニウウェンダムメルカデ 1-3
(87) 国際公開番号	W02003/074423	(74) 代理人	100085545
(87) 国際公開日	平成15年9月12日 (2003.9.12)		弁理士 松井 光夫
審査請求日	平成18年2月23日 (2006.2.23)	(72) 発明者	ルドヴィグ, マリア, エム.
(31) 優先権主張番号	60/360, 661		アメリカ合衆国, テキサス州 7758
(32) 優先日	平成14年3月1日 (2002.3.1)		6, シーブルーク, ロッホ レイク
(33) 優先権主張国	米国 (US)		ドライブ 1506
		審査官	佐藤 哲

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 MF I 型の結晶性アルミノシリケートゼオライトを調製する方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

( i ) シリカ源及びアルミナ源、並びに ( i i )  $SiO_2 / Al_2O_3$  モル比が 10 ~ 17 の不定形アルミノシリケート核剤ゲルを含むアルカリ性水性反応混合物であって、前記アルカリ性水性反応混合物は有機テンプレートを含まない、アルカリ性水性反応混合物からゼオライトを結晶化させることを含む、MF I 構造を有する結晶性アルミノシリケートゼオライトを合成する方法。

【請求項 2】

前記不定形アルミノシリケート核剤ゲルの  $SiO_2 / Al_2O_3$  モル比が 12 ~ 17 であることを特徴とする請求項 1 記載の方法。

【請求項 3】

前記アルカリ性水性反応混合物が、環境温度から 120 の温度で、0 ~ 24 時間エージングされることを特徴とする請求項 1 または 2 記載の方法。

【請求項 4】

前記ゼオライトを前記アルカリ性水性反応混合物から結晶化させるための反応条件が、100 ~ 200 の温度、及び 5 ~ 24 時間の反応時間を含むことを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 5】

反応混合物中の  $SiO_2$  量に対する不定形アルミノシリケート核剤ゲルの重量 % が、0.2 ~ 12 であることを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項記載の方法。

## 【請求項6】

前記反応混合物中の $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ モル比が、30～100であることを特徴とする請求項1～5のいずれか1項記載の方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、MFI構造を有する結晶性アルミノシリケートゼオライトを合成する方法に関する。

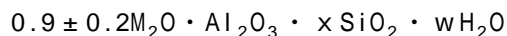
## 【背景技術】

## 【0002】

ゼオライトとして知られるアルミノシリケートは、組成の関数として種々の結晶性構造を示す高度に複雑な化学構造を有する。それらは天然に産出されるが、今日、ゼオライトは種々の目的のためにほとんど工業的に生産され、それらのうちでも重要な用途は、石油工業における吸着剤及び触媒である。

## 【0003】

石油工業で使用される種々の合成ゼオライトのうち、頻繁に使用されるのはホージャサイト構造のゼオライトであり、それは合成後に下記モル組成を示し得る：



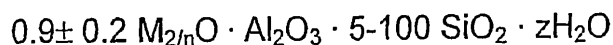
ここで、Mはアルカリ金属のカチオンを表し、xは2.5～6の数であり、及びwは6～9の数である。

## 【0004】

ホージャサイトゼオライトを調製する際には、アルミニウムの酸化物とシリコンの酸化物のモル比が調整され得るさらなるパラメータである。天然の環境に見出されるように、ホージャサイト $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ モル比は2.5～4である。高い $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ モル比のホージャサイト構造の合成ゼオライトが調製されてきたのは、シリカ含有量が高い構造は、石油工業におけるゼオライトの使用で通常遭遇する状況であるところの温度及び酸により耐性があるからである。主として工業的に、特に石油工業で、使用されるホージャサイト構造のゼオライトは、 $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ モル比が4.5より大きい、Yゼオライトである。

## 【0005】

ゼオライト ZSM-5 (MFIとも言われる) は、結晶構造骨格を有する独特の種類アルミノシリケートである。ZSM-5組成は、好ましい合形成態において、下記式を有する：



Mは、アルカリ金属カチオンの混合物、特にナトリウム及びテトラアルキルアンモニウムカチオン、ここでアルキル基は好ましくは2～5個の炭素原子を含む、からなる群より選ばれる。

## 【0006】

上式で示されるZSM-5の高い $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ モル比はいくつかの欠点がある。一般にこれらのゼオライトは、長時間の結晶化により得られ、それは巨大な結晶化容器と不純物、換言すれば、最終生成物を害するところの異なる結晶相を回避するために全製造工程の厳しい制御とを要する。

## 【0007】

ゼオライト調製分野の技術文献を熟知する専門家は、X.Wenyangらにより記載されたゼオライト結晶化の技術、Journal of Chemical Communication、第10巻、1990年、第755頁、を知っていると思われ、そこでは $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ モル比の高いZSM-5タイプのゼオライトが蒸発された有機化合物と前駆体ゲルを接触させることにより得られる。この方法によれば、前駆体ゲル(X線では不定形)の結晶化は、蒸気相での有機化合物(アミン)の移動により生じる。開発された該方法は、この種のゼオライトの合成(通常は水性懸濁物としての前駆体及びテンプレート剤(通常第四級アンモニウム塩またはアミン)の存在により行

10

20

30

40

50

われる)をより簡易でより経済的なものとする。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

有機テンプレートを使用する欠点は、それらが高価であり、及び、該有機テンプレートの分解の結果、該方法で調製されたゼオライトを加熱すると、環境上有害な化合物が、放出されることである。従って、有機テンプレートの無い状態でZSM-5を調製することが望まれる。

【0009】

しかし、反応混合物に種を入れることが好ましい。種物質の使用は、結晶化プロセスを促進する。仮に、同じ比率の原料物質が、種を用いない反応において使用されたとしたら、MFI物質の結晶化度は、10時間で40%未満であり、完結するまでに48時間超かかるであろう。好ましくは、該種物質は、工程をより高価にするのでMFI型ゼオライトを含まない。

10

【0010】

米国特許第4,606,900(Kacirekら)は、X-線で不定形のアルミノシリケート核剤ゲルを、Si対Al比が10のシリカ-アルミナ反応バッチ中で使用して、結晶性ZSM-5ゼオライトを合成する方法を開示する。これは、SiO<sub>2</sub>対Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>モル比20に等しい。

【0011】

米国特許第4,166,099(McDanielら)は、SiO<sub>2</sub>対Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>モル比2.3~2.7を有する不定形アルミノシリケート核剤中心を使用して結晶性ゼオライトを調製する方法を開示する。

20

【課題を解決するための手段】

【0012】

MFI構造(例えばZSM-5)を有するゼオライトの収率は、不定形アルミノシリケート核剤ゲルのSiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>比に依存することが見出された。この比が10~17であるときに、より低いまたは高いSiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>比である場合よりも、高い収率でMFIが得られる。

【0013】

(i)シリカ源及びアルミナ源、並びに(ii)SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>モル比が10~17の不定形アルミノシリケート核剤ゲルを含むアルカリ性水性反応混合物であって、前記アルカリ性水性反応混合物は有機テンプレートを含まない、アルカリ性水性反応混合物からゼオライトを結晶化させることを含むMFI構造を有する結晶性アルミノシリケートゼオライトを合成する方法に関する。

30

【発明を実施するための最良の形態】

【0014】

好ましい実施態様において、不定形アルミノシリケート核剤ゲルのSiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>比は12~17である。

【0015】

本発明は、有機テンプレートまたはMFI自体を含まない種物質(不定形アルミノシリケート核剤ゲル)を用いてMFI型構造を有する結晶性アルミノシリケートを合成する改良された方法を提供する。

40

【0016】

MFI型構造を有するゼオライトの調製は、シリカ及びアルミナ源及び不定形アルミノシリケート核剤ゲルを含む反応混合物の調製から始まる。

【0017】

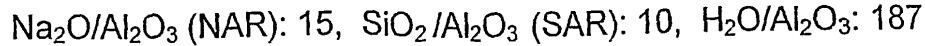
好適なアルミナ源は、アルミニウム塩、例えば硫酸アルミニウム、アルミン酸ナトリウム、硝酸アルミニウム、塩基性塩化アルミニウム、アルミニウムトリヒドレート例えばギブサイト、BOC、及びパイエライト、フラッシュ焼成されたギブサイトを含むアルミニウムトリヒドレートの焼成物である。上述のアルミナ源の混合物も使用できる。アルミニウムトリヒドレートまたはその熱処理体を使用される場合には、100未満の温度で、スラリー中において、シリカ源及びアルミナ源をエージングして前駆体ゲルを得ること

50

が好ましい。好適なシリカ源は、ケイ酸ナトリウム、及びシリカゾル、例えばアンモニウム安定化シリカゾルを含む。所望なら、反応混合物のpHを所望の値に維持するために、有機又は無機酸及び塩基を添加してよい。

【0018】

不定形アルミノシリケート核剤ゲルは、文献に見出されるいくつかの処方に従い調製することができる。Kasaharaらは、表面化学及び触媒の研究、第7回国際ゼオライト学会予更集、1986年、第185～192頁、において下記の実組成を有するゲルの調製を教示する：



10

【0019】

当業者は、これらの種を水ガラス、アルミン酸ナトリウム、及びコースティックを正しい割合で使用することによって、活性な不定形アルミノシリケート核剤ゲルを作ることができる。不定形アルミノシリケート核剤ゲル、典型的には使用する前に1～2週間エージングし、及び、長時間持ちこたえることができる。典型的な調製方法は、必要な水ガラスとコースティックを容器中で混合し、次いで、適切な攪拌をしつつ、希釈されたアルミン酸ナトリウム溶液を添加する。不定形アルミノシリケート核剤ゲルは、使用の前に30 未満の温度で、少なくとも150時間エージングされる。

該処方は、本明細書に記載されるようなMFI型ゼオライトがうまく調製できるような不定形アルミノシリケート核剤ゲルを与える。

20

【0020】

アルカリ性水性反応混合物は、シリカ - アルミナ源またはシリカ源とアルミナ源を、不定形アルミノシリケート核剤ゲルと、環境温度で混合することによって得られる。シリカ - アルミナ源は、広範な範囲のシリカ - アルミナ比のものが、いくつかの方法で得られる。例えば、シリカ - アルミナ源は、シリカ源、例えば、ケイ酸ナトリウム、をアルミナ源、例えば硫酸アルミニウムまたはアルミン酸ナトリウムと共沈させることによって得ることができ、このことは、 $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ 比 (SAR) が1～15であり、10～90重量%の $\text{SiO}_2$ を含むシリカ - アルミナが得られる、英国特許第2166971号に、又は、シリカ - アルミナ比10を示す欧州特許願第0129766号に記載されている。

【0021】

30

アルカリ性水性反応混合物は、約0～約24時間エージングしてよく、その際の好ましい温度は約環境温度から約120 である。エージングした場合には、エージングに続き、MFI型のゼオライトがアルカリ性水性反応混合物から結晶化される。結晶化の反応条件は、約100 ～約200 の温度、及び約5～24時間の反応時間を含む。アルカリ性水性反応混合物のpHは、約9～約13である。

【0022】

反応混合物中の $\text{SiO}_2$ 量に対する不定形アルミノシリケート核剤ゲルの量は、約0.2～12重量%、好ましくは1～5重量%である。反応混合物中の $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ モル比は、最も好ましくは約30～約100である。

【0023】

40

典型的には、ゼオライトは合成後アルカリ型であり、公知のアンモニウム塩を用いるイオン交換法によって水素型に転換される必要がある。アンモニウム型のものの焼成は、ゼオライトの水素型をもたらす。他の金属、例えば希土類、亜鉛、カルシウム及び鉄、モアンモニアに置換えて使用することができる。

【0024】

上記の工程の後、工程中で使用される温度及び他の条件に耐性の物質から作ったマトリックス中にゼオライトを入れるのも有用である。マトリックス物質はバインダとして作用し、そして、クラッキング工程で通常遭遇する過酷な温度、圧力及び他の流動条件に耐えるように粒子に強度を与える。有用なマトリックス成分は、合成及び天然の物質、例えば粘土、シリカ及び/又は他の金属酸化物が含まれる。

50

## 【 0 0 2 5 】

ゼオライトは、所望によりマトリックス内に入り込ませた後、成形体に成形することができる。好適な成形工程には、噴霧乾燥工程、ペレット化工程、押し出し（所望により混練と併せて）、ピース化工程、又は化学または石油工業で使用される他の慣用の成形法が含まれる。成形工程で使用される前駆体ゲル中に存在する液体の量は、実施される特定の成形工程に適合させなければならない。換言すれば、成形工程の前の乾燥度は、調整され得る。成形に好適な前駆体を作るために、追加の又は他の液体の添加及び/又はpHの変更が必要でありさえするかもしれない。

## 【 0 0 2 6 】

噴霧乾燥するためには、固形分が適切に調整されていることが重要である。いくつかの成形法、例えば噴霧乾燥では、本来的に成形体の乾燥が含まれる。他の成形法は、成形体の追加の乾燥が必要である。

10

## 【 0 0 2 7 】

種々の成形方法でよく使用される種々の添加剤、例えばペレット化助剤及び押し出し助剤、を前駆体ゲルに添加してもよい。前駆体ゲルが、何らかの成形工程を経ることなく乾燥された場合には、粉体として得られる。これらの予備成形体または粉体は、次いで、後述する蒸気処理に付される。

## 【 0 0 2 8 】

上述のようにして調製された本発明のMFI型ゼオライト及び予備成形体は、いくつかの専門家に周知であり、よく使用される物理化学的方法、例えば、下記の方法、によって特徴付けされる。

20

## 【 0 0 2 9 】

X線回折 (XRD) : ゼオライトの特徴付けに最も広く使用されている方法の1つである。使用した装置は、Cu K 線と固体状態検出器を備えたジューメンズ D-5000TTである。MFI型のゼオライト試料（カオリンのような他の結晶相を含まないもの）には、 $2\theta$  20~25°の全てのピークが考慮され、MFI型ゼオライトの結晶パーセントを計算するために積分された。周知の方法に従い調製されたMFI型ゼオライトを結晶化度105.7%標準品として使用した。カオリンを含む試料については、 $2\theta$  回折7.2~9.3°に対応するピーク面積の合計を、MFI型ゼオライト標品の同じピークの面積の合計と比較し、カオリンピークの干渉を除去した。

30

## 【 0 0 3 0 】

元素分析 : ナトリウム、アルミニウム、及びケイ素について蛍光X線 (XRF) で分析し、得られた値は、酸化物としての値であった。

## 【 0 0 3 1 】

シリカ - アルミナ比 (SAR) : 試験した試料に依存して、2つの方法で得ることができる。未反応シリカが洗浄により除去されている試料については、蛍光X線 (XRF) で元素分析した。未洗浄の試料は、赤外分光分析 (SAR<sub>IR</sub>) によりシリカ - アルミナ比を得た。SAR<sub>IR</sub> は、0 - T - 0 (0は酸素原子及びTはSi又はAl原子) 対称伸縮振動に対応するピーク波数 ( ) の分析から得た。J.R.Sohnら、ゼオライト6、第255~257頁、1986年、によれば、この数は結晶構造の単位セル当りのAl元素の数と相関があり、結晶ブロックの振動領域1400~400cm<sup>-1</sup>に観察される。

40

## 【 0 0 3 2 】

表面積 : 多孔性物質の表面積を決定するために用いられる周知のBET法 (Brunauer、Emmett、及びTeller) により評価した。該方法は、液体窒素温度における窒素の吸着等温線の解析に基く。微小孔の体積 (Volume of micropores) も、3.3~5.4 の範囲における (Harkins及びJuraの) t - プロット法に基き、吸着等温線から得られる。ゼオライト等の微小孔性の固体にこの方法を用いることについての有効性については未だに論議があるが、該方法は広く使用されており、得られたデータは当技術分野における専門家に、通常受け入れられている。

## 【 0 0 3 3 】

50

走査電子顕微鏡 (SEM) : これは、触媒表面のモルフォロジー及び組成を分析するために使用される技術である。試料を両面接着性のカーボンテープ上に載せ、導電性物質 (Au - Pd) の層で覆って測定した。

【 0 0 3 4 】

触媒小球体 (ミクロスフェア) の平均直径 : このパラメータは、それ以下に50%の触媒粒子が存在するところの、 $\mu\text{m}$ 単位で表された直径に相当する。レーザー光散乱法により、触媒試料の水性分散物から評価した。

【 0 0 3 5 】

触媒小球体 (ミクロスフェア) の触媒活性 : 流動触媒クラッキングの分野においては、ゼオライト触媒性能の評価は、実験室規模で、ミクロ活性テスト、MAT (microactivity test) を用いて、ヘビーフィードに適合されたATM D 3907 80法に従い行われる。MATテストは、試験する触媒試料を入れた固定床リアクターに、既知量のガス状オイルを注入することを含む。同じ転化率レベルについて生成物を定量することを可能とする収率曲線を得るために種々の触媒 / オイル比が試験される。より重いフィードを流すことができるように、MATテストの温度を、482 ~ 520 の範囲で変えた。転化率は、触媒活性として認められており、コーク、ガス、及びガソリンに転化されたフィードの重量%として定義される。軽サイクルオイル (LCO: light cycle oil) 画分は、生成物としては考慮されておらず、転化率は[100 (LCO + 残渣)]として表される。

【 0 0 3 6 】

比較例A

この例は、MFI型 (ZSM-5)ゼオライトを作るための、SARが9である不定形アルミノシリケート核剤の使用を示す。

水、2.4重量%の $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、85.3重量%の $\text{SiO}_2$ 、及び12.3重量%の $\text{Na}_2\text{O}$  (乾燥固形分に基く重量%)の混合物1kgを調製した。該混合物に、( $\text{SiO}_2$ に対して)3重量%のSAR 9を有するアルミノシリケート核剤ゲルを添加した。混合物は、ざらざらした塊状となり、これに225gの水を添加して希釈した。混合物を5分間攪拌して、オートクレーブへと移し、250 rpmで攪拌を継続した。混合物を、オートクレーブ中で、25 で5分間、99 で1時間、170 で10時間処理し、次いで、25 で75分間冷却した。混合物を脱水して、スラリー状の固体を得、熱水で洗浄した後、110 で乾燥した。表1に結果をまとめた。

【 0 0 3 7 】

【表1】

表 1

核剤 Wt% ( $\text{SiO}_2$ に対する )	3
所望の SAR	58.8
実際の SAR	30.4
Wt% $\text{Al}_2\text{O}_3$	5.10
Wt% $\text{SiO}_2$	91.19
Wt% $\text{Na}_2\text{O}$	3.05
ZSM-5 結晶 %	46.0
BET SA ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	296
微小孔体積 ( $\text{ml}/\text{g}$ )	0.0714
NPSA	13.21

所望したものと、実際のSARとの相違は、常に過剰量のシリカが結晶化システム中に存在することによる。それが総て結晶化されていたとすれば、所望のSARが得られるであろう。実際のSARは実際に使用されたシリカ量を反映する。所望のSARと実際のSARが互いに近ければ、より高い収率が得られ得る。より高い収率を得ることは、pHを変えるこ

とによって可能となる。XRD結晶化度は、存在する結晶性物質の量を示す。該数値が高い場合には、より多くの結晶性物質、より少ない量の不定形の未反応物、が固体物質中に存在する。結晶化度は、典型的には時間と共に増す。これらの反応は、10時間に亘り、低い値は、工程が完了しておらず、時間と共により高い値が得られるであろうことがことを推測させる。約90%超の値は、よく結晶化された物質であることを示す。

【0038】

比較例B

この例は、MFI型 (ZSM-5)ゼオライトを作るための、SARが (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が存在しない)である不定形アルミノシリケート核剤の使用を示す。

水、2.7重量%のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、92.0重量%のSiO<sub>2</sub>、及び5.3重量%のNa<sub>2</sub>O (乾燥固形分に基づく重量%)の混合物1kgを調製した。該混合物に、(SiO<sub>2</sub>に対して)1重量%のSARを有するアルミノシリケート核剤ゲルを添加した。混合物を5分間攪拌して、オートクレーブへと移し、250rpmで攪拌を継続した。混合物を、オートクレーブ中で、25℃で5分間、99℃で1時間、170℃で8時間処理し、次いで、25℃で75分間冷却した。混合物を脱水して、スラリー状の固体を得、熱水で洗浄した後、110℃で乾燥した。表2に結果をまとめた。

10

【0039】

【表2】

表2

20

核剤 Wt% (SiO <sub>2</sub> に対する)	1
所望の SAR	58.8
実際の SAR	38.4
Wt% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.07
Wt% SiO <sub>2</sub>	92.01
Wt% Na <sub>2</sub> O	3.16
ZSM-5 結晶 %	12.5
BET SA (m <sup>2</sup> /g)	85
微小孔体積 (ml/g)	0.0163
NPSA	3.06

30

【0040】

比較例C

この例は、MFI型 (ZSM-5)ゼオライトを作るための、SARが23である不定形アルミノシリケート核剤の使用を示す。

水、2.4重量%のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、85.2重量%のSiO<sub>2</sub>、及び12.4重量%のNa<sub>2</sub>O (乾燥固形分に基づく重量%)の混合物1kgを調製した。該混合物に、(SiO<sub>2</sub>に対して)3重量%のSAR 23を有するアルミノシリケート核剤ゲルを添加した。混合物は、ざらざらした塊状となり、これに175gの水を添加して希釈した。混合物を5分間攪拌して、オートクレーブへと移し、250rpmで攪拌を継続した。混合物を、オートクレーブ中で、25℃で5分間、99℃で1時間、170℃で10時間処理し、次いで、25℃で75分間冷却した。混合物を脱水して、スラリー状の固体を得、熱水で洗浄した後、110℃で乾燥した。表3に結果をまとめた。

40

【0041】

【表 3】

表 3

核剤 Wt% (SiO <sub>2</sub> に対する)	3
所望の SAR	58.8
実際の SAR	33.43
Wt% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.72
Wt% SiO <sub>2</sub>	92.81
Wt% Na <sub>2</sub> O	2.47
ZSM-5 結晶 %	69.4
BET SA (m <sup>2</sup> /g)	326
微小孔体積 (ml/g)	0.1038
NPSA	13.78

10

## 【実施例 1】

## 【0042】

この例は、MFI型 (ZSM-5)ゼオライトを作るための、SARが10~17である本発明に従う不定形アルミノシリケート核剤、本例では16.49、の使用を示す。

20

水、2.3重量%のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、79.1重量%のSiO<sub>2</sub>、及び18.6重量%のNa<sub>2</sub>O (乾燥固形分に基く重量%)の混合物1kgを調製した。該混合物に、(SiO<sub>2</sub>に対して)3重量%のSAR 16.56を有するアルミノシリケート核剤ゲルを添加した。混合物は、ざらざらした塊状となり、これに225gの水を添加して希釈した。混合物を5分間攪拌して、オートクレーブへと移し、250rpmで攪拌を継続した。混合物を、オートクレーブ中で、25℃で5分間、99℃で1時間、170℃で8時間処理し、次いで、25℃で75分間冷却した。混合物を脱水して、スラリー状の固体を得、熱水で洗浄した後、110℃で乾燥した。表4に結果をまとめた。

## 【0043】

## 【表 4】

30

表 4

核剤 Wt% (SiO <sub>2</sub> に対する)	3
所望の SAR	58.8
実際の SAR	34.94
Wt% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.35
Wt% SiO <sub>2</sub>	89.40
Wt% Na <sub>2</sub> O	3.04
ZSM-5 結晶 %	93.6
BET SA (m <sup>2</sup> /g)	286
微小孔体積 (ml/g)	0.1122
NPSA	12

40

## 【実施例 2】

## 【0044】

この例は、MFI型 (ZSM-5)ゼオライトを作るための、SARが16.56であり、19日間エージングされた不定形アルミノシリケート核剤の使用を示す。

水、2.4重量%のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、85.2重量%のSiO<sub>2</sub>、及び12.4重量%のNa<sub>2</sub>O (乾燥固形分に基く重量%)の混合物1kgを調製した。該混合物に、(SiO<sub>2</sub>に対して)3重量%のSAR 16.56を

50

有するアルミノシリケート核剤ゲルを添加した。混合物を5分間攪拌して、オートクレーブへと移し、250rpmで攪拌を継続した。混合物を、オートクレーブ中で、25 で2分間、170 で10時間処理し、次いで、25 で75分間冷却した。混合物を脱水して、スラリー状の固体を得、熱水で洗浄した後、110 で乾燥した。表5に結果をまとめた。

【0045】

【表5】

表5

核剤 Wt% (SiO <sub>2</sub> に対する)	3
所望の SAR	58.8
実際の SAR	34.5
Wt% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.54
Wt% SiO <sub>2</sub>	92.12
Wt% Na <sub>2</sub> O	3.42
ZSM-5 結晶 %	97.2
BET SA (m <sup>2</sup> /g)	259
微小孔体積 (ml/g)	0.1600
NPSA	6

10

20

【実施例3】

【0046】

この例は、MFI型 (ZSM-5) ゼオライトを作るための、SARが16.49であり、47日間エージングされた不定形アルミノシリケート核剤の使用を示す。

水、2.9重量%のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、85.6重量%のSiO<sub>2</sub>、及び11.5重量%のNa<sub>2</sub>O (乾燥固形分に基く重量%)の混合物1kgを調製した。該混合物に、(SiO<sub>2</sub>に対して)3重量%のSAR 16.49を有するアルミノシリケート核剤ゲルを添加した。混合物を5分間攪拌して、オートクレーブへと移し、250rpmで攪拌を継続した。混合物を、オートクレーブ中で、25 で2分間、99 で2時間、170 で10時間処理し、次いで、25 で75分間冷却した。混合物を脱水して、スラリー状の固体を得、熱水で洗浄した後、110 で乾燥した。表6に結果をまとめた。

30

【0047】

【表6】

表6

核剤 Wt% (SiO <sub>2</sub> に対する)	3
所望の SAR	58.8
実際の SAR	36.1
Wt% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.38
Wt% SiO <sub>2</sub>	93.05
Wt% Na <sub>2</sub> O	2.68
ZSM-5 結晶 %	95.8
BET SA (m <sup>2</sup> /g)	317
微小孔体積 (ml/g)	0.1228
NPSA	11.5

40

【実施例4】

50

## 【 0 0 4 8 】

この例は、MFI型 (ZSM-5)ゼオライトを作るための、SARが16.49であり、82日間エージングされた不定形アルミノシリケート核剤の使用を示す。

水、2.4重量%の $Al_2O_3$ 、85.3重量%の $SiO_2$ 、及び12.3重量%の $Na_2O$  (乾燥固形分に基く重量%)の混合物1kgを調製した。該混合物に、( $SiO_2$ に対して)1重量%のSAR 16.49を有するアルミノシリケート核剤ゲルを添加した。混合物を5分間攪拌して、オートクレーブへと移し、250rpmで攪拌を継続した。混合物を、オートクレーブ中で、25 で2分間、170 で10時間処理し、次いで、25 で75分間冷却した。混合物を脱水して、スラリー状の固体を得、熱水で洗浄した後、110 で乾燥した。表7に結果をまとめた。

## 【 0 0 4 9 】

## 【表7】

10

表 7

核剤 Wt% ( $SiO_2$ に対する)	1
所望の SAR	58.8
実際の SAR	32.8
Wt% $Al_2O_3$	4.69
Wt% $SiO_2$	90.58
Wt% $Na_2O$	4.72
ZSM-5 結晶 %	93.8
BET SA ( $m^2/g$ )	292
微小孔体積 ( $ml/g$ )	0.1268
NPSA	14.8

20

## 【実施例5】

## 【 0 0 5 0 】

この例は、MFI型 (ZSM-5)ゼオライトを作るための、SARが16.49であり、84日間エージングされた不定形アルミノシリケート核剤の使用を示す。

水、2.4重量%の $Al_2O_3$ 、85.3重量%の $SiO_2$ 、及び12.3重量%の $Na_2O$  (乾燥固形分に基く重量%)の混合物1kgを調製した。該混合物に、( $SiO_2$ に対して)1重量%のSAR 16.49を有するアルミノシリケート核剤ゲルを添加した。混合物を5分間攪拌して、オートクレーブへと移し、250rpmで攪拌を継続した。混合物を、オートクレーブ中で、25 で2分間、170 で10時間処理し、次いで、25 で75分間冷却した。混合物を脱水して、スラリー状の固体を得、熱水で洗浄した後、110 で乾燥した。表8に結果をまとめた。

## 【 0 0 5 1 】

30

【表 8】

表 8

核剤 Wt% (SiO <sub>2</sub> に対する)	1
所望の SAR	58.8
実際の SAR	32.0
Wt% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.90
Wt% SiO <sub>2</sub>	92.34
Wt% Na <sub>2</sub> O	2.76
ZSM-5 結晶 %	95.5
BET SA (m <sup>2</sup> /g)	314
微小孔体積 (ml/g)	0.1217
NPSA	8.9

10

## 【実施例 6】

## 【0052】

この例は、MFI型 (ZSM-5)ゼオライトを作るための、SARが10~17である本発明に従う不定形アルミノシリケート核剤、本例では12、の使用を示す。

20

水、3.1重量%のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、95.1重量%のSiO<sub>2</sub>、及び1.8重量%のNa<sub>2</sub>O (乾燥固形分に基く重量%)の混合物1kgを調製した。該混合物に、(SiO<sub>2</sub>に対して)3重量%のSAR 12を有するアルミノシリケート核剤ゲルを添加した。混合物は、ざらざらした塊状となり、これに110gの水を添加して希釈した。混合物を5分間攪拌して、オートクレーブへと移し、250rpmで攪拌を継続した。混合物を、オートクレーブ中で、25℃で5分間、99℃で1時間、170℃で10時間処理し、次いで、25℃で75分間冷却した。混合物を脱水して、スラリー状の固体を得、ナトリウムを除くために塩化アンモニウムで洗浄し、次いで熱水で洗浄した後、110℃で乾燥した。表9に結果をまとめた。

## 【0053】

## 【表 9】

30

表 9

核剤 Wt% (SiO <sub>2</sub> に対する)	3
所望の SAR	58.8
実際の SAR	26.7
Wt% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.97
Wt% SiO <sub>2</sub>	93.76
Wt% Na <sub>2</sub> O	0.16
ZSM-5 結晶 %	91
BET SA (m <sup>2</sup> /g)	357
微小孔体積 (ml/g)	0.1226
NPSA	6

40

## 【0054】

## 【参考例】

この例は、MFI型 (ZSM-5)ゼオライトを作るための、SARが本例では18である不定形アルミノシリケート核剤の使用を示す。

水、3.0重量%のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、95.1重量%のSiO<sub>2</sub>、及び1.9重量%のNa<sub>2</sub>O (乾燥固形分に基く

50

重量%)の混合物 1 kg を調製した。該混合物に、(SiO<sub>2</sub>に対して) 3 重量%のSAR 18を有するアルミノシリケート核剤ゲルを添加した。混合物は、ざらざらした塊状となり、これに144 gの水を添加して希釈した。混合物を5分間攪拌して、オートクレーブへと移し、250rpmで攪拌を継続した。混合物を、オートクレーブ中で、(A) 25 で5分間、99 で1時間、170 で10時間、又は(B) 25 で5分間、99 で1時間、170 で24時間、の二通りで処理した。次いで、オートクレーブ中で処理された混合物を25 で75分間冷却した。混合物を脱水して、スラリー状の固体を得、ナトリウムを除くために塩化アンモニウムで洗浄し、次いで熱水で洗浄した後、110 で乾燥した。表10に結果をまとめた。

【 0 0 5 5 】

【表 1 0 】

10

表 10

核剤 Wt% (SiO <sub>2</sub> に対する)	3	3
反応時間	10	24
所望の SAR	58.8	58.8
実際の SAR	32.67	33.66
Wt% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.95	4.82
Wt% SiO <sub>2</sub>	95.13	95.39
Wt% Na <sub>2</sub> O	0.03	0.00
ZSM-5 結晶 %	50	90.7
BET SA (m <sup>2</sup> /g)	310	344
微小孔体積(ml/g)	0.0956	0.1201
NPSA	12	11

20

【産業上の利用可能性】

【 0 0 5 6 】

上記実施例及び比較例から明らかであるように、MFI構造(ZSM-5を含む)を有する結晶性アルミノシリケートの合成にSiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>比が10~17の不定形アルミノシリケート核剤ゲルを使用すると、SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>比が上記範囲外である不定形アルミノシリケート核剤ゲルを使用した場合に比べて、驚くほど高いZSM-5の収率がもたらされる。

30

---

フロントページの続き

- (56)参考文献 国際公開第00/037398(WO,A1)  
特開昭60-176917(JP,A)  
特開平08-183611(JP,A)  
特開平05-293369(JP,A)  
米国特許第05330736(US,A)  
国際公開第01/070629(WO,A1)  
米国特許第04166099(US,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
C01B 33/20 - 39/54