

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5579960号
(P5579960)

(45) 発行日 平成26年8月27日(2014.8.27)

(24) 登録日 平成26年7月18日(2014.7.18)

(51) Int.Cl.

C01B 39/48 (2006.01)

F 1

C01B 39/48

請求項の数 9 (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願2007-181587 (P2007-181587)
 (22) 出願日 平成19年7月11日 (2007.7.11)
 (65) 公開番号 特開2008-19161 (P2008-19161A)
 (43) 公開日 平成20年1月31日 (2008.1.31)
 審査請求日 平成22年7月9日 (2010.7.9)
 (31) 優先権主張番号 PA200600967
 (32) 優先日 平成18年7月12日 (2006.7.12)
 (33) 優先権主張国 デンマーク(DK)

(73) 特許権者 590000282
 ハルドール・トプサー・アクチエゼルスカ
 ベット
 デンマーク国、2800 リングビー、ニ
 マレベエイ、55
 (74) 代理人 100069556
 弁理士 江崎 光史
 (74) 代理人 100111486
 弁理士 鍛治澤 實
 (72) 発明者 クラウス・ヴィード・クリステンセン
 デンマーク国、3540 リンゲ、ヴィル
 ドロセパルケン、39

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】階層型ゼオライトの製造

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記の工程：

炭水化物または炭水化物溶液をゼオライト前駆体物質にまたはゼオライト前駆体組成物中に適用し、

炭水化物を一部または完全に分解し、

ゼオライトを結晶化し、

一部または完全に分解された炭水化物をか焼するかまたは燃焼することによって除く工程を含む、(粉末X線回析による測定で)直径0.3~2nmを有するミクロ細孔および(N₂物理吸着測定による測定で)直径が4nmより大きい直径寸法を有するメソ細孔の両方を有する階層型細孔系を有するゼオライトまたはゼオタイプ結晶を製造する方法。

【請求項 2】

炭水化物を水溶液として適用する、請求項1記載の方法。

【請求項 3】

炭水化物を部分分解しそしてゼオライトを結晶化させる工程を、組み合わせた単一の工程として行う、請求項1記載の方法。

【請求項 4】

前記単一の工程を温度80~400で行う、請求項3記載の方法。

【請求項 5】

炭水化物を温度90~900で部分分解させる、請求項1記載の方法。

10

20

【請求項 6】

炭水化物を温度 120 ~ 600 で部分分解させる、請求項 1 記載の方法。

【請求項 7】

ゼオライトを温度 70 ~ 300 で結晶化させる、請求項 1 記載の方法。

【請求項 8】

部分分解された炭水化物を、300 を超える温度でか焼するかまたは燃焼することによって除く、請求項 1 記載の方法。

【請求項 9】

部分分解された炭水化物を、400 ~ 700 の温度でか焼するかまたは燃焼することによって除く、請求項 1 記載の方法。

10

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、階層型 (hierarchical) 細孔系を有する、すなわち、平均直径0.3~2 nmを有する通常のミクロ細孔およびまた、平均細孔直径2 nm~100 nmを有するメソ細孔を有するゼオライト物質を製造する方法に関する。特に、本発明は、平均直径0.3~2 nmを有するミクロ細孔が少なくとも5容積%でありかつ平均細孔直径2 nm~100 nmを有するメソ細孔が95 容積%以下である結晶性ゼオライト物質を製造する方法に関する。

【背景技術】**【0002】**

20

ゼオライトは、多数の産業用途において、触媒、イオン交換体およびモレキュラーシップとして使用されている。優れた性能が、ゼオライト構造中に明確なミクロ細孔が存在することに関係している場合がしばしばある。しかし、ミクロ細孔だけの存在が、また、それらの利用可能性にいくつかの制限を課す場合が多くある。

【0003】

ゼオライト結晶の内のいくつかまたはすべてにメソ細孔系を導入することによって、様々な用途において、改良された性能が得られることができることが分かった。従来、これは、ゼオライト前駆体組成を有する合成ゲルを、細孔系内に並びに所定の細孔構造及び粒度を有する粒状マトリックスの表面上に適用した後に、このマトリックスに結晶化条件を施し、最終的にマトリックス物質を取り除くことによってすっきりと達成してきた。

30

【0004】

この方法は、極めて汎用的であることが分かったが、それは、また、いくつかの重要な欠点も有する。まず第一に、適した細孔構造を有する粒状マトリックスは、例えば値段が高いメソポーラスカーボン等が入手できることが必要である。加えて、この方法における製造工程は、極めて面倒であり、そして最終的に、その方法は、ケイ素源としてテトラエチルオルトシリケート(TEOS)から入手できるメソポーラスゼオライトの合成におおかた適用可能である(例えば、特許文献 1 を参照)。

【0005】

シリカ源、ヘテロ原子源および細孔形成用有機テンプレーティング剤を含有する合成混合物から製造される、メソ細孔を少なくとも約97容積%有する非晶質シリカ物質を製造する方法が記載されている(例えば、特許文献 2 を参照)。

40

【特許文献 1】米国特許第6,565,826号**【特許文献 2】WO-A-2004/052537****【発明の開示】****【発明が解決しようとする課題】****【0006】**

従って、本発明の目的は、メソ細孔を特徴とするゼオライトを製造するための異なり、改良されかつ一層汎用的な方法を提供するにある。

【課題を解決するための手段】**【0007】**

50

具体的には、ゼオライト前駆体物質、例えばシリカまたはアルミナに添加した炭水化物を一部または完全に分解した後に、このゼオライト前駆体物質をゼオライト合成に導入することによって、ゼオライトを結晶化した後に、一部または完全に分解された炭水化物を燃焼させる時に、メソポーラスゼオライト結晶を得ることが可能であることを見出した。同じ方針で、ゼオライト前駆体組成物中に炭水化物を適用することによって、同様にメソポーラスゼオライト生成物を達成することが驚くべきことに可能であることを見出した。

【0008】

故に、本発明に従えば、下記の工程：

炭水化物または炭水化物溶液をゼオライト前駆体物質にまたはゼオライト前駆体組成物中に適用し、10

炭水化物一部または完全に分解し、

ゼオライトを結晶化し、

一部または完全に分解された炭水化物をか焼するかまたは燃焼することによって、除くを含む、平均直径0.3~2 nmを有する細孔および直径が4 nmより大きい平均直径寸法を有する細孔の両方を有する階層型細孔系を有するゼオライトまたはゼオタイプ結晶を製造する方法を提供する。

【0009】

本明細書中で用いる通りの「ゼオタイプ結晶」なる用語は、ゼオライトタイプ結晶を意味する。

【0010】

好適な実施態様では、本発明は、通常のミクロ細孔が平均直径0.3~2 nmを有しあつメソ細孔が平均細孔直径2 nm~100 nmを有する階層型細孔系を有する結晶性ゼオライト物質を製造する方法を提供する。結晶性ゼオライトの階層型細孔系は、平均細孔直径0.3~2 nmを有するミクロ細孔を少なくとも5容積%および平均細孔直径が4 nmより大きい、例えば2 nm~100 nm、しばしば2~50 nmまたは20~30 nmであるメソ細孔を95容積%以下有するのが好ましい。

【0011】

メソ細孔がゼオライト結晶内で形成され、従って、そのような細孔を形成するプロセスが結晶内性(intra-crystalline)であることは、理解されよう。これは、細孔の形成が、ゼオライト結晶の間で行われる(結晶間性(inter-crystalline))プロセスと対照をなす。30

【0012】

本発明の一実施態様では、炭水化物は、スクロースまたは糖であるのが好ましく、水溶液として適用する。故に、ゼオライト前駆体物質またはゼオライト前駆体組成物、例えばシリカゲル等のようなものに、炭水化物の水溶液を含浸させて湿気の初期にしてよい。メソポーラス容積は、炭水化物の水溶液の濃度に応じて、適合させることができる。

【0013】

スクロースは、その入手可能性、カーボンブラックのような商用メソポーラスカーボンに比べて低価格でありかつ溶解特性のために、特に魅力的である。適した水溶液は、また、シロップでもあり、これは、容易に入手できかつ極めて安価である。その他の代替は、溶融糖、塩基性もしくは酸性糖水溶液、およびエタノールまたはメタノールのような有機溶媒中の糖の溶液を使用することを含む。40

【0014】

故に、本発明によって、ゼオライト単結晶の細孔寸法を増大させる簡単で、安価な方法を提供するものであり、別な方法では、大部分はミクロポーラス構造を所有する。値段が高い原料の必要性を回避する。

【0015】

炭水化物は、Arのような不活性ガス中でか焼することによって、一部または完全に分解される。炭水化物は、温度90~900°C、好ましくは120~600°Cで一部または完全に分解される。炭水化物は、炭水化物を含有するゼオライト前駆体物質またはゼオライト前駆体組成物を不活性ガス中で450°Cにおいて少なくとも10~15時間焼成することによって、一50

部または完全に分解させるのが一層好ましい。例えば、スクロースを含浸させたシリカゲルを不活性ガス中で450 °Cにおいて15 時間焼成すると、シリカゲル内部のスクロースを分解させることによって、カーボン粒子の生成をもたらす。このように、メソポーラス寸法範囲のカーボン粒子の生成は、作業中に行われる。

【0016】

ゼオライト合成ゲルを製造するために、生成したシリカ-カーボン複合体に、次いで、塩基およびTPAOH (テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド)のような有機テンプレートを含有するテンプレート混合物を混合する。次いで、ゼオライト合成ゲルを結晶化させる。ゼオライトをオートクレーブ中で温度70 ~ 300°C、好ましくは180 °Cにおいて24時間以上結晶化させる。

10

【0017】

それに続く空気中のか焼かまたは燃焼において、有機テンプレートおよび分解された炭水化物(カーボン粒子の形態の)が除かれる。か焼または燃焼は、300°Cを超える温度で行い、温度400 ~ 700°Cで行うのが好ましい。結晶化されたゼオライトを空气中で550 °Cにおいて20時間燃焼することによって、制御燃焼を行うのが一層好ましい。空气中でか焼するかまたは燃焼する際に、今 ミクロ細孔およびメソポーラス構造の両方を含有するゼオライト結晶が形成される。製造されたゼオライト結晶の平均寸法(直径)は、0.5 ~ 10 μmの範囲であり、好ましくは約1 μmで、大きさが $2 \times 1 \times 1 \mu\text{m}^3$ である。

【0018】

ゼオライト結晶を製造する方法の簡略化を更に増大させるために、本発明の好適な実施態様では、炭水化物を一部または完全に分解させそしてゼオライトを結晶化させる工程を、組み合わせた単一の工程として行う。この工程は、温度80 ~ 400°Cで行うのが好ましい。よって、シリカ前駆体物質または組成物を炭水化物と一緒にし、次いで、ゼオライトゲルを形成するために、塩基および適したテンプレートを混合する。それに続いて、ゼオライトの結晶化および炭水化物の分解を、ゼオライトゲルをオートクレーブに移し、例えば180 °Cで24時間以上加熱そして不活性ガス中で約 400 °Cにおいて約 10-15時間または約 850 °Cにおいて5時間以上焼成することによって、単一工程で行う。次いで、生成したゲルをオートクレーブ中で再び処理そして180 °C において24時間以上加熱してよく、それに続いて、有機テンプレートおよび分解された炭水化物を、空气中でか焼するかまたは燃焼することによって、除く。

20

【0019】

本発明によって得られる階層型結晶性ゼオライトは、二つのモードを持つ構造を示し、広い範囲の用途、特に、接触分解や異性化のような精油所用途における触媒として、並びにメタノールおよび/またはジメチルエーテルのようなオキシゲネート(oxygenate)を転化して炭化水素にするための触媒としての用途を見出す。

30

【0020】

下記の例は、本発明の詳細を例示しかつ説明するものであり、本発明をいかなる意味においても制限するものと取るべきでない。

【実施例】

【0021】

実施例 1

メソポーラス ZSM-5の合成。

【0022】

下記の手順に従って、部分分解された炭水化物を有するSiO₂を製造した：スクロース20 gを水11 g に溶解した。メソポーラス SiO₂ 5 gにこの溶液を含浸させて湿気の初期にした。生成した物質を室温において一晩乾燥させ、次いで、オープン中Ar-流れの中で450 °Cにおいて15 時間焼成した。

40

【0023】

メソポーラス Na-ZSM-5 物質を下記の手順に従って製造した。100 ml フラスコ中に、2 0% TPAOH 33.83 g, H₂O 8.50 g, NaOH 0.53 g および NaAlO₂ 0.08 gを、透明な溶液が得

50

られるまで、攪拌しながら加えた。その後に、部分分解された炭水化物を有するSiO₂（シリカ-カーボン複合体）をこの混合物に加えた。この混合物を、攪拌しながら1時間放置した。生成したゼオライト合成ゲルの組成は、1 Al₂O₃ : 181 SiO₂ : 36 TPA₂O : 15 Na₂O : 1029 H₂Oであった。次いで、ゲルをステインレス・スティールオートクレープ中に導入し、加熱して180 °Cにしそしてそこに72時間保った。オートクレープを冷却して室温にし、生成物を水に懸濁させ、吸引ろ過し、水に再懸濁させそして再びろ過した。最終的に、生成物を110 °Cにおいて10時間乾燥させそしてマッフル炉内で空気中550 °Cにおいて20時間制御燃焼することによって、有機テンプレートおよび部分分解された炭水化物を除いた。

【0024】

10

実施例 2

実施例1からのゼオライト結晶を、ゼオライトを合成しそしてそれに続いて、有機テンプレートおよび部分分解された炭水化物を燃焼した後に、粉末X線回折、N₂物理吸着測定、走査電子顕微鏡および透過電子顕微鏡法によって、特性を明らかにした。これらの測定に従えば、すべてのサンプルは、高結晶性のMFI-構造化された物質をもっぱら含有する。生成したZSM-5-タイプ結晶のTEMを図1に示す。暗い領域として認識できる大きいゼオライト結晶を見ることが可能であり、より明るい領域は、多孔性に起因する。これらは、部分分解された炭水化物を除くことによって作り出されるメソ細孔である。

【0025】

20

実施例 3

メソポーラスシリカライト-1の合成。

【0026】

30

部分分解された炭水化物を有するSiO₂を実施例1の通りにして製造した。メソポーラスシリカライト-1物質を下記の手順に従って製造した。100 ml フラスコ中に、20% TPAOH 3 3.83 g, H₂O 8.50 g およびNaOH 0.53 gを、透明な溶液が得られるまで、攪拌しながら加えた。その後に、部分分解された炭水化物を有するSiO₂をこの混合物に加えた。この混合物を、攪拌しながら1時間放置した。生成した合成ゲルの組成は、181 SiO₂ : 36 TPA₂O : 15 Na₂O : 1029 H₂Oであった。次いで、ゲルをステインレス・スティールオートクレープ中に導入し、加熱して180 °Cにしそしてそこに72時間保った。次いで、オートクレープを冷却して室温にし、生成物を水に懸濁させ、吸引ろ過し、水に再懸濁させそして再びろ過した。最終的に、生成物を110 °Cにおいて10時間乾燥させそしてマッフル炉内で空気中550 °Cにおいて20時間制御燃焼することによって、有機テンプレートおよび部分分解された炭水化物を除いた。

【0027】

実施例 4

実施例3からのゼオライト結晶を、ゼオライトを合成しそしてそれに続いて、有機テンプレートおよび部分分解された炭水化物を燃焼した後に、XRPD、N₂物理吸着測定、SEMおよびTEMによって、特性を明らかにした。これらの測定に従えば、すべてのサンプルは、高結晶性のMFI-構造化された物質をもっぱら含有する。

【0028】

40

実施例3において形成された個々の結晶は、典型的に寸法 2 × 1 × 1 μm³であった。

【0029】

実施例 5

メソポーラスシリカライト-2の合成。

【0030】

50

部分分解された炭水化物を有するSiO₂を実施例1の通りにして製造した。メソポーラスシリカライト-2物質を下記の手順に従って製造した。100 ml フラスコ中に、40% TBAOH 2 1.58 g, H₂O 30 g およびNaOH 0.53 gを、透明な溶液が得られるまで、攪拌しながら加えた。その後に、部分分解された炭水化物を有するSiO₂をこの混合物に加えた。この混合物を、攪拌しながら1時間放置した。生成した合成ゲルの組成は、181 SiO₂ : 36 TBA₂O : 1

5 Na₂O : 1029 H₂Oであった。次いで、ゲルをステインレス・スティールオートクレーブ中に導入し、加熱して180 °Cにしそしてそこに72時間保った。次いで、オートクレーブを冷却して室温にし、生成物を水に懸濁させ、吸引ろ過し、水に再懸濁させそして再びろ過した。最終的に、生成物を110 °Cにおいて10時間乾燥させそしてマッフル炉内で空気中550 °Cにおいて20 時間制御燃焼することによって、有機テンプレートおよび部分分解された炭水化物を除いた。

【0031】

実施例 6

実施例5からのゼオライト結晶を、ゼオライトを合成しそしてそれに続いて、有機テンプレートおよび部分分解された炭水化物を燃焼した後に、XRPD, N₂ 物理吸着測定, SEMおよびTEMによって、特性を明らかにした。これらの測定に従えば、すべてのサンプルは、高結晶性のMEL-構造化された物質をもっぱら含有する。

10

【0032】

実施例5において形成された個々の結晶は、典型的に寸法 2×1×1 μm³であった。

【0033】

実施例 7

メソポーラス Na-ZSM-11の合成。

【0034】

部分分解された炭水化物を有するSiO₂を実施例1の通りにして製造した。メソポーラスNa-a-ZSM-11 物質を下記の手順に従って製造した：100 mL フラスコ中に、40% TBAOH 21.58 g, H₂O 30 g, NaOH 0.53 g およびNaAlO₂ 0.08 gを、透明な溶液が得られるまで、攪拌しながら加えた。その後に、部分分解された炭水化物を有するSiO₂をこの混合物に加えた。この混合物を、攪拌しながら1時間放置した。生成した合成ゲルの組成は、1 Al₂O₃: 181 SiO₂ : 36 TBA₂O : 15 Na₂O : 1029 H₂Oであった。次いで、ゲルをステインレス・スティールオートクレーブ中に導入し、加熱して180 °Cにしそしてそこに72時間保った。次いで、オートクレーブを冷却して室温にし、生成物を水に懸濁させ、吸引ろ過し、水に再懸濁させそして再びろ過した。最終的に、生成物を110 °Cにおいて10時間乾燥させそしてマッフル炉内で空気中550 °Cにおいて20 時間制御燃焼することによって、有機テンプレートおよび部分分解された炭水化物を除いた。

20

【0035】

30

実施例 8

実施例7からのゼオライト結晶を、ゼオライトを合成しそしてそれに続いて、有機テンプレートおよび部分分解された炭水化物を燃焼した後に、XRPD, N₂ 物理吸着測定, SEMおよびTEMによって、特性を明らかにした。これらの測定に従えば、すべてのサンプルは、高結晶性のMEL-構造化された物質をもっぱら含有する。

【0036】

実施例3において形成された個々の結晶は、典型的に寸法 2×1×1 μm³であった。

【0037】

実施例 9

メソポーラス NaYの合成。

40

【0038】

部分分解された炭水化物を有するSiO₂を実施例1の通りにして製造した。

メソポーラス NaYを合成するために、種ゲルを下記の手順に従って製造した：100 mL フラスコ中に、ナトリウムアルミナート溶液 (240 g/l Al₂O₃) 9.3 mL, ナトリウムヒドロキシド溶液 (400 g/l Na₂O) 19.97 mL およびナトリウムシリケート溶液 (200 g/l SiO₂) 50 mL をゆっくり攪拌しながら加えた。その後に、混合物を4 時間放置した。メソポーラス NaY用合成ゲルを下記の手順によって製造した：200 mL フラスコ中に、ナトリウムアルミナート溶液 (240 g/l Al₂O₃) 36.62 mL, ナトリウムヒドロキシド溶液 (400 g/l Na₂O) 19.62 mL およびナトリウムシリケート (200 g/l SiO₂) 45.5 mL をゆっくり攪拌しながら加えた。その後に、部分分解された炭水化物を有するSiO₂ 12.5 g および種ゲル2.5 mLをゆっ

50

くり加えた。混合物を、攪拌しながら1時間放置した。生成した合成ゲルの組成は、1 Al₂O₃ : 7 SiO₂ : 5 Na₂O : 85 H₂Oであった。次いで、ゲルをステインレス・スティールオートクレーブ中に導入し、加熱して100 °Cにしそしてそこに24時間保った。オートクレーブを冷却して室温にし；生成物を水に懸濁させ、吸引ろ過し、水に再懸濁させそして再びろ過した。最終的に、生成物を110 °Cにおいて10時間乾燥させそしてマッフル炉内で空気中550 °Cにおいて20 時間制御燃焼することによって、有機テンプレートおよび部分分解された炭水化物を除いた。

【0039】

実施例 10

実施例9からのゼオライト結晶を、ゼオライトを合成しそしてそれに続いて、有機テンプレートおよび部分分解された炭水化物を燃焼した後に、XRPD, N₂ 物理吸着測定, SEMおよびTEMによって、特性を明らかにした。これらの測定に従えば、すべてのサンプルは、高結晶性のFAU構造化された物質をもっぱら含有する。部分分解された炭水化物を燃焼した後のNaYゼオライトの窒素吸着 / 脱着等温線および細孔寸法分布を図2に示す。等温線は、メソポーラス物質について共通のヒステリシスループを含有するのが分かる。図2に示す合成されたNaYゼオライトの細孔寸法分布から、物質が500 Åの範囲のメソ細孔を有することが明瞭に分かる。

【0040】

実施例3において形成された個々の結晶は、典型的に寸法 2 × 1 × 1 μm³であった。

【0041】

実施例 11

実施例1 (NaZSM-5), 実施例 7 (NaZSM-11) および実施例 9 (NaY) をたどることによって得られたメソポーラス物質のN₂物理吸着特性を表1に集約する。

【0042】

【表1】

表 1

| サンプル | V _{ミクロ} (cm ³ /g) ^a | V _{メソ} (cm ³ /g) ^b | BET 表面積 (m ² /g) ^c | 平均細孔寸法 (Å) |
|-------------------|---|--|---|---------------|
| 実施例 1 (ZSM-5) | 0.15 | 0.24 | 340 | 100 |
| 実施例 7 (ZSM-11) | 0.10 | 0.24 | 292 | 200 |
| 実施例 9 (NaY) | 0.19 | 0.31 | 493 | 500 |

^a t-プロット法によって計算した。

^b BJH 法によって計算した。

^c BET 法によって計算した。

【0043】

実施例 12

実施例 1をたどることによって製造されたメソポーラスNaZSM-5と比較するためのスクロースを用いない従来のZSM-5の合成。

【0044】

炭水化物を使用しないで下記の手順に従って、Na-ZSM-5物質を製造した：100 ml フラスコ中に、40% TBAOH 33.83 g, H₂O 8.50 g, NaOH 0.53 g およびNaAlO₂ 0.08 gを、透明

10

20

30

40

50

な溶液が得られるまで、攪拌しながら加えた。その後に、 SiO_2 5 gをこの混合物に加えた。この混合物を、攪拌しながら1時間放置した。生成した合成ゲルの組成は、1 Al_2O_3 : 18 1 SiO_2 : 36 TPA_2O : 15 Na_2O : 1029 H_2O であった。次いで、ゲルをステインレス・スチールオートクレーブ中に導入し、加熱して180 °Cにしそしてそこに72時間保った。オートクレーブを冷却して室温にし、生成物を水に懸濁させ、吸引ろ過し、水に再懸濁させそして再びろ過した。最終的に、生成物を110 °Cにおいて10時間乾燥させそしてマッフル炉内で空気中550 °Cにおいて20 時間制御燃焼することによって、有機テンプレートを除いた。

【0045】

実施例 13

10

実施例13からのゼオライト結晶を、ゼオライトを合成しそしてそれに続いて、有機テンプレートを燃焼した後に、XRPD, N_2 物理吸着測定およびSEMによって、特性を明らかにした。これらの測定に従えば、サンプルは、高結晶性のMFI-構造化された物質をもっぱら含有する。実施例12をたどることによって得られた従来のZSM-5タイプ物質の N_2 物理吸着測定の結果を表2に示す。実施例1をたどることによって得られたメソポーラス物質についての N_2 物理吸着測定の結果も表2に示す。

【0046】

【表2】

表 2

| サンプル | メソポーラス/ 従来の | $V_{\text{ミクロ}}$ (cm^3/g) ^a | $V_{\text{メソ}}$ (cm^3/g) ^b | BET 表面積 (m^2/g) ^c |
|-------------------|----------------|---|--|---|
| ZSM-5 (実施例 12) | 従来の | 0.14 | - | 374 |
| ZSM-5 (実施例 1) | メソポーラス | 0.15 | 0.24 | 340 |

^a t-プロット法によって計算した.^b BJH 法によって計算した.^c BET 法によって計算した.

30

【0047】

実施例 14

メソポーラスシリカライト-1の合成

メソポーラスシリカライト-1物質を下記の手順を用いて製造した：TEOS 25.0 mL, H_2O 30.0 mL, スクロース 65.5 gおよびEtOH 20.0 mLを50 °C において磁気攪拌することによって混合した。この混合物に、EtOH 18.0 mL, H_2O 5.0 mL, 25 wt% NH_3 3.0 mLおよび0.5 M NH_4F 3.0 mLを混合することによって作製した溶液を、同じ温度において激しく攪拌しながら加えた。1.5時間後に、透明なゲルが形成し、50 °C において2日間ゲル化させた。このゲルの六分の一(1/6)にTPAOH (1.0 M) 5.0 mLを含浸させそして周囲条件で一晩乾燥させた。生成したゲルの組成は、下記：7.6 SiO_2 : 1 TPAOH : 13.0 スクロース : 44.1 EtOH : 3.0 NH_3 : 2.8 NH_4F : 240 H_2O であった。次いで、ゲルをオートクレーブに移し、3日間180 °Cに加熱した。オートクレーブを冷却して室温にし、生成物を水に懸濁させ、吸引ろ過し、水に再懸濁させそして再びろ過した。最終的に、生成物を110 °Cにおいて10時間乾燥させそしてマッフル炉内で空気中550 °Cにおいて20 時間制御燃焼することによって、有機テンプレートおよび部分分解された炭水化物を除いた。

【0048】

50

実施例 15

実施例14からのゼオライト結晶を、ゼオライトを合成しそしてそれに続いて、有機テンプレートおよび部分分解された炭水化物を燃焼した後に、XRPD, N₂ 物理吸着測定, SEMおよびTEMによって、特性を明らかにした。これらの測定に従えば、すべてのサンプルは、図3に見られる通りに、高結晶性のMFI-構造化された物質をもっぱら含有する。N₂ 物理吸着測定は、製造された物質が、直径20~30 nmの範囲であり、総細孔容積0.30 cm³/gに達するメソ細孔を有することを示した。

【 0 0 4 9 】

実施例 16

メソポーラスシリカライト-1の合成

メソポーラスシリカライト-1物質を下記の手順を用いて製造した：40 wt% TPAOH 15.0 ml, EtOH 10.0 ml およびTEOS 10.0 ml の混合物に、50 °C において攪拌しながらスクロース 13.1 g を溶解した。この混合物に、25 wt% NH₃ 0.6 ml, 0.5 M NH₄F 0.6 ml およびEtOH 3.0 ml を混合することによって作製した溶液を加えそして生成した混合物を同じ温度において1.5時間攪拌した。生成したゲルの組成は、下記：1.5 SiO₂ : 1 TPAOH : 1.3 スクロース : 5.8 EtOH : 0.3 NH₃ : 0.3 NH₄F : 18.3 H₂O であった。次いで、ゲルをオートクレーブに移し、5日間180 °C に加熱した。オートクレーブを冷却して室温にし、生成物を水に懸濁させ、吸引ろ過し、水に再懸濁させそして再びろ過した。最終的に、生成物を110 °C において10時間乾燥させそしてマッフル炉内で空気中550 °C において20 時間制御燃焼することによって、有機テンプレートおよび部分分解された炭水化物を除いた。

【 0 0 5 0 】

実施例 17

実施例16からのゼオライト結晶を、ゼオライトを合成しそしてそれに続いて、有機テンプレートおよび部分分解された炭水化物を燃焼した後に、XRPD, N₂ 物理吸着測定, SEMおよびTEMによって、特性を明らかにした。これらの測定に従えば、すべてのサンプルは、高結晶性のMFI-構造化された物質をもっぱら含有する。製造された物質のSEM 像を図4に示す。N₂ 物理吸着測定は、図5に示される通りに、製造された物質が、直径20~50 nm の範囲のメソ細孔を有することを示した。

【 0 0 5 1 】

実施例 18

メソポーラスシリカライト-1の合成

メソポーラスシリカライト-1物質を下記の手順を用いて製造した：TEOS 25.0 ml, H₂O 30.0 ml, スクロース 65.5 g およびEtOH 20.0 ml を50 °C において磁気攪拌することによって混合した。この混合物に、EtOH 18.0 ml, H₂O 5.0 ml, 25 wt% NH₃ 3.0 ml および0.5 M NH₄F 3.0 ml を混合することによって作製した溶液を同じ温度において激しく攪拌しながら加えた。1.5時間後に、透明なゲルが形成し、50 °C において2 日間ゲル化させた。次いで、ゲルをオートクレーブに移し、2日間180 °C に加熱して褐色固体を生成し、これは、Arの流れ中で850 °C において5時間加熱した際に、黒色に変化した。このようにして得られた黒色固体に、40 wt% TPAOH 3.0 g とEtOH 1 ml との混合物を含浸させた。生成したゲルの組成は、おおよそ下記：2.8 SiO₂ : 1 TPAOH : 2.9 EtOH : 17 H₂O であった。次いで、ゲルをオートクレーブに移し、3日間180 °C に加熱した。オートクレーブを冷却して室温にし、生成物を水に懸濁させ、吸引ろ過し、水に再懸濁させそして再びろ過した。最終的に、生成物を110 °C において10時間乾燥させそしてマッフル炉内で空気中550 °C において20 時間制御燃焼することによって、有機テンプレートおよび部分分解された炭水化物を除いた。

【 0 0 5 2 】

実施例 19

実施例18からのゼオライト結晶を、ゼオライトを合成しそしてそれに続いて、有機テンプレートおよび部分分解された炭水化物を燃焼した後に、XRPD, N₂ 物理吸着測定, SEMおよびTEMによって、特性を明らかにした。これらの測定に従えば、すべてのサンプルは、

10

20

30

40

50

高結晶性のMFI-構造化された物質をもっぱら含有する。製造されたメソポーラス物質のSEM像を図6に示す。

【0053】

実施例 20

メソポーラスシリカライト-1の合成

メソポーラスシリカライト-1物質を下記の手順を用いて製造した：EtOH 9.6 ml, H₂O 7.5 mlおよび25 wt% NH₃ 1.0 mlの混合物に、50 °Cにおいて攪拌しながらスクロース13.1 gを溶解した。1.5時間後に、物質をTeflonビーカーに移しそして180 °Cにおいて2日間熱水処理して褐色固体を生成し、これは、Arの流れ中で850 °Cにおいて5時間加熱した際に、黒色に変化した。このようにして得られた黒色固体2.5 gに、40 wt% TPAOH 3.4 gとEtOH 2.0 mlとの混合物を含浸させそして空気中周囲条件で一晩乾燥させた。次いで、物質にTEOS 3.0 mlを含浸させ、空気中で1日間加水分解させた。生成したゲルの組成は、下記：2.0 SiO₂ : 1 TPAOH : 5.1 EtOH : 17.0 H₂Oであった。次いで、ゲルをオートクレーブに移し、3日間180 °Cに加熱した。オートクレーブを冷却して室温にし、生成物を水に懸濁させ、吸引ろ過し、水に再懸濁させそして再びろ過した。最終的に、生成物を110 °Cにおいて10時間乾燥させそしてマッフル炉内で空気中550 °Cにおいて20 時間制御燃焼することによって、有機テンプレートおよび部分分解された炭水化物を除いた。
10

【0054】

実施例 21

実施例20からのゼオライト結晶を、ゼオライトを合成しそしてそれに続いて、有機テンプレートおよび部分分解された炭水化物を燃焼した後に、XRPD, N₂ 物理吸着測定, SEMおよびTEMによって、特性を明らかにした。これらの測定に従えば、すべてのサンプルは、図7に示される通りに、高結晶性のMFI-構造化された物質をもっぱら含有する。製造されたメソポーラス物質のSEM像を図8に示す。製造された物質についての細孔寸法分布およびN₂ 物理吸着等温線を図9に示す。
20

【0055】

実施例 22

実施例14, 実施例 16, 実施例 18および実施例 20をたどることによって得られたメソポーラスシリカライト-1物質のN₂物理吸着特性を表3に集約する。

【0056】

【表3】

表 3

| サンプル | V _{ミクロ} (cm ³ /g) ^a | V _{メソ} (cm ³ /g) ^b | BET 表面積 (m ² /g) ^c | 平均細孔寸法 (Å) |
|----------------------|---|--|---|---------------|
| 実施例 14 (シリカライト-1) | 0.03 | 0.29 | 370 | 200 |
| 実施例 16 (シリカライト-1) | 0.09 | 0.22 | 367 | 600 |
| 実施例 18 (シリカライト-1) | 0.02 | 0.17 | 417 | 500 |
| 実施例 20 (シリカライト-1) | 0.09 | 0.34 | 403 | 530 |

^a t-プロット法によって計算した。

^b BJH 法によって計算した。

^c BET 法によって計算した。

【図面の簡単な説明】

【0057】

【図1】実施例1において得られたZSM-5-タイプ結晶のTEM(透過型電子顕微鏡)グラフを示す。

【図2】実施例9のNaYゼオライト結晶の窒素吸着/脱着等温線を示す。

【図3】実施例14の結晶性MFI-構造化された物質のXRPDスペクトルを示す。

【図4】実施例16の結晶性MFI-構造化された物質のSEM(走査型電子顕微鏡)像を示す。

【図5】実施例16の結晶性MFI-構造化された物質の細孔寸法分布およびN₂物理吸着測定の結果を示す。

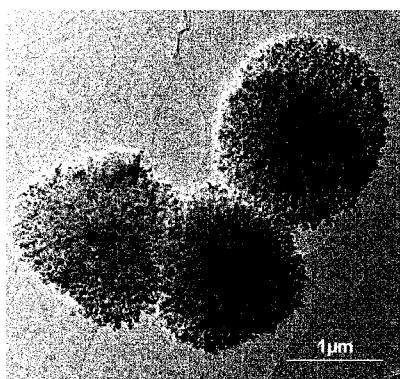
【図6】実施例18の結晶性MFI-構造化された物質のSEM像を示す。

【図7】実施例20の結晶性MFI-構造化された物質のXRPDスペクトルを示す。 10

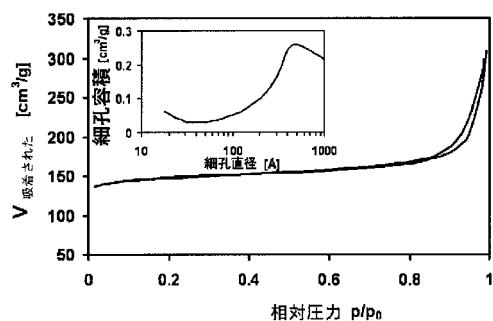
【図8】実施例20の結晶性MFI-構造化された物質のSEM像を示す。

【図9】実施例20の結晶性MFI-構造化された物質の細孔寸法分布およびN₂物理吸着測定の結果を示す。

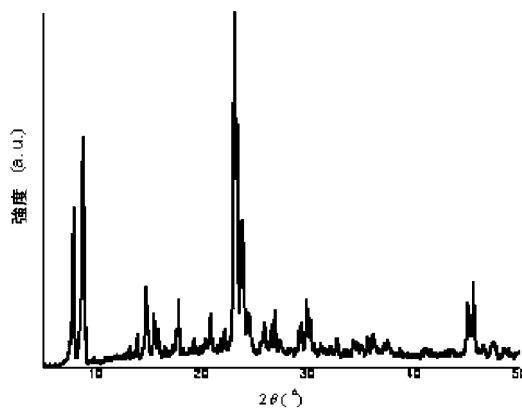
【図1】



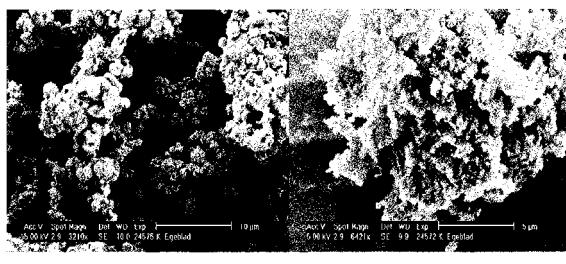
【図2】



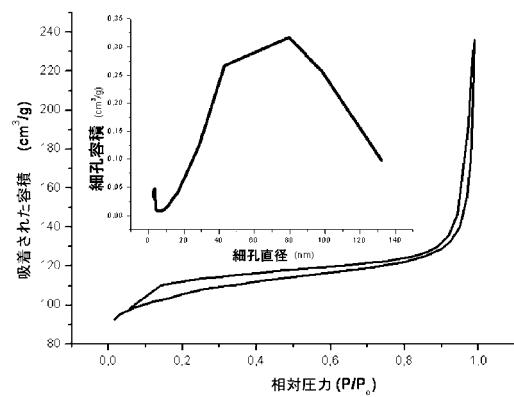
【図3】



【図4】



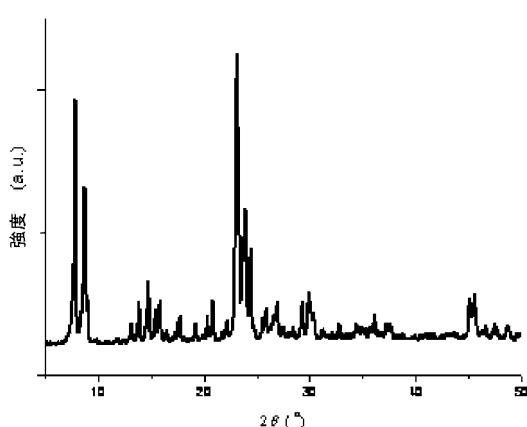
【図5】



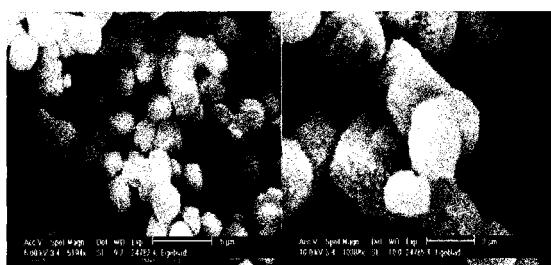
【図6】



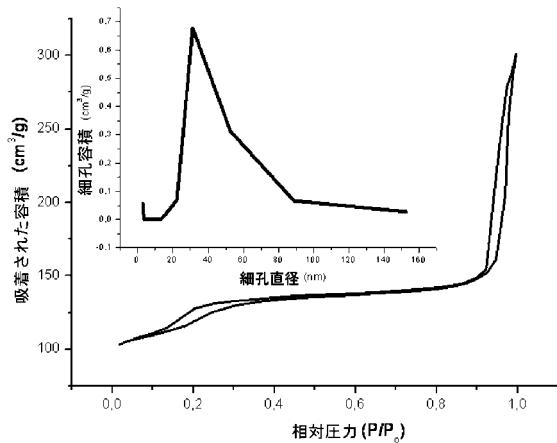
【図7】



【図8】



【図9】



フロントページの続き

(72)発明者 カケ・スユー

デンマーク国、2720 ヴァンレーゼ、ヒマーランズヴェイ、21、1・テーファウ、セ/エヴァ・パースケ

(72)発明者 マリナ・クストヴァ

デンマーク国、2100 コペンハーゲン・オエ、シルケボアグガーデ、37、3・テホ

(72)発明者 クレステン・エーゲブラード

デンマーク国、2500 ヴァルビィ、ヴァルビィ・ラングガーデ、16、1.、206

審査官 佐藤 哲

(56)参考文献 特開2000-327327(JP,A)

特開昭60-118625(JP,A)

特開2003-034598(JP,A)

特開2004-244311(JP,A)

特開平08-081213(JP,A)

特開2001-163699(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C01B 33/20 - 39/54