

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6491604号
(P6491604)

(45) 発行日 平成31年3月27日(2019.3.27)

(24) 登録日 平成31年3月8日(2019.3.8)

(51) Int.Cl.

C O 1 B 39/12 (2006.01)

F 1

C O 1 B 39/12

請求項の数 23 (全 56 頁)

(21) 出願番号 特願2015-556478 (P2015-556478)
 (86) (22) 出願日 平成26年2月5日 (2014.2.5)
 (65) 公表番号 特表2016-506904 (P2016-506904A)
 (43) 公表日 平成28年3月7日 (2016.3.7)
 (86) 國際出願番号 PCT/EP2014/052205
 (87) 國際公開番号 WO2014/122152
 (87) 國際公開日 平成26年8月14日 (2014.8.14)
 審査請求日 平成29年2月3日 (2017.2.3)
 (31) 優先権主張番号 13154021.3
 (32) 優先日 平成25年2月5日 (2013.2.5)
 (33) 優先権主張国 歐州特許庁 (EP)

(73) 特許権者 508020155
 ビーエースエフ ソシエタス・ヨーロピ
 ア
 B A S F S E
 ドイツ連邦共和国 67056 ルートヴ
 イヒスハーフェン・アム・ライン カール
 一ボッシュシュトラーゼ 38
 C a r l - B o s c h - S t r a s s e
 38, 67056 L u d w i g s h a
 f e n a m R h e i n, G e r m a
 n y
 (74) 代理人 100100354
 弁理士 江藤 聰明

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】MWWフレームワーク構造を有するチタン含有ゼオライト材料を製造するための方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(i) SiO_2 および B_2O_3 を含む MWWフレームワーク構造を有するゼオライト材料を用意すること、ここで、モル比 $\text{B}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2$ は多くとも 0.02 : 1 であり、MWWフレームワーク構造の少なくとも 99 質量% は B_2O_3 および SiO_2 からなる；

(ii) 以下を含む、(i)において用意されたゼオライト材料にチタンを組み込むこと

(ii.1) (i)において用意されたゼオライト材料、MWWテンプレート化合物およびチタン供給源を含有する水性合成混合物を製造すること、ここで、 SiO_2 として算出されるとともに (i)において用意されたゼオライト材料に含有される Si に対する MWWテンプレート化合物のモル比は、0.5 : 1 から 1.4 : 1 の範囲である；

(ii.2) MWWフレームワーク構造を有するチタン含有ゼオライト材料を、(ii.1)において製造された水性合成混合物から水熱合成して、MWWフレームワーク構造を有するチタン含有ゼオライト材料を含む母液を得ること；

(ii.3) MWWフレームワーク構造を有するチタン含有ゼオライト材料を含む (ii.2) から得られた母液をスプレー乾燥させること
 を含む、MWWフレームワーク構造を有するチタン含有ゼオライト材料の製造のための方法であって、

(i) において、MWWフレームワーク構造を有するゼオライト材料が、

(a) ケイ素供給源、ホウ素供給源および MWWテンプレート化合物を含有する合成混

10

20

合物から、 $0.02:1$ 超のモル比 $B_2O_3:SiO_2$ で SiO_2 および B_2O_3 を含む B - MWW 前駆体を水熱合成して、B - MWW 前駆体をその母液中で得ること；

(b) その母液から B - MWW 前駆体を分離させ、分離された B - MWW 前駆体を焼成して、B - MWW を得ること；

(c) B - MWW を液体溶媒系で処理することによって (b) から得られた B - MWW を脱ホウ素化して、MWW フレームワーク構造および多くとも $0.02:1$ のモル比 $B_2O_3:SiO_2$ を有するゼオライト材料を得ること、ならびに液体溶媒系からゼオライト材料を少なくとも部分的に分離させること

を含み、及び

(c) から得られた MWW フレームワーク構造および多くとも $0.02:1$ のモル比 $B_2O_3:SiO_2$ を有する分離させたゼオライト材料を (ii) より前に焼成にかけない、ことを特徴とする MWW フレームワーク構造を有するチタン含有ゼオライト材料の製造のための方法。 10

【請求項 2】

(i) SiO_2 および B_2O_3 を含む MWW フレームワーク構造を有するゼオライト材料を用意すること、ここで、モル比 $B_2O_3:SiO_2$ は多くとも $0.02:1$ であり、MWW フレームワーク構造の少なくとも 99 質量% は B_2O_3 および SiO_2 からなる；

(ii) 以下を含む、(i) において用意されたゼオライト材料にチタンを組み込むこと

(ii.1) (i) において用意されたゼオライト材料、MWW テンプレート化合物およびチタン供給源を含有する水性合成混合物を製造すること、ここで、 SiO_2 として算出されるとともに (i) において用意されたゼオライト材料に含有される Si に対する MWW テンプレート化合物のモル比は、 $0.5:1$ から $1.4:1$ の範囲である； 20

(ii.2) MWW フレームワーク構造を有するチタン含有ゼオライト材料を、(ii.1) において製造された水性合成混合物から水熱合成して、MWW フレームワーク構造を有するチタン含有ゼオライト材料を含む母液を得ること；

(ii.i) MWW フレームワーク構造を有するチタン含有ゼオライト材料を含む (ii.2) から得られた母液をスプレー乾燥せること
を含む、MWW フレームワーク構造を有するチタン含有ゼオライト材料の製造のための方法であって、

(i) において、MWW フレームワーク構造を有するゼオライト材料が、

(a) ケイ素供給源、ホウ素供給源および MWW テンプレート化合物を含有する合成混合物から、 $0.02:1$ 超のモル比 $B_2O_3:SiO_2$ で SiO_2 および B_2O_3 を含む B - MWW 前駆体を水熱合成して、B - MWW 前駆体をその母液中で得ること；

(b) その母液から B - MWW 前駆体を分離させ、分離された B - MWW 前駆体を焼成して、B - MWW を得ること；

(c) B - MWW を液体溶媒系で処理することによって (b) から得られた B - MWW を脱ホウ素化して、MWW フレームワーク構造および多くとも $0.02:1$ のモル比 $B_2O_3:SiO_2$ を有するゼオライト材料を得ること、ならびに液体溶媒系からゼオライト材料を少なくとも部分的に分離させること 40

(c) において、MWW フレームワーク構造および多くとも $0.02:1$ のモル比 $B_2O_3:SiO_2$ を有するゼオライト材料が、1マイクロメートルから 10 マイクロメートルの範囲における $Dv10$ 値、5 マイクロメートルから 50 マイクロメートルの範囲における $Dv50$ 値、および 12 マイクロメートルから 200 マイクロメートルの範囲における $Dv90$ 値を有する粒子の形態で得られる、ことを特徴とする MWW フレームワーク構造を有するチタン含有ゼオライト材料の製造のための方法。

【請求項 3】

(i) SiO_2 および B_2O_3 を含む MWW フレームワーク構造を有するゼオライト材料を用意すること、ここで、モル比 $B_2O_3:SiO_2$ は多くとも $0.02:1$ であり、

50

20

30

40

MWWフレームワーク構造の少なくとも99質量%はB₂O₃およびSiO₂からなる；(i i)以下を含む、(i)において用意されたゼオライト材料にチタンを組み込むこと

(i i . 1) (i)において用意されたゼオライト材料、MWWテンプレート化合物およびチタン供給源を含有する水性合成混合物を製造すること、ここで、SiO₂として算出されるとともに(i)において用意されたゼオライト材料に含有されるSiに対するMWWテンプレート化合物のモル比は、0.5:1から1.4:1の範囲である；

(i i . 2) MWWフレームワーク構造を有するチタン含有ゼオライト材料を、(i i . 1)において製造された水性合成混合物から水熱合成して、MWWフレームワーク構造を有するチタン含有ゼオライト材料を含む母液を得ること；

(i i i) MWWフレームワーク構造を有するチタン含有ゼオライト材料を含む(i i . 2)から得られた母液をスプレー乾燥させることを含む、MWWフレームワーク構造を有するチタン含有ゼオライト材料の製造のための方法であって、

(i i . 2)において、水熱合成が、80から250の範囲における温度で、および10時間から100時間の範囲における期間の間実施される、ことを特徴とするMWWフレームワーク構造を有するチタン含有ゼオライト材料の製造のための方法。

【請求項4】

(i)において、MWWフレームワーク構造を有するゼオライト材料が、

(a)ケイ素供給源、ホウ素供給源およびMWWテンプレート化合物を含有する合成混合物から、0.02:1超のモル比B₂O₃:SiO₂でSiO₂およびB₂O₃を含むB-MWW前駆体を水熱合成して、B-MWW前駆体をその母液中で得ること；

(b)その母液からB-MWW前駆体を分離させ、分離されたB-MWW前駆体を焼成して、B-MWWを得ること；

(c)B-MWWを液体溶媒系で処理することによって(b)から得られたB-MWWを脱ホウ素化して、MWWフレームワーク構造および多くとも0.02:1のモル比B₂O₃:SiO₂を有するゼオライト材料を得ること、ならびに液体溶媒系からゼオライト材料を少なくとも部分的に分離させること

を含む方法によって用意される、請求項3に記載の方法。

【請求項5】

(c)が、MWWフレームワーク構造および多くとも0.02:1のモル比B₂O₃:SiO₂を有するゼオライト材料を乾燥させることを含む、請求項1、2及び4の何れか1項に記載の方法。

【請求項6】

(c)から得られたMWWフレームワーク構造および多くとも0.02:1のモル比B₂O₃:SiO₂を有する分離させたゼオライト材料を(i i)より前に焼成にかけない、請求項2または4に記載の方法。

【請求項7】

(c)において、MWWフレームワーク構造および多くとも0.02:1のモル比B₂O₃:SiO₂を有するゼオライト材料が、1マイクロメートルから10マイクロメートルの範囲におけるDv10値、5マイクロメートルから50マイクロメートルの範囲におけるDv50値、および12マイクロメートルから200マイクロメートルの範囲におけるDv90値を有する粒子の形態で得られる、請求項1又は4に記載の方法。(1、4)

【請求項8】

(i)において用意された、MWWフレームワーク構造を有するゼオライト材料のモル比B₂O₃:SiO₂が、多くとも0.01:1であり、ここで、MWWフレームワーク構造の少なくとも99.5質量%が、B₂O₃およびSiO₂からなる、請求項1から7のいずれか一項に記載の方法。

【請求項9】

(i i . 1)において、MWWテンプレート化合物が、ピペリジン、ヘキサメチレンイ

10

20

30

40

50

ミン、N,N,N,N',N',N'-ヘキサメチル-1,5-ペンタンジアンモニウムイオン、1,4-ビス(N-メチルピロリジニウム)ブタン、オクチルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、ヘプチルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、ヘキシルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、およびその2種以上の混合物からなる群から選択され、チタン供給源が、テトラブチルオルトチタネート、テトライソプロピルオルトチタネート、テトラ-エチルオルトチタネート、二酸化チタン、四塩化チタン、チタンtert-ブトキシド、およびその2種以上の混合物からなる群から選択される、請求項1から8のいずれか一項に記載の方法。

【請求項10】

(i i . 1)における水性合成混合物中にて、SiO₂として算出されるとともに多くとも0.02:1のモル比B₂O₃:SiO₂を有するゼオライト材料に含有されるSiに対する、TiO₂として算出されるとともにチタン供給源に含有されるTiのモル比が、0.005:1から0.1:1の範囲であり、SiO₂として算出されるとともに多くとも0.02:1のモル比B₂O₃:SiO₂を有するゼオライト材料に含有されるSiに対するH₂Oのモル比が、8:1から20:1の範囲であり、SiO₂として算出されるとともに(i)において用意されたゼオライト材料に含有されるSiに対するMWWテンプレート化合物のモル比が、0.5:1から1.7:1の範囲である、請求項1から9のいずれか一項に記載の方法。 10

【請求項11】

(i i . 2)において、水熱合成が、80から250の範囲における温度で、および10時間から100時間の範囲における期間の間実施される、請求項1又は2に記載の方法。 20

【請求項12】

MWWフレームワーク構造を有するチタン含有ゼオライト材料を含む(i i i)にかけられた母液が、チタン含有ゼオライト材料を含む母液の合計質量に対して5質量%から25質量%の範囲における固形分を有する、請求項1から11のいずれか一項に記載の方法。 30

【請求項13】

(i i i)におけるスプレー乾燥中、乾燥用ガス入口温度が200から700の範囲であり、乾燥用ガス出口温度が70から190の範囲である、請求項1から12のいずれか一項に記載の方法。 30

【請求項14】

(i i i)から得られたMWWフレームワーク構造を有するゼオライト材料が、各場合においてゼオライト材料の合計質量に対して、元素Siとして算出される30質量%から40質量%の範囲におけるSi含有量、0質量%から14質量%の範囲における合計有機炭素含有量(TOC)、および元素チタンとして算出される2.1質量%から2.8質量%のTi含有量を有し、(i i i)において、MWWフレームワーク構造を有するゼオライト材料が、1マイクロメートルから10マイクロメートルの範囲におけるDv10値、5マイクロメートルから50マイクロメートルの範囲におけるDv50値、および12マイクロメートルから200マイクロメートルの範囲におけるDv90値を有する粒子の形態で得られる、請求項1から13のいずれか一項に記載の方法。 40

【請求項15】

(i v)(i i i)から得られたMWWフレームワーク構造を有するチタン含有ゼオライト材料を、多くとも5のpHを有する水溶液を用いて処理することをさらに含む、請求項1から14のいずれか一項に記載の方法。

【請求項16】

(i i i)後および(i v)前に、(i i i)から得られたスプレー乾燥させたMWWフレームワーク構造を有するチタン含有ゼオライト材料が、焼成にかけられない、請求項15に記載の方法。

【請求項17】

50

(i v)において、該水溶液が、0から5の範囲におけるpHを有する、請求項15または16に記載の方法。

【請求項18】

(i v)において、MWWフレームワーク構造を有するチタン含有ゼオライト材料が、該水溶液を用いて、50から175の範囲における温度で処理される、請求項15から17のいずれか一項に記載の方法。

【請求項19】

(v) (i v)から得られたMWWフレームワーク構造を有するチタン含有ゼオライト材料を水溶液から分離させること

をさらに含む、請求項15から18のいずれか一項に記載の方法。 10

【請求項20】

(v)が、MWWフレームワーク構造を有する分離されたチタン含有ゼオライト材料を乾燥させることを含む、請求項19に記載の方法。

【請求項21】

(v i)懸濁液を製造すること、および懸濁液をスプレー乾燥にかけること
をさらに含む、請求項15から20のいずれか一項に記載の方法。

【請求項22】

(v i i) (i v)から得られたMWWフレームワーク構造を有するチタン含有ゼオライト材料を焼成すること

をさらに含む、請求項15から21のいずれか一項に記載の方法。 20

【請求項23】

(v i i i) (i v)または(v)または(v i)または(v i i)において得られたMWWフレームワーク構造を有するチタン含有ゼオライト材料を形状化して、成形物を得ること；

(i x) (v i i i)において得られた成形物を乾燥および／または焼成すること；

(x) (v i i i)または(i x)において得られた成形物を、水処理にかけること、ここで、水処理は、液体水を用いてオートクレーブ内にて自生圧力下で100から200の範囲における温度で成形物を処理することを含む；

(x i)水処理された成形物を乾燥および／または焼成すること

をさらに含む、請求項1から22のいずれか一項に記載の方法。 30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、MWWフレームワーク構造を有するチタン含有ゼオライト材料を製造するための方法およびMWWフレームワーク構造を有する新規なチタン含有ゼオライト材料に関する。さらに、本発明は、MWWフレームワーク構造を有するこの新規なチタン含有ゼオライト材料を好ましく使用する方法に関する。

【背景技術】

【0002】

ゼオライトは、化学工業において、例えば様々な化学的および石油化学的方法のための不均一触媒として、広く使用されている。MWWフレームワーク構造を有するゼオライト材料などのチタン含有ゼオライト材料に基づく触媒は、例えばエポキシ化反応のための効果的な触媒であることが知られている。 40

【0003】

こうしたエポキシ化反応は、通常、実験室規模で、パイロットプラント規模で、および工業規模で実施される。特に、比較的高い量のMWWフレームワーク構造を有するチタン含有ゼオライト材料が用いられるパイロットプラント方法および工業規模方法に関する限り、MWWフレームワーク構造を有するチタン含有ゼオライト材料を、生態学的および経済的に有利な方式で製造することが一般に望まれる。

【0004】

チタン含有ゼオライト材料の製造のための方法は、E P 1 4 8 5 3 2 1 A 1 に記載されている。この方法によると、MWWフレームワーク構造を有するホウ素含有ゼオライト材料は、酸処理、続いて、脱ホウ素化ゼオライト材料中のチタンの組み込みによって脱ホウ素化される。この文献によると、得られたチタン含有ゼオライト材料は、乾燥工程より前に濾過によってそれぞれの懸濁液から分離される。

【0005】

さらに、W O 0 2 / 2 8 7 7 4 A 2 は、MWWフレームワーク構造を有するチタン含有ゼオライト材料の製造のための方法を記載している。該材料の製造の過程において、濾過工程は、MWWフレームワーク構造を有するチタン含有ゼオライト材料をその母液から分離させるために実施される。

10

【0006】

C h e m i s t r y o f M a t e r i a l s 2 4 (2 0 1 2) , 4 3 7 1 ~ 4 3 7 4 ページに、MWWフレームワーク構造を有するチタン含有ゼオライト材料の製造のための方法が記載されている。この方法によると、MWWフレームワーク構造を有するホウ素含有ゼオライト材料は、酸処理によって脱ホウ素化される。脱ホウ素化材料中へのチタンの組み込み後、チタン含有ゼオライト材料は、濾過によってその母液から分離される。さらに、拡張された層状構造を有するチタン含有ゼオライト材料の製造のための方法が記載されている。この方法によると、I T Q - 1 フレームワーク構造を有するホウ素フリーゼオライト材料が製造され、その後、チタンの水熱的組み込みが続き、ここで、チタンの水熱的組み込み後、チタン含有ゼオライト材料は濾過によってその母液から分離される。

20

【0007】

従来技術によると、チタン含有ゼオライト材料の結晶化時間は、通常、比較的高い。さらに、濾過を介するゼオライト材料の分離は、通常、製造方法の全体的な持続期間を増加させる。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

【特許文献1】E P 1 4 8 5 3 2 1 A 1

【特許文献2】W O 0 2 / 2 8 7 7 4 A 2

【非特許文献】

30

【0009】

【非特許文献1】C h e m i s t r y o f M a t e r i a l s 2 4 (2 0 1 2) , 4 3 7 1 ~ 4 3 7 4 ページ

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

そのため、特に工業規模の製造にいっそう適当であるMWWフレームワーク構造を有するチタン含有ゼオライト材料の製造のための方法を提供することが、本発明の目的であった。

【課題を解決するための手段】

40

【0011】

驚くべきことに、MWWフレームワーク構造を有する脱ホウ素化材料中のチタンの水熱的組み込み中にテンプレート化合物の特定量を用いることは、結晶化時間を減少することを可能にし、したがって、有利な方法をもたらすことが見出された。なおさらに、テンプレート化合物のこの特定量は、従来技術に記載されている通りのそれぞれの量と比較して、比較的低いことが見出された。そのため、本発明による方法は、結晶化時間を減少することを可能にするだけでなく、テンプレート化合物の相対量を減少することも可能にし、したがって、全体的な方法をいっそう有利にする。さらに、MWWフレームワーク構造を有するチタン含有ゼオライト材料を得るために、前記材料を含有する本発明の方法によって得られた母液を濾過にかけることは必要でないこと、および対象前記母液を直接的スプ

50

レー乾燥にかけることが可能であることが見出された。したがって、MWWフレームワーク構造を有するチタン含有ゼオライト材料をその母液から分離させることおよび前記材料を乾燥させることが1つの単一工程において組み合わせられる方法が提供され、この工程組合せも、全体的な方法をより有利にする。

【0012】

なおさらに、MWWフレームワーク構造を有する脱ホウ素化ゼオライト材料を用意する好ましい方法によると、全体的な方法は、MWWフレームワーク構造を有する脱ホウ素化ゼオライト材料の濾過より前に、MWWフレームワーク構造を有するゼオライト材料を含有する懸濁液のpH調整が実施されるならば、いっそう有利に設計することができ、この酸処理は、MWWフレームワーク構造を有するゼオライト材料の濾過特性を改善し、したがって、全体的な方法をいっそう有利にすることが見出された。10

【0013】

その上驚くべきことに、新規なおよび有利な方法は、MWWフレームワーク構造を有する公知のゼオライト材料と比較して、異なる物理的パラメータを特徴とするとともに改善された触媒特性を呈するMWWフレームワーク構造を有する新規なゼオライト材料もたらすことが見出された。

【0014】

そのため、本発明は、

(i) SiO_2 および B_2O_3 を含むMWWフレームワーク構造を有するゼオライト材料を用意すること、ここで、モル比 $\text{B}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2$ は多くとも 0.02 : 1 であり、20
MWWフレームワーク構造の少なくとも 99 質量% は B_2O_3 および SiO_2 からなる；

(ii) 以下を含む、(i)において用意されたゼオライト材料にチタンを組み込むこと

(ii.1) (i)において用意されたゼオライト材料、MWWテンプレート化合物およびチタン源を含有する水性合成混合物を製造すること、ここで、 SiO_2 として算出されるとともに (i)において用意されたゼオライト材料に含有される Si に対する MWWテンプレート化合物のモル比は、0.5 : 1 から 1.4 : 1 の範囲である；

(ii.2) MWWフレームワーク構造を有するチタン含有ゼオライト材料を、(ii.1)において製造された水性合成混合物から水熱合成して、MWWフレームワーク構造を有するチタン含有ゼオライト材料を含む母液を得ること；30

(ii.3) MWWフレームワーク構造を有するチタン含有ゼオライト材料を含む(ii.2)から得られた母液をスプレー乾燥させること
を含む、MWWフレームワーク構造を有するチタン含有ゼオライト材料の製造のための方法に関する。

【0015】

さらに、本発明は、MWWフレームワーク構造を有するチタン含有ゼオライト材料を含むスプレー粉末に関し、ここで、フレームワーク構造の少なくとも 99 質量% は、チタン、ケイ素、および酸素からなり、スプレー粉末の少なくとも 99 質量% は、MWWフレームワーク構造を有するチタン含有ゼオライト材料からなり、ここで、MWWフレームワーク構造を有するチタン含有ゼオライト材料の格子パラメータ c は、XRDを介して決定される場合に (25.2 ± 0.2) オングストロームであり、好ましくは、MWWフレームワーク構造を有するチタン含有ゼオライト材料のUV/VISスペクトルは、200 nm から 220 nm の範囲に極大値を持つ帯域を有し、少なくとも 250 nm の範囲に極大値を持つ帯域を有さない。40

【図面の簡単な説明】

【0016】

【図1】実施例1に従って得られたスプレー粉末のX線回折パターン（銅Kアルファ放射）を示すグラフである。x軸上に、度数値（2シーカ）が示され、y軸上に、強度（Li_n（カウント数））が示されている。測定は、Bruker AXSからのD8 Advanceシリーズ2回折計の上で実施された。該回折計は、0.1°の拡散アーチャの50

開口およびLynxeye検出器で構成されていた。

【図2】実施例1に従って得られたスプレー粉末のUV/VISスペクトルを示すグラフである。測定は、150mmの積分球を有するPerkin Elmer Lambda 900分光光度計の上で実施された。白反射率標準でのスペクトルが基準として使用されている。x軸上に、波長値(ナノメートル)が示されている。

【図3】実施例2に従って得られたスプレー粉末のX線回折パターン(銅Kアルファ放射)を示すグラフである。x軸上に、度数値(2シータ)が示され、y軸上に、強度(Lin(カウント))が示されている。測定は、Bruker AXSからのD8 Advanceシリーズ2回折計の上で実施された。該回折計は、0.1°の拡散アパーチャの開口およびLynxeye検出器で構成されていた。

【図4】実施例2に従って得られたスプレー粉末のUV/VISスペクトルを示すグラフである。測定は、150mmの積分球を有するPerkin Elmer Lambda 900分光光度計の上で実施された。白反射率標準でのスペクトルが基準として使用されている。x軸上に、波長値(ナノメートル)が示されている。

【図5】比較例1に従って得られたスプレー粉末のX線回折パターン(銅Kアルファ放射)を示すグラフである。x軸上に、度数値(2シータ)が示され、y軸上に、強度(Lin(カウント数))が示されている。測定は、Bruker AXSからのD8 Advanceシリーズ2回折計の上で実施された。該回折計は、0.1°の拡散アパーチャの開口およびLynxeye検出器で構成されていた。

【図6】比較例1に従って得られたスプレー粉末のUV/VISスペクトルを示すグラフである。測定は、150mmの積分球を有するPerkin Elmer Lambda 900分光光度計の上で実施された。白反射率標準でのスペクトルが基準として使用されている。x軸上に、波長値(ナノメートル)が示されている。

【発明を実施するための形態】

【0017】

工程(i)

本発明の方法の工程(i)に従って、 SiO_2 および B_2O_3 を含むMWWフレームワーク構造を有するゼオライト材料が用意され、ここで、モル比 $\text{B}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2$ は多くとも0.02:1であり、MWWフレームワーク構造の少なくとも99質量%は、 B_2O_3 および SiO_2 からなる。

【0018】

一般に、MWWフレームワーク構造を有するこのゼオライト材料がどのように用意されるについて特定の制限はない。例えば、MWWフレームワーク構造を有する適当な市販のゼオライト材料を購入することが考えられ得る。さらに、例えば、こうしたゼオライト材料を合成するための任意の考え方があるが、ゼオライト材料を用意するために用いられ得る。好ましくは、ゼオライト材料は、本明細書において構造指向剤とも称される適当なテンプレート化合物の存在下で SiO_2 および B_2O_3 の適当な供給源から出発し、最も好ましくはアルミニウムがないかまたは本質的にアルミニウムがない、即ち不純物としてアルミニウムを痕跡量だけしか含有しないMWWフレームワーク構造を有するホウ素含有ゼオライト材料の前駆体を水熱合成すること、続いて、ホウ素含有ゼオライト材料をその母液から得るために分離および焼成、ならびにホウ素含有ゼオライト材料の後続の脱ホウ素化を含めた方法によって(i)において用意される。

【0019】

好ましくは、(i)において、MWWフレームワーク構造を有するゼオライト材料が、(a)ケイ素源、ホウ素源およびMWWテンプレート化合物を含有する合成混合物から、0.02:1超のモル比 $\text{B}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2$ で SiO_2 および B_2O_3 を含むB-MWW前駆体を水熱合成して、B-MWW前駆体をその液中で得ること；

(b)その母液からB-MWW前駆体を分離させ、分離されたB-MWW前駆体を焼成して、B-MWWを得ること；

(c)B-MWWを液体溶媒系で処理することによって(b)から得られたB-MWW

10

20

30

40

50

を脱ホウ素化して、MWWフレームワーク構造および多くとも0.02:1のモル比B₂O₃:SiO₂を有するゼオライト材料を得ること、ならびに液体溶媒系からゼオライト材料を少なくとも部分的に分離させることを含む方法によって用意される。

【0020】

(a)において使用されるケイ素源に関する限り、特定の制限は存在しない。好ましくは、ケイ素源は、煙霧シリカ、2種以上の煙霧シリカの混合物、アンモニア安定化コロイド状シリカなどのコロイド状シリカ、2種以上のコロイド状シリカの混合物、または少なくとも1種の煙霧シリカおよび少なくとも1つ種コロイド状シリカの混合物である。好ましくは、ケイ素源は、コロイド状シリカ、より好ましくはアンモニア安定化コロイド状シリカを含む。より好ましくは、ケイ素源は、コロイド状シリカ、より好ましくはアンモニア安定化コロイド状シリカである。
10

【0021】

(a)において使用されるホウ素源に関する限り、特定の制限は存在しない。好ましくは、ホウ素源は、ホウ酸、ボレート、特に水溶性ボレート、ハロゲン化ホウ素、酸化ホウ素(B₂O₃)、またはその2種以上の混合物であり、ホウ酸が殊に好ましい。

【0022】

(a)において使用されるMWWテンプレート化合物に関する限り、特定の制限は存在しないが、ただし、B-MWW前駆体が得られるという条件である。好ましくは、MWWテンプレート化合物は、ピペリジン、ヘキサメチレンイミン、N,N,N,N',N',N'-ヘキサメチル-1,5-ペンタンジアンモニウムイオン、1,4-ビス(N-メチルピロリジニウム)ブタン、オクチルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、ヘプチルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、ヘキシルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、N,N,N-トリメチル-1-アダマンチルアンモニウム水酸化物、およびその2種以上の混合物からなる群から選択される。より好ましくは、MWWテンプレート化合物はピペリジンである。
20

【0023】

したがって、好ましくは、(a)において、ケイ素源は、アンモニア安定化コロイド状シリカを含み、ホウ素源はホウ酸を含み、MWWテンプレート化合物は、ピペリジン、ヘキサメチレンイミン、N,N,N,N',N',N'-ヘキサメチル-1,5-ペンタンジアンモニウムイオン、1,4-ビス(N-メチルピロリジニウム)ブタン、オクチルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、ヘプチルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、ヘキシルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、およびその2種以上の混合物からなる群から選択され、MWWテンプレート化合物は、好ましくはピペリジンを含む。
30

【0024】

(a)において用いられるケイ素源およびホウ素源の量に関する限り、特定の制限は存在しないが、ただし、B-MWW前駆体が得られるという条件である。好ましくは、SiO₂として算出されるとともにSi供給源に含有されているSiに対する、B₂O₃として算出されるとともにホウ素源に含有されているBのモル比は、少なくとも0.25:1、好ましくは0.3:1から1:1、より好ましくは0.4:1から0.8:1、より好ましくは0.4:1から0.6:1、より好ましくは0.45:1から0.55:1、より好ましくは0.47:1から0.52:1の範囲である
40

【0025】

(a)において用いられるケイ素源およびMWWテンプレート化合物の量に関する限り、特定の制限は存在しないが、ただし、B-MWW前駆体が得られるという条件である。好ましくは、(a)において、SiO₂として算出されるとともにSi供給源に含有されているSiに対するMWWテンプレート化合物のモル比は、0.5:1から1.7:1、好ましくは1.0:1から1.5:1、より好ましくは1.1:1から1.3:1の範囲である。

【0026】

(a) におけるケイ素源および水の量に関する限り、特定の制限は存在しないが、ただし、B-MWW前駆体が得られるという条件である。好ましくは、(a)において、 SiO_2 として算出されるとともに Si 供給源に含有される Si に対する H_2O のモル比は、12:1から20:1、好ましくは13:1から18:1、より好ましくは14:1から16:1の範囲である。

【0027】

(a) に従って、水性合成混合物は、好ましくは、自生圧力下で水熱合成にかけられ、ここで、B-MWW前駆体は結晶化される。(a)において、結晶化時間は、好ましくは1日から8日、より好ましくは2日から5日の範囲である。結晶化目的のため、MWWフレームワーク構造を有するゼオライト材料など少なくとも1種の適当な播種用材料を使用することが考え得る。播種用材料を使用することによって、24時間未満の結晶化時間を達成することが考え得る。好ましくは、本発明の方法によると、播種用材料は用いられない。(a)における水熱合成中、結晶化混合物は搅拌することができる。搅拌速度それ自体は、例えば水性合成混合物の体積、用いられる出発材料の量、および所望の温度などに依存して適当に選択することができる。例えば、搅拌速度は、40 r.p.m. から 300 r.p.m. (1分当たりの回転数)、例えば 50 r.p.m. から 250 r.p.m. の範囲である。(a)における水熱合成中に適用される温度は、好ましくは 140 から 200、より好ましくは 150 から 190、より好ましくは 160 から 180、より好ましくは 160 から 180 未満、より好ましくは 170 から 177 の範囲である。

10

20

【0028】

水熱合成後および任意に酸処理後、得られたB-MWW前駆体は、好ましくは、(b)に従ってその母液から適当に分離される。B-MWW前駆体をその母液から分離させる全ての考え得る方法が可能である。これらの方法としては、例えば濾過、限界濾過、透析濾過および遠心分離の方法、または、例えばスプレー乾燥方法およびスプレー造粒方法が挙げられる。これらの方法の2つ以上の組合せが適用され得る。

【0029】

好ましくは、B-MWW前駆体は濾過によってその母液体から分離され、例えばフィルターケーキの形態におけるこうして得られた材料は、好ましくは、少なくとも1種の適当な洗浄剤を用いる洗浄に、好ましくは水を用いる洗浄に、最大50まで、好ましくは15から50、より好ましくは15から35、より好ましくは20から30の温度でかけられる。洗浄が適用されるならば、洗浄水が、多くとも1,000マイクロジーメンス/cm、より好ましくは多くとも800マイクロジーメンス/cm、より好ましくは多くとも700マイクロジーメンス/cm、より好ましくは多くとも300マイクロジーメンス/cm、より好ましくは多くとも250マイクロジーメンス/cm、より好ましくは多くとも200マイクロジーメンス/cmの伝導性を有するまで、洗浄方法を続けることが好ましい。

30

【0030】

通常、B-MWW前駆体を含有する母液は、pH電極を使用して決定される場合に9超、例えば10超、好ましくは10.5から12、より好ましくは11から11.5の範囲のpHを有する。驚くべきことに、濾過による上記の分離は、濾過にかけられるべき懸濁液のpHを、多くとも9の値に、好ましくは6.5から8.5、より好ましくは7から8の範囲に低下させることによって改善することができる事が、本発明の文脈において見出された。このpHがどのように達成されるかについて特定の制限が存在する一方で、(a)において得られた懸濁液を酸処理にかけることが好ましい。

40

【0031】

酸の性質に関する限り、特定の制限は存在しないが、ただし、酸処理後の懸濁液のpHは、上記で定義されている好ましい範囲であるという条件である。使用される酸は、好ましくはシウ酸、酢酸、クエン酸、メタンスルホン酸、およびその2種以上の混合物からなる群から選択される有機酸、ならびに/または好ましくはリン酸、硫酸、塩酸、硝酸、

50

およびその2種以上の混合物からなる群から選択される無機酸であることが考え得る。より好ましくは、該酸は、無機酸、より好ましくは硝酸である。好ましくは、該酸は水溶液として用いられる。

【0032】

好ましくは、このように酸処理された懸濁液は、(b)に直接かけられ、より好ましくは(b)に従って濾過に直接かけられる。

【0033】

B-MWW前駆体を母液から分離した後、母液の少なくとも一部を(a)にリサイクルすることが可能である。

【0034】

好ましくは濾過によってB-MWW前駆体を母液から分離した後、および好ましくは洗浄した後、洗浄されたB-MWW前駆体は、任意に、例えば好ましくは5から200、より好ましくは5から70、より好ましくは20から50、より好ましくは20から40、より好ましくは20から30の範囲における温度で、空気、リーン空気または技術窒素などの適当なガス流にかけることによって、予備乾燥にかけられる。

【0035】

(b)はB-MWW前駆体を乾燥させること、好ましくはスプレー乾燥させることを含むことが好ましい。したがって、好ましくは(b)において得られたフィルターケーキは、好ましくは、好ましいスプレー乾燥を可能にするために適当な液体、好ましくは水中に懸濁される。こうした懸濁液の固形分は、好ましいスプレー乾燥方法の要求を満たすように適当に選択することができる。懸濁液の固形分は、10質量%から25質量%の範囲であってよい。懸濁液の好ましい固形分は、10質量%から20質量%、より好ましくは12質量%から18質量%、より好ましくは14質量%から16質量%の範囲である。スプレー乾燥、スプレー造粒、薄膜乾燥、ドラム乾燥または真空接触乾燥、好ましくはスプレー乾燥させることによって、B-MWW前駆体をその母液から直接分離させることも考え得る。この場合において、適当には懸濁液を濃縮または希釈することによって、分離よりも前に母液のB-MWW前駆体含有量を増加または減少することが可能である。濃縮は、例えば適当な蒸発または濾過によって達成することができる。乾燥がスプレー乾燥によって達成されるならば、乾燥用ガス入口温度は、好ましくは150から600、より好ましくは200から350の範囲であり、乾燥用ガス出口温度は、好ましくは70から190、より好ましくは120から160の範囲である。

【0036】

乾燥後、好ましくはスプレー乾燥後、B-MWW前駆体は、焼成にかけられることで、B-MWWを得る。焼成後、MWWテンプレート化合物は、フレームワーク構造から好ましくは少なくとも部分的に、より好ましくは本質的に完全に除去される。好ましい焼成温度は、500から700、より好ましくは550から675、より好ましくは600から650の範囲である。焼成が実施される好ましい雰囲気としては、技術窒素、空気またはリーン空気が挙げられる。好ましい焼成時間は、0.1時間から24時間、好ましくは1時間から24時間、より好ましくは2時間から18時間、より好ましくは4時間から12時間の範囲である。例えば、焼成が回転式焼成器内で実施されるならば、焼成時間は、好ましくは0.5時間から2時間の範囲である。

【0037】

焼成のモードに関して特定の制限は存在しない。そのため、バッチモードで、半連続モードで、または連続モードで焼成を実施することが可能である。特に、該方法がより大きい規模で実施される場合において、半連続モードでまたは連続モードで、より好ましくは連続モードで焼成を実施することが好ましい。いっそう好ましくは、B-MWW前駆体を焼成することは、連続モードで、1時間当たり0.2kgを超えるB-MWW前駆体、好ましくは1時間当たり0.2kgから2.0kgのB-MWW前駆体、より好ましくは1時間当たり0.5kgから2.0kgのB-MWW前駆体の範囲における速度で実施される。こうした好ましい連続焼成のために使用することができる考え得る器具としては、例

えばバンド焼成器が挙げられる。

【0038】

(b) から得られるB-MWWの粒子の粒子サイズ分布に関して、特定の制限は存在しない。好ましくは、工程(b)がスプレー乾燥することを含むとともにB-MWW粒子がスプレー粉末の形態で得られる場合において特に、(b)から得られるB-MWWの粒子は、少なくとも1マイクロメートル、例えば少なくとも2マイクロメートル、好ましくは2マイクロメートルから10マイクロメートルの範囲におけるDv10値、少なくとも5マイクロメートル、好ましくは5マイクロメートルから20マイクロメートルの範囲におけるDv50値、および少なくとも12マイクロメートル、例えば少なくとも15マイクロメートル、好ましくは50マイクロメートルから30マイクロメートルの範囲におけるDv90値を有する。10

【0039】

「Dv10値」という用語は、本発明の文脈において言及される場合、粒子の10v01.-%がより小さいサイズを有する平均粒子サイズを言い表す。同様に、「Dv50値」という用語は、本発明の文脈において言及される場合、粒子の50v01.-%がより小さいサイズを有する平均粒子サイズを言い表し、「Dv90値」という用語は、本発明の文脈において言及される場合、粒子の90v01.-%がより小さいサイズを有する平均粒子サイズを言い表す。特に、Dv10値、Dv50値およびDv90値は、本発明の文脈において言及される場合、参考例1に詳細に記載されている通りの器具およびそれらのパラメータを使用して決定されると理解されるべきである。20

【0040】

好ましくは、(b)から得られるB-MWWは、DIN66131に従って決定される場合に、少なくとも300m²/g、好ましくは300m²/gから500m²/gの範囲における多点BET比表面積を有する。

【0041】

MWWフレームワーク構造を有するゼオライト材料、殊に好ましくは、(b)から得られる分離、スプレー乾燥および焼成されたゼオライト材料は、液体溶媒系でB-MWWを処理することによって、(c)において脱ホウ素化にかけられ、この液体溶媒系から、多くとも0.02:1のモル比B₂O₃:SiO₂を有するゼオライト材料が得られ、ここで、ゼオライト材料は液体溶媒系から少なくとも部分的に分離される。30

【0042】

一般に、(c)において使用される液体溶媒系の化学的性質に関して特定の制限は存在しない。したがって、(b)から得られるゼオライト材料のモル比B₂O₃:SiO₂を多くとも0.02:1の値に減少するために酸性水性系を使用することが考えられ得る。酸として、該液体溶媒系は、例えば塩酸、硫酸、硝酸、リン酸、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、シュウ酸または酒石酸を含むことができる。好ましくは、(c)において使用される液体溶媒系は、水、一価アルコール、多価アルコール、およびその2種以上の混合物からなる群から選択される。一価アルコールおよび多価アルコールに関して、特定の制限は存在しない。好ましくは、これらのアルコールは、1個から6個の炭素原子、より好ましくは1個から5個の炭素原子、より好ましくは1個から4個の炭素原子、およびより好ましくは1個から3個の炭素原子を含有する。多価アルコールは、好ましくは2個から5個のヒドロキシル基、より好ましくは2個から4個のヒドロキシル基、好ましくは2個または3個のヒドロキシル基を含む。殊に好ましい一価アルコールは、メタノール、エタノール、ならびに1-プロパノールおよび2-プロパノールのようなプロパノールである。殊に好ましい多価アルコールは、エタン-1,2-ジオール、プロパン-1,2-ジオール、プロパン-1,3-ジオール、プロパン-1,2,3-トリオールである。上記の化合物の2種以上の混合物が用いられるならば、これらの混合物は、水ならびに少なくとも1種の一価アルコールおよび/または少なくとも1種の多価アルコールを含むことが好ましい。最も好ましくは、該液体溶媒系は水からなる。そのため、本発明は、上記で定義されている方法、およびそこから得られ得るまたは得られたゼオライト材料に関し、ここで、液4050

体溶媒系は、水、メタノール、エタノール、プロパノール、エタン - 1 , 2 - ジオール、プロパン - 1 , 2 - ジオール、プロパン - 1 , 3 - ジオール、プロパン - 1 , 2 , 3 - トリオール、およびその 2 種以上の混合物からなる群から選択され、好ましくは水である。

【0043】

さらに、液体溶媒系は、無機酸もしくは有機酸またはその塩を含有しないことが殊に好ましく、該酸は、塩酸、硫酸、硝酸、リン酸、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、シュウ酸および酒石酸からなる群から選択される。そのため、本発明は、液体溶媒系が水、メタノール、エタノール、プロパノール、エタン - 1 , 2 - ジオール、プロパン - 1 , 2 - ジオール、プロパン - 1 , 3 - ジオール、プロパン - 1 , 2 , 3 - トリオール、およびその 2 種以上の混合物からなる群から選択され、好ましくは水であり、液体溶媒系が無機酸もしくは有機酸またはその塩を含有せず、該酸が塩酸、硫酸、硝酸、リン酸、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、シュウ酸および酒石酸からなる群から選択される上記の方法にも関する。いっそ 10 好ましくは、本発明は、(c)において、液体溶媒系が、水、メタノール、エタノール、プロパノール、エタン - 1 , 2 - ジオール、プロパン - 1 , 2 - ジオール、プロパン - 1 , 3 - ジオール、プロパン - 1 , 2 , 3 - トリオール、およびその 2 種以上の混合物からなる群から選択され、好ましくは水であり、好ましくは、液体溶媒系が無機酸もしくは有機酸またはその塩を含有しない上記の方法にも関する。

【0044】

液体溶媒系の量に対する、用いられるゼオライト材料の量に関する限り、特定の制限は存在しない。好ましくは、(c)において、B - MWWに対する液体溶媒系の質量比は、5 : 1 から 40 : 1 、好ましくは 7 . 5 : 1 から 30 : 1 、より好ましくは 10 : 1 から 20 : 1 、より好ましくは 12 : 1 から 18 : 1 の範囲である。 20

【0045】

(c) に従った処理条件は、特に制限されないが、ただし、上に記載されている溶媒系は、その液体状態であり、モル比 $B_2O_3 : SiO_2$ は、多くとも 0 . 02 : 1 の値に減少されるという条件である。特に、下に記載されている好ましい温度に関して、当技術者は、該処理が溶媒系をその液体状態に保持するために実施されるそれぞれの圧力を選択する。

【0046】

(c) に従った温度に関し、特定の制限は存在しない。好ましくは、(c) に従った処理は、50 から 125 、好ましくは 90 から 115 、より好ましくは 95 から 105 の範囲における温度で実施される。 30

【0047】

(c) に従った処理の持続期間に関して、特定の制限は存在しない。下に記述されている時間は、液体溶媒系が、上記されている処理温度下で維持する時間と理解されるべきである。好ましくは、(c)において、該処理は、6 時間から 20 時間、好ましくは 7 時間から 17 時間、より好ましくは 8 時間から 12 時間の範囲における期間の間実施される。

【0048】

本発明によると、(c) に従った処理は、還流下で実施することができる。したがって、(c) に従って処理するために使用される開放系を代表する好ましい容器は、好ましくは還流凝縮器が備えられている。(c) 中、液体溶媒系の温度は、本質的に一定に保持または変化され、液体溶媒系を用いる処理は、したがって、2つ以上の異なる温度で実施される。最も好ましくは、該温度は上記に定義されている範囲内で本質的に一定に保持される。したがって、(c) において、該処理は、開放系中にて還流下で実施されることが好ましい。 40

【0049】

本発明によると、(c) に従った処理は、閉鎖系、好ましくはオートクレーブ内にて自生圧力下で実施することができる。(c) において、該処理は、自生圧力下にて好ましくはオートクレーブ内にて、還流せずに実施されることが、さらに好ましい。

【0050】

10

20

30

40

50

(c) に従った処理中、液体溶媒系を適当に攪拌することがさらに好ましい。(c) 中、攪拌速度は、本質的に一定に保持または変化され、(c) に従って液体溶媒系を用いる処理は、したがって、2つ以上の異なる攪拌速度で実施される。最も好ましくは、B-MWWは、第1の攪拌速度で液体溶媒系中に懸濁され、上記の温度での処理中、攪拌速度は変化され、好ましくは増加される。攪拌速度それ自体は、例えば液体溶媒系の体積、用いられるB-MWWの量、および所望の温度などに依存して適当に選択することができる。好ましくは、上記の温度でのB-MWWの処理が実施される攪拌速度は、好ましくは50r.p.m.から300r.p.m. (1分当たりの回転数)、より好ましくは150r.p.m.から270r.p.m.、より好ましくは240r.p.m.から260r.p.m.の範囲である。

10

【0051】

(c) に従って処理した後、得られたMWWフレームワーク構造および多くとも0.02:1のモル比 $B_2O_3 : SiO_2$ を有するゼオライト材料は、適当には、(c) に従って液体溶媒系から少なくとも部分的に分離される。MWWフレームワーク構造を有するゼオライト材料をそれぞれの懸濁液から分離させる全ての方法が考え得る。これらの方法としては、濾過、限界濾過、透析濾過および遠心分離の方法、または例えばスプレー乾燥方法およびスプレー造粒方法が挙げられる。これらの方の2つ以上の組合せが適用され得る。本発明によると、MWWフレームワーク構造を有するゼオライト材料は、好ましくは、濾過によって懸濁液から分離される。好ましくは、フィルターケーキが得られ、これは好ましくは、好ましくは水を用いる洗浄にかけられる。洗浄が適用されるならば、洗浄水が多くとも1,000マイクロジーメンス/cm、より好ましくは多くとも850マイクロジーメンス/cm、より好ましくは多くとも700マイクロジーメンス/cmの伝導性を有するまで、洗浄方法を続けることがある。

20

【0052】

好ましくは濾過を介して達成される、MWWフレームワーク構造を有するゼオライト材料を懸濁液から分離した後、および洗浄した後、MWWフレームワーク構造を有するゼオライト材料を含有する洗浄されたフィルターケーキは、任意に、例えば空気、リーン空気または窒素などの適当なガス流、好ましくは窒素流にフィルターケーキをかけることによって乾燥にかけられる。したがって、(ii) より前に、ゼオライト材料は乾燥にかけられることが好ましい。乾燥の持続期間および温度に関して、特定の制限は存在しない。好ましくは、乾燥は、100から180、好ましくは120から150の範囲における温度で、5時間から70時間、好ましくは15時間から25時間の範囲における期間の間実施される。

30

【0053】

MWWフレームワーク構造を有するゼオライト材料を懸濁液から、好ましくは濾過によって分離した後、および好ましくは洗浄した後、および乾燥させるより前に、洗浄したMWWフレームワーク構造を有するゼオライト材料は、例えば、好ましくは4時間から10時間、より好ましくは5時間から8時間の範囲における時間の間、空気、リーン空気または窒素などの適当なガス流、好ましくは窒素流にかけることによって、予備乾燥にかけることができる。

40

【0054】

(c) は、MWWフレームワーク構造および多くとも0.02:1のモル比 $B_2O_3 : SiO_2$ を有するゼオライト材料を乾燥させること、好ましくはスプレー乾燥させることを含むことが好ましい。したがって、好ましくは(c)において得られるフィルターケーキは、好ましくは予備乾燥させた後に、好ましくは、好ましいスプレー乾燥を可能にするために適当な液体、好ましくは水中に懸濁される。こうした懸濁液の固形分は、好ましいスプレー乾燥方法の要求を満たすように適当に選択することができる。MWWフレームワーク構造および多くとも0.02:1のモル比 $B_2O_3 : SiO_2$ を有するゼオライト材料をそれぞれの懸濁液から、スプレー乾燥またはスプレー造粒、好ましくはスプレー乾燥させることによって分離することも考え得る。この場合において、それぞれの懸濁液の、

50

MWWフレームワーク構造および多くとも0.02:1のモル比B₂O₃:SiO₂を有するゼオライト材料の含有量を、分離より前に適当には懸濁液を濃縮することによって増加させることが可能である。濃縮は、例えば適当な蒸発によって達成することができる。乾燥がスプレー乾燥させることによって達成されるならば、乾燥用ガス入口温度は、好ましくは200から400、より好ましくは230から340の範囲であり、乾燥用ガス出口温度は、好ましくは120から190、より好ましくは140から170の範囲である。

【0055】

好ましくは、本発明の方法は、(c)から得られたMWWフレームワーク構造および多くとも0.02:1のモル比B₂O₃:SiO₂を有するゼオライト材料を500の温度にわたって加熱することを一般に伴う焼成工程を含まない。したがって、(c)から得られた分離および好ましくは乾燥されたMWWフレームワーク構造および多くとも0.02:1のモル比B₂O₃:SiO₂を有するゼオライト材料は、焼成にかけられないことが好ましい。10

【0056】

(c)から得られたMWWフレームワーク構造および多くとも0.02:1のモル比B₂O₃:SiO₂を有するゼオライト材料の粒子の粒子サイズ分布に関して、特定の制限は存在しない。好ましくは、特に、工程(c)がスプレー乾燥させることを含み、粒子がスプレー粉末の形態で得られる場合において、(c)から得られる粒子は、1マイクロメートルから10マイクロメートル、好ましくは3マイクロメートルから10マイクロメートル、より好ましくは4マイクロメートルから6マイクロメートルの範囲におけるDv10値、5マイクロメートルから50マイクロメートル、好ましくは7マイクロメートルから50マイクロメートル、より好ましくは8マイクロメートルから30マイクロメートルの範囲におけるDv50値、および12マイクロメートルから200マイクロメートル、好ましくは12マイクロメートルから90マイクロメートル、より好ましくは13マイクロメートルから70マイクロメートルの範囲におけるDv90値を有する。20

【0057】

さらに、(c)から得られるMWWフレームワーク構造および多くとも0.02:1のモル比B₂O₃:SiO₂を有するゼオライト材料は、DIN66131に従って決定される場合に、370m²/gから500m²/g、好ましくは380m²/gから480m²/gの範囲における多点 BET比表面積を有することが好ましい。30

【0058】

本発明によると、液体溶媒系を用いる(c)に従った処理は、ゼオライト材料フレームワークのモル比B₂O₃:SiO₂を低減し、したがって、それは、MWWフレームワーク構造からBを少なくとも部分的に除去するための手順である。そのため、(b)から得られるゼオライト材料のモル比B₂O₃:SiO₂は、(c)から得られるゼオライト材料のモル比B₂O₃:SiO₂より高い。好ましくは、(i)において、モル比B₂O₃:SiO₂は、多くとも0.01:1、好ましくは0.001:1から0.01:1、より好ましくは0.001:1から0.003:1の範囲であり、MWWフレームワーク構造の少なくとも99.5質量%、より好ましくは少なくとも99.9質量%は、B₂O₃およびSiO₂からなる。40

【0059】

(i)から得られるゼオライト材料は、粉末の形態、好ましくはスプレー粉末の形態であることが好ましく、ここで、スプレー粉末は、上に記載されている通りの(b)におけるスプレー乾燥および/または(c)におけるスプレー乾燥のいずれかに由来し得る。

【0060】

好ましくは、段階(i)において、SiO₂およびB₂O₃を含み、ここで、モル比B₂O₃:SiO₂が多くとも0.02:1であり、MWWフレームワーク構造の少なくとも99質量%がB₂O₃およびSiO₂からなる、MWWフレームワーク構造を有するゼオライト材料は、好ましい工程および条件が、以下の実施形態1から31および以下に示50

されている通りのそれぞれの依存性によって定義されている方法によって用意される：

【0061】

1. 以下を含む、フレームワーク構造MWW (MWW) を含む脱ホウ素化アルミニウムフリーゼオライト材料を製造するための方法、

(a) 水、ケイ素源、ホウ素源およびMWWテンプレート化合物を含有する合成混合物からB-MWW前駆体を水熱合成して、B-MWW前駆体をその母液中で得ること、母液は9を超えるpHを有する；

(b) (a)で得られ、B-MWW前駆体を含有する母液のpHを、6から9の範囲における値に調整すること；

(c) 濾過装置内での濾過によって(b)において得られたpH調整母液からB-MWW前駆体を分離させること； 10

(d) 好ましくは、(c)から得られたB-MWW前駆体、好ましくは(c)から得られたフィルターケーキを洗浄すること、ここで、洗浄は、好ましくは、水を洗浄剤として使用して実施される；

(e) 任意に、(c)から、好ましくは(d)から得られたB-MWW前駆体を、5から200、好ましくは5から70、より好ましくは20から50、より好ましくは20から40、より好ましくは20から30の範囲における温度で乾燥させること、ここで、乾燥は、好ましくは、B-MWWをガス流に、好ましくは窒素流にかけることによって実施される；

(f) (c)から、好ましくは(d)から、より好ましくは(e)から得られ、10質量%から25質量%、好ましくは10質量%から20質量%、好ましくは12質量%から18質量%、より好ましくは14質量%から16質量%の範囲における固形分を有するB-MWW前駆体を含有する懸濁液、好ましくは水性懸濁液を製造すること； 20

(g) B-MWW前駆体を含有する(f)から得られた懸濁液をスプレー乾燥して、スプレー粉末を得ること；

(h) B-MWW前駆体を含有する(g)から得られたスプレー粉末を、好ましくは500から700、より好ましくは550から650、より好ましくは575から625の範囲における温度で、0.1時間から24時間、好ましくは1時間から24時間、より好ましくは2時間から18時間、より好ましくは6時間から12時間の範囲における時間の期間の間焼成して、少なくとも99質量%、より好ましくは少なくとも99.5質量%がB-MWWからなるスプレー粉末を得ること； 30

(j) 液体溶媒系を用いてB-MWWを処理することによって(h)において得られたB-MWWを脱ホウ素化して、それによって、脱ホウ素化B-MWW (MWW) を得ること、ここで、液体溶媒系は、水、一価アルコール、多価アルコール、およびその2種以上の混合物からなる群から選択され、前記液体溶媒系は、無機酸もしくは有機酸またはその塩を含有せず、該酸は、塩酸、硫酸、硝酸、リン酸、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、シュウ酸および酒石酸からなる群から選択される；

(k) MWWを液体溶媒系から分離させること；

(l) 好ましくは、分離されたMWWを、好ましくはスプレー乾燥させることによって乾燥させること； 40

【0062】

2. (a)において、合成混合物の少なくとも95質量%、好ましくは少なくとも99質量%、より好ましくは少なくとも99.9質量%が、水、ケイ素源、ホウ素源およびテンプレート化合物からなる、実施形態1の方法。

【0063】

3. (a)において、ケイ素源が、煙霧シリカ、コロイド状シリカ、およびその混合物からなる群から選択され、ケイ素源が、好ましくはコロイド状シリカ、より好ましくはアンモニア安定化シリカであり、ホウ素源が、ホウ酸、ボレート、酸化ホウ素、およびそれらの2種以上の混合物からなる群から選択され、ホウ素源が、好ましくはホウ酸であり、MWWテンプレート化合物が、ピペリジン、ヘキサメチレンイミン、N,N,N,N',

N' , N' - ヘキサメチル - 1 , 5 - ペンタンジアンモニウムイオン、1 , 4 - ビス (N - メチルピロリジニウム) ブタン、オクチルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、ヘプチルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、ヘキシリトリメチルアンモニウムヒドロキシド、N , N , N - トリメチル - 1 - アダマンチルアンモニウムヒドロキシド、およびそれらの2種以上の混合物からなる群から選択され、MWWテンプレート化合物が好ましくはピペリジンである、実施形態1または2の方法。

【0064】

4 . (a)において、合成混合物が、元素ホウ素として算出されるホウ素源を、元素ケイ素として算出されるケイ素源に対して、0 . 4 : 1 から 2 . 0 : 1 、好ましくは 0 . 6 : 1 から 1 . 9 : 1 、より好ましくは 0 . 9 : 1 から 1 . 4 : 1 の範囲におけるモル比で、水を、元素ケイ素として算出されるケイ素源に対して、1 : 1 から 30 : 1 、好ましくは 3 : 1 から 25 : 1 、より好ましくは 6 : 1 から 20 : 1 の範囲におけるモル比で、およびテンプレート化合物を、元素ケイ素として算出されるケイ素源に対して、0 . 4 : 1 から 2 . 0 : 1 、好ましくは 0 . 6 : 1 から 1 . 9 : 1 、より好ましくは 0 . 9 : 1 から 1 . 4 : 1 の範囲におけるモル比で含有する、実施形態1から3のいずれかの方法。

【0065】

5 . (a)において、熱水合成が、160 から 180 未満、好ましくは 170 から 175 の範囲における温度で、1時間から72時間、好ましくは6時間から60時間、より好ましくは12時間から50時間の範囲における時間の期間の間で実施される、実施形態1から4のいずれかの方法。

【0066】

6 . (a)において、熱水合成が少なくとも部分的に攪拌下で実施される、実施形態1から5のいずれかの方法。

【0067】

7 . (a)において、合成混合物が、追加として、播種材料、好ましくはMWWフレームワーク構造を含むゼオライト材料、より好ましくはMWWフレームワーク構造を含むホウ素含有ゼオライト材料を含有する、実施形態1から6のいずれかの方法。

【0068】

8 . 合成混合物が、播種材料を、ケイ素源に対して、kgにおける二酸化ケイ素として算出されるとともにケイ素源に含有されるケイ素に対するkgにおける播種材料の量として算出される 0 . 01 : 1 から 1 : 1 、好ましくは 0 . 02 : 1 から 0 . 5 : 1 、より好ましくは 0 . 03 : 1 から 0 . 1 : 1 の範囲における質量比で含有する、実施形態7の方法。

【0069】

9 . (a)から得られる母液のpHが10より上、好ましくは10 . 5 から 12 、より好ましくは 11 から 11 . 5 の範囲である、実施形態1から8のいずれかの方法。

【0070】

10 . (b)において、(a)において得られた母液のpHが6 . 5 から 8 . 5 、好ましくは 7 から 8 の範囲における値に調整される、実施形態1から9のいずれかの方法。

【0071】

11 . (b)において、pHが、
(i) B - MWW前駆体を含有する(a)から得られる母液に酸を添加すること、ここで、添加が好ましくは少なくとも部分的に攪拌下で実施される
を含む方法によって調整される、実施形態1から10のいずれかの方法。

【0072】

12 . (i)において、添加が、10 から 70 、好ましくは 20 から 70 、より好ましくは 30 から 65 、より好ましくは 40 から 60 の範囲における温度で実施される、実施形態11の方法。

【0073】

13 . (i)において、酸が、無機酸、好ましくは無機酸を含有する水溶液である、実

10

20

30

40

50

施形態 11 または 12 の方法。

【0074】

14. 無機酸が、リン酸、硫酸、塩酸、硝酸、およびそれらの2種以上の混合物からなる群から選択され、無機酸が好ましくは硝酸である、実施形態 13 の方法。

【0075】

15. 方法が、追加として、
(i i) 酸が (i) に従って添加される母液を攪拌すること、ここで、(i i) 中に酸が母液に添加されない
を含む、実施形態 11 から 14 のいずれかの方法。

【0076】 10

16. (i i) において、攪拌が、10 から 70 、好ましくは 20 から 70 、
より好ましくは 25 から 65 、より好ましくは 30 から 60 の範囲における温度で実施される、実施形態 15 の方法。

【0077】 20

17. (b) において、それぞれの Dv10 値、Dv50 値および Dv90 値によって表される母液に含有される粒子のサイズが、Dv10 に関して少なくとも 2 %、好ましくは少なくとも 3 %、より好ましくは少なくとも 4 . 5 %、Dv50 に関して少なくとも 2 %、好ましくは少なくとも 3 %、より好ましくは少なくとも 4 . 5 %、および Dv90 に関して少なくとも 5 %、好ましくは少なくとも 6 %、より好ましくは少なくとも 7 % 増加される、実施形態 1 から 16 のいずれかの方法。

【0078】 20

18. (b) から得られる pH 調整母液が、(b) から得られる pH 調整母液の合計質量に対して 1 質量 % から 10 質量 %、好ましくは 4 質量 % から 9 質量 %、より好ましくは 7 質量 % から 8 質量 % の範囲における固体含有量を有する、実施形態 1 から 17 のいずれかの方法。

【0079】 30

19. (b) から得られる pH 調整母液が、10 MPa * s / m² から 100 MPa * s / m² 、好ましくは 10 MPa * s / m² から 50 MPa * s / m² 、より好ましくは 15 MPa * s / m² から 45 MPa * s / m² 、より好ましくは 20 MPa * s / m² から 40 MPa * s / m² の範囲における濾過抵抗性を有する、実施形態 1 から 18 のいずれかの方法。

【0080】 30

20. (d) において、(c) から得られるフィルターケーキが、5 MPa * s / m² から 200 MPa * s / m² 、好ましくは 5 MPa * s / m² から 150 MPa * s / m² 、より好ましくは 10 MPa * s / m² から 50 MPa * s / m² 、より好ましくは 15 MPa * s / m² から 45 MPa * s / m² 、より好ましくは 20 MPa * s / m² から 40 MPa * s / m² の範囲における洗浄抵抗性を有する、実施形態 1 から 19 のいずれかの方法。

【0081】 40

21. (d) において、濾液の導電率が多くとも 300 マイクロジーメンス / cm 、好ましくは多くとも 250 マイクロジーメンス / cm 、より好ましくは多くとも 200 マイクロジーメンス / cm になるまで洗浄が実施される、実施形態 1 から 29 のいずれかの方法。

【0082】 40

22. (c) から、好ましくは (d) から、より好ましくは (e) から得られる B - M WW 前駆体の残留水分が 80 質量 % から 90 質量 %、好ましくは 80 質量 % から 85 質量 % の範囲である、実施形態 1 から 21 のいずれかの方法。

【0083】 50

23. (h) において、焼成が、連続モードにおいて、好ましくは回転式焼成器内で、
好ましくは 1 時間当たり 0 . 5 kg から 20 kg のスプレー粉末の範囲におけるスループ

ットで実施される、実施形態 1 から 2 2 のいずれかの方法。

【 0 0 8 4 】

2 4 . (h) から得られたスプレー粉末に含有される B - M W W の結晶化度の程度が、 X R D を介して決定される場合の少なくとも (7 5 ± 5) % 、好ましくは少なくとも (8 0 ± 5) % である、実施形態 1 から 2 3 のいずれかの方法。

【 0 0 8 5 】

2 5 . (h) から得られたスプレー粉末を含有する B - M W W の B E T 比表面積が、 D I N 6 6 1 3 1 に従って決定される場合に少なくとも $3 0 0 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、好ましくは $3 0 0 \text{ m}^2 / \text{g}$ から $5 0 0 \text{ m}^2 / \text{g}$ の範囲である、実施形態 1 から 2 4 のいずれかの方法。

【 0 0 8 6 】

2 6 . (j) に従った液体溶媒系が、無機酸もしくは有機酸またはその塩を含有しない、実施形態 1 の方法。

【 0 0 8 7 】

2 7 . (j) に従った液体溶媒系が、水、メタノール、エタノール、プロパノール、エタン - 1 , 2 - ジオール、プロパン - 1 , 2 - ジオール、プロパン - 1 , 3 - ジオール、プロパン - 1 , 2 , 3 - トリオール、およびその 2 種以上の混合物からなる群から選択され、好ましくは水である、実施形態 1 から 2 6 のいずれかの方法。

【 0 0 8 8 】

2 8 . (j) に従った処理が、 5 0 から 1 2 5 、好ましくは 7 0 から 1 2 0 、より好ましくは 9 0 から 1 1 5 、より好ましくは 9 0 から 1 1 0 、より好ましくは 9 0 から 1 0 5 、より好ましくは 9 5 から 1 0 5 、より好ましくは 9 5 から 1 0 0 の範囲における温度で実施される、実施形態 1 から 2 7 のいずれかの方法。

【 0 0 8 9 】

2 9 . (j) に従った処理が、 6 時間から 2 0 時間、好ましくは 7 時間から 1 7 時間、より好ましくは 8 時間から 1 5 時間、より好ましくは 9 時間から 1 2 時間の範囲における時間の間実施される、実施形態 1 から 2 8 のいずれかの方法。

【 0 0 9 0 】

3 0 . (j) に従った処理が、 1 : 5 から 1 : 4 0 、より好ましくは 1 : 1 0 から 1 : 3 0 、より好ましくは 1 : 1 0 から 1 : 2 0 の範囲における、液体溶媒系に対する B - M W W の質量比で実施される、実施形態 1 から 2 9 のいずれかの方法。

3 1 . (m) (k) または (l) から得られた M W W を、好ましくは 5 0 0 から 7 0 0 の範囲における温度で焼成すること

を含む、実施形態 1 から 3 0 のいずれかの方法。

【 0 0 9 1 】

工程 (i i)

本発明によると、(i) から得られた、好ましくは分離、乾燥、および任意に焼成された脱ホウ素化 B - M W W は、さらに、工程 (i i) にかけられ、ここで、チタンが材料に導入されることで、チタン含有ゼオライト材料を得る。

【 0 0 9 2 】

特に、(i i) において、チタンは、以下を含む方法によって、(i) において用意されたゼオライト材料に導入される

(i i . 1) (i) において用意されたゼオライト材料、 M W W テンプレート化合物およびチタン源を含有する水性合成混合物を製造すること、ここで、 S i O₂ として算出されるとともに (i) において用意されたゼオライト材料に含有される S i に対する M W W テンプレート化合物のモル比は、 0 . 5 : 1 から 1 . 4 : 1 の範囲である；

(i i . 2) (i i . 1) において製造された水性合成混合物からの M W W フレームワークを有するチタン含有ゼオライト材料を水熱合成して、 M W W フレームワーク構造を有するチタン含有ゼオライト材料を含む母液を得ること。

【 0 0 9 3 】

(i i . 1) におけるテンプレート化合物に関する限り、特定の制限は存在しないが、

10

20

30

40

50

ただし、チタンは、(i)において用意されたゼオライト材料に導入されるという条件である。好ましくは、MWWテンプレート化合物が、ピペリジン、ヘキサメチレンイミン、N,N,N,N',N',N'-ヘキサメチル-1,5-ペンタンジアンモニウムイオン、1,4-ビス(N-メチルピロリジニウム)ブタン、オクチルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、ヘプチルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、ヘキシリトリメチルアンモニウムヒドロキシド、N,N,N-トリメチル-1-アダマンチルアンモニウムヒドロキシド、およびそれらの2種以上の混合物からなる群から選択され、MWWテンプレート化合物が好ましくはピペリジンである。

【0094】

(i i . 1)において使用されるチタン源に関する限り、特定の制限は存在しないが、
ただし、チタンは、(i)において用意されたゼオライト材料に導入されるという条件である。好ましくは、チタン源が、テトラブチルオルトチタネート、テトライソプロピルオルトチタネート、テトラ-エチルオルトチタネート、二酸化チタン、四塩化チタン、チタンtert-ブトキシド、およびそれらの2種以上の混合物からなる群から選択され、チタン源が好ましくはテトラブチルオルトチタネートである。

【0095】

好ましくは、(i i . 1)において使用される水性合成混合物において、SiO₂として算出されるとともに多くとも0.02:1のモル比B₂O₃:SiO₂を有するゼオライト材料に含有されるSiに対する、TiO₂として算出されるとともにチタン源に含有されるTiのモル比が、0.005:1から0.1:1、好ましくは0.01:1から0.08:1、より好ましくは0.02:1から0.06:1の範囲である。

【0096】

水の量に関して、特定の制限は存在しない。好ましくは、SiO₂として算出されるとともに多くとも0.02:1のモル比B₂O₃:SiO₂を有するゼオライト材料に含有されるSiに対する、(i i . 1)における水性合成混合物中のH₂Oのモル比は、8:1から20:1、好ましくは10:1から18:1、より好ましくは12:1から16:1の範囲である。

【0097】

好ましくは、SiO₂として算出されるとともに(i)において提供されるゼオライト材料に含有されるSiに対するMWWテンプレート化合物のモル比が、0.6:1から1.5:1、好ましくは0.8:1から1.4:1、より好ましくは1.0:1から1.3:1の範囲である。

【0098】

(i i . 1)において得られた合成混合物は、MWWフレームワーク構造を有するチタン含有ゼオライト材料を水熱合成することにかけられる。工程(i i . 2)において少なくとも1種の適当な播種用材料を使用することで、その母液に含有されるチタン含有ゼオライト材料を得ることが考えられ得る。例えば、考え得る播種用材料は、MWWフレームワーク構造を有するゼオライト材料である。

【0099】

水熱合成の温度に関する限り、特定の制限は存在しないが、ただし、チタンは、(i)において用意されたMWWフレームワーク構造を有するゼオライト材料に所望量で組み込まれ、所望のTi/MWWが得られるという条件である。好ましくは、(i i . 2)に従った水熱合成は、80から250、好ましくは120から200、より好ましくは160から180、より好ましくは160から180未満、より好ましくは170から177の範囲における温度で実施される。

【0100】

(i i . 2)に従った処理の持続期間に関して、特定の制限は存在しない。下に記述されている時間は、(i i . 1)において得られた水性合成混合物が、上記されている処理温度下で維持されている間の時間と理解されるべきである。好ましくは、(i i . 2)に従った水熱合成は、10時間から100時間、より好ましくは20時間から80時間、よ

10

20

30

40

50

り好ましくは40時間から60時間の範囲における期間の間実施される。

【0101】

一般に、(i i . 2)において使用される容器の型に関して特定の制限は存在しない。好ましくは、(i i . 2)に従った水熱合成は、閉鎖系中にて自生圧力下で実施される。

【0102】

(i i . 2)に従った水熱合成中、合成混合物を適当に攪拌することが好ましく、ここで、攪拌速度は本質的に一定に保持または変化される。攪拌速度それ自体は、例えば水性合成混合物の体積、用いられるゼオライト材料の量、および所望の温度などに依存して適当に選択することができる。好ましくは、上記の温度でのゼオライト材料の処理が実施される攪拌速度は、好ましくは50r.p.m.から300r.p.m.(1分当たりの回転数)、より好ましくは70r.p.m.から150r.p.m.、より好ましくは90r.p.m.から120r.p.m.の範囲である。10

【0103】

MWWフレームワーク構造を有するチタン含有ゼオライト材料がその母液から分離されるのは、(i i . 2)中でも、(i i . 2)後および(i i i)前でもないことが好ましい。したがって、チタン含有ゼオライト材料が、濾過、限界濾過、透析濾過および/または遠心分離の方法にかけられないのは、(i i . 2)中でも、(i i . 2)後および(i i i)前でもない。驚くべきことに、こうした分離工程は回避することができ、これが、全体的方法をいっそう有利にすることが見出された。

【0104】

(i i . 2)においてMWWフレームワーク構造を有するチタン含有ゼオライト材料を合成した後、懸濁液を濃縮することによって、MWWフレームワーク構造を有するチタン含有ゼオライト材料の母液中の含有量を増加させること、または懸濁液を希釈することによって、MWWフレームワーク構造を有するチタン含有ゼオライト材料の母液中の含有量を減少させることができる。(i i . 2)から得られた懸濁液の固形分が、MWWフレームワーク構造を有するチタン含有ゼオライト材料を含む母液の合計質量に対して、2質量%から30質量%、より好ましくは5質量%から25質量%、より好ましくは7質量%から23質量%、より好ましくは10質量%から20質量%の好ましい範囲でないならば、こうした濃縮または希釈は好ましい。この場合において、濃縮または希釈は、こうした好ましい固形分を有する懸濁液を製造するために実施される。30

【0105】

そのため、本発明は、MWWフレームワーク構造を有するチタン含有ゼオライト材料を含む(i i i)にかけられた母液が、任意に濃縮または希釈後に、チタン含有ゼオライト材料を含む母液の合計質量に対して5質量%から25質量%、より好ましくは10質量%から20質量%の範囲における固形分を有する、上に記載されている通りの方法にも関する。

【0106】

工程(i i i)

上に記載されているMWWフレームワーク構造を有するチタン含有ゼオライト材料の水熱合成後、チタン含有ゼオライト材料を含むこうして得られた母液は、スプレー乾燥に直接かけられる。40

【0107】

スプレー乾燥条に関して、特定の制限は存在しない。好ましくは、(i i i)に従ったスプレー乾燥中、乾燥用ガス入口温度は、200から700、好ましくは200から350の範囲であり、乾燥用ガス出口温度は、70から190の範囲である。

【0108】

ケイ素、炭素およびチタンの含有量についての、(i i i)から得られるMWWフレームワーク構造を有するチタン含有ゼオライト材料の組成に関する限り、特定の制限は存在しない。好ましくは、(i i i)から得られるMWWフレームワーク構造を有するチタン含有ゼオライト材料は、各々ゼオライト材料の合計質量に対して、元素ケイ素として算出50

される 30 質量 % から 40 質量 % の範囲におけるケイ素含有量、0 質量 % から 14 質量 % の合計有機炭素含有量、および元素チタンとして算出される 2.1 質量 % から 2.8 質量 % のチタン含有量を有する。

【 0109 】

(i i i) から得られる MWW フレームワーク構造を有するチタン含有ゼオライト材料の粒子サイズ分布に関して、特定の制限は存在しない。(i i i) から得られる MWW フレームワーク構造を有するゼオライト材料の粒子は、1マイクロメートルから 10 マイクロメートル、好ましくは 3 マイクロメートルから 10 マイクロメートル、より好ましくは 4 マイクロメートルから 6 マイクロメートルの範囲における Dv10 値、5 マイクロメートルから 50 マイクロメートル、好ましくは 7 マイクロメートルから 50 マイクロメートル、より好ましくは 8 マイクロメートルから 30 マイクロメートルの範囲における Dv50 値、および 12 マイクロメートルから 200 マイクロメートル、好ましくは 12 マイクロメートルから 90 マイクロメートル、より好ましくは 13 マイクロメートルから 70 マイクロメートルの範囲における Dv90 値を有することが好ましい。10

【 0110 】

一般に、スプレー粉末の形態で(i i i) から得られる MWW フレームワーク構造を有するチタン含有ゼオライト材料は、そのままで、例えば触媒として、触媒前躯体として、触媒担持体として、任意に予備乾燥および / または乾燥および / または焼成の後で使用されることが考え得る。例えば、触媒として使用されるならば、それはエポキシ化反応において用いることができ、過酸化水素がエポキシ化反応中にその場で形成される、出発材料として水素および酸素を利用するエポキシ化反応が実施される場合においては、任意に追加として少なくとも 1 種の貴金属を含有するかまたは貴金属含有触媒との組合せにおいて用いることができる。過酸化水素が出発材料として使用される場合において、スプレー粉末の形態で(i i i) から得られる MWW フレームワーク構造を有するチタン含有ゼオライト材料は、唯一のエポキシ化触媒として使用することができる。なおさらに、スプレー粉末の形態で(i i i) から得られる MWW フレームワーク構造を有するチタン含有ゼオライト材料が触媒前躯体として使用される場合において、スプレー粉末の形態で(i i i) から得られる MWW フレームワーク構造を有するチタン含有ゼオライト材料は、任意に少なくとも 1 種のバインダー、好ましくはシリカバインダーとの組合せにおける成形方法にかけられることができ。またさらに、スプレー粉末そのまま、もしくは成形方法により前のスプレー粉末、またはスプレー粉末を含有する成形物のいずれかは、好ましくは亜鉛がスプレー粉末または成形物上に含浸される含浸段階にかけることができる。こうした亜鉛含浸粉末または成形物は、好ましくは、エポキシ化触媒として使用することができる。20

【 0111 】

好ましくは、(i i i) から得られたスプレー乾燥させた MWW フレームワーク構造を有するチタン含有ゼオライト材料は、MWW フレームワーク構造を有するチタン含有ゼオライト材料が、多くとも 5 の pH を有する水溶液を用いて処理される段階(i v)にかけられる。30

【 0112 】

好ましくは、本発明の方法は、(i i i) から得られる MWW フレームワーク構造を有するチタン含有ゼオライト材料を 500 の温度を超えて加熱することを一般に伴う焼成工程を含まない。したがって、(i i i) 後および(i v) 前に、(i i i) から得られたスプレー乾燥させた MWW フレームワーク構造を有するチタン含有ゼオライト材料は、焼成にかけられないことが好ましい。40

【 0113 】

(i v) において使用される水溶液の量に関する限り、特定の制限は存在しない。好ましくは、MWW フレームワーク構造を有するチタン含有ゼオライト材料に対する水溶液の質量比が、10 : 1 から 30 : 1、好ましくは 15 : 1 から 25 : 1、より好ましくは 18 : 1 から 22 : 1 の範囲である。50

【0114】

好ましくは、(i v)において、(i i i)から得られたMWWフレームワーク構造を有するチタン含有ゼオライト材料は、酸を含む水溶液を用いて処理される。(i v)において使用される水溶液は、有機酸および/または無機酸を含むことが考え得る。有機酸は、好ましくは、シュウ酸、酢酸、クエン酸、メタンスルホン酸、およびその2種以上の混合物からなる群から選択される。好ましくは、(i v)において使用される水溶液は、好ましくはリン酸、硫酸、塩酸、硝酸、およびその2種以上の混合物からなる群から選択される無機酸を含み、該水溶液は、好ましくは硝酸を含む。該水溶液は有機酸を含まないことが最も好ましい。好ましくは、(i v)において、該水溶液は、0から5、好ましくは0から3、より好ましくは0から2の範囲におけるpHを有する。pH値は、pH感受性ガラス電極を用いて決定されると理解されるべきである。10

【0115】

(i v)に従った水溶液を用いる処理の温度に関して、特定の制限は存在しない。好ましくは、(i v)において、MWWフレームワーク構造を有するチタン含有ゼオライト材料が、該水溶液を用いて50から175、好ましくは70から125、より好ましくは95から105の範囲における温度で処理される。好ましくは、(i v)において、MWWフレームワーク構造を有するチタン含有ゼオライト材料が、該水溶液を用いて0.1時間から6時間、より好ましくは0.3時間から2時間、より好ましくは0.5時間から1.5時間の範囲における期間の間で処理される。20

【0116】

(i v)における加熱が行われる容器の型に関して、特別な制限は存在しない一方で、容器は、上に記載されている温度でMWWフレームワーク構造を有するチタン含有ゼオライト材料を処理することを可能にするように適当に選択され、この温度で、溶媒系は、その液体状態である。そのため、より高い温度に関する限り、(i v)において、該処理は、閉鎖系中にて自生圧力下で実施される。20

【0117】

(i v)に従った処理中、MWWフレームワーク構造を有するチタン含有ゼオライト材料を含有する水溶液を適当に攪拌することが好ましい。(i v)中、攪拌速度は、本質的に一定に保持または変化される。攪拌速度はそれ自体、例えば水溶液の体積、用いられるゼオライト材料の量、および所望の温度などに依存して適当に選択することができる。好ましくは、MWWフレームワーク構造を有するチタン含有ゼオライト材料を上記の温度で処理することが実施される攪拌速度は、好ましくは50r.p.m.から300r.p.m.(1分当たりの回転数)、より好ましくは100r.p.m.から250r.p.m.、より好ましくは180r.p.m.から220r.p.m.の範囲である。30

【0118】

(i v)に従って多くとも5のpHを有する水溶液を用いて、(i i i)から得られたMWWフレームワーク構造を有するチタン含有ゼオライト材料を処理した後、MWWフレームワーク構造を有するチタン含有ゼオライト材料を水溶液から分離させることが好ましい。

【0119】

MWWフレームワーク構造を有するチタン含有ゼオライト材料を水溶液から分離させる全ての考え得る方法が一般に可能である。これらの方法としては、例えば濾過、限界濾過、透析濾過および遠心分離の方法、または例えばスプレー乾燥方法およびスプレー造粒方法が挙げられる。これらの方法の2つ以上の組合せが適用され得る。40

【0120】

本発明の実施形態によると、MWWフレームワーク構造を有するチタン含有ゼオライト材料を水溶液から、直接的スプレー乾燥によって分離させることが好ましい。スプレー乾燥するより前に、懸濁液を濃縮することによって、MWWフレームワーク構造を有するチタン含有ゼオライト材料の水溶液中の含有量を増加させること、または懸濁液を希釈することによって、MWWフレームワーク構造を有するチタン含有ゼオライト材料の水溶液中50

の含有量を減少することが可能である。好ましくは、スプレー乾燥させた後、MWWフレームワーク構造を有するチタン含有ゼオライト材料は、少なくとも1種の適当な洗浄剤を用いる洗浄に、好ましくは水を用いる洗浄に、好ましくは最大50まで、より好ましくは15から50、より好ましくは15から35、より好ましくは20から30の温度でかけられる。

【0121】

本発明の好ましい実施形態によると、MWWフレームワーク構造を有するチタン含有ゼオライト材料は、適当な濾過によって水溶液から分離され、例えばフィルターケーキの形態における、こうして得られた材料は、好ましくは、少なくとも1種の適当な洗浄剤を用いる洗浄に、好ましくは水を用いる洗浄に、好ましくは最大50まで、より好ましくは15から50、より好ましくは15から35、より好ましくは20から30の温度でかけられる。10

【0122】

洗浄が適用されるならば、洗浄水が多くとも1,000マイクロジーメンス/cm、より好ましくは多くとも800マイクロジーメンス/cm、より好ましくは多くとも700マイクロジーメンス/cmの伝導性を有するまで、洗浄方法を続けることが好ましい。

【0123】

したがって、本発明は、上に記載されている通りであるとともに、

(v)(iv)から得られたMWWフレームワーク構造を有するチタン含有ゼオライト材料を水溶液から分離させること、任意に続いて、分離されたMWWフレームワークを有するチタン含有ゼオライト材料を洗浄すること20
を含むさらに方法に関する。

【0124】

任意に、工程(v)は、分離されたMWWフレームワーク構造を有するチタン含有ゼオライト材料を予備乾燥および/または乾燥させることをさらに含むことができる。予備乾燥が実施されるならば、好ましくは4時間から10時間、より好ましくは5時間から8時間の範囲における時間の間、ゼオライト材料を空気、リーン空気または技術窒素などの適当なガス流にかけることが可能である。乾燥が実施されるならば、1時間から48時間、好ましくは2時間から12時間の範囲における期間の間、空気、リーン空気または技術窒素などの適当な雰囲気中で、任意に予備乾燥させたゼオライト材料を100から18030
、好ましくは110から150の範囲における温度にかけることが好ましい。

【0125】

MWWフレームワーク構造を有するチタン含有ゼオライト材料を、(iv)に従って水溶液を用いて処理した後、好ましくはMWWフレームワーク構造を有するチタン含有ゼオライト材料を、(v)に従って水溶液から分離させた後、および任意に、好ましくはないが、予備乾燥および/または乾燥および/または焼成した後、チタン含有ゼオライト材料は、スプレー乾燥にかけられる。

【0126】

そのため、好ましくは分離されたゼオライト材料に基づく懸濁液、より好ましくは(iv)から、好ましくは(v)から得られたMWWフレームワーク構造を有するチタン含有ゼオライト材料を含有する水性懸濁液を製造することが好ましい。チタン含有ゼオライト材料を含有する水性懸濁液中の固形分に関する限り、特定の制限は存在しない。好ましくは、チタン含有ゼオライト材料を含有する水性懸濁液の固形分は、懸濁液の合計質量に対して、2質量%から35質量%、好ましくは5質量%から25質量%、より好ましくは10質量%から20質量%の範囲である。40

【0127】

そのため、本発明は、

(vi)(iv)から、好ましくは(v)から得られたMWWフレームワーク構造を有するチタン含有ゼオライト材料を含有する懸濁液であって、懸濁液の合計質量に対して好ましくは5質量%から25質量%、より好ましくは10質量%から20質量%の範囲にお50

ける固形分を有する懸濁液、好ましくは水性懸濁液を製造することをさらに含む、上に記載されている方法にも関する。

【0128】

一般に、スプレー乾燥条件に関して特定の制限は存在しない。好ましくは、スプレー乾燥中、乾燥用ガス入口温度は、200から700、より好ましくは200から330の範囲であり、乾燥用ガス出口温度は、100から180、より好ましくは120から180の範囲である。

【0129】

一般に、(v)から得られた乾燥材料または(vi)から得られたスプレー乾燥材料を、例え上に記載されている通りに触媒、触媒前躯体または触媒担持体として使用することが可能である一方で、上記で定義されている方法は、(iv)から、好ましくは(v)から、より好ましくは(vi)から得られたMWWフレームワーク構造を有するチタン含有ゼオライト材料を焼成することをさらに含むことが好ましく、ここで焼成は、好ましくは400から800、より好ましくは600から700の範囲における温度で実施される。

10

【0130】

そのため、本発明は、

(viii)(iv)から、好ましくは(v)から、より好ましくは(vi)から得られたMWWフレームワーク構造を有するチタン含有ゼオライト材料を焼成すること、ここで焼成は、好ましくは400から800、より好ましくは600から700の範囲における温度で実施される

20

をさらに含む、上に記載されている通りの方法にも関する。

【0131】

(iv)から、好ましくは(v)から、より好ましくは(vi)から得られたゼオライト材料の焼成について、焼成は、連続モードで、好ましくは1時間当たり0.2kg超のゼオライト材料、より好ましくは1時間当たり0.2kgから2.0kgのゼオライト材料、より好ましくは1時間当たり0.5kgから2.0kgのゼオライト材料の範囲における速度で実施されることが好ましい。

【0132】

好ましいゼオライト材料

30

本発明は、MWWフレームワーク構造を有するチタン含有ゼオライト材料を含むスプレー粉末にも関し、ここで、フレームワーク構造の少なくとも99質量%、好ましくは少なくとも99.5質量%、より好ましくは少なくとも99.9質量%は、チタン、ケイ素および酸素からなり、スプレー粉末の少なくとも99質量%、好ましくは少なくとも99.5質量%、より好ましくは少なくとも99.9質量%は、MWWフレームワーク構造を有するチタン含有ゼオライト材料からなり、ここで、MWWフレームワーク構造を有するチタン含有ゼオライト材料の格子パラメータcは、XRDを介して決定される場合に(25.2±0.2)オングストロームである。

【0133】

本発明は、上に記載されている通りの方法に従って、好ましくは上に記載されている通りの方法の工程(iv)から、より好ましくは上に記載されている通りの方法の工程(v)から、より好ましくは上に記載されている通りの方法の工程(vi)から得られ得るまたは得られたスプレー粉末にも関する。

40

【0134】

公知の方法と比較して、驚くべきことに、本発明の方法は、本発明の方法に従ってMWWフレームワーク構造を有するチタン含有ゼオライト材料を製造する場合に層間距離の減少が得られるという点において、MWWフレームワーク構造を有するチタン含有ゼオライト材料の層間距離に影響を及ぼすことが見出された。この層間距離は、通常、(25.2±0.2)オングストロームの値を有するとともにXRDを介して決定されるフレームワーク構造の格子パラメータcによって表される。

50

【0135】

さらに、驚くべきことに、本発明の方法は、公知の方法に従って製造された材料と比較して、UV/VISスペクトルが、200 nmから220 nmの範囲に極大値を持つ帯域を示すとともに、さらに、少なくとも250 nmの範囲において極大値を持つ帯域を示さないという点において、MWWフレームワーク構造を有するチタン含有ゼオライト材料のUV/VISスペクトルにも影響を及ぼすことが見出された。そのため、本発明は、MWWフレームワーク構造を有するチタン含有ゼオライト材料のUV/VISスペクトルが、200 nmから220 nmの範囲に極大値を持つ帯域を有するとともに少なくとも250 nmの範囲に極大値を持つ帯域を有さない上記のスプレー粉末にも関する。

【0136】

10

好ましくは、XRDを介して決定される場合に、本発明のスプレー粉末に含有されるMWWフレームワーク構造を有するチタン含有ゼオライト材料の結晶化度は、少なくとも(77±5)%、好ましくは少なくとも(80±5)%、より好ましくは少なくとも(82±5)%である。結晶化度は、本明細書において言及される場合、参考例3に記載されている通りに決定されると理解されるべきである。

【0137】

本発明のスプレー粉末のチタン含有量およびケイ素含有量に関する限り、特定の制限は存在しない。好ましくは、スプレー粉末は、1.5質量%から2.0質量%、好ましくは1.8質量%から2.0質量%の範囲における、スプレー粉末の合計質量に対して元素チタンとして算出されるチタン含有量、および44質量%から48質量%、好ましくは44質量%から46質量%の範囲における、スプレー粉末の合計質量に対して元素ケイ素として算出されるケイ素含有量を有する。

20

【0138】

好ましくは、本発明のスプレー粉末は、1マイクロメートルから10マイクロメートル、好ましくは3マイクロメートルから10マイクロメートル、より好ましくは4マイクロメートルから6マイクロメートルの範囲におけるDv10値、5マイクロメートルから50マイクロメートル、好ましくは7マイクロメートルから50マイクロメートル、より好ましくは8マイクロメートルから30マイクロメートルの範囲におけるDv50値、および12マイクロメートルから200マイクロメートル、好ましくは12マイクロメートルから90マイクロメートル、より好ましくは13マイクロメートルから70マイクロメートルの範囲におけるDv90値を有する粒子の形態で存在する。

30

【0139】

好ましくは、本発明のスプレー粉末は、DIN66133に従ってHgポロシメトによって決定される場合に10 nmから50 nm、好ましくは15 nmから45 nmの範囲における平均孔径(4V/A)を有するメソ細孔を含み、DIN66133に従ってHgポロシメトリーによって決定される場合に50ナノメートルを超える範囲、好ましくは0.06マイクロメートルから3マイクロメートルの範囲における平均孔径(4V/A)を有するマクロ細孔を含む。

【0140】

40

好ましくは、本発明のスプレー粉末は、スプレー粉末の合計質量に対して多くとも0.1質量%の、元素ホウ素として算出されるホウ素含有量を有する。

【0141】

好ましくは、本発明のスプレー粉末は、スプレー粉末の合計質量に対して多くとも0.1質量の合計有機炭素(TOC)含有量を有する。

さらなる方法工程

一般に、本発明によるスプレー粉末をそのまで、任意のさらなる修飾をすることなく、例えば触媒として、触媒担持体として、モレキュラーシーブとして、吸着剤として、または充填剤などとして用いることが可能である。

【0142】

本発明のスプレー粉末に対して、スプレー粉末を含有する成形物が製造されることも考

50

え得る。こうした方法において、スプレー粉末は、さらなる修飾後に任意に、適当に形状化され、任意に後処理される。こうした修飾は、少なくとも1種のヘテロ原子を含有する溶液を用いるスプレー粉末の含浸、それによって少なくとも1種のヘテロ原子を組み込むことを含むことができる。さらに、成形物は、少なくとも1種の貴金属を組み込むために適当に処理することができる。そのため、本発明は、

(v i i i) (i v) または (v) または (v i) または (v i i) において、好ましくは (v i i) において、適当な修飾後に任意に、好ましくは少なくとも1種のヘテロ原子の好ましくは含浸を介する組み込み後に得られたMWWフレームワーク構造を有するチタン含有ゼオライト材料を形状化して、成形物を得ること；

(i x) 任意に、(v i i i) において得られた成形物を乾燥および／または焼成すること；

(x) 任意に、(v i i i) または (i x) において、好ましくは (i x) において得られた成形物を、水処理にかけること、ここで、水処理は、液体水を用いてオートクレーブ内にて自生圧力下にて100から200の範囲における温度で、成形物を処理することを含む；

(x i) 任意に、水処理された成形物乾燥および／または焼成することをさらに含む、上に記載されている通りの方法にも関する。

【0143】

(v i i i) に従った適当なヘテロ原子としては、限定されないが、Al、Zr、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Fe、Co、Ni、Zn、Ga、Ge、In、Sn、Pb、およびその2種以上の混合物が挙げられる。好ましくは、Znが含浸を介して組み込まれる。

【0144】

(v i i i) において形状化するため、任意に修飾されたMWWフレームワーク構造を有するチタン含有ゼオライト材料は、少なくとも1種のバインダーおよび／または少なくとも1種のバインダー前駆体と、ならびに任意に、少なくとも1種の細孔形成剤および／または少なくとも1種の可塑剤と添加混合することができる。

【0145】

こうしたバインダーの例は、金属酸化物、例えばSiO₂、Al₂O₃、TiO₂、ZrO₂もしくはMgOなど、または粘土、あるいはこれら酸化物の2種以上の混合物、またはSi、Al、Ti、ZrおよびMgの少なくとも2つの混合酸化物である。粘土鉱物および自然発生または合成的に生成されるアルミナ、例えばアルファ-、ベータ-、ガンマ-、デルタ-、エータ-、カッパ-、カイ-もしくはシータ-アルミナなど、およびそれらの無機もしくは有機金属前駆体化合物、例えばギブサイト、バイヤライト、ベーマイトまたは疑ベーマイトなど、またはトリアルコキシアルミニート、例えばアルミニウムトリイソプロピレートなどが、Al₂O₃バインダーとして特に好ましい。さらに考えられるバインダーは、極性および非極性部分を有する両親媒性化合物、ならびに黒鉛であり得る。さらなるバインダーは、例えば粘土、例えばモンモリロナイト、カオリン、メタカオリン、ヘクトライト、ベントナイト、ハロイサイト、ジッカイト、ナクライトまたはアナカリサイトなどであり得る。これらのバインダーは、それ自体で、またはスプレー乾燥中および／もしくは後続の焼成中のいずれかで所望のバインダーを形成する適当な前駆体化合物の形態で使用することができる。こうしたバインダー前駆体の例は、テトラアルコキシシラン、テトラアルコシチタネート、テトラアルコシジルコネート、または2種以上の異なるテトラアルコキシシランの混合物、または2種以上の異なるテトラアルコシチタネートの混合物、または2種以上の異なるテトラアルコシジルコネートの混合物、または少なくとも1種のテトラアルコキシシランおよび少なくとも1種のテトラアルコシチタネートの混合物、もしくは少なくとも1種のテトラアルコキシシランおよび少なくとも1種のテトラアルコシジルコネートの混合物、もしくは少なくとも1種のテトラアルコシチタネートおよび少なくとも1種のテトラアルコシジルコネートの混合物、または少なくとも1種のテトラアルコキシシランおよび少なくとも1種のテトラアルコシチタネートおよび少な

10

20

30

40

50

くとも 1 種のテトラアルコシジルコネートの混合物である。本発明の文脈において、完全または部分的に SiO_2 を含むバインダー、または SiO_2 が形成される SiO_2 の前駆体であるバインダーのいずれかが好ましいことがある。この文脈において、コロイド状シリカならびにいわゆる「湿式方法」シリカおよびいわゆる「乾燥方法」シリカの両方が使用され得る。特に好ましくは、このシリカは非晶質シリカであり、シリカ粒子のサイズは、例えば、5 nm から 100 nm の範囲であり、シリカ粒子の表面積は、 $50 \text{ m}^2 / \text{g}$ から $500 \text{ m}^2 / \text{g}$ の範囲である、好ましくはアルカリ溶液および / またはアンモニア溶液としての、より好ましくはアンモニア溶液としてのコロイド状シリカは、とりわけ、例えば Ludox (登録商標)、Syton (登録商標)、Nalco (登録商標) または Snowtex (登録商標) として市販されている。「湿式方法」シリカは、とりわけ、例えば Hi-Sil (登録商標)、Ultra-sil (登録商標)、Vulcasil (登録商標)、Santocel (登録商標)、Valron-Estercil (登録商標)、Tokusil (登録商標) または Nipsil (登録商標) として市販されている。「乾燥方法」シリカは、とりわけ、例えば Aerasil (登録商標)、Reolosil (登録商標)、Cab-O-Sil (登録商標)、Fransil (登録商標) または ArcSilica (登録商標) として市販されている。とりわけ、コロイド状シリカのアンモニア溶液が本発明に好ましい。

【0146】

細孔形成剤としては、限定されないが、ポリマー、例えばポリマー性ビニル化合物、例えばポリエチレンオキシドのようなポリアルキレンオキシド、ポリスチレン、ポリアクリレート、ポリメタクリレート、ポリオレフィン、ポリアミドおよびポリエステル、炭水化物、例えばセルロースもしくはメチルセルロースのようなセルロース誘導体または糖類、または天然纖維が挙げられる。さらなる適当な細孔形成剤は、例えばパルプまたは黒鉛であってよい。達成される細孔特徴に関して所望であれば、2種以上の細孔形成剤の混合物が使用され得る。本発明による方法の特に好ましい実施形態において、細孔形成剤は、(ix) および / または (xi) に従って焼成によって除去される。

【0147】

そのため、本発明は、成形物中に含まれる上に記載されている通りのスプレー粉末にも関し、スプレー粉末は少なくともバインダー、好ましくはシリカバインダーを任意に含む成形物中に含まれる。その上、本発明は、本発明によるスプレー粉末を含む成形物に関し、成形物は、任意に、少なくとも 1 種のバインダー、好ましくはシリカバインダーを含む。

【0148】

好ましい使用

本発明によるゼオライト材料、特に、好ましくは本発明による方法によって得られ得るもしくは得られた本発明のスプレー粉末、および / または本発明によるゼオライト材料を含有する成形物は、触媒、触媒担持体、触媒前躯体、モレキュラーシーブ、吸着剤および充填剤などのあらゆる考え得る目的で、そのまま使用することができる。

【0149】

好ましい実施形態によると、スプレー粉末またはスプレー粉末を含む成形物は、触媒としてまたは共触媒として、好ましくは酸化反応触媒、より好ましくはエポキシ化反応触媒として、より好ましくはオレフィン、特にプロパンのエポキシ化のための触媒として使用される。さらに、本発明は、酸化方法、好ましくはエポキシ化方法、より好ましくはオレフィンのエポキシ化のための方法、より好ましくはプロパンのエポキシ化のための方法に關し、ここで、本発明のスプレー粉末または本発明のスプレー粉末を含有する成形物は、触媒として用いられる。この実施形態によると、スプレー粉末またはスプレー粉末を含む成形物は、任意に、出発材料として水素および酸素から出発するエポキシ化反応が実施される場合において特に少なくとも 1 種の貴金属を追加として含有または担持し、ここで、過酸化水素はエポキシ化反応中にその場で形成される。この実施形態によると、スプレー粉末またはスプレー粉末を含む成形物は、水素および酸素からその場で過酸化水素を形成

10

20

30

40

50

するさらなる触媒に加えて、触媒として使用することができる。

【0150】

殊に好ましい実施形態によると、スプレー粉末またはスプレー粉末を含む成形物、特にスプレー粉末は、触媒を製造するための方法における触媒前躯体として使用され、ここで、触媒を製造する方法は、スプレー粉末または成形物、特にスプレー粉末に、少なくとも1種の亜鉛含有化合物を含浸させること、および任意に、含浸させたスプレー粉末を、少なくとも1種のバインダー、好ましくはシリカバインダーを任意に含有する成形物に形成することを含む。その上、本発明は、スプレー粉末または成形物、特にスプレー粉末に、少なくとも1種の亜鉛含有化合物を含浸させること、および任意に、含浸させたスプレー粉末または成形物、特にスプレー粉末を、少なくとも1種のバインダー、好ましくはシリカバインダーを任意に含有する成形物に形成することを含む、ZnTiMWW触媒の製造のための方法に関する。10

【0151】

本発明は、さらに、それぞれの依存性によって示される通り、以下の実施形態およびこれらの実施形態の組合せを特徴とする：

【0152】

1. (i) SiO₂ および B₂O₃ を含むMWWフレームワーク構造を有するゼオライト材料を用意すること、ここで、モル比 B₂O₃ : SiO₂ は多くとも 0.02 : 1 であり、MWWフレームワーク構造の少なくとも 99 質量 % は B₂O₃ および SiO₂ からなる；20

(ii) 以下を含む、(i)において用意されたゼオライト材料にチタンを組み込むこと

(ii.1) (i)において用意されたゼオライト材料、MWWテンプレート化合物およびチタン源を含有する水性合成混合物を製造すること、ここで、SiO₂ として算出されるとともに (i)において用意されたゼオライト材料に含有される Si に対する MWWテンプレート化合物のモル比は、0.5 : 1 から 1.4 : 1 の範囲である；

(ii.2) MWWフレームワーク構造を有するチタン含有ゼオライト材料を、(ii.1)において製造された水性合成混合物から水熱合成して、MWWフレームワーク構造を有するチタン含有ゼオライト材料を含む母液を得ること；

(ii.3) MWWフレームワーク構造を有するチタン含有ゼオライト材料を含む (ii.2) から得られた母液をスプレー乾燥すること
を含む、MWWフレームワーク構造を有するチタン含有ゼオライト材料の製造のための方法。30

【0153】

2. (i) において、MWWフレームワーク構造を有するゼオライト材料が、(a) ケイ素源、ホウ素源およびMWWテンプレート化合物を含有する合成混合物から、0.02 : 1 超のモル比 B₂O₃ : SiO₂ で SiO₂ および B₂O₃ を含む B-MWW前駆体を水熱合成して、B-MWW前駆体をその母液中で得ること；

(b) その母液から B-MWW前駆体を分離させ、分離された B-MWW前駆体を焼成して、B-MWWを得ること；40

(c) B-MWWを液体溶媒系で処理することによって (b) から得られた B-MWW を脱ホウ素化して、MWWフレームワーク構造および多くとも 0.02 : 1 のモル比 B₂O₃ : SiO₂ を有するゼオライト材料を得ること、ならびに液体溶媒系からゼオライト材料を少なくとも部分的に分離させること

を含む方法によって用意される、請求項 1 の方法。

【0154】

3. (a) において、ケイ素源が、アンモニア安定化コロイド状シリカを含み、ホウ素源がホウ酸を含み、MWWテンプレート化合物が、ピペリジン、ヘキサメチレンイミン、N,N,N,N',N',N'-ヘキサメチル-1,5-ペンタンジアンモニウムイオン、1,4-ビス(N-メチルピロリジニウム)ブタン、オクチルトリメチルアンモニウム50

ヒドロキシド、ヘプチルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、ヘキシリトリメチルアンモニウムヒドロキシド、およびその2種以上の混合物からなる群から選択され、MWWテンプレート化合物が好ましくはピペリジンである、実施形態2の方法。

【0155】

4.(a)において得られた懸濁液のpHが、10超、好ましくは少なくとも10.5、より好ましくは少なくとも11であり、(a)後および(b)前に、(a)において得られた懸濁液のpHが、多くとも10、好ましくは多くとも9、より好ましくは多くとも8の値、より好ましくは7から8の範囲に調整される、実施形態2または3の方法。

【0156】

5.(a)において得られた懸濁液のpHが、(a)において得られた懸濁液を酸処理にかけることによって調整され、ここで、該酸が好ましくは無機酸であり、より好ましくはリン酸、硫酸、塩酸、硝酸、およびその2種以上の混合物からなる群から選択され、該酸がより好ましくは硝酸である、実施形態4の方法。

【0157】

6.酸処理後に、懸濁液が(b)に従って濾過にかけられる、実施形態4または5の方法。

【0158】

7.(b)が、B-MWW前駆体を乾燥させること、好ましくはB-MWW前駆体をスプレー乾燥させることを含む、実施形態2から6のいずれかの方法。

【0159】

8.(b)において、B-MWW前駆体を焼成することが、400から800、より好ましくは600から700の範囲における温度で実施される、実施形態2から7のいずれかの方法。

【0160】

9.B-MWW前駆体を焼成することが、連続モードにて、好ましくは1時間当たり0.2kgを超えるB-MWW前駆体、より好ましくは1時間当たり0.2kgから2.0kgのB-MWW前駆体、より好ましくは1時間当たり0.5kgから1.5kgのB-MWW前駆体の範囲における速度で実施される、実施形態8の方法。

【0161】

10.(b)において、B-MWWが、1マイクロメートルから10マイクロメートル、好ましくは3マイクロメートルから10マイクロメートル、より好ましくは4マイクロメートルから6マイクロメートルの範囲におけるDv10値、5マイクロメートルから50マイクロメートル、好ましくは7マイクロメートルから50マイクロメートル、より好ましくは8マイクロメートルから30マイクロメートルの範囲におけるDv50値、および12マイクロメートルから200マイクロメートル、好ましくは12マイクロメートルから90マイクロメートル、より好ましくは13マイクロメートルから70マイクロメートルの範囲におけるDv90値を有する粒子の形態で得られる、実施形態7から9のいずれかの方法。

【0162】

11.(b)において得られたB-MWWが、DIN66131に従って決定される場合に、少なくとも300m²/g、好ましくは300m²/gから500m²/gの範囲における多点BET比表面積を有する、実施形態7から10のいずれかの方法。

【0163】

12.(c)において、液体溶媒系が、水、メタノール、エタノール、プロパノール、エタン-1,2-ジオール、プロパン-1,2-ジオール、プロパン-1,3-ジオール、プロパン-1,2,3-トリオール、およびその2種以上の混合物からなる群から選択され、好ましくは水であり、好ましくは、液体溶媒系が無機酸もしくは有機酸またはその塩を含有しない、実施形態2から11のいずれかの方法。

【0164】

13.(c)において、B-MWWに対する液体溶媒系の質量比が、5:1から40:

10

20

30

40

50

1、好ましくは7.5:1から30:1、より好ましくは10:1から20:1の範囲である、実施形態2から12のいずれかの方法。

【0165】

14.(c)において、該処理が50から125、好ましくは90から115、より好ましくは95から105の範囲における温度で実施される、実施形態2から13のいずれかの方法。

【0166】

15.(c)において、該処理が、6時間から20時間、好ましくは7時間から17時間、より好ましくは8時間から12時間の範囲における期間の間実施される、実施形態2から14のいずれかの方法。 10

【0167】

16.(c)において、該処理が開放系中にて還流下で、または閉鎖系中にて還流せずに行実施される、実施形態2から15のいずれかの方法。

【0168】

17.(c)が、MWWフレームワーク構造および多くとも0.02:1のモル比B₂O₃:SiO₂を有するゼオライト材料を乾燥させること、好ましくはスプレー乾燥せることを含む、実施形態2から16のいずれかの方法。

【0169】

18.分離および好ましくは乾燥させた、(c)から得られたMWWフレームワーク構造および多くとも0.02:1のモル比B₂O₃:SiO₂を有するゼオライト材料を(i)より前に焼成にかけない、実施形態2から17のいずれかの方法。 20

【0170】

19.(c)において、MWWフレームワーク構造および多くとも0.02:1のモル比B₂O₃:SiO₂を有するゼオライト材料が、1マイクロメートルから10マイクロメートル、好ましくは3マイクロメートルから10マイクロメートル、より好ましくは4マイクロメートルから6マイクロメートルの範囲におけるDv10値、5マイクロメートルから50マイクロメートル、好ましくは7マイクロメートルから50マイクロメートル、より好ましくは8マイクロメートルから30マイクロメートルの範囲におけるDv50値、および12マイクロメートルから200マイクロメートル、好ましくは12マイクロメートルから90マイクロメートル、より好ましくは13マイクロメートルから70マイクロメートルの範囲におけるDv90値を有する粒子の形態で得られる、実施形態2から18のいずれかの方法。 30

【0171】

20.(c)から得られたMWWフレームワーク構造および多くとも0.02:1のモル比B₂O₃:SiO₂を有するゼオライト材料が、DIN66131に従って決定される場合に、370m²/gから500m²/g、好ましくは380m²/gから480m²/gの範囲における多点BET比表面積を有する、実施形態2から19のいずれかの方法。

【0172】

21.(i)において用意された、MWWフレームワーク構造を有するゼオライト材料のモル比B₂O₃:SiO₂が、多くとも0.01:1、好ましくは0.001:1から0.01:1、より好ましくは0.001:1から0.003:1の範囲であり、ここで、MWWフレームワーク構造の少なくとも99.5質量%、より好ましくは少なくとも99.9質量%が、B₂O₃およびSiO₂からなる、実施形態1から20のいずれかの方法。 40

【0173】

22.(ii.1)において、MWWテンプレート化合物が、ピペリジン、ヘキサメチレンイミン、N,N,N,N',N',N'-ヘキサメチル-1,5-ペンタンジアンモニウムイオン、1,4-ビス(N-メチルピロリジニウム)ブタン、オクチルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、ヘプチルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、ヘキシリト 50

リメチルアンモニウムヒドロキシド、およびその2種以上の混合物からなる群から選択され、MWWテンプレート化合物が好ましくはピペリジンである、実施形態1から21のいずれかの方法。

【0174】

23.(iii.1)において、チタン源が、テトラブチルオルトチタネート、テトライソプロピルオルトチタネート、テトラ-エチルオルトチタネート、二酸化チタン、四塩化チタン、チタンtert-ブトキシド、およびその2種以上の混合物からなる群から選択され、チタン源が好ましくはテトラブチルオルトチタネートである、実施形態1から22のいずれかの方法。

【0175】

24.(iii.1)における水性合成混合物中にて、 SiO_2 として算出されるとともに多くとも0.02:1のモル比 $\text{B}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2$ を有するゼオライト材料に含有される Si に対する、 TiO_2 として算出されるとともにチタン源に含有される Ti のモル比が、0.005:1から0.1:1、好ましくは0.01:1から0.08:1、より好ましくは0.02:1から0.06:1の範囲である、実施形態1から23のいずれかの方法。

10

【0176】

25.(iii.1)における水性合成混合物にて、 SiO_2 として算出されるとともに多くとも0.02:1のモル比 $\text{B}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2$ を有するゼオライト材料に含有される Si に対する H_2O のモル比が、8:1から20:1、好ましくは10:1から18:1、より好ましくは12:1から16:1の範囲である、実施形態1から24のいずれかの方法。

20

【0177】

26.(iii.1)における水性合成混合物にて、 SiO_2 として算出されるとともに(i)において用意されたゼオライト材料に含有される Si に対するMWWテンプレート化合物のモル比が、0.5:1から1.7:1、好ましくは0.8:1から1.5:1、より好ましくは1.0:1から1.3:1の範囲である、実施形態1から25のいずれかの方法。

【0178】

27.(iii.2)において、水熱合成が、80から250、好ましくは120から200、より好ましくは160から180の範囲における温度で実施される、実施形態1から26のいずれかの方法。

30

【0179】

28.(iii.2)において、水熱合成が、10時間から100時間、より好ましくは20時間から80時間、より好ましくは40時間から60時間の範囲における期間の間実施される、実施形態1から27のいずれかの方法。

【0180】

29.(iii.2)において、水熱合成が、閉鎖系中にて自生圧力下で実施される、実施形態1から28のいずれかの方法。

【0181】

40

30.MWWフレームワーク構造を有するチタン含有ゼオライト材料がその母液から分離されるのが、(iii.2)中でも、(iii.2)後および(iii)前でもない、実施形態1から29のいずれかの方法。

【0182】

31.MWWフレームワーク構造を有するチタン含有ゼオライト材料を含む(iii)にかけられた母液が、任意に濃縮または希釀後に、チタン含有ゼオライト材料を含む母液の合計質量に対して5質量%から25質量%、より好ましくは10質量%から20質量%の範囲における固形分を有する、実施形態1から30のいずれかの方法。

【0183】

32.(iii)におけるスプレー乾燥中、乾燥用ガス入口温度が200から700

50

、好ましくは 200 から 350 の範囲であり、乾燥用ガス出口温度が 70 から 190 の範囲である、実施形態 1 から 31 のいずれかの方法。

【0184】

33. (iii) から得られたMWWフレームワーク構造を有するゼオライト材料が、各場合においてゼオライト材料の合計質量に対して、元素 Si として算出される 30 質量 % から 40 質量 % の範囲における Si 含有量、0 質量 % から 14 質量 % の範囲における合計有機炭素含有量 (TOC)、および元素チタンとして算出される 2.1 質量 % から 2.8 質量 % の Ti 含有量を有する、実施形態 1 から 32 のいずれかの方法。

【0185】

34. (iii) において、MWWフレームワーク構造を有するゼオライト材料が、1マイクロメートルから 10 マイクロメートル、好ましくは 3 マイクロメートルから 10 マイクロメートル、より好ましくは 4 マイクロメートルから 6 マイクロメートルの範囲における Dv10 値、5 マイクロメートルから 50 マイクロメートル、好ましくは 7 マイクロメートルから 50 マイクロメートル、より好ましくは 8 マイクロメートルから 30 マイクロメートルの範囲における Dv50 値、および 12 マイクロメートルから 200 マイクロメートル、好ましくは 12 マイクロメートルから 90 マイクロメートル、より好ましくは 13 マイクロメートルから 70 マイクロメートルの範囲における Dv90 値を有する粒子の形態で得られる、実施形態 1 から 33 のいずれかの方法。

【0186】

35. (iv) (iii) から得られたMWWフレームワーク構造を有するチタン含有ゼオライト材料を、多くとも 5 の pH を有する水溶液を用いて処理することをさらに含む、実施形態 1 から 34 のいずれかの方法。

【0187】

36. (iii) 後および(iv) 前に、(iii) から得られたスプレー乾燥させた MWWフレームワーク構造を有するチタン含有ゼオライト材料が、焼成にかけられない、実施形態 35 の方法。

【0188】

37. (iv) において、MWWフレームワーク構造を有するチタン含有ゼオライト材料に対する水溶液の質量比が、10 : 1 から 30 : 1、好ましくは 15 : 1 から 25 : 1、より好ましくは 18 : 1 から 22 : 1 の範囲である、実施形態 35 または 36 の方法。

【0189】

38. (iv) において、該水溶液が、好ましくはリン酸、硫酸、塩酸、硝酸、およびその 2 種以上の混合物からなる群から選択される無機酸を含み、該水溶液が好ましくは硝酸を含む、実施形態 35 から 37 のいずれかの方法。

【0190】

39. (iv) において、該水溶液が、0 から 5、好ましくは 0 から 3、より好ましくは 0 から 2 の範囲における pH を有する、実施形態 35 から 38 のいずれかの方法。

【0191】

40. (iv) において、MWWフレームワーク構造を有するチタン含有ゼオライト材料が、該水溶液を用いて、50 から 175、好ましくは 70 から 125、より好ましくは 95 から 105 の範囲における温度で処理される、実施形態 35 から 39 のいずれかの方法。

【0192】

41. (iv) において、MWWフレームワーク構造を有するチタン含有ゼオライト材料が、該水溶液を用いて、0.1 時間から 6 時間、好ましくは 0.3 時間から 2 時間、より好ましくは 0.5 時間から 1.5 時間の範囲における期間の間処理される、実施形態 35 から 40 のいずれかの方法。

【0193】

42. (iv) に従った処理が、閉鎖系にて自生圧力下で実施される、実施形態 35 から 41 のいずれかの方法。

10

20

30

40

50

【0194】

43. (v) (iv) から得られたMWWフレームワーク構造を有するチタン含有ゼオライト材料を水溶液から分離させること、任意に続いて、分離されたMWWフレームワークを有するチタン含有ゼオライト材料を洗浄することをさらに含む、実施形態35から42のいずれかの方法。

【0195】

44. (v) が、分離および任意に洗浄されたMWWフレームワーク構造を有するチタン含有ゼオライト材料を乾燥することを含む、実施形態43の方法。

【0196】

45. (vi) (iv) から、好ましくは(v) から得られたMWWフレームワーク構造を有するチタン含有ゼオライト材料を含有する懸濁液であって、懸濁液の合計質量に対して好ましくは5質量%から25質量%、より好ましくは10質量%から20質量%の範囲における固形分を有する前記懸濁液、好ましくは水性懸濁液を製造すること、および懸濁液をスプレー乾燥にかけること

をさらに含む、実施形態35から44のいずれかの方法。

【0197】

46. スプレー乾燥中、乾燥用ガス入口温度が、200から700、好ましくは200から330の範囲であり、乾燥用ガス出口温度が、100から180、好ましくは120から180の範囲である、実施形態45の方法。

【0198】

47. (viii) (iv) から、好ましくは(v) から、より好ましくは(vi) から得られたMWWフレームワーク構造を有するチタン含有ゼオライト材料を焼成すること、ここで、焼成が好ましくは400から800、より好ましくは600から700の範囲における温度で実施される

をさらに含む、実施形態35から46のいずれかの方法。

【0199】

48. (viii)において、焼成が連続モードにて、好ましくは1時間当たり0.2kgを超えるゼオライト材料、より好ましくは1時間当たり0.2kgから2.0kgのゼオライト材料、より好ましくは1時間当たり0.5kgから1.5kgのゼオライト材料の範囲における速度で実施される、実施形態47の方法。

【0200】

49. (viii)または(v)または(vi)または(vii)において、好ましくは(viii)において得られたMWWフレームワーク構造を有するチタン含有ゼオライト材料を、任意に適当な修飾後、好ましくは少なくとも1種のヘテロ原子の組み込み後に形状化して、成形物を得ること；

(ix)任意に、(viii)において得られた成形物を乾燥および／または焼成すること；

(x)任意に、(viii)または(ix)において、好ましくは(ix)において得られた成形物を、水処理にかけること、ここで、水処理は、液体水を用いて、オートクレーブ内にて自生圧力下で100から200の範囲における温度で成形物を処理することを含む；

(xi)任意に、水処理された成形物を乾燥および／または焼成することをさらに含む、実施形態1から48のいずれかの方法。

【0201】

50. MWWフレームワーク構造を有するチタン含有ゼオライト材料を含むスプレー粉末であって、フレームワーク構造の少なくとも99質量%が、チタン、ケイ素および酸素からなり、スプレー粉末の少なくとも99質量%が、MWWフレームワーク構造を有するチタン含有ゼオライト材料からなり、ここで、MWWフレームワーク構造を有するチタン含有ゼオライト材料の格子パラメータcが、XRDを介して決定される場合に(25.2±0.2)オングストロームであり、MWWフレームワーク構造を有するチタン含有ゼオ

10

20

30

40

50

ライト材料のUV/VISスペクトルが、200 nmから220 nmの範囲に極大値を持つ帯域を有し、少なくとも250 nmの範囲に極大値を持つ帯域を有さない、スプレー粉末。

【0202】

51. MWWフレームワーク構造を有するチタン含有ゼオライト材料の結晶化度が、XRDを介して決定される場合に、少なくとも(77±5)%、好ましくは少なくとも(80±5)%、より好ましくは少なくとも(82±5)%である、実施形態50のスプレー粉末。

【0203】

52. 各場合においてスプレー粉末の合計質量に対して、1.5質量%から2.0質量%、好ましくは1.8質量%から2.0質量%の範囲における元素Tiとして算出されるTi含有量、および4.4質量%から4.8質量%、好ましくは4.4質量%から4.6質量%の範囲における元素Siとして算出されるSi含有量を有する、実施形態50または51のスプレー粉末。 10

【0204】

53. スプレー粉末の合計質量に対して多くとも0.1質量%の合計有機炭素含有量(TOC)を有する、実施形態50から52のいずれかのスプレー粉末。

【0205】

54. スプレー粉末の合計質量に対して多くとも0.1質量%の、元素ホウ素として算出されるホウ素含有量を有する、実施形態50から53のいずれかのスプレー粉末。 20

【0206】

55. スプレー粉末の粒子が、1マイクロメートルから10マイクロメートル、好ましくは3マイクロメートルから10マイクロメートル、より好ましくは4マイクロメートルから6マイクロメートルの範囲におけるDv10値、5マイクロメートルから50マイクロメートル、好ましくは7マイクロメートルから50マイクロメートル、より好ましくは8マイクロメートルから30マイクロメートルの範囲におけるDv50値、および12マイクロメートルから200マイクロメートル、好ましくは12マイクロメートルから90マイクロメートル、より好ましくは13マイクロメートルから70マイクロメートルの範囲におけるDv90値を有する、実施形態50から54のいずれかのスプレー粉末。 30

【0207】

56. DIN66133に従ってHgポロシメトリーによって決定される場合に、10 nmから50 nm、好ましくは15 nmから45 nmの範囲における平均孔径(4V/A)を有するメソ細孔を含み、DIN66133に従ってHgポロシメトリーによって決定される場合に、50ナノメートルを超える範囲における、好ましくは0.06マイクロメートルから3マイクロメートルの範囲における平均孔径(4V/A)を有するマクロ細孔を含む、実施形態50から55のいずれかのスプレー粉末。

【0208】

57. 実施形態1から48のいずれかに従った方法によって得られ得るもしくは得られた実施形態50から56のいずれかのスプレー粉末、または実施形態1から48のいずれかに従った方法によって得られ得るもしくは得られたスプレー粉末。 40

【0209】

58. 成形物を含み、前記成形物が任意に少なくともバインダー、好ましくはシリカバインダーを含む、実施形態50から57のいずれかのスプレー粉末。

【0210】

59. 成形物が、任意に、少なくとも1種のバインダー、好ましくはシリカバインダーを含む、実施形態50から58のいずれかによるスプレー粉末を含む成形物。

【0211】

60. 触媒として、触媒担持体として、または触媒前躯体として、実施形態50から59のいずれかによるスプレー粉末または実施形態59による成形物を使用する方法。

【0212】

61. スプレー粉末または成形物が、オレフィンのエポキシ化のための触媒として使用され、ここで、少なくとも1種の貴金属が、任意に、スプレー粉末または成形物中に含有されるか、またはその上に担持される、実施形態60を使用する方法。

【0213】

62. スプレー粉末または成形物、好ましくはスプレー粉末が、触媒の製造のための方法における触媒前躯体として使用され、ここで、触媒の製造のための方法が、スプレー粉末に少なくとも1種の亜鉛含有化合物を含浸させること、および任意に、含浸させたスプレー粉末を、少なくとも1種のバインダー、好ましくはシリカバインダーを任意に含有する成形物に形成することを含む、実施形態60を使用する方法。

【0214】

63. 触媒として、触媒担持体として、または触媒前躯体として、実施形態50から59のいずれかによるスプレー粉末または実施形態59による成形物を使用する方法。

【0215】

64. スプレー粉末または成形物が、オレフィンのエポキシ化のための触媒として使用され、ここで、少なくとも1種の貴金属が、任意に、スプレー粉末または成形物中に含有されるか、またはその上に担持される、実施形態63の方法。

【0216】

65. スプレー粉末または成形物が、触媒の製造のための方法における触媒前躯体として使用され、ここで、触媒の製造のための方法が、スプレー粉末に少なくとも1種の亜鉛含有化合物を含浸させること、および任意に、含浸させたスプレー粉末を、少なくとも1種のバインダー、好ましくはシリカバインダーを任意に含有する成形物に形成することを含む、実施形態63の方法。

【0217】

本発明は、以下の実施例および比較例によってさらに例示されている。

【0218】

[実施例]

参考例1：Dv10値、Dv50値およびDv90値の決定

【0219】

1. 試料調製

微小粉末1.0gを100gの脱イオン水中に懸濁し、1分間攪拌する。

【0220】

2. 使用された器具およびそれぞれのパラメータ

- Mastersizer S長床バージョン2.15、シリアル番号.33544-325；供給元：Malvern Instruments GmbH, Herrnberg, Germany

- 焦点幅： 300RFmm

- ビーム長： 10.00mm

- モジュール： MS17

- シャドーイング： 16.9%

- 分散(液)モデル： 3\$SD

- 分析モデル： 多分散

- 補正： なし

【0221】

参考例2：PO試験

PO試験において、本発明のMWWフレームワーク構造を有するチタン含有ゼオライト材料を含有するスプレー粉末を、ガラスオートクレーブ内にて酸化プロピレンを得るためのプロパンと過酸化水素水溶液(30質量%)との反応によって、触媒として試験する。特に、MWWフレームワーク構造を有するチタン含有ゼオライト材料を含有するスプレー粉末0.5gを、-25に冷却されているガラスオートクレーブに、メタノール45mLと一緒に導入する。液体プロパン20mLをガラスオートクレーブに押し込み、ガラス

10

20

30

40

50

オートクレーブを0℃に加熱する。この温度で、過酸化水素水溶液（水中30質量%）18gをガラスオートクレーブに導入する。0℃で5時間の反応時間後、混合物を室温に加熱し、液相を、その酸化プロピレン含有量についてガスクロマトグラフィーによって分析した。

【0222】

液相の酸化プロピレン含有量（質量%）は、PO試験の結果である。

【0223】

参考例3：結晶化度および格子パラメータの決定

本発明によるゼオライト材料の結晶化度および格子パラメータをXRD分析によって決定した。Cu-X線供給源およびエネルギー分散点検出器付の標準的Bragg-Brentano回折計を使用して、データを回収する。2°から70°（2シータ）の角度範囲を、0.02°の工程サイズで走査し、一方、可変発散スリットを20mmの一定の照射試料長さに設定する。データを次いで、TOPAS V4ソフトウェアを使用して分析し、ここで、単位格子を含有するPawleyフィットを使用し、以下の出発パラメータで鋭い回折ピークをモデル化する：空間群P6/mmmにおいて $a = 14.4$ オングストロームおよび $c = 25.2$ オングストローム。これらを精製することでデータをフィットする。非依存性ピークを以下の位置で挿入する。 8.4° 、 22.4° 、 28.2° および 43° 。これらを使用することで非晶質含有量を記載する。結晶含有量は、結晶性シグナルの強度からの合計散乱強度を記載する。モデルに含まれるのは、線形バックグラウンド、Lorentz補正および偏光補正、格子パラメータ、空間群および結晶子サイズである。

【0224】

参考例4：懸濁液の濾過耐性およびフィルターケーキの洗浄耐性の決定

所与の懸濁液の濾過耐性R(F)を以下の式に従って決定した：

$$R(F) = [2^* t(\text{エンド})^* A^* \Delta p] / [V(F, \text{エンド})^* H(\text{エンド})]$$

式中、

$t(\text{エンド})$ = 濾過のエンドポイント（秒）（濾過装置における流体レベルがフィルターケーキと同じ高さを有する場合の、濾過開始後の時間）

A = フィルター面積 (m^2)

Δp = 濾過圧力 (Pa)（フィルターケーキ上への圧力差異）

$V(F, \text{エンド})$ = $t(\text{エンド})$ での濾液の体積 (m^3)

$H(\text{エンド})$ = $t(\text{エンド})$ でのフィルターケーキ高さ (m)

所与のフィルターケーキの洗浄耐性R(W)を、以下の式に従って決定した：

$$R(W) = [t(\text{エンド})^* A^* \Delta p] / [V(F, \text{エンド})^* H(\text{エンド})]$$

式中、

$t(\text{エンド})$ = 洗浄のエンドポイント（秒）（濾過装置における洗浄剤の流体レベルがフィルターケーキと同じ高さを有する場合の、洗浄開始後の時間）

A = フィルター面積 (m^2)

Δp = 濾過圧力 (Pa)（フィルターケーキ上への圧力差異）

$V(F, \text{エンド})$ = $t(\text{エンド})$ での濾液の体積 (m^3)

$H(\text{エンド})$ = $t(\text{エンド})$ でのフィルターケーキ高さ (m)

【0225】

参考例5：母液のDv10値、Dv50値およびDv90値の決定

懸濁液（母液、pHを調整）20.4gを100mlの脱イオン水中に懸濁し、攪拌し、結果として得られた懸濁液8mlを、830mlの脱イオン水と添加混合した。これらの懸濁液を、以下のパラメータを有する以下の器具内での測定にかけた。

【0226】

- Mastersizer 2000バージョン5.12G（供給元：Malvern Instruments Ltd.、Malvern、UK）

10

20

30

40

50

- 測定範囲：0 . 0 2 0 マイクロメートルから 2 0 0 0 マイクロメートル
- 分散モジュール：Hydro 2000G (A)
- 分析モデル：ユニバーサル
- エミュレーション：オフ。

【実施例 1】

【0227】

MWWフレームワーク構造を有するチタン含有ゼオライト材料 (Ti-MWW) の製造

【0228】

実施例 1 . 1

ホウ素含有MWW (B-MWW) の製造

10

【0229】

a) 熱水合成

480 kg の脱イオン水を容器内に提供した。70 rpmでの搅拌下で (1分当たりのラウンド)、166 kg のホウ酸を水中に懸濁した。懸濁液をさらに3時間の間搅拌した。引き続いて、278 kg のピペリジンを添加し、混合物をさらに1時間搅拌した。結果として得られた溶液に、400 kg のLudox (登録商標) AS-40 を添加し、結果として得られた混合物を70 rpmでさらに1時間搅拌した。

【0230】

この合成混合物中に、元素ケイ素として算出されるケイ素源Ludox (登録商標) AS-40に対する元素ホウ素として算出されるホウ素源ホウ酸は、1 : 1 のモル比で存在し、元素ケイ素として算出されるケイ素源Ludox (登録商標) AS-40に対する水は、10 : 1 のモル比で存在し、元素ケイ素として算出されるケイ素源Ludox (登録商標) AS-40に対するテンプレート化合物ピペリジンは1 . 2 : 1 のモル比で存在していた。

20

【0231】

最終的に得られた混合物を結晶化容器に移し、175 ℃に5時間以内で自生圧力下および搅拌下で (50 rpm) 加熱した。175 ℃の温度を本質的に一定に60時間の間保持し、これら60時間の間に、混合物を50 rpmで搅拌した。引き続いて、混合物を50 ~ 60 ℃の温度に5時間以内で冷却した。

【0232】

30

結晶化B MWW前駆体を含有する母液は、pH電極を用いる測定を介して決定した場合に11 . 3のpHを有していた。

【0233】

b) pH調整

a)において得られた母液に、10質量%のHNO₃水溶液1400 kgを、50 rpmでの搅拌下で添加した (1分当たりのラウンド)。添加は40 ℃の懸濁液の温度で実施した。

【0234】

10質量%のHNO₃水溶液の添加後、結果として得られた懸濁液を5時間の間50 rpmでの搅拌下にて40 ℃の懸濁液の温度でさらに搅拌した。

40

【0235】

pH電極を用いる測定を介して決定した場合に、こうしてpHが調整された母液のpHは7であった。

【0236】

pH調整母液に含有される粒子のDv10値は、上文の参考例5に記載されている通りに決定されたところ、3 . 0 マイクロメートルであり、それぞれのDv50値は4 . 9 マイクロメートルであり、それぞれのDv90値は8 . 1 マイクロメートルであった。

【0237】

c) 分離

b)において得られたpH調整母液から、異なる型の濾過装置を使用する濾過によって

50

、B - M W W 前駆体を分離させた（フィルター材料 S e f a r T e t e x（登録商標）M o n o 2 4 - 1 1 0 0 - S K 0 1 2 を用いる吸引フィルター、遠心フィルター、キヤンドルフィルター）。全ての濾過装置に関し、b)において得られた pH 調整母液の濾過抵抗性は、上文の参考例 4 に記載されている通りに決定した場合に (3 0 + / - 1 0) m P a * s / m² であった。

【 0 2 3 8 】

フィルターケーキを次いで、洗浄水が 2 0 0 マイクロジーメンス / c m 未満の導電率を有するまで、脱イオン水で洗浄した。

【 0 2 3 9 】

b)において得られた pH 調整母液の洗浄抵抗性は、上文の参考例 4 に記載されている 10 通りに決定した場合に (3 0 + / - 1 0) m P a * s / m² であった。

【 0 2 4 0 】

d) スプレー乾燥および焼成

c に従って得られた洗浄フィルターケーキから、15 質量 % の固体含有量を有する水性懸濁液を調製した。この懸濁液をスプレー塔内で以下のスプレー乾燥条件を用いてスプレー乾燥にかけた：

乾燥用ガス、ノズルガス： 技術的窒素

温度乾燥用ガス：

- 温度スプレー塔（内）： 2 7 0 ~ 3 4 0

- 温度スプレー塔（外）： 1 5 0 ~ 1 6 7

- 温度フィルター（内）： 1 4 0 ~ 1 6 0

- 温度スクラバー（内）： 5 0 ~ 6 0

- 温度スクラバー（外）： 3 4 ~ 3 6

圧力差異フィルター： 8 . 3 ~ 1 0 . 3 m b a r

ノズル：

- 2 構成要素ノズル 供給元 G e r i g ; サイズ 0

- ノズルガス温度： 室温

- ノズルガス圧： 2 . 5 バール

作動様式： 窒素直接

使用器具： 1 つのノズル付きスプレー塔

立体配置： スプレー塔 - フィルター - スクラバー

ガス流： 1 9 0 0 k g / h

フィルター材料： N o m e x（登録商標）ニードルフェルト 2 0 m²

可撓性チューブポンプを介する投与量： S P V F 1 5 (供給元 : V e r d e r)

【 0 2 4 1 】

スプレー塔は、2 , 6 5 0 m m の長さ、1 , 2 0 0 m m の直径を有する垂直に配置されたシリンダで構成されており、このシリンダ底部で円錐状に狭くなっていた。円錐の長さは 6 0 0 m m であった。シリンダのヘッドに、噴霧手段（2 構成要素ノズル）が配置されていた。スプレー乾燥材料をスプレー塔のフィルター下流において乾燥用ガスから分離させ、乾燥用ガスを次いでスクラバーに通過させた。ノズルの内部開口に懸濁液を通過させ、開口を取り囲む環形状化スリットにノズルガスを通過させた。

【 0 2 4 2 】

スプレー乾燥材料を次いで、0 . 8 k g から 1 . 0 k g / h の範囲におけるスループットを用いる回転式焼成器内にて 6 5 0 で焼成にかけた。

【 0 2 4 3 】

特徴付け

得られたゼオライト材料（B M W W ）は、X R D によって決定した場合に 1 . 3 質量 % のホウ素含有量、4 5 質量 % のケイ素含有量、< 0 . 1 質量 % の合計有機炭素（T O C ）含有量、および 8 2 % の結晶化度を有していた。窒素吸着を介して 7 7 K で D I N 6 6 1 3 1 に従って決定された B E T 比表面積は 4 6 3 m² / g であり、H g ポロシメトリーに

10

20

30

40

50

従い、DIN 66133に従って決定された細孔体積は5.2 mL/gであり、粒子サイズ分布は、5.7マイクロメートルのDv10、10.56マイクロメートルのDv50、および18.8マイクロメートルのDv90を特徴とした。

【0244】

実施例1.2

MWWフレームワーク構造を有する脱ホウ素化ゼオライト材料の製造

【0245】

a) 脱ホウ素化

1485 kgの水を、還流凝縮器が備えられている容器に入れた。40 r.p.m.での攪拌下で、実施例1.1に従って得られたスプレー乾燥材料99 kgを水中に懸濁した。引き続いて、容器を閉じ、還流凝縮器を作動させた。攪拌速度を70 r.p.m.に増加させた。70 r.p.m.での攪拌下で、容器の含有物を100 ℃に10時間以内で加熱し、この温度で10時間の間保持した。次いで、容器の含有物を50 ℃未満の温度に冷却した。
10

【0246】

MWWフレームワーク構造を有する、結果として得られた脱ホウ素化ゼオライト材料を、2.5バールの窒素圧力下での濾過によって懸濁液から分離させ、脱イオン水で4回洗浄した。濾過後、フィルターケーキを窒素ストリーム中で6時間の間乾燥させた。

【0247】

MWWフレームワーク構造を有する、得られた脱ホウ素化ゼオライト材料は、IR(赤外)スケールを使用して160 ℃で決定した場合に80 %の残留水分含有量を有していた。
20

【0248】

b) スプレー乾燥

上記のセクションc)に従って得られた、79 %の残留水分含有量を有する窒素乾燥フィルターケーキから、水性懸濁液を脱イオン水で調製し、懸濁液は15質量%の固形分を有していた。この懸濁液をスプレー塔内で以下のスプレー乾燥条件を用いてスプレー乾燥にかけた：

乾燥用ガス、ノズルガス： 技術的窒素

温度乾燥用ガス：

- 温度スプレー塔(内)： 290 ~ 310

- 温度スプレー塔(外)： 140 ~ 160

- 温度フィルター(内)： 140 ~ 160

- 温度スクラバー(内)： 40 ~ 60

- 温度スクラバー(外)： 20 ~ 40

圧力差異フィルター： 6.0 ~ 10.0 mbar

ノズル：

- 2構成要素ノズル： 供給元Nirō、直径4 mm

- ノズルガス圧： 2.5バール

作動様式： 窒素直接

使用器具： 1つのノズル付きスプレー塔

立体配置： スプレー塔 - フィルター - スクラバー

ガス流： 1900 kg/h

フィルター材料： NOMEEX(登録商標)ニードルフェルト20 m²

可撓性チューブポンプを介する投与量：VF 15(供給元: Verder)

【0249】

スプレー塔は、2,650 mmの長さ、1,200 mmの直径を有する垂直に配置されたシリンダで構成されており、このシリンダ底部で円錐状に狭くなっていた。円錐の長さは600 mmであった。シリンダのヘッドに、噴霧手段(2構成要素ノズル)が配置されていた。
50

【0250】

スプレー乾燥材料をスプレー塔のフィルター下流において乾燥用ガスから分離させ、乾燥用ガスを次いでスクラバーに通過させた。ノズルの内部開口に懸濁液を通過させ、開口を取り囲む環形状化スリットにノズルガスを通過させた。

【0251】

特徴付け

MWWフレームワーク構造を有する、得られたスプレー乾燥ゼオライト材料は、XRDによって決定された0.08質量%のホウ素含有量、45質量%のケイ素含有量、<0.1質量%の合計有機炭素(TOC)含有量、および79%の結晶化度を有していた。窒素吸着を介して77KでDIN66131に従って決定された BET比表面積は451m²/gであり、Hgポロシメトリーに従い、DIN66133に従って決定された細孔体積は4.99mL/gであった。粒子サイズ分布は、5.6マイクロメートルのDv10、11.1マイクロメートルのDv50、および24.1マイクロメートルのDv90を特徴とした。

【0252】

実施例1.3

MWWフレームワーク構造を有するチタン含有ゼオライト材料の製造

【0253】

a) 熱水合成

例1.2に従って得られた通りのMWWフレームワーク構造を有するゼオライト材料に基づいて、MWWフレームワーク構造を有するチタンゼオライト材料を調製した。

【0254】

出発材料：	脱イオン水：	263kg
	ピペリジン：	97kg
	テトラブチルオルトチタネート：	13.8kg
	1.2に従って得られたゼオライト材料：	64kg

【0255】

MWWフレームワーク構造を有するゼオライト材料64kgを、第1容器A内に移した。

【0256】

第2容器B内に、150kgの脱イオン水を移し、80r.p.m.で搅拌し、97kgのピペリジンを搅拌下で添加し、添加中に、混合物の温度を約15℃増加させた。引き続いて、12.8kgのテトラブチルオルトチタネートおよび23kgの脱イオン水を添加した。搅拌を次いで60分間続けた。

【0257】

容器Bの混合物を次いで容器A内に移し、容器A内での搅拌を開始した(70r.p.m.)。90.00kgの脱イオン水を容器Aに充填し、容器Bに移した。

【0258】

70r.p.m.での前記搅拌後、周波数を50r.p.m.に減少させ、容器B内の混合物を170℃の温度に5時間以内で加熱した。50r.p.m.の一定搅拌速度で、容器B内の混合物の温度を、170℃の本質的に一定の温度で48時間の間、自生圧力下で保持した。MWWフレームワーク構造を有するチタン含有ゼオライト材料のこの結晶化中に、最大10バールの圧力増加が観察された。引き続いて、MWWフレームワーク構造を有するチタン含有ゼオライト材料を含有する得られた懸濁液を、5時間以内で冷却した。

【0259】

b) スプレー乾燥

得られた懸濁液を水で希釈することで、85質量%の水の濃度を有し、スプレー塔内で以下のスプレー乾燥条件を用いてスプレー乾燥に直接かけた：

乾燥用ガス、ノズルガス：技術的窒素

10

20

30

40

50

温度乾燥用ガス：

- 温度スプレー塔（内）：	2 9 0 ~ 3 1 0
- 温度スプレー塔（外）：	1 5 0 ~ 1 7 0
- 温度フィルター（内）：	1 5 0 ~ 1 7 0
- 温度スクラバー（内）：	3 0 ~ 5 0
- 温度スクラバー（外）：	3 0 ~ 5 0
圧力差異フィルター：	6 . 0 ~ 1 0 . 0 m b a r

ノズル：

- 2構成要素ノズル：	供給元 N i r o 、 直径 4 mm
- ノズルガス圧：	1 . 5 バール

作動様式：

窒素直接

使用器具：

1つのノズル付きスプレー塔

立体配置：

スプレー塔 - フィルター - スクラバー

ガス流：

1 8 0 0 k g / h

フィルター材料：

N o m e x (登録商標)ニードルフェルト 2 0 m²

可撓性チューブポンプを介する投与量：S P V F 1 5 (供給元: V e r d e r)

【0260】

スプレー塔は、2,650 mmの長さ、1,200 mmの直径を有する垂直に配置されたシリンダで構成されており、このシリンダ底部で円錐状に狭くなっていた。円錐の長さは600 mmであった。シリンダのヘッドに、噴霧手段（2構成要素ノズル）が配置されていた。スプレー乾燥材料をスプレー塔のフィルター下流において乾燥用ガスから分離させ、乾燥用ガスを次いでスクラバーに通過させた。ノズルの内部開口に懸濁液を通過させ、開口を取り囲む環形状化スリットにノズルガスを通過させた。

【0261】

特徴付け

M W W フレームワーク構造を有するスプレー乾燥チタン含有ゼオライト材料は、X R D によって決定された36質量%のケイ素含有量、2.4質量%のチタン含有量、11質量%の合計有機炭素（T O C）含有量、2.3質量%の窒素含有量、および79%の結晶化度を有していた。粒子サイズ分布は、5.3マイクロメートルのD v 1 0 、11.8マイクロメートルのD v 5 0 、および44.0マイクロメートルのD v 9 0 を特徴とした。

【0262】

実施例1.4

M W W フレームワークを有するチタン含有ゼオライト材料の酸処理

例1.3において得られた通りのM W W フレームワーク構造を有するスプレー乾燥チタン含有ゼオライト材料を、以下に記載されている通りの酸処理にかけた

【0263】

a) 酸処理

出発材料：	脱イオン水：	1 2 3 3 k g
	硝酸（10%水溶液）：	2 8 7 k g
	1.3に従って得られたスプレー乾燥 T i - M W W :	7 6 k g

【0264】

1233 k g の脱イオン水を容器に充填した。287 k g の硝酸を添加し、M W W フレームワーク構造を有するスプレー乾燥チタン含有ゼオライト材料76 k g を50 r . p . m . での攪拌下で添加した。結果として得られた混合物をさらに15分攪拌した。引き続いだ、攪拌速度を70 r . p . m . に増加させた。

【0265】

容器内の混合物を100℃に加熱し、この温度および自生圧力下で1時間の間、攪拌下で保持した。こうして得られた混合物を次いで、1時間以内で50℃未満の温度に冷却した。

【0266】

10

20

30

40

50

b) 分離

冷却混合物を濾過にかけ、フィルターケーキを脱イオン水にて2 . 5 バールの窒素圧力下で6回洗浄した。

【0267】

c) スプレー乾燥

b) から得られたフィルターケーキから、水性懸濁液を脱イオン水で調製し、懸濁液は8.5質量%の固体分を有していた。この懸濁液をスプレー塔内で以下のスプレー乾燥条件を用いてスプレー乾燥にかけた：

乾燥用ガス、ノズルガス： 技術的窒素

温度乾燥用ガス：

10

- 温度スプレー塔（内）： 200 ~ 330

- 温度スプレー塔（外）： 140 ~ 165

- 温度フィルター（内）： 140 ~ 160

- 温度スクラバー（内）： 50 ~ 60

- 温度スクラバー（外）： 20 ~ 40

圧力差異フィルター： 7.0 ~ 11.0 mbar

ノズル：

- 2構成要素ノズル： 供給元Nirō、直径4mm

- ノズルガススループット： 23kg/h

- ノズルガス圧： 2.5バール

20

作動様式：

窒素直接

使用器具：

1つのノズル付きスプレー塔

立体配置：

スプレー塔 - フィルター - スクラバー

ガス流：

1900kg/h

フィルター材料： Nomex（登録商標）ニードルフェルト 20m²

可撓性チューブポンプを介する投与量： S VF 15（供給元： Verder）

【0268】

スプレー塔は、2,650mmの長さ、1,200mmの直径を有する垂直に配置されたシリンダで構成されており、このシリンダ底部で円錐状に狭くなっていた。円錐の長さは600mmであった。シリンダのヘッドに、噴霧手段（2構成要素ノズル）が配置されていた。スプレー乾燥材料をスプレー塔のフィルター下流において乾燥用ガスから分離させ、乾燥用ガスを次いでスクラバーに通過させた。ノズルの内部開口に懸濁液を通過させ、開口を取り囲む環形状化スリットにノズルガスを通過させた。

30

【0269】

特徴付け

MWWフレームワーク構造材料を有する、スプレー乾燥された酸処理チタン含有ゼオライト材料は、4.0質量%のケイ素含有量、1.6質量%のチタン含有量、および2.0質量%の合計有機炭素（TOC）含有量を有していた。

【0270】

d) 焼成

40

スプレー乾燥材料を次いで、0.8 ~ 1.0 kg/hのスループットを用いる回転式焼成器内にて650°で焼成にかけた。

【0271】

特徴付け

焼成材料は、4.4質量%のケイ素含有量、1.8質量%のチタン含有量、および0.1質量%未満の合計有機炭素（TOC）含有量を有していた。フレームワーク構造の格子パラメータcは、XRDを介して決定される場合に25.2 ± 0.2 オングストロームの値を有する。UV/VISスペクトルは、200nmから215nmの範囲における極大値を有する帯域を示し、ここで、UV/VISスペクトルは、250nmを超える範囲における極大値を有する帯域を示さなかった。それぞれのXRDパターンおよびUV/VIS

50

スペクトルを図1および2に示す。窒素吸着を介して77KでDIN66131に従って決定する場合のラングミュア表面は $634\text{ m}^2/\text{g}$ であり、窒素吸着を介して77KでDIN66131に従って決定された多点BET比表面積は $458\text{ m}^2/\text{g}$ であった。XRDを介して決定された結晶化の程度は、84%であり、平均結晶子サイズは30.5nmであった。粒子サイズ分布は、4.5マイクロメートルのDv10、8.5マイクロメートルのDv50、および14.6マイクロメートルのDv90を特徴とした。

【実施例2】

【0272】

MWWフレームワーク構造を有するチタン含有ゼオライト材料の製造

【0273】

実施例2.1

MWWフレームワーク構造(B-MWW)を有するホウ素含有ゼオライト材料の製造

a) 水熱合成

480kgの脱イオン水を容器中に提供する。70rpm(1分当たりの回転数)での搅拌下にて、166kgのホウ酸を水中に懸濁した。懸濁液をさらに3時間搅拌した。引き続いて、278kgのピペリジンを添加し、混合物をさらに1時間の間搅拌した。結果として得られた溶液に、400kgのLudox(登録商標)AS-40を添加し、結果として得られた混合物を70rpmでさらに1時間の間搅拌した。

【0274】

最終的に得られた混合物を結晶化容器に移し、170に5時間以内にて自生圧力下および搅拌下で(50rpm)加熱した。170の温度を本質的に一定に120時間の間保持し、これらの120時間中、混合物を50rpmで搅拌した。引き続いて、混合物を50~60の温度に5時間内で冷却した。B-MWWを含有する水性懸濁液は、pH電極を用いる測定を介して決定された場合に11.3のpHを有していた。

【0275】

b) 分離

前記懸濁液から、B-MWW前駆体を濾過によって分離させた。フィルターケーキを次いで、洗浄水が700マイクロジーメンス/cm未満の伝導性を有するまで脱イオン水で洗浄した

【0276】

c) スプレー乾燥

こうして得られたフィルターケーキを、スプレー塔内にて以下のスプレー乾燥条件でスプレー乾燥にかけた：

乾燥用ガス、ノズルガス： 技術窒素

温度乾燥用ガス：

- 温度スプレー塔(内)： 235

- 温度スプレー塔(外)： 140

ノズル：

- 2成分ノズル： 供給元Gericg；サイズ0

- ノズルガス温度： 室温

- ノズルガス圧： 1.0バール

作動モード： 窒素ストレート

使用器具： 1つのノズルを有するスプレー塔

立体配置： スプレー塔-フィルター-スクラバー

ガス流： 1,500kg/h

フィルター材料：Nomez(登録商標)ニードルフェルト 20 m^2

可撓性チューブポンプを介する投与量：SPVF 15(供給元：Verder)

【0277】

スプレー塔は、2,650mmの長さ、1,200mmの直径を有する垂直配列シリンドラから構成されており、このシリンドラは底部で円錐状に狭くなっていた。コーヌスの長さ

10

20

30

40

50

は 600 mm であった。シリンドラの上部で、噴霧手段（2成分ノズル）が配列されていた。スプレー乾燥させた材料をスプレー塔のフィルター下流で乾燥用ガスから分離させ、乾燥用ガスを次いでスクラバーに通過させた。懸濁液をノズルの内部開口に通過させ、ノズルガスを、開口を取り囲む環形状化スリットに通過させた。

【0278】

d) 焼成

スプレー乾燥させた材料を次いで 650 で 10 時間の間焼成にかけた。

【0279】

特徴付け

得られた MWW は、XRD によって決定された 1.9 wt. % のホウ素含有量、4 10 1 wt. % のケイ素含有量、<0.1 wt. % の合計有機炭素 (TOC) 含有量、および 74 % の結晶化度を有していた。DIN 66131 に従って 77K で窒素吸着を介して決定された BET 比表面積は 448 m² / g であり、DIN 66133 に従って Hg ポロシメトリーによって決定された細孔体積は 5.9 mL / g であった。粒子サイズ分布は、6.5 マイクロメートルの Dv10、26.9 マイクロメートルの Dv50、および 82.2 マイクロメートルの Dv90 を特徴としていた。

【0280】

実施例 2.2

MWW フレームワーク構造を有する脱ホウ素化ゼオライト材料の製造

【0281】

a) 脱ホウ素化

9 kg の水を、還流凝縮器が備えられている容器中に通過させた。40 r.p.m. での搅拌下で、実施例 2.1 に従って得られたスプレー乾燥させた材料 0.6 kg を、水中に懸濁した。引き続いて、容器を閉じ、還流凝縮器を作動させた。搅拌速度を 250 r.p.m. に増加させた。250 r.p.m. での搅拌下で、容器の含有物を 100 に 10 時間以内で加熱し、この温度で 10 時間の間保持した。次いで、容器の含有物を 50 未満の温度に冷却した。

【0282】

結果として得られた MWW フレームワーク構造を有する脱ホウ素化ゼオライト材料を懸濁液から濾過によって分離させ、8 L の脱イオン水で洗浄した。濾過後、フィルターケーキをオープン内にて 120 で 16 時間の間乾燥させた。

【0283】

特徴付け

得られた MWW フレームワーク構造を有する乾燥ゼオライト材料は、XRD によって決定された 0.07 質量 % のホウ素含有量、40 質量 % のケイ素含有量、および 0.1 質量 % 未満の合計有機炭素 (TOC) 含有量、ならびに 81 % の結晶化度を有していた。DIN 66131 に従って 77K で窒素吸着を介して決定された BET 比表面積は、476 m² / g であった。粒子サイズ分布は、6.3 マイクロメートルの Dv10、38.3 の Dv50、および 95.2 マイクロメートルの Dv90 を特徴としていた。

【0284】

実施例 2.3

MWW フレームワーク構造を有するチタン含有ゼオライト材料の製造

実施例 2.2 に従って得られた通りの MWW フレームワーク構造を有する脱ホウ素化ゼオライト材料に基づいて、MWW フレームワーク構造を有するチタン含有ゼオライト材料を製造した。

【0285】

a) 水熱合成

出発材料 :	脱イオン水 :	821 g
	ピペリジン :	300 g
	テトラブチルオルトチタネート :	40 g

10

20

30

40

50

2.2 に従って得られた脱ホウ素化ゼオライト材料 : 200 g

【0286】

蒸留水 500 g をビーカーに充填し、300 g のピペリジンを添加し、混合物を 5 分間攪拌した。その後、テトラブチルオルトチタネート 40 g を攪拌下で添加し、混合物を 30 分間さらに攪拌した後に、蒸留水 321 g を添加した。さらに 10 分間攪拌した後、ゼオライト材料 200 g を攪拌下で添加し、懸濁液をさらに 30 分間さらに攪拌した。懸濁液を次いでオートクレーブに移し、90 分で 170 °C に攪拌下で (100 rpm) 加熱し、そこで 48 時間の間保持した。合成中の圧力増加は 9 バールである。引き続いて、MWW フレームワーク構造を有するチタン含有ゼオライト材料を含有する得られた懸濁液を、50 °C より下に冷却した。

10

【0287】

c) スプレー乾燥

8.5 質量 % の水の濃度を有するために、得られた懸濁液を水で希釈し、スプレー塔内にて以下のスプレー乾燥条件でスプレー乾燥に直接かけた：

乾燥用ガス、ノズルガス : 技術窒素

温度乾燥用ガス :

- 温度スプレー塔 (内) : 177

- 温度スプレー塔 (外) : 125

- 温度フィルター (内) : 115

圧力差異フィルター : 8 mbar

20

ノズル :

- 2 成分ノズル : 2 流体ノズル

- ノズルガススループット : 7.7 m³ / h

- ノズルガス圧 : 2.85 バール

作動モード : 並流

使用された器具 : 1 つのノズルを有するスプレー塔

ガス流 : 113 m³ / h

フィルター材料 : PTFE 膜を有する PE

可撓性チューブポンプを介する投与量 : 3.3 kg / h (懸濁液)

【0288】

30

スプレー塔は、2,650 mm の長さ、1,200 mm の直径を有する垂直に配置されたシリンダで構成されており、このシリンダ底部で円錐状に狭くなっていた。円錐の長さは 600 mm であった。シリンダのヘッドに、噴霧手段 (2 構成要素ノズル) が配置されていた。スプレー乾燥材料をスプレー塔のフィルター下流において乾燥用ガスから分離させ、乾燥用ガスを次いでスクラバーに通過させた。ノズルの内部開口に懸濁液を通過させ、開口を取り囲む環形化スリットにノズルガスを通過させた。

【0289】

特徴付け

スプレー乾燥させた MWW フレームワーク構造を有するチタン含有ゼオライト材料は、3.6 質量 % のケイ素含有量、2.3 質量 % のチタン含有量、10.4 質量 % の合計有機炭素 (TOC) 含有量、および 2.5 質量 % の窒素含有量を有していた。粒子サイズ分布は、5.0 マイクロメートルの Dv10、12.68 マイクロメートルの Dv50、および 33.4 マイクロメートルの Dv90 を特徴としていた。

40

【0290】

実施例 2.4

MWW フレームワーク構造を有するチタン含有ゼオライト材料の酸処理

【0291】

a) 酸処理

実施例 2.3 において得られた通りの、スプレー乾燥させた、MWW フレームワーク構造を有するチタン含有ゼオライト材料を、以下において記載されている通りの酸処理にか

50

けた

出発材料 :	脱イオン水 :	2 5 4 0 g
	硝酸 (1 0 % 水溶液) :	4 6 0 g
	2 . 3 から得られたゼオライト材料 :	1 5 0 g

【 0 2 9 2 】

2 5 4 0 g の脱イオン水を容器に充填した。4 6 0 g の硝酸を添加し、スプレー乾燥させた M W W フレームワーク構造を有するチタン含有ゼオライト材料 1 5 0 g を攪拌下で添加した。

【 0 2 9 3 】

容器中の混合物を 1 0 0 に加熱し、この温度にて自生圧力下で 1 時間の間、攪拌下で (2 5 0 r p m) 保持した。こうして得られた混合物を次いで 1 時間以内に 5 0 未満の温度に冷却した。 10

【 0 2 9 4 】

冷却した混合物を濾過にかけ、フィルターケーキを水 4 L で洗浄した。濾過後、フィルターケーキをオーブン内にて 1 2 0 で 1 0 時間の間乾燥させた。

【 0 2 9 5 】

b) 焼成

乾燥させたゼオライト材料を次いで 6 5 0 で 5 時間の間焼成にかけた。

【 0 2 9 6 】

特徴付け

焼成した該材料は、4 4 質量 % のケイ素含有量、1 . 9 質量 % のチタン含有量、および 0 . 1 質量 % 未満の合計有機炭素 (T O C) 含有量を有していた。フレームワーク構造の格子パラメータ c は、X R D を介して決定される場合に 2 5 . 2 ± 0 . 2 オングストロームの値を有する。U V / V I S は、2 0 0 n m から 2 2 0 n m の範囲に極大値を持つ帯域を示し、ここで、U V / V I S スペクトルは、2 5 0 n m 超の範囲に極大値を持つ帯域を示さなかった。それぞれの X R D パターンおよび U V / V I S スペクトルは、図 3 および 4 に示されている。D I N 6 6 1 3 1 に従って 7 7 K で窒素吸着を介して決定されたラングミュア表面は 6 4 3 m² / g であり、D I N 6 6 1 3 1 に従って 7 7 K で窒素吸着を介して決定された多点 B E T 比表面積は 4 7 9 m² / g であった。X R D を介して決定された結晶化度は 8 2 % であった。 30

【 0 2 9 7 】

比較例 1

M W W フレームワーク構造を有するチタン含有ゼオライト材料の製造

【 0 2 9 8 】

比較例 1 . 1

M W W フレームワーク構造を有するホウ素含有ゼオライト材料の製造

【 0 2 9 9 】

a) 水熱合成

4 7 0 . 4 k g の脱イオン水を容器中に提供する。7 0 r p m (1 分当たりの回転数) での攪拌下にて、1 6 2 . 5 k g のホウ酸を水中に懸濁した。懸濁液をさらに 3 時間攪拌した。引き続いて、2 7 2 . 5 k g のピペリジンを添加し、混合物をさらに 1 時間の間攪拌した。結果として得られた溶液に、3 9 2 . 0 k g の L u d o x (登録商標) A S - 4 0 を添加し、結果として得られた混合物を 7 0 r p m でさらに 1 時間の間攪拌した。 40

【 0 3 0 0 】

最終的に得られた混合物を結晶化容器に移し、1 7 0 に 5 時間以内にて自生圧力下および攪拌下で (5 0 r p m) 加熱した。1 7 0 の温度を本質的に一定に 1 2 0 時間の間保持し、これらの 1 2 0 時間中、混合物を 5 0 r p m で攪拌した。引き続いて、混合物を 5 0 ~ 6 0 の温度に 5 時間以内で冷却した。B - M W W 前駆体を含有する水性懸濁液は、p H 電極を用いる測定を介して決定された場合に 1 1 . 3 の p H を有していた。

【 0 3 0 1 】

20

30

40

50

b) 分離

前記懸濁液から、B - M W W 前駆体を濾過によって分離させた。フィルターケーキを次いで、洗浄水が 7 0 0 マイクロジーメンス / c m 未満の伝導性を有するまで脱イオン水で洗浄した

【 0 3 0 2 】

c) スプレー乾燥

こうして得られたフィルターケーキを、スプレー塔内にて以下のスプレー乾燥条件でスプレー乾燥にかけた：

乾燥用ガス、ノズルガス： 技術窒素

温度乾燥用ガス：

10

- 温度スプレー塔（内）： 2 8 8 ~ 2 9 1

- 温度スプレー塔（外）： 1 5 7 ~ 1 6 7

- 温度フィルター（内）： 1 5 0 ~ 1 6 0

- 温度スクラバー（内）： 4 0 ~ 4 8

- 温度スクラバー（外）： 3 4 ~ 3 6

圧力差異フィルター： 8 . 3 ~ 1 0 . 3 m b a r

ノズル：

- 2成分ノズル： 供給元 G e r i g ; サイズ 0

- ノズルガス温度： 室温

20

- ノズルガス圧： 2 . 5 バール

作動モード： 窒素ストレート

使用器具： 1つのノズルを有するスプレー塔

立体配置： スプレー塔 - フィルター - スクラバー

ガス流： 1 , 9 0 0 k g / h

フィルター材料： N o m e x (登録商標) ニードルフェルト 2 0 m²

可撓性チューブポンプを介する投与量： S P V F 1 5 (供給元 : V e r d e r)

【 0 3 0 3 】

スプレー塔は、2 , 6 5 0 m m の長さ、1 , 2 0 0 m m の直径を有する垂直配列シリンドラから構成されており、このシリンドラは底部で円錐状に狭くなっていた。コーンスの長さは 6 0 0 m m であった。シリンドラの上部で、噴霧手段（2成分ノズル）が配列されていた。スプレー乾燥させた材料をスプレー塔のフィルター下流で乾燥用ガスから分離させ、乾燥用ガスを次いでスクラバーに通過させた。懸濁液をノズルの内部開口に通過させ、ノズルガスを、開口を取り囲む環形状化スリットに通過させた。

30

【 0 3 0 4 】

d) 焼成

スプレー乾燥させた材料を次いで 6 5 0 で 2 時間の間焼成にかけた。

【 0 3 0 5 】

特徴付け

焼成した材料は、1 . 9 質量 % のホウ素含有量、4 1 質量 % のケイ素含有量、および 0 . 1 8 質量 % の合計有機炭素 (T O C) 含有量を有していた。粒子サイズ分布は、6 . 5 マイクロメートルの D v 1 0 、2 6 . 9 マイクロメートルの D v 5 0 、および 8 2 . 2 マイクロメートルの D v 9 0 を特徴としていた。

40

【 0 3 0 6 】

比較例 1 . 2

M W W フレームワーク構造を有する脱ホウ素化ゼオライト材料の製造

【 0 3 0 7 】

a) 脱ホウ素化

5 2 5 k g の水を、還流凝縮器が備えられている容器中に通過させた。4 0 r . p . m . での攪拌下で、比較例 1 . 1 に従って得られたスプレー乾燥させた材料 3 5 k g を、水中に懸濁した。引き続いて、容器を閉じ、還流凝縮器を作動させた。攪拌速度を 7 0 r .

50

p. m. に増加させた。70 r. p. m. での攪拌下で、容器の含有物を100に10時間以内で加熱し、この温度で10時間の間保持した。次いで、容器の含有物を50未満の温度に冷却した。

【0308】

結果として得られたMWWフレームワーク構造を有する脱ホウ素化ゼオライト材料を、2.5バールの窒素圧力下での濾過によって懸濁液から分離させ、脱イオン水で4回洗浄した。濾過後、フィルターケーキを窒素流中で6時間の間乾燥させた。

【0309】

得られたMWWフレームワーク構造を有する脱ホウ素化ゼオライト材料を、IR(赤外)スケールを使用して160で決定された場合に、79%の残留水分含有量を有していた。
10

【0310】

b) スプレー乾燥

上記のセクションc)に従って得られた、79%の残留水分含有量を有する窒素乾燥フィルターケーキから、水性懸濁液を脱イオン水で製造し、懸濁液は15質量%の固体分を有していた。この懸濁液をスプレー塔内にて以下のスプレー乾燥条件でスプレー乾燥にかけた：

乾燥用ガス、ノズルガス： 技術窒素

温度乾燥用ガス：

- 温度スプレー塔(内)：	304	20
- 温度スプレー塔(外)：	147～150	
- 温度フィルター(内)：	133～141	
- 温度スクラバー(内)：	106～114	
- 温度スクラバー(外)：	13～20	

圧力差異フィルター： 1.3～2.3 mbar

ノズル：

- 2成分ノズル： 供給元Nirō、直径4mm

- ノズルガススループット： 23 kg/h

- ノズルガス圧： 2.5バール

作動モード： 窒素ストレート

30

使用器具： 1つのノズルを有するスプレー塔

立体配置： スプレー塔 - フィルター - スクラバー

ガス流： 550 kg/h

フィルター材料：Nomex(登録商標)ニードルフェルト 10 m²

可撓性チューブポンプを介する投与量：VF 10(供給元:Verder)

【0311】

スプレー塔は、2,650 mmの長さ、1,200 mmの直径を有する垂直配列シリンドラから構成されており、このシリンドラは底部で円錐状に狭くなっていた。コーヌスの長さは600 mmであった。シリンドラの上部で、噴霧手段(2成分ノズル)が配列されていた。
40

【0312】

スプレー乾燥させた材料をスプレー塔のフィルターサークル下流で乾燥用ガスから分離させ、乾燥用ガスを次いでスクラバーに通過させた。懸濁液をノズルの内部開口に通過させ、ノズルガスを、開口を取り囲む環形形状化スリットに通過させた。

【0313】

特徴付け

スプレー乾燥させたMWWフレームワーク構造を有するゼオライト材料は、0.08質量%のホウ素含有量、4.2質量%のケイ素含有量、および0.23質量%の合計有機炭素(TOC)含有量を有していた。粒子サイズ分布は、6.9マイクロメートルのDv10、22.1マイクロメートルのDv50、および55.2マイクロメートルのDv90を
50

特徴としていた。

【0314】

比較例1.3

MWWフレームワーク構造を有するチタン含有ゼオライト材料の製造

比較例1.2に従って得られた通りのMWWフレームワーク構造を有する脱ホウ素化ゼオライト材料に対して、MWWフレームワーク構造を有するチタン含有ゼオライト材料を製造した。

【0315】

a) 水熱合成

出発材料：	脱イオン水：	244.00 kg	10
	ピペリジン：	118.00 kg	
	テトラブチルオルトチタネート：	10.90 kg	
	脱ホウ素化ゼオライト材料：	54.16 kg	

【0316】

MWWフレームワーク構造を有する脱ホウ素化ゼオライト材料54.16 kgを、第1の容器Aの中に移した。

【0317】

第2の容器Bの中に、200.00 kgの脱イオン水を移し、80 r.p.m.で搅拌した。118.00 kgのピペリジンを搅拌下で添加し、添加中、混合物の温度は約15に增加了。引き続いて、10.90 kgのテトラブチルオルトチタネートおよび20.00 kgの脱イオン水を添加した。搅拌を次いで60分間続けた。

【0318】

容器Bの混合物を次いで容器Aの中に移し、容器Aの中で搅拌を開始した(70 r.p.m.)。24.00 kgの脱イオン水を容器Aに充填し、容器Bに移した。

【0319】

容器B中の混合物を次いで60分間70 r.p.m.で搅拌した。搅拌の開始時に、容器B中の混合物のpHは、pH電極を用いて決定された場合に12.6であった。

【0320】

70 r.p.m.での前記搅拌後、周波数を50 r.p.m.に減少させ、容器B中の混合物を170 の温度に5時間以内で加熱した。50 r.p.m.の一定搅拌速度で、容器B中の混合物の温度を、170 の本質的に一定温度にて120時間の間自生圧力下で保持した。Ti-MWWのこの結晶化中、最大10.6バールの圧力増加が観察された。引き続いて、12.6のpHを有する得られた懸濁液を5時間以内で冷却した。

【0321】

冷却した懸濁液を濾過にかけ、分離された母液を廃水排出に移した。フィルター-ケーキを2.5バールの窒素圧力下にて脱イオン水で4回洗浄した。最後の洗浄工程後、フィルター-ケーキを窒素流中で6時間の間乾燥させた。

【0322】

b) スプレー乾燥

前記フィルター-ケーキ246 kgから、水性懸濁液を脱イオン水で製造し、懸濁液は15質量%の固形分を有していた。この懸濁液を、スプレー塔内にて以下のスプレー乾燥条件でスプレー乾燥にかけた：

乾燥用ガス、ノズルガス： 技術窒素

温度乾燥用ガス：

- 温度スプレー塔(内)：	304
- 温度スプレー塔(外)：	147 ~ 152
- 温度フィルター(内)：	133 ~ 144
- 温度スクラバー(内)：	111 ~ 123
- 温度スクラバー(外)：	12 ~ 18

圧力差異フィルター： 1.8 ~ 2.8 mbar

30

40

50

ノズル：

- 2成分ノズル：	供給元 N i r o 、 直径 4 mm
- ノズルガススループット：	23 kg / h
- ノズルガス圧：	2.5 バール
作動モード：	窒素ストレート
使用器具：	1つのノズルを有するスプレー塔
立体配置：	スプレー塔 - フィルター - スクラバー
ガス流：	550 kg / h
フィルター材料：Nomex (登録商標)ニードルフェルト 10 m ²	
可撓性チューブポンプを介する投与量：VF 10 (供給元: Verder)	10

【0323】

スプレー塔は、2,650 mmの長さ、1,200 mmの直径を有する垂直配列シリンドラから構成されており、このシリンドラは底部で円錐状に狭くなっていた。コーヌスの長さは600 mmであった。シリンドラの上部で、噴霧手段（2成分ノズル）が配列されていた。スプレー乾燥させた材料をスプレー塔のフィルター下流で乾燥用ガスから分離させ、乾燥用ガスを次いでスクラバーに通過させた。懸濁液をノズルの内部開口に通過させ、ノズルガスを、開口を取り囲む環形形状化スリットに通過させた。

【0324】

特徴付け

スプレー乾燥させたMWWフレームワーク構造を有するチタン含有ゼオライト材料は、37質量%のケイ素含有量、2.4質量%のチタン含有量、および7.5質量%の合計有機炭素(TOC)含有量を有していた。粒子サイズ分布は、6.9マイクロメートルのDv10、22.1マイクロメートルのDv50、および65.2マイクロメートルのDv90を特徴としていた。

【0325】

比較例1.4

MWWフレームワーク構造を有するチタン含有ゼオライト材料の酸処理

比較例1.3から得られたMWWフレームワーク構造を有するチタン含有ゼオライト材料を、以下に記載されている通りの酸処理にかけた：

【0326】

a) 酸処理

出発材料：脱イオン水：	690.0 kg
硝酸(53%水溶液)：	900.0 kg
1.3から得られたスプレー乾燥させたゼオライト材料：	53.0 kg

【0327】

670.0 kgの脱イオン水を容器に充填した。900 kgの硝酸を添加し、スプレー乾燥させたMWWフレームワーク構造を有するチタン含有ゼオライト材料53.0 kgを、50 r.p.m.での攪拌下で添加した。結果として得られた混合物をさらに15分間攪拌した。引き続いて、攪拌速度を70 r.p.m.に増加させた。

【0328】

1時間以内で、容器中の混合物を100℃に加熱し、この温度および自生圧力下で20時間の間攪拌下で保持した。こうして得られた混合物を次いで2時間以内で50℃未満の温度に冷却した。

【0329】

b) 分離

冷却した混合物を濾過にかけ、フィルターケーキを2.5バールの窒素圧力下にて脱イオン水で6回洗浄した。最後の洗浄工程後、フィルターケーキを窒素流中で10時間の間乾燥させた。第6の洗浄工程後の洗浄水は、約2.7のpHを有していた。225.8 kgの乾燥させたフィルターケーキが得られた。

【0330】

10

20

30

40

50

c) スプレー乾燥

b) から得られたフィルターケーキから、水性懸濁液を脱イオン水で製造し、懸濁液は 15 w t . - % の固形分を有していた。この懸濁液を、スプレー塔内にて以下のスプレー乾燥条件でスプレー乾燥にかけた：

乾燥用ガス、ノズルガス： 技術窒素

温度乾燥用ガス：

- 温度スプレー塔（内）： 304 ~ 305

- 温度スプレー塔（外）： 151

- 温度フィルター（内）： 141 ~ 143

- 温度スクラバー（内）： 109 ~ 118

- 温度スクラバー（外）： 14 ~ 15

圧力差異フィルター： 1.7 ~ 3.8 mbar

ノズル：

- 2成分ノズル： 供給元 Niro、直径 4 mm

- ノズルガススループット： 23 kg/h

- ノズルガス圧： 2.5 バール

作動モード： 窒素ストレート

使用器具： 1つのノズルを有するスプレー塔

立体配置： スプレー塔 - フィルター - スクラバー

ガス流： 550 kg/h

フィルター材料： Nomex (登録商標) ニードルフェルト 10 m²

可撓性チューブポンプを介する投与量： VF 10 (供給元: Verder)

【0331】

スプレー塔は、2,650 mmの長さ、1,200 mmの直径を有する垂直配列シリンドラから構成されており、このシリンドラは底部で円錐状に狭くなっていた。コーンスの長さは 600 mm であった。シリンドラの上部で、噴霧手段（2成分ノズル）が配列されていた。スプレー乾燥させた材料をスプレー塔のフィルター下流で乾燥用ガスから分離させ、乾燥用ガスを次いでスクラバーに通過させた。懸濁液をノズルの内部開口に通過させ、ノズルガスを、開口を取り囲む環形状化スリットに通過させた。

【0332】

特徴付け

スプレー乾燥させ酸処理した MWW フレームワーク構造を有するチタン含有ゼオライト材料は、4.2 質量 % のケイ素含有量、1.6 質量 % のチタン含有量、および 1.7 質量 % の合計有機炭素 (TOC) 含有量を有していた。

【0333】

d) 焼成

スプレー乾燥させた該材料を次いで、650 °C で回転炉内にて 2 時間の間焼成にかけた。

【0334】

特徴付け

焼成したゼオライト材料は、4.2.5 質量 % のケイ素含有量、1.6 質量 % のチタン含有量、および 0.15 質量 % の合計有機炭素 (TOC) 含有量を有していた。フレームワーク構造の格子パラメータ c は、XRD を介して決定される場合に 25.5 ± 0.2 オングストロームの値を有する。UV/VIS は、200 nm から 220 nm の範囲に極大値を持つ第 1 の帯域、250 nm から 265 nm の範囲に極大値を持つ第 2 の帯域、および 320 nm から 340 nm の範囲に極大値を持つ第 3 の帯域を示した。それぞれの XRD パターンおよび UV/VIS スペクトルは、図 5 および 6 に示されている。DIN 66131 に従って 77 K で窒素吸着を介して決定されたラングミュア表面積は $612 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、DIN 66131 に従って 77 K で窒素吸着を介して決定された多点 BET 比表面積は $442 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。DIN 66133 に従って Hg ポロシメトリーによって決

10

20

30

40

50

定された合計侵入体積は 4 . 9 m¹ / g であった。XRD を介して決定された結晶化度は 80 % であり、平均結晶子サイズは 31 nm であった。粒子サイズ分布は、7 . 8 マイクロメートルの DV10、29 . 8 マイクロメートルの DV50、および 93 . 6 マイクロメートルの DV90 を特徴としていた。

【0335】

実施例 1、2 および比較例 1 の結果の比較

実施例 1 および実施例 2 は、本発明に従って、即ち、脱ホウ素化にかけられるとともに引き続いてチタンの水熱的組み込みにかけられるホウ素含有ゼオライト材料を提供することを含めた方法によって実施され、ここで、得られた MWW フレームワーク構造を有するチタン含有ゼオライト材料はスプレー乾燥より前に母液から分離されないが、チタン含有ゼオライト材料を含む母液はスプレー乾燥に直接かけられ、こうして得られたスプレー乾燥させた MWW フレームワーク構造を有するチタン含有ゼオライト材料は、酸処理にさらにかけられる。10

【0336】

比較例 1 は、脱ホウ素化にかけられるとともに引き続いてチタンの水熱的組み込みにかけられるホウ素含有ゼオライト材料を用意することを含めた方法に従って実施され、ここで、得られた MWW フレームワーク構造を有するチタン含有ゼオライト材料は、スプレー乾燥より前に母液から分離され、こうして得られたスプレー乾燥させた MWW フレームワーク構造を有するチタン含有ゼオライト材料は、酸処理にさらにかけられる。20

【0337】

本発明に従って実施例 1 および実施例 2 から得られた MWW フレームワーク構造を有するチタン含有ゼオライト材料は、比較例 1 に従って得られた MWW フレームワーク構造を有するチタン含有ゼオライト材料と比較して、減少された層間距離を有する。この層間距離は、XRD を介して決定される場合に、本発明に従って得られた MWW フレームワーク構造を有するチタン含有ゼオライト材料については 25 . 2 ± 0 . 2 オングストロームの値、および比較例 1 に従って得られた MWW フレームワーク構造を有するチタン含有ゼオライト材料については 25 . 5 ± 0 . 2 オングストロームの値を有するフレームワーク構造の格子パラメータ c によって表される。20

【0338】

さらに、本発明に従って得られた MWW フレームワーク構造を有するチタン含有ゼオライト材料は、比較例 1 に従って得られた MWW フレームワーク構造を有するチタン含有ゼオライト材料 (0 . 15 質量 %) と比較して、より低い合計有機炭素 (TOC) 含有量 (0 . 1 質量 % 未満) を有する。30

【0339】

さらに、本発明に従って得られた MWW フレームワーク構造を有するチタン含有ゼオライト材料の UV / VIS スペクトルは、200 nm から 220 nm の範囲に極大値を持つ帯域を示し、250 nm 超の範囲に極大値を持つ帯域を示さなかった。それと対照的に、比較例 1 に従って得られたチタン含有ゼオライト材料の UV / VIS スペクトルは、200 nm から 220 nm の範囲に極大値を持つ帯域、および加えて、250 nm から 265 nm の範囲に極大値を持つ帯域、ならびに 320 nm から 340 nm の範囲に極大値を持つ帯域を示した。40

【実施例 3】

【0340】

プロパンのエポキシ化のための触媒としての、MWW フレームワーク構造を有するチタン含有ゼオライト材料の試験

実施例 1、実施例 2 および比較例 1 から得られた MWW フレームワーク構造を有するチタン含有ゼオライト材料を、参考例 2 に記載されている通りの PO 試験にかけた。以下の値が得られた：

実施例 1 に従って得られたゼオライト材料： 11 . 5 質量 % PO

実施例 2 に従って得られたゼオライト材料： 10 . 1 質量 % PO

10

20

30

40

50

比較例 1 に従って得られたゼオライト材料：9.8 質量 % PO

【0341】

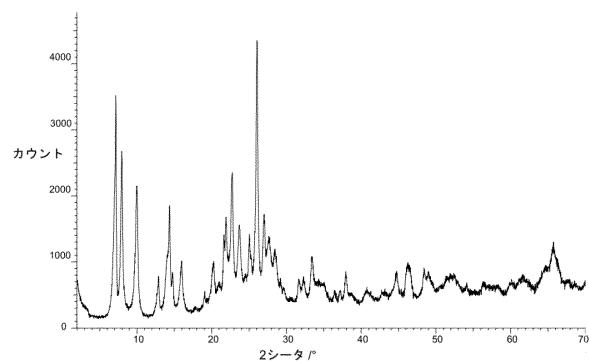
明らかに、これらの試験は、本発明によるMWWフレームワーク構造を有するチタン含有ゼオライト材料が、酸化剤として過酸化水素を使用して、溶媒としてアセトニトリル中のプロパンから酸化プロピレンを製造するための良好な触媒として働くことができ、従来技術の教示に従って製造されたそれぞれのゼオライト材料より良好な特性を有することを示している。

【0342】

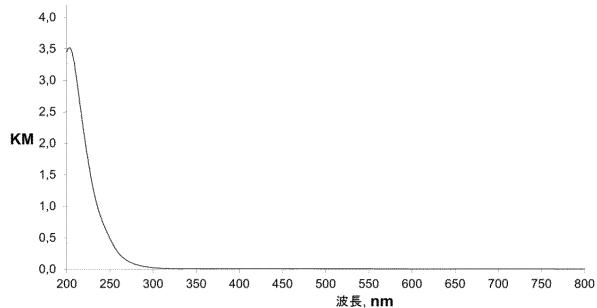
引用文献

- E P 1 4 8 5 3 2 1 A 1 10
- W O 0 2 / 2 8 7 7 4 A 2
- Chemistry of Materials 24 (2012), 4371~4374 ページ a

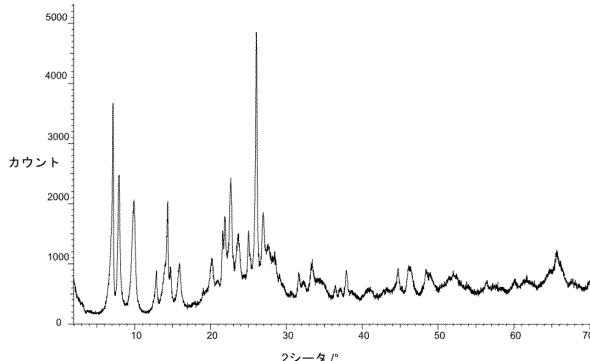
【図 1】



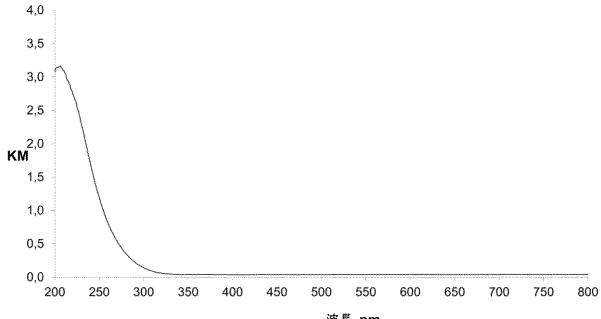
【図 2】



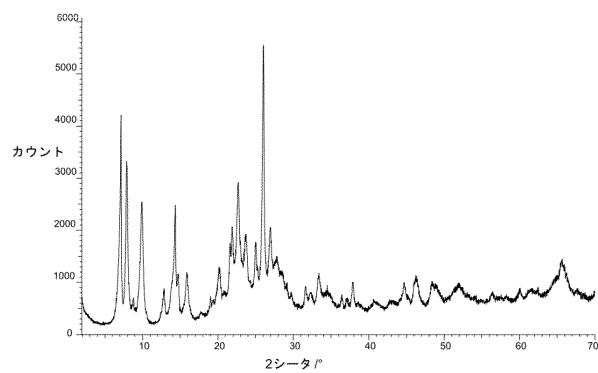
【図 3】



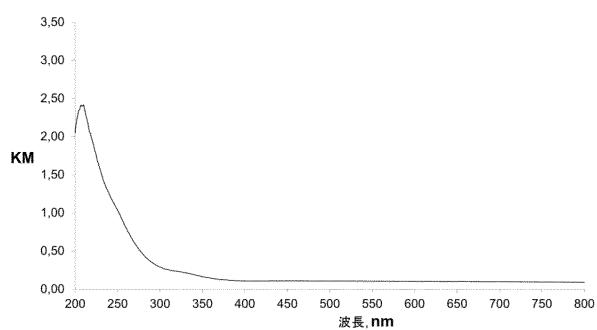
【図 4】



【図5】



【図6】



フロントページの続き

- (72)発明者 パルフレスク , アンドレイ - ニコラエ
　　ドイツ、6 9 1 1 7 ハイデルベルク、テアターシュトラーセ 14
- (72)発明者 ミュラー , ウルリヒ
　　ドイツ、6 7 4 3 5 ノイシュタット、アム シュテッケン 14 アー
- (72)発明者 リュツツエル , ハンス - ユルゲン
　　ドイツ、6 7 4 5 9 ベール - イッゲルハイム、シュッテッティナー シュトラーセ 5
- (72)発明者 ウール , ゲオルク
　　ドイツ、6 7 6 5 5 カイザースラウテルン、ブラームシュトラーセ 11
- (72)発明者 バイアー , ロベルト
　　ドイツ、7 4 8 8 9 ジンスハイム、シュタインスフルター シュトラーセ 4
- (72)発明者 フォーゲルザンク , レジーナ
　　ドイツ、6 7 0 6 1 ルートヴィッヒスハーフェン、アウグスト - マッケ - シュトラーセ 1
- (72)発明者 テレス , ヨアキム ヘンリケ
　　ドイツ、6 7 1 6 5 ヴァルトゼー、イマヌエル - カント - シュトラーセ 28
- (72)発明者 リーデル , ドミニク
　　ドイツ、6 8 3 0 5 マンハイム、シュトールベルガー シュトラーセ 6
- (72)発明者 ウルバンクツィク , ダニエル
　　ドイツ、6 4 3 4 7 グリースハイム、ダルムシュテッター シュトラーセ 86
- (72)発明者 ヴェゲルレ , ウルリケ
　　ドイツ、6 7 5 5 0 ヴォルムス、ザンクト - ボニファティウス - シュトラーセ 11

審査官 廣野 知子

- (56)参考文献 特開2004-292171(JP,A)
特開2010-173931(JP,A)
特開2012-236177(JP,A)
特開2008-200553(JP,A)
特表平11-502804(JP,A)
Peng Wu et al., Preparation of B-free Ti-MWW through reversible structural conversion
, CHEM. COMMUN. , The Royal Society of Chemistry , 2002年, p.1026-1027

(58)調査した分野(Int.Cl. , DB名)

C 01 B 33 / 20 - 39 / 54
B 01 J 21 / 00 - 38 / 74