

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6034286号
(P6034286)

(45) 発行日 平成28年11月30日(2016.11.30)

(24) 登録日 平成28年11月4日(2016.11.4)

(51) Int.Cl.

C O 1 B 39/48 (2006.01)

F 1

C O 1 B 39/48

請求項の数 41 (全 29 頁)

| | |
|---------------|-------------------------------|
| (21) 出願番号 | 特願2013-514837 (P2013-514837) |
| (86) (22) 出願日 | 平成23年6月17日 (2011.6.17) |
| (65) 公表番号 | 特表2013-529588 (P2013-529588A) |
| (43) 公表日 | 平成25年7月22日 (2013.7.22) |
| (86) 國際出願番号 | PCT/IB2011/052658 |
| (87) 國際公開番号 | W02011/158219 |
| (87) 國際公開日 | 平成23年12月22日 (2011.12.22) |
| 審査請求日 | 平成26年6月12日 (2014.6.12) |
| (31) 優先権主張番号 | PCT/CN2010/078062 |
| (32) 優先日 | 平成22年10月25日 (2010.10.25) |
| (33) 優先権主張国 | 中国(CN) |
| (31) 優先権主張番号 | PCT/CN2010/074073 |
| (32) 優先日 | 平成22年6月18日 (2010.6.18) |
| (33) 優先権主張国 | 中国(CN) |

| | |
|-----------|--|
| (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 ルートヴィヒスハーフ エン (番地なし) D - 6 7 0 5 6 L u d w i g s h a f e n, G e r m a n y |
| (73) 特許権者 | 304021417 国立大学法人東京工業大学 東京都目黒区大岡山2丁目12番1号 |
| (74) 代理人 | 100100354 弁理士 江藤 聰明 |

前置審査

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 L E V型構造ゼオライト系材料のアルカリフリーア合成

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

Y O₂ と任意に X₂O₃ を含む L E V型骨格構造を有するゼオライト系材料の製造方法であつて、該方法が：

(1) 一種以上の Y O₂ 源と一種以上の溶媒と一種以上のテトラアルキルアンモニウム化合物とを含み、さらに任意に種結晶を含む混合物を調製する工程と、

(2) 工程(1)で得られた混合物を晶析させる工程とを含み、

Y は四価の元素であり、X は三価の元素であり、

工程(2)で晶析される混合物が、100質量%の Y O₂ に基づいて1質量%以下のナトリウムを含むことを特徴とする方法。

【請求項 2】

工程(1)で得られる混合物の Y O₂ に対する、上記一種以上の溶媒の総量のモル比が50以下である請求項1に記載の方法。

【請求項 3】

上記一種以上の溶媒が一種以上の極性溶媒を含む請求項1又は2に記載の方法。

【請求項 4】

上記一種以上のテトラアルキルアンモニウム化合物が、ジエチルジメチルアンモニウム化合物、トリエチルメチルアンモニウム化合物およびこれらの二つの混合物からなる群から選ばれる請求項1～3のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 5】

10

20

工程(1)で得られる混合物の YO_2 に対する、一種以上の有機テンプレートの総量のモル比が0.01~2の範囲である請求項1~4のいずれか一項に記載の方法。

【請求項6】

Yが、Si、Sn、Ti、Zr、Geおよびこれらの二つ以上の混合物からなる群から選ばれる請求項1~5のいずれか一項に記載の方法。

【請求項7】

Xが、Al、B、In、Gaおよびこれらの二つ以上の混合物からなる群から選ばれる請求項1~6のいずれか一項に記載の方法。

【請求項8】

上記一種以上の YO_2 源がシリカを含む請求項1~7のいずれか一項に記載の方法。 10

【請求項9】

工程(1)の混合物がさらに一種以上の X_2O_3 源を含む請求項1~8のいずれか一項に記載の方法。

【請求項10】

上記一種以上の X_2O_3 源が、一種以上のアルミニウム化合物を含む請求項9に記載の方法。

【請求項11】

工程(1)で得られる混合物中の $\text{YO}_2 : \text{X}_2\text{O}_3$ モル比が2~200の範囲である請求項9又は10に記載の方法。 20

【請求項12】

工程(1)の混合物がさらに一種以上のOH⁻源を含む請求項1~11のいずれか一項に記載の方法。

【請求項13】

工程(1)で得られる混合物のOH⁻ : YO_2 モル比が0.01~5の範囲である請求項12に記載の方法。

【請求項14】

工程(1)の混合物がさらにLEV型骨格構造中のY原子及び/又はX原子の少なくとも一部の同形置換に適當な一種以上の元素の一以上供給源を含む請求項1~13のいずれか一項に記載の方法。 30

【請求項15】

上記LEV型骨格構造中の YO_2 の、Y原子及び/又はX原子の少なくとも一部の同形置換に適當な一種以上の元素の総量に対するモル比が3~300の範囲である請求項14に記載の方法。

【請求項16】

工程(1)で得られる混合物中の YO_2 と X_2O_3 と一種以上の有機テンプレートの総量のモル比が1 : (0.005~1) : (0.05~10)の範囲である請求項1~4のいずれか一項に記載の方法。

【請求項17】

工程(2)での晶析が混合物の加熱を伴う請求項1~16のいずれか一項に記載の方法。 40

【請求項18】

工程(2)での晶析がソルボサーマル条件下で行われる請求項17に記載の方法。

【請求項19】

工程(2)での晶析が、上記混合物の少なくとも0.1日間の加熱を伴う請求項1~18のいずれか一項に記載の方法。

【請求項20】

工程(2)での晶析が、上記混合物のかき混ぜを伴う請求項1~19のいずれか一項に記載の方法。

【請求項21】

請求項1~20のいずれか一項の方法が、さらに以下の工程 :

- (3) 上記 L E V 型骨格構造を有するゼオライト系材料を分離する工程、及び／又は
- (4) 上記 L E V 型骨格構造を有するゼオライト系材料を洗浄する工程、及び／又は
- (5) 上記 L E V 型骨格構造を有するゼオライト系材料を乾燥及び／又は焼成させる工程、及び／又は
- (6) 上記 L E V 型骨格構造を有するゼオライト系材料をイオン交換処理にかける工程

、
[但し、工程 (3) 及び／又は (4) 及び／又は (5) 及び／又は (6) はどの順番で
行ってもよい]

の一つ以上を含む請求項 1 ~ 20 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 22】

工程 (5) の焼成が 300 ~ 900 の範囲の温度で行われる請求項 21 に記載の方法。
。

【請求項 23】

工程 (2) の後、且つ工程 (3) の前に、上記晶析生成物の pH を pH 5 ~ 12 の範囲
に調整する請求項 21 又は 22 に記載の方法。

【請求項 24】

工程 (6) において、上記 L E V 型骨格を有するゼオライト系材料が少なくとも一種の
カチオン及び／又はカチオン性元素でイオン交換される請求項 21 ~ 23 のいずれか一項
に記載の方法。

【請求項 25】

工程 (2) で形成される L E V 型骨格構造を有するゼオライト系材料が、レビ沸石、L
Z - 132、NU - 3、RUB - 1、ZK - 20、ZSM - 45、RUB - 50 およびこれら
の二つ以上の混合物からなる群から選ばれる一種以上のゼオライトを含む請求項 1 ~
24 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 26】

上記種結晶が少なくとも部分的に L E V 型骨格構造をもたないゼオライト系材料を含む
請求項 1 ~ 25 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 27】

種結晶中に含まれるゼオライト系材料が CHA 型骨格構造のゼオライト系材料を含み、
上記 CHA 型骨格構造のゼオライト系材料がチャバザイト及び／又は SSZ - 13 を含む
請求項 26 に記載の方法。

【請求項 28】

上記種結晶が少なくとも部分的に L E V 型骨格構造を有するゼオライト系材料を含む請
求項 1 ~ 25 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 29】

上記種結晶中に含まれる L E V 型骨格構造を有するゼオライト系材料が、レビ沸石、L
Z - 132、NU - 3、RUB - 1、ZK - 20、ZSM - 45、RUB - 50 およびこれら
の二つ以上の混合物からなる群から選ばれる一種以上のゼオライトを含む請求項 28
に記載の方法。

【請求項 30】

工程 (1) の混合物中の種結晶の量が、100 質量 % の上記少なくとも一種の YO₂ 源
中の YO₂ に基づいて 0.01 ~ 30 質量 % の範囲である請求項 1 ~ 29 のいずれか一項
に記載の方法。

【請求項 31】

工程 (1) の混合物が、100 質量 % の YO₂ に基づいて 5 質量 % 以下の種結晶を含む
請求項 1 ~ 29 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 32】

L E V 型骨格構造を有する非イオン交換ゼオライト系材料であって、該 L E V 型骨格構
造を有するゼオライト系材料が YO₂ と X₂O₃ を含み、

Y は四価の元素であり、X は三価の元素であり、

10

20

30

40

50

該ゼオライト系材料が、100質量%のXに基づいて1質量%以下のナトリウムを含み
、
焼成後のゼオライト系材料のDIN66135で測定したBET表面積が650～1,100m²/gの範囲にあるゼオライト系材料。

【請求項33】

上記ゼオライト系材料のY:X原子比が1～200である請求項32に記載のゼオライト系材料。

【請求項34】

Yが、Si、Sn、Ti、Zr、Geおよびこれらの二つ以上の混合物からなる群から選ばれる請求項32又は33のいずれか一項に記載のゼオライト系材料。

10

【請求項35】

Xが、Al、B、In、Gaおよびこれらの二つ以上の混合物からなる群から選ばれる請求項32～34のいずれか一項に記載のゼオライト系材料。

【請求項36】

請求項32～35のいずれか一項に記載のゼオライト系材料であって、上記材料が少なくとも以下の反射を含むX線回折パターン：

【表1】

| 強度(%) | 回折角 2θ/° [Cu K(α1)] |
|---------|---------------------|
| [21～50] | [10.75～11.37] |
| [18～30] | [13.21～13.77] |
| [52～68] | [17.23～17.77] |
| [49～58] | [20.93～21.50] |
| 100 | [21.89～22.43] |
| [34～54] | [28.53～29.09] |
| [36～69] | [32.28～32.78] |
| [9～23] | [51.67～52.23] |
| [6～16] | [55.75～56.36] |

20

30

40

[但し、100%は、このエックス線粉末回折パターン中の最大ピークの強度である]を有するゼオライト系材料。

【請求項37】

LEV型骨格構造中のY原子及び/又はX原子の少なくとも一部が一種以上の元素で同形置換されている請求項32～36のいずれか一項に記載のゼオライト系材料。

40

【請求項38】

上記LEV型骨格構造が同形置換される一種以上の元素の総量に対する、YO₂のモル比が5～100の範囲である請求項37に記載のゼオライト系材料。

【請求項39】

上記材料が、レビ沸石、LZ-132、NU-3、RUB-1、ZK-20、ZSM-45、RUB-50およびこれらの二つ以上の混合物からなる群から選ばれる一種以上のゼオライトを含む請求項32～38のいずれか一項に記載のゼオライト系材料。

【請求項40】

DIN66135により測定したBET表面積が750～1,050m²/gの範囲にある請求項32～39のいずれか一項に記載のゼオライト系材料。

50

【請求項 4 1】

請求項 3 2 ~ 4 0 のいずれか一項に記載のゼオライト系材料の、モレキュラーシーブ、触媒、触媒支持体としての、及び / 又は吸着剤としての使用方法。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0 0 0 1】**

本発明は、L E V 型骨格構造ゼオライト系材料の製造方法であって、その晶析される反応混合物がナトリウム又はカリウムをほとんど又はまったく含まない、好ましくはアルカリ金属とアルカリ土類金属をほとんど又はまったく含まない方法に関する。また、本発明は、ナトリウム又はカリウムをほとんど又はまったく含まない、またアルカリ金属とアルカリ土類金属をほとんど、あるいはまったく含まない非イオン交換の L E V 型骨格構造ゼオライト系材料とそのような L E V 型骨格構造ゼオライト系材料の利用に関する。10

【背景技術】**【0 0 0 2】**

L E V 型骨格組織は、小さな八員環 (8 M R) ポア開口部を持つが、17面体状の空洞に特徴があり、この L E V 型ゼオライトのマイクロポア体積の大部分はこの空洞からなっている。レビ沸石の骨格密度は、よく似た骨格構造をもつチャバザイト (C H A) やエリオン沸石 (E R I) の骨格密度とほぼ同等である。最近の研究努力は 12 M R 以上のポア開口部をもつ大ポア又は超大ポアのゼオライトに向けられているが、小ポアゼオライトは、反応分子に対するゼオライト特定の正確な形状選択性を示すため、触媒用途では依然として重要である。特に、大きなマイクロポア体積をもつ小ポアゼオライトは、大きな吸着容量を持つため魅力がある。20

【0 0 0 3】

合成のレビ沸石型ゼオライトは、通常構造指向剤として特殊な有機テンプレートを使用して、例えばキヌクリジン系のテンプレートを使用して製造されるため、その合成は通常高コストとなっている。一つの代替低コスト製造法は、構造指向剤としてジエチルジメチルアンモニウムヒドロキシドを用い、このジエチルジメチルアンモニウムカチオンを有機テンプレートとして働く方法である。したがって、U S 7 , 2 6 4 , 7 8 9 B 1 には、有機テンプレートとしてコリンとジエチルジメチルアンモニウムを交互に用いる L E V 型ゼオライトの製造方法が開示されている。有機テンプレートとしてジエチルジメチルアンモニウムカチオンを用いる L E V 型ゼオライト R U B - 5 0 の製造方法が、Y a m a m o t o et al . Micropor . Mesopor . Mater . 2 0 0 9 , Vol . 1 2 8 , pp . 1 5 0 - 1 5 7 に開示されている。30

【0 0 0 4】

しかし L E V 型ゼオライトの合成に使用される有機テンプレートのコストに関してはある程度の進歩が認められるものの、H型の上記の L E V 型ゼオライトを得るのに焼成工程とイオン交換工程の両方を必要なこの合成法の効率をさらに改善する必要がある。特に、焼成工程における晶析生成物の熱処理での合成に使われた有機テンプレートの除去の必要性に加えて、工業的に興味のある H型の L E V 型ゼオライトを最終的に得るために、この生成物をさらに、ゼオライト系材料中の負に荷電した骨格構造に対イオンとして存在するアルカリ金属イオンを除くために、特にナトリウム又はカリウムを除くためにイオン交換処理にかける必要がある。このような H型へのイオン交換は、通常は、焼成した材料を一回以上のアンモニウム塩を用いるイオン交換工程にかけ、その後でアンモニアを熱処理でイオン交換成物から除き、最終的に H型の L E V 型ゼオライトを得ている。40

【0 0 0 5】

また、これらの L E V 型ゼオライトの合成法は通常、洗浄と分離に比較的複雑な後処理を必要とするナノクリスタル材料を与える。したがって、山本らの文献や U S 7 , 2 6 4 , 7 8 9 B 1 に開示されている洗浄分離方法はともに、加工が可能な形の晶析材料を得るために、中間体洗浄工程とそれに連動する遠心分離作業を含んでいる。特にナノクリスタル生成物の分離方法は、高価な装置を用いて例外的な取扱いを必要とする。しかしながら50

、より重要なことには、大規模な合成環境でこのような材料を効率よく処理することがかなりの困難であるため、上記の要件が工業スケールでのLEV型ゼオライトの製造上で大きな障害となっている。

【0006】

したがって、上記より明らかなように、LEV型ゼオライト系材料の製造は、時間とコストの嵩む後処理を含む厄介な仕事であり、その効率的な製造方法を与えるための大きなニーズが存在している。これは、特に工業スケールでの効率的なLEV型ゼオライト系材料の製造にあてはまる。

【先行技術文献】

【特許文献】

10

【0007】

【特許文献1】U.S.7,264,789B1

【非特許文献】

【0008】

【非特許文献1】Yamamoto et al. *Micropor. Mesopor. Mater.* 2009, Vol. 128, pp. 150-157.

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

20

したがって本発明の目的は、改善されたLEV型骨格構造ゼオライト系材料の製造方法を提供すること、特に生産効率及び/又はその製造工程で製造可能な生成物の型の面で改善された製造方法を提供することである。また、本発明のもう一つの目的は、特にその可能な用途の面で改善されたゼオライト系材料を、例えば有機化合物の分子トラップ及び/又は触媒又は触媒支持体としての用途の面で改善されたゼオライト系材料を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0010】

したがって、本発明は、YO₂と任意にX₂O₃を含むLEV型骨格構造ゼオライト系材料の製造方法であって、当該方法が：

(1) 一種以上のYO₂源と、一種以上の溶媒とを含み、任意に種結晶を含む混合物を調製する工程と、

30

(2) 工程(1)で得られた混合物を晶析させる工程とを含み：

Yが四価の元素であり、Xが三価の元素であり、

工程(2)で晶析される混合物が、100質量%のYO₂に基づいて3質量%以下の一種以上の金属Mを含み、好ましくは100質量%のYO₂に基づいて1質量%以下、より好ましくは0.5質量%以下、より好ましくは0.1質量%以下、より好ましくは0.05質量%以下、より好ましくは0.01質量%以下、より好ましくは0.005質量%以下、より好ましくは0.0001質量%以下の一種以上の金属Mを含み、

さらに好ましくは工程(2)で晶析される混合物が金属Mを含まず、

40

Mが、ナトリウム又はカリウムであり、好ましくはナトリウムとカリウム、より好ましくはアルカリ金属の群であり、さらに好ましくはMがアルカリ金属とアルカリ土類金属の群である方法に関する。

【0011】

本発明の意味する範囲内では、「アルカリ金属の群」は元素のLiとNa、K、Rb、Cs、Frの群をさす。また、「アルカリ土類金属の群」は、元素のBeとMg、Ca、Sr、Ba、Raの群をさす。

【0012】

特に、驚くべきことに、ナトリウム又はカリウムをほとんど又はまったく含まない混合物から、好ましくはアルカリ及びアルカリ土類材料をほとんど又はまったく含まない混合

50

物から L E V 型骨格構造をもつゼオライト系材料を晶析させることができることがわかった。したがって、ナトリウム又はカリウムをほとんど又はまったく含まない混合物から、好ましくはアルカリ及びアルカリ土類材料をほとんど又はまったく含まない生成物がワンポット合成法で直接得られる特に有利な L E V 型ゼオライト系材料の製造方法が見出された。したがって、本発明の方法は、反応生成物からナトリウム又はカリウムを除去するための、好ましくはアルカリ金属とアルカリ土類金属の両方を除去するためのイオン交換処理を必要としない L E V 型骨格を有するゼオライト系材料の直接晶析を可能とする。

【 0 0 1 3 】

本発明の意味する範囲内では、また特にその具体的な実施様態において、「含む」は、好ましくは「からなる」を意味するものとする。また本発明の意味する範囲内では、本発明の方法中で与えられる混合物中の又はここに一般的に記載されているゼオライト中の $Y O_2$ と X_2O_3 のモル含量やそのモル比は、ゼオライト化学でよく使用されているように、 $Y O_2$ と X_2O_3 としての Y と X の含量である。特に、 $Y O_2$ と X_2O_3 と示した場合でも、その特定の化合物が実際本発明の方法の混合物又はゼオライト中に含まれている必要はなく、それぞれ $Y O_2$ と X_2O_3 としてその中に存在する Y と X のモル量を示しているのみである。

【 0 0 1 4 】

また、本発明の実施様態や好ましい実施様態においては、 $Y O_2$ と X_2O_3 は、構造成形成分としての L E V 型骨格構造に含まれ、この骨格構造により形成される、またゼオライト系材料一般に特徴的なポアや空洞中に存在しうる非骨格成分には含まれない。本発明によれば、L E V 型骨格構造ゼオライト系材料 (L E V 型骨格構造を有するゼオライト系材料) が工程 (2) で晶析させられる。上記材料は、 $Y O_2$ を含む。ただし、Y は、考えうるいづれかの四価元素であり、また Y は 1 個又は数個の四価元素である。好ましい本発明の四価元素には、Si と Sn、Ti、Zr、Ge、またこれらの組み合わせが含まれる。より好ましくは、Y は、Si、Ti、Zr、又はこれらの三価元素のいづれかの組合せであり、さらに好ましくは Si 及び / 又は Sn である。本発明で、Y が Si であることが特に好ましい。

【 0 0 1 5 】

したがって、本発明の方法の工程 (2) においては、もし L E V 型骨格構造ゼオライト系材料が $Y O_2$ を骨格元素として含み、Y が考えうるいづれかの四価元素であるなら、原則として考えうるいづれの L E V 型骨格構造ゼオライト系材料も形成可能である。 $Y O_2$ が SiO_2 を含む本発明の方法の好ましい実施様態においては工程 (2) で形成される L E V 型骨格構造ゼオライト系材料が、レビ沸石と LZ - 132、NU - 3、RUB - 1、ZK - 20、ZSM - 45、RUB - 50 およびこれらの二つ以上の混合物からなる群から選ばれる一種以上の以上ゼオライトを含むことがさらに好ましく、このゼオライト系材料が RUB - 50 を含むことがさらに好ましい。

【 0 0 1 6 】

また、本発明の方法によれば、 $Y O_2$ を含む L E V 型骨格構造ゼオライト系材料が工程 (2) で晶析可能で、また工程 (2) で晶析される混合物が、本発明の方法の実施様態および好ましい実施様態の金属 M をほとんど又はまったく含んでいないのなら、工程 (1) で一種以上の $Y O_2$ 源が考えうるいづれの形で与えられてもよい。好ましくは、 $Y O_2$ は、純物質として、及び / 又は $Y O_2$ を化学的基として含む化合物として、及び / 又は本発明の方法中で $Y O_2$ に (部分的又は完全に) 転換される化合物として投入される。本発明の好ましい実施様態においては、Y が Si であるか、Si と一種以上の他の四価元素との組合せである。工程 (2) で晶析される混合物が本発明の方法の実施様態および好ましい実施様態の金属 M をほとんど又はまったく含んでいないのなら、工程 (1) で好ましく投入される SiO_2 源は、考えうるいづれの SiO_2 源であってもよい。

【 0 0 1 7 】

10

20

30

40

50

この点で、本発明の意味する範囲内では、工程(2)で晶析される混合物中に含まれる一種以上の金属Mの量に関して本明細書で使われる用語「ほとんど又はまったく含まない」は、100質量%のYO₂に対して3質量%以下の量の上記一種以上の金属Mをさし、好ましくはその1質量%以下、より好ましくは0.5質量%以下、より好ましくは0.1質量%以下、より好ましくは0.05質量%以下、より好ましくは0.01質量%以下、より好ましくは0.005質量%以下、より好ましくは0.001質量%以下、より好ましくは0.0005質量%以下、より好ましくは0.0001質量%以下の上記一種以上の金属Mをさし、さらに好ましくはこの「ほとんど又はまったく含まない」は、工程(2)で晶析される混合物がまったく金属Mを含まないことをさす。

【図面の簡単な説明】

10

【0018】

【図1】実施例1の合成で得られた結晶性生成物のX線回折パターンを示す。

【図2】実施例2の合成で得られた結晶性生成物のX線回折パターンを示す。

【図3】実施例3の合成で得られた結晶性生成物のX線回折パターンを示す。

【発明を実施するための形態】

【0019】

したがって本発明の方法の好ましい実施様態においては、YO₂は、純物質として、及び/又はYO₂を化学的基として含む化合物として、及び/又は本発明の方法中でYO₂に(部分的又は完全に)転換される化合物として与えられる。YがSiであるか、Siと一種以上の他の四価元素との組合せである特に好ましい実施様態においては、したがって、あらゆる型のシリカやケイ酸塩が使用でき、好ましくはヒュームドシリカ、シリカヒドロゾル、反応性の非晶質の固体シリカ、シリカゲル、ケイ酸、メタケイ酸塩水和物、三二ケイ酸塩又は二ケイ酸塩、コロイダルシリカ、熱分解法シリカ、ケイ酸エステル、又はテトラアルコキシシラン、又は少なくとも二つ以上のこれらの化合物の混合物が使用できる。

20

【0020】

本発明の方法の好ましい実施様態においては、工程(1)の混合物が、少なくとも一種のSiO₂源を含み、このSiO₂源が好ましくはシリカとケイ酸塩からなる群から選ばれる少なくとも一種の化合物を含んでいる。使用可能なケイ酸塩の中では、ヒュームドシリカ特に好ましい。特に好ましい実施様態においては、この少なくとも一種のSiO₂源がシリカを含み、好ましくはヒュームドシリカを含む。

30

【0021】

このLEV型骨格構造ゼオライト系材料がさらに、X₂O₃(Xは、考えうるいづれかの三価元素であり、またXは一個又は数個の三価元素である)を含む実施様態がさらに好ましい。好ましい本発明の四価元素には、AlとB、In、Ga、またこれらの組み合わせが含まれる。より好ましくは、XはAl、B、In、又はこれらの三価元素のいづれかの組合せであり、さらに好ましくはAl及び/又はBである。本発明では、XがAlであることが特に好ましい。

【0022】

本発明の好ましい実施様態においては、このLEV型骨格構造ゼオライト系材料がX₂O₃を含み、一種以上のX₂O₃源が工程(1)で投入される。一般に、X₂O₃を含むLEV型骨格構造ゼオライト系材料が工程(2)で晶析可能なら、X₂O₃は、考えうるいづれの形ででも投入可能である、好ましくは、X₂O₃は、純物質として、及び/又はX₂O₃を化学的基として含む化合物として、及び/又は本発明の方法でX₂O₃に(部分的又は完全に)転換される化合物として投入される。

40

【0023】

XがAlであるか、Alと一種以上の他の三価元素との組合せであるより好ましい本発明の実施様態においては、工程(2)で晶析される混合物が本発明の方法の実施様態および好ましい実施様態の金属Mをほとんど又はまったく含んでいないのなら、好ましくは工程(1)で与えられるこの一種以上のAl₂O₃源が、考えうるいづれの供給源から選ばれ

50

てもよい。例えばいずれの型のアルミナも、アルミニン酸塩；アルミニウムアルコラート（例えば、アルミニウムトリイソプロピラート）；少なくとも部分的に水和されたアルミナ（例えば、 AlO(OH) と水酸化アルミニウム）；また上記の Al_2O_3 供給源の例のいずれかの2つ以上の混合物も使用することができる。この一種以上の Al_2O_3 源が、一種以上のアルミニウムアルコラート及び／又は一種以上の少なくとも部分的に水和したアルミナを含むことが好ましく、一種以上の少なくとも部分的に水和したアルミナを含むことがより好ましく、この一種以上の Al_2O_3 源が水酸化アルミニウムを、特に Al(OH)_3 を含むことがさらに好ましい。

【0024】

X が B であるか、 B と一種以上の三価元素、好ましくは Al との組合せである実施様態では、工程（1）で投入されるこの一種以上の B_2O_3 源は、実用的には、考えうるいずれの供給源から選ばれてもよい。その例には、遊離ホウ酸、ホウ酸塩、ホウ酸エステル（例えば、トリエチルボレート又はトリメチルボレート）およびこれらの2つ以上の組合せが含まれる。

【0025】

本発明の方法の特に好ましい実施様態においては、工程（1）の混合物は、 YO_2 源としての少なくとも一種のシリカと X_2O_3 源としての少なくとも一種の少なくとも部分的に水和されたアルミナを含み、より好ましくは少なくとも一種のヒュームドシリカ及び／又は少なくとも一種の AlO(OH) 及び／又は Al(OH)_3 を含み、さらに好ましくは（1）の混合物は、少なくとも一種のヒュームドシリカと Al(OH)_3 を含む。

【0026】

工程（1）で得られる混合物が少なくとも一種の X_2O_3 源を含む本発明の方法の好ましい実施様態においては、 YO_2 と X_2O_3 の両方を含むLEV型骨格構造ゼオライト系材料が工程（2）で晶析されるなら、この混合物の $\text{YO}_2 : \text{X}_2\text{O}_3$ モル比は、考えうるいずれの値であってもよい。一般的にはこのモル比は約2～200の範囲であり、好ましくは5～150、より好ましくは10～100、より好ましくは15～80、さらに好ましくは20～60の範囲である。

【0027】

本発明の方法によれば、工程（1）で与えられる混合物は、一種以上のヒドロキシドアニオン OH^- 源を含むことができる。工程（2）で晶析される混合物が本発明の方法の実施様態および好ましい実施様態の金属Mをほとんど又はまったく含んでいないなら、一般に考えうるいずれの OH^- 源も使用可能である。本発明の好ましい意味の中で、「 OH^- 源」は、本発明の方法の工程（1）で与えられる一種以上の溶媒で溶媒和されて、少なくとも部分的に溶媒和したヒドロキシドイオンを形成する化学化合物や組成物であり、及び／又は工程（2）での晶析処理の間など本発明の方法の途中でこの一種以上の OH^- 源からヒドロキシドイオンが生成又は解離してもよい。

【0028】

本発明の方法の特に好ましい実施様態においては、上記一種以上の OH^- 源は、下記のさらに好ましい本発明の実施様態では工程（1）の混合物中に含まれていてもよい有機テンプレート塩の水酸化物を含むことが好ましい。原則として、上記の好ましい実施様態では、LEV型骨格構造ゼオライト系材料が工程（2）で形成されるのなら、一種以上の考えうるいずれの有機テンプレート化合物の水酸化物塩も OH^- 源として使用できる。より好ましくは、テトラアルキルアンモニウムヒドロキシド、1-メチル-1-アゾニア-4-アザビシクロ[2.2.2]オクタンヒドロキシド、N-メチルクヌクリジニウムヒドロキシド、コリンヒドロキシドおよびこれらの二つ以上の混合物からなる群から選ばれる一種以上のヒドロキシドが、この一種以上の OH^- 源に含まれ、より好ましくは一種以上のテトラアルキルアンモニウムヒドロキシドが、より好ましくはジエチルジメチルアンモニウム及び／又はトリエチルメチルアンモニウムヒドロキシドが、この一種以上の OH^- 源に含まれ、さらに好ましくはこの一種以上の OH^- 源が、ジエチルジメチルアンモニウムヒドロキシドを含んでいる。

10

20

30

40

50

【0029】

L E V型骨格構造ゼオライト系材料が工程(2)で晶析される限り、本発明の方法の工程(1)で得られる混合物のOH⁻:YO₂モル比は、一般に考えうるいづれの値であってもよい。好ましくはOH⁻:YO₂モル比は0.01~5の範囲であり、好ましくは0.05~2、より好ましくは0.1~1.5、より好ましくは0.2~1、より好ましくは0.4~0.6、さらに好ましくは0.45~0.55である。

【0030】

本発明の方法の好ましい実施様態においては、工程(1)で種結晶が与えられる。YO₂と任意にX₂O₃を含むL E V型骨格構造ゼオライト系材料が工程(2)で得られるのなら、一般に、考えうるいづれの種結晶又はその混合物もここに投入可能である。

10

【0031】

本発明の方法によれば、工程(1)で投入される種結晶はL E V型構造をもつゼオライト系材料を含む。一般に、これらの種結晶は、L E V型骨格構造ゼオライト系材料が工程(2)で晶析される限り、いづれのL E V型骨格構造ゼオライト系材料も含んでいてもよい。種結晶に含まれるL E V型骨格構造ゼオライト系材料が、本発明の方法で得られたゼオライト系材料であることが好ましい。種結晶に含まれるL E V型骨格構造ゼオライト系材料が、工程(2)で晶析させられるL E V型骨格構造ゼオライト系材料と同じであることがより好ましい。本発明において特に好ましいのは、レビ沸石とL Z - 132、N U - 3、R U B - 1、Z K - 20、Z S M - 45、R U B - 50およびこれらの二つ以上の混合物からなる群から選ばれる一種以上のゼオライトを含む種結晶であり、これらの種結晶がR U B - 50を含むことがさらに好ましい。さらに好ましい実施様態においてはこれらの種結晶が、レビ沸石とL Z - 132、N U - 3、R U B - 1、Z K - 20、Z S M - 45、R U B - 50およびこれらの二つ以上の混合物からなる群から選ばれる一種以上の以上ゼオライトを含み、この一種以上の以上ゼオライトが、本発明の方法で得られたものであり、さらに好ましくは本発明の方法で得られるR U B - 50が種結晶に含まれている。

20

【0032】

他の好ましい本発明の方法の実施様態においては、工程(1)で与えられる種結晶が少なくとも部分的に、L E V型骨格構造をもたないゼオライト系材料を含んでいる。この種結晶はL E V型骨格構造ゼオライト系材料をまったく含まないことが好ましい。L E V型骨格構造ゼオライト系材料が工程(2)で得られるのなら、一般に、上記種結晶は、L E V型骨格構造ゼオライト系材料以外のいづれのゼオライト系材料も含むこともできる。したがって、本発明の他の側面からは、驚くべきことに工程(2)で得られるゼオライト系材料のL E V型骨格構造を示さない種結晶を用いて、L E V型骨格構造ゼオライト系材料を製造できることが分った。この結果は想定外であったばかりか、シーディング材料の使用に関する、特に種結晶の使用に関する一般的な利点が、極めて容易に入手可能及び/又は製造可能なヘテロ種結晶で得られるという長所をもたらし、このため本発明の方法の経済性が改善された。少なくとも部分的にL E V型骨格構造ゼオライト系材料を含まない種結晶を使用する、また好ましくはL E V型骨格構造ゼオライト系材料をまったく含まない種結晶を使用する本発明の方法のために好ましい実施様態においては、この特に好ましい実施様態で用いられる種結晶が、C H A型骨格構造をもつゼオライト系材料を含むことが好ましく、その場合、種結晶中に含まれるC H A型骨格構造のゼオライト系材料がチャバザイト及び/又はS S Z - 13を含み、さらに好ましくはS S Z - 13を含むことがより好ましい。

30

【0033】

本発明の方法によれば、L E V型骨格構造ゼオライト系材料が工程(2)で晶析される限り、任意に適当ないづれの量の種結晶を工程(1)の混合物中に投入してもよい。ある好ましい実施様態においては、工程(1)の混合物中に含まれる種結晶の量は、100質量%の少なくとも一種のYO₂源中のYO₂に対して0.01~30質量%の範囲であり、好ましくは100質量%のYO₂に対して0.1~20質量%、より好ましくは0.5~10質量%、より好ましくは2~8質量%、さらに好ましくは3~5質量%である。他の

40

50

本発明の方法の好ましい実施様態においては、工程(1)の混合物が、100質量%のY O₂に対して5質量%以下の種結晶を含み、好ましくは1質量%以下、より好ましくは0.5質量%以下、より好ましくは0.1質量%以下、より好ましくは0.01質量%以下の種結晶を含み、さらに好ましくは、工程(1)の混合物が種結晶をまったく含まない。

【0034】

本発明の工程(1)においては、この混合物を考えるいずれの手段ででも製造できるが、混合はかき混ぜで好ましく攪拌がより好ましい。

【0035】

本発明によれば、本発明の方法の工程(1)の混合物はさらに一種以上の溶媒を含んでいる。LEV型骨格構造ゼオライト系材料が工程(2)で晶析される限り、原則として考えうるいずれの溶媒も使用可能である。好ましい実施様態においては、この一種以上の溶媒が一種以上の極性溶媒を含んでいる。一般に、プロトン性溶媒と非プロトン性溶媒、またこれらの組み合わせなどいずれの極性溶媒も使用可能であるが、一種以上のプロトン性溶媒を含む溶媒又は溶媒混合物の使用が好ましい。特にこの一種以上の溶媒が、アルカノールと水およびこれらの二つ以上の混合物からなる群から選ばれる一種以上の極性溶媒を含むことが好ましく、メタノール、エタノール、N-プロパノール、イソプロパノール、水およびこれらの二つ以上の混合物からなる群から選ばれることがより好ましく、メタノール、エタノール、水およびこれらの二つ以上の混合物からなる群から選ばれることがより好ましく、この一種以上の極性溶媒が水を、好ましくは蒸留水を含むことがさらに好ましい。

10

【0036】

また、工程(1)で与えられる一種以上の溶媒の総量の一種以上のY O₂源の総量(Y O₂として)に対するモル比は9.5以下であり、好ましくは0.5~9の範囲、より好ましくは1~8.5、より好ましくは2~8、より好ましくは3~7、より好ましくは4~6の範囲であり、さらに好ましくはこの一種以上の溶媒の総量の一種以上のY O₂源の総量に対するモル比は、4.5~5.5の範囲内である。

20

【0037】

本発明の方法によれば、工程(1)で与えられる混合物は、工程(2)でのLEV型骨格構造ゼオライト系材料の晶析に適当に使用されるいずれかの他の化合物又は材料を含むことができる。特に、好ましい本発明の実施様態においては、工程(1)の混合物がさらに、晶析方法で構造指向剤として好適に作用する一種以上の有機テンプレートを含んでいてよい。LEV型骨格構造ゼオライト系材料が得られるのなら、一般に本発明で、いずれの構造指向剤も、特にいずれの有機テンプレートも使用できる。本発明の方法では、この一種以上の有機テンプレートが、テトラアルキルアンモニウム化合物と1-メチル-1-アゾニア-4-アザビシクロ[2.2.2]オクタン、N-メチルククリジニウム化合物、コリン化合物およびこれらの二つ以上の混合物からなる群から選ばれる一種以上の化合物を含むことが好ましく、この一種以上のテトラアルキルアンモニウム化合物が、ジエチルジメチルアンモニウム化合物とトリエチルメチルアンモニウム化合物およびこれらの二つ以上の混合物からなる群から選ばれることが好ましい。より好ましくはこの一種以上の有機テンプレートが、一種以上のジエチルジメチルアンモニウム化合物を含み、より好ましくは一種以上のジエチルジメチルアンモニウム塩を含む。原則として、いずれのジエチルジメチルアンモニウム塩も使用可能である。好ましくはジエチルジメチルアンモニウムヒドロキシド及び/又は一種以上のジエチルジメチルアンモニウムハロゲン化物が使用され、より好ましくはヒドロキシド、クロライド、プロマイドおよびこれらの二つ以上の混合物からなる群から選ばれる一種以上のジエチルジメチルアンモニウム塩が使用され、さらに好ましくはこの一種以上の有機テンプレートがジエチルジメチルアンモニウムヒドロキシド及び/又はクロライドを含み、好ましくはジエチルジメチルアンモニウムヒドロキシドを含む。

30

【0038】

工程(1)の混合物が構造指向剤として一種以上の有機テンプレートを含む好ましい本

40

50

発明の実施様態において、本発明の実施様態または好ましい実施様態の L E V 型骨格構造ゼオライト系材料が得られるのなら、使用可能な有機テンプレートの量についてなんら制限はない。したがって、例えば、一種以上の有機テンプレートの総量の工程(1)で得られる混合物の Y O₂に対するモル比は約 0.01 ~ 2 の範囲であり、好ましくは用いる一種以上の有機テンプレートの総量が、0.05 ~ 1 の範囲であり、より好ましくは 0.1 ~ 0.8、より好ましくは 0.3 ~ 0.7、より好ましくは 0.4 ~ 0.6、さらに好ましくは 0.45 ~ 0.55 の範囲である。

【 0 0 3 9 】

また本発明では、工程(1)の混合物が、一種以上の有機テンプレートに加えて一種以上の X₂O₃ 源を含むことが特に好ましい。上記の特に好ましい実施様態では、L E V 型骨格構造ゼオライト系材料が工程(2)で晶析され、工程(2)で晶析される混合物が本発明の方法の実施様態および好ましい実施様態の金属Mをほとんど又はまったく含んでいないなら、考えうるいすれの量でこれらの成分がこの混合物に含まれていてもよい。Y O₂ と X₂O₃ の工程(1)で得られる混合物一種以上の有機テンプレートの総量に対するモル比は好ましくは 1 : (0.005 - 1) : (0.05 - 10) の範囲であり、好ましくは 1 : (0.01 - 0.5) : (0.1 - 5)、より好ましくは 1 : (0.012 - 0.2) : (0.1 - 5)、さらに好ましくは 1 : (0.015 - 0.1) : (0.2 - 2)、1 : (0.018 - 0.07) : (0.4 - 1)、さらに好ましくは 1 : (0.02 - 0.05) : (0.45 - 0.55) の範囲である。

【 0 0 4 0 】

また、好ましい本発明の方法の実施様態では、工程(1)の混合物が、L E V 型骨格構造中のY原子及び/又はX原子の少なくとも一部の同形置換に適当な一種以上の元素の一種以上の供給源を含んでいる。一般に、同形置換により効果的に置換して L E V 型骨格構造中に入るなら、考えうるいすれの元素も使用可能である。好ましい実施様態においては、この一種以上の元素が、B と F e、T i、S n、G a、G e、Z r、V、N b、C u、Z n、L i、B e およびこれらの二つ以上の混合物からなる群から選ばれ、より好ましくはこの一種以上の元素が、B と F e、T i、S n、Z r、C u およびこれらの二つ以上の混合物からなる群から選ばれ、さらに好ましくはこの一種以上の元素が、T i 及び/又は B、好ましくは T i である。他の特に好ましい本発明の実施様態においては、この一種以上の元素が C u を含む。この同形置換に適当な一種以上の元素が C u であることが特に好ましい。さらに他の特に好ましい本発明の実施様態においては、この一種以上の元素が F e を含む。この同形置換の適当な一種以上の元素が F e であることが特に好ましい。

【 0 0 4 1 】

したがって、本発明はまた、有機テンプレート非含有の L E V 型骨格構造ゼオライト系材料、好ましくは同形置換された有機テンプレート非含有のゼオライト系材料の製造のためのワンポット合成法であって、骨格合成後に処理を行う既存の方法では同形置換は実施不可能なものであり、骨格元素が他の原子で処理されて置換され、得られた骨格構造中にこの元素が残留する方法を提供する。特に本発明の方法では、同形置換された骨格構造を製造のために、前もって既存の骨格原子を除く必要がない。

【 0 0 4 2 】

したがって、本発明はまた、L E V 型骨格構造ゼオライト系材料の製造のためのワンポット合成法であって、L E V 型骨格構造中のY原子及び/又はX原子の少なくとも一部が一種以上の元素で同形置換され、該一種以上の元素が好ましくは B と F e、T i、S n、G a、G e、Z r、V、N b、C u、Z n、L i、B e およびこれらの二つ以上の混合物からなる群から選ばれ、より好ましくは該一種以上の元素が B と F e、T i、S n、Z r、C u およびこれらの二つ以上の混合物からなる群から選ばれ、さらに好ましくは該一種以上の元素が T i 及び/又は B、好ましくは T i であり、さらに好ましい実施様態では、同形置換に用いられる一種以上の元素が C u 及び/又は F e であるワンポット合成法に関する。

【 0 0 4 3 】

10

20

30

40

50

一般に本発明の方法の工程(1)では、 YO_2 と同形置換に適當な元素又は一種以上の元素の合計のモル比は、考えうるいづれの値であってもよいが、このモル比は、好ましくは3~300の範囲であり、好ましくは10~200、より好ましくは30~150、より好ましくは40~100、さらに好ましくは50~90の範囲である。

【0044】

工程(1)の混合物からLEV型骨格構造ゼオライト系材料が晶析されるのなら、一般に本発明の方法の工程(2)は、考えうるいづれの方法で実施してもよい。この混合物をいづれの形の容器 or 受器で晶析させてもよく、その場合、かき混ぜ手段を使うことが好ましく、容器の回転と及び/又は攪拌を行うことが好ましく、混合物を攪拌することがより好ましい。10

【0045】

本発明の方法によれば、工程(2)の晶析プロセスの少なくとも一部の期間、この混合物を加熱することが好ましい。一般に、LEV型骨格構造ゼオライト系材料がこの混合物から晶析される限り、この混合物は考えうるいづれの晶析温度にまでも加熱できる。したがって、例えばこの混合物を工程(2)で、50~250 の範囲内の温度に加熱してよく、好ましくはこの混合物を工程(2)で80~200 の範囲の晶析温度に、より好ましくは100~180 、より好ましくは120~170 、より好ましくは140~160 、さらに好ましくは145~155 の範囲の晶析温度に加熱してよい。

【0046】

本発明の好ましい実施様態においては、工程(1)の混合物が、工程(2)で常圧より高い圧力にかけられる。本発明で用いる「常圧」は、理想条件の場合101,325Paの圧力をいう。しかしながらこの圧力は当業界の熟練者には既知の範囲内で変動できる。例えば、この圧力は95,000~106,000Paの範囲であり、あるいは96,000~105,000Pa又は97,000~104,000Pa、又は98,000~103,000Pa又は99,000~102,000Paの範囲である。20

【0047】

工程(1)の混合物中に溶媒が存在する本発明の方法の好ましい実施様態においては、工程(2)の加熱をソルボサーマル条件下で行うことが好ましい。つまり、この混合物を例えばオートクレーブ又はソルボサーマル条件を作るのに適した他の晶析容器中で加熱して、用いる溶媒の自生圧力下で晶析させることが好ましい。このため、溶媒が水を含む、好ましくは蒸留水を含む特に好ましい実施様態においては、工程(2)の加熱を水熱条件下で行うことが好ましい。30

【0048】

特定の晶析条件を必要とする上記の好ましい実施様態で晶析プロセスの所望のパラメーターを実現可能であるなら、本発明で晶析に使用可能な装置は特に限定されない。ソルボサーマル条件下で行われる好ましい実施様態においては、いかなる型のオートクレーブ又は消化容器も使用可能であるが、テフロン(登録商標)でライニングした装置が好ましい。

【0049】

一般に本発明の方法の工程(2)の晶析プロセスの時間は特に限定されない。したがって、本発明の実施様態と好ましい実施様態のLEV型骨格構造ゼオライト系材料が得られるのなら、この晶析プロセスを考えうるいづれの時間行ってもよい。したがって、原則としてこの晶析を少なくとも0.1日行ってもよく、その際混合物を加熱することが好ましい。工程(1)で得られる混合物を加熱するさらに好ましい実施様態においては、この晶析プロセスが、好ましくは0.5~50日の間行われ、より好ましくは1~30日、より好ましくは1.5~13日、より好ましくは2~10日、より好ましくは2~7日、より好ましくは2.5~5日、さらに好ましくは2.5~3.5日の間行われる。40

【0050】

この混合物が工程(2)で加熱される本発明の好ましい実施様態においては、LEV型骨格構造ゼオライト系材料が晶析される限り、上記加熱を、全体の晶析プロセスにわたつ50

て行っても、その一部あるいは数部の間のみ行ってもよい。好ましくは晶析期間の全体にわたって加熱を行う。

【0051】

一般に、本発明の方法は、任意に、工程(1)で与えられる混合物を工程(2)で晶析させて得たLEV型骨格構造ゼオライト系材料を後処理する及び／又はさらなる物理及び／又は化学変換するためのさらなる工程を含んでいてもよい。この晶析材料を、例えばいずれの順序の分離及び／又は洗浄作業にかけてもよいが、工程(2)での晶析で得られるゼオライト系材料は、少なくとも一回の分離(3)と少なくとも一回の洗浄作業(4)にかけることが好ましい。

【0052】

この晶析生成物の分離は考えうるいすれの方法で行ってもよい。この晶析生成物の分離は、濾過、限外濾過、透析、遠心分離及び／又はデカンテーション方法で行うことが好ましく、濾過法には吸引工程及び／又は加圧濾過工程がある。また分離を容易にするため、いすれか適当な化合物又は組成物、特にいすれか適当な凝集剤を添加したり、及び／又はこの分離作業を簡単にするため工程(2)の晶析で得られたゼオライト系材料をいすれか適当な処理にかけてもよい。

【0053】

本発明の方法特に好ましい実施様態においては、工程(2)の後でこのLEV型骨格構造ゼオライト系材料の分離(3)及び／又は洗浄(4)及び／又は乾燥(5)の前に、好ましくは分離及び／又は洗浄の前に、さらに好ましくはゼオライト系材料の分離の前に、この晶析生成物のpHを、特にゼオライト系材料のpHを、5～12の範囲のpHに、好ましくは6～11、より好ましくは7～10、より好ましくは8～9.5、さらに好ましくは8.3～9.3の範囲のpHに調整する。驚くべきことに、この晶析生成物、特にLEV型骨格構造ゼオライト系材料のpHを調整すると、このゼオライト系材料の分離(3)及び／又は洗浄(4)の実施容易性が大幅に改善される。特に、pH調整されたゼオライト系材料は、したがって、容易に濾別及び／又は洗浄され、この分離(3)及び／又は洗浄(4)のための例えれば限外濾過や透析及び／又は遠心分離、又はこれらの組み合わせなどの複雑な分離及び／又は洗浄操作が必要でなくなる。これらの長所は、大規模な製造方法に、特に工業スケールで行われる製造方法に大きな衝撃を与える。これは、このスケールで通常用いられている濾過手段が、高効率で使用できるようになるためである。

【0054】

またまったく意外にも、晶析生成物のpHの調整の際に、また特にpH調整が適当な酸性化によるpHの低下である実施様態では、晶析生成物のY:X原子比が増加せず、むしろ実質的に一定であるか減少することがわかった。特にYがSiを含みXがAlを含む好ましい本発明の実施様態で、これが該当する。LEV型骨格構造のアルミニノケイ酸塩含有ゼオライト系材料の酸性化は通常は本発明で観測されたものとは反対の効果をもたらす、即ちSi:Al原子比の増加とこのゼオライト系材料の脱アルミニウム化をもたらすと考えられているため、この発見は特に驚くべきものである。したがって、驚くべきことに、晶析生成物のpHの調整によりLEV型骨格構造ゼオライト系材料の分離の非常に簡単となるばかりか、このpHレベルの調整が晶析生成物のX:Y原子比の増加を引き起こさない、特に好ましい実施様態のSi:Al原子比の増加を引き起こさないことがわかった。

【0055】

一回以上の洗浄作業については、考えうるいすれの溶媒を使用することができる。使用可能な洗浄剤は、例えば水、アルコール(例えば、メタノール、エタノール又はプロパノール)、又はこれらの二つ以上の混合物である。混合物の例としては、2種以上のアルコールの混合物、例えば、メタノールとエタノール、又はメタノールとプロパノール、エタノールとプロパノール、メタノールとエタノールとプロパノールの混合物であり、あるいは水と少なくとも一種のアルコールの混合物、例えば水とメタノール、又は水とエタノール、水とプロパノール、水とメタノールとエタノール、水とメタノールとプロパノール、水とエタノールとプロパノール、水とメタノールとエタノールとプロパノールがあげられ

10

20

30

40

50

る。水又は水と少なくとも一種のアルコールの混合物、好ましくは水とエタノールの混合物が好ましく、単一の洗浄剤として蒸留水が極めて好ましい。

【0056】

洗浄剤(好ましくは、洗浄水)の標準ガラス電極で測定したpHが6~8の範囲となるまで、好ましくは6.5~7.5の範囲となるまで、分離されたゼオライト系材料を洗浄することが好ましい。さらに好ましい実施様態においては、この分離されたゼオライト系材料が、洗浄溶媒又は溶媒混合物(好ましくは水、より好ましくは蒸留水)の導電率が1000μS/cm³以下となるまで、より好ましくは500μS/cm³以下、より好ましくは200μS/cm³以下、より好ましくは100μS/cm³以下、さらに好ましくは50μS/cm³以下となるまで洗浄される。

10

【0057】

また本発明の方法は、任意に一段以上の乾燥工程(5)を持つことができ、一般に考えうるいずれの乾燥方法も使用可能である。乾燥法には、好ましくはLEV型骨格構造ゼオライト系材料の加熱乾燥及び/又は真空乾燥が含まれる。可能な本発明の実施様態では、一段以上の乾燥工程が、ゼオライト系材料の噴霧乾燥であってもよく、好ましくは噴霧粒状化であってもよい。

【0058】

少なくとも一段の乾燥工程を含む実施様態において、この乾燥温度は好ましくは25~150の範囲であり、より好ましくは60~140、より好ましくは70~130、さらに好ましくは75~125の範囲である。乾燥時間は好ましくは2~60時間の範囲であり、より好ましくは6~48時間の範囲、さらに好ましくは12~24時間の範囲である。

20

【0059】

また少なくとも一回の乾燥工程に加えてあるいはこれに代えて、本発明の方法は、LEV型骨格構造ゼオライト系材料の乾燥工程の後に焼成工程を持つことが好ましい。原則としてこの好ましい焼成工程のために用いられる温度とその時間に関して、本発明において特に制限はない。例えばこの焼成を300~900の範囲の温度で行うことができるが、この焼成を400~800の範囲の温度で行うことが好ましく、500~700がより好ましくは、550~650の範囲の温度で行うことがさらに好ましい。また例えばこの焼成を適宜1~48時間行うことができ、小生は好ましくは2~36時間、より好ましくは4~24時間、より好ましくは6~20時間、より好ましくは8~12時間、さらに好ましくは9~11時間行なわれる。

30

【0060】

本発明の方法によれば、工程(2)で晶析させたゼオライト系材料を、任意に少なくとも一回のイオン交換処理工程(6)にかけてもよい。本発明の「イオン交換」は一般的には、ゼオライト系材料中に含まれる非骨格イオン性元素及び/又は分子の、適当なイオン性元素及び/又は分子、好ましくは適当なイオン性元素での交換をさす。

【0061】

一般に一種以上の適当なイオン性元素及び/又は分子を用いる考えうるいずれのイオン交換処理も、このゼオライト系材料に実施可能である。好ましくは、H⁺とNH₄⁺、Sr、Zr、Cr、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ru、Rh、Pd、Ag、Os、Ir、Pt、Auおよびこれらの二つ以上の混合物からなる群から選ばれる、より好ましくはH⁺とNH₄⁺、Sr、Cr、Fe、Co、Ni、Cuおよびこれらの二つ以上の混合物からなる群から選ばれる、さらに好ましくはH⁺とNH₄⁺、Fe、Cuおよびこれらの二つ以上の混合物からなる群から選ばれる少なくとも一種のカチオン及び/又はカチオン性元素を、イオン性元素として使用することが好ましい。さらに好ましい実施様態では、この少なくとも一種のカチオン及び/又はカチオン性元素が好ましくはSrとZr、Cr、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ru、Rh、Pd、Ag、Os、Ir、Pt、Auおよびこれらの二つ以上の混合物からなる群から選ばれ、より好ましくはSr、Cr、Fe、Co、Ni、Cuおよびこれらの二つ以上の混合物からなる群から選ばれ、さらに好ましくは

40

50

この少なくとも一種のカチオン及び／又はカチオン性元素がC_u及び／又はF_eを含むか、これらからなる。本発明の特に好ましい実施様態においては、このLEV型骨格構造ゼオライト系材料が、まず中間カチオン及び／又はカチオン性元素での、特にH⁺及び／又はNH₄⁺でのイオン交換にかけられることなく、他のイオン交換処理に、より好ましくは一種以上の上記のカチオン及び／又はカチオン性元素でのイオン交換にかけられる。

【0062】

したがって、本発明のもう一つの大きな利点は、このLEV型骨格構造ゼオライト系材料を、アルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属を、特にアルカリ金属を含むゼオライト系材料の場合に、特に上記材料中にナトリウム及び／又はカリウムが含まれている場合にそうであるように、最初にH⁺及び／又はNH₄⁺などのカチオン及び／又はカチオン性元素での中間イオン交換を行うことなく直接イオン交換処理にかけることができるという事実に由来する。したがって、上記の利点に加えて、驚くべきことに本発明の方法がまた、好ましくはイオン交換処理前のゼオライト系材料の分離（3）及び／又は洗浄（4）及び／又は乾燥及び／又は焼成（5）の後で、この晶析生成物を直接、所望の負荷カチオン及び／又はカチオン性元素でイオン交換させてイオン交換LEV型骨格構造ゼオライト系材料の高効率で合成する方法を提供することが分った。10

【0063】

一般に、この好ましい本発明の方法に含まれる分離（3）及び／又は洗浄（4）及び／又は乾燥及び／又は焼成（5）及び／又はイオン交換処理（6）は、この順序で行っても、いずれか考えうる順序や組合せでおこなってもよく、また希望する回数繰り返すことができる。20

【0064】

したがって、本発明の方法は、任意に以下の工程の一つ以上を含む。

【0065】

（3）このLEV型骨格構造ゼオライト系材料を、好ましくは濾過、限外濾過、透析、遠心分離及び／又はデカンテーションにより分離する工程、及び／又は

（4）このLEV型骨格構造ゼオライト系材料を洗浄する工程、及び／又は

（5）このLEV型骨格構造ゼオライト系材料を乾燥する工程、及び／又は

（6）このLEV型骨格構造ゼオライト系材料をイオン交換作業にかける工程。30

【0066】

なお、工程（3）及び／又は（4）及び／又は（5）及び／又は（6）はどの順番で行ってもよく、上記工程の少なくとも一つを好ましくは一回以上繰り返してもよい。

【0067】

本発明の方法は、工程（2）で晶析したゼオライト系材料を分離する工程を、より好ましくは濾過により分離する工程を少なくとも一つ含むことが好ましい。上記好ましい実施様態によれば、少なくとも一回の分離工程の後で、このゼオライト系材料を少なくとも一回の乾燥工程にかけることがさらに好ましく、このゼオライト系材料を、少なくとも一回の洗浄と続く少なくとも一回の乾燥工程にかけることがより好ましい。ある特に好ましい実施様態においては、工程（2）で晶析させたゼオライト系材料が、少なくとも一回の分離工程にかけられ、次いで少なくとも一回の洗浄工程、次いで少なくとも一回の乾燥工程にかけられる。ある特に好ましい実施様態においては、工程（2）で晶析させたゼオライト系材料が、少なくとも一回の分離工程にかけられ、次いで少なくとも一回の洗浄工程、次いで少なくとも一回の乾燥工程にかけられる。40

【0068】

本発明の方法の他の好ましい実施様態では、工程（2）で晶析させたゼオライト系材料が、好ましくは前もってゼオライト系材料を分離（3）及び／又は洗浄（4）及び／又は乾燥（5）することなく、直接少なくとも一回の乾燥工程に、好ましくは噴霧乾燥工程及び／又は噴霧粒状化工程にかけられる。本発明の方法の工程（2）から得られる混合物を直接噴霧乾燥又は噴霧粒状化工程にかけるということは、单一工程で分離と乾燥が行えるという長所をもつ。したがって、本発明のこの実施様態では、合成後の後処理工程の数が50

最小に抑えられたさらに好ましい方法が与えられるため、高効率方法でこのL E V型骨格構造ゼオライト系材料を得ることができる。工程(2)でゼオライト系材料が得られた直後に噴霧乾燥を行う上記の好ましい実施様態では、あるいはこれに代えて、ゼオライト系材料を分離(3)及び/又は洗浄(4)及び/又は乾燥及び/又は焼成(5)するいずれか一種以上の工程及び/又はこのゼオライト系材料を一回以上のイオン交換処理(6)にかける工程代えて、あるいはこれらの工程の直後に、このゼオライト系材料を噴霧乾燥する工程を追加することがさらに好ましい。

【0069】

本発明はまた、本発明の方法で得られるか、本発明の方法で得ることのできるL E V型骨格構造ゼオライト系材料を与える、考えうるいずれかの方法で得られるL E V型骨格構造ゼオライト系材料に関する。なお、ある好ましい実施様態においては、このゼオライト系材料は非イオン交換のものである。本発明の意味する範囲内では、このL E V型骨格構造ゼオライト系材料が「非イオン交換」であるとは、これがいずれの型のイオン交換処理にも、特に本発明の方法の工程(2)での晶析で得られたゼオライト系材料中に含まれるカチオン及び/又はカチオン性元素の交換を伴うイオン交換処理にかけられていないことをいい、「非イオン交換」であるとは、好ましくは本発明の好ましい実施様態においてpH調整の際に行われるゼオライト系材料のH⁺及び/又はOH⁻での交換はいずれも含まれない。

【0070】

したがって、本発明はまた、本発明の方法で得ることのできる及び/又は得られるL E V型骨格構造ゼオライト系材料で、特に上に説明した本発明の方法のいずれかの実施様態又は好ましい実施様態で得ることのできる及び/又は得られるL E V型骨格構造ゼオライト系材料で、好ましくは非イオン交換であるものに関する。

【0071】

本発明はまた、非イオン交換のYO₂と任意にX₂O₃を含むL E V型骨格構造ゼオライト系材料であって、Yは四価の元素であり、Xは三価の元素であり、該ゼオライト系材料が、100質量%のXに対して3質量%以下の一種以上の金属Mを含み、好ましくは3質量%以下、より好ましくは1質量%以下、より好ましくは0.5質量%以下、より好ましくは0.1質量%以下、より好ましくは0.005質量%以下、より好ましくは0.001質量%以下、より好ましくは0.0005質量%以下、より好ましくは0.0001質量%以下の一種以上の金属Mを含み、さらに好ましくは該ゼオライト系材料が金属Mを含まず、Mがナトリウム又はカリウム、好ましくはナトリウムとカリウム、より好ましくはアルカリ金属の群であり、さらに好ましくはMがアルカリ金属及びアルカリ土類金属の群であるゼオライト系材料に関する。本発明の好ましい実施様態においては、上記ゼオライト系材料が本発明の意味する範囲内の非イオン交換ゼオライト系材料であるなら、これを本発明の方法のいずれか一つの実施様態又は好ましい実施様態で得ることができ及び/又は得られる。

【0072】

原則として、L E V型骨格構造ゼオライト系材料がYO₂とX₂O₃の両方を含む本発明の好ましい実施様態においては、この非イオン交換ゼオライト系材料は、考えうるいずれのY:X原子比をもっていてもよい。したがって、例えば、このゼオライト系材料のY:X原子比は、1~200の範囲内のいずれでもよく、このゼオライト系材料のとるY:X原子比は、好ましくは1~100、より好ましくは2~50、より好ましくは5~30、より好ましくは7~20、より好ましくは8~15、さらに好ましくは9~14である。

【0073】

さらに好ましい実施様態では、Yが、SiとSn、Ti、Zr、Geおよびこれらの二つ以上の混合物からなる群から選ばれ、Yは好ましくはSiである。また、X₂O₃を含む好ましい実施様態では、Xが、AlとB、In、Gaおよびこれらの二つ以上の混合物からなる群から選ばれることができさらに好ましく、Xは好ましくはAl及び/又はBであり、より好ましくはAlである。

10

20

30

40

50

【0074】

本発明の好ましい実施様態においては、このLEV型骨格構造ゼオライト系材料は、少なくとも以下の反射をもつX線回折パターンをもつ：

【0075】

【表1】

| 強度 (%) | 回折角 $2\theta/\text{°}$ [Cu K(α 1)] |
|-----------|--|
| [21 – 50] | [10.75 – 11.37] |
| [18 – 30] | [13.21 – 13.77] |
| [52 – 68] | [17.23 – 17.77] |
| [49 – 58] | [20.93 – 21.50] |
| 100 | [21.89 – 22.43] |
| [34 – 54] | [28.53 – 29.09] |
| [36 – 69] | [32.28 – 32.78] |
| [9 – 23] | [51.67 – 52.23] |
| [6 – 16] | [55.75 – 56.36] |

10

20

【0076】

なお、100%は、このX線粉末回折パターン中の最大ピークの強度である。

【0077】

好ましくは、このLEV型骨格構造ゼオライト系材料は、少なくとも以下の反射を含むX線回折パターンをもつ：

【0078】

【表2】

30

| 強度 (%) | 回折角 $2\theta/\text{°}$ [Cu K(α 1)] |
|-----------|--|
| [27 – 45] | [10.87 – 11.25] |
| [21 – 27] | [13.32 – 13.66] |
| [55 – 65] | [17.34 – 17.66] |
| [50 – 56] | [21.04 – 21.39] |
| 100 | [22.00 – 22.32] |
| [38 – 50] | [28.64 – 28.98] |
| [42 – 62] | [32.38 – 32.68] |
| [12 – 20] | [51.78 – 52.12] |
| [8 – 14] | [55.87 – 56.23] |

40

【0079】

なお、100%は、このX線粉末回折パターン中の最大ピークの強度である。

【0080】

50

さらに好ましい本発明の実施様態においては、LEV型中の少なくとも一部のY原子が、一種以上の元素で同形置換されている。一般に、Yは適当ないずれの元素で同形置換されてもよく、その一種以上の元素は、好ましくはB、Fe、Ti、Sn、Ga、Ge、Zr、V、Nb、Cu、Zn、Li、Beおよびこれらの二つ以上の混合物からなる群から選ばれ、その一種以上の元素は、より好ましくはB、Fe、Ti、Sn、Zr、Cuおよびこれらの二つ以上の混合物からなる群から選ばれ、この一種以上の元素はさらに好ましくはTi及び/又はBであり、好ましくはTiである。他の特に好ましい本発明の実施様態においては、この一種以上の元素がCuを含む。この一種以上の元素はCuであることが好ましい。他の特に好ましい本発明の実施様態においては、この一種以上の元素がFeを含む。この一種以上の元素はFeであることが好ましい。一般に、ゼオライト系材料のLEV型骨格中の同形置換が好ましいY原子の量に関しては、特に本発明に制限はない。好ましい実施様態においては、一種以上の元素で置換されるYO₂のモル比が5~100の範囲であり、好ましくは10~80、より好ましくは20~70、さらに好ましくは25~65の範囲である。10

【0081】

また、本発明では、このLEV型骨格構造ゼオライト系材料の表面積に関して特に制限はない。したがって、上記材料のもつ表面積は、50~1,200m²/gの範囲のいずれでもよく、特定の実施様態ではこの表面積が好ましくは200~950m²/gの範囲であり、より好ましくは500~900m²/g、より好ましくは600~850m²/g、さらに好ましくは650~800m²/gの範囲である。しかしながら、本発明の特に好ましい実施様態においては、このLEV型骨格構造ゼオライト系材料の、また好ましくは焼成したゼオライト系材料のもつDIN66135によるBET表面積は、650~1,100m²/gの範囲内であり、好ましくは750~1,050m²/g、より好ましくは800~1,000m²/g、より好ましくは820~900m²/g、さらに好ましくは840~865m²/gの範囲内である。20

【0082】

したがって、さらに驚くべきことに、上記の本発明の利点に加えて、既知のLEV型骨格構造ゼオライト系材料と較べて、特にアルカリ金属及び/又はアルカリ土類金属を使用する方法で得ることのできるあるいは得られるLEV型骨格構造ゼオライト系材料と較べて、特にナトリウム及び/又はカリウムを使用する方法で得ることのできるあるいは得られるLEV型骨格構造ゼオライト系材料と較べて特に高い表面積をもつ本発明のLEV型骨格を有するゼオライト系材料が提供できることが分った。30

【0083】

また、本発明の方法に関して上述したように、本発明のゼオライト系材料はまた、一種以上の考えうるいずれかのLEV型骨格構造をもつゼオライトを、もしこの一種以上のゼオライトがYO₂と任意にX₂O₃を含み、YO₂とX₂O₃がそれぞれ好ましくは少なくとも一部その中に骨格元素として含まれているなら、含むことができる。本発明の好ましい実施様態においては、このゼオライト系材料が、レビ沸石とLZ-132、NU-3、RUB-1、ZK-20、ZSM-45、RUB-50およびこれらの二つ以上の混合物からなる群から選ばれる一種以上の以上ゼオライトを含む。このゼオライト系材料はRUB-50を含むことが特に好ましい。40

【0084】

その用途の具体的なニーズにより、本発明の材料は、上述の分離法（例えば、カンテーション、濾過、遠心分離又は噴霧）により得られる粉末、噴霧粉末又は噴霧粒状物の形で使用できる。

【0085】

多くの工業用途では、ユーザー側では、このゼオライト系材料を、粉末又は噴霧材料として（即ち母液からこの材料を分離し、任意に洗浄と乾燥、また続く焼成を行って得られた粉末又は噴霧材料として）用いるのではなく、さらに加工して成型物としたゼオライト系材料を使用することが望ましいことが多い。このような成型物が、特に多くの工業用ブ50

口セスで必要とされており、例えば、本発明のゼオライト系材料が触媒又は吸着剤として使用される多くのプロセスで必要とされている。

【0086】

したがって、本発明はまた、成型物中に含まれている本発明のLEV型骨格構造ゼオライト系材料に関する。

【0087】

一般にこの粉末又は噴霧材料は、他の化合物を使用しなくても、例えば適当な成形法で成型して所望構造（例えば、板状、円柱状、球状など）の成型物を得ることができる。

【0088】

この粉末又は噴霧材料を、適当な耐火性バインダーと混合するか、これを塗布することが好ましい。一般に好適なバインダーは、ゼオライト物質粒子間に、無バインダーでの物理吸着を超える接着及び/又は結合をもたらす全ての化合物である。このようなバインダーの例には、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 TiO_2 、 ZrO_2 又は MgO などの金属酸化物や、粘土、又は2つ以上のこれらの化合物の混合物が含まれる。使用可能な天然の粘土には、モンモリロナイトとカオリン族（この族には、準ベントナイトが含まれる）や、主たる鉱物要素がハロイサイト、カオリナイト、ジッカイト、ナクル石、又はアナウキサイトであるディキシー、マクナミー、ジョージア・アンド・フロリダ粘土などの名前で知られるカオリンである。このような粘土は、最初に採掘した原料の状態で使用してもよいし、まず焼成、酸処理又は化学処理にかけたものを使用してもよい。また、本発明のゼオライト系材料を、多孔性のマトリックス材料（例えば、シリカ-アルミナやシリカ-マグネシア、シリカ-ジルコニア、シリカ-トリア、シリカ-ベリリア、シリカ-チタニア）や三元系組成物（例えば、シリカ-アルミナ-トリアやシリカ-アルミナ-ジルコニア、シリカ-アルミナ-マグネシア、シリカ-マグネシア-ジルコニア）と複合化させることもできる。

10

20

【0089】

したがって、本発明の触媒を、いずれかの他の適当な形状の押出物、ペレット、板又は粒子の形で、粒子状触媒の充填床としての用途、又は板やサドル、チューブなどの成型物として供給することもできる。

【0090】

また好ましくは、任意に上述のように適当な耐火性バインダーとの混合又はこれらでの塗布の後で、この粉末又は噴霧材料を、例えば水でスラリーとし、これを適当な耐火性担体上に塗布してもよい。このスラリーは、さらに他の化合物を、例えば安定剤や脱泡剤、助触媒などを含んでいてもよい。通常、この担体は、「ハニカム」担体と呼ばれる部品を含み、この部品は内部に複数の微細な平行ガス流路を持つ一種以上の耐火性物質を含んでいる。このような担体は先行技術から公知であり、コーチェライトなど適当ないずれの材料からできていてもよい。

30

【0091】

一般に、上述のゼオライト系材料は、モレキュラーシープ、吸着剤、触媒、触媒支持体又はこれらのバインダーとして使用できる。例えば、このゼオライト系材料は、ガス又は液体の乾燥や分子の選択的分離（例えば、炭化水素類又はアミドの分離）のためのモレキュラーシープとして、またイオン交換体として、化学担体として、吸着剤特に炭化水素又はアミドの分離用の吸着剤）として、あるいは触媒として使用できる。本発明のゼオライト系材料を触媒及び/又は触媒支持体として使用することが最も好ましい。

40

【0092】

本発明の好ましい実施様態においては、本発明のゼオライト系材料は、触媒プロセスにおいて、好ましくは触媒及び/又は触媒支持体として、より好ましくは触媒として使用される。一般に本発明のゼオライト系材料は、好ましくは少なくとも一種の有機化合物の変換を行う、より好ましくは少なくとも一種の炭素-炭素及び/又は炭素-酸素及び/又は炭素-窒素結合をもつ有機化合物の変換、より好ましくは少なくとも一個の炭素-炭素及び/又は炭素-酸素結合を持つ有機化合物の変換、さらに好ましくは少なくとも一個の炭素-炭素結合をもつ有機化合物の変換を行う考え方るいすれかの触媒プロセスの触媒及び

50

/又は触媒支持体として使用できる。特に好ましい本発明の実施様態においては、このゼオライト系材料が、メタノールからオレフィンへの(MTO)反応、エチレンからプロピレンへの(ETP)反応またメタノールとエチレン(CME)の共反応のいずれか一つ以上の触媒及び/又は触媒支持体として使用される。

【0093】

本発明の他の実施様態によれば、本発明のゼオライト系材料を、少なくとも一個の窒素-酸素結合をもつ少なくとも一種の化合物の変換の触媒プロセスで用いることが好ましい。本発明で特に好ましいのは、このLEV型骨格構造ゼオライト系材料の酸化窒素 NO_x の選択的還元のための、また NH_3 の酸化(特に。ディーゼル系の NH_3 スリップ(未反応 NH_3)の酸化)、 N_2O の分解のための選択的接触還元(SCR)プロセスの触媒及び/又は触媒支持体としての利用である。本発明で用いられる用語の酸化窒素、 NO_x は、窒素の酸化物であり、特に一酸化二窒素(N_2O)と一酸化窒素(NO)、三酸化二窒素(N_2O_3)、二酸化窒素(NO_2)、四酸化二窒素(N_2O_4)、五酸化二窒素(N_2O_5)、窒素過酸化物(NO_3)である。本発明の特に好ましい実施様態においては、少なくとも一種の窒素-酸素結合をもつ少なくとも一種の化合物の変換のための触媒プロセスで用いられるゼオライト系材料は、Cu及び/又はFeを含み、より好ましくはCuを含む。

【0094】

したがって、本発明はまた、適当な還元条件下で NO_x を含む流体を本発明のLEV型骨格構造ゼオライト系材料を含む触媒に接触させて酸化窒素 NO_x を選択的に還元する方法に関し、また適当な酸化条件下で NH_3 を含む流体を本発明のLEV型骨格構造ゼオライト系材料を含む触媒に接触させて NH_3 を酸化する、特にディーゼル系中の NH_3 スリップを酸化する方法、適当な分解条件下で N_2O を含む流体を本発明のLEV型骨格構造ゼオライト系材料を含む触媒に接触させて N_2O を分解する方法、適当な条件下で排出流を本発明のLEV型骨格構造ゼオライト系材料を含む触媒に接触させて、予混合圧縮着火燃焼(HCCI)エンジンなどの先進排出システムで排出物をコントロールする方法、本発明のLEV型骨格構造ゼオライト系材料を添加物として用いる流体触媒クラッキング FCC方法、適当な変換条件下で化合物を本発明のLEV型骨格構造ゼオライト系材料を含む触媒に接触させて有機化合物を変換する方法、本発明のLEV型骨格構造ゼオライト系材料を含む触媒を使用する「定置源」方法に関する。

【0095】

したがって、本発明はまた、酸化窒素 NO_x を選択的に還元する方法で、酸化窒素 NO_x を含むガス流、好ましくはアンモニアと尿素も含むガス流を本発明のゼオライト系材料又は本発明により得ることのできるあるいは得られるゼオライト系材料で、好ましくは成型物触媒の形のもの、より好ましくはゼオライト系材料が適当な耐火性担体上に、より好ましくは「ハニカム」担体上に担持された成型物触媒に接触させる方法に関する。

【0096】

本発明のゼオライト系材料又は本発明により得ることのできるあるいは得られるゼオライト系材料を含む触媒を用いて還元される酸化窒素は、いずれの方法で作られたものであってもよく、例えば排ガス流であってもよい。特に、アジピン酸や硝酸、ヒドロキシルアミン誘導体、カブロラクタム、グリオキサール、メチル-グリオキサール、グリオキシリ酸の製造工程で得られた排ガス流、また窒素含有材料の燃焼工程で得られた排ガス流があげられる。

【0097】

最も好ましくは、本発明のゼオライト系材料又は本発明により得ることのできるあるいは得られるゼオライト系材料は、成型物触媒として、より好ましくはこのゼオライト系材料が適当な耐火性担体上に、より好ましくは「ハニカム」担体上に担持された成型物触媒として、酸化窒素 NO_x の選択的還元のために、即ち酸化窒素の選択的接触還元のために用いられる。特に、本発明のゼオライト系材料が触媒活性物質として用いられる酸化窒素の選択的還元は、アンモニア又は尿素の存在下で行われる。定置型の動力装置にはアンモニアが好ましい還元剤であるが、移動型のSCRシステムには尿素が好ましい還元剤であ

10

20

30

40

50

る。通常、このSCRシステムは、エンジンや車両の設計に組み込まれており、また通常、以下の主要部品：本発明のゼオライト系材料を含むSCR触媒と；尿素貯蔵タンク；尿素ポンプ；尿素供給システム；尿素噴射器／ノズル；それぞれの制御装置を含んでいる。このような基材は公知であり、通常耐火性セラミック又は金属性材料から形成される。

【0098】

特に好ましいのは、本発明により得ることのできるあるいは得られる本発明のゼオライト系材料又はこのゼオライト系材料を含む触媒の化学量論的な燃焼に必要なものより過剰の空気を使う燃焼条件で、即ち希薄条件で運転する内部燃焼エンジンからの、特にディーゼルエンジンからの排ガスから酸化窒素NO_xを除去するための利用である。

【0099】

したがって、本発明はまた、化学量論的な燃焼に必要なものより過剰の空気を使う燃焼条件で、即ち希薄条件で運転する内燃機関、特にディーゼルエンジンの排ガスからの酸化窒素NO_xの除去方法であって、本発明のゼオライト系材料又は本発明により得ることのできるあるいは得られるゼオライト系材料を含む触媒が触媒活性物質として用いられているものに関する。

【0100】

本発明はしたがって、本発明のゼオライト系材料の特に触媒及び／又は排ガス処理の分野での利用であって、上記排ガス処理が工業用及び自動車排ガス処理を含むものに関する。これらの用途や他の用途において、本発明のゼオライト系材料は、例えばモレキュラーシーブ、触媒及び／又は触媒支持体として使用できる。

【0101】

また、本発明によれば、この有機テンプレート非含有のゼオライト系材料が有機化合物の分子捕捉に使用されることが好ましい。一般に、いずれの種類の有機化合物もこのゼオライト系材料中に捕捉されるが、この化合物が可逆的に捕捉されて後でゼオライト系材料から再放出可能であることが好ましく、この有機化合物が、温度上昇及び／又は圧力低下により - 好ましくはその変換なしに - 放出されることが好ましい。また、このゼオライト系材料が、その分子構造の微多孔系に浸入可能な大きさの有機化合物の補足に用いられることが好ましい。さらに他の本発明の実施様態では、捕捉された化合物が、少なくとも部分的に化学誘導体及び／又は分解生成物に変換された後で、好ましくはその熱分解生成物へ変換された後で放出される。

【0102】

したがって本発明はまた、本発明の実施様態および好ましい実施様態のゼオライト系材料のモレキュラーシーブ、触媒、触媒支持体としての及び／又は吸着剤としての利用に関する。このゼオライト系材料は、化学化合物の分子捕捉剤として、触媒として及び／又は触媒支持体として使用することが好ましい。

【0103】

特定の触媒的組成物又は他の目的の組成物の製造に当り、本発明のLEV型骨格構造ゼオライト系材料を、少なくとも一種の他の触媒活性物質と、あるいは目的の用途で活性な材料とブレンドすることも考えられる。少なくとも2種のY:X比率で、好ましくはSi:A1比率で異なる、及び／又は一種以上の他の金属（例えば、一種以上の遷移金属）の存在あるいは非存在で異なる、及び／又は遷移金属などの他金属の具体的な含有量で異なる本発明の材料をブレンドすることもでき、特に好ましい実施様態においては、この一種以上の遷移金属がCu及び／又はFeを、より好ましくはCuを含む。少なくとも2種の異なる本発明の材料を、少なくとも一種の他の触媒活性物質又は目的用途で活性な材料とブレンドすることもできる。

【0104】

好ましい実施様態に関して前述したように、このLEV型骨格構造ゼオライト系材料を支持体上に付着させてもよい。一般に、この基材は、通常触媒の製造に使われるものならいざれの材料であってもよいが、通常セラミックハニカム構造又は金属ハニカム構造を含む。例えば基材の入口面から出口面へ内部に延びる微細な平行ガス流路をもち流路が内部

10

20

30

40

50

を流れる流体に開放されている（ハニカムフロースルーベースとよばれる）ようないずれか適当な基材をモノリス基材を用いてもよい。この流路、即ち流体入口から流体出口へ向かって延びる実質的に線状の流路は、壁面で区切られており、この上に触媒材料が薄膜状に設けられ、流路を通過するガスがこの触媒材料に接触するようになっている。モノリス基材の流路は薄壁の流路であり、いずれか適当な断面形状と大きさとってもよく、例えば台形、長方形、正方形、正弦波状、六角形、卵型、丸型などであってもよい。このような構造は、断面 1 平方インチ (2.54 cm × 2.54 cm) 当り約 60 ~ 約 400 個以上のガス流入孔（即ち、セル）を持っている。

【0105】

この基材はまた壁面流型のフィルター基材で、これらの流路が交互にブロックされていて、ガス流が一方（入口方向）から流路に入り、流路壁面を通過し、他方の方向（出口方向）から流路から出て行くようになっているフィルター基材であってもよい。このフロースルーベース又は壁面流型のフィルターにこの触媒組成物を付着させることができる。壁面流型基材を使用する場合、得られるシステムはガス状の汚濁物とともに粒子状物質を除去ことができる。この壁面流型フィルター基材は、コーデュライト、チタン酸アルミニウム又は炭化ケイ素などの既知材料から作ることができる。壁面流型基材上触媒的組成物の負荷量は、基材の性質、例えば気孔率や壁厚に依存し、通常フロースルーベース基材上の負荷量より小さい。

【0106】

このセラミック基板は、いずれか適当な耐火性材料でできていてよく、例えばコーデュライト、コーデュライト - アルミナ、窒化ケイ素、ジルコンムライト、リチア輝石、アルミナ - シリカマグネシア、ケイ酸ジルコン、ミリマイト、珪酸マグネシウム、ジルコン、ペタル石、 - アルミナ、アルミノケイ酸塩などからできていてよい。

【0107】

本発明のゼオライト系材料が触媒として用いられる本発明の実施様態に有用な基材は、金属性であっても、一種以上の金属や金属合金であってもよい。この金属製基材はいろいろな形状で、例えば波板状又はモノリス状で使用できる。具体的な金属性支持体には、チタンやステンレス鋼などの耐熱金属や金属合金、また鉄を多く含むあるいは鉄が主成分である他の合金が含まれる。このような合金は、ニッケル、クロム及び / 又はアルミニウムの一種以上を含んでいてもよく、これらの金属は、少なくとも 15 質量 % の合金を、例えば 10 ~ 25 質量 % のクロムと 3 ~ 8 質量 % のアルミニウムと最大で 20 質量 % のニッケルを含むことが好ましい。これらの合金は、少量又は微量の一種以上の他の金属、例えばマンガンや銅、バナジウム、チタンなどを含むことができる。これらの金属担体の表面を高温下で、例えば 1000 以上で酸化し、担体表面に酸化物層を形成して合金の耐腐食性を向上させてもよい。このような高温での酸化により、耐火金属酸化物支持体と触媒活性金属成分の基材との結合が強化される。

【0108】

他の実施様態では、本発明の L E V 型骨格構造ゼオライト系材料を連続気泡発泡体基材の上に付着させることができる。このような基材は公知であり、通常耐火性セラミック又は金属性材料から形成される。

【0109】

[図面の説明]

図中に示した粉末 X 線回折パターンは、Cu K - 1 線のジーメンス D - 5000 回折計で記録した。毛細管試料ホルダーは好ましい配向を避けるために用いた。ブラウン社の位置検出型検出器を用いて、8 ~ 96 ° (2) の範囲でステップ幅が 0.0678 ° で回折データを集めた。粉末図面のインデックス付けは、プログラム Treor 90 を用いて POWDER - X で実施した (Treor 90 はパブリックドメインプログラムであり、URL: http://www.chiucr.org/sincris-top/logiciel/ からアクセス可能)。この図では、角度 2 (°) を横軸にとり、強度を縦軸にプロットした。

10

20

30

40

50

【0110】

図1～3は、それぞれ実施例1～3で得られた結晶体のX線回折パターンを示す。図3はさらに、比較用のLEV型骨格構造フッ化ケイ酸アルミニウム化合物 $\text{Al}_{5.4}\text{Si}_{48.6}\text{F}_{0.8}\text{O}_{108}$ の線パターンを含む。

【実施例】

【0111】

実施例1：

13.35kgのジエチルジメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液(20質量%)と252.3gの水酸化アルミニウムをプラスチック受器に入れ、この混合物を10分間攪拌してやや濁りのある溶液を得た。次いで2.7kgのヒュームドシリカ(アエロジル200)を少しづつ加え、得られた混合物を1時間攪拌してミルク様の懸濁液を得た。10

【0112】

この混合物をオートクレーブに移し、6.6kgの水を105で気化させて除き、得られた混合物を次いで自生圧力下150で120時間晶析させた。この反応混合物を室温まで冷却した後では、この反応生成物は、pHが12.6の白色懸濁液であった。この白色懸濁液の少量を磁器性乾燥シャーレに入れ、100で16時間乾燥させて35.5gの白色粉末を得た。

【0113】

元素分析：

Si : 32g / 100g

Al : 2.3g / 100g

元素分析の結果、生成物のSi : Alモル比は約13.4であった。20

【0114】

図1に実施例1の合成で得られた結晶性生成物のXRDを示す。特にこの微結晶生成物のXRD反射パターンは、LEV型ゼオライト骨格構造を示している。

【0115】

実施例2：

実施例1の水熱合成法で得られた1kgの白色懸濁液を晶析生成物から分離し、1.256kgの HNO_3 水溶液(5質量%)で処理して、pHが10.02の懸濁液を得た。この後、47.61gの濃 HNO_3 水溶液(65質量%)を添加して、pHが8.1の極めて粘稠な懸濁液を得た。次いでこの酸性化した混合物に、残りの477.7gの実施例1で得られた白色懸濁液を添加し、pHが8.63の最終混合物を得た。この混合物を濾別し5.7kgの蒸留水で洗浄して、洗液の導電率を $200\mu\text{S}/\text{cm}^3$ 未満とした。得られた湿ケーキを120で16時間乾燥させ、394.2gの白色粉末を得た。30

【0116】

元素分析：

Si : 33g / 100g

Al : 2.4g / 100g

元素分析の結果、生成物のSi : Alモル比は約13.3であった。40

【0117】

図2に実施例2の合成で得られた結晶性生成物のXRDを示す。特にこの微結晶生成物のXRD反射パターン中には典型的なLEV型骨格線状パターンが含まれ、LEV型ゼオライト骨格構造が存在していることを示している。

【0118】

実施例3：

8.038kgの実施例1の水熱合成法で得られた白色懸濁液を、5.14kgの HNO_3 水溶液(10質量%)で処理して、pHが8.2の極めて粘稠な懸濁液を得た。得られた懸濁液を濾別し401の蒸留水で洗浄して、洗液の導電率を $200\mu\text{S}/\text{cm}^3$ 未満とした。得られた湿ケーキを120で16時間乾燥させ、237gの白色粉末を得た。

【0119】

50

元素分析：

S i : 3 4 g / 1 0 0 g
A l : 2 . 5 g / 1 0 0 g

【 0 1 2 0 】

元素分析の結果、生成物の S i : A l モル比は約 1 3 . 1 であった。

【 0 1 2 1 】

図 3 に実施例 3 の合成で得られた結晶性生成物の X R D を示す。特にこの微結晶生成物の X R D 反射パターンは、 L E V 型ゼオライト骨格構造を示している。

【 0 1 2 2 】

実施例 4 :

1 . 5 g のジエチルジメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液 (4 0 質量 %) と 7 8 m g の水酸化アルミニウムを混合して、 2 0 分間攪拌し、 0 . 6 g のヒュームドシリカ (C a b - O - S i l M 5) を添加した。次いでこの混合物を 2 0 m l のテフロン (登録商標) ラインしたオートクレーブに移し、この内で自生圧力下 1 5 0 ° で 3 日間晶析させた。この間、反応容器を 2 0 r p m で回転させた。この反応混合物を室温まで冷却した後で、この反応生成物を 4 k r p m で 5 0 分間遠心分離し、得られた白色固体を蒸留水で繰り返し洗浄した。洗浄後の固体を遠心分離し、 1 0 0 ° で 1 6 時間乾燥させ、得られた白色粉末を 6 0 0 ° で 1 0 時間焼成させた。

【 0 1 2 3 】

実施例 4 の結晶性生成物の表面積を窒素吸着 (D I N 6 6 1 3 5 参照) で測定した。データの分析の結果、 B E T 表面積は 6 0 3 m² / g であった。

【 0 1 2 4 】

得られた生成物を誘導結合プラズマ質量分析 (I C P - M S) で分析したところ、 S i : A l 比は 1 0 であった。

【 0 1 2 5 】

実施例 4 の生成物を²⁷ A l - M A S - N M R で分析したところ、二つのシグナル (5 5 . 9 p p m と - 1 . 3 1 p p m) が現れた。特に、 5 5 . 9 p p m のシグナルは四配位アルミニウムによるものであり、 - 1 . 3 1 p p m のシグナルはより高配位のアルミニウムによる、特に五配位及び / 又は八配位環境のアルミニウムによるものである。

【 0 1 2 6 】

実施例 5 :

実施例 4 の方法を繰り返した。この混合物を 7 日間晶析させた。

【 0 1 2 7 】

実施例 5 の結晶性生成物の表面積を窒素吸着 (D I N 6 6 1 3 5 参照) で測定した。データの分析の結果、 B E T 表面積は 8 6 0 m² / g であった。

【 0 1 2 8 】

実施例 5 で得られた生成物を誘導結合プラズマ質量分析 (I C P - M S) で分析したところ、 S i : A l 比は 1 0 であった。

【 0 1 2 9 】

実施例 6 :

実施例 4 の方法を繰り返した。この混合物を 1 3 日間晶析させた。

【 0 1 3 0 】

実施例 6 の結晶性生成物の表面積を窒素吸着 (D I N 6 6 1 3 5 参照) で測定した。データの分析の結果、 B E T 表面積は 8 4 6 m² / g であった。

【 0 1 3 1 】

実施例 6 の結晶性生成物を誘導結合プラズマ質量分析 (I C P - M S) で分析したところ、 S i : A l 比は 1 0 であった。

【 0 1 3 2 】

比較例 1 :

0 . 2 g の水酸化ナトリウムをプラスチック受器に入れ、攪拌して 1 0 . 9 g の水中に

10

20

30

40

50

溶解させた。次いでこの水酸化ナトリウム溶液に、140.8 g の水性のジエチルジメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液(20.62質量%)を加えた。次いで1.4 g のアルミン酸ナトリウムと1 g のチャバザイト種結晶を、この溶液に加えた。次いで26.6 g のヒュームドシリカ(アエロジル200)を少しづつ加え、得られた混合物を1時間攪拌した。

【0133】

この混合物をオートクレープに移し、自生圧力下130で29.5日間晶析させた。この反応混合物を室温まで冷却した後、遠心分離により得られた白色懸濁液を反応混合物から分離し、得られた白色固体を、洗液のpHが中性となるまで蒸留水で繰り返し洗浄した。次いで得られた固体を120で16時間乾燥させ、さらに550で4時間焼成して11.4 g の白色粉末を得た。
10

【0134】

比較例1の結晶性生成物のエネルギー分散型X線分光学法(EDXS)による電子プローブマイクロ分析の結果、Si:A1モル比は約12.4であった。

【0135】

比較例1の結晶性生成物の表面積を窒素吸着(DIN66135参照)で測定した。データの分析の結果、BET表面積は635 m²/g であった。

【0136】

したがって、実施例5と6得られた生成物の表面積と較べると、本発明の方法で表面積がかなり増加したゼオライト系材料を得ることができることがわかる。特に、驚くべきことに、本発明の方法により、既知の合成法では達成不可能な、特にワンポット合成では達成不可能な表面積を持つLEV型骨格構造ゼオライト系材料を得ることができることがわかった。
20

【0137】

比較例2：

12.92 kg のジエチルジメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液(20.62質量%)をプラスチック受器に入れ、攪拌しながら90.1 g のNaOHをここに溶解した。次いで351.9 g の水酸化アルミニウムを加え、得られた溶液を10分間攪拌して、やや濁りのある溶液を得た。次いで2.74 kg のヒュームドシリカ(アエロジル200)を少しづつ添加し、得られた混合物を1時間攪拌し、次いで135.3 g の実施例3の結晶性生成物を種結晶としてこの混合物に添加し、さらに1時間攪拌してミルク様の懸濁液を得た。
30

【0138】

この混合物をオートクレープに移し、6.2 kg の水を105で気化させて除き、次いで得られた混合物を自生圧力下150で168時間(7日間)晶析させた。この反応混合物を室温まで冷却した後では、この反応生成物は上部に固体のカスを持ち、この下に白色懸濁液が含まれていた。pHが12.35のこの白色懸濁液の一部を反応混合物から分離、遠心分離し、得られる白色固体を、洗液の導電率が200 μS/cm³未満となるまで蒸留水で洗浄した。次いで得られた湿ケーキを120で16時間乾燥させて1.03 kg の白色粉末を得た。
40

【0139】

比較例2の結晶性生成物のエネルギー分散型X線分光学法(EDXS)による電子プローブマイクロ分析の結果、Si:A1モル比は約11.4であった。

【0140】

比較例3：

5.7 kg の比較例2で水熱合成法により得られた白色懸濁液を反応混合物から分離し、3 kg のHNO₃水溶液(10質量%)で処理してpHを9.3とした。次いでこの固体を濾別し、洗液の導電率が200 μS/cm³未満となるまで591の蒸留水で洗浄した。次いで得られた湿ケーキを120で16時間乾燥させて1.56 kg の白色粉末を得た。
50

【0141】

比較例3の結晶性生成物のエネルギー分散型X線分光学法(EDXS)による電子プローブマイクロ分析の結果、Si : Alモル比は約13であった。

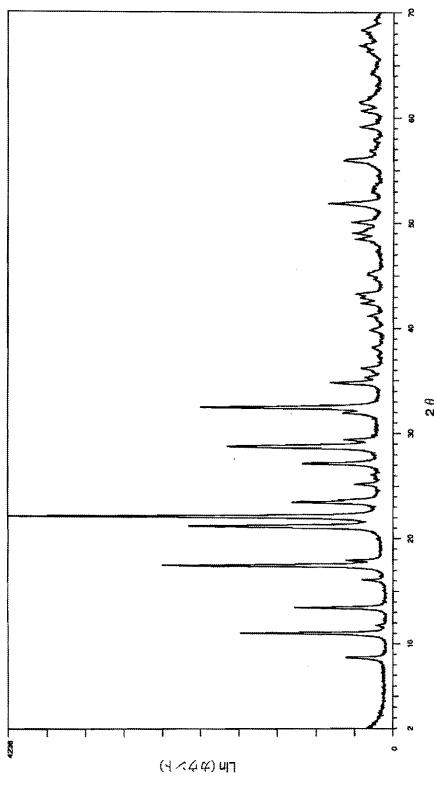
【0142】

したがって、アルカリ金属とアルカリ土類金属の不存在下で行った本発明の実施例1～3の結果を、ナトリウムを用いた比較例2と3の結果と比較すると、かなり意外にも、晶析生成物の酸性化の効果がそのSi : Al比に逆の効果を与えることがわかる。より具体的には、比較例1で得られる結晶性生成物のSi : Al比を、酸性化工程を含む比較例2で得られた生成物のものと比較すると、比較例2の生成物のSi : Alモル比には、酸性化により大きな増加が起こることがわかる。これは実際、酸性化(アルミニノケイ酸塩の酸リーチングを呼ばれる)でよく見受けられる挙動、すなわちSi : Alモル比の増加に相当し、このアルミニノケイ酸塩材料の脱アルミニウムしていること示している。10

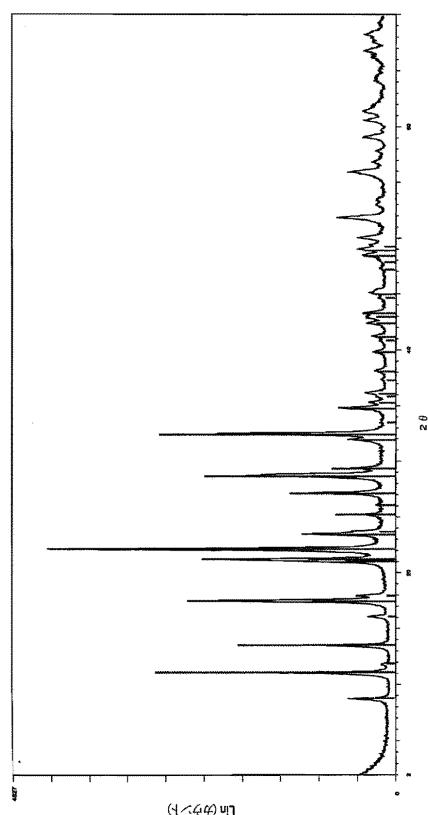
【0143】

しかしながら意外にも、本発明の方法で得られるLEV型骨格構造ゼオライト系材料に関して、この結晶性生成物の酸性化で反対の効果、即ちSi : Alモル比の小さな減少が起こることがわかった。この極めて意外な発見は、他の方法から本発明の方法を区別させるだけでなく、本発明の方法で得ることのできる本発明のゼオライト系材料のユニークな組成や性質を明確に示すものである。

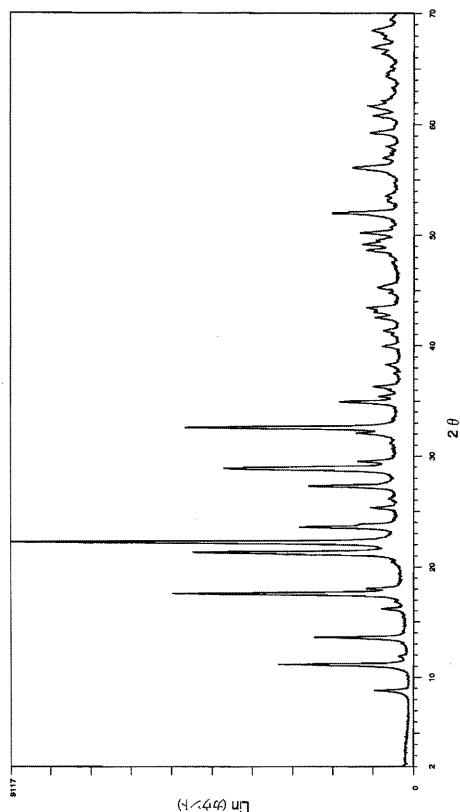
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

- (72)発明者 イルマズ , ビルジ
アメリカ合衆国、ニュージャージー州、07083、モ里斯 アベニュー、1070、ス威ート
、1337
- (72)発明者 ミュラー , ウルリヒ
ドイツ、67435、ノイシュタット、アム、シュテケン、14ア-
- (72)発明者 ブファフ ,マイケ
ドイツ、66539、ノインキルヒエン、ベーゲーエム . - レジツツ - シュトラーセ、142
- (72)発明者 ギース , ヘルマン
ドイツ、45549、シュプロックヘル、アルテ、ベルクシュトラーセ、66
- (72)発明者 シヤオ , フォン - ショウ
中国、130023、チャンチウェン、ミングデ、ロード、22、1-10#
- (72)発明者 辰巳 敏
日本国、215-0021、川崎市麻生区上麻生4-30-2
- (72)発明者 パオ , シンホー
中国、116011、タリエン、チュン、シャン、ロード、457
- (72)発明者 チャン , ウエイピン
中国、116023、リアオニン、タリエン、シティー、シン、シン、ユワン、No. 27-3-
301
- (72)発明者 デ フオス , ディルク
ベルギー、B-3220、ホルスベーク、ベルゲストラート、17
- (72)発明者 イマイ ヒロユキ
日本国東京都町田市南つくし野313 CKすずかけ台434
- (72)発明者 シエ , ピン
中国、チイリン、130011、チョワンチュン、シティー、イーピー、51、ストリート、フィ
フス、ユニット、21、ビルディング、58、チュン
- (72)発明者 チャン , ハイエン
中国、チイリン、130011、チョワンチュン、シティー、イーピー、51、ストリート、フィ
フス、ユニット、21、ビルディング、58、チュン

審査官 佐藤 哲

- (56)参考文献 特開昭60-145910 (JP, A)
特開昭59-078923 (JP, A)
特開昭58-181720 (JP, A)
特表2002-521304 (JP, A)
特表2002-521303 (JP, A)
YAMAMOTO, K. et al., Synthesis and structure analysis of RUB-50, an LEV-type aluminosilicate zeolite, Microporous and Mesoporous Materials, 2009年 8月, Vol. 128, p. 150-157
CAULLET, P. et al., Synthesis of LEV-type zeolite from aqueous nonalkaline fluoride aluminumsilicate gels, Zeolites, 1995年, Vol. 15, p. 139-147
DE LUCA, P. et al., Synthesis and characterization of Al,B-levyne type crystals from gels containing methyl-quinuclidinium ions, Microporous and Mesoporous Materials, 2004年, Vol. 71, p. 39-49

(58)調査した分野(Int.Cl. , DB名)

C01B 33/20 - 39/54
J S T P l u s (J D r e a m I I I)