(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 113950460 A
(43)申请公布日 2022.01.18

(21)申请号 202080040090.0

(22)申请日 2020.06.29

(30)优先权数据
2019-124817 2019.07.03 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2021.11.29

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2020/025524 2020.06.29

(87)PCT国际申请的公布数据
WO2021/002324 JA 2021.01.07

(71)申请人 三井金属矿业株式会社
地址 日本东京都

(72)发明人 妹尾雄一 林克彦 富田惇喜
古川孝裕 菅野明弘

(74)专利代理机构 北京格罗巴尔知识产权代理事务所(普通合伙) 11406
代理人 项军花

(51)Int.Cl.
C01B 39/46(2006.01)
C01B 39/26(2006.01)
C01B 39/04(2006.01)

权利要求书1页 说明书9页

(54)发明名称

沸石的制造方法

(57)摘要

本发明的Si/Al提高的沸石的制造方法包括如下工序:对不使用有机结构导向剂所合成的沸石进行离子交换而制成钠型、质子型或铵型;使离子交换后的沸石与铵盐溶液接触进行脱铝。铵盐优选为草酸铵、氟化铵、六氟硅酸铵、四氟硼酸铵、六氟磷酸铵、六氟钛酸铵或六氟锆酸铵中的任意者。优选将离子交换后的沸石暴露于水蒸气,然后使其与所述铵盐溶液接触。

CN 113950460 A

1.一种沸石的制造方法,其包括如下工序:

对不使用有机结构导向剂所合成的沸石进行离子交换而制成钠型、质子型或铵型,

使离子交换后的沸石与铵盐溶液接触进行脱铝。

2.根据权利要求1所述的制造方法,其中,铵盐为草酸铵、氟化铵、六氟硅酸铵、四氟硼酸铵、六氟磷酸铵、六氟钛酸铵或六氟锆酸铵中的任意者。

3.根据权利要求1或2所述的制造方法,其中,将离子交换后的沸石暴露于水蒸气,然后使其与所述铵盐溶液接触。

4.根据权利要求1～3中任一项所述的制造方法,其中,对与所述铵盐溶液接触后的沸石进行酸处理。

5.根据权利要求1～4中任一项所述的制造方法,其中,沸石为β型沸石或丝光沸石。

沸石的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种沸石的制造方法。

背景技术

[0002] 合成沸石为结晶性铝硅酸盐,具有由其晶体结构带来的亚纳米尺寸的均匀细孔。利用该特征,合成沸石作为仅吸附具有特定大小的分子的分子筛吸附剂、或吸附强亲和力的分子的吸附分离剂、或催化剂基剂而在工业上使用。作为这种沸石之一的β型沸石作为石油化学工业中的催化剂、以及作为汽车尾气处理用吸附剂,目前在世界上大量使用。以往,β型沸石使用有机结构导向剂(以下也称作“OSDA”)进行合成,但近年提出了不使用OSDA的β型沸石的合成方法(参见专利文献1)。同样地,丝光沸石作为石油化学工业中的催化剂,目前也在世界上大量使用。不使用OSDA的丝光沸石的合成法在例如专利文献2中有记载。

[0003] 不使用OSDA所合成的沸石(以下也称作“无OSDA的沸石”)表现出低Si/Al比和高结晶性。基于这一原因,无OSDA的沸石具有低Si/Al比带来的高离子交换能力、高结晶性带来的高耐久性以及高选择性的特点。但是,一般而言,沸石要在广泛的用途中使用,就要考虑与反应物的亲和性(亲疏水性、极性的差异),能够调整为与其使用目的相符的Si/Al比是重要的。即,为了在广泛的用途中利用无OSDA的沸石的高结晶性,需要有在保持结晶性的状态下进行脱铝来调整Si/Al比的技术。

[0004] 作为涉及调整β型沸石的Si/Al比的现有技术,已知有例如专利文献3中所述的技术。专利文献3中,通过离子交换将β型沸石制成铵型,接着将该β型沸石暴露于水蒸气,对暴露后的该β型沸石进行酸处理,从而调整β型沸石的Si/Al比。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:US2012/190534A1

[0008] 专利文献2:日本特开昭58-217425号公报

[0009] 专利文献3:US2017/368539A1

发明内容

[0010] 但是专利文献3中仅记载了Si/Al比大于40的实施例。本发明人对专利文献3所述的技术进行补充试验后发现,以该技术在保持结晶性的状态下获得具有40以下这一较低范围的Si/Al比的β型沸石是困难的。另外发现,以该技术在保持结晶性的状态下获得具有40以下这一较低范围的Si/Al比的丝光沸石同样也是困难的。由于具有Si/Al比为40以下这一较低数值的沸石与具有Si/Al比大于40这样数值的沸石相比含有更多的Al,因此从高离子交换能力和酸位点多的角度出发,在应用上是重要的。因此本发明的技术问题在于,提供一种能够制造在较低的Si/Al比的范围具有高结晶性的沸石的方法。

[0011] 本发明提供一种沸石的制造方法,其包括如下工序:

[0012] 对不使用有机结构导向剂所合成的沸石进行离子交换而制成钠型、质子型或铵

型，

[0013] 使离子交换后的沸石与铵盐溶液接触进行脱铝。

具体实施方式

[0014] 以下基于优选的实施方式对本发明进行说明。以下的说明中“较低的Si/Al比的范围”指的是Si/Al比为40以下的范围。本发明的制造方法具有使不使用OSDA所合成的沸石与铵盐溶液接触的工序，即脱铝的工序。无OSDA的沸石的制造方法在本技术领域中公知，例如在上述专利文献1和2中有记载。

[0015] 对无OSDA的沸石进行脱铝时，优选尽可能不降低沸石的结晶性。为实现该目的，本发明的制造方法中，优选通过使无OSDA的沸石与铵盐溶液接触来进行脱铝。详细而言，优选通过使钠型、质子型或铵型的无OSDA的沸石与铵盐溶液接触来使铝从沸石的骨架结构中脱离，从而得到Si/Al比经调整的沸石。

[0016] 作为本发明制造方法的对象物的沸石的种类并无特别限制。从容易获得较低的Si/Al比的范围的角度出发，沸石优选为β型沸石或丝光沸石。

[0017] 作为所述铵盐，可使用有机铵盐和无机铵盐的任意者。作为有机铵盐，可列举出例如草酸铵等有机酸铵盐。作为无机铵盐，可列举出例如氟化铵、六氟硅酸铵、四氟硼酸铵、六氟磷酸铵、六氟钛酸铵和六氟锆酸铵。这些铵盐可单独使用一种，或将两种以上组合使用。

[0018] 使用铵盐的脱铝可通过在沸石的水分散液中添加铵盐来进行。从维持沸石的结晶性并顺利进行脱铝的角度出发，水分散液中的沸石的浓度优选为0.0033g/mL以上且1g/mL以下，更优选为0.01g/mL以上且0.66g/mL以下，进一步优选为0.033g/mL以上且0.33g/mL以下。

[0019] 作为向所述水分散液添加铵盐的形态，可以是溶液，也可以是粉末状态。其中，以粉末状态使用铵盐的情况下，需要溶于水分散液中。从工业角度出发，优选以水溶液的形态在沸石的水分散液中添加铵盐。从维持沸石的结晶性并顺利进行脱铝的角度出发，沸石的水分散液添加了铵盐溶液后的水溶液中的铵盐的浓度优选为0.01mol/L以上且3mol/L以下，更优选为0.05mol/L以上2mol/L以下，进一步优选为0.1mol/L以上且1mol/L以下。

[0020] 另外，也可以通过合适的酸水溶液和碱水溶液的中和反应在水溶液中直接生成铵盐，从而代替使粉末状态的铵盐溶解于水溶液。例如，通过用氨(NH_3)水溶液中和氟硅酸(H_2SiF_6)水溶液而在液体中直接生成六氟硅酸铵($(NH_4)_2SiF_6$)，可得到与水中溶解六氟硅酸铵粉末时同样的效果。

[0021] 优选以得到的沸石的Si/Al比为后述的比率的方式进行铵盐溶液与离子交换后的沸石的接触。

[0022] 沸石的水分散液与铵盐溶液的混合可以在加热下进行，或者也可以在非加热下进行。在加热下进行混合的情况下，从维持沸石的结晶性并顺利进行脱铝的角度出发，液体的温度优选为0℃以上且100℃以下，更优选为25℃以上且90℃以下，进一步优选为25℃以上且80℃以下。

[0023] 在沸石进行脱铝之前，可以对沸石实施预处理。然后再对沸石进行脱铝。作为预处理，可列举出例如沸石的水蒸气处理。通过对沸石实施预处理，可以促进脱铝。

[0024] 所述预处理优选将沸石制成钠型、质子型或铵型之后进行。作为预处理进行水蒸

气处理的情况下，在水蒸气气氛下静置沸石，或将沸石设置在水蒸气流中等即可。例如使用如US2017/368539A1的图1所示的装置，可使沸石暴露于水蒸气。水蒸气的温度优选为90℃以上且800℃以下，更优选为200℃以上且700℃以下，进一步优选为300℃以上且700℃以下。以水蒸气的温度在该范围为条件，在水蒸气中的暴露时间优选为1小时以上且50小时以下，更优选为2小时以上且20小时以下，进一步优选为5小时以上且20小时以下。

[0025] 无论在脱铝之前是否进行预处理，都可以在脱铝之后进行后处理。作为后处理，优选为酸处理。通过进行酸处理，能够更容易地获得具有高结晶性且具有经调整的Si/Al比的沸石。作为可用于酸处理的酸，可列举出各种矿物酸，例如硝酸、盐酸和硫酸等。这些矿物酸中，优选使用硝酸。

[0026] 用于酸处理的酸水溶液的浓度优选为0.001N以上且20N以下，更优选为0.01N以上且13N以下，进一步优选为0.1N以上且3N以下。需要说明的是，“N”表示当量浓度。相对于脱铝后的沸石1g，酸水溶液的添加量优选为10mL以上且500mL以下，更优选为10mL以上且300mL以下，进一步优选为10mL以上且30mL以下。

[0027] 沸石或沸石的水分散液与酸水溶液的混合可以在加热下进行，或者也可以在非加热下进行。在加热下进行混合的情况下，液体的温度优选为40℃以上且100℃以下，更优选为60℃以上且100℃以下，进一步优选为80℃以上且100℃以下。

[0028] 这样制造出的沸石可以是质子型，也可以是铵型，或者还可以是钠型、钾型、锂型。进而，可以对由本发明的方法制造的沸石进行离子交换，使离子交换部位与过渡金属离子交换。作为可进行离子交换的过渡金属，可列举出例如铁、铜、钴、镍、铬、钼、锰、钒、钛、铈、钌、铂、银、铱等。本发明的沸石为用过渡金属进行了离子交换的状态时，有时作为各种反应的催化剂的性能进一步提高。与过渡金属离子的离子交换可在例如使沸石分散于硝酸铵水溶液中制成铵型β沸石后按照日本特开2014-019601号公报所述的方法进行。

[0029] 本发明的制造方法中，在上述离子交换前后，可进一步进行使沸石的表面存在磷、锆、锌或硅的氧化物的工序。表面具有这些元素的氧化物的沸石可实现表面的酸量被合适地控制，作为针对各种化合物的吸附剂或各种反应的催化剂可更为有用。为了使沸石的表面存在这些元素的氧化物，采用例如浸渗法、蒸发干燥法、或使用硅烷偶联剂、锆偶联剂等偶联剂的表面改性法等即可。至于表面是否存在这些元素的氧化物，可通过例如X射线光电子能谱进行确认。

[0030] 本发明的制造方法中，可以进行使沸石中含有选自钛、锡、锌、铌、钽和锆中的至少一种元素M的工序。这是因为元素M可成为各种化学反应的活性位点。为了使沸石含有元素M，采用例如浸渗法或蒸发干燥法等公知的方法即可。

[0031] 可代替所述工序或在所述工序的基础上，进行使沸石的骨架结构中含有这些元素中至少一种元素M的工序。这是因为多价金属阳离子的负载能力优异和可成为各种化学反应的活性位点。从这些角度出发，以原子比表示的Si/(M+Al)的值优选为4以上且2000以下，更优选为4以上且300以下，进一步优选为4以上且40以下。为了使沸石的骨架结构中含有元素M，采用例如水热合成法、干胶法、固相结晶化法等公知的方法即可。

[0032] 优选基于本发明的方法制造的沸石由X射线衍射测定得到的峰的强度高。由X射线衍射测定得到的峰的强度主要与沸石的结晶性有关。详细而言，在本发明中，将通过X射线衍射测定而观察到的沸石的主峰的衍射强度设为A，将以与上述相同的条件进行X射线衍射

测定得到的、作为美国国家标准与技术研究院公布的标准物质674a的α-氧化铝的(116)面的衍射强度设为B时，作为A相对于B的强度比的A/B的值可视作结晶性的尺度。A/B的值越大，评价该沸石的结晶性越高。

[0033] A/B的值是对作为测定对象的沸石与作为标准物质的α-氧化铝以相同体积混合得到的试样进行X射线衍射测定而获得的。求出由该X射线衍射测定得到的沸石的主峰的强度A和作为标准物质的α-氧化铝的(116)面的衍射强度B，由A和B的值计算出A/B。强度A和B是由X射线衍射测定得到的峰的高度。沸石为β型沸石的情况下，一般在2θ＝22.10度以上且23.58度以下的范围观察到主峰。另一方面，沸石为丝光沸石的情况下，一般在2θ＝25.50度以上且26.00度以下的范围观察到主峰。作为标准物质的α-氧化铝的(116)面的衍射峰一般在2θ＝57.40度以上且57.60度以下的范围观察到。采用(116)面的衍射峰作为α-氧化铝的衍射峰(116)的理由在于，(116)面的衍射峰的附近观察不到沸石的衍射峰，并且(116)面的衍射峰为高强度，因此可提高测定的精度。

[0034] X射线衍射使用例如理学株式会社制造的RINT-TTR III，作为X射线源使用Cu-Kα(0.15406nm、50kV、300mA)来进行测定。以测定范围为2θ＝5～80°，扫描速度为20°/分钟，扫描步距为0.02°的条件进行。衍射强度的解析使用软件“PDXL2”。除去背景后，将Kα1位置作为峰位置，用分裂型伪Voigt函数进行拟合，得到衍射强度的值。

[0035] 基于本发明的方法制造的沸石的Si/Al比优选为4以上且40以下，尤其优选为5以上且35以下。Si/Al比可通过将溶解有沸石的水溶液作为试样，使用ICP发射光谱分析法进行Si和Al的定量分析来求出。

[0036] 如此得到的本发明的沸石在Si/Al比为较低的范围、例如在4以上且40以下的范围具有高结晶性。利用该特性，本发明的沸石可作为各种化合物的吸附剂、各种化学反应的催化剂有利地使用。催化剂的形态并无特别限制，可以采用例如膜状或粒料状的形态。

[0037] 实施例

[0038] 以下，通过实施例对本发明进行更详细的说明。但是本发明的范围不限于所述实施例。

[0039] 〔实施例1〕

[0040] (1)晶种的制备

[0041] 使用四乙基氢氧化铵作为有机结构导向剂，采用以铝酸钠作为氧化铝源、以微粉状二氧化硅(Mizukasil P707)作为二氧化硅源的现有公知的方法，进行165℃、96小时的搅拌加热，合成Si/Al比为9的β型沸石。在电炉中，一边流通空气，一边以550℃对它们进行10小时焙烧，制得不含有机物的晶种。

[0042] (2)无OSDA的β型沸石的制备

[0043] 在纯水13.9g中溶解铝酸钠0.235g和36％氢氧化钠1.828g。将微粉状二氧化硅(Cab-O-sil;M-5)2.024g与β型沸石的晶种0.202g进行混合，将该混合物少量多次地加入所述水溶液并搅拌混合，得到SiO_2/Al_2O_3＝40、Na_2O/SiO_2＝0.275、H_2O/SiO_2＝25这样组成构成的反应混合物。将该反应混合物放入60mL的不锈钢制密闭容器，不进行熟化和搅拌地在140℃、自生压力的条件下静置加热46小时。对密闭容器进行冷却后，对产物进行过滤，温水清洗，得到白色粉末。通过X射线衍射测定，确认该产物为不含杂质的钠型的β型沸石。ICP发射光谱分析的结果，其Si/Al比为5。

[0044] (3)铵型无OSDA的β型沸石的制备

[0045] 将所述钠型的β型沸石1g分散于2mol/L的硝酸铵水溶液30mL中。将该分散液在80℃下保持24小时。然后,进行分散液的过滤,接着用足量的蒸馏水进行清洗,100℃下干燥一晚。如此得到铵型无OSDA的β型沸石。

[0046] (4)无OSDA的β型沸石的脱铝

[0047] 将1g的铵型无OSDA的β型沸石在30mL的纯水中分散,得到分散液。作为脱铝剂,使用六氟硅酸铵。将六氟硅酸铵粉末试剂0.2675g加入所述无OSDA的β型沸石分散液中(相当于六氟硅酸铵水溶液0.05mol/L)。将该溶液在60℃下加热3小时。然后反复进行过滤和用纯水清洗。将得到的含水粉末在100℃下干燥12小时以上。这样,得到Si/Al比为6的无OSDA的β型沸石粉末。

[0048] 〔实施例2〕

[0049] 将实施例1中脱铝所用的六氟硅酸铵水溶液的浓度设为0.1mol/L。除此以外与实施例1相同。

[0050] 〔实施例3〕

[0051] 将实施例1中脱铝所用的六氟硅酸铵水溶液的浓度设为0.3mol/L。除此以外与实施例1相同。

[0052] 〔实施例4〕

[0053] 将实施例1中脱铝所用的六氟硅酸铵水溶液的浓度设为0.5mol/L。除此以外与实施例1相同。

[0054] 〔实施例5〕

[0055] 将实施例1中脱铝所用的六氟硅酸铵水溶液的浓度设为1mol/L。除此以外与实施例1相同。

[0056] 〔实施例6〕

[0057] 将实施例1中脱铝所用的六氟硅酸铵水溶液的浓度设为3mol/L。除此以外与实施例1相同。

[0058] 〔实施例7〕

[0059] 实施例5中,在对无OSDA的β型沸石进行脱铝之后,作为后处理,进行使用硝酸的酸处理。使硝酸分散于水中,得到1mol/L的水溶液。将经脱铝的无OSDA的β型沸石粉末1g与1mol/L的硝酸水溶液30mL混合而进行酸处理。混合的温度为80℃,混合时间为20小时。除此以外与实施例5相同。

[0060] 〔实施例8〕

[0061] 将实施例1中脱铝所用的铵型无OSDA的β型沸石设为10g。另外,脱铝所用的六氟硅酸铵水溶液的浓度设为0.1mol/L,基于六氟硅酸铵水溶液的加热温度为80℃,加热时间为10小时。除此以外与实施例1相同。

[0062] 然后,将经脱铝的无OSDA的β型沸石粉末1g与1mol/L的硝酸水溶液30mL混合而进行酸处理。混合的温度为80℃,混合时间为20小时。

[0063] 〔实施例9〕

[0064] 将实施例1中脱铝所用的铵型无OSDA的β型沸石设为10g。另外,脱铝所用的六氟硅酸铵水溶液的浓度设为0.25mol/L,基于六氟硅酸铵水溶液的加热温度为80℃,加热时间为

10小时。除此以外与实施例1相同。

[0065] 然后，将经脱铝的无OSDA的β型沸石粉末1g与1mol/L的硝酸水溶液30mL混合而进行酸处理。混合的温度为80℃，混合时间为20小时。

[0066] 〔实施例10〕

[0067] 将实施例1中脱铝所用的铵型无OSDA的β型沸石设为10g。另外，脱铝所用的六氟硅酸铵水溶液的浓度设为1mol/L。除此以外与实施例1相同。

[0068] 然后，将经脱铝的无OSDA的β型沸石粉末1g与1mol/L的硝酸水溶液30mL混合而进行酸处理。混合的温度为80℃，混合时间为20小时。

[0069] 〔实施例11〕

[0070] 实施下述工序来代替实施例1的(4)无OSDA的β型沸石的脱铝工序。

[0071] 将40质量％的氟硅酸(H_2SiF_6)水溶液1.695ml与纯水8.25ml混合后，缓慢滴加25质量％NH_3水溶液1.263ml来中和氟硅酸水溶液，使液体中生成六氟硅酸铵。在该中和液中分散2.75g的铵型无OSDA的β型沸石，得到分散液。将该分散液在60℃下持续加热3小时进行脱铝。然后，反复进行过滤和用纯水清洗。将得到的含水粉末在100℃下干燥12小时以上。这样，得到Si/Al比为8的无OSDA的β型沸石粉末。除此以外与实施例1相同。

[0072] 〔实施例12〕

[0073] 实施例11中，在对无OSDA的β型沸石进行脱铝之后，进行使用硝酸的酸处理。具体而言，将经脱铝的无OSDA的β型沸石粉末1g与1mol/L的硝酸水溶液30mL混合而进行酸处理。混合的温度为80℃，混合时间为20小时。除此以外与实施例11相同。

[0074] 〔参考例1〕

[0075] 相对于实施例1，不进行脱铝，将此作为参考例1。

[0076] 〔实施例13〕

[0077] 实施例5中，在对无OSDA的β型沸石进行脱铝之前，进行将该沸石暴露于水蒸气的预处理。使该沸石在水蒸气分压约7kPa的空气流1.2L/分钟、500℃的条件下持续暴露20小时。除此以外与实施例5相同。

[0078] 〔实施例14〕

[0079] 实施例5中，在对无OSDA的β型沸石进行脱铝之前，进行将该沸石暴露于水蒸气的预处理。使该沸石在水蒸气分压约7kPa的空气流1.2L/分钟、700℃的条件下持续暴露20小时。除此以外与实施例5相同。

[0080] 〔参考例2〕

[0081] 相对于实施例13，不进行脱铝，将此作为参考例2。

[0082] 〔比较例1〕

[0083] 根据作为现有技术的US2017/368539A1(背景技术中的专利文献3)，制备经脱铝的无OSDA的β型沸石。

[0084] 即，使硝酸分散于水中，得到0.4mol/L的水溶液。与实施例1同样地，使用晶种合成无OSDA的β型沸石。将该沸石以与实施例13相同的条件暴露于水蒸气，将暴露后的无OSDA的β型沸石1g分散于0.4mol/L的硝酸水溶液17.5mL中混合而进行酸处理。混合的温度为60℃，混合时间为1小时。

[0085] 〔实施例15〕

[0086] (1)无OSDA的丝光沸石的制备

[0087] 将反应混合物放入60mL的不锈钢制密闭容器,不进行熟化和搅拌地在自生压力下静置加热时的温度为150℃、时间为100小时,除此以外,进行与实施例1的(1)和(2)所述步骤相同的步骤,得到白色粉末。通过X射线衍射测定和ICP发射光谱分析可知,该产物为钠型的丝光沸石。ICP发射光谱分析的结果,其Si/Al比为5。

[0088] (2)铵型无OSDA的丝光沸石的制备

[0089] 将所述钠型的丝光沸石1g分散于2mol/L的硝酸铵水溶液30mL中。将该分散液在80℃下保持24小时。然后,进行分散液的过滤,接着用足量的蒸馏水进行清洗,100℃下干燥一晚。如此得到铵型无OSDA的丝光沸石。

[0090] (3)无OSDA的丝光沸石的脱铝

[0091] 将1g铵型无OSDA的丝光沸石分散在30mL的纯水中,得到分散液。作为脱铝剂,使用六氟硅酸铵。将六氟硅酸铵粉末试剂5.35g加入所述无OSDA的丝光沸石分散液(相当于六氟硅酸铵水溶液1mol/L)。将该溶液在60℃下加热3小时。然后反复进行过滤和用纯水清洗。得到的含水粉末在100℃下干燥12小时以上。

[0092] (4)酸处理

[0093] 接着,作为后处理,进行使用硝酸的酸处理。使硝酸分散于水中,得到0.1mol/L的水溶液。将经所述六氟硅酸铵水溶液处理的无OSDA的丝光沸石粉末1g分散于0.1mol/L的硝酸水溶液30mL中混合而进行酸处理。混合的温度为80℃,混合时间为20小时。这样,得到Si/Al比为7的无OSDA的丝光沸石粉末。

[0094] 〔实施例16〕

[0095] 将实施例15中酸处理所用的硝酸水溶液的浓度设为3mol/L。除此以外与实施例15相同。

[0096] 〔参考例3〕

[0097] 相对于实施例15,不进行脱铝。除此以外与实施例15相同。

[0098] 〔比较例2〕

[0099] 与实施例15同样地使用晶种合成无OSDA的丝光沸石。将该沸石以与实施例13相同的条件暴露于水蒸气,将暴露后的无OSDA的丝光沸石1g分散于3mol/L的硝酸水溶液17.5mL中混合而进行酸处理。混合的温度为60℃,混合时间为1小时。

[0100] 〔评价〕

[0101] 对于实施例、比较例和参考例中得到的沸石,用上述方法进行X射线衍射测定,求出上述A、B和强度比A/B的值。并且,进行元素分析,求出Si/Al比。实施例1～12和参考例1的结果如以下的表1所示。实施例13和14以及参考例2的结果如表2所示。比较例1的结果如表3所示。另外,实施例15和16、参考例3以及比较例2的结果如表4所示。

[0102] [表1]

[0103]

	Si/Al比	沸石的衍射强度 A(cps)	标准试样的衍射强度 B(cps)	强度比 A/B
参考例1	5	81885	63755	1.28
实施例1	6	81209	63780	1.27
实施例2	7	85031	63790	1.33
实施例3	8	91475	63750	1.43
实施例4	8	91347	63740	1.43
实施例5	10	92892	63757	1.46
实施例6	13	98512	63752	1.55
实施例7	26	97019	63780	1.52
实施例8	11	75034	63753	1.18
实施例9	16	96768	63785	1.52
实施例10	23	95975	63755	1.51
实施例11	8	107183	63732	1.68
实施例12	26	88709	63733	1.39

[0104] [表2]

[0105]

	Si/Al比	沸石的衍射强度 A(cps)	标准试样的衍射强度 B(cps)	强度比 A/B
参考例2	5	50022	63761	0.78
实施例13	24	76255	63730	1.20
实施例14	33	53509	63728	0.84

[0106] [表3]

[0107]

	Si/Al比	沸石的衍射强度 A(cps)	标准试样的衍射强度 B(cps)	强度比 A/B
比较例 1	13	32321	63753	0.51

[0108] [表4]

[0109]

	Si/Al比	沸石的衍射强度 A(cps)	标准试样的衍射强度 B(cps)	强度比 A/B
参考例3	5	62211	63757	0.98
比较例2	29	27646	63770	0.43
实施例15	7	69798	63757	1.09
实施例16	31	35575	63755	0.56

[0110] 如表1所示,实施例1中得到的β型沸石尽管是对参考例1中得到的β型沸石进行了脱铝,其强度比A/B仍然与参考例为同等程度,因此可知其实现了结晶性高的β型沸石。同样地,对于实施例2～12,可知其也实现了结晶性高的β型沸石。

[0111] 如表2所示,可知进行了水蒸气暴露的预处理的实施例13和14的β型沸石的强度比A/B高,也实现了结晶性高的β型沸石。

[0112] 如表3所示，可知基于现有技术的酸处理进行脱铝的比较例1的β型沸石与实施例1～14中得到的β型沸石相比，强度比A/B低，结晶性低。

[0113] 如表4所示，可知实施例15和16中得到的丝光沸石与基于现有技术的酸处理进行脱铝的比较例2的丝光沸石相比，强度比A/B高，也实现了结晶性高的丝光沸石。

[0114] 产业上的可利用性

[0115] 如上所述，根据本发明，可提供能够制造在较低的Si/Al比的范围具有高结晶性的沸石的方法。