(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第4003014号
(P4003014)
(45)発行日　平成19年11月7日(2007.11.7)　(24)登録日　平成19年8月31日(2007.8.31)

(51)Int.Cl.　　F I
C01B 39/02 (2006.01)　　C01B 39/02
C01B 39/38 (2006.01)　　C01B 39/38

請求項の数 9　(全 15 頁)

(21)出願番号　特願平7-311824
(22)出願日　平成7年11月30日(1995.11.30)
(65)公開番号　特開平8-239211
(43)公開日　平成8年9月17日(1996.9.17)
審査請求日　平成14年11月27日(2002.11.27)
(31)優先権主張番号　9414499
(32)優先日　平成6年11月30日(1994.11.30)
(33)優先権主張国　フランス(FR)

(73)特許権者　591007826
イエフペ
フランス国　９２８５２　リュエイユ　マルメゾン　セデックス　アヴニュ　ド　ボワープレオ　１エ４
(74)代理人　100060874
弁理士　岸本　瑛之助
(74)代理人　100024418
弁理士　岸本　守一
(74)代理人　100079038
弁理士　渡邊　彰
(74)代理人　100083149
弁理士　日比　紀彦

最終頁に続く

(54)【発明の名称】半開放系での均一溶液からのゼオライトおよび中間細孔質固体の合成方法

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
ケイ素をベースとする、またはケイ素およびアルミニウムをベースとするゼオライト、または、ケイ素をベースとする、またはアルミニウムをベースとする、またはケイ素およびアルミニウムをベースとする中間多孔質固体の合成方法であって、
i)　アルキルテトラオルトシリケートおよびトリアルコキシアルミネートの塩基性水溶液およびアルコール溶液からなる群から選ばれる少なくとも一つのＴ元素源（Ｔはケイ素およびアルミニウムからなる群から選ばれる）を含む均一なＴ元素源反応媒質の合成工程と、
ii)　温度２０～２２０℃の反応媒質の加熱工程と、
iii)　前記媒質中で重縮合性化学種の生成を可能にする少なくとも一つの化学剤の、ゼオライトまたは中間多孔質固体の結晶の核生成および増加を確保するように調整された速度での注入工程と
を、この順に連続して含む合成方法。
【請求項２】
前記加熱工程は、１０分～２４時間で行われる、請求項１に記載の方法。
【請求項３】
さらに反応媒質が少なくとも一つの構造化剤を含む、請求項１または２によるゼオライトまたは中間多孔質固体の合成方法。
【請求項４】

さらに反応媒質がゼオライトまたは中間多孔質固体の結晶相の結晶核を含む、請求項１～３のいずれか１項によるゼオライトまたは中間多孔質固体の合成方法。

【請求項５】

４００℃より高い温度で、工程(iii) で得られた溶液の濾過後に得られる結晶の追加焼成工程を含む、請求項１～４のいずれか１項による合成方法。

【請求項６】

Ｔ元素源は、シリカ、アルミナ、またはシリカおよびアルミナを含む塩基性水溶液である、請求項１～５のいずれか１項による合成方法。

【請求項７】

化学剤は、酸、アルコール、アルミン酸塩水溶液および構造化剤の水溶液からなる群から選ばれる（ただし、構造化剤が工程ｉ）の反応媒質に当初から含まれる場合には、構造化剤の水溶液は、該群から除かれる）、請求項６による方法。

【請求項８】

Ｔ元素源は、テトラオルトシリケートケイ素Ｓｉ（ＯＲ）$_4$、および／またはトリアルコキシアルミネートＡｌ（ＯＲ）$_3$ のアルコール溶液である、請求項１～５のいずれか１項による合成方法。

【請求項９】

化学剤は、水、合成温度での分解によって水の生成を生じる化合物および構造化剤の水溶液からなる群から選ばれる（ただし、構造化剤が工程ｉ）の反応媒質に当初から含まれる場合には、構造化剤の水溶液は、該群から除かれる）、請求項８による方法。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ゼオライトと、四価の元素の酸化物をベースとする中間多孔質固体との新規合成方法を対象とする。より詳しくは、本発明は、ゼオライトと、ケイ素および／またはアルミニウムをベースとする、もしくはケイ素をベースとする、もしくはアルミニウムをベースとする中間多孔質固体との四面体形態ＴＯ$_4$ で該中間多孔質固体の三次元骨格構造を構成する合成方法に関する。

【０００２】

【従来技術および解決すべき課題】

ゼオライトは、結晶化三次元網状組織構造シリケートである。その三次元構造は、頂点を共有する四面体ＴＯ$_4$ の組合わせによって組立てられ、二つの異なる四面体は、共有の酸素のみを有する。最も一般的なアルミノシリケート型ゼオライトでは、Ｔは四価のケイ素および三価のアルミニウムである。アルミノシリケート型骨格構造の分子サイズの空洞および孔路は、四面体中の三価のアルミニウムの存在に関係する、仕込原料の不足を補償するカチオンを受け入れる。

【０００３】

骨格構造内にＡｌ元素およびＳｉ元素を含むゼオライトの化学組成は、下記近似式によって表わされうる：

【０００４】

$M_{2/n}O, Al_2O_3, _xSiO_2$

【０００５】

（式中、

・Ｍは、ｎ価のカチオン、例えばアルカリ、アルカリ土類または有機カチオンを表わし、

・ｘは、ゼオライトの構造に応じて、２～無限の間で変化し、ｘが無限の場合、ゼオライトは微多孔(microporeuse)シリカである。）

ゼオライトの各型は、識別できる多孔質構造を有する。ゼオライトの一つの型から別の型への細孔のサイズおよび形態の変化は、異なる吸着および触媒性能を誘発させる。いくつかのサイズおよび形態の分子のみが、特別な型のゼオライトの細孔内に入ることが可能である。同様に、化学組成、特に、イオン交換が可能な補償カチオンの性質は、吸着の選択

性において、特にこれらのゼオライトの触媒性能において作用する重要な要因である。
【０００６】
その形状選択性特性およびカチオン交換特性により、ゼオライトは、吸着（ガスの乾燥、芳香族化合物の分離等）と同じく触媒作用（接触クラッキング、水素化分解、異性化等）において、工業的に盛んに使用される。秩序立った中間多孔質固体（国際特許出願番号WO 91/11390および"Nature"368 巻、p.317 、1994年3 月24日発行）に関しては、現在において、何ら工業的な適用は存在していない。中間多孔質固体の工業的適用に関しては、いくつかの特許、例えば米国特許US-A-5105051およびUS-A-5134241が挙げられる。
【０００７】
多数のアルミノシリケート型ゼオライトが自然界に存在するにも拘らず、新規特性を有する物質の探求は、近年来において、ゼオライト構造を有するアルミノシリケートの幅広い多様性を備える合成に集中された。合成が成功した多数の構造のうちでは、例として、Ｙ型ゼオライト（米国特許US-A-3130007）、ＺＳＭ－５またはＭＦＩ型ゼオライト（米国特許US-A-3702886）、ＺＳＭ－１２型ゼオライト（米国特許US-A-3832449）およびＺＳＭ－２２型ゼオライト（米国特許US-A-4481177）が挙げられうる。より最近では、秩序立った中間多孔質固体が、界面活性である有機構造化剤(structurant) を使用することによって合成された。
【０００８】
ゼオライトの合成は、一般にはシリカゲル、またはシリカとアルミナとのゲルを原料として行なわれ、該ゲルのゼオライト結晶への転換は、水熱方法によって行なわれる。一般に認められる合成のメカニズムは、溶解－再結晶のメカニズムである。結晶の形成は、存在するシリケートとアルミノシリケートとのいくつかの化学種の間の縮合反応に次いで液体相で行なわれ、ゲルの固体相は、液体相に関して、連続する溶解によって反応体の槽の役割をする。これらの反応は、一般にはOH^-であるが同様にF^-である動態化剤の存在によって可能になり（各々、塩基性媒質または中性さらには酸性媒質での合成）、該動態化剤によって、重縮合しうる化学種の溶液による移行が可能になる。さらに反応媒質は、いわゆる構造化剤を含み、該構造化剤は、結晶作用の際に、このように骨格構造の構築を調整し、かつ確立される相互作用によって組織(texture) の安定性に寄与する、骨格構造の微細孔空洞内に組込まれる。これらの構造化剤は、無機または有機質であってよい。
【０００９】
ゼオライトは、準安定状態の化合物であるので、ゲルから出発して形成されたゼオライトの性質は、従来の熱力学的パラメーター（ゲルの全体組成、温度、圧力）のみではなく、ゲルの“反応性”に関係する、いわゆる“動力学的”要因にも依存する。ゲルのこの反応性は、液体相中で達した“過飽和”のレベルを一部調節して、ゲルの調製方法（ゲルの“履歴”）または使用される原料の性質（例えば、分割状態）に応じる。
【００１０】
ゲルから出発するこの合成方法は、様々な不都合を示し、下記に該不都合が挙げられうる：
・空間および経時において安定した溶解特性を示す、組織または組成物の形態で均一なゲルを大量に得ることの困難性、
・ゲルの一般には適切でない（不完全な）、すなわち経時および空間における不均一な溶解性、
・実施に関係する化学工学の問題であり、かつ時には非常に粘性であるゲルの攪拌の困難性、および反応系の全体中での熱移送の複雑な抑制の困難性を証明する問題、
・加熱期間での劣化による反応性の見込まれる減少、
・溶液の過飽和は、ゲルの組成および組織によって課せられており、その結果実際に調整することは不可能であること、
・従って、上述した点から、ゼオライトの結晶の核生成および増加条件を抑制することが不可能であること。
【００１１】

合成の別の可能な方法は、ゲルに代わって均一水性反応混合物を使用することにある。
【００１２】
従って、ゼオライトのいくつかの型の調製は、準安定状態である塩基性アルミノシリケートの水溶液を加熱することによって実施された。
【００１３】
例えば、ＦＡＵ型ゼオライトは、（１９８３年、米国、リーノにおける）第６回国際ゼオライト会議の会報に記載されたS.Neda、N.Kageyama、M.Koizumi 並びに１９８４年、英国、バターワース出版のA.Bisio とD.H.Olson によるこの方法に従って調製された。同様にＬＴＡ型ゼオライトも、（１９８６年、日本、東京での）第７回国際ゼオライト会議の会報に記載されたP.Wengin、S.Neda、M.Koizumi 並びに１９８６年、東京－アムステルダム、Kodanska-Elsevier 出版のY.Murakami、A.Jijima、J.W.Wardによるこの方法に従って得られた。
【００１４】
さらにケイ素と、Ｔｉ、Ｇｅ、ＺｒおよびＳｎからなる群から選ばれる元素Ｔ′とをベースとするＭＦＩ型ゼオライトは、フッ化錯体形態のケイ素源と、フッ化錯体形態の四価の元素Ｔ′の一つまたは複数の源と、反応条件下での水素化熱分解によってイオンHO^-を供給する化学変化剤と、ＭＦＩ型ゼオライトの形成を方向づけて安定化させる構造化剤とを含む均一水性反応混合物を原料として調製された。少なくとも１２０℃の温度で、化学変化剤を含む該反応混合物を加熱することによって、ゼオライトの沈殿物の形成を生じて、次いで該沈殿物は分離される。前記方法は、フランス特許出願FR-A-2666321、FR-A-2674516およびFR-A-2674517に記載されている。
【００１５】
前述の溶液を原料とする閉じた系の合成の場合に、過飽和の調整、つまり核生成と増加の条件の調整は、全く実現できないことは明白である。
【００１６】
【課題を解決するための手段】
従って、本発明は、元素Ｔをベースとする、すなわちケイ素をベースとする、またはケイ素およびアルミニウムをベースとするゼオライトと、元素Ｔをベースとする、すなわちケイ素および／またはアルミニウムをベースとする中間多孔質固体との新規合成方法を対象とする。この方法は、前述の不都合を回避しうる。
【００１７】
公知の先行方法に対し、本発明による方法は、出発混合物が均一水溶液から構成されるものであり、ゼオライトまたは中間多孔質固体の合成は反応体の調整された注入によって半開放系で行なわれる。
【００１８】
より詳しくは、本発明は、ケイ素をベースとする、またはＳｉ／Ａｌモル比が好ましくは１～無限（限度を含む）であるケイ素とアルミニウムとをベースとするゼオライトと、ケイ素および／またはアルミニウムをベースとする（すなわち、ケイ素をベースとするまたはアルミニウムをベースとするまたはケイ素およびアルミニウムをベースとする）中間多孔質固体との合成方法を対象とし、該合成方法は、下記連続工程を含む：
ｉ）下記を含む元素Ｔ（ケイ素および／またはアルミニウム）源均一反応媒質の合成工程：
ａ）アルキルテトラオルトシリケートおよびトリアルコキシアルミネートの塩基性水溶液およびアルコール溶液からなる群から選ばれる少なくとも一つのＴ元素源（Ｔはケイ素およびアルミニウムからなる群から選ばれる）、
ｉ）少なくとも一つの元素Ｔ源、Ｔはケイ素およびアルミニウムからなる群から選ばれ、該源は塩基性水溶液と、テトラオルトシリケートアルキルとトリアルコキシアルミネートとのアルコール溶液とからなる群から選ばれる、
ｂ）場合によっては、少なくとも一つの有機および／または無機構造化剤、
ｃ）場合によっては、所望の結晶相の結晶核、

ii) 温度２０～２２０℃、好ましくは２０～１８０℃での、数分～数日、好ましくは１０分～２４時間の反応媒質の加熱工程、
iii)調整された速度での少なくとも一つの化学剤の注入工程であって、該化学剤によって、前記媒質中での重縮合しうる化学種の生成をその使用に応じて可能にし、ゼオライトまたは中間多孔質固体の結晶の核生成および増加を確保する注入工程。

【００１９】
従って、元素Ｔをベースとするゼオライトの合成方法の場合には、Ｔはケイ素、またはケイ素とアルミニウムである。元素Ｔをベースとする中間多孔質固体の合成方法の場合には、Ｔはケイ素またはアルミニウム、またはケイ素とアルミニウムである。

【００２０】
本発明による前記合成方法は、場合によっては、４００℃より高い温度で、工程(iii)で得られた結晶の追加焼成工程を有しうるものであり、このように調製された構造の孔路内に含まれる構造化剤を除去する。

【００２１】
使用可能な元素Ｔ（ケイ素またはアルミニウム）源は、次の通りである：
・安定したシリカをベースとする水溶液、場合によっては安定したアルミナをベースとする水溶液、これら二つの溶液全体は塩基性である。前記水溶液は、当業者に公知であり、限定されない例として、ケイ酸塩水溶液とアルミン酸ナトリウム水溶液が挙げられうる。

【００２２】
・テトラオルトシリケートケイ素Ｓｉ（ＯＲ）$_4$、場合によってはトリアルコキシアルミニウムＡｌ（ＯＲ）$_3$のアルコール溶液。前記溶液は当業者に公知である。

【００２３】
元素Ｔ源は、均一溶液と称する反応媒質の均一性を確保するために該反応媒質中に完全に可溶な形態である。

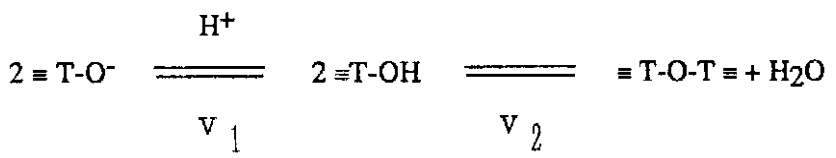
【００２４】
使用される構造化剤は、ゼオライトと中間孔固体との合成に関して当業者に公知のものから選ばれる。該剤は、単独または少なくとも一つの別の構造化剤との混合で使用されてよい。例えば、無機構造化剤の場合には、ナトリウムが挙げられうるが、フッ化物アニオンF^-も挙げられうる。

【００２５】
重縮合性化学種は、少なくとも一つの化学剤を調整された速度で注入することによって、前記均一反応媒質から得られる。化学剤の性質は、元素Ｔ源の性質に依存している。

【００２６】
従って、元素Ｔ源が、シリカまたはシリカ－アルミナの塩基性水溶液である場合には、重縮合性化学種は、酸、アルコール例えばメタノール（ＭｅＯＨ）またはエタノール（ＥｔＯＨ）、エーテル、アルミン酸水溶液、および例えば構造化剤が反応混合物中に当初存在しない場合の構造化剤の水溶液からなる群から選ばれる少なくとも一つの化学剤を調整された速度で注入することによって生成される。

【００２７】
化学剤が酸である場合には、それは純粋酸または酸水溶液である。例えば、酢酸CH_3CO_2Hおよび塩化アンモニウムNH_4Cl、あるいはさらにガス、例えばCO_2が挙げられうる。この場合、調整された速度での酸の注入によって、溶液のｐＨの減少および次の反応による重縮合性化学種の形成を生じた：

【化１】



（式中、Ｔ＝Ｓｉ、Ａｌ）

【００２８】
酸の注入速度、つまり重縮合性化学種（v_1）の形成速度の調整によって、ゲルの中間形成を伴うことなく溶液からゼオライトまたは中間多孔質固体の結晶の直接形成を可能にする。重縮合性化学種の過飽和の調整によって、結晶作用の速度の調整が可能になる。
【００２９】
従って、元素Ｔ源が$Si(OR)_4$および／または$Al(OR)_3$のアルコール溶液である場合には、重縮合性化学種は、調整された速度で少なくとも一つの化学剤を注入することによって生成される。該化学剤は、水、塩基性または酸性水溶液、合成温度での分解によって水の生成を生じる化合物および例えば、構造化剤が反応媒質中に当初存在しない場合の構造化剤の水溶液からなる群から選ばれる。
【００３０】
すべての場合において、ゼオライトまたは中間多孔質固体の合成は、攪拌下に（攪拌される方法で）またはスタティック方法で開始されてよく、攪拌は、均一反応媒質の存在下であるので特に容易である。
【００３１】
【発明の実施の形態】
次の実施例は、本発明を例証するものであるが、何らその範囲を限定するものではない。
【００３２】
［実施例１］
１．２ｇのシリカアエロジル(Aerosil) １３０を水酸化ナトリウム水溶液（水酸化ナトリウム０．４ｇおよび水７．２ｇ）中に溶解した。ついで、０．５３２ｇの臭化テトラプロピルアンモニウムＴＰＡＢｒ（Ｆｌｕｋａ）を水２１．６ｇ中に溶解した。次いで、二溶液を混合した。溶液のモル組成は、下記の通りであった：
【００３３】
$1SiO_2$；０．５ＮａＯＨ；$80H_2O$
；０．１ＴＰＡＢｒ
【００３４】
この溶液をテフロンで内部を被覆されたオートクレーブ（容量１２５cm^3）内に導入して、１７０℃で加熱した。合成を、ポンプＨＰＬＣ（流量５０μｌ／分）を用いてメタノール（Ｍｅｒｃｋ）１５cm^3を注入することによって、攪拌モードで１７０℃で６時間実施した。
【００３５】
冷却後、生成物を濾過によって回収し、次いで蒸溜水で洗浄して、８０℃で１２時間乾燥した。
【００３６】
当初ｐＨおよび最終ｐＨは、各々、約１１．２および約１２であった。Ｘ線回折図表は、ＭＦＩ型ゼオライトの特徴を示し、表１に記載された。得られた物質は、０．７ｇであり、結晶の平均的な長さは、約４ｍｍであった。
【００３７】
【表１】

表１　Ｘ線回折図表

d(hkl)（Å）	Ｉ／Ｉｏ	d(hkl)（Å）	Ｉ／Ｉｏ
11.08	ＴＦ	3.81	ＴＦ
9.95	Ｆ	3.74	ｍＦ
9.68	ｍＦ	3.70	Ｆ
8.91	ｔｆ	3.64	Ｆ
7.40	ｍ	3.431	ｍ
7.04	ｆ	3.335	ｍｆ
6.68	ｆ	3.301	ｍｆ
6.33	ｍ	3.045	ｍｆ
6.04	ｍ	2.977	ｍｆ
5.95	ｍ	2.939	ｆ
5.69	ｍｆ	2.856	ｔｆ
5.54	ｍ	2.724	ｔｆ
4.43	ｔｆ	2.603	ｆ
4.35	ｍｆ	2.485	ｔｆ
4.24	ｍ	2.392	ｔｆ
3.99	ｆ	2.005	ｆ
3.83	ｆ	1.992	ｆ
		1.871	ｔｆ

ＴＦ：非常に強い、Ｆ：強い、ｍＦ：中程に強い、ｍ：中程、
ｍｆ：中程に弱い、ｆ：弱い、ｔｆ：非常に弱い、
１（Å）＝１０$^{-10}$ ｍ

【００３８】
［実施例２］
１．２ｇのシリカアエロジル(Aerosil) １３０を水酸化ナトリウム水溶液（水酸化ナトリウム０．４ｇおよび水７．２ｇ）中に溶解した。ついで、０．０７ｇのアルミン酸ナトリウムＮａＡｌＯ$_2$（Ｃａｒｌｏ　Ｅｒｂａ）を水酸化ナトリウム水溶液（水酸化ナトリウム０．１２ｇおよび水７．２ｇ）中に溶解した。最後に、０．５３２ｇの臭化テトラプロピルアンモニウムＴＰＡＢｒ（Ｆｌｕｋａ）を水１４．４ｇ中に溶解した。三溶液を混合した。溶液のモル組成は、下記の通りであった：
【００３９】

1 SiO_2 ；0.65ＮａＯＨ；0.0427ＮａＡｌO_2
；80H_2 Ｏ；0.1 ＴＰＡＢｒ
【００４０】
この溶液をテフロンで内部を被覆されたオートクレーブ（容量１２５ｃｍ^3 ）内に導入して、１７０℃で加熱した。合成を、ポンプＨＰＬＣ（流量２５μｌ／分）を用いて酢酸の１モル／リットル溶液（Ｆｌｕｋａ）９ｃｍ^3 を注入して、攪拌モードで１７０℃で６時間行なった。
【００４１】
冷却後、生成物を濾過によって回収し、次いで蒸溜水で洗浄して、８０℃で１２時間乾燥した。
【００４２】
当初ｐＨおよび最終ｐＨは、各々、約１２．１および約１１．４であった。Ｘ線回折図表は、ＭＦＩ型ゼオライトの特徴を示し、かつ表１に示した回折図表に非常に近似していた。得られた物質は、１．１７ｇであった。Ｓｉ／Ａｌモル比は２５であった。
【００４３】
［実施例３］
１．２ｇのシリカアエロジル(Aerosil) １３０を水酸化テトラメチルアンモニウムＴＭＡＯＨ（水中２５％、アルドリッチ(Aldrich) ）と水酸化カリウムとの水溶液（水中の２５％である水酸化テトラメチルアンモニウム７．２８ｇ、水酸化カリウム１．１２ｇ、水９ｇ）中に溶解した。ついで、この溶液中に、アルミン酸ナトリウム０．０３２８ｇを溶解した。
【００４４】
このようにして得られた溶液のモル組成は、下記の通りであった：
【００４５】
1 SiO_2 ；1 ＫＯＨ；1 ＴＭＡＯＨ
；0.02ＮａＡｌO_2 ；80H_2 Ｏ
【００４６】
この溶液をテフロンで内部を被覆されたオートクレーブ（容量１２５ｃｍ^3 ）内に導入して、１７０℃で加熱した。合成を、ポンプＨＰＬＣ（流量５０μｌ／分）を用いて酢酸の１モル／リットル溶液（Ｆｌｕｋａ）１５ｍ^3 を注入して、攪拌モードで１７０℃で５時間行なった。
【００４７】
冷却後、生成物を濾過によって回収し、次いで蒸溜水で洗浄して、８０℃で１２時間乾燥した。
【００４８】
当初ｐＨおよび最終ｐＨは、各々、約１４および約１２．１であった。Ｘ線回折図表は、ＯＦＦ型ゼオライト（オフレタイト(offretite) ）の特徴を示し、かつ表２に記載された。得られた物質は、０．１２ｇであった。
【００４９】
【表２】

表２　Ｘ線回折図表

d(hkl)（Å）	Ｉ／Ｉｏ	d(hkl)（Å）	Ｉ／Ｉｏ
11.4	ＴＦ	3.124	ｆ
7.50	ｍ	2.927	ｆ
6.58	ｍＦ	2.862	ｍＦ
6.29	ｍｆ	2.843	Ｆ
5.71	ｍ	2.677	ｍｆ
4.55	ｍ	2.498	ｍｆ
4.32	ｍＦ	2.480	ｍｆ
3.81	ｍＦ	2.204	ｆ
3.75	Ｆ	2.115	ｆ
3.581	ｍＦ	2.101	ｆ
3.305	ｍ	2.080	ｔｆ
3.148	ｍ	1.889	ｍｆ
		1.834	ｆ

ＴＦ：非常に強い、Ｆ：強い、ｍＦ：中程に強い、ｍ：中程、
ｍｆ：中程に弱い、ｆ：弱い、ｔｆ：非常に弱い
１（Å）＝１０$^{-10}$ ｍ

【００５０】
［実施例４］
１．２ｇのシリカアエロジル(Aerosil)１３０を水酸化テトラメチルアンモニウム（水中２５％、Aldrich）の水溶液（水中の２５％である水酸化テトラメチルアンモニウム１４．５６ｇ、水３．４６ｇ）中に溶解した。ついで、この溶液中に、アルミナ０．０２７ｇ（水２４．６％）を溶解した。
【００５１】
このようにして得られた溶液のモル組成は、下記の通りであった：
【００５２】
SiO_2 ；2 ＴＭＡＯＨ；0.01Al_2O_3 ；80H_2O
【００５３】
この溶液をテフロンで内部を被覆されたオートクレーブ（容量１２５ｃｍ^3）内に導入して、１７０℃で加熱した。合成を、ポンプＨＰＬＣ（流量５．７μｌ／分）を用いて塩化

アンモニウムの１モル／リットル溶液１５ｃｍ^{3}を注入して、スタティックモードで１７０℃で４４時間行なった。

【００５４】

冷却後、生成物を濾過によって回収し、次いで蒸溜水で洗浄して、８０℃で１２時間乾燥した。

【００５５】

当初ｐＨおよび最終ｐＨは、各々、約１４および約１２．５であった。Ｘ線回折図表は、ＳＯＤ型ゼオライトの特徴を示し、かつ表３に記載された。得られた物質は、０．９ｇであった。

【００５６】

モル組成は下記の通りであった：

【００５７】

$5SiO_2$ ；$1AlO_2^-$ ；１ＴＭＡ$^+$

【００５８】

【表３】

表３　Ｘ線回折図表

d(hkl) (Å)	Ｉ／Ｉｏ
6.29	ｍＦ
4.56	Ｆ
3.64	ＴＦ
3.161	ｍ
2.827	ｍ
2.581	ｍ
2.234	ｍｆ
2.109	ｆ
1.908	ｆ

ＴＦ：非常に強い、Ｆ：強い、ｍＦ：中程に強い、
ｍ：中程、　ｍｆ：中程に弱い、ｆ：弱い、
ｔｆ：非常に弱い
１（Å）＝10^{-10} ｍ

【００５９】

［実施例５］

１．２ｇのシリカアエロジル(Aerosil) １３０を水酸化ナトリウム水溶液（ナトリウム０．４ｇおよび水７．２ｇ）中に溶解した。ついで、２８．８ｇの塩化ヘキサデシルトリメチルアンモニウムＣＴＭＡＣｌ（水中２５％、Ｆｌｕｋａ）を該溶液に添加した。得られ

た溶液のモル組成は、下記の通りであった：
【００６０】
1 SiO_2 ；0.5 NaOH
；1.125 ＣＴＭＡＣｌ；80H_2 Ｏ
【００６１】
２０℃の温度で、塩化アンモニウムの１モル／リットル溶液１５ｃｍ^3 を３分間で注入した（流量５μｌ／分）。
【００６２】
生成物を濾過によって回収し、次いで蒸溜水で洗浄して、最後に８０℃で１２時間乾燥した。
【００６３】
当初ｐＨおよび最終ｐＨは、各々、約１１．５および約９．８であった。Ｘ線回折図表は、ＭＣＭ－４１型中間多孔質物質の特徴を示した。約３７オングストロームであるｄ（ｈｋｌ）の値に一致する強度な回折線は、２１．４オングストロームよりはさらに低い強度のいくつかの線、すなわち１８．５および１４オングストロームを伴った。得られた物質は１．３ｇであった。
【００６４】
［実施例６］
$Pr_4N^+OH^-$ （ＦｌｕｋａでのＰｒ$_4$ ＮＯＨ２０重量％を有する）の１モル／リットル水溶液５０ｃｍ^3 中にシリカアエロジル３ｇを溶解させてケイ酸テトラプロピルアンモニウム溶液を調製した。モル組成が1 SiO_2 ;1Ｐｒ$_4$ ＮＯＨ;45 H_2 Ｏである該溶液をテフロンで内部を被覆されたオートクレーブ（容量１２５ｃｍ^3 ）内に移行して、ついで１７０℃で加熱した。合成は、炭酸ガスの調整された連続注入（毎時流量０．１４ｇ／時間）によって、２４時間かけて、１７０℃で攪拌モード（磁気攪拌子）で行なわれた。（オートクレーブを１５℃の冷水中に沈める）粗冷却後、固体を濾過し、蒸溜水で洗浄し、ついで８０℃で２４時間乾燥した。
【００６５】
当初ｐＨおよび最終ｐＨは、各々、１３．５および１２．８であった。
【００６６】
回折図表は、表１に記載されたものに類似しており、ＭＦＩ型ゼオライトの特徴を示した。回収した物質は約１ｇであり、得られた結晶のサイズ（長さ）は、約８ｍｍであった。
【００６７】
［実施例７］
実施例６の合成に類似する合成を、注入時間を４８時間まで延長させて行なった（他の作用条件は同一のままであった）。合成によって、約２．８ｇの（表１のＸ線回折図表に類似するＸ線回折図表である）ＭＦＩ型ゼオライト物質を生成した。得られた結晶のサイズ（長さ）は、約１５ｍｍであり、最終ｐＨは、約１０．３であった。
【００６８】
［実施例８］
７．８ｇのシリカアエロジル(Aerosil) １３０を水酸化テトラエチルアンモニウムの水溶液３０．０７ｇ中に加熱して溶解させた（ＴＥＡＯＨの４０重量％溶液、Ｆｌｕｋａ、ｐｕｒｕｍ）。さらに0．３６９ｇのアルミン酸ナトリウム（ＮａＡｌＯ$_2$ 、Ｃａｒｌｏ Ｅｒｂａ）を室温で、水１３．１ｇ中水酸化ナトリウム０．４ｇを溶解させて調製した溶液中に溶解させた。先行の二溶液を混合して生成された溶液は、下記のモル組成を示した：
【００６９】
26SiO_2 ;0.9ＮａＡｌO_2 ；2 ＮａＯＨ
；18ＴＥＡＯＨ；333 H_2 Ｏ
【００７０】
該モル組成のｐＨは、約１３．８であった。

【００７１】
この溶液をテフロンで内部を被覆されたオートクレーブ（容量１２５ｃｍ^3）内に導入して、１５０℃で加熱した。合成を、ポンプＨＰＬＣ（流量約１１μｌ／分）を用いて酢酸の１モル／リットル水溶液（Ｆｌｕｋａ）１５ｃｍ^{3}を注入して、攪拌下、１５０℃で２２時間行なった。最終ｐＨは１３．１であった。
【００７２】
濾過、洗浄、（８０℃での）乾燥および再水和の後に回収した固体生成物質は、１．３７ｇであった。Ｘ線回折図表は、ベータ型ゼオライトのＸ線回折図表の特徴を示した（表４）。化学的に測定されたＳｉ／Ａｌモル比は、約９であった。
【００７３】
【表４】

表４　Ｘ線回折図表

d(hkl) (Å)	Ｉ／Ｉｏ
11.7	ｍＦ
4.15	ｍＦ
3.95	ＴＦ
3.52	ｆ
3.32	ｍ
3.02	ｍ
2.07	ｆ

ＴＦ：非常に強い、Ｆ：強い、
ｍＦ：中程に強い、ｍ：中程、
ｍｆ：中程に弱い、ｆ：弱い、
ｔｆ：非常に弱い、１（Å）＝10^{-10} ｍ

【００７４】
［実施例９］
１．２ｇのシリカアエロジル(Aerosil) を水酸化ナトリウムの水溶液中に溶解させた（水７．２ｇおよび水酸化ナトリウム１．２ｇ）。次いで０．０７ｇのアルミン酸ナトリウム（$NaAlO_2$、Ｃａｒｌｏ　Ｅｒｂａ）を水７．２ｇと水酸化ナトリウム０．０８ｇとからなる水溶液中に溶解させた。二溶液をさらに水１４．４ｇを加えて混合した。最終モル組成は、下記の通りであった：
【００７５】
$1\ SiO_2$;0.0422 $NaAlO_2$
；1.6 ＮａＯＨ；$80H_2O$
【００７６】
この溶液をテフロンで内部を被覆されたオートクレーブ（容量１２５ｃｍ^3）内に導入し

て、次いでＮａＹゼオライトの結晶（Ｓｉ／Ａｌ＝２．６）０．２４ｇを添加して、１００℃で加熱した。合成を、ポンプＨＰＬＣ（流量８３μｌ／分）を用いて酢酸の１モル／リットル水溶液（Ｆｌｕｋａ）１５ｃｍ^3 を注入して、攪拌モードで、１００℃で３時間行なった。

【００７７】

冷却後、生成物を濾過によって回収し、次いで蒸溜水で洗浄して、８０℃で１２時間乾燥した。当初ｐＨは、少なくとも１４であり、最終ｐＨは、１２．９であった。Ｘ線回折図表は、ＦＡＵ型ゼオライトの特徴を示し、かつ表５に記載された。

【００７８】

得られた物質は、０．４１ｇであった。Ｓｉ／Ａｌモル比は、約２．６であった。

【００７９】

【表５】

表５　Ｘ線回折図表

d(hkl) (Å)	Ｉ／Ｉｏ	d(hkl) (Å)	Ｉ／Ｉｏ
14.2	ＴＦ	3.02	f
8.71	m	3.00	f
7.43	f	2.90	ｍｆ
5.65	ｍＦ	2.84	ｍＦ
4.74	ｍｆ	2.75	f
4.35	m	2.63	f
3.76	ｍＦ		
3.29	m		

ＴＦ：非常に強い、Ｆ：強い、ｍＦ：中程に強い、ｍ：中程、
ｍｆ：中程に弱い、ｆ：弱い、ｔｆ：非常に弱い
１（Å）＝１０$^{-10}$ ｍ

【００８０】

［実施例１０］

１．２ｇのシリカアエロジル(Aerosil) １３０を水酸化ナトリウムの水溶液中に溶解させた（水酸化ナトリウム１．２８ｇおよび水７．２ｇ）。溶液のモル組成は、下記の通りであった：

【００８１】

１ＳｉＯ$_2$ ；1.6 ＮａＯＨ；80Ｈ$_2$ Ｏ

【００８２】

Ｓｉ／Ａｌ比２．６のＦＡＵ型ゼオライト０．２４ｇを水２１．６ｇ中に導入した。次いで二溶液を混合した。

【００８３】
この溶液をテフロンで内部を被覆されたオートクレーブ（容量１２５ｃｍ^3）内に導入して、１００℃で加熱した。合成を、ポンプＨＰＬＣ（流量５０μｌ／分）を用いて、濃度０．２３３モル／リットルの硫酸アルミニウム溶液（Ｐｒｏｌａｂｏ）１５ｃｍ^{3}を注入して、攪拌モードで、１００℃で５時間行なった。
【００８４】
冷却後、生成物を濾過によって回収し、次いで蒸溜水で洗浄して、８０℃で１２時間乾燥した。
【００８５】
当初ｐＨおよび最終ｐＨは、各々、約１４であった。回折図表は、ＦＡＵ型ゼオライトの特徴を示した。得られた物質は１．４２ｇであった。Ｓｉ／Ａｌ比は、約２．６であった。

フロントページの続き

(72)発明者 エリック ベナジ
フランス国 モンテソン ブールヴァール ドゥ ラ レピュブリク ６７
(72)発明者 ピエール イーヴ ル ゴフ
フランス国 ブランスタット リュ デ フレール リュミエール ９ レジダーンス エディソン (無番地)
(72)発明者 フィリップ コーレ
フランス国 イルザク リュ ケレルマン ４
(72)発明者 ジャン ルイ グット
フランス国 ミュルーズ ブランスタット リュ ベルヴュ ５９

審査官 横山 敏志

(56)参考文献 特開昭６２－２５６７１８（ＪＰ，Ａ）
特開平０５－０９７４２７（ＪＰ，Ａ）
特開平０５－２５４８２７（ＪＰ，Ａ）
特開昭５７－０２７９２１（ＪＰ，Ａ）
特開昭５７－１９１２２３（ＪＰ，Ａ）
特開昭６１－０１７４０３（ＪＰ，Ａ）
特開平０２－１４１４１５（ＪＰ，Ａ）
特開平０３－０９７６１６（ＪＰ，Ａ）
特表平０５－５０１８４９（ＪＰ，Ａ）
特表平０５－５０３４９９（ＪＰ，Ａ）
特開平０６－０２４７３４（ＪＰ，Ａ）
特開平０６－１９１８２８（ＪＰ，Ａ）
特開平０７－１１８０１０（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl., ＤＢ名)
C01B33/00-33/193
Science Direct