



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 105967205 A

(43)申请公布日 2016.09.28

(21)申请号 201610292264.8

(22)申请日 2011.06.28

(30)优先权数据

2010-151489 2010.07.01 JP

2010-260929 2010.11.24 JP

2011-140636 2011.06.24 JP

(62)分案原申请数据

201180032111.5 2011.06.28

(71)申请人 UniZeo株式会社

地址 日本东京文京区本乡七丁目3番1号东  
京大学企业家广场205

申请人 国立大学法人东京大学

(72)发明人 板桥庆治 大久保达也 上村佳大

帕拉尼·依兰戈万·尚穆根

(74)专利代理机构 北京同立钧成知识产权代理  
有限公司 11205

代理人 马爽 臧建明

(51)Int.Cl.

*G01B 39/46*(2006.01)

*G01B 39/26*(2006.01)

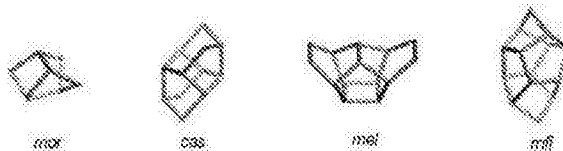
权利要求书3页 说明书30页 附图7页

(54)发明名称

沸石的制造方法

(57)摘要

本发明提供一种沸石的制造方法,所述沸石的制造方法为无须使用有机结构导向剂(有机SDA)而可容易且廉价地制造目标沸石的方法。该方法是使包含氧化硅源、氧化铝源、碱源及水的凝胶与沸石晶种反应,制造具有与该沸石同种骨架结构的沸石的方法。所述凝胶使用如下组成的凝胶:在仅仅由该凝胶而合成沸石时,所合成的该沸石成为包含目标沸石的复合结构单元中的至少一种作为其复合结构单元的沸石。



1. 一种沸石的制造方法,其是使包含氧化硅源、氧化铝源、碱源及水的凝胶与沸石晶种反应,制造具有与所述沸石同种骨架结构的沸石的方法,其特征在于:

所述凝胶使用如下组成的凝胶:在仅仅由所述凝胶而合成沸石时,所合成的所述沸石成为包含目标沸石的复合结构单元中的至少一种作为其复合结构单元的沸石。

2. 根据权利要求1所述的制造方法,其特征在于:

所述凝胶使用如下组成的凝胶:仅仅由所述凝胶所合成的沸石成为与晶种的沸石不同种骨架结构的沸石。

3. 根据权利要求2所述的制造方法,其特征在于:

所述目标沸石为MFI型沸石,

所述晶种使用MFI型沸石,

所述凝胶使用如下组成的凝胶:在仅仅由所述凝胶而合成沸石时,所合成的所述沸石成为丝光沸石。

4. 根据权利要求3所述的制造方法,其特征在于:

所述凝胶使用具有以下(a)或(b)所示的组成的凝胶:

(a)

$$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=40\sim 200$$

$$\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2=0.24\sim 0.4$$

$$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2=10\sim 50$$

(b)

$$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=10\sim 40$$

$$\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2=0.05\sim 0.25$$

$$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2=5\sim 50。$$

5. 根据权利要求2所述的制造方法,其特征在于:

所述目标沸石为MEL型沸石,

所述晶种使用MEL型沸石,

所述凝胶使用如下组成的凝胶:在仅仅由所述凝胶而合成沸石时,所合成的所述沸石成为丝光沸石。

6. 根据权利要求5所述的制造方法,其特征在于:

所述凝胶使用具有以下(a)或(b)所示的组成的凝胶:

(a)

$$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=40\sim 200$$

$$\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2=0.24\sim 0.4$$

$$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2=10\sim 50$$

(b)

$$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=10\sim 40$$

$$\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2=0.05\sim 0.25$$

$$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2=5\sim 50。$$

7. 根据权利要求2所述的制造方法,其特征在于:

所述目标沸石为MSE型沸石,

所述晶种使用MSE型沸石，

所述凝胶使用如下组成的凝胶：在仅仅由所述凝胶而合成沸石时，所合成的所述沸石成为丝光沸石。

8. 根据权利要求7所述的制造方法，其特征在于：

所述凝胶使用具有以下(a)或(b)所示的组成的凝胶：

(a)

$$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=40\sim 200$$

$$(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})/\text{SiO}_2=0.24\sim 0.4$$

$$\text{K}_2\text{O}/(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})=0\sim 0.7$$

$$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2=10\sim 50$$

(b)

$$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=10\sim 40$$

$$(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})/\text{SiO}_2=0.05\sim 0.25$$

$$\text{K}_2\text{O}/(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})=0\sim 0.7$$

$$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2=5\sim 50。$$

9. 根据权利要求2所述的制造方法，其特征在于：

所述目标沸石为MTW型沸石，

所述晶种使用MTW型沸石，

所述凝胶使用如下组成的凝胶：在仅仅由所述凝胶而合成沸石时，所合成的所述沸石成为包含MFI型沸石的多种化合物。

10. 根据权利要求9所述的制造方法，其特征在于：

所述凝胶使用具有以下所示的组成的凝胶：

$$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=10\sim 150$$

$$\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2=0.075\sim 0.23$$

$$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2=5\sim 50。$$

11. 根据权利要求2所述的制造方法，其特征在于：

所述目标沸石为β型沸石，

所述晶种使用β型沸石，

所述凝胶使用如下组成的凝胶：在仅仅由所述凝胶而合成沸石时，所合成的所述沸石成为丝光沸石。

12. 根据权利要求11所述的制造方法，其特征在于：

所述凝胶使用具有以下(a)、(b)或(c)所示的组成的凝胶：

(a)

$$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=40\sim 200$$

$$\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2=0.24\sim 0.4$$

$$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2=10\sim 50$$

(b)

$$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=10\sim 40$$

$$\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2=0.05\sim 0.25$$

$H_2O/SiO_2=5\sim 50$

(c)

$SiO_2/Al_2O_3=6\sim 40$

$Na_2O/SiO_2=0.05\sim 0.25$

$Li_2O/SiO_2=0.005\sim 0.25$

$H_2O/SiO_2=5\sim 50。$

13. 根据权利要求1至12中任一项所述的制造方法,其特征在於:

作为后处理,将Na型、K型或Li型或者这些的混合型的沸石与柠檬酸或其盐的水溶液加以混合,在自生压力下对混合水溶液进行加热,而进行所述沸石的脱铝化。

14. 根据权利要求13所述的制造方法,其特征在於:

使用 $\beta$ 型沸石作为沸石。

## 沸石的制造方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种使用沸石晶种的沸石的制造方法。

### 背景技术

[0002] 合成沸石是结晶性铝硅酸盐,具有由于其晶体结构所引起的埃大小(angstrom-size)的均一细孔。利用该特征,合成沸石可被工业性地用作为仅仅吸附具有特定大小的分子的分子筛吸附剂或吸附亲和力强的分子的吸附分离剂、或催化剂基质。

[0003] 提出了多种合成沸石的制造方法。例如若以作为合成沸石的一种的 $\beta$ 型沸石来举例,则该沸石的一般的制造方法是使用四乙基铵离子作为有机结构导向剂(organic structure-directing agent,以下略称为“有机SDA”)的方法。此种方法例如在以下的专利文献1中有所记载。然而,包含四乙基铵离子的化合物昂贵,而且在 $\beta$ 型沸石结晶化结束后基本上已分解,因此无法回收再利用。因此,利用该方法而制造的 $\beta$ 型沸石昂贵。另外,在结晶中掺入有四乙基铵离子,因此在作为吸附剂或催化剂而使用时必须将其煅烧除去。此时的废气成为环境污染的原因,而且为了合成母液的无害化处理,亦必需较多的药剂。如上所述,使用有机SDA的沸石的合成方法是不仅仅昂贵,而且环境负荷大的制造方法,因此期望实现不使用有机SDA的制造方法。

[0004] 在此种状况中,在最近提出了不使用有机SDA的 $\beta$ 型沸石的合成方法(参照非专利文献1)。在该方法中,将对使用四乙基铵离子而合成的 $\beta$ 型沸石进行煅烧除去有机物成分而成者用作晶种,将其添加在不含有有机物的钠铝硅酸盐反应混合物中,通过进行水热处理而进行结晶化。然而,在该方法中,对使用四乙基铵离子而合成的 $\beta$ 型沸石进行煅烧而作为晶种使用,因此虽然有机SDA的使用量减少,但变得经常必需作为有机SDA的四乙基铵离子。而且,如果利用该方法,则晶种的种类仅仅为一种,仅仅是钠铝硅酸盐反应混合物的组成亦得到数值限定的一例。因此,所合成的 $\beta$ 型沸石的组成虽未明确记载,但可认为仅仅是确定的值。

[0005] 另一方面,在非专利文献1的作者的专利文献2中,揭示了晶种的 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比,且钠铝硅酸盐反应混合物的组成并非点组成而是记载为自点离开的狭窄的范围。然而,专利文献2的揭示内容基本上是与所述非专利文献1的内容相同的技术,反应混合物的组成范围狭窄,因此 $\beta$ 型沸石的 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比仅仅限定在受限的范围内。为了对应各种各样的需要而期望 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比的范围广泛的沸石。而且,为了尽可能地减低环境负荷,期望提出使用无需煅烧的晶种、且不使用有机SDA的新的沸石的制造方法。

[0006] 现有技术文献

[0007] 专利文献

[0008] 专利文献1:美国专利第3,308,069号说明书

[0009] 专利文献2:中国专利申请公开第101249968A号说明书

[0010] 非专利文献

[0011] 非专利文献1:材料化学(Chemistry of Materials),第20卷,第14期,第4533页~

第4535页(2008)

## 发明内容

[0012] 因此,本发明的课题在于提供可解除前述现有技术所具有的各种缺点的沸石的制造方法。

[0013] 为了解决所述课题,本发明者等人进行了锐意研究,结果发现在使沸石的晶种与用以沸石合成的凝胶反应而制造无有机SDA的沸石时,通过在沸石的晶种的种类与凝胶的组成的选择中导入沸石的复合结构单元(composite building units)的概念,可容易地获得目标沸石。

[0014] 本发明是基于所述发现而成的,通过提供如下的沸石的制造方法而解决所述课题,一种沸石的制造方法,其是使包含氧化硅源、氧化铝源、碱源及水的凝胶与沸石晶种反应,制造具有与该沸石同种骨架结构的沸石的方法,所述凝胶使用如下组成的凝胶:在仅仅由该凝胶而合成沸石时,所合成的该沸石成为包含目标沸石的复合结构单元中的至少一种作为其复合结构单元的沸石。

[0015] (发明的效果)

[0016] 根据本发明的沸石的制造方法,基于沸石的复合结构单元的观点而适宜选择沸石晶种的种类及凝胶的组成,由此无须使用有机SDA而可容易且廉价地制造目标沸石。本发明的方法特别是在迄今为止如果不使用有机SDA则无法制造的沸石的制造中有效。

## 附图说明

[0017] 图1是表示MFI型沸石的复合结构单元的图。

[0018] 图2是表示丝光沸石(MOR)的复合结构单元的图。

[0019] 图3(a)~图3(e)是表示晶种沸石的复合结构单元与仅仅由凝胶而生成的沸石的复合结构单元的关系的图。

[0020] 图4是表示本发明的制造方法的顺序的例子的流程图。

[0021] 图5是实施例1-1等中所使用的晶种的X射线衍射图。

[0022] 图6(a)及图(b)是实施例1-1及实施例1-8中所得的沸石的X射线衍射图。

[0023] 图7是实施例2-1等中所使用的晶种的X射线衍射图。

[0024] 图8(a)~图8(c)是实施例2-1、实施例2-5及实施例2-7中所得的沸石的X射线衍射图。

[0025] 图9是实施例3-1等中所使用的晶种的X射线衍射图。

[0026] 图10(a)~图10(c)是实施例3-3、实施例3-5及实施例3-6中所得的沸石的X射线衍射图。

[0027] 图11是实施例4-1等中所使用的晶种的X射线衍射图。

[0028] 图12(a)~图12(c)是实施例4-4、实施例4-7及实施例4-14中所得的沸石的X射线衍射图。

[0029] 图13是实施例5-1等中所使用的晶种的X射线衍射图。

[0030] 图14(a)及图14(b)是实施例5-1及实施例5-3中所得的沸石的X射线衍射图。

[0031] 图15(a)~图15(c)是实施例6-1、实施例6-3及实施例6-6中所得的沸石的X射线衍射图。

射图。

[0032] 图16(a)及图16(b)是实施例6-1及实施例6-2中所得的沸石的<sup>27</sup>Al MAS NMR光谱。

[0033] 图17(a)~图17(c)是实施例7-1~实施例7-3中所得的脱铝化后的β型沸石的X射线衍射图。

[0034] 图18(a)~图18(c)是实施例7-4~实施例7-6中所得的脱铝化后的各种沸石的X射线衍射图。

### 具体实施方式

[0035] 在本发明的沸石的制造方法中,使用沸石的晶种及用以合成沸石的凝胶。而且,通过将晶种与凝胶混合并使其反应而制造目标沸石。

[0036] 沸石晶种使用具有与目标沸石同种骨架结构的沸石晶种。所谓“同种骨架结构”,例如在晶种为β型沸石的情况下,是指目标沸石也是指β型沸石。在这种情况下,晶种β型沸石中的Si/Al的值等与目标β型沸石中的Si/Al的值等可相同或者也可以不同。作为晶种而使用的沸石的种类并无特别限制,可适宜使用具有与目标沸石同种骨架结构的沸石。例如,作为目标沸石,若用国际沸石学会所规定的使用3个大写拉丁字母的结构编码对其进行记载,则可列举MFI、MEL、MSE、MTW、BEA、TUN、MFS、MOZ、EON、LTF等,但并不限于这些。

[0037] 作为获得沸石晶种的方法,可采用迄今为止所已知的各种方法。例如可采用(一)不使用有机SDA而制造沸石的方法。或者也可以采用(二)使用有机SDA而制造沸石的方法。在这种情况下,使用通过煅烧将有机SDA除去后的沸石。而且,也可以(三)将使用有机SDA而制造的沸石用作晶种,依照本发明而制造沸石,将所制造的该沸石作为晶种而使用。在采用(三)的方法的情况下,具有如下的显著优点:可以完全以没有有机SDA而制造迄今为止只能使用有机SDA而制造的沸石。

[0038] 沸石晶种的大小并无特别限制。一般情况下通过使用平均粒径为100nm~2000nm、特别是200nm~1000nm的晶种,可获得令人满意的结果。该平均粒径是利用扫描式电子显微镜观察中的最大频繁的结晶的粒子直径。然而,并不由晶种的平均粒径而限制本发明的范围。

[0039] 沸石晶种中的SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>比可根据所使用的沸石的种类而选择适宜的范围。作为沸石晶种,例如在使用MFI的情况下,SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>比优选为5~200、特别优选为10~100。在使用MEL的情况下,亦同样地SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>比优选为5~200、特别优选为10~100。在使用MSE的情况下,SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>比优选为10~50、特别优选为15~40。在使用MTW的情况下,SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>比优选为5~200、特别优选为10~100。在使用BEA的情况下,SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>比优选为8~50、特别优选为10~30。另外,若这些SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>比根据目标沸石的制造条件而存在目标沸石中的SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>比变得相同的情况,则亦存在不同的情况。

[0040] 虽然自本发明的优点更进一步突出的方面考虑,优选沸石晶种的使用量少,但可考虑目标沸石的生成速度等而适宜决定。一般情况下,相对于凝胶中所含的氧化硅成分而言优选为0.1重量%~30重量%、特别优选为1重量%~20重量%、尤其优选为1重量%~10重量%。

[0041] 在本发明中与沸石晶种一同使用的凝胶包含氧化硅源、氧化铝源、碱源及水。而且,该凝胶也可以是具有在单独对其进行加热的情况下,生成某种沸石的组成的凝胶。

[0042] 氧化硅源可列举氧化硅本身以及可在水中生成硅酸离子的含硅化合物。具体而言可列举湿式法氧化硅、干式法氧化硅、硅溶胶(Colloidal Silica)、硅酸钠、铝硅酸盐凝胶等。这些氧化硅源可单独使用或者将2种以上组合使用。这些氧化硅源中,自可不伴随不需要的副产物地而获得沸石的方面考虑,优选使用氧化硅(二氧化硅)。

[0043] 氧化铝源例如可使用水溶性含铝化合物。具体而言可列举铝酸钠、硝酸铝、硫酸铝等。而且,氢氧化铝也是适宜的氧化铝源之一。这些氧化铝源可单独使用或者将二种以上组合使用。这些氧化铝源中,自可不伴随不需要的副产物(例如硫酸盐或硝酸盐等)而获得沸石的方面考虑,优选使用铝酸钠或氢氧化铝。

[0044] 碱源例如可使用氢氧化钠、氢氧化钾及氢氧化锂等。另外,在使用硅酸钠作为氧化硅源的情况下或者使用铝酸钠作为氧化铝源的情况下,其中所含的碱金属成分钠同时被视为NaOH,亦为碱成分。因此,Na<sub>2</sub>O、K<sub>2</sub>O及Li<sub>2</sub>O作为反应混合物中的所有碱成分的和而计算。

[0045] 本发明中所使用的凝胶含有上述各成分,且是如下组成的凝胶:在仅仅由该凝胶而合成沸石时,所合成的该沸石成为包含目标沸石的复合结构单元中的至少一种作为其复合结构单元的沸石。在对此种凝胶的组成加以详述之前,对沸石的复合结构单元加以说明。

[0046] 迄今为止所已知的沸石可认为由三维的基本结构体的组合而构成骨架结构。该基本结构体被称为复合结构单元,现在已知有47种。在国际沸石学会中,用使用3个小写拉丁字母的编码记载各复合结构单元。例如MFI型沸石是由图1所示的4个复合结构单元、亦即cas、mor、mel及mfi的组合而构成骨架结构。而且,丝光沸石(MOR)如图2所示那样在骨架结构中仅仅包含mor这1个复合结构单元。关于构成各沸石的骨架结构的复合结构单元,在“沸石骨架类型图集(Atlas of Zeolite Framework Types)”,第6修订版2007,国际沸石协会结构委员会(Structure Commission of the International Zeolite Association)中有所记载。复合结构单元是几何学地分类构成沸石的骨架结构的基本单元而成的,应留意并不存在具有复合结构单元结构的化合物。

[0047] 本发明的制造方法中的目标沸石是MFI型沸石的情况下,其复合结构单元如上所述地为cas、mor、mel及mfi这4个,此时所使用的凝胶是如下组成的凝胶:由该凝胶所合成的该沸石成为包含cas、mor、mel及mfi中的至少一种复合结构单元的沸石。此种凝胶例如使用生成丝光沸石(MOR)的组成的凝胶即可,所述丝光沸石(MOR)是包含mor作为复合结构单元的沸石。将其关系整理表示在图3中。

[0048] 在如图3(a)所示那样使用MFI型沸石作为沸石晶种的情况下,若凝胶使用生成丝光沸石(MOR)的组成的凝胶,则可获得MFI型沸石作为目标沸石,所述丝光沸石(MOR)是包含构成MFI型沸石的骨架结构的cas、mor、mel及mfi这4种复合结构单元中的至少一种的沸石。

[0049] 而且,在如图3(b)所示那样使用MEL型沸石作为沸石晶种的情况下,若凝胶使用生成丝光沸石(MOR)的组成的凝胶,则可获得MEL型沸石作为目标沸石,所述丝光沸石(MOR)是包含构成MEL型沸石的骨架结构的mor、mel及mfi这3种复合结构单元中的至少一种的沸石。

[0050] 在如图3(c)所示那样使用MSE型沸石作为沸石晶种的情况下,若凝胶使用生成丝光沸石(MOR)的组成的凝胶,则可获得MSE型沸石作为目标沸石,所述丝光沸石(MOR)是包含构成MSE型沸石的骨架结构的bea、mtw及mor这3种复合结构单元中的至少一种的沸石。MSE型沸石在现在若不使用N,N',N'-四乙基双环[2.2.2]-辛-7-烯-2,3:5,6-二吡咯烷鎓二碘化物这样的特殊有机SDA则无法合成。



[0051] 在如图3(d)所示那样使用MTW型沸石作为沸石晶种的情况下,若凝胶使用生成MFI的组成的凝胶、或生成包含MFI的多种化合物的组成的凝胶,则获得MTW型沸石作为目标沸石,所述MFI是包含构成MTW型沸石的骨架结构的bik、jbw、mtw及cas这4种复合结构单元中的至少一种的沸石。

[0052] 另外,在如图3(e)所示那样使用 $\beta$ 型沸石(BEA)作为沸石晶种的情况下,若凝胶使用生成丝光沸石(MOR)的组成的凝胶,则获得 $\beta$ 型沸石作为目标沸石,所述丝光沸石(MOR)是包含构成 $\beta$ 型沸石的骨架结构的bea、mtw及mor这3种复合结构单元中的至少一种的沸石。另外,图3(e)中所示的 $\beta$ 型沸石与前文所述的图3(c)所示的MSE型沸石的复合结构单元相同,但骨架结构不同。

[0053] 作为本发明中所使用的凝胶,可使用如下组成的凝胶:仅仅由该凝胶所合成的沸石成为与晶种沸石不同种骨架结构的沸石。此种情况是说明至此的图3(a)~图3(e)中所示的凝胶。

[0054] 作为本发明中所使用的凝胶中所含的各种成分的比例,在仅仅由该凝胶而合成沸石时,根据该沸石究竟包含何种复合结构单元而适宜决定即可。具体而言,在图3(a)所示的情况下,凝胶使用以优选成为以下(a)或(b)所示的摩尔比所表示的组成的方式混合有氧化硅源、氧化铝源、碱源及水的凝胶即可。

[0055] (a)

[0056]  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=40\sim 200$ 、特别是 $44\sim 200$

[0057]  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2=0.24\sim 0.4$ 、特别是 $0.25\sim 0.35$

[0058]  $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2=10\sim 50$ 、特别是 $15\sim 25$

[0059] (b)

[0060]  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=10\sim 40$ 、特别是 $12\sim 40$

[0061]  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2=0.05\sim 0.25$ 、特别是 $0.1\sim 0.25$

[0062]  $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2=5\sim 50$ 、特别是 $10\sim 25$

[0063] 本发明的沸石的制造方法虽然在先前的若不使用有机SDA则无法制造的沸石的制造中特别有利,但存在如下的情况:在即使不使用有机SDA亦可获得的沸石的制造中亦有利。例如MFI型沸石是即使不使用有机SDA亦可合成的沸石,但此种情况下的 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比只能降低至24,无法获得具有较其更低的 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比的MFI型沸石。相对于此,若依照本发明的制造方法而合成MFI型沸石,则可如后述的实施例1-1~实施例1-8所示那样获得具有小于24的 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比的MFI型沸石。

[0064] 在图3(b)所示的情况下,凝胶使用以优选成为以下(a)或(b)所示的摩尔比所表示的组成的方式混合有氧化硅源、氧化铝源、碱源及水的凝胶即可。

[0065] (a)

[0066]  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=40\sim 200$ 、特别是 $44\sim 200$

[0067]  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2=0.24\sim 0.4$ 、特别是 $0.25\sim 0.35$

[0068]  $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2=10\sim 50$ 、特别是 $15\sim 25$

[0069] (b)

[0070]  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=10\sim 40$ 、特别是 $12\sim 40$

[0071]  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2=0.05\sim 0.25$ 、特别是 $0.1\sim 0.25$

[0072]  $H_2O/SiO_2=5\sim 50$ 、特别是 $10\sim 25$

[0073] 在图3(c)所示的情况下,凝胶使用以优选成为以下(a)或(b)所示的摩尔比所表示的组成的方式混合有氧化硅源、氧化铝源、碱源及水的凝胶即可。亦即,可使用仅仅包含钠离子的凝胶,亦可使用包含钠及钾双方的凝胶、亦即包含混合离子的凝胶。若使用包含混合离子的凝胶而合成沸石,则与使用仅仅包含钠离子的凝胶而合成的情况相比而言,可进一步防止杂质的副产、特别是副产微量沸石的产生,因此有利。由仅仅包含钾离子的凝胶亦可合成沸石,但存在若钾离子的比率变高,则结晶化速度变慢,所得的沸石的结晶度变低的倾向。钾离子源例如优选使用氢氧化钾。而且,为了调整 $K_2O/(Na_2O+K_2O)$ 比,作为除此以外的钾离子源,亦可使用氯化钾、硫酸钾、硝酸钾等钾盐。

[0074] (a)

[0075]  $SiO_2/Al_2O_3=40\sim 200$ 、特别是 $44\sim 200$

[0076]  $(Na_2O+K_2O)/SiO_2=0.24\sim 0.4$ 、特别是 $0.25\sim 0.35$

[0077]  $K_2O/(Na_2O+K_2O)=0\sim 0.7$ 、特别是 $0.01\sim 0.65$

[0078]  $H_2O/SiO_2=10\sim 50$ 、特别是 $15\sim 25$ 、

[0079] (b)

[0080]  $SiO_2/Al_2O_3=10\sim 40$ 、特别是 $12\sim 40$

[0081]  $(Na_2O+K_2O)/SiO_2=0.05\sim 0.25$ 、特别是 $0.1\sim 0.25$

[0082]  $K_2O/(Na_2O+K_2O)=0\sim 0.7$ 、特别是 $0.01\sim 0.65$

[0083]  $H_2O/SiO_2=5\sim 50$ 、特别是 $10\sim 25$

[0084] 在图3(d)所示的情况下,凝胶使用以优选成为以下所示的摩尔比所表示的组成的方式混合有氧化硅源、氧化铝源、碱源及水的凝胶即可。

[0085]  $SiO_2/Al_2O_3=10\sim 150$ 、特别是 $30\sim 120$

[0086]  $Na_2O/SiO_2=0.075\sim 0.23$ 、特别是 $0.1\sim 0.2$

[0087]  $H_2O/SiO_2=5\sim 50$ 、特别是 $8\sim 20$

[0088] 在图3(e)所示的情况下,凝胶使用以优选成为以下(a)或(b)所示的摩尔比所表示的组成的方式混合有氧化硅源、氧化铝源、碱源及水的凝胶即可。

[0089] (a)

[0090]  $SiO_2/Al_2O_3=40\sim 200$ 、特别是 $44\sim 200$

[0091]  $Na_2O/SiO_2=0.24\sim 0.4$ 、特别是 $0.25\sim 0.35$

[0092]  $H_2O/SiO_2=10\sim 50$ 、特别是 $15\sim 25$

[0093] (b)

[0094]  $SiO_2/Al_2O_3=10\sim 40$ 、特别是 $12\sim 40$

[0095]  $Na_2O/SiO_2=0.05\sim 0.25$ 、特别是 $0.1\sim 0.25$

[0096]  $H_2O/SiO_2=5\sim 50$ 、特别是 $10\sim 25$

[0097] 在图3(e)所示的情况下,进一步由本发明者等人发现:通过在凝胶中添加锂离子,(i)在未添加晶种的情况下,丝光沸石结晶化,(ii)若添加 $\beta$ 型沸石作为晶种,则获得 $\beta$ 型沸石。锂离子源例如可使用氯化锂及溴化锂等锂卤化物或乙酸锂等锂盐类,亦可使用氢氧化锂。特别优选使用氢氧化锂作为锂离子源。在使用 $\beta$ 型沸石作为晶种的情况下,凝胶使用以成为以下(c)所示的摩尔比所表示的组成的方式混合有氧化硅源、氧化铝源、碱源、锂离子

源及水的凝胶即可。

[0098] (c)

[0099]  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=6\sim 40$ 、特别是 $10\sim 40$

[0100]  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2=0.05\sim 0.25$ 、特别是 $0.1\sim 0.25$

[0101]  $\text{Li}_2\text{O}/\text{SiO}_2=0.005\sim 0.25$ 、特别是 $0.01\sim 0.15$

[0102]  $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2=5\sim 50$ 、特别是 $10\sim 25$

[0103] 若使用所述(c)所示的组成的凝胶,则与使用所述(a)或(b)所示的组成的凝胶的情况相比而言,可获得 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比低的 $\beta$ 型沸石,因此有利。而且,若对使用所述(c)所示的组成的凝胶而所得的 $\beta$ 型沸石测定 $^{27}\text{Al}$  MAS NMR光谱,则根据本发明者等人的研究结果意外地判明除了4配位的铝以外亦存在6配位的铝。6配位的铝的存在状态的详细尚不明确。对使用所述(c)所示的组成的凝胶而所得的 $\beta$ 型沸石,利用氮吸附量测定而测定BET比表面积,结果判明其值成为与使用所述(a)或(b)所示的组成的凝胶而所得的 $\beta$ 型沸石的BET比表面积的值同等或其以上的值。

[0104] 在图3(a)~图3(e)之任意所示的情况下,制备凝胶时的各原料的添加顺序采用可容易获得均一的凝胶的方法即可。例如可以在室温下,在氢氧化钠水溶液中添加氧化铝源而使其溶解,其次添加氧化硅源而进行搅拌混合,由此而获得均一的凝胶。制备凝胶时的温度并无特别限制,一般情况下在室温( $20^\circ\text{C}\sim 25^\circ\text{C}$ )下进行即可。

[0105] 作为沸石晶种与凝胶的混合,例如可以在凝胶的制备过程中,一面在氧化硅源中加入晶种一面进行混合。或者还可以在凝胶的制备过程中,在添加氧化硅源之前或之后,在凝胶中加入晶种。而且,自缩短结晶化时间的观点考虑,有效的在将凝胶熟化或加热一段时间后添加晶种的方法(例如参照后述的实施例5-10)。在任意情况下均是其后进行搅拌混合以使晶种均一地分散。

[0106] 图4中表示利用沸石晶种与凝胶的反应而制造沸石的顺序的例子。在本发明中,可以按照图4中<1>、<2>、<3>、<6>的顺序进行制造。若采用该顺序,则可制造广泛的范围的 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比的沸石。而且,也可以按照图4中<1>、<2>、<4>、<3>、<6>的顺序进行制造。若采用该顺序,则通过在进行熟化后进行静置加热而可有效地使用低 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比的晶种的情况多。

[0107] 另外,还可以按照图4中<1>、<2>、<4>、<5>、<6>的顺序进行制造。在该顺序中进行熟化及搅拌的操作。熟化及搅拌的操作是实现沸石的量产化所必需的新的方法。其理由是因为为了量产化而必需大型的加压容器,但为了均一地保持此种加压容器的内部温度,必不可少的是搅拌操作。然而,若不进行熟化操作而进行搅拌,则容易相伴杂质而造成纯度降低。

[0108] 在本发明的制造方法中,以下三种顺序也可。

[0109] • <7>、<2>、<3>、<6>

[0110] • <7>、<2>、<4>、<3>、<6>

[0111] • <7>、<2>、<4>、<5>、<6>

[0112] 在这些三种方法中,作为所使用的晶种,使用利用本发明的方法而所得的沸石。亦即,在该三种制造方法中,晶种可反复使用,因此本质上并未使用有机SDA。总而言之,该三种制造方法可以说是利用环境负荷极其小的绿色工序(green process)的沸石的制造方

法。通过这些制造方法而初次制造“绿色沸石”。

[0113] 在以上各顺序中,将包含晶种的凝胶放入至密闭容器中进行加热而使其反应,使目标沸石结晶化。该凝胶中不含有机SDA。

[0114] 在晶种使用 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比低的晶种的情况下,在进行熟化后并不进行搅拌而进行加热的顺序容易进行结晶化(<1>、<2>、<4>、<3>、<6>的顺序)。所谓熟化是指在比反应温度更低的温度下将该温度保持一定时间的操作。在熟化中,一般情况下并不进行搅拌地静置。已知通过进行熟化而起到如下的效果:防止副产杂质、可并不副产杂质地进行搅拌下的加热、提高反应速度等。但作用机理未必明确。熟化的温度与时间可以最大限度地发挥所述效果的方式而设定。在本发明中,在优选为 $20^\circ\text{C}\sim 80^\circ\text{C}$ 、更优选为 $20^\circ\text{C}\sim 60^\circ\text{C}$ 下,优选为在2小时至1日的范围内进行熟化。

[0115] 在加热中为了实现凝胶温度的均一化而进行搅拌的情况下,若在进行熟化后进行加热搅拌,则可防止副产杂质(<1>、<2>、<4>、<5>、<6>的顺序)。搅拌是用以将凝胶的组成与温度均一化而进行的,存在有利用搅拌叶片的混合或者利用容器旋转的混合等。搅拌强度或转速根据温度的均一性或杂质的副产状态而调整即可。亦可并非时常搅拌而是间歇搅拌。通过如上所述地将熟化与搅拌加以组合,变得可工业性量产化。

[0116] 以下所记载的三种方法是利用本发明的特征之一的绿色工序的沸石的制造法。利用该三种方法,变得可进行使用由本发明而所得的沸石作为晶种的无限次数的自我再生产,变得可进行完全不使用有机SDA的制造工序。亦即,<7>、<2>、<3>、<6>的顺序的方法,<7>、<2>、<4>、<3>、<6>的顺序的方法,<7>、<2>、<4>、<5>、<6>的顺序的方法。各个步骤的特征如上所述。在将由本发明而所得的沸石作为晶种的情况下,尽管其 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比低,在静置合成的情况下即使不进行熟化操作亦可进行沸石的结晶化的情况多。在将使用有机SDA而合成的沸石作为晶种的情况下,使用对其进行煅烧而成的,但在使用本发明中所得的沸石的情况下,并无该煅烧的必要。该不同虽然推断表现为作为晶种的效果的不同,但其详细尚不明确。然而,在进行搅拌加热的情况下,优选进行熟化。

[0117] 在静置法及搅拌法的任意情况下,均是加热温度为 $100^\circ\text{C}\sim 200^\circ\text{C}$ 、优选为 $120^\circ\text{C}\sim 180^\circ\text{C}$ 的范围的在自生压力下的加热。若为不足 $100^\circ\text{C}$ 的温度,则存在结晶化速度极端变慢而造成沸石的生成效率变差的情况。另一方面,若为超过 $200^\circ\text{C}$ 的温度,则变得必需高耐压强度的高压釜,因此不仅欠缺经济性,而且杂质的产生速度变快。在本制造方法中,加热时间并无临界,进行加热直至生成结晶性足够高的沸石即可。一般情况下通过5小时~240小时左右的加热而获得可令人满意的结晶性的沸石。

[0118] 在本发明的沸石的制造方法中,在加热时间不充分的情况下,相伴非晶形成分。而且,若在目标沸石的结晶化结束后进一步继续加热,则在仅仅由凝胶而合成沸石时所产生的该沸石开始生成及成长,目标沸石的比例减少。仅仅目标沸石作为单一相而稳定地存在的时间因温度而不同,但一般情况下并不长。为了以单一相获得目标沸石,在仅仅由凝胶而合成沸石时所产生的该沸石开始生成及成长之前结束加热而对密闭容器进行冷却,使反应结束。极微量的杂质沸石的相伴并不显著损及目标沸石的特性,且此种沸石可充分地耐用。

[0119] 通过所述加热而获得目标沸石的结晶。加热结束后,通过过滤将所生成的结晶粉末与母液分离后,用水或温水加以清洗后进行干燥。所得的沸石的结晶在干燥的状态下不含有机物,因此无需煅烧,若进行脱水,则可作为吸附剂等而使用。而且,在作为固体酸催化

剂而使用时,例如可将结晶内的 $\text{Na}^+$ 离子交换为 $\text{NH}_4^+$ 离子后进行煅烧,由此而作为H<sup>+</sup>型使用。

[0120] 如上所述地获得目标沸石后,亦可对该沸石实施后处理。此种后处理可列举使用柠檬酸或其盐的脱铝化。通过进行脱铝化而可使沸石的Si/Al比更进一步提高。通过提高Si/Al比而使沸石的用途扩大。

[0121] 脱铝化可对Na型、K型或Li型或这些的混合型的沸石直接进行。而且,脱铝化可通过如下方式而进行:将处理对象的沸石与柠檬酸的水溶液加以混合,或者在自生压力下对混合液进行加热。混合液中的柠檬酸或其盐的浓度优选设为0.1mol/L~2mol/L、特别优选设为0.5mol/L~1mol/L。混合液中的沸石的浓度优选设为10g/L~40g/L、特别优选设为15g/L~25g/L。混合液的温度优选设为25℃~135℃、特别优选设为72℃~90℃。作为混合液的加热时间,以加热温度为上述范围为条件而言,优选设为6小时~7日、特别优选设为15小时~30小时。在对混合液进行加热的情况下,一般情况下使用高压釜而一面搅拌混合液一面对其进行加热即可。

[0122] 在所述混合液中亦可共存硝酸铵或氯化铵等铵盐。通过如此可有效地防止由在脱铝化所引起的沸石的非晶化,且可使沸石的结晶性稳定化。自使该效果更进一步显著的观点考虑,硝酸铵的浓度优选设为0.5mol/L~2mol/L、特别优选设为0.8mol/L~1.2mol/L。

[0123] 在脱铝化后,优选对沸石进行水洗,在大气下进行煅烧而使沸石转换为H型。煅烧优选在400℃~550℃、特别是400℃~500℃下进行。此时的煅烧时间优选设为3小时~6小时、特别优选设为3小时~5小时。

[0124] 通过上述脱铝化可将沸石中的Si/Al比优选提高为5~50,更优选提高为10~40。该脱铝化在沸石使用β型沸石的情况下顺利地进行了。

[0125] 使用柠檬酸或其盐的沸石的脱铝化可进行1次上述操作,或者也可反复进行数次。通过进行数次脱铝化,可将沸石中的 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比的上限值优选提高至400。

[0126] 实施例

[0127] 以下,通过实施例对本发明加以更详细的说明。但本发明的范围并不受该实施例限制。若无特别说明,则“%”表示“重量%”。另外,以下实施例、比较例及参考例中所使用的分析机器如下所述。

[0128] • 粉末X射线衍射装置:苹果科技(Mac Science)公司制造、粉末X射线衍射装置MO3XHF<sup>22</sup>、使用 $\text{CuK}\alpha$ 射线、电压40kV、电流30mA、扫描步进 $0.02^\circ$ 、扫描速度 $2^\circ/\text{min}$  • 组成分析装置:瓦里安(Varian)股份有限公司制造、ICP-AES LIBERTY SeriesII • BET比表面积测定装置:康塔仪器(Quantachrome Instruments)公司制造AUTOSORB-1

[0129] [实施例1-1]

[0130] MFI型沸石的合成

[0131] (1)晶种的准备

[0132] 准备以下晶种1~晶种4。将这些晶种的X射线衍射图示于图5。

[0133] 晶种1( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=24.0$ ):使用东曹株式会社产品HSZ-820NAA。该沸石是未使用有机结构导向剂制造而成的MFI型沸石。未对其进行煅烧而作为晶种使用。BET比表面积:316 $\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0134] 晶种2( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=40.0$ ):通过将铝酸钠作为氧化铝源、将微粉状氧化硅(Cab-O-Sil、M-5)作为氧化硅源、将氢氧化钠作为碱源,未使用有机结构导向剂的先前公知的方法

进行搅拌加热而所得的MFI型沸石。搅拌加热的条件是170℃、96小时。沸石的SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>比为40.0。未对其进行煅烧而作为品种使用。BET比表面积:295m<sup>2</sup>/g。

[0135] 品种3及品种4:通过使用四丙基氢氧化铵作为有机结构导向剂,将铝酸钠作为氧化铝源、将微粉状氧化硅(Cab-0-Si1、M-5)作为氧化硅源的先前公知的方法进行搅拌加热而所得的MFI型沸石。搅拌加热的条件是150℃、72小时。沸石的SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>比为52.0(品种3)及60.8(品种4)。将这些沸石在550℃下、空气中煅烧10小时而成的作为品种而使用。

[0136] (2)沸石的合成

[0137] 在纯水12.88g中溶解铝酸钠0.115g、36%氢氧化钠2.582g而获得水溶液。将混合有微粉状氧化硅(Cab-0-Si1、M-5)2.427g、及0.243g品种1而成的每次少量地添加在所述水溶液中,进行搅拌混合而获得表1中所记载的组成的凝胶。该凝胶是若仅仅由其合成沸石则生成丝光沸石(MOR)的组成的凝胶。将凝胶与晶种的混合物放入至60cc的不锈钢制密闭容器中,并不进行熟化及搅拌而在160℃下、自生压力下进行20小时的静置加热。将密闭容器冷却后,过滤生成物,进行温水清洗而获得白色粉末。将该生成物的X射线衍射图示于图6(a)。根据图6(a)可断定该生成物是不含杂质的MFI型沸石。组成分析的结果是其SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>比及BET比表面积如表1所示。

[0138] [实施例1-2~实施例1-10及比较例1-1~比较例1-4]

[0139] 使用表1及表2中所示的组成的凝胶及晶种,且使用这些表中所记载的反应条件,除此以外与实施例1-1同样地进行而合成沸石。将其结果示于表1及表2中。而且,将实施例1-8中所得的生成物的X射线衍射图示于图6(b)中。另外,这些实施例及比较例中所使用的凝胶均是若仅仅由该凝胶而合成沸石,则生成丝光沸石(MOR)的组成的凝胶。

[0140]

[表 1]

实施例	凝胶组成			晶种		反应条件		生成物		
	SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O/SiO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O/SiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	添加量 <sup>*1</sup> (wt%)	温度 (°C)	时间 (h)	沸石	SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	BET 比表面 (m <sup>2</sup> /g)
1-1	100	0.300	20	24.0	10	160	20	MFI	18.6	307
1-2	100	0.300	20	40.0	20	150	16	MFI	23.8	254
1-3	100	0.300	20	24.0	20	150	24	MFI	21.0	321
1-4	100	0.300	20	52.0	20	150	30	MFI	23.0	-
1-5	100	0.300	20	60.8	20	150	30	MFI	22.2	-
1-6	70	0.300	25	24.0	30	160	21	MFI	19.2	317
1-7	80	0.275	20	24.0	20	160	22	MFI	19.4	-
1-8	70	0.325	25	24.0	30	165	11	MFI	17.0	397
1-9	40	0.300	25	24.0	20	160	24	MFI (稍低的结晶度)	-	-
1-10	30	0.193	20	60.8	10	150	67	MFI (稍低的结晶度)	-	-

\*1: 相对于凝胶中的氧化硅量

[0141]

[表 2]

比较例	凝胶组成			物种		反应条件		生成物
	SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O/SiO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O/SiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	添加量*1 (wt%)	温度 (°C)	时间 (h)	
1-1	100	0.300	20	-	0	160	50	非晶形+少量 MOR
1-2	100	0.300	20	-	0	140	288	MOR
1-3	40	0.300	25	-	0	140	144	非晶形+MOR
1-4	30	0.193	20	-	0	150	240	MOR

\*1: 相对于凝胶中的氧化硅量

[0142] [实施例2-1]

[0143] MEL型沸石的合成



[0144] (1)晶种的准备

[0145] 准备以下的晶种1及晶种2。将这些晶种的X射线衍射图示于图7。

[0146] 晶种1及晶种2:通过使用四丁基氢氧化铵作为有机结构导向剂,将铝酸钠作为氧化铝源、将微粉状氧化硅(Cab-0-Si1、M-5)作为氧化硅源的先前公知的方法进行搅拌加热而得的MEL型沸石。搅拌加热的条件是180℃、96小时。沸石的SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>比是66.0(晶种1)及34.0(晶种2)。将其在550℃、空气中进行10小时煅烧而成者作为晶种而使用。BET比表面积是晶种1为426m<sup>2</sup>/g、晶种2为416m<sup>2</sup>/g。

[0147] (2)沸石的合成

[0148] 在纯水12.88g中溶解铝酸钠0.113g、36%氢氧化钠2.582g而获得水溶液。将混合有微粉状氧化硅(Cab-0-Si1、M-5)2.427g、及0.243g晶种1而成的每次少量地添加在所述水溶液中,进行搅拌混合而获得表3中所记载的组成的凝胶。该凝胶是若仅仅由其合成沸石则生成丝光沸石(MOR)的组成的凝胶。将凝胶与晶种的混合物放入至60cc的不锈钢制密闭容器中,并不进行熟化及搅拌而在140℃下、自生压力下进行15小时的静置加热。将密闭容器冷却后,过滤生成物,进行温水清洗而获得白色粉末。将该生成物的X射线衍射图示于图8(a)。根据图8(a)可断定该生成物是不含杂质的MEL型沸石。组成分析的结果是其SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>比及BET比表面积如表3所示。

[0149] [实施例2-2~实施例2-7及比较例2-1~比较例2-4]

[0150] 使用表3及表4中所示的组成的凝胶及晶种,且使用这些表中所记载的反应条件,除此以外与实施例2-1同样地进行而合成沸石。将其结果示于表3及表4中。而且,将实施例2-5及实施例2-7中所得的生成物的X射线衍射图示于图8(b)、图8(c)中。另外,这些实施例及比较例中所使用的凝胶均是若仅仅由该凝胶而合成沸石则生成丝光沸石(MOR)的组成的凝胶。

[0151]

[表 3]

实施例	凝胶组成			晶种		反应条件		生成物		
	SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O/SiO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O/SiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	添加量*1 (wt%)	温度 (°C)	时间 (h)	沸石	SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	BET 比表面积 (m <sup>2</sup> /g)
2-1	100	0.300	30	66.0	10	140	15	MEL	17.6	326
2-2	100	0.300	20	34.0	20	150	20	MEL	18.8	315
2-3	70	0.300	20	34.0	30	160	20	MEL	19.0	319
2-4	70	0.325	25	34.0	30	160	13	MEL	18.4	-
2-5	60	0.325	25	34.0	30	160	15	MEL	17.4	438
2-6	50	0.325	25	34.0	30	160	17	MEL	16.2	-
2-7	30	0.193	20	66.0	10	150	67	MEL	15.4	317

\*1: 相对于凝胶中的氧化硅量

[0152]

[表 4]

比较例	凝胶组成		晶种		反应条件		生成物	
	SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O/SiO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O/SiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	添加量*1 (wt%)	温度 (°C)		时间 (h)
2-1	100	0.300	20	-	0	160	50	非晶形+少量 MOR
2-2	100	0.300	20	-	0	140	288	MOR
2-3	40	0.300	25	-	0	140	144	非晶形+MOR
2-4	30	0.193	20	-	0	150	240	MOR

\*1: 相对于凝胶中的氧化硅量

[0153] [实施例3-1]

[0154] MSE型沸石的合成

[0155] (1)晶种的准备

[0156] 准备以下晶种。将该晶种的X射线衍射图示于图9。

[0157] 使用N,N,N',N'-四乙基双环[2.2.2]-辛-7-烯-2,3:5,6-二吡咯烷鎓二碘化物作为有机结构导向剂。依照美国专利第6049018号说明书的记载,将氢氧化铝作为氧化铝源、将硅溶胶(colloidal silica)作为氧化硅源、将氢氧化钾作为碱源而调制反应混合物,在160℃下用静置法进行16日的加热。将生成物在空气中、540℃下进行8小时的加热、煅烧而所得的MSE型沸石作为晶种。其SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>比为24.0。

[0158] (2)沸石的合成

[0159] 在纯水10.74g中溶解铝酸钠0.096g、36%氢氧化钠2.147g而获得水溶液。将混合有微粉状氧化硅(Cab-0-Sil、M-5)2.022g、及0.202g晶种而成的每次少量地添加在所述水溶液中,进行搅拌混合而获得表5中所记载的组成的凝胶。该凝胶是若仅仅由其而合成沸石则生成丝光沸石(MOR)的组成的凝胶。将凝胶与晶种的混合物放入至60cc的不锈钢制密闭容器中,并不进行熟化及搅拌而在160℃下、自生压力下进行29小时的静置加热。将密闭容器冷却后,过滤生成物,进行温水清洗而获得白色粉末。

[0160] [实施例3-2及实施例3-3以及比较例3-1~比较例3-3]

[0161] 使用表5及表6中所示的组成的凝胶及晶种,且使用这些表中所记载的反应条件,除此以外与实施例3-1同样地进行而合成沸石。将其结果示在表5及表6中。另外,这些实施例及比较例中所使用的凝胶均是若仅仅由该凝胶而合成沸石则生成丝光沸石(MOR)的组成的凝胶。将实施例3-3中所得的生成物的X射线衍射图示于图10(a)中。根据图10(a)可断定该生成物是包含微量β型沸石(BEA)的MSE型沸石。

[0162] [实施例3-4]

[0163] 在纯水10.13g中溶解铝酸钠0.096g、36%氢氧化钠2.08g、1mol/L氢氧化钾水溶液0.67g而获得水溶液。将混合有微粉状氧化硅(Cab-0-Sil、M-5)2.026g、实施例3-1中所使用的晶种0.203g而成的每次少量地添加在所述水溶液中,进行搅拌混合而获得表5中所记载的组成的凝胶。该凝胶是若仅仅由其合成沸石则生成丝光沸石(MOR)的组成的凝胶。将凝胶与晶种的混合物放入至60cc的不锈钢制密闭容器中,并不进行熟化及搅拌而在140℃下、自生压力下进行57小时的静置加热。将密闭容器冷却后,过滤生成物,进行温水清洗而获得白色粉末。X射线衍射测定的结果该生成物为不含杂质的MSE型沸石。

[0164] [实施例3-5~实施例3-8及比较例3-4~比较例3-8]

[0165] 在K<sub>2</sub>O/(Na<sub>2</sub>O+K<sub>2</sub>O)>0的这些实施例及比较例中,改变适宜浓度的氢氧化钠水溶液与氢氧化钾水溶液的混合比例而用作Na离子源、K离子源,使用表5及表6中所示的组成的凝胶及晶种,且使用这些表中所记载的反应条件,除此以外与实施例3-4同样地进行而合成沸石。将其结果示于表5及表6中。而且,将实施例3-5及实施例3-6中所得的生成物的X射线衍射图示于图10(b)及图10(c)中。另外,这些实施例及比较例中所使用的凝胶均是若仅仅由该凝胶而合成沸石则生成丝光沸石(MOR)的组成的凝胶。

[0166]

[表 5]

实例	凝胶组成				晶种 SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (wt%)	反应条件		生成物							
	SiO <sub>2</sub> / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	(Na <sub>2</sub> O+ K <sub>2</sub> O)/SiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O/(Na <sub>2</sub> O+ K <sub>2</sub> O)	H <sub>2</sub> O/ SiO <sub>2</sub>		温度 (°C)	时间 (h)	沸石	SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O/(Na <sub>2</sub> O+ K <sub>2</sub> O)	K <sub>2</sub> O/(Na <sub>2</sub> O+K <sub>2</sub> O)	比表面积 (m <sup>2</sup> /g)			
3-1	100	0.300	0	20	24.0	10	160	29	MSE+ 微量 MOR	-	-	-	-	-	-
3-2	100	0.300	0	20	24.0	10	150	42	MSE+ 微量 MOR	-	-	-	-	-	-
3-3	100	0.300	0	20	24.0	10	140	60	MSE+ 微量 BEA	13.8	1.0	0	0	426	-
3-4	100	0.300	0.0333	20	24.0	10	140	57	MSE	14.2	-	-	-	-	-
3-5	100	0.300	0.0667	20	24.0	10	140	64	MSE	13.2	0.65	0.40	0.40	408	-
3-6	100	0.300	0.1333	20	24.0	10	140	72	MSE	13.0	0.48	0.50	0.50	365	-
3-7	100	0.300	0.3333	20	24.0	10	140	96	MSE	-	-	-	-	-	-
3-8	100	0.300	0.5000	20	24.0	10	140	120	MSE	-	-	-	-	-	-

\*1: 相对于凝胶中的氧化硅量

[0167]

[表6]

比较 例	凝胶组成				H <sub>2</sub> O/SiO <sub>2</sub>	晶种		反应条件		生成物
	SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	(Na <sub>2</sub> O+K <sub>2</sub> O)/SiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O/(Na <sub>2</sub> O+K <sub>2</sub> O)	K <sub>2</sub> O/SiO <sub>2</sub>		SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	添加量*1 (wt%)	温度 (°C)	时间 (h)	
3-1	100	0.300	0	20	-	0	160	50	非晶形+少量 MOR	
3-2	100	0.300	0	20	-	0	140	288	MOR	
3-3	40	0.300	0	25	-	0	140	144	非晶形+MOR	
3-4	100	0.300	0.067	20	-	0	140	360	MOR	
3-5	100	0.300	0.133	20	-	0	140	360	MOR	
3-6	100	0.300	0.500	20	-	0	140	720	MOR+未鉴定物质	
3-7	100	0.300	0.750	20	-	0	140	720	未鉴定物质	
3-8	100	0.300	0.957	20	-	0	140	720	未鉴定物质	

\*1: 相对于凝胶中的氧化硅量

[0168] MTW型沸石的合成

[0169] [实施例4-1]

[0170] (1)晶种的准备

[0171] 准备以下的品种。将该品种的X射线衍射图示于图11。

[0172] 通过使用四乙基氢氧化铵作为有机结构导向剂,将铝酸钠作为氧化铝源、将硅溶胶(LUDOX、HS-40)作为氧化硅源的先前公知的方法进行静置加热而得的MTW型沸石。静置加热的条件是160℃、120小时。沸石的SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>比为94.6。使用将其在550℃下、空气中煅烧10小时而成的作为晶种。

[0173] (2)沸石的合成

[0174] 在纯水10.85g中溶解铝酸钠0.231g、36%氢氧化钠2.027g而获得水溶液。将混合有微粉状氧化硅(Cab-0-Sil、M-5)4.893g、及0.489g晶种而成的每次少量地添加在所述水溶液中,进行搅拌混合而获得表7中所记载的组成的凝胶。该凝胶是若仅仅由其合成沸石则生成包含MFI型沸石的多种化合物的组成的凝胶。将凝胶与晶种的混合物放入至60cc的不锈钢制密闭容器中,并不进行熟化及搅拌而在165℃下、自生压力下进行4日的静置加热。将密闭容器冷却后,过滤生成物,进行温水清洗而获得白色粉末。该生成物的X射线衍射的结果是确认该生成物为不含杂质的MTW型沸石。

[0175] [实施例4-2~实施例4-11及比较例4-1~比较例4-5]

[0176] 使用表7及表8所示的组成的凝胶及晶种,且使用这些表中所记载的反应条件,除此以外与实施例4-1同样地进行而合成沸石。将其结果示于表7及表8中。而且,将实施例4-4及实施例4-7中所得的生成物的X射线衍射图示于图12(a)及图12(b)中。另外,这些实施例及比较例中所使用的凝胶均是若仅仅由该凝胶而合成沸石则生成包含MFI型沸石的多种化合物的组成的凝胶。而且,比较例4-5中所使用的凝胶是若仅仅由该凝胶而合成沸石则生成丝光沸石的组成的凝胶。

[0177] [实施例4-12~实施例4-14]

[0178] 使用实施例4-7中所得的MTW型沸石作为晶种。凝胶使用表7中所示的组成的凝胶。而且,使用表7中所记载的反应条件,除此以外与实施例4-1同样地进行而合成沸石。将其结果示于表7中。而且,将实施例4-14中所得的生成物的X射线衍射图示于图12(c)。这些实施例中所得的沸石本质上是不使用有机SDA而所得的“绿色沸石”。另外,这些实施例中所使用的凝胶均是若仅仅由该凝胶而合成沸石则生成包含MFI型沸石的多种化合物的组成的凝胶。

[0179]

[表 7]

实施例	凝胶组成			晶种		反应条件		生成物	
	SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O/SiO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O/SiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	添加量*1 (wt%)	温度 (°C)	时间 (h)	沸石	SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
4-1	120	0.125	8.3	94.6	10	165	96	MTW+微量层状硅酸盐	66.0
4-2	120	0.175	11.7	94.6	10	165	96	MTW+微量层状硅酸盐	53.4
4-3	100	0.100	10	94.6	10	165	72	MTW+微量层状硅酸盐	46.8
4-4	100	0.150	10	94.6	10	165	65	MTW+微量层状硅酸盐	51.4
4-5	100	0.200	13.2	94.6	10	165	65	MTW	36.6
4-6	80	0.125	8.25	94.6	10	165	72	MTW+微量层状硅酸盐	-
4-7	80	0.175	11.5	94.6	10	165	36	MTW	32.4
4-8	60	0.150	10	94.6	10	165	55	MTW	29.0
4-9	60	0.200	13.3	94.6	10	165	36	MTW	-
4-10	40	0.150	10	94.6	10	165	72	MTW+MOR	-
4-11	20	0.100	6.5	94.6	10	165	120	MTW+非晶形	-
4-12	80	0.175	11.5	32.4*2	10	165	24	MTW+MFI	28.8
4-13	100	0.200	13.2	32.4*2	10	165	18	MTW	20.8
4-14	120	0.175	11.7	32.4*2	10	165	16	MTW	29.2

\*1: 相对于凝胶中的氧化硅量

\*2: 晶种使用实施例 4-7 的生成物



[0180]

[表 8]

比较例	凝胶组成			晶种		反应条件		生成物
	SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O/SiO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O/SiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	添加量 <sup>*1</sup> (wt%)	温度 (°C)	时间 (h)	
4-1	100	0.150	10	-	0	165	144	MFI+层状硅酸盐+MOR
4-2	80	0.175	11.5	-	0	165	336	MFI+MOR
4-3	60	0.200	13.3	-	0	165	168	MFI+MOR
4-4	60	0.150	10	-	0	165	168	MFI+MOR
4-5	20	0.150	10	94.6	10	165	72	MOR

\*1: 相对于凝胶中的氧化硅量

[0181] [实施例5-1]

[0182] BEA型沸石的合成

[0183] (1)晶种的准备

[0184] 准备以下晶种。将该晶种的X射线衍射图示于图13。

[0185] 通过使用四乙基氢氧化铵作为有机结构导向剂,将铝酸钠作为氧化铝源、将微粉状氧化硅(Mizukasil、P707)作为氧化硅源的先前公知的方法进行搅拌加热而所得的BEA型沸石。搅拌加热的条件是165℃、96小时。沸石的SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>比为24.0。使用将其在550℃下、空气中煅烧10小时而成的作为晶种。

[0186] (2)沸石的合成

[0187] 在纯水12.88g中溶解铝酸钠0.127g、36%氢氧化钠2.562g而获得水溶液。将混合有微粉状氧化硅(Cab-0-Sil、M-5)2.426g、及0.243g晶种而成的每次少量地添加在所述水溶液中,进行搅拌混合而获得表9中所记载的组成的凝胶。该凝胶是若仅仅由其而合成沸石则生成丝光沸石(MOR)的组成的凝胶。将凝胶与晶种的混合物放入至60cc的不锈钢制密闭容器中,并不进行熟化及搅拌而在140℃下、自生压力下进行32小时的静置加热。将密闭容器冷却后,过滤生成物,进行温水清洗而获得白色粉末。将该生成物的X射线衍射图示于图14(a)。根据图14(a)可断定该生成物是不含杂质的BEA型沸石。

[0188] [实施例5-2~实施例5-9及比较例5-1~比较例5-3]

[0189] 使用表9及表10中所示的组成的凝胶及晶种,且使用这些表中所记载的反应条件,除此以外与实施例5-1同样地进行而合成沸石。将其结果示于表9及表10中。而且,将实施例5-3中所得的生成物的X射线衍射图示于图14(b)。另外,本实施例中所使用的凝胶均是若仅仅由该凝胶而合成沸石则生成丝光沸石(MOR)的组成的凝胶。

[0190] [实施例5-10]

[0191] 将与实施例5-9中所使用的凝胶相同组成的凝胶未添加晶种地在140℃下进行5小时的加热。加热结束后将密闭容器冷却。在凝胶的温度降低至室温后,打开密闭容器的盖子,添加与实施例5-9相同量的与实施例5-9相同的晶种,将凝胶均一地搅拌。其后,将盖子密闭而再次在140℃下加热25小时而合成沸石。生成物如表9所示。根据本实施例与实施例5-9的对比可知:结晶化时间与实施例5-9相比而言大幅缩短。

[0192]

[表 9]

实施例	凝胶组成			晶种		熟化条件		反应条件		生成物		
	SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O/SiO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O/SiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	添加量*1 (wt%)	温度 (°C)	时间 (h)	温度 (°C)	时间 (h)	沸石	SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	BET 比表面 (m <sup>2</sup> /g)
5-1	90	0.300	20	24.0	10	-	-	140	32	BEA	-	-
5-2	60	0.325	25	24.0	10	-	-	140	30	BEA	-	-
5-3	34	0.225	20	24.0	10	-	-	150	48	BEA	-	-
5-4	30	0.193	20	24.0	10	80	24	150	120	BEA	13.0	473
5-5	20	0.225	25	24.0	10	-	-	150	67	BEA	-	-
5-6	18	0.200	15	24.0	10	-	-	150	60	BEA	9.4	534
5-7	16	0.200	15	24.0	10	-	-	150	60	BEA	8.8	374
5-8	14	0.195	15	24.0	10	-	-	150	65	BEA+微量 GIS	-	-
5-9	40	0.325	25	24.0	10	-	-	140	38	BEA	10.4	-
5-10	40	0.325	25	24.0	10	-	-	140	25	BEA	10.4	-

\*1: 相对于凝胶中的氧化硅量

[0193]

[表 10]

比较例	凝胶组成			H <sub>2</sub> O/SiO <sub>2</sub>	晶种		反应条件		生成物
	SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O/SiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		添加量*1 (wt%)	温度 (°C)	时间 (h)		
5-1	90	0.300	-	20	0	140	168	MOR	
5-2	60	0.325	-	25	0	140	168	MOR	
5-3	30	0.193	-	20	0	150	240	MOR	

\*1: 相对于凝胶中的氧化硅量

[0194] [实施例6-1]

[0195] BEA型沸石的合成

[0196] (1)晶种的准备

[0197] 晶种使用与实施例5-1中所使用的品种相同的品种。

[0198] (2)沸石的合成

[0199] 在纯水14.54g中溶解铝酸钠0.477g、36%氢氧化钠0.822g、氢氧化锂单水合物0.141g而获得水溶液。将混合有微粉状氧化硅(Cab-0-Si1、M-5)2.017g、0.202g晶种而成的每次少量地添加在所述水溶液中,进行搅拌混合而获得表11中所记载的组成的凝胶。该凝胶是若仅仅由其而合成沸石则生成丝光沸石(MOR)的组成的凝胶。将凝胶与晶种的混合物放入至60cc的不锈钢制密闭容器中,在80℃下进行16小时的静置熟化后,并不进行搅拌而在150℃下、自生压力下进行72小时的静置加热。将密闭容器冷却后,过滤生成物,进行温水清洗而获得白色粉末。将该生成物的X射线衍射图示于图15(a)。根据图15(a)可断定该生成物是不含杂质的BEA型沸石。

[0200] [实施例6-2~实施例6-7及比较例6-1~比较例6-4]

[0201] 使用表11及表12中所示的组成的凝胶及晶种,且使用这些表中所记载的反应条件,除此以外与实施例6-1同样地进行而合成沸石。将其结果示于表11及表12中。而且,将实施例6-3及实施例6-6中所得的生成物的X射线衍射图示于图15(b)及图15(c)中。另外,本实施例中所使用的凝胶均是若仅仅由该凝胶而合成沸石则生成丝光沸石(MOR)的组成的凝胶。而且,将实施例6-1及实施例6-2中所得的生成物的<sup>27</sup>Al MAS NMR光谱示于图16(a)及图16(b)中。将根据这些光谱所求出的4配位的铝与6配位的铝存在比例(摩尔比)示于表11中。

[0202]

[表 11]

实施例	凝胶组成				晶种 SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (wt%)	熟化条件		反应条件		生成物			
	SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O/SiO <sub>2</sub>	Li <sub>2</sub> O/SiO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O/SiO <sub>2</sub>		温度 (°C)	时间 (h)	温度 (°C)	时间 (h)	沸石	SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	BET 比表 面积 (m <sup>2</sup> /g)	与 Al 的配位 数的存在比 例 (%)
6-1	20	0.175	0.050	25	10	16	80	170	72	BEA	8.8	518	4 配位: 98 6 配位: 2
6-2	18	0.165	0.050	25	10	-	-	150	72	BEA	7.0	548	4 配位: 80 6 配位: 20
6-3	16	0.160	0.050	15	10	-	-	150	46	BEA	6.8	472	4 配位: 75 6 配位: 25
6-4	14	0.155	0.050	15	10	-	-	150	44	BEA	5.8	537	4 配位: 62 6 配位: 38
6-5	14	0.155	0.035	15	10	-	-	150	45	BEA	6.4	410	4 配位: 71 6 配位: 29
6-6	12	0.155	0.050	15	10	-	-	150	42	BEA	5.2	485	4 配位: 60 6 配位: 40
6-7	16	0.165	0.020	15	10	-	-	150	62	BEA	9.0	529	4 配位: 88 6 配位: 12
6-8	16	0.170	0.010	15	10	-	-	150	68	BEA	9.4	481	4 配位: 95 6 配位: 5

\*1: 相对于凝胶中的氧化硅量

[0203]

[表 12]

比较 例	凝胶组成				晶种		反应条件		生成物
	SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O/SiO <sub>2</sub>	Li <sub>2</sub> O/SiO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O/SiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	添加量*1 (wt%)	温度 (°C)	时间 (h)	
6-1	30	0.190	0.050	15	-	0	150	168	MOR
6-2	20	0.175	0.050	25	-	0	150	168	MOR
6-3	18	0.165	0.050	15	-	0	150	168	MOR
6-4	16	0.160	0.050	15	-	0	150	168	MOR
6-5	12	0.155	0.050	15	-	0	150	168	MOR

\*1: 相对在凝胶中的氧化硅量

[0204] [实施例7-1]

[0205] 沸石的脱铝化

[0206] 将1M的柠檬酸水溶液10ml与实施例5-9中所得的 $\beta$ 型沸石0.2g加以混合而获得混合液。将该混合液放入至高压釜内,在135℃下进行96小时的加热,进行沸石的脱铝化。加热结束后,对沸石进行过滤、水洗,其次在大气环境下、550℃下经过6小时而进行煅烧。对煅烧后的沸石,化学分析了 $\text{Si}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比及 $\text{Na}/\text{Al}$ 比。分析中使用ICP-AES。将其结果示于以下的表13中。而且将所得的沸石的X射线衍射图示于图17(a)中。

[0207] [实施例7-2]

[0208] 采用以下表13所示的条件作为脱铝化的条件,除此以外与实施例7-1同样地进行沸石的脱铝化。对所得的沸石,进行与实施例7-1同样的分析。将其结果示于以下表13中。而且,将所得的沸石的X射线衍射图示于图17(b)。

[0209] [实施例7-3]

[0210] 使用1M的柠檬酸及1M的硝酸铵的混合水溶液代替1M的柠檬酸水溶液。而且,采用以下表13中所示的条件作为脱铝化的条件。除了这些以外,与实施例7-1同样地进行沸石的脱铝化。对所得的沸石,进行与实施例7-1同样的分析。将其结果示于以下的表13中。而且,将所得的沸石的X射线衍射图示于图17(c)中。

[0211] [实施例7-4~实施例7-6]

[0212] 使用实施例2-2中所得的MEL型沸石(实施例7-4)、实施例3-6中所得的MSE型沸石(实施例7-5)、实施例4-7中所得的MTW型沸石(实施例7-6)代替实施例7-1中所使用的 $\beta$ 型沸石。而且,采用以下表13中所示的条件作为脱铝化的条件。除了这些以外,与实施例7-1同样地进行沸石的脱铝化。对所得的沸石,进行与实施例7-1同样的分析。其中,对实施例7-5,除了 $\text{Na}/\text{Al}$ 比以外亦进行 $\text{K}/\text{Al}$ 比的分析。将其结果示于以下的表13中。而且,将所得的沸石的X射线衍射图示于图18(a)~图18(c)中。



[0213]

[表 13]

实 施 例	脱铝化处理						脱铝化后	
	沸石		柠檬酸浓度 (M)	硝酸铵浓度 (M)	温度 (°C)	时间 (h)	SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na/Al
	种类	SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>						
7-1	BEA (实施例 5-9)	10.4	1.0	0.0	135	96	64.6	0.03
7-2	BEA (实施例 5-9)	10.4	0.5	0.0	80	24	46.4	0.02
7-3	BEA (实施例 5-9)	10.4	1.0	1.0	80	24	21.4	0.04
7-4	MEL (实施例 2-2)	18.8	0.5	0.0	80	24	32.6	0.17
7-5	MSE (实施例 3-6)	13.0	0.5	0.0	80	24	39.0	0.03(Na/Al) 0.60(K/Al)
7-6	MTW (实施例 4-7)	32.4	0.5	0.0	80	24	34.6	0.35

[0214] 根据表13所示的结果可断定通过使用柠檬酸的脱铝化,使沸石的Si<sub>2</sub>O/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>比变得非常高。而且Na/Al比变得接近零,从而断定转换为H型沸石。另外,根据图17及图18所示

的结果,可断定即使进行脱铝化,亦维持沸石的结晶性。

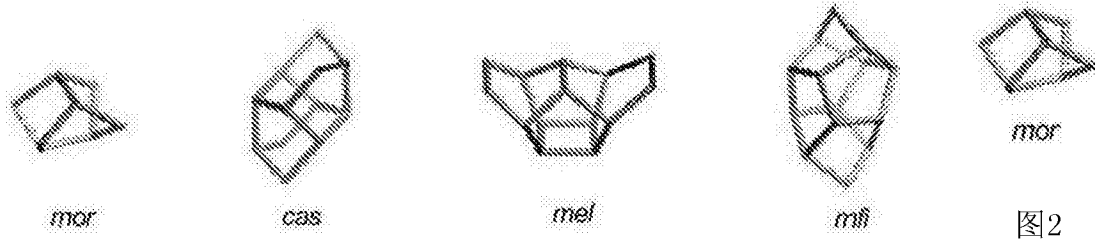


图1

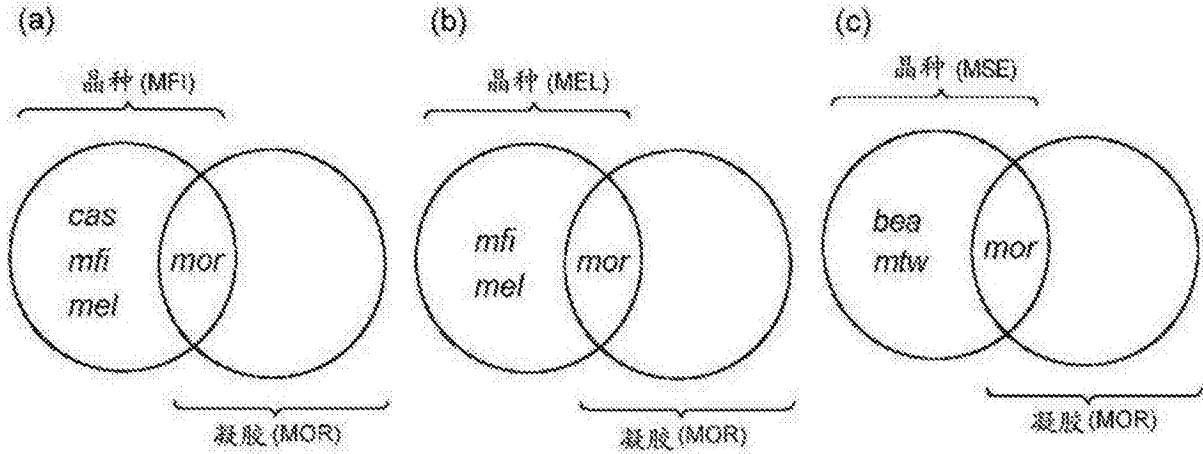


图3(a)

图3(b)

图3(c)

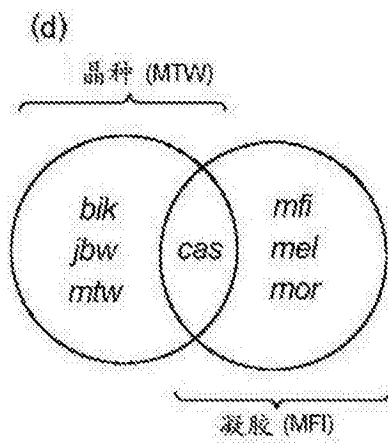


图3(d)

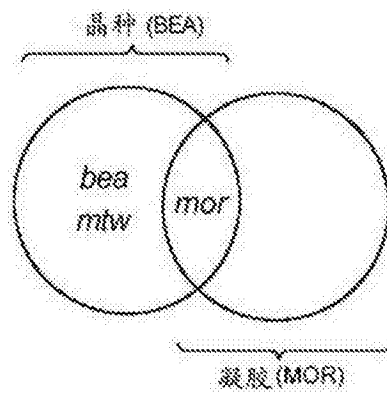


图3(e)

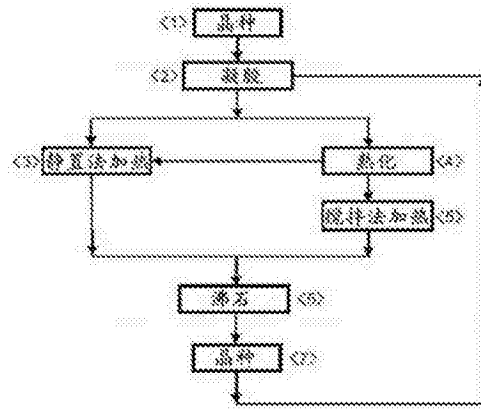


图4

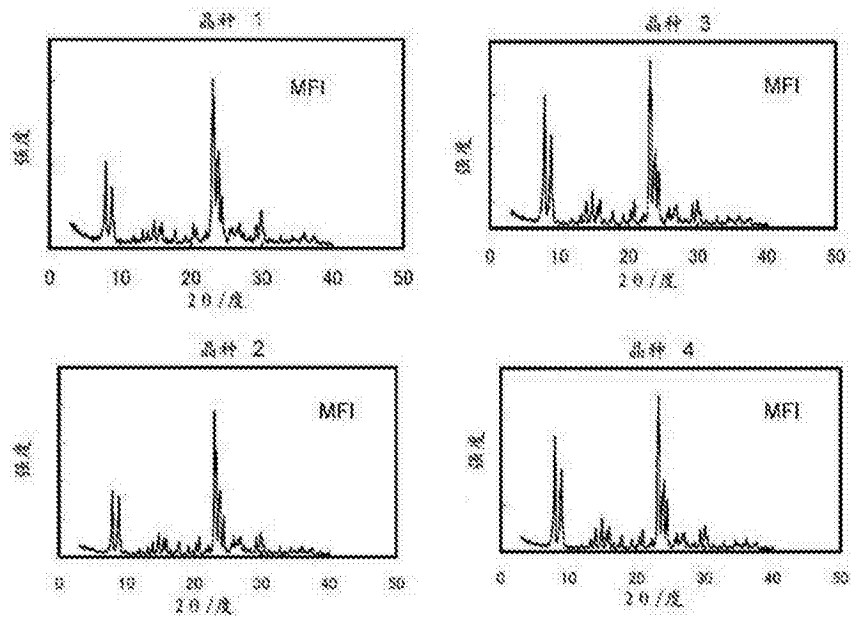


图5

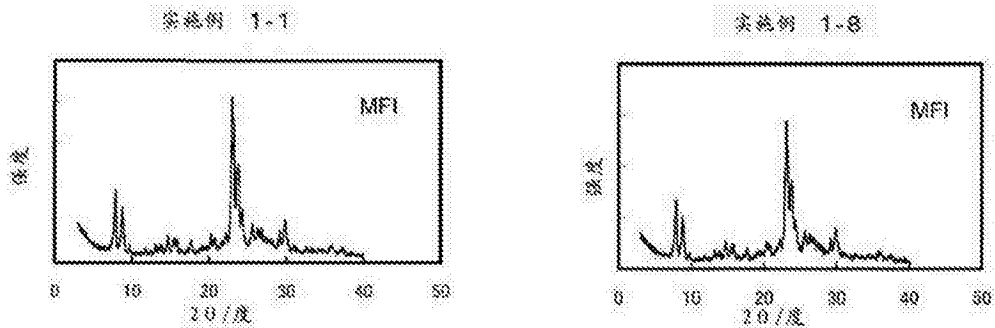


图6(a)

图6(b)

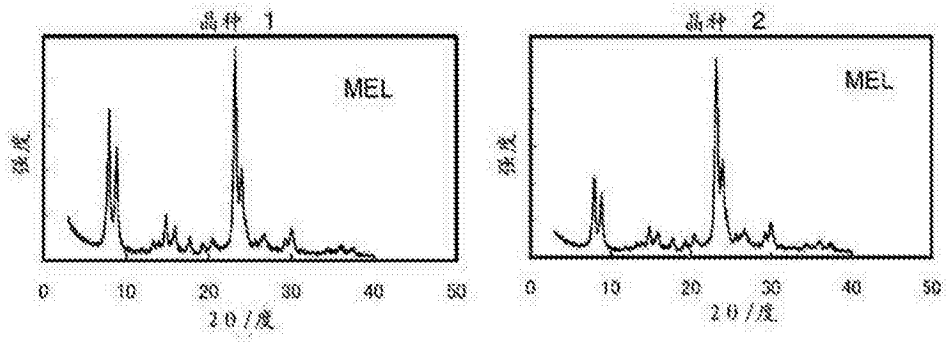


图7

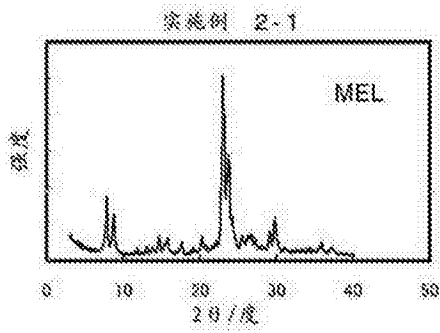


图8(a)

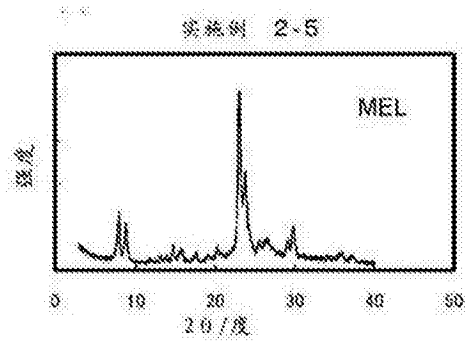


图8(b)

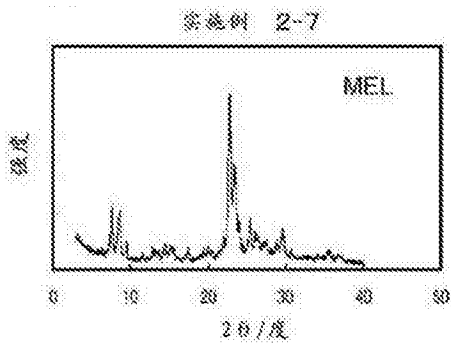


图8(c)

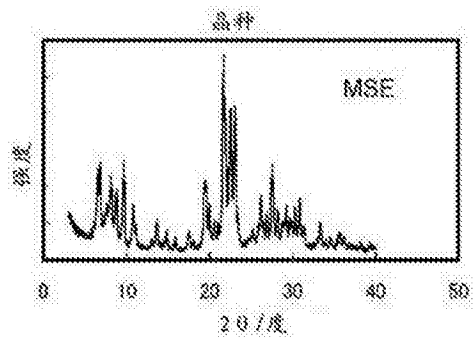


图9

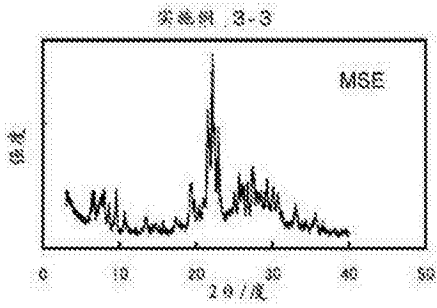


图10(a)

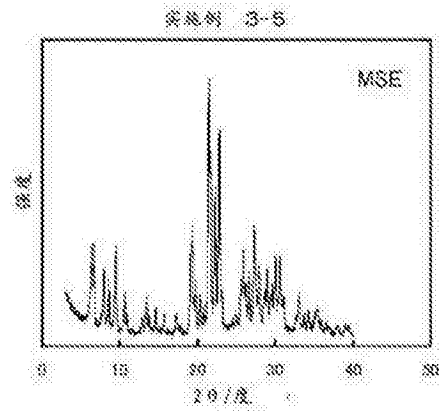


图10(b)

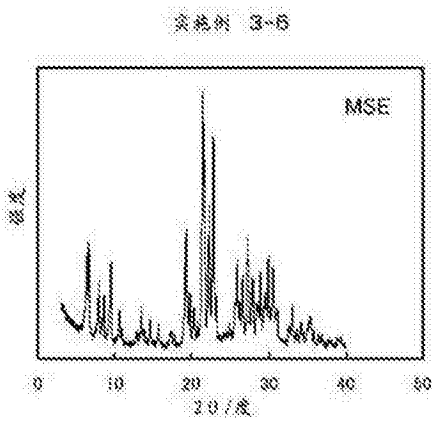


图10(c)

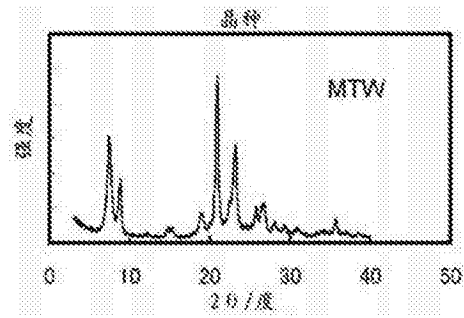


图11

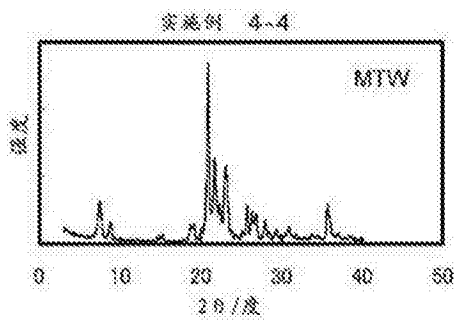


图12(a)

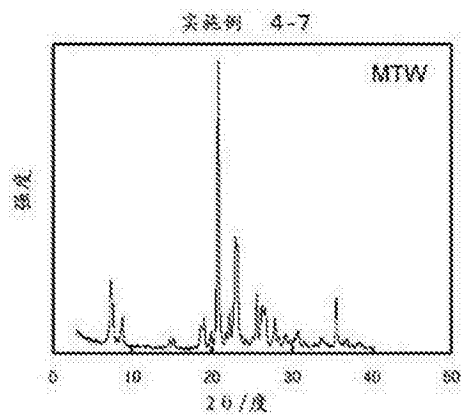


图12(b)

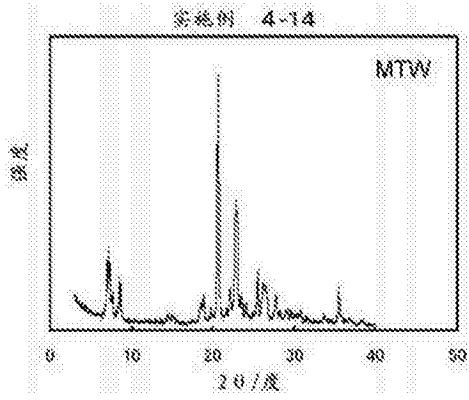


图12(c)

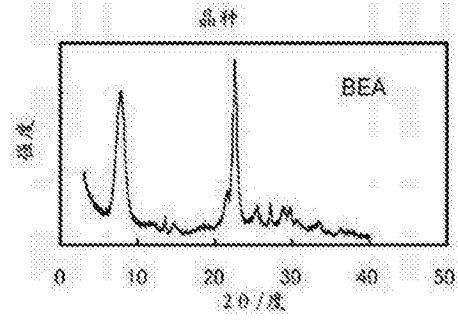


图13

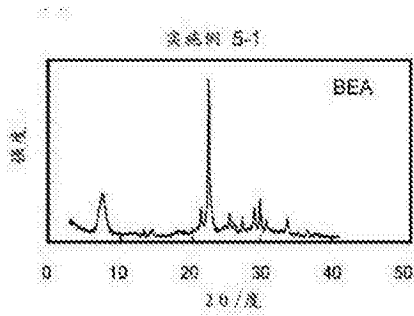


图14(a)

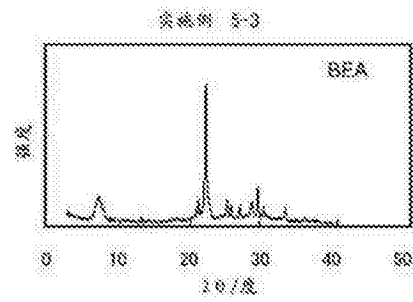


图14(b)

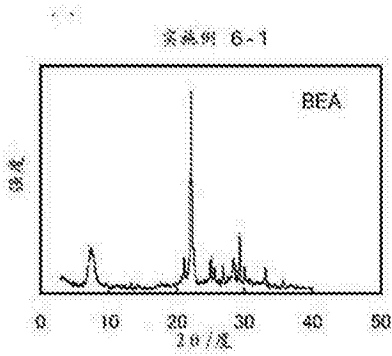


图15(a)

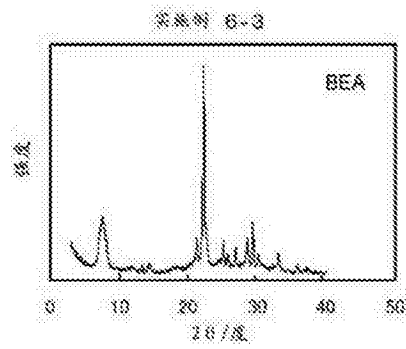


图15(b)

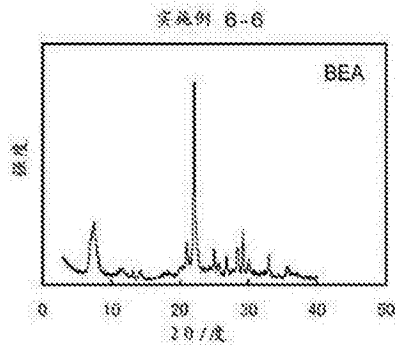


图15(c)

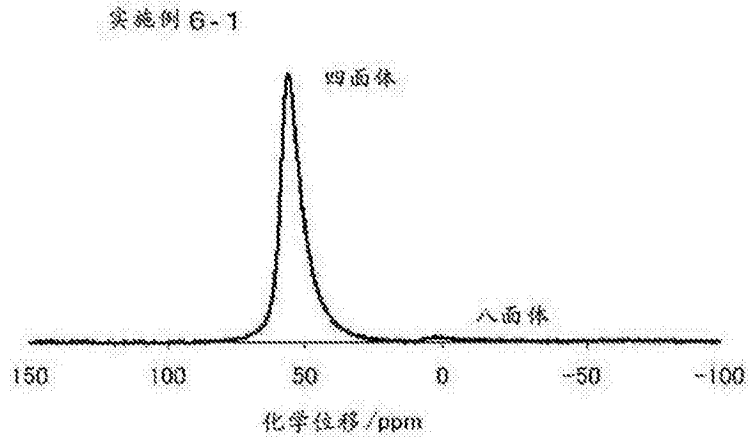


图16(a)

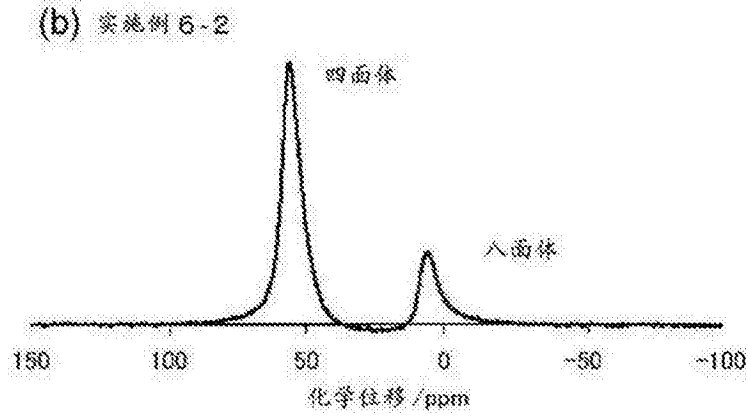


图16(b)

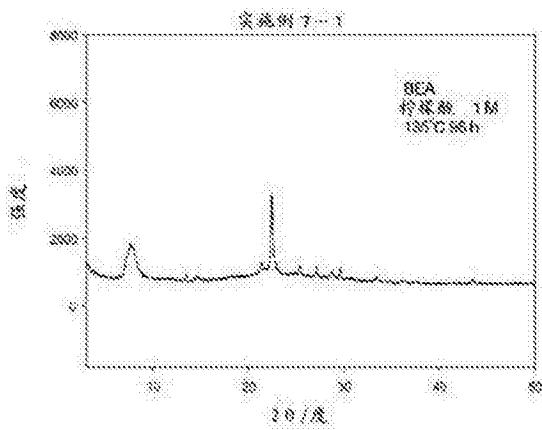


图17(a)

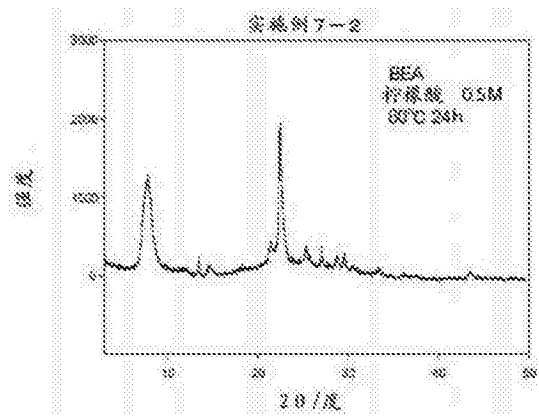


图17(b)



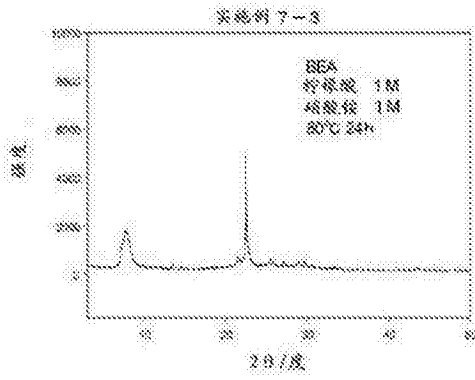


图17(c)

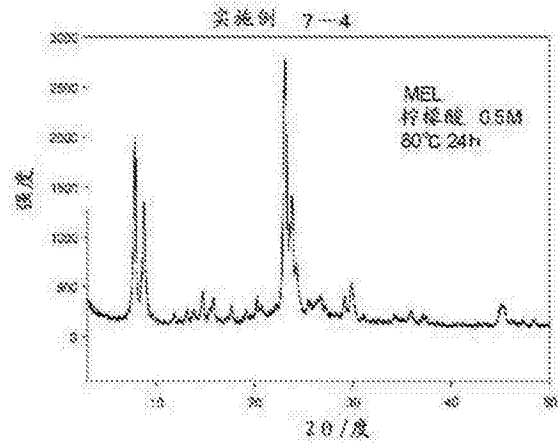


图18(a)

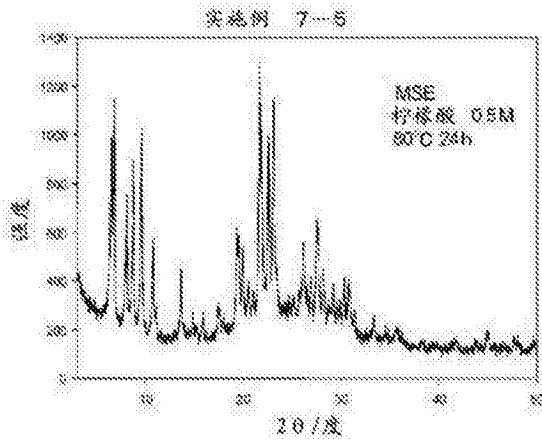


图18(b)

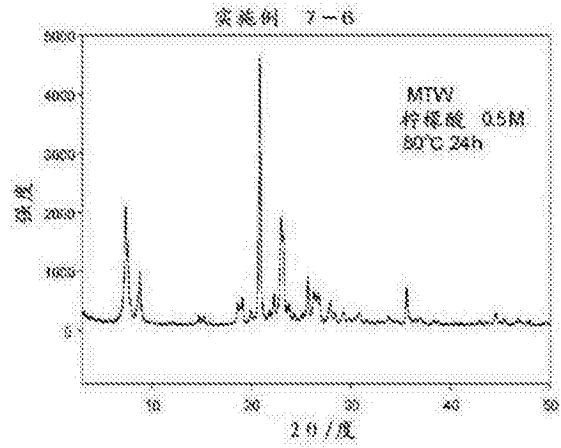


图18(c)