

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4731012号
(P4731012)

(45) 発行日 平成23年7月20日(2011.7.20)

(24) 登録日 平成23年4月28日(2011.4.28)

(51) Int.Cl.		F I	
CO1B 33/40	(2006.01)	CO1B 33/40	
BO1J 20/12	(2006.01)	BO1J 20/12	A
CO1B 33/46	(2006.01)	CO1B 33/46	

請求項の数 12 (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願2000-518781 (P2000-518781)	(73) 特許権者	308009565
(86) (22) 出願日	平成10年10月20日 (1998.10.20)		バスケ・カタリスツ・エルエルシー
(65) 公表番号	特表2001-521869 (P2001-521869A)		アメリカ合衆国ニュージャージー州079
(43) 公表日	平成13年11月13日 (2001.11.13)		32フローナムパーク・キャンパスドライ
(86) 国際出願番号	PCT/US1998/022074		ブ100
(87) 国際公開番号	W01999/022860	(74) 代理人	110000741
(87) 国際公開日	平成11年5月14日 (1999.5.14)		特許業務法人小田島特許事務所
審査請求日	平成17年10月6日 (2005.10.6)	(72) 発明者	ヤング, シアオリン
(31) 優先権主張番号	08/964, 737		アメリカ合衆国ニュージャージー州088
(32) 優先日	平成9年11月5日 (1997.11.5)		20エディソン・ネザーウッドサークル4
(33) 優先権主張国	米国 (US)		8
		審査官	西山 義之
		(56) 参考文献	特表平06-504946 (JP, A)
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 メソ多孔性シリコアルミネート生成物及びカルシウムベントナイト粘土からのアルミニウムの制御された酸抽出によるその製造

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

鉱物のフレームワーク中に八面体のアルミニウムと四面体のアルミニウムを含有するカルシウムベントナイト粘土から無定形なメソ多孔性シリコアルミネートを製造する方法であって、四面体のアルミニウムを除去することなく、実質的にすべての八面体のアルミニウムを浸出するのに十分な酸と該カルシウムベントナイト粘土を混合することを含んでなる方法。

【請求項2】

該酸が鉱酸または有機酸である請求項1記載の方法。

【請求項3】

該酸がリン酸である請求項1記載の方法。

【請求項4】

リン酸の濃度が1ないし6Mの範囲である請求項3記載の方法。

【請求項5】

アルミニウムが20ないし100の温度で浸出される請求項1記載の方法。

【請求項6】

浸出後のリン酸残渣を P_2O_5 として表して1.0重量%より低いリンレベルまで減少させるのに十分な水で洗浄する請求項3記載の方法。

【請求項7】

浸出前にカルシウムベントナイトが Fe_2O_3 として表して2.0重量%より低い鉄を含

有し、浸出後に $600 \sim 730 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲の BET 表面積、 0.4 ないし 0.8 cc/g の細孔容積、 $30 \sim 60$ の範囲の細孔直径を有する請求項 1 記載の方法。

【請求項 8】

浸出前にカルシウムベントナイトが Fe_2O_3 として表して 5.0 重量% より多い鉄を含有し、浸出した粘土が $300 \sim 500 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲の BET 表面積、 0.4 ないし 0.8 cc/g の細孔容積及び $50 \sim 80$ の範囲の細孔直径を有する請求項 1 記載の方法。

【請求項 9】

$600 \sim 730 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲の BET 表面積、 0.4 ないし 0.8 cc/g の範囲の細孔容積、 $30 \sim 60$ の範囲の細孔直径を有するカルシウムベントナイト粘土のメソ多孔性シリコアルミネート残留物であって、該残留物が四面体のアルミニウムを含有するが八面体のアルミニウムを含有しないメソ多孔性シリコアルミネート残留物。

10

【請求項 10】

チェトベントナイト粘土から得られた請求項 9 記載のメソ多孔性シリコアルミネート残留物。

【請求項 11】

$300 \sim 500 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲の BET 表面積、 0.4 ないし 0.8 cc/g の範囲の細孔容積、 $50 \sim 80$ の範囲の細孔直径を有するカルシウムベントナイト粘土のメソ多孔性シリコアルミネート残留物であって、該残留物が四面体のアルミニウムを含有するが八面体のアルミニウムを含有しないメソ多孔性シリコアルミネート残留物。

【請求項 12】

ホールクス粘土から得られた請求項 11 記載のメソ多孔性シリコアルミネート残留物。

20

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の分野】

本発明は新規のメソ多孔性 (mesoporous) シリコアルミネート (silicoaluminate) 生成物及びカルシウムベントナイト粘土から、酸、好ましくはリン酸を用いて固体残存物中のメソ多孔性シリコアルミネートが四面体のアルミニウム (tetrahedral aluminum) を含有させたまま、八面体のアルミニウム (octahedral aluminum) の制御された抽出による該生成物の製造方法に関する。

30

【0002】

【発明の背景】

カルシウムベントナイト粘土、即ちその中に含んでいる主たる交換可能なカチオンイオンがカルシウムイオンである粘土はまたサブ-ベントナイト (sub-bentonites)、カルシウムモンモリロン石またはカルシウムスメクタイト (calcium smectites) とも呼ばれる。一般的にこれらは水和化されたアルミノシリケート結晶性鉱物である。通常マグネシウムが粘土の結晶中のアルミニウムのいくらかを代用する。鉄含有量は異なる鉱床の粘土により変化する。

【0003】

多年にわたって選択されたベントナイト源となる粘土が商業的規模でその構造からアルミニウムを浸出する (leach) ために酸によって処理されてきた。酸による浸出 (acid leaching) は他の商業用途の中でとりわけ漂白土 (bleaching earth)、クラッキング触媒、及びカーボンを使用しないコピー用紙のための反応性顔料の製造のために実施されてきた。例えば米国特許第 5,008,226 号及び第 5,008,227 号に記述される特許及び公報を参照のこと。

40

【0004】

既知のかたちの酸浸出ベントナイト (acid leached bentonites) を製造するために従来使用されてきた出発粘土は典型的には (乾燥重量を基準として) 約 20% のアルミナを含有する。ベントナイト中のアルミナは八面体及び四面体結合構造を有する。典型的には $40 \sim 50$ グラムの 96% H_2SO_4 / 100 グラム粘土の酸適用量

50

が使用される。アルカリ土類及びアルカリ金属が除去される。粘土は通常アルミニウム残量が約10～15重量%の範囲まで浸出される。浸出の程度は特に浸出された粘土の企図する用途により変化する。しかしながら、一般的に浸出を実施した場合は、八面体及び四面体のアルミナは固体残渣中に残存し、XRDを使用して調べると粘土結晶の特有の線を示す。酸処理された粘土は可溶性の塩及び飛沫する酸を除去するために常に洗浄される。硫酸が通常酸として選択されるが他の酸、例えばリン酸、クエン酸も提唱される。

【0005】

硫酸浸出を繰り返すことは、典型的である商業的な従来法で使用されるものより過剰の抽出が起こる結果となり、本質的にアルミニウムを含まないケイ素質の残留物を製造することができることが知られている。このような方法では多孔性（表面積及び細孔容積（pore volume））がひどく破壊される可能性がある。このことは実質的にすべてのアルミニウムを除去する徹底的な浸出が商業的に実施されてこなかった理由の説明となるかもしれない。

10

【0006】

酸 - 活性化ベントナイトは、数十年にわたって紙製品のための反応性顔料、特にカーボンを使用しないコピー紙製造の多孔性顔料として使用されてきた。酸 - 浸出されたベントナイトは彩色画像の発現のために通常無色のロイコ染料（leuco dyes）とともに使用される。米国特許第4,405,371号ではスガハラ他は比較的高度に浸出されたベントナイトを使用することを提案している。ベントナイトは H_2SO_4 、または HCl により、 SiO_2 含量が約82～96.5重量%、好ましくは85～95重量%となる程度まで浸出される。酸 - 浸出されたベントナイトはそのアルミニウム含有量もしくは構造にかかわらず、そのX線結晶性を喪失することで特徴付けられる。しかしながら酸 - 浸出されたベントナイトは比較的低いBET表面積、約 $180 m^2/g$ を有することに留意すべきであった。

20

【0007】

クラッキング触媒として酸 - 活性化ベントナイトは1930年代に提唱された。通常は H_2SO_4 、または HCl を使用する軽度の酸 - 浸出は、触媒作用のために要求される多孔性及び酸性度を生成する。酸 - 浸出の後、粘土結晶性の一部は維持され、ほとんどのアルミニウム - Al_2O_3 として計算して約10～15重量% - は構造中に残った。触媒活性はより多くのアルミニウムが除去されると減少することが見いだされた。

30

【0008】

以下の参考文献は酸 - 浸出ベントナイトの製造及びそのクラッキング触媒用途に関する非限定的な参考文献例である。

【0009】

R. E. Grim著、「Applied Clay Mineralogy」McGraw Hill出版 ニューヨーク、1962年、307～332頁 G. R. Bond著、「Acid-treated clay catalyst for cracking hydrocarbons」、米国特許第2,551,580号（1951年）

A. Grenall著、「Montomorillonite cracking catalyst, X-ray diffraction」Ind. Eng. Chem.、40（1948年）2148 - 2151頁

40

米国特許第3,994,482号、Bruce R. Mitchell他、「Process for the Cracking of High Metals Content Feedstocks」

1960年代のゼオライトの発見以後酸 - 活性化ベントナイトの精製クラッキングにおける役割は例えばマトリックス構成要素のようなくつかの用途を除き減少している。例えばミッチェル他の特許（第3,994,482号）では酸 - 浸出ベントナイトは高金属耐性レジド（resid）触媒のためのマトリックスとして使用された。ミッチェル他は酸 - 活性化ベントナイトマトリックスは二つの要求：（1）それは約20重量%より高いアルミニウム含有量を有さなければならない、そして（2）その平均孔直径は100より

50

大くなければならない、を満足しなければならないことを見いだした。

【0010】

【発明の要約】

本発明は一面として八面体及び四面体のアルミニウムを鉱物のフレームワーク中に含有するカルシウムベントナイト粘土鉱物からメソ多孔性の粒状シリコアルミネートを製造する方法を含んでなる。本方法はカルシウムベントナイト鉱物を適切な (s u f f i c i e n t) 酸、好ましくはリン酸と混合し、実質的にすべての八面体のアルミニウムを浸出する一方、少なくとも多量の、好ましくは全量の四面体アルミニウムを残すことを含んでなる。

【0011】

「メソ多孔性」なる語はここにおいて N_2 吸着で測定して約 20 ~ 100 の細孔直径 (p o r e d i a m e t e r) (容量平均) を意味する。

【0012】

酸濃度は 0.5 ないし 8 M、好ましくは少なくとも 1.0 M で 6.0 M より低い範囲であり、最も好ましくは 2.0 ないし 4.0 M の範囲である。重量%であらわした場合酸濃度は 5 ないし 86 重量%、好ましくは少なくとも 10 重量%でそして 60 重量%より低く、最も好ましくは 20 ないし 40 重量%の範囲である。温度は好ましくは 20 ないし 200 の範囲であり、最も好ましくは 70 ないし 100 である。

【0013】

浸出したシリコアルミネート残存物は残存酸が P_2O_5 (固体の無水重量を基準として) として表されて 1.0 重量%より低くなるまで好ましくは水で洗浄される。浸出の後結果として得られたメソ多孔性の残存物は出発粘土により 4.0 ないし 0.5 重量%の Al_2O_3 (無水重量を基準として) を含有し、そして 300 ないし 730 m^2/g の表面積を有する。

【0014】

好ましくはシリコアルミネート生成物中にはベントナイトに特有の XRD 線は存在しない。二つの幅広いピークのみが約 $2\theta = 2.2$ 及び 23° に観察され、これは無定形なメソ多孔性シリコアルミネートに起因する。

【0015】

【好適な態様の説明】

本発明のひとつの態様 (e m b o d i m e n t) では新規のシリコアルミネート生成物が製造される。これらの生成物は顕著に高い熱水安定性を有しそして典型的には約 300 ~ 500 m^2/g の高い BET 表面積、0.4 ~ 0.8 cc/g の範囲の細孔容積、及び 30 ~ 80 の範囲の細孔直径を有する。これらの超高安定性生成物のために適当な原料粘土はミシシッピー (M i s s i s s i p p i) またはホールクス粘土として市販されているものを利用することができる。これらの安定したメソ多孔性シリコアルミネート材料はクラッキング触媒及びゼオライトレジドクラッキング触媒のマトリックスの両方のために使用することが可能である。

【0016】

このような多孔性材料は水素及びコークという際立った不利益を伴わずにガソリン収量の改善及びアップグレードした塔底油 (b o t t o m s) の増加のために使用される。それらはまた供給原料中の高い金属含有量を許容する。これらは大幅なしかし制御された酸浸出により達成され、それによりより高い多孔性が生成し、すべての八面体の Al が除去されるがしかし四面体の Al は損なわれずに保たれる。

【0017】

本発明の他の好適な態様として、生成物は超高表面積 (730 m^2/g 以下) 及び明度 (b r i g h t n e s s) (典型的には T A P P I 法を使用して約 90%) を有するメソ多孔性シリコアルミネートである。該メソ多孔性シリコアルミネートは、例えばカーボンを使用しないコピー紙及びインクジェット印刷のための反応性顔料、乾燥剤及び吸着剤のような多くの用途を見いだすことができる。ベントナイト、例えばチェト (アリゾナ) 粘土

10

20

30

40

50

として知られるカルシウムベントナイトから得られたメソ多孔性シリコアルミネートは非常に高い多孔性と明度のみならず乾燥剤としての使用に好適な水吸着等温線 (water absorption isotherm) を有する材料を与えるために処理することができる。このような生成物の表面積は典型的には約 600 ないし 730 m^2/g の表面積、0.4 ないし 0.8 cc/g の範囲の細孔容積及び 30 ないし 60 オングストローム単位の範囲の細孔直径を有する。

【0018】

本発明の実施において、95 で適当な浸出時間で高 BET 表面積生成物を製造する場合はリン酸の濃度は好ましくは 1 ~ 6 M の範囲である。95 で 2 ~ 10 時間の浸出時間で高表面積生成物を製造する場合に特に好適なのは 2 ~ 4 M の H_3PO_4 の使用である。

10

【0019】

一般に最低限の酸濃度は約 1.0 M であり、より低い濃度を使用すると浸出時間は 100 においてさえもより過剰に必要となる。最大の濃度は約 6.0 M である。より強い酸の使用は制御することができない非常に激しい反応をもたらす。

【0020】

最適な温度は酸の濃度によって変化する。好ましい浸出温度は 70 ないし 100 の範囲内である。特に好適な温度は 90 ないし 100 の範囲の温度である。

【0021】

本発明のメソ多孔性シリコアルミネートはバッチ運転または連続運転で、好ましくは機械的攪拌もしくは系に蒸気を発泡させることにより連続的に攪拌することにより製造することができる。

20

【0022】

反応終了後メソ多孔性シリコアルミネートは既知の方法、例えば濾過又は遠心分離により液から分離される。残存物は好ましくは脱イオン水を用いて残留 H_3PO_4 が P_2O_5 として 1.0 重量%より減少するまで洗浄される。

【0023】

酸 - 浸出前に粘土は乾燥及び粉末に潰すことにより処理される。典型的には粉末の粒子サイズは直径で約 10 ないし 40 マイクロメートルである。

【0024】

本発明の実施に適当であるがしかし限定的ではない粘土原料は以下の組成 (乾燥重量基準) を有する。

30

【0025】

原料粘土

(重量%)	チェト (アリゾナ)	ホールクス (ミシシッピー)
SiO_2	66.7	66.4
Al_2O_3	19.9	19.4
CaO	3.4	3.6
MgO	6.1	3.6
Fe_2O_3	1.9	5.7
TiO_2	0.3	0.9
K_2O	0.2	0.8
Na_2O	0.1	0.2

40

粘土鉱物学

XRD 粉末回折パターンからホールクス及びチェト粘土は典型的な積層モンモリロナイトスメクタイト構造 (layered montmorillonite smectite structure) であることを示しているが、ただホールクスはより高い不純物含量を有する。受け取ったままの (as-received) 粘土の主なスメクタイトピークは以下のように位置する。

【0026】

50

2 シータ (度)	強さ
5 . 8	非常に強い (v s)
1 7 . 4	弱い (w)
2 0 . 0	強い (s)
2 9 . 5	弱い (w)
3 5 . 2	強い (s)

本発明の特に好ましい態様においてはメソ多孔性シリコアルミネート鉱物 (M E P S A - 1 と称し、約 $730 \text{ m}^2 / \text{g}$ の高い表面積を有する) を合成した。高い表面積は H_3PO_4 酸及び特殊なスメクタイト粘土を用いた場合にのみ得られる。このようなベントナイト粘土はチェト鉱床で採掘されそしてエンゲルハードコーポレーションから F 2 という商品名で供給されている。我々の知る限り本発明の実施により得られる生成物はこれまで酸 - 浸出ベントナイトにより達成されたなかで最高の表面積を有する。X R D 及び ^{29}Si N M R は、基本的に酸 - 浸出は積層ベントナイトを無定形なシリカ様構造に変換する証拠を提供する。M E P S A - 1 と命名された、実施例において得られた生成物はすでにベントナイトではない。高表面積は粘土中のアルミニウムの除去と関連する。しかしながら最大の表面積は、いくらかのもしくはすべての四面体アルミニウム (Al_2O_3 0 . 5 ~ 2 . 0 重量 %) が構造中に残っている場合にのみ得られる。アルミニウムの完全な除去は細孔のいくらかを破壊することに通じる。

【 0 0 2 7 】

M E S P A - 1 は採掘され (乾燥されそして粉碎され) たままの F 2 ベントナイトを水性リン酸溶液中で攪拌することにより製造することができる。我々は、同一の表面積が3つの反応における変数である濃度、反応時間、及び温度の異なる組み合わせにより得ることができることを見いだした。酸処理後、さらなる予備処理なしに固形物を濾過し洗浄しそして乾燥する。典型的な実験質的手順では $1 \text{ g} / 10 \text{ ml}$ の割合の F 2 粘土 / $3 \text{ M H}_3\text{PO}_4$ 酸スラリーを製造し、95 で 2 . 5 時間攪拌し、濾過し、脱イオン水で 3 回洗浄し 105 で一晩乾燥する。

【 0 0 2 8 】

図 1 は H_3PO_4 - 浸出 F 2 の X R D 粉末パターンを反応時間の関数として示す。酸処理時間が増加するに従ってベントナイトの特有のピーク (signature peaks) (約 $2 = 5 . 8$ 、 20 及び 35°) は徐々に消滅し、そして非常に大きい約 $40 . 5$ の d - 間隔 (d - spacing) に対応する新しいピークが $2 . 18^\circ$ に形成される。M E P S A - 1 の N_2 吸着 B E T 表面積 ($727 \text{ m}^2 / \text{g}$) 及び平均細孔サイズ (直径で 42) は大きな X R D d - 間隔値 (d - spacing value) と全く一致する。さらに図 2 に示されるとおり ^{29}Si M A S (マジック - アングルスピニング) N M R は、酸 - 処理がほぼ完全にベントナイトの局所構造 (local structure) を変化させることを示している。生のベントナイトは、他の 3 つのケイ素及び酸素架橋を通して一つの Al (または Mg) 原子に結合するケイ素部位に起因する約 -93 ppm の単一のケイ素ピークによって特徴付けられる (図 2 - a 参照)。図 2 - b 及び - c に見られるとおり、酸 - 処理後、Si - O - Al 結合はほぼ完全に Si - O - OH (-103 ppm) 結合又は Si - O - Si 結合 (-113 ppm) のいずれかによって置換される。元のシグナルの約 6 % が残るのみである。かくして X R D 及び N M R のデータのいずれもが M E P S A - 1 がすでにベントナイトではないことを決定付けている。化学分析のデータは酸 - 処理によりアルミナ含量が 20 重量 % から 1 . 3 重量 % に顕著に減少し、Si 含量が 67 重量 % から 95 重量 % に増加したことを示す。

【 0 0 2 9 】

ここで報告されている X 線回折の数値はフィリップス社製 A P D 3 7 2 0 デフラクトメーターにより行われた。機器の設定は以下の通りである。

【 0 0 3 0 】

電圧 4 5 K V
電流 4 0 M A

10

20

30

40

50

照射 C u k 1 . 5 4 0 6
 発散スリット 自動補正装置
 受光スリット 0 . 2 m m
 モノクロメーター グラファイト
 スキャンレンジ (2) 1 ~ 4 0 °
 ステップ幅 0 . 0 4 °
 計測時間 2 秒 / ステップ

固体状態核磁気共鳴 (N M R) は出発ベントナイト粘土及び最終シリカ生成物の局所構造 (l o c a l s t r u c t u r e) を決定するために使用された。室温でいわゆるマジックアングルスピニング (M A S) 条件下で高分解 N M R スペクトルがバリアンユーニティ (V a r i a n U n i t y - 4 0 0) M H Z スペクトロメーターから計測された。

10

【 0 0 3 1 】

アルミニウムスペクトルは D o t y 5 m m プローブを使用して M A S を用いて約 1 1 k H z のスピニング速度で測定された。該スペクトルは 1 . 0 M 硝酸アルミニウム水溶液に参照された。²⁷A l 核に関連する四極子ブロードニングをさらに排除するため、短 R F 励起パルス (0 . 5 μ s) を使用し、そして試料は分析の前に少なくとも 2 4 時間の間湿度 8 0 % で湿潤させた。これらの条件は文献において確立されている。以下の文献及びその記述を参照する。

【 0 0 3 2 】

X . Y a n g 著、「 S t r u c t u r e i d e n t i f i c a t i o n o f i n t e r m e d i a t e a l u m i n u m s p e c i e d i n U S Y z e o l i t e u s i n g h i g h r e s o l u t i o n a n d s p i n - l a t i c e r e l a x a t i o n ²⁷A l N M R 」 J . P h y s . C h e m . 9 9 (1 9 9 5 年) 1 2 7 5 頁

20

X . Y a n g 及び R . T r u i t t 著、「 O v s e r v a t i o n a n d s t u d y o f n e w t e t r a h e d r a l A l s i t e s i n N H 3 - t r e a t e d , s t e a m e d z e o l i t e u s i n g M A S ²⁷A l a n d ¹ 5 N N M R 」 Z e o l i t e 1 7 (1 9 9 6 年) 2 4 9 頁

ケイ素スペクトルはケマグネティックス (C h e m a g n e t i c s) 7 . 5 m m プローブ (p r o b e) を使用して M A S を用いて 5 k H z で測定された。7 . 0 μ s 励起パルス及び 4 0 s リサイクル時間が用いられた。スペクトルはテトラメチルシラン (T M S) と参照された。詳しい測定条件は下記の文献に記載されている。

30

【 0 0 3 3 】

X . Y a n g 及び P . B l o s s e r 著、「 L o c a t i o n a n d b o n d i n g o f c a t i o n s i n E T S - 1 0 t i t a n o s i l i c a t e m o l e c u l a r s i e v e s : A m u t i n u l e a r N M R i n v e s t i g a t i o n 」 Z e o l i t e 1 7 (1 9 9 5 年) 2 3 7 頁

化学分析は標準的な X 線蛍光法を用いて行われた。元素組成は蒸発物が存在しない重量基準 (1 0 0 0) を基準とした。分析された粘土の元素及び M E P S A 中のケイ素のすべては ± 0 . 1 重量 % 以内の精度である。M E P S A 中の低アルミニウム残渣は ± 0 . 5 重量 % 以内の精度である。

40

【 0 0 3 4 】

水吸着等温線は T O A (サーマルグラバメトリック分析) 法を用いて分析された。試料は分析前に 1 2 0 ° で乾燥させた。それぞれの測定点は特定の相対湿度で平衡状態に達した後、得られた水の量を表す。

【 0 0 3 5 】

B E T 表面積、細孔容積、及び細孔サイズは液体窒素温度で、二つの自動化された機器 : クオインタクローム (商標) オートソープ - 6 (Q u a n t a c h r o m e (商標) A u t o s o r b - 6) 又はマイクロメトリックス (M i c r o m e t r i c s) A S A P 2 4 0 0

50

のいずれかを用いて窒素ガス吸着により決定された。試料は分析前に真空下250で少なくとも6時間加熱された。試料重量は乾燥試料について得られた。表面積は39比較圧力点においてB.E.T.法により得られた。細孔容積は1000より小さい細孔半径の細孔容積の合計量を表す。

【0036】

TAPPI明度及び黄色度(yellowness)はそれぞれTechidyne-S4M及びTechnidyne-MicroTBC機器を使用して測定された。TAPPI明度はまたGEまたはGerm明度とも呼ばれている。試料は分析のため325メッシュまで粉碎された。該機器は製造者のマスター機に対して補正された。エンゲルハードコーポレーションから供給された十分に焼成されたカオリン試料が参照として使用された。

10

【0037】

インレーナー摩耗試験器を用いて摩耗が測定された。15重量%の固体分を含有する水性スラリー及び87,000回転の摩耗(10分間に相当)が使用された。

【0038】

【実施例】

以下の実施例はさまざまなメソ多孔性シリコアルミネートの合成の特殊性を実証する。特に記載しない限り出発粘土/酸スラリー比率は1g/10mlである。反応後スラリーは濾過され3回洗浄され105で一晩乾燥された。

実施例1

20

表1は同一の酸-処理条件(3M H_3PO_4 、95)下で様々なベントナイト、アタプルギイト(attapulgite)、メタカオリン(metakaolin)及びマイカ(mica)の中でF2ベントナイト粘土(チェト)のみが顕著に高い表面積を与えることを示す。F2の酸-浸出に対する特異な反応性はその好ましい構造、例えばその低い鉄含有量に関係するかもしれない。

実施例2

表2は同一のF2粘土にとって酸濃度、反応時間及び温度はすべて最終生成物の特性に強い影響を与えることを示す。他の条件が同一もしくは近似している場合、酸-浸出ベントナイトの表面積は $HCl < H_2C_2O_4 < H_2SO_4 < H_3PO_4$ の順番に従う。リン酸は溶液中に生成するリン酸アルミニウムの好ましい熱力学的特性のために最大の表面積を与える可能性がある。表2に示されるとおりMEPSA-1の高い表面積は直接構造からのアルミニウムの除去に関連する。しかしながら最大の表面積は四面体のアルミニウムが構造中に残る場合のみ得られる。アルミニウムを完全に除去すると細孔のいくらかが破壊されることになる。このことが本発明の主な特徴のひとつである。

30

実施例3

残存四面体アルミニウムと関連する高い多孔性と強力な吸着部位(site)のために、MEPSA-1は非常に高い水吸着能力を有する。図3は室温でのMEPSA-1の水吸着等温線を示す。MEPSA-1試料は95で2.5時間3M H_3PO_4 で浸出することにより得られた。この高い水吸着能力、即ち80%相対湿度で水55重量%、はMEPSA-1が有望な乾燥剤であることを示す。

40

実施例4

本実施例ではチェト粘土の押し出し成形されたペレットを3M H_3PO_4 と95で2.5時間反応させるために使用した。前述の実施例では、粉末のチェト粘土を使用した。ペレットは直径1/8インチで1ないし1/2インチの長さである。ペレットの酸に対する割合は約1g/10mlである。反応後壊れたビーズ状の外形の少量の固体残存物が残り約1/8~1/16インチの直径であった。液状スラリー相中の微粒子は濾過され、ここに記述されるように洗浄され、上述のように乾燥された。

【0039】

該材料をMEPSA-4と命名した。ペレットからのMEPSA-4の特性は粉体からのMEPSA-1と類似していることが見いだされた。例えば、該生成物はBET表面積7

50

20 m²/g、細孔容積0.64 cc/g、細孔直径35、アルミニウム含量0.7重量%、TAPPI明度87、TAPPI黄色度3.4を有した。ペレットから得られたMEPSA-4は20対40 μmの割合で粉体より得られたMEPSA-1よりも小さかった。MEPSA-4の水吸着能力はまたMEPSA-1より高かった。図3参照のこと。
【0040】

【表1】

表1：出発粘土の多孔性及び元素含有量に対する効果

粘土	タイプ	時間 (時間)	BET (m ² /g)	SiO ₂ (重量%)	Al ₂ O ₃ (重量%)
F2 ^a	ベントナイト	1	608	80	14
		2	692	91	5.7
		4	702	95	1.3
		6	666	97	1.0
F-100 ^a	ベントナイト	1	240	71	17
		2	380	75	15
		3	406	77	13
		5	442	82	10
		8	430	88	6.5
Ald-B ^b	ベントナイト	3	203	75	17
Ald-K-10 ^c	ベントナイト	3	307	85	9.5
Acta-60 ^d	アタパルガイト	4	307	89	3.5
MK ^e	メタカオリン	1	314	87	9.0
		3	277	87	7.6
		5	306	89	7.8
KMG ^f	マイカ	2	22	55	32
		4	20	55	31

^a: イングハートコーポレーションから供給されたベントナイト粘土。

^b: Aldrich社製の市販のNa-ベントナイト。

^c: Aldrich社製の市販のK-ベントナイト。

^d: イングハート社のアタパルガイト粘土

^e: イングハート社のメタカオリン粘土

^f: KMG社の市販のマイカ

【0041】

【表2】

表2: 酸のタイプ^oの多孔性及び元素含有量に対する効果

酸	時間 (時間)	BET (m ² /g)	SiO ₂ (重量%)	Al ₂ O ₃ (重量%)
3M H ₃ PO ₄	1	608	80	14
	2	692	91	5.7
	4	702	95	1.3
	6	666	97	1.0
1M H ₂ SO ₄	1	296	73	18
	2	314	74	18
	4	596	84	11
	6	629	88	8.0
	8	539	97	0.9
2M H ₂ C ₂ O ₄	1	236	70	18
	3	410	73	15
	6	521	83	8.2
6M HCl	1	434	81	13
	2	481	93	4.5
	4	403	97	1.2
	6	364	98	0.8

10

20

【0042】

実施例5

本実施例は特に製紙産業における使用を企図した、チェト粘土から得られるメソ多孔性シリコアルミネートの明度の改良のための方法に焦点を当てる。出発粘土、酸のタイプ及び他の浸出条件の影響が試された。明度と多孔性とメソ多孔性シリコアルミネートの組成の間の可能な相互関係が調査された。

30

実施例5a - 出発粘土の効果

表3は近似した酸 - 処理条件 (3M H₃PO₄ / 95) 下、様々なベントナイト、アタパルガイト (attapulgite)、メタカオリン (metakaolin) 及びマイカ (mica) の中でF2ベントナイト粘土 (チェト) のみが製紙用途に適する高い明度と低い黄色度を与えることを示す。F2のこの

特異な性質はおそらく表4に示されるようにその低い初期Fe₂O₃ (1.9重量%) 及びAl₂O₃ (19.9重量%) 含有量に起因するであろう。

40

実施例5b - 酸の効果

表5は鉱酸であるH₃PO₄、H₂SO₄、及びHClと有機酸H₂C₂O₂の両方を使用して得られた4つのメソ多孔性シリコアルミネート試料の多孔性、明度、黄色度、及び摩耗性のデータを要約する。このデータは以下のことを示す。

【0043】

1. それぞれの酸について反応条件は異なるが、すべての酸は紙のコーティング用途に適した明度を得るのに効果的である。

【0044】

2. 同一又は近似した明度においてBET表面積はある試料は他の試料とで顕著に異なり、このことは多孔性と明度は相関関係がないかもしれないことを示す。多孔性は反応時間

50

を変化させることにより最大化される。異なる酸を適用することにより得られる幅広い範囲の多孔性により紙のコーティングのための特定の要求を充足するためにメソ多孔性を微調整することができる。

【0045】

3. 二つの測定に基づき、メソ多孔性シリコアルミネートは比較的低いアインレーナー (Einlechner) 摩耗性 (7~13) を示し、このことは紙のコーティングには非常に大切である。

【0046】

4. 高い明度は低い Al_2O_3 及び Fe_2O_3 含有量に関連するが、化学組成と明度とは直接の相関関係はないように見られる。例えば表6の最初の3つの試料 (3M H_3PO_4 、3M H_2SO_4 、及び6M HCl) の間の Al_2O_3 及び Fe_2O_3 含有量の相違にかかわらず、それらの明度は非常に近似する。このことはまた二つの H_2SO_4 試料が極めて類似した組成を有するがしかし非常に異なる明度を有すること、そして二つ $H_2C_2O_2$ の試料が近似する明度を有するが極めて異なる Al_2O_3 及び Fe_2O_3 含有量を有することからも示される。

【0047】

5. $H_2C_2O_2$ - 浸出により得られたメソ多孔性シリコアルミネートが比較的高い Al_2O_3 及び Fe_2O_3 含有量で異常に高い明度を示す。表6に示されるとおり酸濃度は顕著にその組成を変化させるが明度を変化させない。二つの $H_2C_2O_2$ - 浸出試料の Ca 含有量が高いことにもまた留意すべきである。このことは下記の反応により形成される CaC_2O_4 沈殿によるにちがいないと結論付けられる。

【0048】

$Ca^{+2} + C_2O_4^{-2} \rightarrow CaC_2O_4$

紙のコーティングに通常使用される $CaCO_3$ のように CaC_2O_4 は部分的に高い明度に寄与しているのかもしれない。この理由から $H_2C_2O_2$ - 浸出チェト粘土から得られた該特定のメソ多孔性シリコアルミネートは MEPSA - 2 と命名された。

【0049】

【表3】

表3: 出発粘土の多孔性及び明度に対する効果

粘土	タイプ	時間 (時間)	BET (m^2/g)	明度 (TAPPI)	黄色度
F2	ベントナイト	4	702	83.5	3.4
F-100 ^a	ベントナイト	8	430	<70	/ ^f
Ald-B ^b	ベントナイト	3	203	<70	/ ^f
Ald-K-10 ^c	ベントナイト	3	307	<70	/ ^f
Atta-60 ^d	アタパルガイト	4	307	<70	/ ^f
KMG ^e	マイカ	4	20	<70	/ ^f

^a: ミシシッピ[®]から採掘されたインゲルハート社のベントナイト粘土

^b: アルトリック社の市販のNa-ベントナイト.

^c: アルトリック社の市販のK-ベントナイト.

^d: インゲルハート社のアタパルガイト粘土.

^e: KMG社の市販のマイカ.

^f: データが未測定.

【0050】

【表4】

10

20

30

40

表4: 出発粘土の元素組成(重量%)

組成	F2	F-100	Ald-B	Ald-K-10	Att-60	KMG
SiO ₂	66.7	64.4	67.6	76.6	64.9	51.8
Al ₂ O ₃	19.9	19.4	20.6	15.2	11.3	33.9
Fe ₂ O ₃	1.9	5.7	4.0	3.1	3.7	1.9
MgO	6.1	3.6	2.5	1.4	11.1	0.7
CaO	3.4	3.6	1.2	0.2	4.9	0.0
TiO ₂	0.3	0.9	0.2	0.6	0.5	0.5
K ₂ O	0.2	0.8	0.4	1.9	1.3	9.6
Na ₂ O	0.1	0.2	2.1	0.4	0.1	0.5

a: 全てのデータは揮発物の存在しない重量を基準とした。

【 0 0 5 1 】

【 表 5 】

表5: MEPSAの多孔性、明度及び摩耗性

酸	時間 (時間)	BET (m ² /g)	明度 (TAPPI)	黄色度	摩耗性 (Einlihrner)
3M H ₃ PO ₄ /95°C	4	702	83.5	3.3	13
6M HCl/95°C	6	362	84.9	3.4	/*
3M H ₂ SO ₄ /95°C	5	325	86.9	3.2	7
2M H ₂ C ₂ O ₄ /95°C	6	521	89.7	2.4	/*

*: データが未測定。

【 0 0 5 2 】

【 表 6 】

表6: MEPSAの化学組成と明度

酸	明度 (TAPPI)	黄色度	SiO ₂ 重量%	Al ₂ O ₃ 重量%	Fe ₂ O ₃ 重量%	CaO 重量%
3M H ₃ PO ₄ / 4hr/95°C	83.5	3.3	95	1.3	0.52	0.11
6M HCl/ 6hr/95°C	84.9	3.4	98	0.7	0.07	0.00
3M H ₂ SO ₄ / 5hr/95°C	86.9	3.2	96	0.6	0.04	0.15
1M H ₂ SO ₄ / 8hr/95°C	76.6	7.0	97	0.9	0.07	0.00
2M H ₂ C ₂ O ₄ / 6hr/95°C	89.7	2.4	83	8.2	0.69	3.80
3M H ₂ C ₂ O ₄ / 6hr/95°C	87.0	2.6	94	0.9	0.08	3.30

10

20

30

40

50

【 0 0 5 3 】

実施例 6 ~ 9 は M E P S A - 3 の合成及びその物性を示す。M E P S A - 3 は採掘されたままの (a s - m i n e d) 粘土 (F 1 0 0) または穏やかに浸出 - 活性化したベントナイト (F 1 6 0) のいずれかから鉱酸または有機酸の双方を用いても合成することができる。四面体のアルミニウムを残しつつ八面体のアルミニウムを除去することにより高い多孔性のみならず例えば重油のクラッキングのような商業用途に重要な特異の安定性及び酸性度をもたらす。

実施例 6

1 . 5 k g の F 1 0 0 粘土を 1 5 リットルの 3 M H_3PO_4 水溶液に加えた。攪拌しながら 9 5 °C で 8 時間反応後、スラリーを濾過しそして脱イオン水で 3 回洗浄しそして 1 0 5 °C で一晩乾燥した。得られた材料を M E P S A - 3 と名付けた。

10

【 0 0 5 4 】

M E P S A - 3 は非常に高い熱安定性及び熱水安定性を有する。T G A / D T A 分布によると 1 0 0 0 °C の温度まで全く構造変化が見られなかった。苛酷な蒸気処理条件 (1 4 5 0 °F で 4 時間 9 0 % の水蒸気分圧) でも相当な B E T 表面積 (2 0 4 m² / g) が残存する。細孔容積は 0 . 7 6 c c / g から 0 . 6 1 c c / g に減少する一方細孔直径は 7 6 から 1 2 0 nm に増大した。M E P S A - 3 の高い熱水安定性は例えば F C C 塔底油のグレードアップのような用途に特に重要である。なぜなら大きい重油分子のクラッキングのための安定で大きな細孔を供給するからである。最も新しい入手可能なメソ多孔性シリカやゼオライトはこれらの条件下ではその多孔性及び / 又は酸性度を喪失する。

20

【 0 0 5 5 】

M E P S A - 3 の最も特徴的な性質の一つは出発粘土と比較してその酸部位 (a c i d s i t e s) の分布と安定性である。図 4 は F 1 0 0 及び生の及び蒸気処理した M E P S A - 3 の ²⁷A l N M R スペクトルを示す。F 1 0 0 (図 3 a) では 5 7 及び - 1 p p m にそれぞれ四面体及び八面体のアルミニウムに起因する二つのピークがある。生の M E P S A - 3 (図 3 b) では、ほとんどすべての八面体アルミニウム部位が酸 - 浸出により除去されている。より興味深いことに図 3 c に示されるように蒸気を加えても四面体アルミニウム部位の強さを顕著に減少させない。これは M E P S A - 3 の四面体 A l 部位は非常に安定であることを示す。M E P S A - 3 の非常に安定な四面体 A l 部位の存在は極めて重要である。これは何故ならアルミノシリケート触媒の触媒活性は様々なアルミニウム部位 (a l u m i n u m s i t e s) に直接関連するその酸性度に主に基づくからである。四面体アルミニウム部位はクラッキング触媒反応の原因であるブレンステッド酸性を生成する。一方八面体アルミニウムはコークの生成としばしば関連するルイス酸性と通常関連する。F C C 触媒にとって、四面体アルミニウム部位を最大化し安定化する一方八面体アルミニウム部位を出来る限り減少させることが望ましい。これがまさに M E P S A - 3 に起こっていることである。

30

【 0 0 5 6 】

M E P S A - 3 は、共係属中の米国特許出願第 0 8 / 7 5 4 , 6 0 9 号 (W O 9 7 / 2 1 7 8 5) マドン他に記述されている「混和 (i n c o r p o r a t i o n) 」技術を使用した無機マトリックス中でゼオライト y を含むクラッキング触媒の製造に使用することができる。ここで該出願の教示は相互に参照するために本願に編入される。簡潔にゼオライト y を含水カオリン及び M E P S A - 3 及びシリカゾル結合剤とともに水中にスラリー化する。このスラリーを噴霧乾燥しそして得られた微粒子 (m i c r o p h e r e s) をイオン交換し、熱処理する。該共係属中の出願に開示されているリン酸塩または亜リン酸塩を用いる後処理は任意である。

40

実施例 7

本実施例は M E P S A - 3 は異なる酸、異なる濃度、反応時間及び温度を用いて製造することができることを示す。2 0 0 g の F 1 0 0 粘土を 2 リットルの 2 M $H_2C_2O_2$ に加え、水溶液を 9 5 °C で 2 4 時間攪拌した。このスラリーを濾過し脱イオン水で 3 回洗浄し、1 0 5 °C で一晩乾燥させた。得られた材料は B E T 表面積 3 7 2 m² / g 、細孔容積 0

50

・ 80 cc / g、及び細孔サイズが直径で約 86 Å を有する。この材料は約 88.7 重量 % の SiO_2 と 3.4 重量 % の Al_2O_3 を含有する。 ^{27}Al NMR はここでもすべての八面体アルミニウム部位が除去されていることを示している。145 ° F で 4 時間 90 % の水蒸気分圧で蒸気処理した後、表面積と細孔は $201 \text{ m}^2 / \text{g}$ と $0.66 \text{ cc} / \text{g}$ にそれぞれ減少した一方、細孔直径は 132 Å に増大した。ここでも ^{27}Al NMR は四面体 Al 部位を変化させなかったことを示す。

実施例 8

最も新しい市販のベントナイト酸活性化プロセスは H_2SO_4 を使用する。本実施例は H_2SO_4 が従来法よりもよい多孔性と安定性を与えるが、 H_3PO_4 浸出ほど良好ではないことを示す。

10

【0057】

表 7 は異なる酸濃度及び反応時間の下、 H_2SO_4 - 浸出した F100 粘土の元素分析及び多孔性のデータを示す。実験手順は以下のとおりである。200 g の受け取ったままの (as-received) F100 粘土を 2 リットルの H_2SO_4 水溶液に加える。攪拌しながらある時間 95 ° F で反応させた後、スラリーを濾過し、熱い脱イオン水で 3 回洗浄し 105 ° F で一晩乾燥した。

【0058】

表 7 のデータは H_2SO_4 はアルミニウムを除去する点では H_3PO_4 と同じくらい効率的であるが多孔性を形成する点では H_3PO_4 ほど良好ではない。例えば 3 M で 8 時間反応させたとき、 H_3PO_4 を使用した場合 Al_2O_3 と BET 表面積は 3.2 重量 % 及び $485 \text{ m}^2 / \text{g}$ であるのに対して H_2SO_4 では 4.4 重量 % 及び $296 \text{ m}^2 / \text{g}$ である。蒸気処理した H_2SO_4 - 浸出試料の BET 表面積及び細孔容積は H_3PO_4 のそれより低い。例えば 145 ° F で 90 % の水蒸気分圧で 4 時間蒸気処理した後、 H_2SO_4 - 浸出した試料の表面積及び細孔容積は $148 \text{ m}^2 / \text{g}$ 及び $0.57 \text{ cc} / \text{g}$ を有するのに対し、 H_3PO_4 浸出した試料は $204 \text{ m}^2 / \text{g}$ 及び $0.61 \text{ cc} / \text{g}$ である。 ^{27}Al NMR は H_2SO_4 - 浸出及び蒸気処理の後、残っている四面体アルミニウム部位は損なわれないことを示している。

20

実施例 9

本実施例では、出発原料は従来の穏やかな H_2SO_4 酸浸出により得られた市販の酸 - 活性化ベントナイトであった。この酸 - 活性化ベントナイトはエンゲルハードコーポレーションから F-160 という商品名で供給される。

30

【0059】

表 8 はさらに硫酸を用いて浸出した後の F160 の多孔性及び元素分析のデータを示す。酸 - 浸出方法は未処理の F160 を使用する以外実施例 8 の方法と同一であった。F160 は $\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{SiO}_2$ 含有量 10.8 / 73.0 重量 %、BET 表面積 $334 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、細孔容積 $0.49 \text{ cc} / \text{g}$ 及び細孔直径 58 Å を有する。

【0060】

表 8 のデータから二の傾向が見いだされる。第一に F160 は F100 よりも相当短い時間でその最大多孔性 (細孔容積) に達する。例えば、1 M 酸濃度で最大細孔容積に達するのに F100 は 14 時間かかるのに対して F160 は 6 時間でその最大の細孔容積に達する。3 M 酸濃度で最大細孔容積に達するのに F100 は 8 時間かかるのに対して F160 は 2 時間である。第二に浸出 - F100 の最大細孔容積は浸出 F-160 試料のそれよりも大きい。例えば 1 M の酸濃度で F100 は $0.71 \text{ cc} / \text{g}$ であるのに F160 は $0.58 \text{ cc} / \text{g}$ である。

40

【0061】

【表 7】

表7:H₂SO₄-浸出F100の多孔性と組成

濃度 (M)	時間 (時間)	Al ₂ O ₃ /SiO ₂ (重量%)	BET (m ² /g)	PV (cc/g)	PS (Å)
1	12	12.9/78.9	409	0.59	57
	14	11.8/80.6	398	0.71	71
	16	10.2/82.4	388	0.59	60
	18	9.0/80.8	304	0.53	69
3	3	9.2/83.7	359	0.60	67
	4	7.6/87.3	343	0.63	74
	5	5.1/88.8	310	0.68	86
	8	4.4/90.8	296	0.86	115
	10	3.3/90.1	251	0.86	138

10

【 0 0 6 2 】

【表 8】

表8:H₂SO₄-浸出F160の多孔性と組成

濃度 (M)	時間 (時間)	Al ₂ O ₃ /SiO ₂ (重量%)	BET (m ² /g)	PV (cc/g)	PS (Å)
1	4	7.6/83.6	386	0.56	58
	6	6.3/84.2	367	0.58	63
	8	5.9/84.7	338	0.55	65
3	1	8.2/82.8	354	0.53	60
	2	6.4/85.6	339	0.57	67
	3	5.3/84.0	277	0.52	75

20

30

【図面の簡単な説明】

【図1】 生の (fresh) 及び H₃PO₄-浸出されたチェト粘土 (Chetoclay) の狭い角度の XRD 粉末パターンを示す。浸出時間が増加するにしたがって粘土のピークは消失しそしてメソ多孔性シリコアルミネート (MEPSA) ピークが生成することに注意。

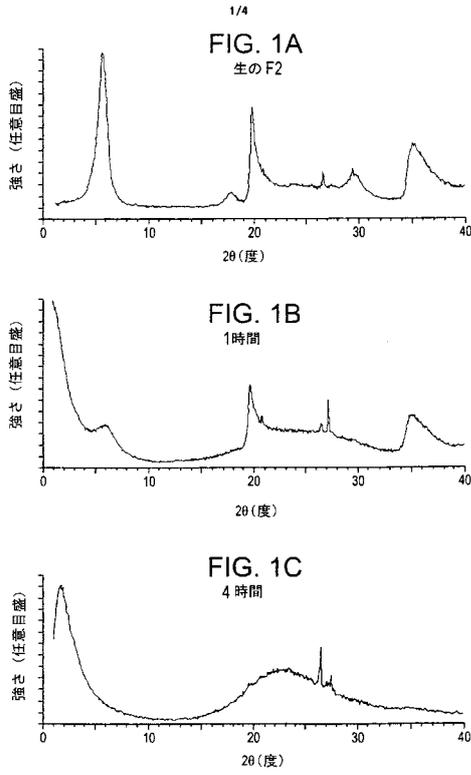
【図2】 生の及び H₃PO₄-浸出されたチェト粘土の ²⁹Si MAS NMR を示す。浸出時間が増加するに従って粘土の Si-O-Al 結合が消失し MEPSA の Si-O-Si 及び Si-O-OH 結合が生成することに注意。

40

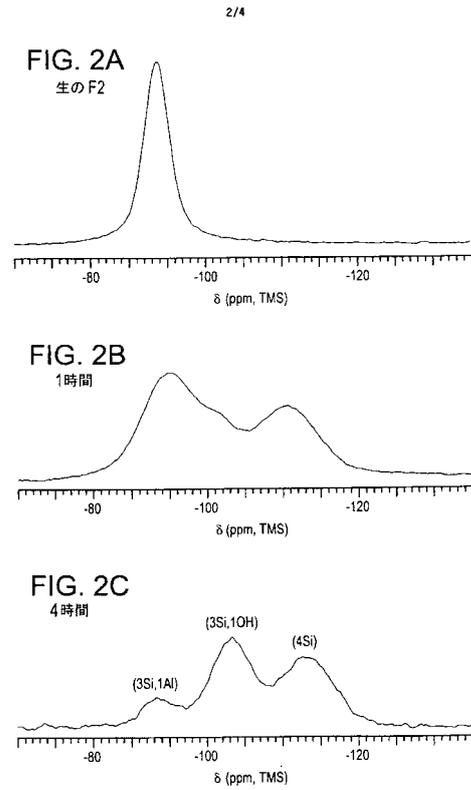
【図3】 MEPSA の 25 での水吸着等温線 (water absorption isotherms) を示す。すべての生成物が非常に高い水吸着能力を有する。

【図4】 ホールクス (Fowlke) 粘土及びそれから得られる生のそして蒸気処理した (steamed) MEPSA-3 の ²⁷Al MAS NMR を示す。出発粘土ではほとんどのアルミニウムが八面体である。H₃PO₄-浸出によりほとんどすべての八面体の Al が除去されそして四面体の Al が損なわれずに保たれている。四面体 Al は非常に高い熱水安定性 (hydrothermal stability) を有する。

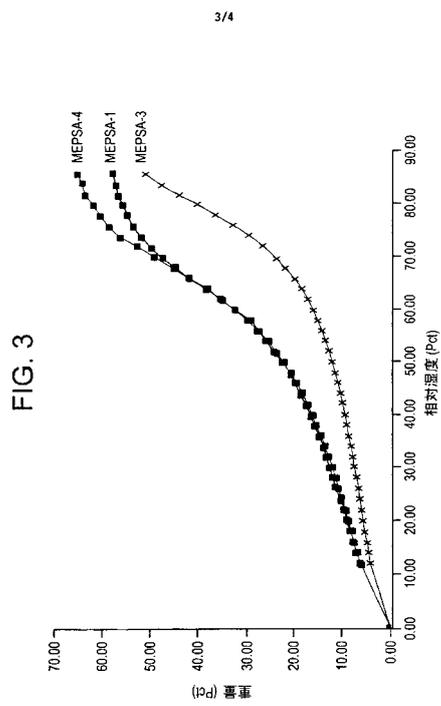
【 図 1 】



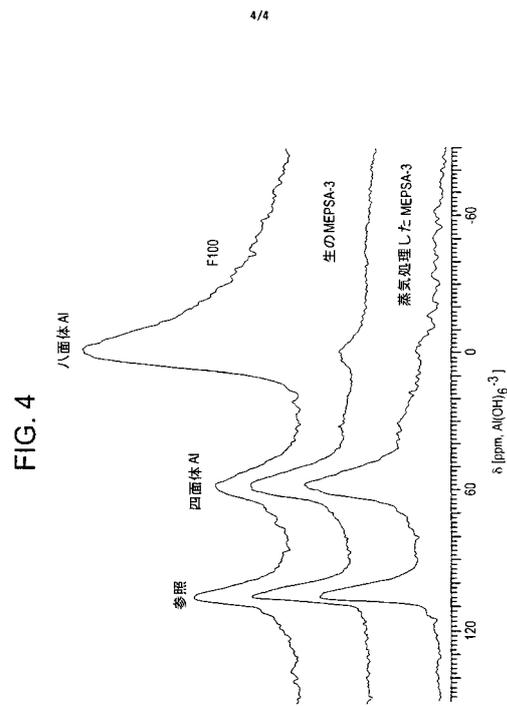
【 図 2 】



【 図 3 】



【 図 4 】



フロントページの続き

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B名)

C01B 33/20-39/54