

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6749594号
(P6749594)

(45) 発行日 令和2年9月2日(2020.9.2)

(24) 登録日 令和2年8月14日(2020.8.14)

(51) Int. Cl. F I
CO1B 39/06 (2006.01) CO1B 39/06
CO1B 39/48 (2006.01) CO1B 39/48

請求項の数 4 (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願2017-59760 (P2017-59760)	(73) 特許権者	504182255
(22) 出願日	平成29年3月24日 (2017.3.24)		国立大学法人横浜国立大学
(65) 公開番号	特開2018-162183 (P2018-162183A)		神奈川県横浜市保土ヶ谷区常盤台79番1号
(43) 公開日	平成30年10月18日 (2018.10.18)	(74) 代理人	110001634
審査請求日	平成31年3月26日 (2019.3.26)		特許業務法人 志賀国際特許事務所
		(74) 代理人	100064908
			弁理士 志賀 正武
		(74) 代理人	100149548
			弁理士 松沼 泰史
		(74) 代理人	100188558
			弁理士 飯田 雅人
		(74) 代理人	100196058
			弁理士 佐藤 彰雄

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 チタノシリケートの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

アルミノシリケートの骨格内のアルミニウムの一部を、チタンに置き換えてなるチタノシリケートの製造方法であって、

アルカリ源、シリカ源、水、構造規定剤、およびFAU型ゼオライトを原料として、アルミノシリケートUZM-35を水熱合成する第一工程と、

水熱合成した前記アルミノシリケートUZM-35を焼成する第二工程と、

焼成した前記アルミノシリケートUZM-35を酸処理する第三工程と、

酸処理した前記アルミノシリケートUZM-35を、気相の塩化チタンまたはチタンアルコキシドとともに加熱する第四工程と、を有し、

前記酸処理を、前記アルミノシリケートUZM-35に含まれるシリコンとアルミニウムのモル比(Si/Al)が、100以上となるように行うことを特徴とするチタノシリケートの製造方法。

【請求項2】

前記アルミノシリケートUZM-35の原料に、さらにアルコールを添加することを特徴とする請求項1に記載のチタノシリケートの製造方法。

【請求項3】

前記シリカ源に対する前記水のモル比を、3以上15以下とすることを特徴とする請求項1または2のいずれかに記載のチタノシリケートの製造方法。

【請求項4】

前記第四工程後に、さらに焼成を行うことを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載のチタノシリケートの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、アルミノシリケート U Z M - 35 の骨格内のアルミニウムの一部を、チタンに置き換えてなるチタノシリケートの製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

アルミノシリケート M C M - 68 は、M o b i l 社により最初に合成された比較的新しいゼオライトである（特許文献 1）。このゼオライトは、大細孔（12員環細孔）や中細孔（10員環細孔）が三次元的に交わった構造を有している。このタイプのゼオライトは、一般に広い表面積と大きな内部空間を有するので、石油精製や石油化学プロセスにおける触媒として、また、比較的高高い有機分子を基質とする触媒として、有用とされている。

10

【0003】

M C M - 68 は、S i / A l 比が 9 ~ 12 であることから、A l 含有量、つまり活性点が比較的多く、さらに安定であるため、酸触媒として検討されている。また、M C M - 68 は、炭化水素の吸着能力が高く、それが関与する反応、例えば芳香族炭化水素のアルキル化やアルキル芳香族炭化水素のトランスアルキル化、異性化、不均化、脱アルキル化などにおいて高い活性を示す。そのため、M C M - 68 は、炭化水素転換反応用触媒の基盤材料として期待されている。

20

【0004】

一方、チタニウムシリカライト - 1 (T S - 1) は、チタノシリケート系ゼオライトの代表であり、有機化合物の酸化反応等の触媒として、高い活性と選択率を示すことが知られている（特許文献 2）。T S - 1 のような高い触媒活性を有するゼオライトを合成するための手法として、例えば、脱アルミニウムモルデナイトを高温の T i C l ₄ の蒸気で処理することにより、ゼオライトにチタンを導入する技術が知られている（非特許文献 1）。また、M C M - 68 を構成するアルミニウムをチタンに置き換えることにより、T S - 1 と同等またはそれ以上の触媒性能を有するチタノシリケートの製造方法も知られている（特許文献 3）。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献 1】特表 2002 - 535227 号公報

【特許文献 2】特開 2004 - 175801 号公報

【特許文献 3】特許第 4923248 号公報

【非特許文献】

【0006】

【非特許文献 1】J . P h y s . C h e m . 1996 , 100 , 10316 - 10322

40

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

しかしながら、特許文献 3 の製造方法において、チタノシリケートの原料である M C M - 68 は、その合成に N, N, N', N' - tetraethylbicyclo[2.2.2]oct-7-ene-2,3:5,6-dipyrrolidinium [あるいは N, N, N', N' - テトラエチルピシクロ [2 . 2 . 2] オクト - 7 - エン - 2 , 3 : 5 , 6 - ジピロリジニウム] (T E B O P ²⁺) イオンを含む有機化合物を構造規定剤として用いる必要がある。T E B O P ²⁺ は複雑な構造を有しており、製造コストが高い材料であるため、これを用いた M C M - 68 の製造効率、ひいては、M C M - 68 を原料とするチタノシリケートの製造効率を上げることは難しい。

50

【0008】

本発明は、かかる事情に鑑みてなされたものであり、アルミノシリケートMCM-68を基本骨格として用いる場合よりも、チタノシリケートを効率よく製造することを可能とする、チタノシリケートの製造方法を提供することを目的とする。

【0009】

また、本発明は、当該製造方法を用いて得られるチタノシリケートであって、MCM-68を基本骨格として用いる場合と同等の触媒性能を有するチタノシリケートを提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0010】

UZM-35を基本骨格とするアルミノシリケートは、MCM-68を基本骨格とするものに比べて粒径が2倍程度大きくなる。一般的には、粒径が大きくなるほど、触媒としての活性率が低下すると考えられており、UZM-35を基本骨格としてチタノシリケートを製造することについては、阻害要因が存在していた。

【0011】

そうした状況下において本発明者が鋭意検討を重ねた結果、UZM-35を用いることにより、MCM-68を用いた場合に匹敵するフェノール酸化活性、パラ選択性が得られることが見出された。

【0012】

本発明は、以下の手段を提供する。

[1]アルミノシリケートの骨格内のアルミニウムの一部を、チタンに置き換えてなるチタノシリケートの製造方法であって、アルカリ源、シリカ源、水、構造規定剤、およびFAU型ゼオライトを原料として、アルミノシリケートUZM-35を水熱合成する第一工程と、水熱合成した前記アルミノシリケートUZM-35を焼成する第二工程と、焼成した前記アルミノシリケートUZM-35を酸処理する第三工程と、酸処理した前記アルミノシリケートUZM-35を、気相の塩化チタンまたはチタンアルコキシドとともに加熱する第四工程と、を有することを特徴とするチタノシリケートの製造方法。

[2]前記酸処理を、前記アルミノシリケートUZM-35に含まれるシリコンとアルミニウムのモル比(Si/Al)が、100以上となるように行うことを特徴とする[1]に記載のチタノシリケートの製造方法。

[3]前記アルミノシリケートUZM-35の原料に、さらにアルコールを添加することを特徴とする[1]または[2]のいずれかに記載のチタノシリケートの製造方法。

[4]前記シリカ源に対する前記水のモル比を、3以上15以下とすることを特徴とする[1]~[3]のいずれか一つに記載のチタノシリケートの製造方法。

[5]前記第四工程後に、さらに焼成を行うことを特徴とする[1]~[4]のいずれか一つに記載のチタノシリケートの製造方法。

[6]アルミノシリケートUZM-35の骨格内のアルミニウムの一部が、チタンに置き換えられてなり、粒径が150nm以上200nm以下であることを特徴とするチタノシリケート。

[7]骨格内に含まれるシリコンとチタンのモル比(Si/Ti)が、50以上であることを特徴とする[6]に記載のチタノシリケート。

【発明の効果】

【0013】

本発明のチタノシリケートの製造方法では、アルミノシリケートUZM-35を基本骨格として用いる。UZM-35は、その合成における構造規定剤として、MCM-68を基本骨格とする場合に用いるTEBOPに比べて、よりシンプルな構造のものを用いることができる。したがって、本発明では、基本骨格のアルミノシリケートを容易に合成することができ、その分のチタノシリケートを製造する上での低コスト化、省エネルギー化が可能となる。

【0014】

また、本発明のチタノシリケートの製造方法では、UZM-35を合成する際の原料に、結晶化を促進するFAU型ゼオライトを含んでいる。そのため、UZM-35の合成にかかる日数を大幅に減らすことができ、その結果として、チタノシリケートの製造に要する時間の短縮化が可能となる。さらに、UZM-35の合成原料にFAU型のゼオライトを含んでいることにより、一定の触媒性能を有するチタノシリケートを、再現性よく製造することができる。

【0015】

このように、本発明のチタノシリケートの製造方法によれば、MCM-68を基本骨格として用いる場合に比べて、チタノシリケートを効率よく製造することが可能となる。本発明のチタノシリケートの製造方法によって合成されるチタノシリケートは、粒径が150nm以上200nm以下であり、MCM-68を基本骨格として用いて得られたチタノシリケートより大きい。これと同等の触媒性能を発揮することができる。

【図面の簡単な説明】

【0016】

【図1】チタン処理装置の構成例を示す図である。

【図2】チタノシリケートのX線回折による分析結果を示すグラフである。

【図3】チタノシリケートのDR/UV-vis測定結果を示すグラフである。

【図4】チタノシリケートを触媒としたフェノール酸化反応における、収率の経時変化を示すグラフである。

【図5】チタノシリケートを触媒としたフェノール酸化反応における、パラ体の選択率の経時変化を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0017】

以下、本発明を適用した実施形態であるチタノシリケートとその製造方法について、図面を用いて詳細に説明する。なお、以下の説明で用いる図面は、特徴をわかりやすくするために、便宜上特徴となる部分を拡大して示している場合があり、各構成要素の寸法比率などが実際と同じであるとは限らない。また、以下の説明において例示される材料、寸法等は一例であって、本発明はそれらに限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲で適宜変更して実施することが可能である。

【0018】

[第一実施形態]

第一実施形態に係るチタノシリケートの製造方法は、アルミノシリケートUZM-35（以下、UZM-35またはUZM-35_{FAU}と呼ぶことがある。）中のAlの一部をTiに同型置換して、チタノシリケート[Ti, Al]-UZM-35を調製するものである。各製造工程の処理について、以下に説明する。

【0019】

(第一工程)

まず、UZM-35作成のための鋳型（構造指向剤または構造規定剤(SDA)）として、ジプロピルジメチルアンモニウム($\text{Me}_2\text{Pr}_2\text{N}^+$)イオンを含む化合物($\text{Me}_2\text{Pr}_2\text{N}^+\text{X}^-$)を合成する(XはハロゲンかH)。

【0020】

次に、シリカ源、アルミナ源、アルカリ源、上記構造規定剤($\text{Me}_2\text{Pr}_2\text{N}^+$)、水、およびFAU型ゼオライトの混合物(ゲル)を調製する。

【0021】

シリカ源としては、シリカそのもの、および水中でケイ酸イオンの生成が可能なケイ素含有化合物が挙げられる。具体的には、コロイダルシリカ、湿式法シリカ、乾式法シリカ、煙状シリカ、ケイ酸ナトリウムなどが挙げられる。本実施形態においては、コロイダルシリカを用いることが好ましい。

【0022】

アルミナ源としては、別途合成したアルミノシリケートMCM-68およびFAU型ゼ

10

20

30

40

50

オライトを用いることができる。これらの材料は、シリカ源も兼ねている。

【0023】

アルカリ源としては、例えば水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、および水酸化リチウムなどを用いることができる。本実施形態においては、水酸化ナトリウム、および水酸化カリウムを用いることが好ましい。

【0024】

混合物中の全シリカ源に対する水の含有比率（モル比）は、3以上15以下とすることが好ましい。水の含有比率をこのように低くすることにより、有機物濃度が高く、細孔容積が大きいゼオライトが得られることになる。

【0025】

続いて、調製した混合物を、オートクレーブ中での加熱によってさらに調製（水熱合成）し、ろ過することにより、結晶化したアルミノシリケートUZM-35の粉末を得ることができる。ここでの水熱合成に要する日数は5日程度であり、MCM-68の水熱合成に要する日数（16日程度）に比べて、大幅に短縮される。

【0026】

また、第一工程において、アルミノシリケートUZM-35の原料に、さらにエタノール、メタノール、イソプロピルアルコールなどのアルコールを添加してもよい。この場合には、粒子径を制御することができるなどの効果が得られる。

【0027】

（第二工程）

結晶化したUZM-35の粉末を焼成する。焼成温度は、400以上900以下の範囲であれば好ましく、500であればより好ましい。焼成時間は、3時間以上24時間以下の範囲であれば好ましく、10時間であればより好ましい。

【0028】

（第三工程）

焼成したUZM-35の粉末（結晶）に対して、硝酸、塩酸、硫酸などの酸性溶液を用いて酸処理を行う。具体的には、UZM-35の粉末を酸性溶液に混合し、一定時間の攪拌の後に乾燥させる。これにより、UZM-35の骨格から、一部のアルミニウムを除去（脱アルミ）することができる。この酸処理に用いる酸性溶液とその濃度、乾燥温度については、脱アルミ後のUZM-35に含まれるシリコンとアルミニウムのモル比（Si/Al）が、100以上となるように調整して決定する。

【0029】

（第四工程）

酸処理したUZM-35の粉末に対して、チタン処理、すなわち、UZM-35の骨格のうちアルミニウムが除去されたサイトに、チタンを導入する処理を行う。図1は、チタン処理装置10の構成例を示す図である。

【0030】

チタン処理装置10は、主に、ガラス管11と、ガラス管11の周囲に配された加熱器（ヒーター）12と、加熱器12に接続された温度コントローラー13と、チタン源を収容した容器14と、不活性ガスの供給源15とを備えている。ガラス管11、チタン源の容器14、不活性ガスの供給源15は、四方バルブ16を介して互いにチューブで接続されており、不活性ガスに対し、直接ガラス管11に向かう流路と、チタン源の容器14を経由してガラス管11に向かう流路と、が随時切り替わるように構成されている。

【0031】

チタン処理の手順について、図1を用いて説明する。まず、酸処理したUZM-35の結晶5を、石英ウール等の繊維材料（不図示）で囲み、この繊維材料を介してガラス管11の内部に固定する。

【0032】

続いて、不活性ガスが直接ガラス管11に向かうように流路を切り換え、ガラス管11内にアルゴン、窒素、ヘリウムなどの不活性ガスを流通させた状態で、UZM-35結晶

10

20

30

40

50

Sの加熱を行う。加熱温度は、300 以上800 以下であることが好ましく、500 程度であればより好ましい。加熱時間は、1時間以上12時間以下であることが好ましく、4時間程度であればより好ましい。

【0033】

続いて、不活性ガスがチタン源の容器14を経由してガラス管11に向かう流路に切り替え、ガラス管11内に、不活性ガスおよびチタン源となる気相の塩化チタンまたはチタンアルコキシドを流通させた状態で、UZM-35結晶Sの加熱を行う。加熱温度は、300 以上800 以下であることが好ましく、600 程度であればより好ましい。加熱時間は、0.5時間以上6時間以下であることが好ましく、1時間程度であればより好ましい。

10

【0034】

ここで用いる塩化チタンとしては、例えば、 $TiCl_4$ 、 $TiCl_3$ などが挙げられる。また、ここで用いるチタンアルコキシドとしては、例えば、 $Ti(OMe)_4$ 、 $Ti(OEt)_4$ 、 $Ti(OPr)_4$ 、 $Ti(OPr-i)_4$ 、 $Ti(OBu)_4$ などが挙げられる。

【0035】

続いて、不活性ガスが直接ガラス管11に向かうように流路を切り換え、加熱温度、加熱時間は変えずに、再びガラス管11内に不活性ガスを流通させることにより、UZM-35の結晶S中に残存する未反応のチタン源を除去する。

【0036】

最後に、UZM-35の結晶Sを室温まで放冷し、蒸留水で洗浄し、約80 のオープン中で乾燥させる。

20

【0037】

上述した工程処理によって、アルミノシリケートUZM-35の基本骨格を有し、Alの一部がTiに置き換わったチタノシリケート $[Ti]-UZM-35_{FAU}$ を合成することができる。合成されたチタノシリケートの骨格内において、シリコンとチタンのモル比(Si/Ti)は50以上となる。

【0038】

(第五工程)

触媒機能を向上させる観点から、合成した $[Ti]-UZM-35_{FAU}$ に対しては、さらに焼成を行うことが好ましい。焼成温度は、300 以上800 以下の範囲であれば好ましく、650 程度であればより好ましい。焼成時間は、1時間以上12時間以下の範囲であれば好ましく、4時間程度であればより好ましい。

30

【0039】

第四工程後または第五工程後のチタノシリケートは、粒径が150nm以上200nm以下であり、MCM-68を基本骨格として用いて得られたチタノシリケートより大きい。実施例として後述するように、これと同等の触媒性能を発揮することができる。

【0040】

以上説明したように、本実施形態に係るチタノシリケートの製造方法では、アルミノシリケートUZM-35を基本骨格として用いる。UZM-35は、その合成における構造規定剤として、MCM-68を基本骨格とする場合に用いるTEBOPに比べて、よりシンプルな構造のものを用いることができる。したがって、本発明では、基本骨格のアルミノシリケートを容易に合成することができ、その分のチタノシリケートを製造する上での低コスト化、省エネルギー化が可能となる。

40

【0041】

また、本実施形態に係るチタノシリケートの製造方法では、UZM-35を合成する際の原料に、結晶化を促進するFAU型ゼオライトを含んでいる。そのため、UZM-35の合成にかかる日数を大幅に減らすことができ、その結果として、チタノシリケートの製造に要する時間の短縮化が可能となる。さらに、UZM-35の合成原料にFAU型のゼオライトを含んでいることにより、一定の触媒性能を有するチタノシリケートを、再現性

50

よく製造することができる。

【0042】

このように、本実施形態に係るチタノシリケートの製造方法によれば、MCM-68を基本骨格として用いる場合に比べて、チタノシリケートを効率よく製造することが可能となる。

【実施例】

【0043】

以下、実施例により、本発明の効果をより明らかなものとする。なお、本発明は、以下の実施例に限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲で適宜変更して実施することができる。

【0044】

<実施例1>

第一実施形態のチタノシリケートの製造方法において、第一工程～第五工程を経たUZM-35_{FAU}粒子サンプル([Ti]-UZM-35_{FAU}cal)を作製した。具体的には、次の手順によって作製した。

【0045】

(第一工程)

内容積180mlの容器に、構造規定剤 $Me_2Pr_2N^+OH^-$ 水溶液(1.402mmol/g)を12.1g入れて2分間攪拌した。ここに、KOH水溶液(5.792mmol/g)を2.49g、NaOH水溶液(6.014mmol/g)を2.27g、コロイダルシリカ(Ludox AS40)を10.695g加え、加熱しながら120分間攪拌した。続いて、シードとして別途合成した[Al]-MCM-68(未焼成)を0.30g加え、5分間攪拌した。さらに、別途合成したFAU型ゼオライト(東ソー株式会社製、 $(Si/Al)_{HF} = 5.3$ 、 $SiO_2 = 65.3 wt\%$ 、 $Al_2O_3 = 10.3 wt\%$)を2.445g加え、5分間攪拌した。

【0046】

調製したゲルの入った容器を、そのままステンレス製オートクレーブに装着し、160のオープン中で68時間(約3日間)静置した。得られた生成物をろ過・水洗し、その後、室温で乾燥させて白色粉末3.958gを得た。

【0047】

(第二工程)

得られた白色粉末を全て焼成皿に入れ、マッフル炉を用いて、空気雰囲気下において、室温より約0.8/minで500まで昇温し、500で10時間保持した後に、放冷して[Al]-UZM-35_{FAU}結晶(白色粉末、3.14g)を得た。

【0048】

(第三工程)

焼成して得られた[Al]-UZM-35_{FAU}結晶のサンプル2.023gを、ガラス製のナス型フラスコに入れ、ここに濃硝酸水溶液(市販品・濃度13.4M)83.33gを加えて還流し、148の油浴で加熱しながら24時間攪拌した。その後、サンプルを濾過し、濾過されてくる濾液が中性になるまで蒸留水で洗浄し、室温で乾燥して、脱アルミ状態の[Al]-UZM-35_{FAU}結晶(白色粉末1.551g)を得た。この時点で、結晶中の一部のアルミニウムが除去され、試料中のアルミニウムの含有比量は、0.012mmol/gとなった。

【0049】

(第四工程)

図1のチタン処理装置10を用いて、UZM-35の骨格のうち、アルミニウムが除去されたサイトにチタンを導入した。

【0050】

まず、酸処理したUZM-35の結晶Sを、石英ウールで囲み、石英ウールを介してガラス管11の内部に固定した。

10

20

30

40

50

【0051】

続いて、アルゴンガスが直接ガラス管11に向かうように流路を切り換え、ガラス管11内にアルゴンガスを流通させた状態で、UZM-35結晶Sの加熱を行った。加熱温度を500とし、加熱時間を4時間とした。流通させるアルゴンガスの流速は、30mL/minとした。

【0052】

続いて、アルゴンガスがチタン源の容器14を経由してガラス管11に向かう流路に切り替え、ガラス管11内に、アルゴンガスおよびチタン源となる気相の四塩化チタンを流通させた状態で、UZM-35結晶Sの加熱を行った。加熱温度を600とし、加熱時間を1時間とした。流通させるアルゴンガスの流速は、30mL/minとした。また、四塩化チタンの流速は、2.2mL/minとした。

10

【0053】

続いて、不活性ガスが直接ガラス管11に向かうように流路を切り換え、加熱温度、加熱時間は変えずに、再びガラス管11内に不活性ガスを流通させることにより、UZM-35結晶S中に残存する未反応のチタン源を除去した。

【0054】

最後に、結晶Sを室温まで放冷し、蒸留水で洗浄し、約80のオープン中で乾燥させた。

【0055】

上述した工程処理によって、アルミノシリケートUZM-35の基本骨格を有し、Alの一部がTiに置き換わったチタノシリケート[Ti]-UZM-35_{FAU}を合成することができた。合成されるチタノシリケートの骨格内において、シリコンとチタンのモル比(Si/Ti)は50以上であった。

20

【0056】

(第五工程)

合成した[Ti]-UZM-35_{FAU}に対して、さらに焼成を行った。具体的には、空気雰囲気下において、室温より約1/minで650まで昇温し、650で4時間保持し、最後に放冷した。

【0057】

<実施例2>

第一実施形態のチタノシリケートの製造方法において、第一工程～第四工程を経たUZM-35_{FAU}粒子サンプル([Ti]-UZM-35_{FAU})を作製した。具体的な作製手順については、実施例1の第一工程～第四工程と同様とした。

30

【0058】

<比較例1>

第一実施形態のチタノシリケートの製造方法において、第一工程～第三工程を経たUZM-35_{FAU}粒子サンプル(dAl-UZM-35_{FAU})を作製した。具体的な作製手順については、実施例1の第一工程～第三工程と同様とした。

【0059】

<比較例2>

第一実施形態のチタノシリケートの製造方法において、第一工程～第二工程を経たUZM-35_{FAU}粒子サンプル([Al]-UZM-35_{FAU}cal)を作製した。具体的な作製手順については、実施例1の第一工程、第二工程と同様とした。

40

【0060】

<比較例3>

第一実施形態のチタノシリケートの製造方法において、第一工程を経たUZM-35_{FAU}粒子サンプル([Al]-UZM-35_{FAU}as)を作製した。具体的な作製手順については、実施例1の第一工程と同様とした。

【0061】

[X線回折パターンの評価]

50

実施例 1、2、比較例 1～3 のサンプルについて、X線回折 (XRD) の分析を行った。分析結果を示す回折パターンを、図 1 のグラフに示す。グラフの横軸は回折角度を示し、縦軸は回折強度を示している。上段側から下段側に向かって順に、実施例 1、2、比較例 1～3 のサンプルの回折パターンが並んでいる。いずれのサンプルにおいても、同様の XRD パターンが得られており、各工程の前後で高い結晶性が維持されていることが分かる。

【0062】

<比較例 4>

MCM-68 を基本骨格とする従来のチタノシリケートの製造方法において、第一工程～第五工程を経た MCM-68 粒子サンプル ([Ti]-MCM-68 cal) を作製した。具体的には、次の手順によって作製した。

10

【0063】

(第一工程)

内容積 180 ml の容器に、コロイダルシリカ (Ludox AS40) を 15.02 g、水を 20.03 g 入れて 10 分間攪拌した。ここに、 $Al(OH)_3$ を 0.780 g、KOH 水溶液 (6.201 mmol/g) を 0.647 g 入れて 30 分間攪拌した。続いて、構造規定剤としての $TEBOP^{2+}(I^-)_2$ を 5.583 g、純水を 20.30 g 加え、2 分間攪拌した。続いて純水 20.03 g を加え、240 分間攪拌した。

【0064】

調製したゲルの入った容器を、そのままステンレス製オートクレーブに装着し、160 のオープン中で 16 日間静置した。得られた生成物をろ過・水洗し、その後、室温で乾燥させて白色粉末 5.804 g を得た。

20

【0065】

(第二工程)

このうち 5.143 g を焼成皿に入れ、マッフル炉を用いて、空気雰囲気下で室温より約 1 /min で 650 まで昇温し、650 で 10 時間保持した後に、放冷して [Al]-MCM-68 結晶 (白色粉末、4.522 g) を得た。

【0066】

(第三工程)

焼成して得られた [Al]-MCM-68 結晶のサンプル 3.503 g を、ガラス製のナス型フラスコに入れ、ここに濃硝酸 (市販品・濃度 13.4 M) を 145.8 g 加えて油浴温度 130 で加熱還流しながら 24 時間攪拌した。その後、サンプルを濾過し、濾過されてくる濾液が中性になるまで蒸留水で洗浄し、室温で乾燥して、脱アルミ状態の [Al]-MCM-68 結晶 (白色粉末 3.0580 g) を得た。この時点で、結晶中の一部のアルミニウムが除去され、試料中のアルミニウムの含有比量は、0.025 mmol/g となった。

30

【0067】

(第四工程)

実施例 1 と同様に、図 1 のチタン処理装置 10 を用いて、MCM-68 の骨格のうち、アルミニウムが除去されたサイトにチタンを導入した。

40

【0068】

まず、酸処理した MCM-68 の結晶 S を、石英ウールで囲み、石英ウールを介してガラス管 11 の内部に固定した。

【0069】

続いて、アルゴンガスが直接ガラス管 11 に向かうように流路を切り換え、ガラス管 11 内にアルゴンガスを流通させた状態で、MCM-68 結晶 S の加熱を行った。加熱温度を 500 とし、加熱時間を 4 時間とした。流通させるアルゴンガスの流速は、30 mL/min とした。

【0070】

続いて、アルゴンガスがチタン源の容器 14 を経由してガラス管 11 に向かう流路に切

50

り替え、ガラス管 11 内に、アルゴンガスおよびチタン源となる気相の四塩化チタンを流通させた状態で、MCM-68 結晶 S の加熱を行った。加熱温度を 600 とし、加熱時間を 1 時間とした。流通させるアルゴンガスの流速は、30 mL/min とした。また、四塩化チタンの流速は、2.2 mL/min とした。

【0071】

続いて、不活性ガスが直接ガラス管 11 に向かうように流路を切り換え、加熱温度、加熱時間は変えずに、再びガラス管 11 内に不活性ガスを流通させることにより、UZM-35 結晶 S 中に残存する未反応のチタン源を除去した。

【0072】

最後に、結晶 S を室温まで放冷し、蒸留水で洗浄し、約 80 のオープン中で乾燥させた。

10

【0073】

上述した工程処理によって、アルミノシリケート MCM-68 の基本骨格を有し、Al の一部が Ti に置き換わったチタノシリケート [Ti]-MCM-68 を合成することができた。合成されるチタノシリケートの骨格内において、シリコンとチタンのモル比 (Si/Ti) は 50 以上であった。

【0074】

(第五工程)

合成した [Ti]-MCM-68 に対して、さらに焼成を行った。具体的には、空気雰囲気下において、室温より約 1 /min で 650 まで昇温し、650 で 4 時間保持し、最後に放冷した。

20

【0075】

<比較例 5>

MCM-68 を基本骨格とする従来のチタノシリケートの製造方法において、第一工程～第四工程を経た MCM-68 粒子サンプル ([Ti]-MCM-68) を作製した。具体的な作製手順については、比較例 4 の第一工程～第四工程と同様とした。

【0076】

[Ti 配位状態の評価]

実施例 1、2、比較例 4、5 のサンプルにおける Ti の含有率は、それぞれ、0.352 mmol/g、0.351 mmol/g、0.217 mmol/g、0.209 mmol/g であった。これらのサンプルについて、DR/UV-vis 測定を行い、Ti 配位状態を評価した。測定した DR/UV-vis スペクトルを、図 3 のグラフに示す。グラフの横軸は波長 (nm) を示し、縦軸は Kubelka-Munk 関数を示している。グラフ中の (a)～(d) の DR/UV-vis スペクトルは、それぞれ、実施例 1、2、比較例 4、5 のサンプルに対応している。

30

【0077】

波長が 200～230 nm の領域は、骨格内の 4 配位 Ti に相当する吸収を示す領域である。波長が 250～290 nm の領域は、骨格外の 5 配位ないし 6 配位 Ti に相当する吸収を示す領域である。

【0078】

実施例 1、2 のサンプルに対応する DR/UV-vis スペクトルが、いずれも、比較例 4、5 のサンプルと同様に、波長が 200～230 nm の領域にピークを有している。この結果から、UZM-35 を基本骨格としてチタノシリケートを合成した場合であっても、骨格内にチタンが正しく導入されていることが分かる。

40

【0079】

<比較例 6>

チタニウムシリカライト-1 (TS-1) は、その品質に基づき、触媒学会がアジア参照触媒 (Asia Reference Catalyst; ARC) として指定しているものを用いた。

【0080】

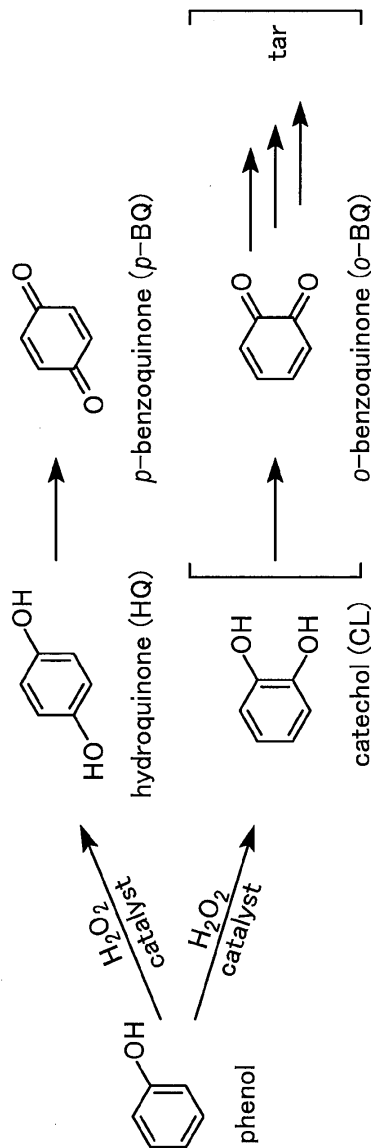
50

[フェノール酸化反応に対する触媒性能の評価]

実施例 1、2、比較例 4～6 のサンプルを触媒とする、下記の化学反応式(化 1) に示すフェノール酸化反応の実験を行った。

【0081】

【化 1】



10

20

30

【0082】

実験の具体的な手順について説明する。初めに、ガラス製耐圧容器中で、触媒 20 mg、フェノール 2.00 g (21.25 mmol)、過酸化水素水 (30 wt%) 0.48 g (4.25 mmol) を混合し、100 で 10 分間攪拌した。反応終了後、容器を氷冷しつつ、スルホラン 2.0 g (16.64 mmol) で希釈した。内部標準物質として、アニソール 0.225 g (2.080 mmol) を加えてよく混合した後、遠心分離 (1000 rpm、10 分) により、反応液と触媒を分離した。

40

【0083】

次いで、上澄み液約 100 mg に過剰量の無水酢酸 (約 0.4 g) および炭酸カリウム (約 0.6 g) を加え、反応液全体を約 20～30 に保ちつつ時々振動させながら 20 分間置くことにより、存在するフェノール系化合物を徹底的にアセチル化した。その後クロロホルムで希釈し、ガスクロマトグラフ装置 (島津製作所製 GC-2014、検出器: FID、カラム: DB-1 0.25 mm x 30 m x 1.00 μm) を用いて分析した。また、未反応の過酸化水素を定量するために、2.0 mol/L 塩酸水溶液 50 mL に遠

50

心分離の上澄み液 0.5 g とヨウ化カリウム 0.8 g を加え、約 0.1 mol / L の正確な濃度のチオ硫酸ナトリウム水溶液で滴定した。

【0084】

上記分析の結果、ヒドロキノン（二価フェノールのパラ異性体）HQ、カテコール（二価フェノールのオルト異性体）CL、HQ がさらに酸化されたパラベンゾキノン p - BQ が検出された。

【0085】

この実験における各サンプルのTiの含有量（Ti content）、触媒回転数（TON）、収率（yield）パラ体の選択率（p - sel. (%)）、H₂O₂の転化率（H₂O₂ (%) conv.）、H₂O₂の有効利用率（H₂O₂ (%) eff.）について、表1に示す。（eff. は Efficiency の短縮形。）

10

【0086】

【表 1】

catalyst	Ti content (mmol/g)	TON	total	yield(%)			p-sel. (%)	H ₂ O ₂ (%)	
				HQ	CL	p-BQ		conv.	eff.
[Ti]-UZM-35FAU (実施例2)	0.351	33	5.5	4.0	1.5	<0.1	72.5	17.9	29.5
[Ti]-UZM-35FAUcal (実施例1)	0.352	111	17.8	13.8	4.0	<0.1	72.6	39.2	43.9
[Ti]-MCM-68 (比較例5)	0.209	138	13.4	9.8	3.6	<0.1	73.3	37.7	34.4
[Ti]-MCM-68cal (比較例4)	0.234	432	47.7	33.3	10.8	3.7	77.4	67.8	70.3
TS-1 (比較例6)	0.374	68	11.9	7.9	3.9	<0.1	57.0	89.4	12.8

【0087】

表1では、上段側から下段側に向かって順に、実施例2、実施例1、比較例5、比較例4、比較例6のサンプルでの結果を示している。いずれのサンプルにおいても、HQが主生成物であり、少量が過剰反応でp-BQとなっており、また、CLも少量生成されていることが分かる。

【0088】

HQ、p-BQ、CLの収率の和を、total（トータル収率）として示している。また、パラ体の選択率を、HQとp-BQの和をtotalで割ったものとして示している。TON（触媒回転数）は、トータルの生成物の物質質量（モル数）を、Ti活性点のモル数で割ったものである。つまり、TONは、反応開始から反応終了まで（ここでは10

10

20

30

40

50

分間)に、触媒サイクルが何回回転したかの指標となるものである。

【0089】

H_2O_2 (%) *eff.* (H_2O_2 有効利用率)は、過酸化水素の有効利用率であり、過酸化水素中の酸素が、どの程度の効率でフェノール酸化に関わったかを示す指標となるものである。

【0090】

実施例1、2のサンプルは、いずれも十分なフェノール酸化活性およびパラ選択性を示している。特に、Ti導入後に焼成を行った実施例1のサンプルでは、TONが実施例2のサンプルの3倍以上も向上しており、チタニウムシリカライト-1を用いた比較例6のサンプルの性能を大きく上回り、さらに、MCM-68を基本骨格とする比較例5のサンプルとも同等の性能を有していることが分かる。

10

【0091】

図4は、実施例1、比較例4、6のサンプルのフェノール酸化反応実験における、Tiの収率(yield)の経時変化を示すグラフである。

【0092】

MCM-68を基本骨格とする比較例4のサンプルでは、初期活性が高いが、反応時間が10分を超えると、過剰反応により、収率が減少に転じている。これに対し、UZM-35_{F A U}を基本骨格とする実施例1のサンプルでは、約40分まで収率が単調増加し、40分以降での収率は、比較例4の収率を上回ると考えられる。比較例6のサンプルは、初期活性が低く、少なくとも50分程度までは、実施例1での収率を下回ると考えられる。

20

【0093】

図5は、実施例1、比較例4、6のサンプルのフェノール酸化反応実験における、パラ体の選択率(p-*Se*l. (%))の経時変化を示すグラフである。実施例1のサンプルは、パラ体の選択率が比較例6のサンプルより20%程度高く、比較例4のサンプルと同程度の高い値を維持していることから、時間的に安定した触媒機能を発揮し得るものであることが分かる。

【産業上の利用可能性】

【0094】

本発明のチタノシリケートの製造方法は、主要な基礎化学品であるエチレンオキシド・プロピレンオキシド・二価フェノール類などの製造プロセスにおける触媒を得る方法として、利用することができる。

30

【符号の説明】

【0095】

- 10 チタン処理装置
- 11 ガラス管
- 12 加熱器
- 13 温度コントローラー
- 14 チタン源の容器
- 15 不活性ガスの供給源
- 16 四方バルブ

40

【 図 1 】

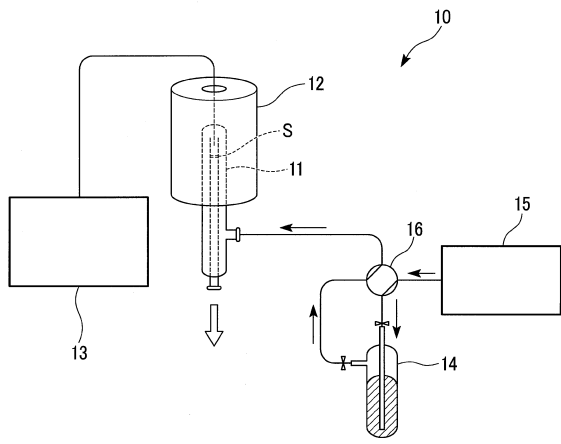


図 1

【 図 2 】

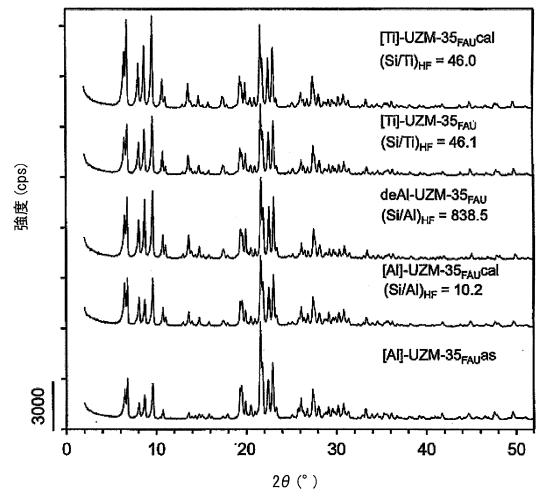


図 2

【 図 3 】

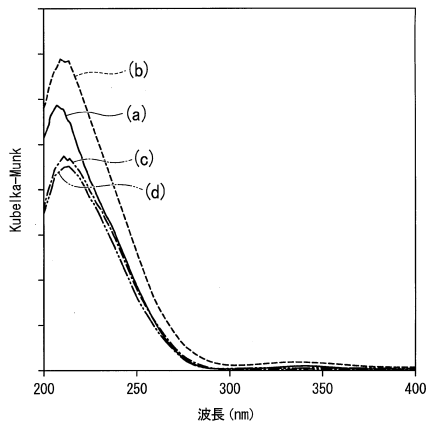


図 3

【 図 4 】

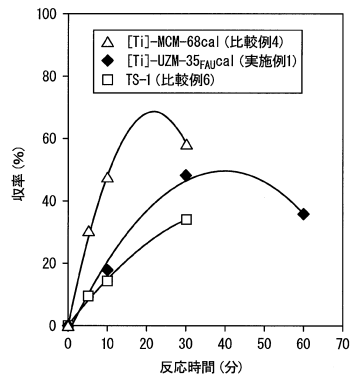


図 4

【 図 5 】

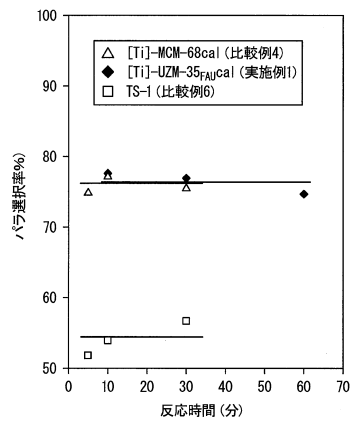


図5

フロントページの続き

- (72)発明者 窪田 好浩
神奈川県横浜市保土ヶ谷区常盤台79番1号 国立大学法人横浜国立大学内
- (72)発明者 稲垣 怜史
神奈川県横浜市保土ヶ谷区常盤台79番1号 国立大学法人横浜国立大学内
- (72)発明者 大野 祐耶
神奈川県横浜市保土ヶ谷区常盤台79番1号 国立大学法人横浜国立大学内
- (72)発明者 池原 悠哉
神奈川県横浜市保土ヶ谷区常盤台79番1号 国立大学法人横浜国立大学内

審査官 佐藤 慶明

- (56)参考文献 特表2012-504105(JP,A)
特表平07-501043(JP,A)
特開2008-063195(JP,A)
特開2007-161581(JP,A)
特開2017-057126(JP,A)
池原悠哉ほか, MSEゼオライト骨格の気相TiCl₄処理によるチタノシリケートの調製と酸化触媒特性, 第118回触媒討論会 討論会A予稿集, 日本, 2016年 9月14日, 2C19
窪田好浩ほか, ゼオライト, 日本, 2014年12月10日, Vol.31, pp.131-142
HAYASHI, Y. et al., The Journal of Physical Chemistry C, 米国, 2016年 4月11日, Vol.120, pp.9207-9217
INAGAKI, S. et al, Green Chemistry, 英国, 2015年 8月21日, vol.18, issue 3, pp.735-741

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C01B 33/20 - 39/54
B01J 21/00 - 38/74
JSTPlus/JST7580/JSTChina(JDreamIII)