

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2013年11月28日(28.11.2013)



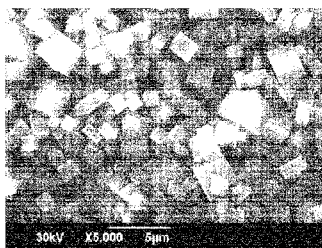
(10) 国際公開番号
WO 2013/176227 A1

- (51) 国際特許分類:
C01B 37/08 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/064392
- (22) 国際出願日: 2013年5月23日(23.05.2013)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2012-119091 2012年5月24日(24.05.2012) JP
特願 2012-135093 2012年6月14日(14.06.2012) JP
特願 2012-281674 2012年12月25日(25.12.2012) JP
- (71) 出願人: 東ソー株式会社(TOSOH CORPORATION)
[JP/JP]; 〒7468501 山口県周南市開成町4560番地 Yamaguchi (JP).
- (72) 発明者: 岡庭 宏(OKANIWA Hiroshi); 〒7468501 山口県周南市開成町4560番地 東ソー株式会社 南陽事業所内 Yamaguchi (JP). 青山 英和(AOYAMA Hidekazu); 〒7468501 山口県周南市開成町4560番地 東ソー株式会社 南陽事業所内 Yamaguchi (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人 信栄特許事務所(SHIN-EI PATENT FIRM, P.C.); 〒1050003 東京都港区西新橋一丁目7番13号 虎ノ門イーストビルディング8階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) Title: SILICOALUMINOPHOSPHATE, METHOD FOR PRODUCING SAME, AND SOLID ACID CATALYST COMPRISING SAME

(54) 発明の名称: シリコアルミノリン酸塩、その製造方法及びそれを含む固体酸触媒



(57) Abstract: A silicoaluminophosphate represented by general formula (1) and having powder X-ray diffraction patterns shown in table 1. $(Si_xAl_yP_z)O_2$ (1) (wherein x represents the molar fraction of Si and fulfills the formula $0.05 < x \leq 0.15$; y represents the molar fraction of Al and fulfills the formula $0.47 \leq y \leq 0.52$; and z represents the molar fraction of P and fulfills the formula $0.40 \leq z \leq 0.46$; wherein $x+y+z=1$).

(57) 要約: 下記一般式(1)で表され、かつ、表1に示す粉末X線回折パターンを有するシリコアルミノリン酸塩。 $(Si_xAl_yP_z)O_2$ (1) (式中、xはSiのモル分率: $0.05 < x \leq 0.15$ 、yはAlのモル分率: $0.47 \leq y \leq 0.52$ 、zはPのモル分率: $0.40 \leq z \leq 0.46$ 、 $x+y+z=1$)

DD [表1]

AA	面間隔	相対強度	BB
	A	I/I ₀	
	9.30±0.15	1000	
	6.85±0.10	100~300	
	6.80±0.10	10~100	B
	5.30±0.10	50~300	
	5.24±0.10	10~100	B
	4.64±0.10	10~100	
	4.25±0.05	100~500	
	4.17±0.05	10~150	B
	3.82±0.05	10~100	
	3.42±0.05	20~150	
	2.87±0.02	20~200	

CC I/I₀は9.30±0.15Åのピークを1000とした時の相対強度
Bはブロードなピークを示す

AA Interplanar spacing
BB Relative intensity
CC I/I₀ represents a relative intensity, wherein a peak of 9.30 ± 0.15 Å is defined as 1000, and B means a broad peak.
DD Table 1

WO 2013/176227 A1

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：

シリコアルミノリン酸塩、その製造方法及びそれを含む固体酸触媒

技術分野

[0001] 本発明は、新規なシリコアルミノリン酸塩、その製造方法及びそれを含む固体酸触媒に係る。より詳細には、水分を含む雰囲気中に晒されても固体酸量の低下が小さい、高い耐水性を有する新規なシリコアルミノリン酸塩、その製造方法及びそれを含む固体酸触媒に関する。

背景技術

[0002] 結晶性シリコアルミノリン酸塩は、ユニオン・カーバイド・コーポレーションの研究者らを中心に種々の細孔構造を有するものが提案されている（例えば、特許文献1参照）。その中でも、近年、石油に代わる炭化水素資源として、バイオアルコールからオレフィンの合成等に用いられる固体酸触媒として、S A P O - 3 4 が注目されている。

しかしながら、S A P O - 3 4 は水分を含む雰囲気中に放置すると、その結晶性が経時的に低下する（例えば、非特許文献1参照）。

結晶性シリコアルミノリン酸塩は、水分を含む雰囲気中に放置されると、その結晶性が経時的に低下する。これに加え、結晶性シリコアルミノリン酸塩は、水和による結晶性の低下とともに固体酸量が低下し、S A P O - 3 4 は大気と遮断された特別な保管管理を行わない限り、保管中に劣化するという問題を有する。

[0003] 他にもアルコールからオレフィンを合成する固体酸触媒としてS A P O - 3 4 とは異なる結晶構造を有するシリコアルミノリン酸塩が提案されている（例えば、特許文献2参照）。

それらの結晶性シリコアルミノリン酸塩は、組成 $(\text{Si}_x\text{Al}_y\text{P}_z)\text{O}_2$ で表して、 $x : 0.01 \sim 0.05$ 、 $y, z : 0.4 \sim 0.6$ と粉末X線回折パターンで特徴付けられている。さらにこれらに関連したシリコアルミ

ノリン酸塩も提案されている（例えば、特許文献3参照）。それらのシリコアルミノリン酸塩は、さらに異なる組成（ $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比で表して0.01～0.25）と粉末X線回折パターンで特徴付けられている。

しかしながら、これらのシリコアルミノリン酸塩は、いずれも非常に少ないSi量を含有したものであった。Si量の少ないシリコアルミノリン酸塩は、含有する固体酸量が少量であり、固体酸触媒等に使用する場合の触媒活性が小さいという問題点を有している。

[0004] 最近では、SAPO-34のCHA構造の一部とSAPO-18のAEI構造の一部が複雑に積層した連晶体（Intergrowth）からなる新規なシリコアルミノリン酸塩を触媒として用いることも報告されている（特許文献4参照）。そこでは、その様な連晶体がSAPO-34やSAPO-18とは異なる結晶であることが、シミュレーション結果と併せてX線結晶回折で示されている。一方、その様な結晶をCHA構造とAEI構造の積層であると便宜的に仮定した場合のAEIとCHAの比率で示されており、具体的にはCHA/AEIの比率が90：10の結晶が示されている。

先行技術文献

特許文献

- [0005] 特許文献1：日本国特公平3-72010号公報
特許文献2：米国特許第6334994号公報
特許文献3：日本国特許第4299002号公報
特許文献4：国際公開第2011/112949号パンフレット

非特許文献

- [0006] 非特許文献1：Journal of Physical Chemistry 1995年，99巻，8270-8276頁

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0007] 本発明の目的は、固体酸触媒として活性な状態で水分を含む雰囲気では保管

・使用されても固体酸量の低下が少ない、耐水性の高い新規な結晶性シリコ
アルミノリン酸塩、その製造方法及びそれを含む固体酸触媒を提供すること
にある。

課題を解決するための手段

[0008] 上記課題に鑑み、本発明者らは鋭意検討した。その結果、下記一般式（1）
）で表され、かつ、表1に示す粉末X線回折（以下、「XRD」とする。）
パターンを有するシリコアルミノリン酸塩が、極めて高い耐水性を有するこ
とを見出し、本発明を完成するに至った。

[0009] $(Si_xAl_yP_z)O_2$ (1)

（式中、 x はSiのモル分率： $0.05 < x \leq 0.15$ 、 y はAlのモル分
率： $0.47 \leq y \leq 0.52$ 、 z はPのモル分率： $0.40 \leq z \leq 0.46$
、 $x + y + z = 1$ ）

[0010]

[表1]

【表 1】

面間隔 Å	相対強度 I/I ₀	
9.30±0.15	1000	
6.85±0.10	100~300	
6.60±0.10	10~100	B
5.50±0.10	50~300	
5.24±0.10	10~100	B
4.64±0.10	10~100	
4.29±0.05	100~500	
4.17±0.05	10~150	B
3.82±0.05	10~100	
3.42±0.05	20~150	
2.87±0.02	20~200	

I/I₀は9.30±0.15 Åのピーク
を1000とした時の相対強度
Bはブロードなピークを示す

[0011] すなわち、本発明の要旨は以下のとおりである。

[0012] (1) 下記一般式(1)で表され、かつ、表1に示す粉末X線回折パターンを有するシリコアルミノリン酸塩。

[0013] $(\text{Si}_x\text{Al}_y\text{P}_z)\text{O}_2$ (1)

(式中、xはSiのモル分率： $0.05 < x \leq 0.15$ 、yはAlのモル分率： $0.47 \leq y \leq 0.52$ 、zはPのモル分率： $0.40 \leq z \leq 0.46$ 、 $x + y + z = 1$)

[0014] [表1]

【表 1】

面間隔 Å	相対強度 I/I ₀	
9.30±0.15	1000	
6.85±0.10	100~300	
6.60±0.10	10~100	B
5.50±0.10	50~300	
5.24±0.10	10~100	B
4.64±0.10	10~100	
4.29±0.05	100~500	
4.17±0.05	10~150	B
3.82±0.05	10~100	
3.42±0.05	20~150	
2.87±0.02	20~200	

I/I₀は9.30±0.15 Åのピーク
を1000とした時の相対強度
Bはブロードなピークを示す

[0015] (2) 結晶の平均粒径が0.5~10 μmである上記(1)に記載のシリコアルミノリン酸塩。

(3) 結晶の固体酸量が0.5 mmol/g以上である上記(1)または(2)に記載のシリコアルミノリン酸塩。

(4) CHA構造とAEI構造の連晶比(Intergrowth ratio)がCHA/AEI比で50/50~30/70の結晶を含んでなる上記(1)乃至(3)のいずれか一項に記載のシリコアルミノリン酸塩。

(5) 有機鋇化剤を除去した水素型の状態で、80℃飽和水蒸気中で8日間保存されたのちに、少なくとも50%の固体酸量を保持する上記(1)乃至(4)のいずれか一項に記載のシリコアルミノリン酸塩。

[0016] (6) ケイ素源、燐源、アルミニウム源、水、有機鋇化剤を混合して、酸化物のモル比で示したとき、次のモル組成比



(Rは、有機鋇化剤を表す。)

を有する反応混合物を調製し、該反応混合物を160℃を超え220℃以下の温度に5時間以上100時間以下保持する上記(1)乃至(5)のいずれか一項に記載のシリコアルミノリン酸塩の製造方法。

(7) 有機鋇化剤がトリエチルアミン、または、トリエチルアミンと他のアルキルアミン類もしくはそのアンモニウム塩の混合物である上記(6)に記載のシリコアルミノリン酸塩の製造方法。

(8) 上記(1)乃至(5)のいずれか一項に記載のシリコアルミノリン酸塩を種晶として、反応混合物中のケイ素源、燐源、アルミニウム源の量を酸化物(SiO_2 、 P_2O_5 、 Al_2O_3)として換算した時の総重量に対する割合として反応混合物に0.05~10重量%添加する上記(6)または(7)に記載のシリコアルミノリン酸塩の製造方法。

(9) 上記(1)乃至(5)のいずれか一項に記載のシリコアルミノリン酸塩を含む固体酸触媒。

発明の効果

[0017] 本発明のシリコアルミノリン酸塩は固体酸触媒として活性な状態で水分蒸気を含む雰囲気中で保管・使用されても固体酸量の低下が少なく、高い耐水性を有する。

図面の簡単な説明

[0018] [図1]実施例3で得られたシリコアルミノリン酸塩の結晶を倍率5000倍で撮影したSEM写真を示す図である（図中スケールは5 μ m）。

[図2]実施例1で得られたシリコアルミノリン酸塩のXRDパターンを示す図である。

発明を実施するための形態

[0019] 以下、本発明のシリコアルミノリン酸塩について詳細に説明する。

本発明のシリコアルミノリン酸塩は、上記一般式(1)において、 $0.05 < x \leq 0.15$ の範囲のSiのモル分率、すなわち、Si含有量を有する。シリコアルミノリン酸塩の固体酸量はそのSi含有量に依存する。Siのモル分率xが0.05以下では固体酸量が少なく、例えば、このようなシリコアルミノリン酸塩を固体酸触媒として用いる場合にその触媒機能が不十分となる。一方、xが0.15を超える場合には、本発明のシリコアルミノリン酸塩と同等の結晶性であっても耐水性が十分でない。そのため、このようなシリコアルミノリン酸塩は、水分を含む雰囲気中で保存することにより、その結晶性及び固体酸量の低下が生じる。

[0020] したがって、Siのモル分率の範囲は $0.05 < x \leq 0.15$ 、好ましくは $0.05 < x \leq 0.13$ 、より好ましくは $0.05 < x \leq 0.10$ である。更には $0.07 \leq x \leq 0.15$ 、更に好ましくは $0.07 \leq x \leq 0.13$ 、更により好ましくは $0.07 \leq x \leq 0.10$ である。本発明のシリコアルミノリン酸塩は上記のSiのモル分率を有しているため、そのSi含有量は、例えば米国特許第6334994号（特許文献2）のシリコアルミノリン酸塩のSi含有量よりも大きい。

[0021] Pのモル分率は $0.40 \leq z \leq 0.46$ である。zが0.40未満であると耐水性が低くなり易い。また、zが0.46を超えると、耐水性は高いが、固体酸量が少ないシリコアルミノリン酸塩となる。これにより、このようなシリコアルミノリン酸塩を、固体酸触媒として用いる場合に、その触媒機能が不十分となる場合がある。

[0022] 本発明のシリコアルミノリン酸塩は、有機鉍化剤を除去した水素型の状態

で上記表 1 に示す XRD パターンを有すること、すなわち、上記の表 1 の XRD パターンに示した XRD ピーク（以下、単に「ピーク」ともいう。）を全て有していることが好ましい。なお、「水素型の状態」とは、シリコアルミノリン酸塩のイオン交換サイトのカチオンが、実質的にプロトン（ H^+ ）のみになっている状態である。

この XRD パターンにおいては、SAPO-34 シリコアルミノリン酸塩の XRD パターンには存在しない XRD ピーク、すなわち、面間隔 6.60 Å 付近（回折角 $2\theta = 13.4^\circ$ 付近）、5.24 Å 付近（回折角 $2\theta = 16.9^\circ$ 付近）及び 4.17 Å 付近（回折角 $2\theta = 21.3^\circ$ 付近）にブロードピークを有する。ここで、ブロードピークとは半値幅が 0.3° 以上となる XRD ピークである。これに加え、本発明のシリコアルミノリン酸塩は、SAPO-34 シリコアルミノリン酸塩が有している XRD ピーク、すなわち、面間隔 4.96 Å 付近（回折角 $2\theta = 17.9^\circ$ 付近）のピーク及び 3.54 Å 付近（回折角 $2\theta = 25.1^\circ$ 付近）の XRD ピークを有さない、或いは顕著に小さい。

なお、本発明において、回折角 2θ は、線源に銅 $K\alpha$ を用いた場合の XRD パターンにおける値である。

[0023] さらに、本発明のシリコアルミノリン酸塩の XRD パターンにおいては、面間隔 4.29 Å のピークの強度に対する 5.24 Å のピークの相対強度（以下、「相対ピーク強度比」とする。）が 100% 以下である。また、本発明のシリコアルミノリン酸塩の相対ピーク強度比は、5% 以上、更には 7% 以上、また更には 10% 以上、また更には 20% 以上となる。

米国特許第 6334994 号に記載の特殊なシリコアルミノリン酸塩の XRD パターンと比較すると、本発明のシリコアルミノリン酸塩は、米国特許第 6334994 号に示されているピークである、面間隔 8.3~8.5 Å（回折角 $2\theta = 10.6^\circ$ 付近）のピークを有さない。

[0024] また、別の特殊なシリコアルミノリン酸塩として報告されている日本国特許第 4299002 号公報（特許文献 3）に記載のシリコアルミノリン酸塩

モレキュラーシーブと比較しても、本発明のシリコアルミノリン酸塩は、これと異なるXRDパターンを有する。すなわち、本発明のシリコアルミノリン酸塩のXRDパターンには、日本国特許第4299002号公報のXRDパターンには存在しないピークである、面間隔5.24 Å付近（回折角 $2\theta = 16.9^\circ$ 付近）、及び面間隔4.17 Å付近（回折角 $2\theta = 21.3^\circ$ 付近）のピークを有する。したがって、本発明のシリコアルミノリン酸塩は、日本国特許第4299002号公報に記載のシリコアルミノリン酸塩モレキュラーシーブとも全く異なる構造である。

本発明のシリコアルミノリン酸塩の結晶の平均粒径は、0.5~10 μm であることが好ましく、1~5 μm であることがより好ましい。

[0025] 本発明の「結晶の平均粒径」は走査型電子顕微鏡（以下、「SEM」という。）で観察される値であり、SEMで観察することができる最小の独立した粒子、いわゆる一次粒子の粒径の平均値である。したがって、結晶の平均粒径は、一次粒子が凝集して形成した二次粒子の平均粒径、いわゆる凝集粒径とは異なる。結晶の平均粒径は、例えば、任意の100個以上の結晶の粒径の大きさを測定し平均した値を用いることができる。

平均粒径が0.5 μm 以上の結晶であると、耐熱性が高くなりやすい。一方、10 μm 以下の結晶の平均粒径であれば、シリコアルミノリン酸塩の結晶内における物質の拡散速度が低下しにくくなる。そのため、例えば、本発明のシリコアルミノリン酸塩を固体酸触媒として使用する場合、反応速度が低下しにくくなり、副生成物の増加を抑制することができる。

本発明のシリコアルミノリン酸塩は、固体酸量が0.5 mmol/g以上であることが好ましく、0.6 mmol/g以上であることがより好ましく、0.7 mmol/g以上であることが更に好ましい。

[0026] 固体酸量は一般的な NH_3 -TPD法により定量される。本発明のシリコアルミノリン酸塩の固体酸量は、そのSi含有量から、0.5~1.4 mmol/gの範囲となりやすい。

本発明のシリコアルミノリン酸塩は耐水性が高い。そのため、これを含水

分環境下に保存しても、その保存前後の固体酸量の減少が少ない。例えば、本発明のシリコアルミノリン酸塩は、80℃の飽和水蒸気中、8日間保存されても、当該保存前のシリコアルミノリン酸塩の固体酸量に対する、保存後のシリコアルミノリン酸塩の固体酸量の割合（以下、「固体酸維持率」とする。）が少なくとも50%、更には少なくとも60%、また更には少なくとも63%の固体酸量である。固体酸維持率が高いほど、耐水性が高くなる。

[0027] 本発明のシリコアルミノリン酸塩は、結晶をCHA構造とAEI構造の積層であると便宜的に仮定した場合のAEIとCHAの比率においてCHA構造とAEI構造の連晶比（Intergrowth ratio；以下、単に「連晶比」ともいう。）がCHA/AEI比で50/50～30/70の結晶であることが好ましい。連晶比はCHA/AEI比として、例えば、50/50、45/55、40/60、35/65及び30/70を挙げることができる。

CHA/AEI比が30/70よりもAEI過剰の場合には、固体酸量が少なくなりやすい。一方、CHA/AEI比が50/50よりもCHA過剰の場合には、シリコアルミノリン酸塩の耐水性が低下する。

[0028] 次に、本発明のシリコアルミノリン酸塩の製造方法について説明する。

本発明のシリコアルミノリン酸塩は、ケイ素源、燐源、アルミニウム源、水、及び有機鉍化剤を混合して、酸化物のモル比で示したとき、次のモル組成比を有する反応混合物を調製し、該反応混合物を160℃を超え220℃以下の温度に5時間以上100時間以下保持することにより製造することができる。

[0029] P_2O_5/AI_2O_3 0.7～1.5
 SiO_2/AI_2O_3 0.1～1.2
 H_2O/AI_2O_3 5～100
 R/AI_2O_3 0.5～5

（Rは、有機鉍化剤を表す。）

[0030] 本発明のシリコアルミノリン酸塩の製造に用いるケイ素源は特に限定され

ない。ケイ素源として、例えば、コロイダルシリカ、シリカゾル、水ガラスなど水溶性または水に分散されたケイ素源、無定形シリカ、フェームドシリカ、ケイ酸ナトリウムなど固体状のケイ素源、オルトケイ酸エチルなどの有機ケイ素源などが使用できる。

本発明のシリコアルミノリン酸塩の製造に用いる燐源は特に限定されない。燐源として、例えば正リン酸、亜リン酸など水溶性の燐源、例えばピロリン酸などの縮合リン酸、リン酸カルシウムなどの固体状の燐源が使用できる。

本発明のシリコアルミノリン酸塩の製造に用いるアルミニウム源は特に限定されない。アルミニウム源として、例えば硫酸アルミニウム溶液、アルミン酸ソーダ溶液、アルミナゾルなど水溶性または水に分散されたアルミニウム源、例えば無定形アルミナ、擬ベーマイト、ベーマイト、水酸化アルミニウム、硫酸アルミニウム、アルミン酸ナトリウムなど固体状アルミニウム源、例えばアルミニウムイソプロポキシドなどの有機アルミニウム源などが使用できる。

[0031] 本発明のシリコアルミノリン酸塩の製造に用いる有機鋳化剤は特に限定されない。有機鋳化剤として、例えば、3級アミン、更にはトリエチルアミン、メチルジエチルアミン、ジエチルプロピルアミン、エチルジプロピルアミン、及びジエチルイソプロピルアミンの群から選ばれる少なくとも1種の3級アミンが使用できる。これらの中でも好ましい有機鋳化剤はトリエチルアミンである。

また、トリエチルアミンと、トリエチルアミン以外の3級アミン又は他のシリコアルミノリン酸塩の合成に使用される有機鋳化剤とを混合して使用してもよい。他のシリコアルミノリン酸塩の合成に使用される有機鋳化剤としては、例えば、アルキルアミン類及びそのアンモニウム塩のいずれか1種以上、更にはテトラエチルアンモニウム塩、ジエチルアミン、メチルブチルアミン、モルフォリン、シクロヘキシルアミン及びプロピルアミンの群から選ばれる少なくとも1種又はそのアンモニウム塩を挙げるができる。

[0032] これらケイ素源、燐源、アルミニウム源、水、及び有機鋳化剤の添加順序は特に限定されない。そのため、それぞれを個別に、あるいは2原料以上を同時に添加混合することにより、反応混合物を調製してもよい。さらには、あらかじめ無定形のアルミノ燐酸ゲルを燐源及びアルミニウム源として、無定形のシリコアルミノ燐酸ゲルをケイ素源、アルミニウム源、及びリン源として使用することができる。このような2原料以上を含むものをあらかじめ調製し、これに水と有機鋳化剤、必要によりケイ素源、燐源、アルミニウム源を追加、混合することにより反応混合物を調製することができる。

[0033] 反応混合物は、必要により、塩酸、硫酸又はフッ酸などの酸、若しくは、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム又は水酸化アンモニウムなどのアルカリを使用し、そのpHを調製してもよい。

燐源とアルミニウム源は酸化物換算で、 P_2O_5/Al_2O_3 モル比が0.7~1.5となるよう混合する。 P_2O_5/Al_2O_3 モル比が0.7以上であると収量が低下しにくくなるため経済的になる。一方、 P_2O_5/Al_2O_3 モル比が1.5以下であれば結晶化速度が低下することがなく、結晶化に長時間を要さなくなる。好ましい P_2O_5/Al_2O_3 モル比は0.8~1.2である。

[0034] ケイ素源とアルミニウム源は酸化物換算で、 SiO_2/Al_2O_3 モル比が0.1~1.2となるよう混合する。 SiO_2/Al_2O_3 モル比が0.1以上であると生成されるシリコアルミノリン酸塩中のSi含有量が少なくなりにくくなる。これにより、固体酸量が不足しにくくなる。 SiO_2/Al_2O_3 モル比が1.2以下であれば結晶化速度が低下しにくくなるため、結晶化に長時間を必要としなくなる。好ましい SiO_2/Al_2O_3 モル比は0.2~0.8である。

水とアルミニウム源は酸化物換算で、 H_2O/Al_2O_3 モル比が5~100となるよう混合する。この際、原料としてコロイダルシリカやリン酸などの水溶液を使用する際には水溶液中の水の量も考慮する必要がある。生成物の収量に影響するため、 H_2O/Al_2O_3 モル比は小さい方が好ましい。 H_2O

／ Al_2O_3 モル比が、5以上であれば反応混合物の粘度が高くなり、反応混合物が調製しやすくなる。好ましい H_2O ／ Al_2O_3 モル比は10～100、さらに好ましくは15～50である。

[0035] 有機鋳化剤（R）とアルミニウム源は、酸化物換算で $\text{R}/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比が0.5～5となるように混合する。有機鋳化剤は、本発明のシリコアルミノリン酸塩の結晶構造を形成する重要な役割を担う。そのため、 $\text{R}/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比は大きい方が好ましい。 $\text{R}/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比が0.5より小さいと本発明のシリコアルミノリン酸塩を得ることができない。一方、有機鋳化剤を $\text{R}/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比が5より大きい量添加しても構造形成効果への影響は少ない。好ましい $\text{R}/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比は1～3である。

[0036] 本発明のシリコアルミノリン酸塩の製造に際しては、反応混合物に本発明のシリコアルミノリン酸塩を種晶として0.05～10重量%添加してもよい。これにより、結晶化時間が短縮されやすくなるだけでなく、結晶径が均一になりやすい。この際、種晶とする本発明のシリコアルミノリン酸塩は粉砕して使用することがより効果的である。ここでの種晶添加量は、反応混合物中のケイ素源、燐源、アルミニウム源の量を酸化物（ SiO_2 、 P_2O_5 、 Al_2O_3 ）として換算した時の総重量に対する重量%である。種晶添加量が0.05重量%未満であると、結晶化時間の短縮や結晶径の均一化といった効果は不十分になる場合がある。一方、添加量の上限は特に限定されないが、10重量%を超えた量であれば十分に種晶添加の効果が得られる。したがって、好ましい種晶添加量は0.05～10重量%であり、より好ましくは0.1～5重量%である。

[0037] 以上のように調製された反応混合物を密閉耐圧容器に入れ、160℃を超え220℃以下の温度に5時間以上100時間以下保持することにより、本発明のシリコアルミノリン酸塩を製造することができる。生成物の組成や結晶径を均一にするために、加熱中攪拌することが好ましい。結晶化温度が低すぎると結晶化に長時間を要する。その一方で、結晶化温度が高いと短時間で結晶化させることが可能である。好ましい結晶化温度は170～200℃

である。

[0038] このようにして結晶化された本発明のシリコアルミノリン酸塩は、ろ過、デカンテーション、遠心分離など常法の固液分離法により結晶化母液と分離し、必要により水洗をおこなったのち、常法により乾燥することにより回収される。

このようにして回収された乾燥状態のシリコアルミノリン酸塩は、細孔内に結晶化に使用した有機鉍化剤を含有している。固体酸触媒、あるいは触媒担体として使用するためには、含有する有機鉍化剤の焼成除去をおこなってもよい。有機鉍化剤は、含酸素雰囲気下で400～800℃の温度で焼成することにより除去することができる。この際、酸素濃度が高い雰囲気中で焼成をおこなうと、有機鉍化剤が激しく燃焼する。これにより、シリコアルミノリン酸塩の構造が破壊されたり、焼成炉の温度変化が大きくなることがある。このような場合には、焼成初期は低酸素雰囲気あるいは無酸素雰囲気として有機鉍化剤の燃焼を抑制することが好ましい。

[0039] 以上のようにして得られたシリコアルミノリン酸塩は、使用する原料によっては、アルカリ金属、アルカリ土類金属など原料中の金属カチオンをイオン交換サイトに含有することがある。そのため、必要により、酸洗浄、あるいはイオン交換により金属カチオンを除去、あるいは所望の金属カチオンを含有させることができる。

実施例

[0040] 次に、本発明を実施例によりさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によって何等限定されるものではない。

[0041] (NH₃-TPD法による固体酸量の測定)

加圧成形後、粉碎して20～30メッシュに整粒した試料0.1gを固定床常圧流通式反応管に充填し、ヘリウム流通下500℃で1時間前処理し、100℃まで冷却した。次いで、試料を100℃に保持しながらアンモニア10体積%、ヘリウムバランスのガスを流速60ml/minで1時間接触させてアンモニアを吸着させたのち、ヘリウムガスを流速60ml/min

で1時間接触させて、アンモニアガスをパージした。その後、ヘリウムガスを流速60 ml/minで接触させながら試料を10°C/minの昇温速度で700°Cまで昇温した。試料を流通したガス中のアンモニア濃度を熱伝導度検出器(TCD)を備えたガスクロマトグラフにより連続的に定量分析し、アンモニアの脱着スペクトルより固体酸特性を評価した。

固体酸量の定量は、アンモニアの脱着スペクトルの300°C以上に頂点を有する脱離ピークを形成するアンモニア脱離量と試料重量の比から結晶性シリコアルミノリン酸塩の重量当たりの固体酸量(mmole/g)を算出した。

[0042] (AEI、CHAの比率)

結晶をCHA構造とAEI構造の積層であると便宜的に仮定した場合のAEIとCHAの比率は、国際ゼオライト学会より配布されているDIFFAXプログラム(v1.813)を用いたXRDシミュレーションパターンとの比較により決定した。

[0043] 実施例1

水1690g、85%リン酸水溶液(キシダ化学:特級試薬)559g、30%コロイダルシリカ(日産化学:ST-N30)284g、トリエチルアミン(キシダ化学:特級試薬)744g、77%擬ペーマイト(サソール:Pural SB)322gを混合し、次の組成の反応混合物を調製した。

$$P_2O_5 / Al_2O_3 = 1.0$$

$$SiO_2 / Al_2O_3 = 0.6$$

$$H_2O / Al_2O_3 = 50$$

$$TEA / Al_2O_3 = 3$$

(TEAは、トリエチルアミンを表す。)

[0044] この反応混合物を4000mLのステンレス製密閉耐圧容器に入れ、270rpmで攪拌しながら180°Cで69時間保持して、本実施例のシリコアルミノリン酸塩を得た。

得られたシリコアルミノリン酸塩をろ過、水洗後、110℃で一晩乾燥したのち、600℃で2時間焼成することにより、これを水素型とした。

水素型としたシリコアルミノリン酸塩を、銅K α 線を線源とする粉末X線回折装置（マックサイエンス：MPX3）を用いて、その面間隔を測定した。図2にXRDパターンを示す。また、当該XRDパターンのピーク位置の面間隔値（d値）とそのピークの相対強度を表2に示す（表は相対強度2%以上の回折ピークのみ記載）。

[0045]

[表2]

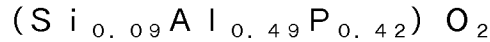
【表 2】

面間隔 Å	相対強度 I/I ₀	
9.30	1000	
6.84	214	
6.60	36	B
5.49	166	
5.22	49	B
4.97	22	
4.63	48	
4.28	276	
4.14	65	B
3.82	48	
3.69	20	B
3.54	23	
3.41	90	
3.15	21	
2.89	90	B
2.86	131	

Bはブロードなピークを示す

[0046] 表2に示す通り、面間隔8.3-8.5 Å（回折角 $2\theta = 10.6^\circ$ 付近）のピークが存在せず、面間隔5.24 Å付近（回折角 $2\theta = 16.9^\circ$ 付近）にブロードなピークを有しており、本発明のシリコアルミノリン酸塩の特徴を有していた。また、相対ピーク強度比は17.8%であった。

乾燥後のシリコアルミノリン酸塩を誘導結合プラズマ発光分析装置（ICP）により組成分析をおこなったところ、酸化物換算で下記の組成を有していた。



乾燥後のシリコアルミノリン酸塩をSEMにより観察し、任意の150個の結晶の平均粒径は4.3 μmであった。

本実施例のシリコアルミノリン酸塩の連晶比は、CHA/AEI比で40/60であった。

[0047] 実施例2

水4.6 g、85%リン酸水溶液（キシダ化学：特級試薬）15.4 g、30%コロイダルシリカ（日産化学：ST-N30）7.8 g、トリエチルアミン（キシダ化学：特級試薬）20.3 g、77%擬ベーマイト（サソール：Pural SB）8.9 gを混合し、次の組成の反応混合物を調製した。

$$P_2O_5/Al_2O_3=1.0$$

$$SiO_2/Al_2O_3=0.6$$

$$H_2O/Al_2O_3=15$$

$$TEA/Al_2O_3=3$$

[0048] この反応混合物を80 mLのステンレス製密閉耐圧容器に入れ、水平軸廻りに55 rpmで回転させながら180℃で62時間保持して、本実施例のシリコアルミノリン酸塩を得た。

得られたシリコアルミノリン酸塩をろ過、水洗後、110℃で一晩乾燥したのち、600℃で2時間焼成し、これを水素型とした。

水素型としたシリコアルミノリン酸塩を、銅Kα線を線源とする粉末X線回折装置（マックサイエンス：MPX3）により得たXRDパターンから、ピーク位置の面間隔値（d値）とそのピークの相対強度を求めて表3に示す（表は相対強度2%以上の回折ピークのみ記載）。

[0049]

[表3]

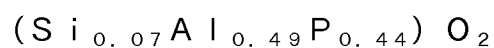
【表 3】

面間隔	相対強度	
Å	I/I ₀	
9.36	1000	
6.89	117	
6.66	22	B
5.53	105	
5.25	36	B
4.67	35	
4.31	172	
4.19	52	B
3.84	16	
3.43	51	
2.93	39	B
2.88	86	

Bはブロードなピークを示す

[0050] 表3に示す通り、本発明のシリコアルミノリン酸塩の特徴は、実施例1のシリコアルミノリン酸塩と同様の特徴を有していた。また、相対ピーク強度比は20.9%であった。

乾燥後のシリコアルミノリン酸塩を誘導結合プラズマ発光分析装置（ICP）により組成分析をおこなったところ、酸化物換算で下記の組成を有していた。



乾燥後の生成物をSEMにより観察し、任意の150個の結晶の平均粒径は3.4 μmであった。

得られたシリコアルミノリン酸塩は、連晶比がCHA/AEI比で40/60であった。

[0051] 実施例3

水1698g、85%リン酸水溶液（キシダ化学：特級試薬）559g、30%コロイダルシリカ（日産化学：ST-N30）284g、トリエチルアミン（キシダ化学：特級試薬）736g、77%擬ペーマイト（サソール：Pural SB）322g、実施例1で得られた結晶性シリコアルミノリン酸塩をボールミルで1時間湿式粉碎した種晶4.2gを混合し、次の組成の反応混合物を調製した。

$$P_2O_5/AI_2O_3=1.0$$

$$SiO_2/AI_2O_3=0.6$$

$$H_2O/AI_2O_3=50$$

$$TEA/AI_2O_3=3$$

種晶0.5重量%

[0052] この反応混合物を4000mLのステンレス製密閉耐圧容器に入れ、270rpmで攪拌しながら180℃で64時間保持して本実施例のシリコアルミノリン酸塩を得た。

得られたシリコアルミノリン酸塩をろ過、水洗後、110℃で一晩乾燥したのち、600℃で2時間焼成し、これを水素型とした。

水素型としたシリコアルミノリン酸塩を、銅Kα線を線源とするXRD装置（マックサイエンス：MPX3）により得たXRDパターンから、ピーク位置の面間隔値（d値）とそのピークの相対強度を求めて表4に示す（表は相対強度2%以上の回折ピークのみ記載）。

[0053]

[表4]

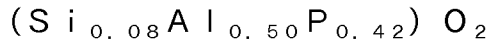
【表 4】

面間隔	相対強度	
Å	I/I ₀	
9.28	1000	
6.82	205	
6.57	24	B
5.49	158	
5.23	63	B
4.95	21	
4.63	34	
4.28	287	
4.16	64	B
3.82	42	
3.7	26	B
3.53	35	
3.41	85	
3.15	21	
2.87	126	

Bはブロードなピークを示す

[0054] 表4に示す通り、本発明のシリコアルミノリン酸塩の特徴は、実施例1のシリコアルミノリン酸塩と同様の特徴を有していた。また、相対ピーク強度比は22.0%であった。

乾燥後のシリコアルミノリン酸塩を誘導結合プラズマ発光分析装置（ICP）により組成分析をおこなったところ、酸化物換算で下記の組成を有していた。



乾燥後のシリコアルミノリン酸塩をSEMにより観察し、任意の150個の結晶の平均粒径は1.2 μmであった。倍率5000倍のSEM写真を図1に示す。

得られたシリコアルミノリン酸塩は、連晶比がCHA/AEI比で35/65であった。

[0055] 実施例4

水28.8g、85%リン酸水溶液（キシダ化学：特級試薬）9.5g、30%コロイダルシリカ（日産化学：ST-N30）4.8g、トリエチルアミン（キシダ化学：特級試薬）8.3g、77%擬ペーマイト（サソール：Pural SB）5.5g、実施例1で得られた結晶性シリコアルミノリン酸塩をボールミルで1時間湿式粉碎した種晶0.09gを混合し、次の組成の反応混合物を調製した。

$$P_2O_5/Al_2O_3=1.0$$

$$SiO_2/Al_2O_3=0.6$$

$$H_2O/Al_2O_3=50$$

$$TEA/Al_2O_3=2$$

種晶0.6重量%

[0056] この反応混合物を80mLのステンレス製密閉耐圧容器に入れ、水平軸廻りに55rpmで回転させながら180℃で63時間保持して本実施例のシリコアルミノリン酸塩を得た。

得られたシリコアルミノリン酸塩をろ過、水洗後、110℃で一晩乾燥したのち、600℃で2時間焼成し、これを水素型とした。

水素型としたシリコアルミノリン酸塩を、銅Kα線を線源とするXRD装置（マックサイエンス：MPX3）により得たXRDパターンから、ピーク位置の面間隔値（d値）とそのピークの相対強度を求めた。結果を表5に示す（表は相対強度2%以上の回折ピークのみ記載）。

[0057]

[表5]

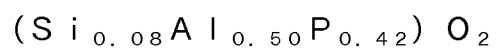
【表 5】

面間隔	相対強度	
Å	I/I ₀	
9.28	1000	
6.83	188	
6.57	22	B
5.50	143	
5.24	69	B
4.95	23	
4.64	31	
4.28	245	
4.16	63	B
3.83	32	
3.71	27	B
3.54	30	
3.42	67	
2.93	34	B
2.87	101	

Bはブロードなピークを示す

[0058] 表5に示す通り、本発明のシリコアルミノリン酸塩の特徴は、実施例1と同様の特徴を有していた。また、相対ピーク強度比は28.2%であった。

乾燥後のシリコアルミノリン酸塩を誘導結合プラズマ発光分析装置（ICP）により組成分析をおこなったところ、酸化物換算で下記の組成を有していた。



乾燥後のシリコアルミノリン酸塩をSEMにより観察し、任意の150個の結晶の平均粒径は1.0 μ mであった。

得られたシリコアルミノリン酸塩は、連晶比がCHA/AEI比で30/70であった。

[0059] 実施例5

水29.4g、85%リン酸水溶液（キシダ化学：特級試薬）9.0g、30%コロイダルシリカ（日産化学：ST-N30）1.5g、トリエチルアミン（キシダ化学：特級試薬）11.9g、77%擬ベーマイト（サソール：Pural SB）5.2g、実施例1で得られた結晶性シリコアルミノリン酸塩をボールミルで1時間湿式粉碎した種晶0.07gを混合し、次の組成の反応混合物を調製した。

$$P_2O_5/AI_2O_3=1.0$$

$$SiO_2/AI_2O_3=0.2$$

$$H_2O/AI_2O_3=50$$

$$TEA/AI_2O_3=3$$

種晶0.6重量%

[0060] この反応混合物を80mLのステンレス製密閉耐圧容器に入れ、水平軸廻りに55rpmで回転させながら180°Cで62時間保持して本実施例のシリコアルミノリン酸塩を得た。

得られたシリコアルミノリン酸塩をろ過、水洗後、110°Cで一晩乾燥したのち、600°Cで2時間焼成し、これを水素型とした。

水素型としたシリコアルミノリン酸塩を、銅K α 線を線源とするXRD装置（マックサイエンス：MPX3）により得たXRDパターンから、ピーク位置の面間隔値（d値）とそのピークの相対強度を求めて表6に示す（表は相対強度2%以上の回折ピークのみ記載）。

[0061]

[表6]

【表 6】

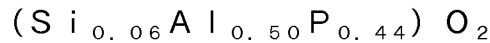
面間隔	相対強度	
Å	I/I ₀	
9.32	1000	
6.86	214	
6.61	20	B
5.52	149	
5.26	21	B
4.97	25	
4.65	29	
4.30	322	
4.18	29	B
3.84	36	
3.56	32	
3.43	77	
3.16	20	
2.91	60	B
2.87	102	
2.59	20	

Bはブロードなピークを示す

[0062] 表6に示す通り、本発明のシリコアルミノリン酸塩の特徴は、実施例1と同様の特徴を有していた。また、相対ピーク強度比は6.5%であった。

乾燥後のシリコアルミノリン酸塩を誘導結合プラズマ発光分析装置（ICP）により組成分析をおこなったところ、酸化物換算で下記の組成を有して

いた。



乾燥後のシリコアルミノリン酸塩をSEMにより観察し、任意の150個の結晶の平均粒径は2.7 μmであった。

得られたシリコアルミノリン酸塩は、連晶比がCHA/AEI比で45/55であった。

[0063] 実施例6

水24.4 g、85%リン酸水溶液（キシダ化学：特級試薬）8.7 g、30%コロイダルシリカ（日産化学：ST-N30）7.4 g、トリエチルアミン（キシダ化学：特級試薬）11.5 g、77%擬ベーマイト（サソール：Pural SB）5.0 g、実施例1で得られたシリコアルミノリン酸塩をボールミルで1時間湿式粉碎した種晶0.09 gを混合し、次の組成の反応混合物を調製した。

$$\text{P}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3=1.0$$

$$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=1.0$$

$$\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3=5.0$$

$$\text{TEA}/\text{Al}_2\text{O}_3=3$$

種晶0.6重量%

[0064] この反応混合物を80 mLのステンレス製密閉耐圧容器に入れ、水平軸廻りに55 rpmで回転させながら180℃で63時間保持して本実施例のシリコアルミノリン酸塩を得た。

得られたシリコアルミノリン酸塩をろ過、水洗後、110℃で一晩乾燥したのち、600℃で2時間焼成し、これを水素型とした。

水素型としたシリコアルミノリン酸塩を、銅Kα線を線源とするXRD装置（マックサイエンス：MPX3）により得たXRDパターンから、ピーク位置の面間隔値（d値）とそのピークの相対強度を求めて表7に示す（表は相対強度2%以上の回折ピークのみ記載）。

[0065]

[表7]

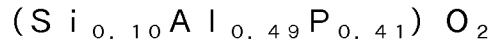
【表 7】

面間隔	相対強度	
Å	I/I ₀	
9.28	1000	
6.84	198	
6.60	21	B
5.49	134	
5.21	20	B
4.96	25	
4.63	33	
4.28	262	
4.16	29	B
3.82	43	
3.54	37	
3.41	70	
2.89	65	
2.86	80	

Bはブロードなピークを示す

[0066] 表 7 に示す通り、本発明のシリコアルミノリン酸塩の特徴は、実施例 1 と同様の特徴を有していた。（表は相対強度 2 %以上の回折のみ記載）また、相対ピーク強度比は 7.6 %であった。

乾燥後のシリコアルミノリン酸塩を誘導結合プラズマ発光分析装置（ICP）により組成分析をおこなったところ、酸化物換算で下記の組成を有していた。



乾燥後のシリコアルミノリン酸塩をSEMにより観察し、任意の150個の結晶の平均粒径は1.4 μmであった。

得られたシリコアルミノリン酸塩は、連晶比がCHA/AEI比で45/55であった。

[0067] 実施例7

水26.9g、85%リン酸水溶液（キシダ化学：特級試薬）8.9g、30%コロイダルシリカ（日産化学：ST-N30）4.5g、トリエチルアミン（キシダ化学：特級試薬）11.7g、77%擬ベーマイト（サソール：Pural SB）5.1gを混合し、次の組成の反応混合物を調製した。

$$P_2O_5/Al_2O_3=1.0$$

$$SiO_2/Al_2O_3=0.6$$

$$H_2O/Al_2O_3=50$$

$$TEA/Al_2O_3=3$$

[0068] この反応混合物を80mLのステンレス製密閉耐圧容器に入れ、水平軸廻りに55rpmで回転させながら200℃で62時間保持して、本実施例のシリコアルミノリン酸塩を得た。

得られたシリコアルミノリン酸塩をろ過、水洗後、110℃で一晩乾燥したのち、600℃で2時間焼成し、これを水素型とした。

水素型としたシリコアルミノリン酸塩を、銅Kα線を線源とするXRD装置（マックサイエンス：MPX3）により得たXRDパターンから、ピーク位置の面間隔値（d値）とそのピークの相対強度を求めて表8に示す（表は相対強度2%以上の回折ピークのみ記載）。

[0069]

[表8]

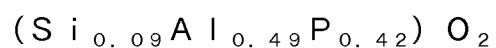
【表 8】

面間隔	相対強度	
Å	I/I ₀	
9.30	1000	
6.86	108	
6.60	20	B
5.52	84	
5.24	35	B
4.66	29	
4.30	152	
4.17	43	B
3.84	15	
3.43	39	
2.93	27	
2.88	64	

Bはブロードなピークを示す

[0070] 表8に示す通り、本発明のシリコアルミノリン酸塩の特徴は、実施例1と同様の特徴を有していた。また、相対ピーク強度比は23.0%であった。

乾燥後のシリコアルミノリン酸塩を誘導結合プラズマ発光分析装置（ICP）により組成分析をおこなったところ、酸化物換算で下記の組成を有していた。



乾燥後のシリコアルミノリン酸塩をSEMにより観察し、任意の150個の結晶の平均粒径は3.4 μmであった。

得られたシリコアルミノリン酸塩は、連晶比がCHA/AEI比で30/70であった。

[0071] 比較例1

水26.9g、85%リン酸水溶液（キシダ化学：特級試薬）8.9g、30%コロイダルシリカ（日産化学：ST-N30）4.5g、トリエチルアミン（キシダ化学：特級試薬）11.7g、77%擬ベーマイト（サソール：Pural SB）5.1gを混合し、次の組成の反応混合物を調製した。

$$P_2O_5/AI_2O_3=1.0$$

$$SiO_2/AI_2O_3=0.6$$

$$H_2O/AI_2O_3=50$$

$$TEA/AI_2O_3=3$$

[0072] この反応混合物を80mLのステンレス製密閉耐圧容器に入れ、水平軸廻りに55rpmで回転させながら160℃で92時間保持して、本比較例のシリコアルミノリン酸塩を得た。

得られたシリコアルミノリン酸塩をろ過、水洗後、110℃で一晩乾燥したのち、600℃で2時間焼成し、これを水素型とした。

水素型としたシリコアルミノリン酸塩を、銅K α 線を線源とするXRD装置（マックサイエンス：MPX3）により得た粉末X回折パターンから、ピーク位置の面間隔値（d値）とそのピークの相対強度を求めて表9に示す（表は相対強度2%以上の回折ピークのみ記載）。

[0073]

[表9]

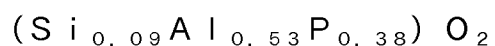
【表 9】

面間隔	相対強度	
Å	I/I ₀	
9.34	1000	
6.88	84	
6.64	14	B
5.53	63	
5.23	6	B
4.66	21	
4.31	125	
4.18	18	B
3.85	13	
3.43	26	
2.93	32	
2.88	46	

Bはブロードなピークを示す

[0074] 表9に示す通り、本発明のシリコアルミノリン酸塩は、面間隔5.23 Åのブロードピークが非常に小さく不明瞭であり、相対ピーク強度比は4.8%であった。

乾燥後のシリコアルミノリン酸塩を誘導結合プラズマ発光分析装置（ICP）により組成分析をおこなったところ、酸化物換算で下記の組成を有していた。



乾燥後のシリコアルミノリン酸塩をSEMにより観察し、任意の150個の結晶の平均粒径は6.5 μmであった。

得られたシリコアルミノリン酸塩は、連晶比がCHA/AEI比で55/45であった。

[0075] 比較例2

水244g、85%リン酸水溶液（キシダ化学：特級試薬）279g、30%コロイダルシリカ（日産化学：ST-N30）135g、35%テトラエチルアンモニウムヒドロキサイド（アルファーエイサー）1159g、77%擬ベーマイト（サソール：Pural SB）183gを混合し、次の組成の反応混合物を調製した。

$$P_2O_5/AI_2O_3=0.88$$

$$SiO_2/AI_2O_3=0.5$$

$$H_2O/AI_2O_3=50$$

$$TEAOH/AI_2O_3=2$$

（TEAOHは、テトラエチルアンモニウムヒドロキサイドを表す。）

[0076] この反応混合物を4000mLのステンレス製密閉耐圧容器に入れ、270rpmで攪拌しながら200℃で92時間保持して、本比較例のシリコアルミノリン酸塩を得た。

得られたシリコアルミノリン酸塩をろ過、水洗後、110℃で一晩乾燥したのち、600℃で2時間焼成し、これを水素型とした。

水素型としたシリコアルミノリン酸塩を、銅Kα線を線源とするXRD装置（マックサイエンス：MPX3）により得たXRDパターンから、ピーク位置の格子面間隔値（d値）とそのピークの相対強度を求めて表10に示す（表は相対強度2%以上の回折ピークのみ記載）。

[0077]

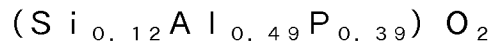
[表10]

【表 1 0】

面間隔 Å	相対強度 I/I ₀
9.34	1000
6.88	272
5.53	157
4.98	78
4.66	24
4.30	405
3.85	46
3.56	83
3.43	88
3.16	21
2.92	181
2.88	124
2.60	23

[0078] 表 1 0 に示す通り、本比較例の X R D パターンは S A P O - 3 4 の格子面間隔 - 相対強度の特徴を有していた。そのため、面間隔 6 . 6 0 Å、面間隔 5 . 2 4 Å、及び面間隔 4 . 1 7 Å のいずれのピークも有しておらず、相対ピーク強度比は 0 % であった。

乾燥後のシリコアルミノリン酸塩を誘導結合プラズマ発光分析装置 (I C P) により組成分析をおこなったところ、酸化物換算で下記の組成を有していた。



乾燥後のシリコアルミノリン酸塩をSEMにより観察し、任意の150個の結晶の平均粒径は0.8 μmであった。

得られたシリコアルミノリン酸塩は、連晶比がCHA/AEI比で90/10であった。

[0079] 比較例3

水7.6g、85%リン酸水溶液（キシダ化学：特級試薬）9.0g、30%コロイダルシリカ（日産化学：ST-N30）2.3g、35%テトラエチルアンモニウムヒドロキサイド（アルファーエイサー）32.9g、77%擬ベーマイト（サソール：Pural SB）5.2gを混合し、次の組成の反応混合物を調製した。

$$P_2O_5/Al_2O_3=1.0$$

$$SiO_2/Al_2O_3=0.3$$

$$H_2O/Al_2O_3=50$$

$$TEAOH/Al_2O_3=2$$

（TEAOHは、テトラエチルアンモニウムヒドロキサイドを表す。）

[0080] この反応混合物を80mLのステンレス製密閉耐圧容器に入れ、水平軸廻りに55rpmで回転させながら200℃で88時間保持して、本比較例のシリコアルミノリン酸塩を得た。

得られたシリコアルミノリン酸塩をろ過、水洗後、110℃で一晩乾燥したのち、600℃で2時間焼成し、これを水素型とした。

水素型としたシリコアルミノリン酸塩を、銅Kα線を線源とするXRD装置（マックサイエンス：MPX3）により得たXRDパターンから、ピーク位置の格子面間隔値（d値）とそのピークの相対強度を求めて表11に示す（表は相対強度2%以上の回折ピークのみ記載）。

[0081]

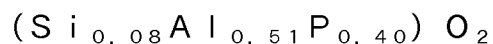
[表11]

【表 1 1】

面間隔 Å	相対強度 I/I ₀
9.30	1000
6.84	282
5.50	165
4.96	88
4.63	34
4.28	435
3.83	62
3.55	104
3.42	106
3.15	31
2.90	223
2.86	137
2.82	24
2.58	25

[0082] 表 1 1 に示す通り、S A P O - 3 4 の格子面間隔 - 相対強度の特徴を有していた。そのため、面間隔 6. 6 0 Å、面間隔 5. 2 4 Å、及び面間隔 4. 1 7 Å のいずれのピークも有しておらず、相対ピーク強度比は 0 % であった。

乾燥後のシリコアルミノリン酸塩を誘導結合プラズマ発光分析装置（ICP）により組成分析をおこなったところ、酸化物換算で下記の組成を有していた。



乾燥後のシリコアルミノリン酸塩をSEMにより観察し、任意の150個の結晶の平均粒径は0.6 μmであった。

得られたシリコアルミノリン酸塩は、連晶比がCHA/AEI比で90/10であった。

[0083] 比較例4

水30.8g、85%リン酸水溶液（キシダ化学：特級試薬）7.9g、30%コロイダルシリカ（日産化学：ST-N30）5.0g、モルフォリン（キシダ化学：特級試薬）7.6g、77%擬ペーマイト（サソール：Pural SB）5.7gを混合し、次の組成の反応混合物を調製した。

$$P_2O_5/AI_2O_3=0.8$$

$$SiO_2/AI_2O_3=0.6$$

$$H_2O/AI_2O_3=50$$

$$morpholine/AI_2O_3=2$$

[0084] この反応混合物を80mLのステンレス製密閉耐圧容器に入れ、水平軸廻りに55rpmで回転させながら180℃で63時間保持して、本比較例のシリコアルミノリン酸塩を得た。

得られたシリコアルミノリン酸塩をろ過、水洗後、110℃で一晩乾燥したのち、600℃で2時間焼成し、これを水素型とした。

水素型としたシリコアルミノリン酸塩を、銅Kα線を線源とするXRD装置（マックサイエンス：MPX3）により得た粉末X回折パターンから、ピーク位置の格子面間隔値（d値）とそのピークの相対強度を求めて表12に示す（表は相対強度2%以上の回折ピークのみ記載）。

[0085]

[表12]

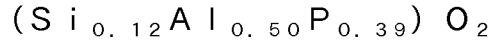
【表 1 2】

面間隔	相対強度
Å	I/I ₀
9.30	1000
6.83	343
6.32	28
5.49	152
4.97	231
4.62	38
4.27	530
4.01	24
3.82	76
3.54	236
3.40	128
3.19	23
3.14	51
2.89	275
2.85	135
2.57	33

[0086] 表 1 2 に示す通り、S A P O - 3 4 の格子面間隔 - 相対強度の特徴を有していた。そのため、面間隔 6. 6 0 Å、面間隔 5. 2 4 Å、及び面間隔 4. 1 7 Å のいずれのピークも有しておらず、相対ピーク強度比は 0 % であった。

乾燥後のシリコアルミノリン酸塩を誘導結合プラズマ発光分析装置 (I C

P)により組成分析をおこなったところ、酸化物換算で下記の組成を有していた。



乾燥後のシリコアルミノリン酸塩をSEMにより観察し、任意の150個の結晶の平均粒径は15 μ mであった。

得られたシリコアルミノリン酸塩は、連晶比がCHA/AEI比で100/0であった。

[0087] 比較例5

水64.3g、85%リン酸水溶液（キシダ化学：特級試薬）18.3g、30%コロイダルシリカ（日産化学：ST-N30）6.9g、N-エチルジイソプロピルアミン（キシダ化学：特級試薬）18.8g、77%擬ベーマイト（サソール：Pural SB）11.7gを混合し、次の組成の反応混合物を調製した。

$$P_2O_5/Al_2O_3=0.9$$

$$SiO_2/Al_2O_3=0.4$$

$$H_2O/Al_2O_3=50$$

$$EDIPA/Al_2O_3=1.6$$

（EDIPAは、N-エチルジイソプロピルアミンを表す。）

[0088] この反応混合物を80mLのステンレス製密閉耐圧容器に入れ、水平軸廻りに55rpmで回転させながら160℃で91時間保持して、本比較例のシリコアルミノリン酸塩を得た。

得られたシリコアルミノリン酸塩をろ過、水洗後、110℃で一晩乾燥したのち、600℃で2時間焼成し、これを水素型とした。

水素型としたシリコアルミノリン酸塩を、銅K α 線を線源とするXRD装置（マックサイエンス：MPX3）により得たXRDパターンから、ピーク位置の格子面間隔値（d値）とそのピークの相対強度を求めて表13に示す（表は相対強度2%以上の回折ピークのみ記載）。

[0089]

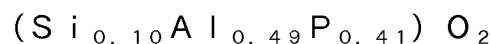
[表13]

【表 1 3】

面間隔	相对強度
Å	I/I ₀
9.32	1000
8.34	206
6.84	138
6.58	51
5.51	130
5.24	243
5.16	199
4.66	37
4.52	37
4.43	66
4.30	141
4.16	134
3.72	178
3.43	51
3.39	73
3.21	69
2.98	37
2.94	42
2.87	109
2.78	59
2.74	38

[0090] 表13に示す通り、SAPO-18の格子面間隔-相対強度の特徴を有していた。また、面間隔3.82 Åに相当するピークを有しておらず、なおかつ、面間隔5.24 Åに相当するピークはシャープなピークであり、相対ピーク強度比は172.3%であった。

乾燥後のシリコアルミノリン酸塩を誘導結合プラズマ発光分析装置(ICP)により組成分析をおこなったところ、酸化物換算で下記の組成を有していた。



乾燥後のシリコアルミノリン酸塩をSEMにより観察したところ、結晶形状が不揃い(柱状~平板状)のため正確な結晶の粒径は計測していないが、長辺方向で概ね1 μm以下であった。

得られたシリコアルミノリン酸塩は、連晶比がCHA/AEI比で0/100であった。

[0091] 測定例(耐水性の評価)

実施例1~7、比較例1で合成したシリコアルミノリン酸塩、比較例2~4で合成したSAPO-34、及び比較例5で合成したSAPO-18を、それぞれ600℃で2時間焼成して有機鉍化剤を除去し、これらを水素型とした。水素型の試料0.5gをシャーレに広げ、80℃飽和水蒸気中で8日間保存した前後の固体酸量を比較した。また、2種類の市販のSAPO-34についても同様の耐水性評価をおこなった。結果をあわせて表14に示す。

[0092]

[表14]

【表 1 4】

	固体酸量 mmol/g		酸量維持率
	初期	8日後	%
実施例1	0.91	0.63	69
実施例2	0.65	0.46	71
実施例3	0.80	0.51	64
実施例4	0.86	0.54	63
実施例5	0.78	0.54	70
実施例6	1.08	0.66	61
実施例7	0.98	0.62	62
比較例1	1.02	0.32	32
比較例2	1.15	0.42	36
比較例3	0.99	0.44	44
比較例4	1.12	0.04	4
比較例5	0.33	0.15	45
市販品1	1.53	0.00	0
市販品2	1.43	0.00	0

[0093] 表14から明らかなように、本発明のシリコアルミノリン酸塩は、そのXRDパターン、及び、組成を有することで、初期の固体酸量が全て0.5 mmol/g以上と大きくなる。さらに、80℃飽和水蒸気中で8日間保存されたのちでも、少なくとも50%、更には60%以上の固体酸量を保持しており、SAPO-18やSAPO-34に比べて高い酸量維持率、すなわち、高い耐水性を有している。

産業上の利用可能性

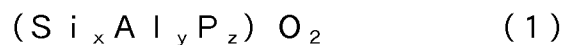
[0094] 本発明のシリコアルミノリン酸塩は、上記の様に高い耐水性を有している

ので、固体酸触媒等として使用することができる。

なお、2012年5月24日に出願された日本特許出願2012-119091号、2012年6月14日に出願された日本特許出願2012-135093号、及び、2012年12月25日に出願された日本特許出願2012-281674号の明細書、特許請求の範囲、図面及び要約書の全内容をここに引用し、本発明の明細書の開示として、取り入れるものである。

請求の範囲

[請求項1] 下記一般式(1)で表され、かつ、下記表1に示す粉末X線回折パターンを有するシリコアルミノリン酸塩。



式中、 x はSiのモル分率： $0.05 < x \leq 0.15$ 、 y はAlのモル分率： $0.47 \leq y \leq 0.52$ 、 z はPのモル分率： $0.40 \leq z \leq 0.46$ 、 $x + y + z = 1$

[表1]

【表1】

面間隔 Å	相対強度 I/I_0	
9.30±0.15	1000	
6.85±0.10	100~300	
6.60±0.10	10~100	B
5.50±0.10	50~300	
5.24±0.10	10~100	B
4.64±0.10	10~100	
4.29±0.05	100~500	
4.17±0.05	10~150	B
3.82±0.05	10~100	
3.42±0.05	20~150	
2.87±0.02	20~200	

I/I_0 は9.30±0.15 Åのピークを1000とした時の相対強度
Bはブロードなピークを示す

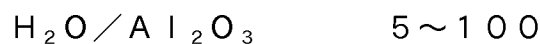
[請求項2] 結晶の平均粒径が0.5~10 μmである請求項1に記載のシリコアルミノリン酸塩。

[請求項3] 結晶の固体酸量が0.5 mmol/g以上である請求項1または2に記載のシリコアルミノリン酸塩。

[請求項4] CHA構造とAEI構造の連晶比 (Intergrowth ratio) がCHA/AEI比で50/50~30/70の結晶を含んでなる請求項1乃至3のいずれか一項に記載のシリコアルミノリン酸塩。

[請求項5] 有機鋳化剤を除去した水素型の状態で、80℃飽和水蒸気中で8日間保存されたのちに、少なくとも50%の固体酸量を保持する請求項1乃至4のいずれか一項に記載のシリコアルミノリン酸塩。

[請求項6] ケイ素源、燐源、アルミニウム源、水、有機鋳化剤を混合して、酸化物のモル比で示したとき、次のモル組成比



(Rは、有機鋳化剤を表す。)

を有する反応混合物を調製し、該反応混合物を160℃を超え220℃以下の温度に5時間以上100時間以下保持する請求項1乃至5のいずれか一項に記載のシリコアルミノリン酸塩の製造方法。

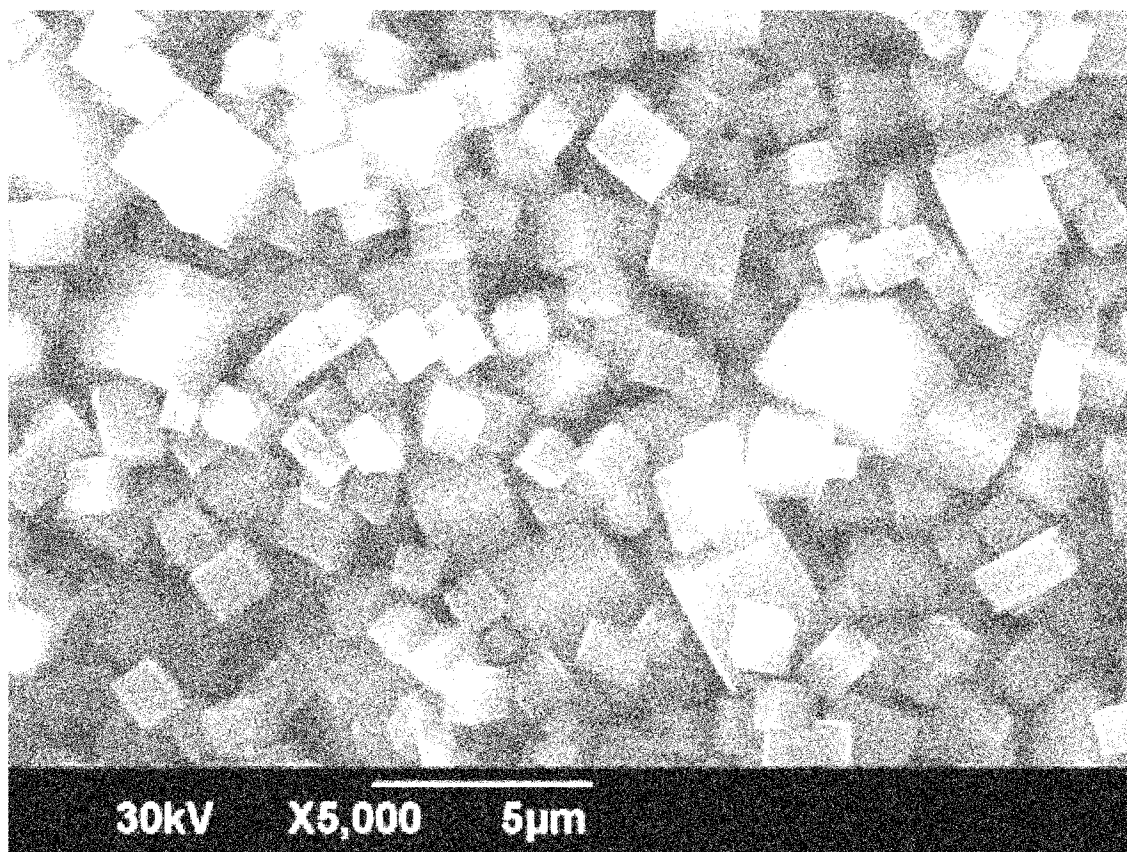
[請求項7] 有機鋳化剤がトリエチルアミン、または、トリエチルアミンと他のアルキルアミン類もしくはそのアンモニウム塩の混合物である請求項6に記載のシリコアルミノリン酸塩の製造方法。

[請求項8] 請求項1乃至5のいずれか一項に記載のシリコアルミノリン酸塩を種晶として、反応混合物中のケイ素源、燐源、アルミニウム源の量を酸化物 (SiO_2 、 P_2O_5 、 Al_2O_3) として換算した時の総重量に対する割合として反応混合物に0.05~10重量%添加する請求項6または7に記載のシリコアルミノリン酸塩の製造方法。

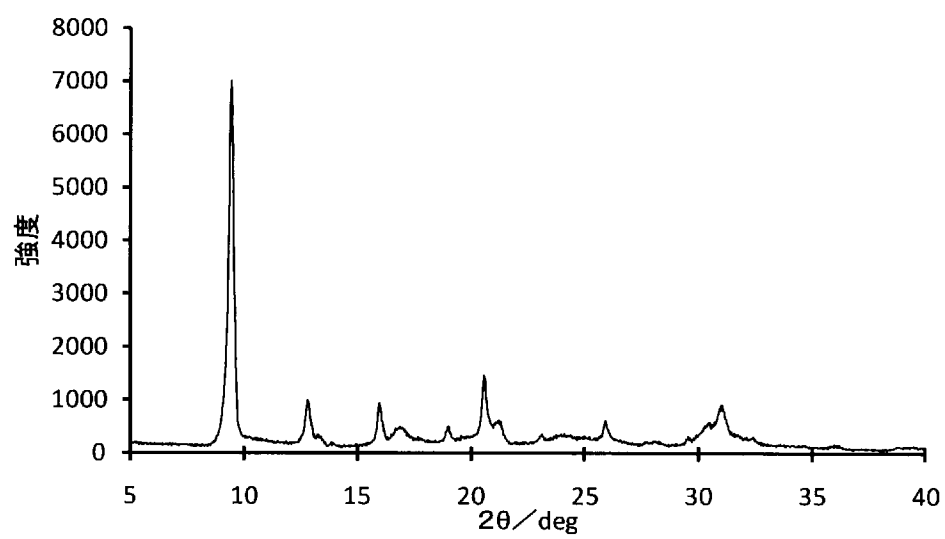
[請求項9] 請求項1乃至5のいずれか一項に記載のシリコアルミノリン酸塩を

含む固体酸触媒。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2013/064392

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C01B37/08(2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C01B37/08

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
Science Direct, JSTPlus(JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2009-538810 A (Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences), 12 November 2009 (12.11.2009), paragraphs [0001], [0027] & US 2010/0196262 A1 & EP 2025645 A1 & WO 2008/022531 A1 & CN 101121533 A & KR 10-2009-0016672 A	1-7, 9 8
X Y	D. FAN et al, A novel solvothermal approach to synthesize SAPO molecular sieves using organic amines as the solvent and template, Journal of Materials Chemistry, 2012.04.14, Vol.22, Page. 6568-6574	1-7, 9 8

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 09 August, 2013 (09.08.13)	Date of mailing of the international search report 20 August, 2013 (20.08.13)
-----------------------------------------------------------------------------------------	----------------------------------------------------------------------------------

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/064392

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	G. LIU et al, Synthesis of SAPO-34 Molecular Sieves Templated with Diethylamine and Their Properties Compared with Other Templates, Chinese Journal of Catalysis, Vol.33, 2012.01, Page.174-182	1-7, 9 8
Y	JP 03-503881 A (Mobil Oil Corp.), 29 August 1991 (29.08.1991), page 5, lower right column, lines 11 to 15 & US 5141728 A & EP 146384 A2 & KR 10-1992-0005939 B & CN 85104928 A	8
A	JP 59-217619 A (Mitsubishi Chemical Industries Ltd.), 07 December 1984 (07.12.1984), page 7, upper right column, line 6 to page 9, lower left column, line 15; table 11 (Family: none)	1-9

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C01B37/08(2006.01)i		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C01B37/08		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2013年 日本国実用新案登録公報 1996-2013年 日本国登録実用新案公報 1994-2013年		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語) Science Direct, JSTPlus(JDreamIII)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	JP 2009-538810 A (中国科学院大连化学物理研究所) 2009.11.12, 段落【0001】, 【0027】 & US 2010/0196262 A1 & EP 2025645 A1 & WO 2008/022531 A1 & CN 101121533 A & KR 10-2009-0016672 A	1-7, 9 8
X Y	D. FAN et al, A novel solvothermal approach to synthesize SAPO molecular sieves using organic amines as the solvent and template, Journal of Materials Chemistry, 2012.04.14, Vol.22, Page.6568-6574	1-7, 9 8
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 09.08.2013	国際調査報告の発送日 20.08.2013	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 浅野 裕之 電話番号 03-3581-1101 内線 3416	4G 4861

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	G. LIU et al, Synthesis of SAPO-34 Molecular Sieves Templated with Diethylamine and Their Properties Compared with Other Templates, Chinese Journal of Catalysis, Vol.33, 2012.01, Page.174-182	1-7,9 8
Y	JP 03-503881 A (モービル・オイル・コーポレーション) 1991.08.29, 第5頁右下欄第11-15行 & US 5141728 A & EP 146384 A2 & KR 10-1992-0005939 B & CN 85104928 A	8
A	JP 59-217619 A (三菱化成工業株式会社) 1984.12.07, 第7頁右上欄第6行-第9頁左下欄第15行, 表-11 (ファミリーなし)	1-9