

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4982246号
(P4982246)

(45) 発行日 平成24年7月25日(2012.7.25)

(24) 登録日 平成24年4月27日(2012.4.27)

(51) Int.Cl.
C O 1 B 37/02 (2006.01)

F I
C O 1 B 37/02

請求項の数 14 (全 24 頁)

(21) 出願番号	特願2007-132205 (P2007-132205)	(73) 特許権者	503360115 独立行政法人科学技術振興機構 埼玉県川口市本町四丁目1番8号
(22) 出願日	平成19年5月17日(2007.5.17)	(74) 代理人	100102668 弁理士 佐伯 憲生
(65) 公開番号	特開2008-162878 (P2008-162878A)	(72) 発明者	辰巳 敬 神奈川県横浜市緑区長津田町4259 東京工業大学資源化学研究所内
(43) 公開日	平成20年7月17日(2008.7.17)	(72) 発明者	稲垣 怜史 神奈川県横浜市緑区長津田町4259 東京工業大学資源化学研究所内
審査請求日	平成22年1月15日(2010.1.15)	審査官	大工原 大二
(31) 優先権主張番号	特願2006-327154 (P2006-327154)		
(32) 優先日	平成18年12月4日(2006.12.4)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 層状シリケートの層間修飾による新規ゼオライト様物質及びその製法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

層状シリケートを脱水縮合して製造され、ケイ素原子と酸素原子との共有結合からなるマイクロ孔を有するゼオライト様物質であって、当該層状シリケートに層間架橋剤を添加して脱水縮合することにより当該層状シリケートの層間距離が層間架橋剤により拡大されたマイクロ孔を有することを特徴とするシリケートからなるゼオライト様物質。

【請求項2】

層間架橋剤が、シリル化剤である請求項1に記載のゼオライト様物質。

【請求項3】

シリケートからなるゼオライト様物質の粉末X線回折における2θの主ピークの角度(CuKα/度)が、原料の層状シリケートの粉末X線回折における2θの主ピークの角度(CuKα/度)よりも小さいことを特徴とする請求項1又は2に記載のゼオライト様物質。

10

【請求項4】

層状シリケートが、シリンダー状にマイクロ孔を有する層状シリケートである請求項1~3のいずれかに記載のゼオライト様物質。

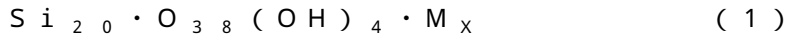
【請求項5】

層状シリケートが、PLS-1である請求項4に記載のゼオライト様物質。

【請求項6】

シリケートからなるゼオライト様物質の化学組成が次式(1)

20



(式中、Mは、アルカリ金属を表し、xは0 < x < 3.0の範囲を表す。)

で表される請求項1～5のいずれかに記載のゼオライト様物質。

【請求項7】

層状シリケートに層間架橋剤を添加し、脱水縮合して、当該層状シリケートの層間が層間架橋剤により架橋され、当該層状シリケートの層間距離が層間架橋剤により拡大されたマイクロ孔を有することを特徴とするシリケートからなるゼオライト様物質を製造する方法。

【請求項8】

層間架橋剤が、シリル化剤である請求項7に記載の方法。

10

【請求項9】

層状シリケートに層間架橋剤を添加する工程が、酸性条件下で行われる請求項7又は8に記載の方法。

【請求項10】

層間架橋剤の添加量が、層状シリケートの30質量%～500質量%である請求項7～9のいずれかに記載の方法。

【請求項11】

層状シリケートが、シリンダー状にマイクロ孔を有する層状シリケートである請求項7～10のいずれかに記載の方法。

【請求項12】

層状シリケートが、PLS-1である請求項7～11のいずれかに記載の方法。

20

【請求項13】

さらに、架橋の後に、焼成する工程を含んでなる請求項7～12のいずれかに記載の方法。

【請求項14】

さらに、焼成の前に、層間架橋剤との反応を充分に行わせるための加熱処理を行う請求項7～13のいずれかに記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、層状シリケートを脱水縮合して製造され、ケイ素原子と酸素原子との共有結合からなるマイクロ孔を有するゼオライト様物質であって、当該層状シリケートの層間架橋剤を添加して脱水縮合することにより当該層状シリケートの層間距離が層間架橋剤により拡大されたマイクロ孔を有することを特徴とするシリケートからなるゼオライト様物質、及びその製造方法に関する。

30

【背景技術】

【0002】

ゼオライトは、ギリシャ語の「沸騰する石」の意味から命名されたもので、日本語では「沸石」と言われている。ゼオライトは、主にアルミニウムとケイ素からなるアルミノシリケートを主成分とするものであり、結晶構造にアルミノシリケートの立体構造に由来する

40

オングストローム単位の微孔を有している。ゼオライトは、独特な結晶構造を有しているために、分子ふるい作用、吸脱着作用、イオン交換能などの様々な作用を有しており、洗剤などのビルダーとしてだけでなく、触媒、吸着剤、イオン交換剤などとして広く工業的に利用されてきているが、アルミノシリケートの立体構造に由来する微孔の形状や大きさにより、ゼオライトの特性が異なり、利用目的に合わせて多種多様なゼオライトが開発されてきている。

現在までに、約40種類以上のゼオライトが天然ゼオライトとして発見されてきており、約160種類以上の合成ゼオライトが開発されてきている。このような合成ゼオライトは、一般に水熱合成法により製造されおり、有機分子などの鋳型を用いて結晶構造の微孔の大きさを調整したり、また原料のシリカとアルミナの量を調整してシリカ/アルミナ比

50

を調製するなどして製造されている。最近では、特殊な触媒能や吸着能を付与させるために、鑄型として複雑な有機分子を使用する傾向が強まっている。しかしながら、特に触媒としての実用化を考えた場合、複雑な有機分子の使用はコスト的に非常に不利となる。また、近年になって、シリカ/アルミナ比の高いゼオライトの合成法も開発されてきた。

【0003】

このような背景から、簡単な有機分子を構造規定剤とするゼオライトによる新規なゼオライトの合成が望まれている。そのひとつの手法として、層状シリケート構造から出発して、それに対応した3次元ゼオライト構造を合成する手法が開発されてきており、既に10に近い例が報告されてきている(非特許文献1及び2参照)。この方法は、アルミニウムを含有しておらず、アルミノシリケートではなく、シリケートによる立体規則的な結晶構造によるゼオライト様物質とすることができる。例えば、PLS-1 (pentagonal-cylinder layered silicate)の層間を脱水縮合により架橋することにより、新規結晶構造を有するゼオライト様物質CDS-1 (cylindrically double saw-edged zeolite)が報告されている(特許文献1-3参照)。この方法で使用されているPLS-1は、Si-Oの4面体配位の繰り返し単位をシリケート基本構造に持ち、ケイ素5員環による微細孔がシリケート内に含まれた構造を有している。この方法は、PLS-1の層間を直接脱水縮合させるものであり、製法としては比較的簡単ではあるが、生成物の結晶構造はPLS-1の特徴に依存しており、このような生成物は、層状化合物の層間の脱水縮合により得られる新規構造体の多くは8員環の小細孔ゼオライトの合成にしか連なっておらず、触媒や吸着剤としての適用範囲は限られてきた。

簡便な製造法で、規則的な小さな細孔を有し、かつ結晶構造を自由に選択することができ、さらに機械的強度や熱的安定性を有するゼオライト又はゼオライト様物質の新規な開発が望まれてきている。

【0004】

【特許文献1】特開2004-339044号公報

【特許文献2】特開2005-145773号公報

【特許文献3】特開2005-194113号公報

【非特許文献1】T. Ikea, Y. Akiyama, Y. Oumi, A. Kawai and F. Mizukami, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 43 (2004) 4892-4896.

【非特許文献2】E. Hida, Y. Oumi, T. Ikeda, A. Kawai, T. Yokoyama, F. Mizukami and T. Sano, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 113 (2005) 424-428.

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明は、簡便な製造法で、規則的なマイクロ孔(小さな細孔)を有し、かつ結晶構造を自由に選択することができ、さらに機械的強度や熱的安定性を有する新規なゼオライト様物質、及びその製造方法を提供する。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明者らは、層状化合物とゼオライトの相互変換を利用して、新規でかつ拡大した細孔を有するゼオライトの製造を検討してきた。しかし、層状化合物からゼオライトを製造する場合には、生成するゼオライトの構造が原料となる層状化合物の層間距離に依存し、ゼオライトの小さな細孔(微孔)構造を自由に設計することができなかった。本発明者らは、原料となる層状化合物の層間距離に依存せずに、任意のマイクロ孔(小さな細孔)構造を有するゼオライト様物質を製造するために、種々の方法を検討してきたが、このような層状化合物は通常一定の層間距離を維持していることにより安定に存在していることや、層と層の間に取り込まれる分子が制限されていることなどから、層状化合物の層間距離を変化させることは容易なことではなく、困難を極めたが、種々検討してきた結果、層状シリケートに層間架橋剤を加えることにより層間にケイ素原子を挿入することができ、層状化合物の層間距離に依存しない、新規な税押出機ライト様物質の製造法を開発すること

に成功した。

【0007】

即ち、本発明は、層状シリケートを脱水縮合して製造され、ケイ素原子と酸素原子との共有結合からなるマイクロ孔を有するゼオライト様物質であって、当該層状シリケートの層間架橋剤を添加して脱水縮合することにより当該層状シリケートの層間距離が層間架橋剤により拡大されたマイクロ孔を有することを特徴とするシリケートからなるゼオライト様物質に関する。

また、本発明は、層状シリケートに層間架橋剤を添加し、脱水縮合して、当該層状シリケートの層間が層間架橋剤により架橋され、当該層状シリケートの層間距離が層間架橋剤により拡大されたマイクロ孔を有することを特徴とするシリケートからなるゼオライト様物質を製造する方法に関する。

10

【0008】

本発明をより詳細に説明すれば、次の(1)～(8)のとおりとなる。

(1) 層状シリケートを脱水縮合して製造され、ケイ素原子と酸素原子との共有結合からなるマイクロ孔を有するゼオライト様物質であって、当該層状シリケートに層間架橋剤を添加して脱水縮合することにより当該層状シリケートの層間距離が層間架橋剤により拡大されたマイクロ孔を有することを特徴とするシリケートからなるゼオライト様物質。

(2) 層間架橋剤が、シリル化剤である前記(1)に記載のゼオライト様物質。

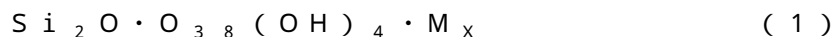
(3) シリケートからなるゼオライト様物質の粉末X線回折における2θの主ピークの角度(CuKα/度)が、原料の層状シリケートの粉末X線回折における2θの主ピークの角度(CuKα/度)よりも小さいことを特徴とする前記(1)又は(2)に記載のゼオライト様物質。

20

(4) 層状シリケートが、シリンダー状にマイクロ孔を有する層状シリケートである前記(1)～(3)のいずれかに記載のゼオライト様物質。

(5) 層状シリケートが、PLS-1である前記(4)に記載のゼオライト様物質。

(6) シリケートからなるゼオライト様物質の化学組成が次式(1)



(式中、Mは、アルカリ金属を表し、xは0 < x < 3.0の範囲を表す。)

で表される前記(1)～(5)のいずれかに記載のゼオライト様物質。

(7) 層状シリケートに層間架橋剤を添加し、脱水縮合して、当該層状シリケートの層間架橋剤により架橋され、当該層状シリケートの層間距離が層間架橋剤により拡大されたマイクロ孔を有することを特徴とするシリケートからなるゼオライト様物質を製造する方法。

30

(8) 層間架橋剤が、シリル化剤である前記(7)に記載の方法。

(9) 層状シリケートに層間架橋剤を添加する工程が、酸性条件下で行われる前記(7)又は(8)に記載の方法。

(10) 層間架橋剤の添加量が、層状シリケートの30質量%～500質量%である前記(7)～(9)のいずれかに記載の方法。

(11) 層状シリケートが、シリンダー状にマイクロ孔を有する層状シリケートである前記(7)～(10)のいずれかに記載の方法。

40

(12) 層状シリケートが、PLS-1である前記(7)～(11)のいずれかに記載の方法。

(13) 脱水縮合の前に、50～300、好ましくは100～200程度で加熱処理を行う前記(7)～(12)のいずれかに記載の方法。

(14) さらに、架橋の後に、焼成する工程を含む前記(7)～(13)のいずれかに記載の方法。

(15) さらに、焼成の前に、層間架橋剤との反応を充分に行わせるための加熱処理を行う前記(7)～(14)のいずれかに記載の方法。

【0009】

本発明は、層状シリケートからゼオライト様物質を製造する方法において、当該層状シ

50

リケートの層間距離を拡大させることを特徴とするものである。以下の説明では、より具体的に説明するために層状シリケートとして P L S - 1 を挙げ、層間架橋剤としてジクロロジメチルシランを挙げ、層状シリケートを直接脱水縮合させる従来の方法によるゼオライト様物質の例として D C S - 1 を挙げ、そして本発明のゼオライト様物質として T I T - 3 と命名された物質を挙げて説明するが、これは本発明の例示に過ぎず、これにより本発明が限定されるものではない。

まず、図 1 の模式的図により説明する。図 1 は層状シリケートとして P L S - 1 を用いて説明しているカラーの図であり、原図のカラーでは赤橙色が酸素原子を示し、緑色の折れ曲がり部分がケイ層状シリケート原子を示している。図 1 の左上が原料となる層状シリケートである。図 1 の右側中央は、これを直接焼成 (Calcination) することにより C D S - 1 と呼ばれるゼオライト様物質 (非特許文献 1 - 3 参照) が製造された様子を示している。図 1 の下側は本発明の方法を示している。図 1 の右上側の四角でくくった内側は、C D S - 1 のマイクロ孔 (上側) 及び本発明のゼオライト様物質 (T I T - 3) のマイクロ孔をそれぞれ示している。図 1 に示されるように、従来の方法では、層状シリケートの層と層が直接脱水縮合されるために層を形成しているケイ素原子が相互に酸素原子により結合して、ゼオライト様物質を形成している (図 1 の右側中央)。これに対して、本発明の方法では、層間架橋剤が存在し、そして、当該層間架橋剤が層状シリケートの層間に挿入され、層を形成しているケイ素原子が直接結合するのではなく、添加した層間架橋剤と脱水縮合し、添加した層間架橋剤により架橋されたような構造になっている (図 1 の下側参照)。しかも、このような架橋構造のマイクロ構造は、添加する層間架橋剤の量により変化している。図 1 の下側の (a) 及び (b) は、層間架橋剤を層状シリケートに対して約 50 質量% 添加した場合のものであり、(c) は約 100 質量% 添加したときのものである。このように、層状シリケートの層間に形成される新たなマイクロ孔の形状や大きさは添加する層間架橋剤の量により異なってくる。

従来の C D S - 1 のマイクロ孔と本発明のゼオライト様物質におけるマイクロ孔を比較した結果が図 1 の右上に模式的に示されている。数字の単位はオングストロームである。従来の C D S - 1 では、 2.7×4.6 オングストロームであるが、本発明の方法により製造されるゼオライト様物質では、 4.0×4.9 オングストロームと飛躍的に大きくなっていることがわかる。このことは、細孔の平均容積の相違からも明らかにされた。

次の表 1 に、従来の C D S - 1 と本発明のゼオライト様物質である T I T - 3 の、比表面積及びマイクロ孔の容積を示す。

【 0 0 1 0 】

【表 1】

Table 1 Textural properties of Si-CDS-1 and Si-TIT-3

Product	Specific surface area / $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$		Micropore volume / $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$
	BET	Langmuir	
CDS-1	217	362	0.107
TIT-3	285	428	0.172

【 0 0 1 1 】

この結果によれば、C D S - 1 のマイクロ孔容積が $0.107 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ であるのに対して、T I T - 3 では $0.172 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ と約 1.6 倍に増加している。これは T I T - 3 ではシリル化により層間が拡張しており、マイクロ孔が大きくなったために、C D S - 1 よりも高いマイクロ孔容積を示すと考えられる。また、比表面積も同様に B E T 比表面積では、本発明の T I T - 3 では約 1.3 倍になり、T I T - 3 が C D S - 1 よりも高い値となっているが、これもマイクロ孔の拡張という同様の理由によるものである。

これは、本発明の方法によれば、層間に層間架橋剤をあらかじめ侵入させておくため、層の表面にある水酸基同士が直接脱水縮合せず、その水酸基と層間架橋剤のシリル化剤とが脱水縮合することで、シリル化剤が層間を支える柱となって層間が拡張した構造となり、これを焼成して層間の有機物を除去することで、本発明のTIT-3が形成する。このとき、層間に形成する柱の形状や存在箇所によって、本発明のTIT-3の構造としてはいくつかの可能性が考えられる。図1の下段の(a)および(b)では、層間架橋剤のシリル化剤による層間の架橋度が50%の場合を示してある。この構造では、架橋していない孤立水酸基が残存しているものの、酸素20員程度の細孔空間が存在している。いっぽう、図1の(c)には、層間架橋剤のシリル化剤による層間の架橋度が100%の場合を示してあり、このときには、シリカ架橋構造により区切られた空間は約10員程度である。この10員程度の大きさを見積もると4.0×4.9オングストロームであると推測される。

10

【0012】

次に図2に各物質の粉末XRDパターンを示した。その結晶構造と層間距離について説明する。図2の(a)は、層状シリケートとしてPLS-1のXRDパターンである。ここではPLS-1の結晶構造に由来する回折ピークが得られている。図2の(b)は、PLS-1の層間架橋剤を添加してシリル化処理した後の生成物のXRDパターンである。回折角10°~40°にわたって、結晶構造に由来する回折ピークが現れており、シリル化処理によってPLS-1の層内の周期構造が損なわれていないことがわかる。また、7.6°付近に現れている回折ピークは層の周期構造を示すが、このピーク位置がPLS-1での層の周期構造を示すピーク位置、8.5°付近から大きく、低角度へとずれていることがわかる。このピークのずれは、PLS-1での層の繰り返し間隔が10.4オングストロームと狭かったところから、シリル化後の生成物では11.6オングストロームに拡張したことを意味している。PLS-1の層間内で向かい合う水酸基同士は水素結合しているため、その距離は非常に近いが、シリル化剤分子がその間に入ると水酸基同士の水素結合が解離し、新たにシリル化剤分子と化学結合を形成する結果、層の繰り返し間隔が約1.2オングストローム分、広がったと考えられる。また、シリル化後に焼成した生成物のXRDパターンを図2の(c)に示すが、回折角8.5°付近に回折ピークを示すこと、また回折角10°~40°でも結晶構造に由来する回折ピークが現れている。これらのことは、焼成後にもこの層間が拡張した構造が保持されていることを意味している。

20

30

一方、PLS-1を直接焼成して得られるCDS-1のXRDパターンを図2の(d)に示すが、こちらではCDS-1の結晶構造に由来する回折ピークが現れており、とくに層の周期構造を示す回折ピークは回折角9.6°付近に現れている。焼成処理により、層間内で向かい合う水酸基同士が脱水縮合するので、層の繰り返し間隔が9.2オングストロームまで縮まることを表している。

【0013】

図3には各物質の電子顕微鏡観察像を示す。図3の(a)は層状シリケートであるPLS-1であり、図3の(b)はCDS-1であり、図3の(c)は本発明のTIT-3である。前駆物質である層状シリケートのPLS-1は四角平板であり、その1辺が0.5~1.0μm程度であり、厚さが30~50nm程度である。PLS-1を直接焼成して得られるCDS-1ゼオライトは、PLS-1由来の幾何学的な形状はほとんど変化していないことがわかる。また、TIT-3でも同様に、PLS-1の粒子形状とほぼ同様の形状をしている。即ち、本発明の方法においても、原料の層状シリケートにおける各層の層構造は極端な変化を生じていないことがわかる。

40

【0014】

図4にはCDS-1とTIT-3のチッ素吸・脱着等温線を示す。図4の(a)は従来品のCDS-1の場合を示し(原図では青色)、(b)は本発明のTIT-3の場合を示す(原図では赤色)。どちらの物質でも、相対圧0.1までにチッ素吸着量の急激な増加が見られ、その構造にマイクロ孔を有していることがわかる。また双方の物質の最大吸着量も300cm³g⁻¹程度に達しており、高い比表面積を有する物質であることがわかる

50

【0015】

図5および図6にはCDS-1とTIT-3でのn-ヘキサンの吸・脱着等温線、およびベンゼンの吸着等温線を示す。図5の(a)は従来のCDS-1の場合を示し(原図では青色)、(b)は本発明のTIT-3の場合を示す(原図では赤色)。図6の(a)は従来のCDS-1の場合を示し(菱形印())、(b)は本発明のTIT-3の場合を示す(丸印())。ここでは相対圧0.1以下の吸着量に注目すると、TIT-3では $10\text{ cm}^3(\text{S.T.P.})\text{ g}^{-1}$ までの急激な吸着量の増加が見られるのに対して、CDS-1では、n-ヘキサンの吸着がTIT-3に比べて極めてわずかである。CDS-1では結晶構造に由来する8員環マイクロ孔へのn-ヘキサンの吸着は起こらなかったと 10
考えられる。一方、TIT-3では構造内に層間が拡張したことにより形成した8員環よりも大きいマイクロ孔があり、そのマイクロ孔はn-ヘキサンが吸着するのに十分な大きさを有していることがわかる。対照的にベンゼンを吸着質とした場合には、TIT-3でも低圧部での急激な吸着量の増加が見られなかったことより、TIT-3構造内に存在するマイクロ孔の大きさでは室温でベンゼンを吸着することができないことがわかる。したがって、TIT-3の層間にあるマイクロ孔は、n-ヘキサン(3.9×4.3×9.7オングストローム)を取り込むことはできるが、ベンゼン(2.5×6.5×7.2オングストローム)を吸着することはできない大きさであることがわかる。

【0016】

次に、層状シリケートの層間修飾処理でジクロロジアルキルシラン又はジアルコキシジアルキルシランを架橋剤として用いることで、層間架橋シロキサン結合部分にアルキル基を保持した新規な有機無機ハイブリッド・ミクロ多孔体を製造することができる。ここでは、この新規な有機無機ハイブリッド物質をTKT-1(Tokyo Institute of Technology-1)と呼ぶ。またTKT-1を焼成することでTKT-2を得ることができる。 20

まず、層状化合物PLS-1の層間にシリカを挿入して層間が拡大した細孔を形成する操作により得られる、TKT-1となる過程を図7に示す。PLS-1には、シリカ骨格以外にカリウムイオン(K^+)及びトリメチルアンモニウムイオン(TMA^+)がその層間に存在しているが、 K^+ および TMA^+ イオンはともに酸処理により除去可能である。

PLS-1の結晶構造をある方向からみると、酸素5員環が直線的に連結した構造を見ることができ、この周期的な5員環連結構造には、その5員環を形成するケイ素原子と結合した水酸基がやはり周期的に存在している。本発明で開発した手法では、層間にシリル化剤をあらかじめ侵入させておくため、層の表面にある水酸基どうしが脱水縮合せず、その水酸基とシリル化剤とが脱水縮合することで、シリル化剤が層間を支える柱となつて層間が拡張した構造、TKT-1が形成する。 30

【0017】

図7にシリル化剤による層間の架橋度が100%の場合を模式的に示してある。図7の上段の(a)は、層状シリケートPLS-1を示し、独立している薄い黒丸印(原図では緑色の丸印)はトリメチルアンモニウムイオン(TMA^+)を示し、黒丸印(原図では紫色の丸印)はカリウムイオン(K^+)を示し、結合中の黒丸印(原図では赤色の丸印)は酸素原子(O)を示し、線で示されている箇所(ノード)部分はケイ素原子(Si)を示している。図7の中段の(b)は、ジクロロジメチルシランで架橋された有機無機ハイブリッドミクロ体TKT-1を示し、架橋部分の灰色の丸印(原図では黄色の丸印)はメチル基を示し、線で示されている箇所(ノード)はケイ素原子を示している。図7の下段の(c)はゼオライト様物質TKT-2を示し、架橋部分の灰色の丸印(原図では黄色の丸印)及びその右側の拡大図における黒丸印(原図では赤色の丸印)は水酸基(OH)を示しており、その他は前述してきたとおりである。 40

このときには、シリカ架橋構造により区切られた空間は10員環である。この10員環の大きさを見積もると4.0×4.9オングストロームであると推測される。また、シリル化剤にアルキル基を含むものを用いると、架橋シロキサンにアルキル基が導入された構 50

造となり、有機無機ハイブリッドミクロ多孔体TKT-1となる。一方、TKT-1を焼成すると、層間が拡張した細孔構造を保持しているが、層間架橋シロキサン部位に結合しているアルキル鎖が燃焼し、水酸基へと変化する。このようにして得られる構造体には有機基が残存していないため、無機の構造体となる。このために、当該無機の構造体を、前記した有機無機ハイブリッド構造体であるTKT-1と区別してTKT-2と呼ぶ。

【0018】

図8に各物質の粉末XRDパターンを示し、その結晶構造と層間距離について説明する。図8(a)には層状化合物PLS-1のXRDパターンを示すが、ここではPLS-1の結晶構造に由来する回折ピークが得られている。図8(b)にはPLS-1のシリル化処理後の生成物TKT-1のXRDパターンを示す。回折角 $10^{\circ} \sim 40^{\circ}$ にわたって、結晶構造に由来する回折ピークが現れており、シリル化処理によってPLS-1の層内の周期構造が損なわれていないことがわかる。また、 7.6° 付近に現れている回折ピークは層の周期構造を示すが、このピーク位置がPLS-1での層の周期構造を示すピーク位置である 8.5° 付近から大きく、低角度へとずれていることがわかる。このピークのずれは、PLS-1での層の繰り返し間隔が 10.4 オングストロームと狭かったところから、シリル化後の生成物では 11.6 オングストロームに拡張したことを意味している。PLS-1の層間内で向かい合う水酸基どうしは水素結合しているため、その距離は非常に近いが、シリル化剤分子がその間に入ると水酸基どうしの水素結合が解離し、新たにシリル化剤分子と化学結合を形成する結果、層の繰り返し間隔が約 1.2 オングストローム分、広がったと考えられる。また、シリル化後に焼成した生成物TKT-2のXRDパターンを図8(c)に示すが、回折角 8.5° 付近に回折ピークを示すこと、また回折角 $10^{\circ} \sim 40^{\circ}$ でも結晶構造に由来する回折ピークが現れている。これらのことは、焼成後にもこの層間が拡張した構造が保持されていることを意味している。

なお、図8(d)は、原料のCDS-1のXRDパターンを示している。

【0019】

図9は、CDS-1とTKT-1のチッ素吸・脱着等温線を示す。図9の上段の(b)はTKT-1を示し、下段の(a)はCDS-1の場合を示す。図9の白菱形印は吸着の場合を示し、黒菱形印は脱着の場合を示す。どちらの物質でも、相対圧 0.1 までにチッ素吸着量の急激な増加が見られ、その構造にマイクロ孔を有していることがわかる。また双方の物質の最大吸着量も $150 \text{ cm}^3 (\text{S.T.P.}) \text{ g}^{-1}$ 程度に達しており、高い比表面積を有する物質であることがわかる。

【0020】

図10には、CDS-1、TKT-1、及びTKT-2でのn-ヘキサンの吸着等温線を示す。図10の白菱形印()はCDS-1の場合を示し、白四角印()はTKT-1の場合を示し、白丸印()はTKT-2の場合を示す。ここでは相対圧 0.1 以下の吸着量に注目すると、TKT-1及びTKT-2では、 $10 \text{ cm}^3 (\text{S.T.P.}) \text{ g}^{-1}$ までの急激な吸着量の増加が見られるのに対して、CDS-1ではn-ヘキサンの吸着がTKT-1に比べて極わずかである。CDS-1では結晶構造に由来する8員環マイクロ孔へのn-ヘキサンの吸着は起こらなかったと考えられる。一方、TKT-1及びTKT-2では構造内に層間が拡張したことにより形成した8員環よりも大きいマイクロ孔があり、そのマイクロ孔はn-ヘキサンが吸着するのに十分な大きさを有していることがわかる。

【0021】

図11には、TKT-1とTKT-2でのベンゼンの吸着等温線を示す。図11の白菱形印()はTKT-1の場合を示し、白丸印()はTKT-2の場合を示す。ベンゼンを吸着質とした場合には、TKT-2では低圧部での急激な吸着量の増加が見られなかった。一方、TKT-1では低圧部での急激な吸着量の増加が観察できた。TKT-1とTKT-2ではマイクロ孔の大きさはほとんど変わりないと考えられるため、TKT-1の選択的なベンゼンの吸着はマイクロ孔内壁に存在するメチル基とベンゼン分子との相互作用に起因する。TKT-2では焼成処理によりメチル基が水酸基に変化しているため、ベン

ゼン分子との相互作用が生まれず、ミクロ孔内への吸着が起こらない。このような挙動はベンゼン以外にも、トルエンおよびパラキシレンで観察できる。

【0022】

図12には、TKT-1とTKT-2での水の吸・脱着等温線を示す。図12の白四角印()はTKT-1の場合を示し、白丸印()はTKT-2の場合を示す。n-ヘキサンやベンゼンなどの有機分子のときとは対照的に、ミクロ孔内に水酸基をもつTKT-2の方が、メチル基をもつTKT-1よりも多く水分子を吸着することがわかる。TKT-1はメチル基の存在により、高い疎水性を示すものと考えられる。

【0023】

本発明におけるゼオライト様物質としては、アルミノシリケートで無い点において、いわゆるゼオライトではないが、その結晶構造や特性はゼオライトと同様な性質を有しているという意味でゼオライト様物質という。本発明のゼオライト様物質は、原則としてはシリケートからなるものであるが、必要に応じてケイ素原子の一部をアルミニウム、ガリウムなどの他の金属原子に置き換えることもできる。その置換量としては、特に制限はないが、ゼオライトとの区別のためとしては、天然のアルミノシリケート以下とすることができる。10%以下程度の置換量は通常は可能であろう。本発明のゼオライト様物質は、吸着能、脱着能、分子ふるい作用などにおいて、ゼオライトと同様な性質を有しており、かつ特異的なマイクロ孔の大きさを有することから、従来の物質とは異なる特異的な選択性を有している。例えば、前記してきたように、n-ヘキサンは取り込むことはできるが、ベンゼンの取り込みは困難となるような選択性があり、また、TKT-2のようにほぼ完全に焼成することによりより親水性とすることができるなどの特性を有しており、工業的な有用性を有している。

本発明の層状シリケートとしては、層状になっているシリケートであって、焼成によりゼオライト様物質を製造することができるものであればよい。好ましい層状シリケートとしてはシリンダー状にマイクロ孔を有する層状シリケートが挙げられる。このような層状シリケートは各層において、ケイ素と酸素原子からなる規則的な環状構造が形成され、この環が層状となってシリンダー状を形成するものであり、当該シリンダー状の構造自体がゼオライトと同様な機能を有する場合もあり、本発明における好ましい層状シリケートとなる。本発明の層状シリケートとして、好ましい例としては、PLS-1が挙げられる。このような層状シリケートは、例えば、二酸化ケイ素などのシリカ源、アルカリ金属イオンのような陽イオン源、鑄型となるアミン等の有機化合物、及び溶媒を加熱処理することにより製造することができる。

【0024】

本発明における製造方法としては、層状シリケートと層間架橋剤を混合、好ましくは溶媒の存在下で混合させ、次いで脱水縮合させる。溶媒としては、水などの他に各種の有機溶媒を使用することができるが、好ましい溶媒としては水が挙げられる。混合は中性条件でも、pH7未満、好ましくはpH1~5程度の酸性条件でもよい。酸性条件にする場合の酸としては、塩酸などの酸性物質を使用することができる。

また、本発明における層間架橋剤としては、層状シリケートの層間に侵入することができる大きさであり、層状シリケートの層を形成するケイ素原子に結合する水酸基と反応できる反応性の官能基を2個以上、好ましくは2個有するものであれば特に制限はない。本発明の層間架橋剤は層状シリケートと同質のものが好ましいが、必ずしも同質のものである必要はなく、アルミニウムやガリウムのような金属を含む化合物であってもよい。しかし、生成されるゼオライト様物質の均質性を保持する必要がある場合には、層状シリケートと同質の層間架橋剤が好ましく、好ましい層間架橋剤としては有機又は無機の低分子のシリル化剤が挙げられる。具体的には、例えば、ジクロロジメチルシラン、ジクロロジエチルシランなどのジハロゲノジアルキルシラン、ジクロロジメトキシシラン、ジクロロジエトキシシランなどのジハロゲノジアルコキシシラン、やジメトキシジメチルシラン、ジエトキシジメチルシランなどのジアルコキシジアルキルシランなどのシリル化剤が挙げられる。

10

20

30

40

50

添加する層間架橋剤の量としては、特に制限はないが、層状シリケートに対して10質量%～500質量%、30質量%～500質量%、好ましくは10質量%～300質量%、30質量%～300質量%、10質量%～150質量%、30質量%～150質量%程度が挙げられる。

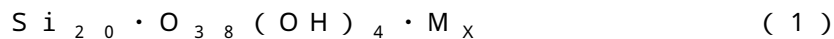
また、脱水縮合処理は、通常の方法によって行うことができるが、焼成の前に層間架橋剤との反応を充分に行わせるための加熱処理を行うのが好ましい。例えば、オートクレーブなどによる加圧下で、50～300、好ましくは100～200程度の加熱処理を行い、層間架橋剤との反応を行った後、常圧、減圧下又は加圧下で300～700、好ましくは400～600程度で焼成処理を行うことができる。脱水縮合の後、必要により乾燥処理を行うことができる。

層状シリケートは鑄型になるアミンなどの有機化合物を含有している場合もあるが、これらの有機化合物は焼成により除去可能であるし、必要により他の方法で除去してもよい。また、層状シリケートは、 K^+ イオンなどの金属イオンを含有している場合もあるが、これはゼオライト様物質にそのまま利用することもできるが、必要により公知の方法により Na^+ イオンや水素イオンなどの陽イオンと交換することができる。

【0025】

本発明のゼオライト様物質は、層状シリケートの層間にシリル化剤をあらかじめ侵入させておくため、層の表面にある水酸基同士が脱水縮合せずに、その水酸基と層間架橋剤、好ましくはシリル化剤とが脱水縮合することで、層間架橋剤が層間を支える柱となって層間が拡張した構造となっていることを特徴とするものである。このことは、図2に示されるX線回折からも示されることであり、本発明における「シリケートからなるゼオライト様物質の粉末X線回折における2θの主ピークの角度(CuKα/度)が、原料の層状シリケートの粉末X線回折における2θの主ピークの角度(CuKα/度)よりも小さい」ということは、原料となる層状シリケートの層間距離が拡大された構造を有するものであることを示したものである。

また、本発明のゼオライト様物質の化学組成は、原料となる層状シリケートと層間架橋剤、好ましくはシリル化剤によって規定されるものであり、化学組成自体には主たる特徴を有していないが、原料となる層状シリケートとしてPLS-1を用いた場合の典型的な化学組成としては、次式(1)



(式中、Mは、アルカリ金属を表し、xは0 < x < 3.0の範囲を表す。)

で表される化学組成が挙げられるが、本発明のゼオライト様物質の化学組成はこれに限定されるものではない。

【発明の効果】

【0026】

本発明は、層状シリケートからゼオライト様物質を製造する際の新規な方法を提供するものであり、原料の層状シリケートの層間距離に依存せずに、層間架橋剤により層状シリケートの層間距離を拡大させて、任意のマイクロ孔を有するゼオライト様物質を製造することができる簡便で、かつ選択性の高いゼオライト様物質の製造方法、及びその方法によって製造される新規なゼオライト様物質を提供するものである。本発明のゼオライト様物質は、従来のもとは異なり、層間距離が拡大された大きなマイクロ孔を有するものであり、ゼオライト様物質としての新規な応用が期待されるものである。

【0027】

以下、実施例により本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれら実施例により何ら限定されるものではない。

なお、以下の実験においては、粉末X線回折(XRD)パターンは、リガク社製RINT-2000を使用し、CuKα線を用いて、0.01°の間隔のステップスキャンにより得た。また電子顕微鏡(SEM)観察は、日立社製S-5200を用いた。各吸着質の吸着等温線の測定には、日本ベル社製BELSORP18を用いた。チッ素吸着については-196、n-ヘキサンおよびベンゼンの吸着測定は25でそれぞれ行った。

【実施例 1】

【0028】

(1) 結晶性層状化合物 PLS - 1 の調製

SiO₂ (商品名: Cab-O-Sil M5, CABOT Co. 製) を 10.0 g とり、26% 濃度の TMAOH (テトラメチルアンモニウムヒドロキシド) 12.7 g、0.5 規定の KOH を 5.0 g、水を 34.2 g、1,4-ジオキサンを 50.0 g に加えて、1 時間ほどよく攪拌し、テフロン (登録商標) 内筒を有する SUS 316 製オートクレーブに移し、150 で 7 日間加熱処理した。オートクレーブから取り出した後、蒸留水で洗浄を行い、100 で 12 時間乾燥させ、粉末状の生成物を得た。

生成物が層状化合物 PLS - 1 であることを SEM 及び XRD 測定により確認した。得られた PLS - 1 の粉末 XRD パターンを図 2 (a) に示し、次の表 2 に回折ピークを示す。また、得られた PLS - 1 をシリル化剤でシリル化したものの粉末 XRD パターンを図 2 (b) に示し、次の表 3 に回折ピークを示す。

【0029】

【表 2】

Table S1(a) The *hkl* list of PLS-1 according to Fig. 2(a)

<i>hkl</i>	$2\theta(\text{CuK}\alpha)$ / degree		$d / \text{\AA}$	
	Theoretical	Experimental	Theoretical	Experimental
100	8.478	8.48	10.470	10.415
020	12.670	12.60	7.003	7.017
0-11	13.630	13.48	6.508	6.561
-101	13.750	13.66	6.453	6.475
-120	15.250	15.18	5.821	5.830
101	15.690	15.26	5.656	5.799
200	16.960		5.234	
2-10	18.120	18.18	4.903	4.874
12-1	18.720	18.68	4.746	4.745
121	20.200	20.16	4.400	4.399
-211	20.440	20.48	4.349	4.331
130	20.850	20.82	4.264	4.261
-220	21.210	21.24	4.192	4.178
201	22.200	22.24	4.007	3.992
03-1	22.580	22.52	3.941	3.943
2-11	23.100	22.96	3.853	3.869
-221	23.240	23.18	3.830	3.833
002	24.240	24.18	3.675	3.676
-102	24.550	24.54	3.629	3.623
012	25.070	25.06	3.544	3.549
-112	25.370	25.38	3.513	3.505
040	25.450		3.502	
300	25.540	25.56	3.489	3.481
230	25.580		3.484	
221	25.630		3.478	
-310	26.340		3.386	
102	26.820	26.76	3.225	3.327
1-40	26.860		3.321	
1-12	27.580		3.235	
-202	27.660	27.60	3.226	3.228
21-2	28.400		3.144	
320	28.600	28.58	3.123	3.120
14-1	29.030	28.98	3.078	3.077
-132	31.230	31.26	2.865	2.858
0-51	34.600	34.22	2.618	2.617

【 0 0 3 0 】

【表 3】

Table S1(b) The <i>hkl</i> list of silylated PLS-1 according to Fig. 2(b)					
<i>hkl</i>		$2\theta(\text{CuK}\alpha)$ / degree		<i>d</i> / Å	
PLS-1	Silyl PLS-1	Theoretical (PLS-1)	Experimental (silyl PLS-1)	Theoretical (PLS-1)	Experimental (silyl PLS-1)
	(100)		7.58		11.649
100		8.478		10.470	
020	(020)	12.670	12.66	7.003	6.984
0-11		13.630		6.508	
-101		13.750		6.453	
			14.02		6.309
	(200)		14.82		5.970
-120		15.250		5.821	
101		15.690		5.656	
200		16.960		5.234	
			16.50		5.366
2-10		18.120		4.903	
12-1		18.720		4.746	
			19.84		4.470
121		20.200		4.400	
-211		20.440		4.349	
			20.50		4.327
130		20.850		4.264	
			20.88		4.249
-220		21.210		4.192	
201		22.200		4.007	
03-1		22.580		3.941	
	(300)		22.88		3.882
2-11		23.100		3.853	
-221		23.240		3.830	
			23.44		3.791
002	(002)	24.240	24.14	3.675	3.682
			24.44		3.638
-102		24.550		3.629	
012		25.070		3.544	
-112		25.370		3.513	
040	(040)	25.450	25.44	3.502	3.497
300		25.540		3.489	
230		25.580		3.484	
221		25.630		3.478	
			26.10		3.410
-310		26.340		3.386	
			26.62		3.345
102		26.820		3.225	
1-40		26.860		3.321	
1-12		27.580		3.235	
-202		27.660		3.226	
21-2		28.400		3.144	
			28.52		3.126
320		28.600		3.123	
14-1		29.030		3.078	
			29.12		3.063
	(400)		29.94		2.981
-132		31.230		2.865	
			31.82		2.809
0-51		34.600		2.618	

(2) 新規ゼオライト様物質 TIT-3 の調製

前記(1)で製造した PLS-1 を 0.50 g とり、蒸留水 30.0 mg と混合した後、シリル化剤としてジクロロジメチルシランを 0.50 g を加えて、テフロン(登録商標)内筒を有する SUS316 製オートクレーブに移し、170 で 24 時間加熱処理した。オートクレーブから取り出した後、蒸留水で洗浄を行い、100 で 12 時間乾燥させ、粉末状の生成物を得た。さらに得られた生成物を焼成皿にとり、マッフル炉内にて、室温から 550 まで 6 時間かけて昇温、6 時間保持、及び自然放冷の 3 工程からなる熱処理を行い、白色粉末である TIT-3 を生成物として得た。

この生成物は、図 2(c) に示す粉末 XRD パターンを示し、表 4 に示される回折ピークから、層内の結晶構造を保持したまま、層間が拡張した新規構造体を得られていることがわかる。

【0032】

【表 4】

Table S1(c) The *hkl* list of TIT-3 according to Fig. 2(c)

<i>hkl</i>		$2\theta(\text{CuK}\alpha)$ / degree		$d / \text{\AA}$	
PLS-1	TIT-3	Theoretical (PLS-1)	Experimental (TIT-3)	Theoretical (PLS-1)	Experimental (TIT-3)
	(100)		7.86		11.235
100		8.478		10.470	
			12.44		7.107
	(020)	12.670	12.66	7.003	6.984
			13.14		6.730
0-11		13.630		6.508	
-101		13.750		6.453	
			13.82		6.400
			14.94		5.923
-120		15.250		5.821	
101		15.690		5.656	
	(200)		15.74		5.623
200		16.960		5.234	
			16.98		5.216
2-10		18.120		4.903	
12-1		18.720		4.746	
121		20.200		4.400	
			20.20		4.391
-211		20.440		4.349	
			20.52		4.323
130		20.850		4.264	
-220		21.210		4.192	
201		22.200		4.007	
03-1		22.580		3.941	
			22.86		3.886
2-11		23.100		3.853	
			23.16		3.836
-221		23.240		3.830	
002	(002)	24.240	24.28	3.675	3.661
-102		24.550		3.629	
012	(012)	25.070	24.54	3.544	3.623
-112		25.370		3.513	
040	(040)	25.450	25.44	3.502	3.497
300		25.540		3.489	
230		25.580		3.484	
221		25.630		3.478	
			25.74		3.457
-310		26.340		3.386	
			26.64		3.342
102		26.820		3.225	
1-40		26.860		3.321	
1-12		27.580		3.235	
-202		27.660		3.226	
21-2		28.400		3.144	
320		28.600		3.123	
			28.84		3.092
14-1		29.030		3.078	
-132		31.230		2.865	
0-51		34.600		2.618	

【 0 0 3 3 】

またこの生成物は、1辺0.5~1.0 μm 、厚さ30~50 nmの薄い鱗片状の結晶形態であり、層状化合物である PLS-1 と幾何学的に相似な構造変化によって、TIT

10

20

30

40

50

- 3 が生成していることがわかる。

【 0 0 3 4 】

比較例：CDS - 1 ゼオライトの調製

PLS - 1 を焼成皿にとり、マッフル炉内にて、室温から 550 まで 6 時間かけて昇温、6 時間保持、及び自然放冷の 3 工程からなる熱処理を行い、白色粉末である CDS - 1 ゼオライトを得た。

また生成物が CDS - 1 であることを SEM および XRD 測定により確認した。得られた CDS - 1 の粉末 XRD パターンを図 2 (d) に示し、次の表 5 に回折ピークを示す。

【 0 0 3 5 】

【表 5】

10

Table S1(d) The *hkl* list of CDS-1 according to Fig. 2(d)

<i>hkl</i>	$2\theta(\text{CuK}\alpha) / \text{degree}$		$d / \text{\AA}$	
	Theoretical	Experimental	Theoretical	Experimental
020	9.582	9.58	9.223	9.221
002	12.820	12.88	6.898	6.865
110	12.900	12.94	6.856	6.833
111	14.410	14.38	6.140	6.152
022	16.030	16.10	5.524	5.499
131	19.840	19.84	4.470	4.470
041	20.290	20.32	4.373	4.365
023	21.580	21.66	4.115	4.098
132	22.790	22.90	3.898	3.879
042	23.180	23.14	3.834	3.839
113	23.270	23.34	3.819	3.807
200	24.080	24.06	3.693	3.694
004	25.810	25.72	3.449	3.460
220	25.970	25.98	3.428	3.426
221	26.770	26.82	3.237	3.320
150	26.990	27.00	3.300	3.298
043	27.370	27.40	3.256	3.251
024	27.590	27.60	3.230	3.228

20

30

【 0 0 3 6 】

また、得られた PLS - 1、CDS - 1、及び本発明の TIT - 3 の電子顕微鏡観察像を観察した。結果を図 3 に示す。さらに、CDS - 1 及び本発明の TIT - 3 のそれぞれの、チッ素吸・脱着等温線、*n* - ヘキサンの吸・脱着等温線、及びベンゼンの吸・脱着等温線をそれぞれ測定した。結果をそれぞれ図 4、図 5、及び図 6 に示す。

【実施例 2】

【 0 0 3 7 】

(1) ゼオライト様物質 TKT - 1 の製造

40

前記した実施例 1 の (1) で製造した PLS - 1 を 0 . 5 0 g とり、0 . 3 規定の塩酸 3 0 . 0 m g と混合した後に、シリル化剤としてジクロロジメチルシランを 0 . 1 0 g を加えて、テフロン (登録商標) 内筒を有する SUS 3 1 6 製オートクレーブに移し、1 7 0 で 2 4 時間加熱処理した。オートクレーブから取り出した後、蒸留水で洗浄を行い、1 0 0 で 1 2 時間乾燥させ、白色粉末である TKT - 1 を生成物として得た。

この生成物は、図 8 (b) に示す粉末 XRD パターンを示すことから、層内の結晶構造を保持したまま、層間が拡張した新規構造体を得られていることがわかった。

またこの生成物は、1 辺 0 . 5 ~ 1 . 0 μm 、厚さ 3 0 ~ 5 0 n m の薄い鱗片状の結晶形態であり、層状化合物である PLS - 1 と幾何学的に相似な構造変化によって、TKT - 1 が生成していることがわかった。

50

【 0 0 3 8 】

(2) ゼオライト様物質 T K T - 2 の製造

前記 (1) で製造した T K T - 1 を焼成皿にとり、マッフル炉内にて、室温から 5 5 0 まで 6 時間かけて昇温、6 時間保持、および自然放冷、の 3 行程からなる熱処理を行い、白色粉末である T K T - 2 ゼオライトを得た。

また、生成物が T K T - 2 であることを X R D 測定により確認した (図 8 (c) 参照)

得られた C D S - 1 及び T K T - 2 のチッ素吸・脱着等温線、C D S - 1、T K T - 1、及び T K T - 2 の n - ヘキサンの吸着等温線、T K T - 1 及び T K T - 2 のベンゼンの吸着等温線、並びに T K T - 1 及び T K T - 2 の水の吸着等温線をそれぞれ測定した。結果をそれぞれ図 9、図 1 0、図 1 1、及び図 1 2 に示す。

10

【 産業上の利用可能性 】

【 0 0 3 9 】

本発明は、新規なゼオライト様物質、及びその製造方法を提供するものであり、簡便かつ安定した操業が可能なゼオライト様物質の製造方法を提供するだけでなく、特異なマイクロ孔を有する新規なゼオライト様物質を提供するものであり、吸着剤や分子ふるい剤としてだけでなくゼオライトを利用する産業分野において有用であり、本発明は産業上の利用可能性を有する。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 4 0 】

20

【 図 1 】 図 1 は、層状化合物 P L S - 1 の骨格構造と、これを直接焼成することにより得られる C D S - 1 ゼオライトの骨格構造、及び、P L S - 1 を層間シリル化後に焼成して得られる本発明の T I T - 3 ゼオライト様物質のとりうる骨格構造、並びに C D S - 1 ゼオライトの 8 員環マイクロ孔、及び本発明の T I T - 3 の 1 0 員環マイクロ孔を、それぞれ模式的に示したものである。

【 図 2 】 図 2 は、層状化合物 P L S - 1、層間シリル化後の生成物、および層間シリル化後に焼成して得られた生成物 (T I T - 3)、および P L S - 1 を焼成して得られる C D S - 1 ゼオライトの粉末 X R D パターンを示す。

【 図 3 】 図 3 は、P L S - 1、本発明の T I T - 3 及び C D S - 1 の電子顕微鏡観察像を示す図面に代わる写真である。

30

【 図 4 】 図 4 は、本発明の T I T - 3 及び C D S - 1 の - 1 9 6 でのチッ素吸・脱着等温線を測定した結果を示す。

【 図 5 】 図 5 は、本発明の T I T - 3 及び C D S - 1 の 2 5 での n - ヘキサンの吸・脱着等温線を測定した結果を示す。

【 図 6 】 図 6 は、本発明の T I T - 3 及び C D S - 1 の 2 5 でのベンゼンの吸・脱着等温線を測定した結果を示す。

【 図 7 】 図 7 は、層状化合物 P L S - 1 の骨格構造、並びに P L S - 1 を層間シリル化後に得られる T K T - 1 のとりうる骨格構造、及びそれをほぼ完全に焼成した T K T - 2 の骨格構造を模式的に示したものである。

【 図 8 】 図 8 は、層状化合物 P L S - 1、層間シリル化後の生成物 (T K T - 1)、層間シリル化後に焼成して得られた生成物 (T K T - 2)、及び P L S - 1 を焼成して得られる C D S - 1 ゼオライトの粉末 X R D パターンを示す。

40

【 図 9 】 図 9 は、本発明の C D S - 1 及び T K T - 1 の - 1 9 6 でのチッ素吸・脱着等温線を測定した結果を示す。

【 図 1 0 】 図 1 0 は、本発明の T K T - 1、T K T - 2、及び C D S - 1 の 2 5 での n - ヘキサンの吸着等温線を測定した結果を示す。

【 図 1 1 】 図 1 1 は、本発明の T K T - 1 及び T K T - 2 の 2 5 でのベンゼンの吸着等温線を測定した結果を示す。

【 図 1 2 】 図 1 2 は、本発明の T K T - 1 及び T K T - 2 の 2 5 での水の吸着等温線を測定した結果を示す。

50

【 4 】

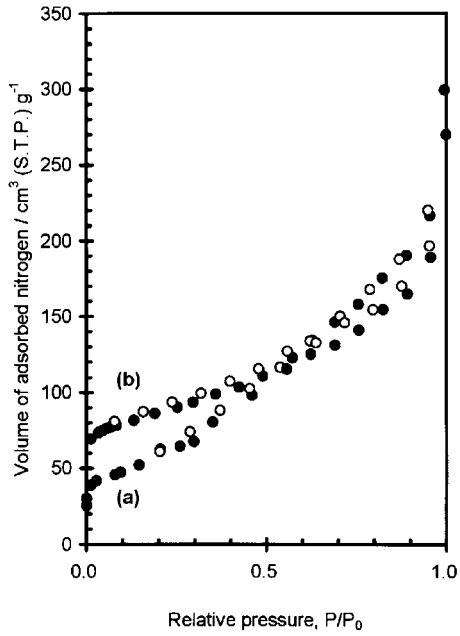


Figure 4 Nitrogen adsorption isotherms of (a) CDS-1 and (b) TIT-3.

【 5 】

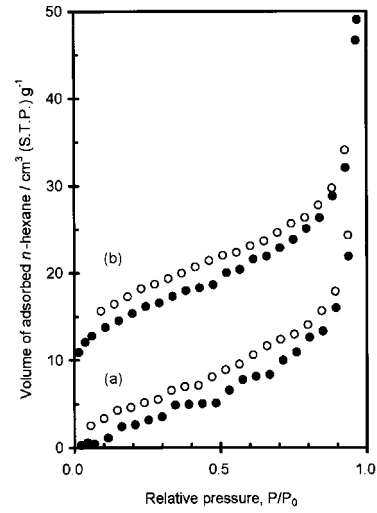


Figure 5 n-Hexane adsorption isotherms of (a) CDS-1, and (b) TIT-3.

【 6 】

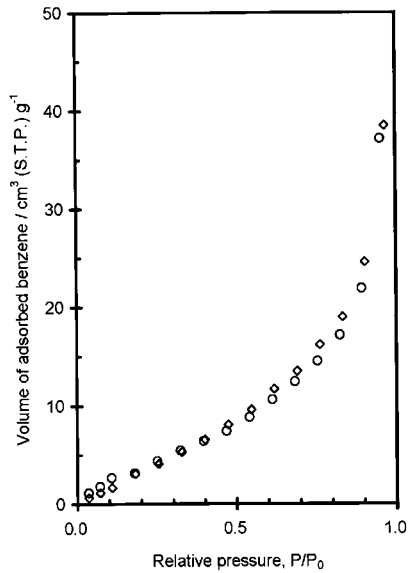
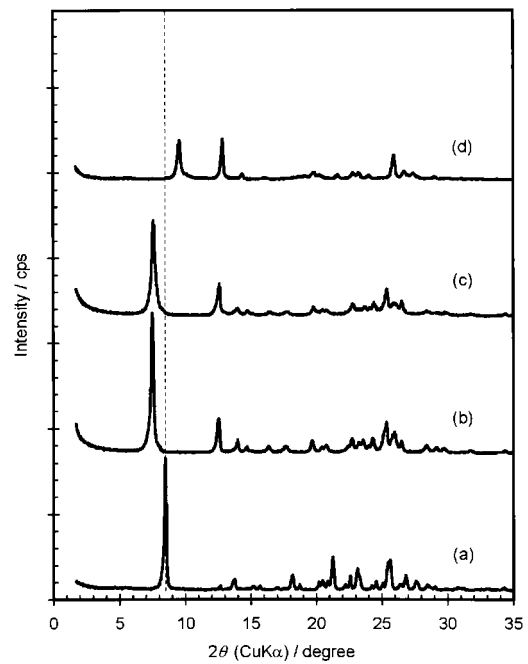
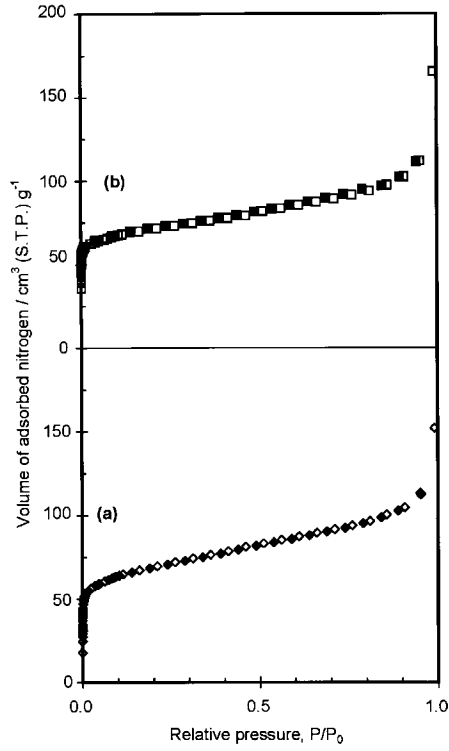


Figure 6 Benzene adsorption isotherms of CDS-1 (◇), and (b) TIT-3(○).

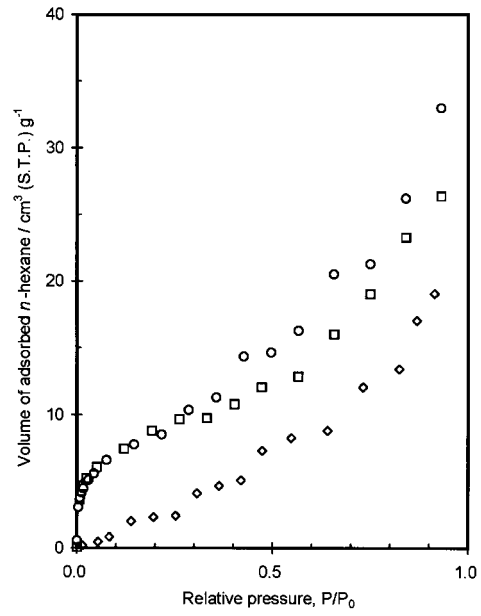
【 8 】



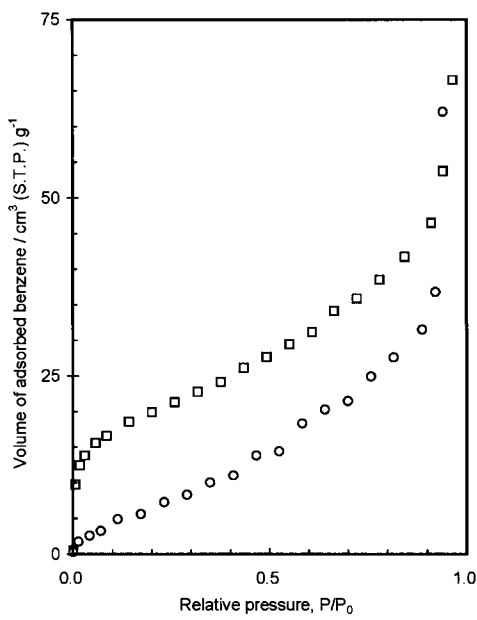
【 9 】



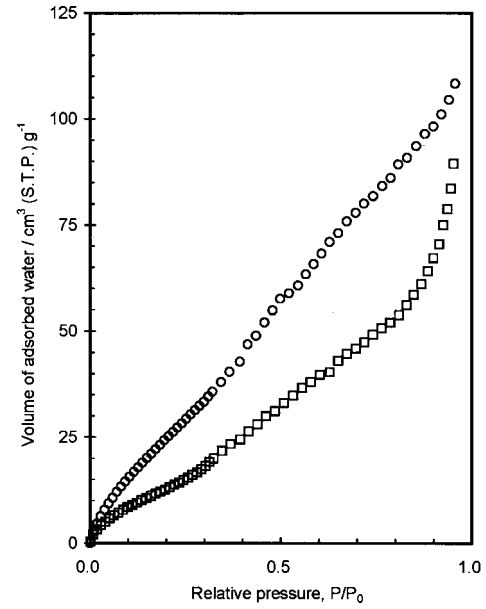
【 10 】



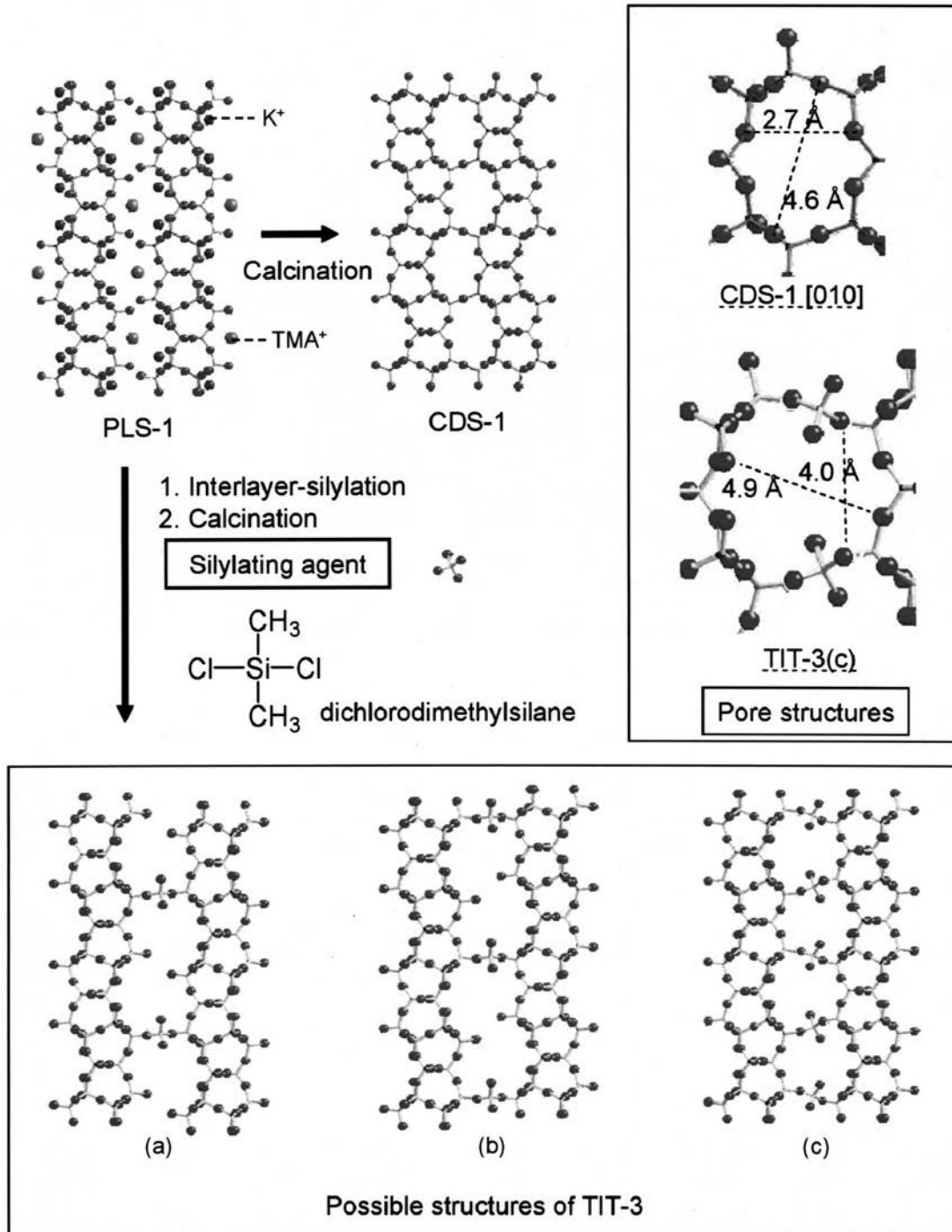
【 11 】



【 12 】



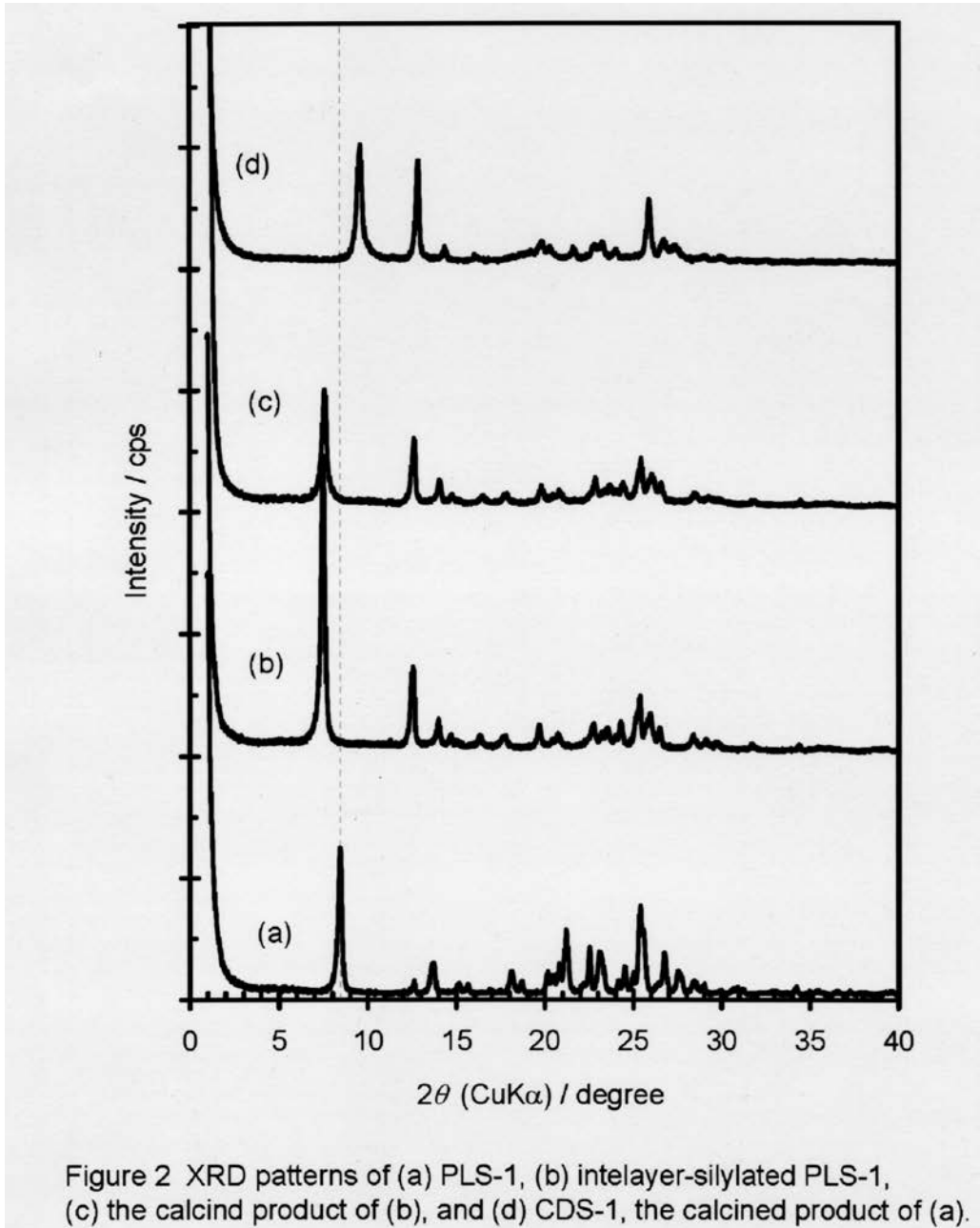
【 図 1 】



TIT means Tokyo Institute of Technology.

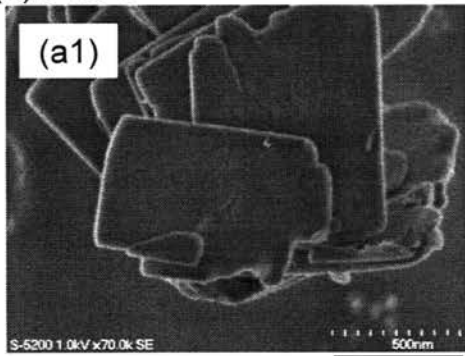
Figure 1 The formation scheme of CDS-1 and TIT-3 from PLS-1 and the possible structures of TIT-3.

【 図 2 】

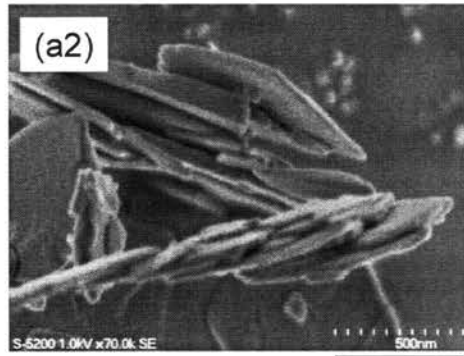


【 図 3 】

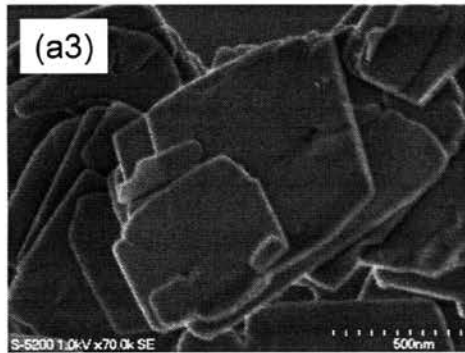
(a) PLS-1



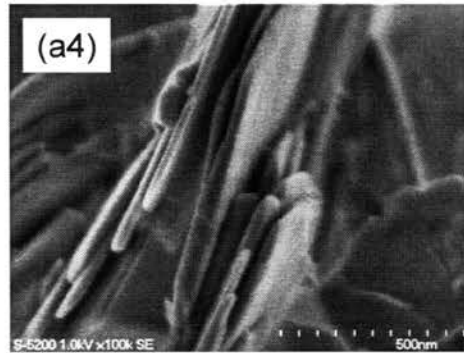
500 nm



500 nm

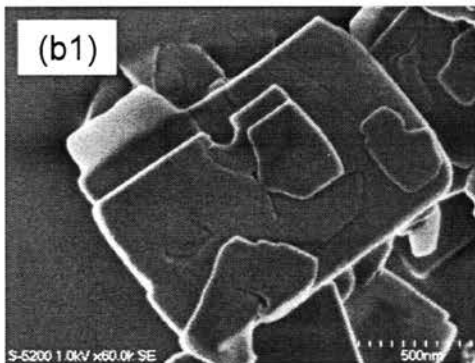


500 nm

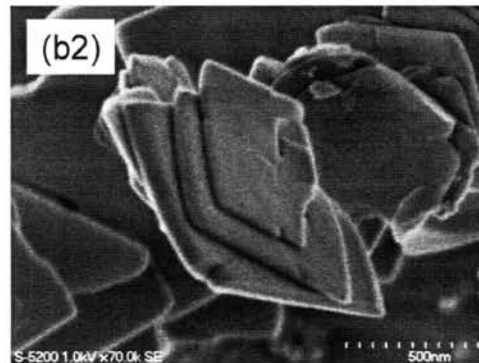


500 nm

(b) CDS-1

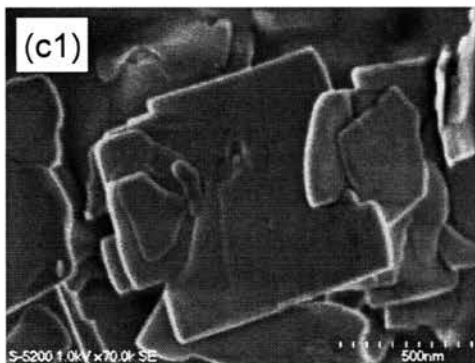


500 nm

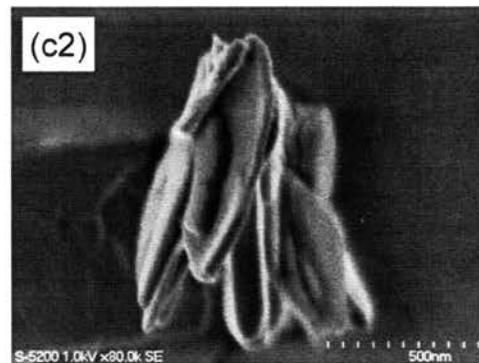


500 nm

(c) TIT-3



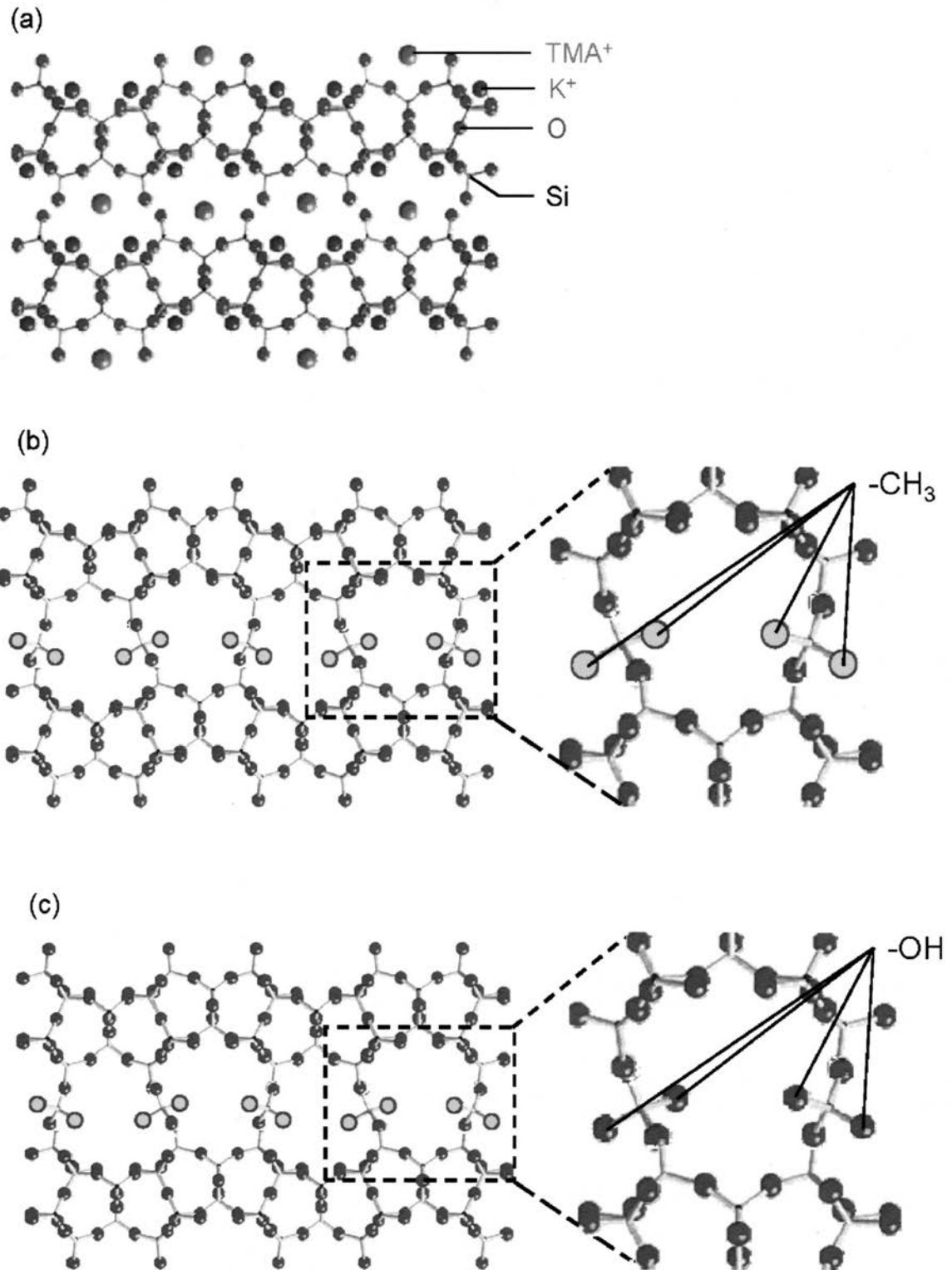
500 nm



500 nm

Figure 3 SEM images of (a) PLS-1, (b) CDS-1, and (c) TIT-3.

【 図 7 】



フロントページの続き

(56)参考文献 特開2005-194113(JP,A)
特開2005-041763(JP,A)
特開2003-073115(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C01B 33/20-39/54