

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-239520  
(P2005-239520A)

(43) 公開日 平成17年9月8日(2005.9.8)

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

CO1B 37/06  
BO1J 29/84

F I

CO1B 37/06  
BO1J 29/84

Z

テーマコード (参考)

4G069  
4G073  
4G169

審査請求 有 請求項の数 3 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願2004-54994 (P2004-54994)  
(22) 出願日 平成16年2月27日 (2004.2.27)

(71) 出願人 304019399  
国立大学法人岐阜大学  
岐阜県岐阜市柳戸1番1  
(72) 発明者 杉 義弘  
岐阜県岐阜市柳戸1-1 岐阜大学工学部  
内  
(72) 発明者 窪田 好浩  
岐阜県岐阜市柳戸1-1 岐阜大学工学部  
内  
(72) 発明者 シャマル クマール サハ  
岐阜県岐阜市柳戸1-1 岐阜大学工学部  
内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 結晶性微粒子亜鉛アルミノホスフェートの製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 結晶性微粒子亜鉛アルミノホスフェートZAP0-5及びZAP0-36を効率よくかつ高純度で合成し得る方法を提供する。

【解決手段】 (1) (i) 酸化亜鉛源、(ii) 酸化アルミニウム源、及び(iii) 酸化リン源との混合物からなるドライゲルを、水蒸気及びトリエチルアミンの存在下で90~200の温度に保持する。(2) (i) 酸化亜鉛源、(ii) 酸化アルミニウム源、(iii) 酸化リン源、及び(iv) トリエチルアミンとの混合物からなるドライゲルを、水蒸気の存在下で90~200の温度に保持する。(3) (i) 酸化亜鉛源、(ii) 酸化アルミニウム源、及び(iii) 酸化リン源との混合物からなるドライゲルを、水蒸気及びトリプロピルアミンの存在下で90~200の温度に保持する。

【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

( i ) 酸化亜鉛源、( ii ) 酸化アルミニウム源、及び( iii ) 酸化リン源との混合物からなるドライゲルを、粉末状態において、水蒸気及びトリエチルアミンの蒸気の存在下で 90 ~ 200 の温度に保持することを特徴とする A F I 及び A T S 構造を有する結晶性微粒子亜鉛アルミノホスフェートの製造方法。

## 【請求項 2】

( i ) 酸化亜鉛源、( ii ) 酸化アルミニウム源、( iii ) 酸化リン源、及び( iv ) トリエチルアミンとの混合物からなるドライゲルを、粉末状態において、水蒸気の存在下で 90 ~ 200 の温度に保持することを特徴とする A F I 構造を有する結晶性微粒子亜鉛アルミノホスフェートの製造方法。

10

## 【請求項 3】

( i ) 酸化亜鉛源と、( ii ) 酸化アルミニウム源と、( iii ) 酸化リン源との混合物からなるドライゲルを、粉末状態において、水蒸気及びトリプロピルアミンの蒸気の存在下で 90 ~ 200 の温度に保持することを特徴とする A T S 構造を有する結晶性微粒子亜鉛アルミノホスフェートの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、A F I 構造を有する結晶性微粒子亜鉛アルミノホスフェート（以下、Z A P O - 5 と略記する）及び A T S 構造を有する結晶性微粒子亜鉛アルミノホスフェート（以下、Z A P O - 36 と略記する）の製造方法に関するものである。

20

なお、A F I 及び A T S とは、Z A P O - 5 及び Z A P O - 36 の構造に与えられた国際ゼオライト協会における登録コードを意味する。

## 【背景技術】

## 【0002】

従来、結晶性亜鉛アルミノホスフェートを得るための方法としては、酸化亜鉛（以下 Z n O と略する）源、酸化アルミニウム（以下 A l <sub>2</sub> O <sub>3</sub> と略する）源、酸化リン（以下 P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> と略する）源及びアルカリ金属カチオン源を含む水性スラリーを加熱する方法（水熱合成法）が提案されている。しかしながら、この方法により結晶性微粒子 Z A P O - 5 及び Z A P O - 36 を得るためには、長時間高温で加熱する操作が必要である上、得られる製品には不純物が混入しやすいという問題を含むものであった。（特許文献 1、2）。また、水熱合成法により得られる結晶性亜鉛アルミノホスフェートは粒子径の大きく、実用的に重要な結晶性微粒子亜鉛アルミノホスフェートの製造は困難であった。

30

## 【0003】

【特許文献 1】H. Lechert, H. Weyda, M. Hess, R. Kleinworth, V. Penchev, and Ch. Minchev, Stud. Surf. Sci. Catal., 69, 145 (1991). (ZAP0-5)

【特許文献 2】米国特許第 4 5 6 7 0 2 9 号明細書 (ZAP0-36)

## 【発明の開示】

## 【発明が解決しようとする課題】

40

## 【0004】

本発明は、結晶性微粒子亜鉛アルミノホスフェート Z A P O - 5 及び Z A P O - 36 を効率よくかつ高純度で合成し得る方法を提供することをその課題とする。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0005】

従来、Z A P O - 5 及び Z A P O - 36 は水熱合成法により合成されてきたが、粒子径が大きく、また、不純物の生成がさけられなかった。しかし、本発明では、Z A P O - 5 及び Z A P O - 36 の合成に当たり、水熱合成法と同様に調製したヒドロゲルを乾燥させたドライゲルを加熱する方法を適用することによりこれらの問題を解決することが可能となり、高純度の結晶性微粒子亜鉛アルミノホスフェート Z A P O - 5 及び Z A P O - 36

50

の生成が可能となった。

すなわち、本発明によりZ A P O - 5を製造するには、( i ) Z n O 源と、( ii ) A l <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 源と、( iii ) P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 源と、( iv ) トリエチルアミンとの混合物からなるドライゲルを、粉末状態において、水蒸気の存在下で90 ~ 200 の温度に保持することを特徴とする結晶性微粒子亜鉛アルミノホスフェートの製造方法が提供される。また、上記混合物中のトリエチルアミンに代わり、トリプロピルアミンを用いることによりZ A P O - 36を製造することが出来る。

また、本発明によれば、( i ) 酸化亜鉛源と、( ii ) 酸化アルミニウム源と、( iii ) 酸化リン源との混合物からなるドライゲルを、粉末状態において、水蒸気及びトリエチルアミンまたはトリプロピルアミンの蒸気の存在下で90 ~ 200 の温度に保持すること  
10  
を特徴とする結晶性微粒子亜鉛アルミノホスフェートZ A P O 5、またはZ A P O - 36を選択的に製造する方法が提供される。

#### 【発明の効果】

##### 【0006】

本発明によれば、結晶性微粒子亜鉛アルミノホスフェートZ A P O 5及びZ A P O - 36を低温度で簡便にかつ高純度で製造することができる。

本発明による結晶性微粒子亜鉛アルミノホスフェートZ A P O 5及びZ A P O - 36において、その構造は、A F I 及びA T S と同様の構造を有する。このものは、従来のゼオライトと同様に各種の用途に用いられる。この場合の用途には、吸着剤や触媒等が包含される。特に芳香族炭化水素のアルキル化反応、パラフィンのイソパラフィンへの異性化  
20  
及び低級オレフィンへのクラッキングを行う触媒として有利に用いられる。

#### 【発明を実施するための最良の形態】

##### 【0007】

本発明においては、Z A P O - 5は、( i ) Z n O 源、( ii ) A l <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 源、( iii ) P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 源、( iv ) トリエチルアミン及び( v ) 水を用いることによって合成することができる。また、Z A P O - 36は、( i ) Z n O 源、( ii ) A l <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 源、( iii ) P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 源、( iv ) トリプロピルアミン及び( v ) 水を用いることによって合成することができる。

##### 【0008】

Z n O 源としては、有機酸亜鉛や無機酸亜鉛等が用いられる。この場合、該有機酸は、  
30  
水溶性亜鉛塩を与えるものであればよく、各種のものが用いられる。このようなものには、ギ酸、酢酸、プロピオン酸等が包含される。なお、該無機酸には、塩酸、硫酸、硝酸等が包含される。

##### 【0009】

A l <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 源としては、硫酸アルミニウム、アルミン酸ナトリウム、アルミニウムイソプロポキシド、アルミナ等が用いられる。

P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 源としては、オルトリン酸(リン酸)、メタリン酸、ピロリン酸等の各種のリン酸及びそれらの水溶性塩が挙げられる。

本発明においては、構造規制有機物質( S D A )としては、トリエチルアミンを用いるとZ A P O - 5を容易に得ることが出来る。Z A P O - 36を容易に生成させるS D A と  
40  
しては、トリプロピルアミンが用いられる。

##### 【0010】

本発明の第1の態様は、( i ) Z n O 源、( ii ) A l <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 源、( iii ) P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 源の混合物からなるドライゲルを、粉末状態において、水蒸気及び構造規制有機物質の蒸気の存在下で90 ~ 200 の温度に保持することにより高結晶性微粒子Z A P O - 5及びZ A P O - 36を製造する方法である。本方法をV P T 法と称する。

##### 【0011】

本発明の第2の態様は、( i ) Z n O 源、( ii ) A l <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 源、( iii ) P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 源、( iv ) 構造規制有機物質との混合物からなるドライゲルを、粉末状態において、水蒸気の存在下で90 ~ 200 の温度に保持することより、高結晶性微粒子Z A P O - 5及びZ  
50

A P O - 3 6 を製造する方法である。本方法を S A C 法と称する。

【 0 0 1 2 】

本発明で用いる反応原料において、その組成モル比は、以下の通りである。

$P_2O_5 / Al_2O_3$  : 0.6 ~ 1.5、好ましくは 0.8 ~ 1.2

$ZnO / Al_2O_3$  : 0.05 ~ 0.5、好ましくは 0.1 ~ 0.2

$H_2O / Al_2O_3$  : 5 ~ 100、好ましくは 30 ~ 50

$R / Al_2O_3$  : 0.5 ~ 3.0、好ましくは 1.0 ~ 2.0

前記において、R は Z A P O - 5 の製造に際してはトリエチルアミンを、また、Z A P O - 3 6 の製造に際してはトリプロピルアミンを示す。

【 0 0 1 3 】

V P T 法により Z A P O - 5 及び Z A P O - 3 6 を合成するには、 $Al_2O_3$  源、Z n O 源、 $P_2O_5$  源、及び水からなる混合物を作り、これを攪拌してゲル化物とし、これを攪拌しながら 80 ~ 90 に加熱して乾燥し、固形物 (ドライゲル) を得る。この固形物を粉砕して粉体とする。この粉体の平均粒径は 0.1 ~ 100  $\mu m$ 、好ましくは 1 ~ 50  $\mu m$  である。

【 0 0 1 4 】

本発明において、Z A P O - 5 を得るには、この粉体を、水蒸気及び構造規制有機物質であるトリエチルアミンの存在下、90 ~ 200、好ましくは 100 ~ 150 の温度に保持して結晶化させる。

【 0 0 1 5 】

本発明において、Z A P O - 3 6 を得るには、上記粉体を、水蒸気及び構造規制有機物質であるトリプロピルアミンの存在下、90 ~ 200、好ましくは 100 ~ 160 の温度に保持して結晶化させる。より好ましくは 100 - 110 において 24 - 72 時間エージングを行った後、130 - 150 で 24 48 時間加熱することにより純粋な Z A P O - 3 6 結晶が得られる。

【 0 0 1 6 】

これらの結晶化物を 450 ~ 700、好ましくは 500 ~ 600 にて空气中で焼成して、構造規制有機物質を焼失させることより、Z A P O - 5 及び Z A P O - 3 6 を得る。これらの粒子径は、0.1 ~ 1  $\mu m$  程度である。

【 0 0 1 7 】

S A C 法により Z A P O - 5 を合成するには、 $Al_2O_3$  源、Z n O 源、 $P_2O_5$  源、構造規制有機物質であるトリエチルアミンまたはトリプロピルアミン及び水からなる混合物を作り、これを攪拌してゲル化物とし、これを攪拌しながら 80 ~ 90 に加熱して乾燥し、固形物 (ドライゲル) を得る。この固形物を粉砕して粉体とする。この粉体の平均粒径は 0.1 ~ 100  $\mu m$ 、好ましくは 1 ~ 50  $\mu m$  である。

【 0 0 1 8 】

本発明においては、この粉体を、水蒸気の存在下、90 ~ 200、好ましくは 100 ~ 150 の温度に保持して結晶化させる。

この結晶化物を 450 ~ 700、好ましくは 500 ~ 600 にて空气中で焼成して、構造規制有機物質を焼失させることより、Z A P O - 5 を得る。これらの粒子径は、0.1 ~ 1  $\mu m$  程度である。

【 0 0 1 9 】

以上の方法により製造された Z A P O - 5 及び Z A P O - 3 6 は、細孔内に包接されている S D A を除去する必要がある。通常は、空气中でマッフル炉内で 450 - 600 に加熱し、焼成することにより S D A を除去する。この際、急激な温度上昇は結晶構造の破壊を伴いやすいので昇温速度を小さくすることが求められる。また、この焼成は空気中で行っても良いが、炉内を窒素で置換することがより好ましい。この焼成により、Z A P O - 5 および Z A P O - 3 6 に細孔が生成する。Z A P O - 5 は 0.73 x 0.73 nm の細孔を有し、Z A P O - 3 6 の細孔径は 0.65 x 0.74 nm である。

【 0 0 2 0 】

10

20

30

40

50

該 Z A P O - 5 及び Z A P O - 3 6 は、従来のゼオライトと同様に各種の用途に用いられる。この場合の用途には、吸着剤や触媒等が包含される。特に芳香族炭化水素のアルキル化反応、パラフィンのイソパラフィンへの異性化及び低級オレフィンへのクラッキングを行う触媒として有利に用いられる。

【 0 0 2 1 】

図 1 に本発明の実施説明図を示す。

構造規制有機物質は、V P T 法では、ゲルに直接添加せずに、オートクレーブの底部に充填された水に含有させる。また、S A C 法では、ゲル中に構造規制有機物質を含有させる。

【 0 0 2 2 】

前記のようにして得られる微粒子 Z A P O - 5 及び Z A P O - 3 6 は、そのまま触媒として使用することも可能であるが、通常は、加圧成形し、成形物の形態で使用される。この場合の形態は、粒状、球状、円柱状、円筒状、ペレット状等の各種の形態であることができる。

また、Z A P O - 5 及び Z A P O - 3 6 を成形して成形物とする場合、成形助剤バインダーを併用することができる。バインダーとしては、 $\gamma$ -アルミナのような表面積が小さく、不活性な無機物質が挙げられる。

【 0 0 2 3 】

本発明の Z A P O - 5 及び Z A P O - 3 6 からなる触媒を用いてビフェニルのイソプロピル化を行うことができる。この場合、反応温度は 2 0 0 ~ 3 5 0 、より好ましくは 2 5 0 ~ 3 0 0 である。また、プロピレン圧は 1 a t m ~ 2 0 a t m、より好ましくは 5 a t m から 1 0 a t m である。この際、プロピレンは予め反応器中に必要量を導入しても、反応中一定圧に保っても良い。

【 実施例 】

【 0 0 2 4 】

次に本発明を実施例によりさらに詳述する。

【 0 0 2 5 】

実施例 1

( V P T 法による Z A P O - 5 の合成 )

( 1 ) アルミニウムイソプロポキシド 2 . 0 4 5 g を、脱イオン水 2 . 0 2 g 中において、室温で 2 0 分間攪拌した。

【 0 0 2 6 】

( 2 ) 2 . 0 g の脱イオン水を、1 . 1 5 g のオルトリン酸 ( 8 5 % ) に加えた。

【 0 0 2 7 】

( 3 ) 0 . 2 2 0 g の酢酸亜鉛 [  $Z n ( C H _ 3 C O O ) _ 2 \cdot 4 H _ 2 O$  ] に、前記アルミニウムイソプロポキシドスラリーに、3 0 分間連続攪拌しながら、滴下した。

【 0 0 2 8 】

( 4 ) 前記リン酸水溶液を、前記 ( 3 ) のスラリーに滴下し、3 0 分間攪拌した。さらに 1 時間、攪拌を続けて均一混合物を得た。次いで、該ゲルを、連続攪拌しながら、油浴上 8 0 で乾燥して、水を蒸発させた。ゲルが濃厚になり、粘性を生じた時点で、テフロン ( 商標 ) 製ロッドにより均質化した。この操作を該ゲルが乾燥するまで続けた。この場合の乾燥時間は、その合成条件により変化した ( 約 0 . 4 5 ~ 1 時間 ) 。このようにして、白色固体 ( ドライゲル ) が生成したが、このものは粉碎して微粉末とした。

【 0 0 2 9 】

( 5 ) この微粉末を小さなテフロン ( 商標 ) 製カップ ( 高さ 2 0 m m 、内径 2 0 m m ) に入れた。このカップをテフロン ( 商標 ) ライニングしたオートクレーブ ( 2 3 m l ) に入れた。構造規制有機物質であるトリエチルアミン (  $E t _ 3 N$ 、0 . 1 9 g ) 及び少量 ( ドライゲル 1 g 当り約 0 . 3 g ) の水を、オートクレーブの底部に充填した。この場合、その外部水が該ドライゲルに直接接触しないようにした。

【 0 0 3 0 】

10

20

30

40

50

次いで、該ゲルを、オープン中、175 で自己発生スチーム圧下、1日間加熱した。

【0031】

得られた結晶化生成物は、蒸留水を用いる遠心法で洗浄し、100 で一夜乾燥した。

【0032】

次に、該生成物（ゼオライト）をマッフル炉に入れ、空気流通下（流速50ml/分）で加熱した。この場合、加熱温度は、1.5時間で室温から200 に上昇させ、この温度に2時間保持した。該温度を再び3時間かけて550 に上昇させた。この温度にさらに6時間保持し、最後に、該製品を室温（大気条件）に冷却した。

【0033】

このようにして得た製品（I）の純度及び結晶度を、粉末X線回折法（XRD）により測定した。図2に示した様に、その純度は99%以上であり、その結晶度は99%以上であり、高純度、高結晶性の微粒子ゼオライトであることが確認された。

10

【0034】

なお、得られたZAPO-5のZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>比は0.19であり、平均粒子径は0.5-1.0μmであった。

【0035】

#### 実施例2

（SAC法によるZAPO-5の合成）

（1）アルミニウムイソプロポキシド2.045gを、脱イオン水2.02g中において、室温で20分間攪拌した。

20

【0036】

（2）2.0gの脱イオン水を、1.15gのオルトリン酸（85%）に加えた。

【0037】

（3）0.220gの酢酸亜鉛[Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O]に、前記アルミニウムイソプロポキシドスラリーに、30分間連続攪拌しながら、滴下した。

【0038】

（4）前記リン酸水溶液を、前記（3）のスラリーに滴下し、30分間攪拌した。次いで、トリエチルアミン（Et<sub>3</sub>N、1.92g）を、アルミノホスフェートベースゲルに対し、室温で約30分間連続攪拌しながら、滴下し、該攪拌をさらに1時間続けて均一混合物を得た。次いで、該ゲルを、連続攪拌しながら、油浴上80 で乾燥して、水を蒸発させた。ゲルが濃厚になり、粘性を生じた時点で、テフロン（商標）製ロッドにより均質化した。この操作を該ゲルが乾燥するまで続けた。この場合の乾燥時間は、その合成条件により変化した（約0.45~1時間）。このようにして、白色固体（ドライゲル）が生成したが、このものは粉碎して微粉末とした。

30

【0039】

（5）この微粉末を小さなテフロン（商標）製カップ（高さ20mm、内径20mm）に入れた。このカップをテフロン（商標）ライニングしたオートクレーブ（23ml）に入れた。少量（ドライゲル1g当り約0.3g）のスチーム源としての水を、オートクレーブの底部に充填した。この場合、その外部水が該ドライゲルに直接接触しないようにした。

40

【0040】

次いで、該ゲルを、オープン中、175 で自己発生スチーム圧下、1日間加熱した。

得られた結晶化生成物は、蒸留水を用いる遠心法で洗浄し、100 で一夜乾燥した。

【0041】

次に、該生成物（ゼオライト）をマッフル炉に入れ、空気流通下（流速50ml/分）で加熱した。この場合、加熱温度は、1.5時間で室温から200 に上昇させ、この温度に2時間保持した。該温度を再び3時間かけて550 に上昇させた。この温度にさらに6時間保持し、最後に、該製品を室温（大気条件）に冷却した。

【0042】

このようにして得た製品（I）の純度及び結晶度を、粉末X線回折法（XRD）により

50

測定した。図3に示した様に、その純度は99%以上であり、その結晶度は99%以上であり、高純度、高結晶性の微粒子ゼオライトであることが確認された。

【0043】

なお、得られたZAPO-5のZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>比は0.185であり、平均粒子径は0.5 - 1.0 μmであった。

【0044】

比較例1

(水熱合成法によるZAPO-5の合成)

実施例1と同様の組成で水熱合成法によりZAPO-5の合成を試みた。

(1) アルミニウムイソプロポキシド2.045gを、脱イオン水2.02g中において、室温で20分間攪拌した。 10

【0045】

(2) 2.0gの脱イオン水を、1.15gのオルトリン酸(85%)に加えた。

【0046】

(3) 0.220gの酢酸亜鉛[Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O]に、前記アルミニウムイソプロポキシドスラリーに、30分間連続攪拌しながら、滴下した。

【0047】

(4) 前記リン酸水溶液を、前記(3)のスラリーに滴下し、30分間攪拌した。次いで、トリエチルアミン(Et<sub>3</sub>N、1.92g)を、アルミノホスフェートベースゲルに対し、室温で約30分間連続攪拌しながら、滴下し、該攪拌をさらに1時間続けて均一混合物を得た。この溶液をオートクレーブに入れ、175℃で1日加熱した。 20

【0048】

(5) 得られた結晶化生成物は、蒸留水を用いる遠心法で洗浄し、100℃で一夜乾燥した。

【0049】

(6) 次に、該生成物(ゼオライト)をマッフル炉に入れ、空気流通下(流速50ml/分)で加熱した。この場合、加熱温度は、1.5時間で室温から200℃に上昇させ、この温度に2時間保持した。該温度を再び3時間かけて550℃に上昇させた。この温度にさらに6時間保持し、最後に、該製品を室温(大気条件)に冷却した。

このようにして得た製品の純度及び結晶度を、粉末X線回折法(XRD)により測定した。図4に示したとおりいくつかの不純物に基づく回折ピークが認められた。得られたZAPO-5の平均粒子径は10 - 20 μmであった。 30

【0050】

実施例3

(VPT法によるZAPO-36の合成)

(1) アルミニウムイソプロポキシド3.76gを、脱イオン水3.7g中において、室温で20分間攪拌した。

【0051】

(2) 次いで、0.373gの酢酸亜鉛[Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O]を脱イオン水2.0g中に溶解した。 40

【0052】

(3) 2.0gの脱イオン水を1.15gのオルトリン酸(85%)に加えた。

【0053】

(4) 前記酢酸亜鉛水溶液を、前記アルミニウムイソプロポキシドスラリーに、30分間連続攪拌しながら、滴下した。

【0054】

(5) 前記リン酸水溶液を、前記(4)のスラリーに滴下し、30分間攪拌した。次いで、トリプロピルアミン(Pr<sub>3</sub>N、2.62g)を、アルミノホスフェートベースゲルに対し、室温で約30分間連続攪拌しながら、滴下し、該攪拌をさらに1時間続けて均一混合物を得た。次いで、該ゲルを、連続攪拌しながら、油浴上80℃で乾燥して、水を蒸発 50

させた。ゲルが濃厚になり、粘性を生じた時点で、テフロン（商標）製ロッドにより均質化した。この操作を該ゲルが乾燥するまで続けた。この場合の乾燥時間は、その合成条件により変化した（約0.45～1時間）。このようにして、白色固体（ドライゲル）が生成したが、このものは粉碎して微粉末とした。

【0055】

（6）この微粉末を小さなテフロン（商標）製カップ（高さ20mm、内径20mm）に入れた。このカップをテフロン（商標）ライニングしたオートクレーブ（23ml）に入れた。少量（ドライゲル1g当り約0.3g）のスチーム源としての水を、オートクレーブの底部に充填した。この場合、その外部水が該ドライゲルに直接接触しないようにした。

10

【0056】

次いで、該ゲルを、オーブン中105℃で2日、140℃で自己発生スチーム圧下、1日間加熱した。

【0057】

得られた結晶化生成物は、蒸留水を用いる遠心法で洗浄し、100℃で一夜乾燥した。

【0058】

次に、該生成物（ゼオライト）をマッフル炉に入れ、空気流通下（流速50ml/分）で加熱した。この場合、加熱温度は、1.5時間で室温から200℃に上昇させ、この温度に2時間保持した。該温度を再び3時間かけて550℃に上昇させた。この温度にさらに6時間保持し、最後に、該製品を室温（大気条件）に冷却した。

20

【0059】

このようにして得たZAPO-36の純度及び結晶度を、粉末X線回折法（XRD）により測定した。図5に示した様に、その純度は99%以上であり、その結晶度は99%以上であり、高純度、高結晶性の微粒子ゼオライトであることが確認された。

【0060】

なお、得られたZAPO-36におけるZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>比は0.15であり、平均粒子径は0.1～1.0μmであった。

【0061】

比較例2

実施例3と同様の組成で水熱合成法によりZAPO-36の合成を試みた。

30

（1）アルミニウムイソプロポキシド3.76gを、脱イオン水3.7g中において、室温で20分間攪拌した。

【0062】

（2）次いで、0.373gの酢酸亜鉛[Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O]を2.0gH<sub>2</sub>O中に溶解した。

【0063】

（3）1.5gの脱イオン水を2.305gのオルトリン酸（85%）に加えた。

【0064】

（4）前記酢酸亜鉛水溶液を、前記アルミニウムイソプロポキシドスラリーに、30分間連続攪拌しながら、滴下した。

40

【0065】

（5）前記リン酸水溶液を、前記（4）のスラリーに滴下し、30分間攪拌した。次いで、トリプロピルアミン（Pr<sub>3</sub>N、2.62g）を、アルミノホスフェートベースゲルに対し、室温で約30分間連続攪拌しながら、滴下し、該攪拌をさらに1時間続けて均一混合物を得た。この溶液をオートクレーブに入れ、105℃で2日加熱し、その後140℃で1日加熱した。

【0066】

（6）得られた結晶化生成物は、蒸留水を用いる遠心法で洗浄し、100℃で一夜乾燥した。

【0067】

50



次に、該生成物（ゼオライト）をマッフル炉に入れ、空気流通下（流速 50 ml / 分）で加熱した。この場合、加熱温度は、1.5 時間で室温から 200 に上昇させ、この温度に 2 時間保持した。該温度を再び 3 時間かけて 550 に上昇させた。この温度にさらに 6 時間保持し、最後に、該製品を室温（大気条件）に冷却した。

【0068】

このようにして得た製品の純度及び結晶度を、粉末 X 線回折法（XRD）により測定した。図 6 に示したとおりいくつかの不純物に基づく回折ピークが認められた。得られた ZAPO-36 の平均粒子径は 10 - 20 μm であった。

【0069】

応用例 1

10

（ビフェニルのイソプロピル化）

実施例 1 で得た ZAPO-5（0.25 g）をビフェニル（7.7 g、50 mmol）とともにオートクレーブに入れ、内部を窒素で洗浄した。オートクレーブを 250 まで加熱し、プロピレン 8 atm を導入した。その後、攪拌を行うことによりイソプロピル化を行った。反応終了後、オートクレーブを冷却し、過剰のプロピレンをパージした後、反応生成物をガスクロマトグラフにより分析した。

【0070】

生成物中にはイソプロピルビフェニル（IPBP）及びジイソプロピルビフェニル（DIPB）の生成が確認された。この際の反応率は 9%、ジイソプロピルビフェニル中の 4, 4'-ジイソプロピルビフェニルの選択率は 69% であった。

20

【0071】

応用例 2

（ビフェニルのイソプロピル化）

実施例 3 で得た ZAPO-36（0.25 g）をビフェニル（7.7 g、50 mmol）とともにオートクレーブに入れ、内部を窒素で洗浄した。オートクレーブを 250 まで加熱し、プロピレン 8 atm を導入した。その後、攪拌を行うことによりイソプロピル化を行った。反応終了後、オートクレーブを冷却し、過剰のプロピレンをパージした後、反応生成物をガスクロマトグラフにより分析した。

【0072】

生成物中にはイソプロピルビフェニル（IPBP）及びジイソプロピルビフェニル（DIPB）の生成が確認された。この際の反応率は 45%、ジイソプロピルビフェニル中の 4, 4'-ジイソプロピルビフェニルの選択率は 38% であった。

30

【図面の簡単な説明】

【0073】

【図 1】本発明の実施説明図を示す。

【図 2】VPT 法により合成した ZAPO-5 の X 線回折を示す。

【図 3】SAC 法により合成した ZAPO-5 の X 線回折を示す。

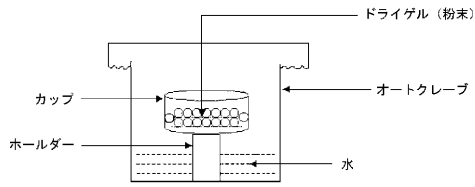
【図 4】水熱合成法により合成した ZAPO-5 の X 線回折を示す。

【図 5】VPT 法により合成した ZAPO-36 の X 線回折を示す。

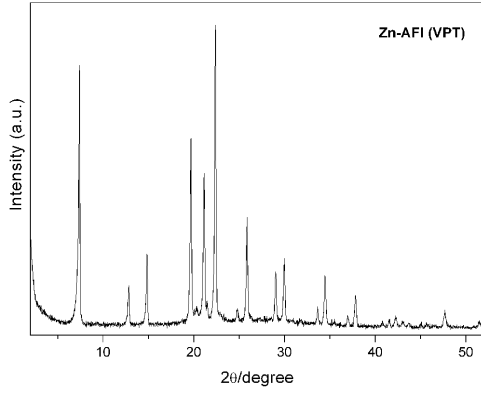
【図 6】水熱合成法により合成した ZAPO-36 の X 線回折を示す。

40

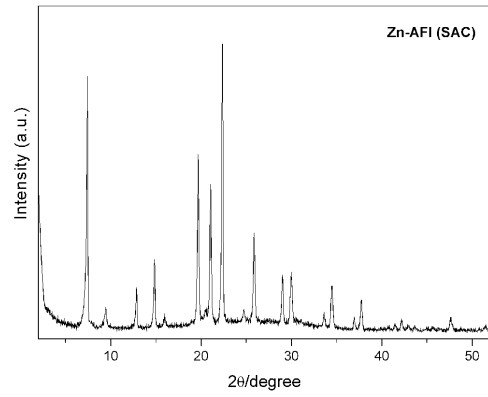
【 図 1 】



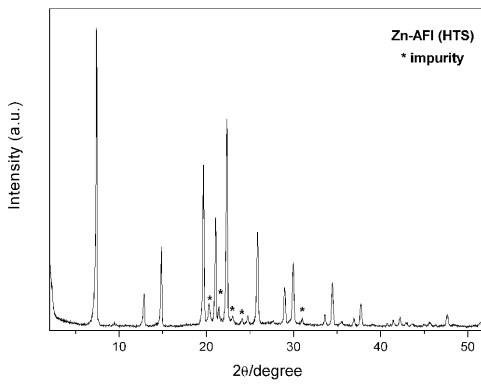
【 図 2 】



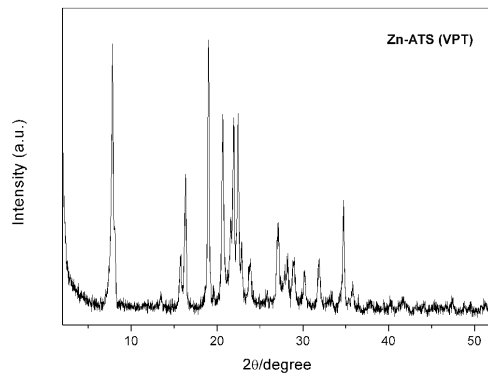
【 図 3 】



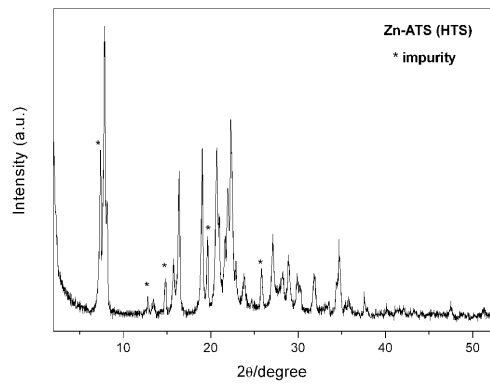
【 図 4 】



【 図 5 】



【 図 6 】



---

フロントページの続き

F ターム(参考) 4G069 AA02 AA08 BA07A BA07B BC35A BC35B BE14C CB25 CB41 CB62  
CC07 DA08 EA01Y FA01 ZA40A ZA40B ZB01 ZB07 ZB09 ZC01  
4G073 BA52 BA57 BA70 BD01 CZ58 FB21 FB50 FD01 FD15 FD21  
FD24 GA03 UA03 UA04  
4G169 AA02 AA08 BA07A BA07B BC35A BC35B BE14C CB25 CB41 CB62  
CC07 DA08 EA01Y FA01 ZA40A ZA40B ZB01 ZB07 ZB09 ZC01