

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4026884号  
(P4026884)

(45) 発行日 平成19年12月26日(2007.12.26)

(24) 登録日 平成19年10月19日(2007.10.19)

(51) Int. Cl.		F I	
<b>CO1B 39/02</b>	<b>(2006.01)</b>	CO1B 39/02	
<b>BO1J 29/04</b>	<b>(2006.01)</b>	BO1J 29/04	M

請求項の数 8 (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願平9-122830	(73) 特許権者	000000033 旭化成株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号
(22) 出願日	平成9年4月28日(1997.4.28)	(73) 特許権者	000173924 財団法人野口研究所 東京都板橋区加賀1-8-1
(65) 公開番号	特開平10-72212	(74) 代理人	100068238 弁理士 清水 猛
(43) 公開日	平成10年3月17日(1998.3.17)	(74) 代理人	100095902 弁理士 伊藤 穰
審査請求日	平成16年4月13日(2004.4.13)	(74) 代理人	100103436 弁理士 武井 英夫
(31) 優先権主張番号	特願平8-166623	(74) 代理人	100108693 弁理士 鳴井 義夫
(32) 優先日	平成8年6月7日(1996.6.7)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 メソポア分子ふるい、およびその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

分子ふるいを形成する金属酸化物骨格のケイ素原子に直接結合した、置換基を含む炭化水素基を有するメソポア分子ふるいであって、該炭化水素基の存在量が該金属酸化物1モルあたり0.01~0.6モルであることを特徴とするメソポア分子ふるい。

【請求項2】

金属酸化物が酸化ケイ素単体である請求項1記載のメソポア分子ふるい。

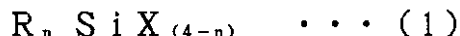
【請求項3】

金属酸化物が酸化ケイ素と、酸化アルミニウム、酸化ホウ素、酸化チタンから選ばれた少なくとも一種の酸化物との複合物である請求項1記載のメソポア分子ふるい。

【請求項4】

テンプレート共存下、次式で示されるシラン化合物と金属酸化物および/またはその前駆体より合成することを特徴とする分子ふるい骨格中のケイ素に炭化水素基が結合したメソポア分子ふるいの製造方法。

## 【化 1】



R ; 炭素数 1～16 の炭化水素基あるいは N、O、P、ハロゲンを含む基で  
置換された置換炭化水素基から選ばれた炭化水素基

n ; 1、2 あるいは 3

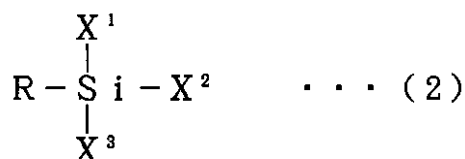
X ; 炭素数 1～6 のアルコキシ基、フェノキシ基、水酸基、ハロゲン基から  
選ばれたもので、同一あるいは異なったものでも良い

10

## 【請求項 5】

シラン化合物が次式で示される請求項 4 に記載のメソポア分子ふるいの製造方法。

## 【化 2】



R ; 炭素数 1～16 の炭化水素基あるいは N、O、P、ハロゲンを含む基で  
置換された置換炭化水素基から選ばれた炭化水素基

$X^1$ 、 $X^2$ 、 $X^3$  ; 炭素数 1～6 のアルコキシ基、フェノキシ基、水酸基、  
ハロゲン基から選ばれたもの

20

## 【請求項 6】

金属酸化物が酸化ケイ素である請求項 4 に記載のメソポア分子ふるいの製造方法。

## 【請求項 7】

金属酸化物が酸化ケイ素と、酸化アルミニウム、酸化ホウ素、酸化チタンから選ばれた少なくとも一種の酸化物との複合物である請求項 4 に記載のメソポア分子ふるいの製造方法。

30

## 【請求項 8】

シラン化合物がモノアルキルトリアルコキシシランまたはモノアリールトリアルコキシシランである請求項 4 に記載のメソポア分子ふるいの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は、メソポア分子ふるい、およびその製造方法に関する。

40

## 【0002】

## 【従来の技術】

メソポア分子ふるい（モレキュラシーブ）はメソポア領域に均一な細孔径を有する無機多孔体として触媒、吸着剤等広い用途が期待されている新しい素材である。これらメソポアモレキュラシーブの合成法としては米国特許第 5098684 号明細書、同第 5102643 号明細書、同第 5108725 号明細書、特表平 5 - 503499 号公報等には長鎖のアルキル基を有する 4 級アンモニウム塩あるいはフォスフォニウム塩をテンプレートとし用い水熱合成により合成する方法が開示され知られている。

## 【0003】

また、特開平 4 - 238810 号公報には層状シリカより長鎖のアルキルアンモニウムカ

50

チオンを用いイオン交換法により合成する方法が開示されている。

また、特開平5-254827号公報には合成されたメソポア分子ふるいを後処理として骨格を形成するシラノール基等を利用し、メチル基などを有するシランカップリング剤で処理し、アルキルシリル基を付加し、細孔径を制御したり、トリメチル基などを有するシリル基を付加することが開示されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の課題は、分子ふるい骨格を形成するケイ素に直接結合した炭化水素基を有する新規なメソポア分子ふるい、およびその製造方法を提供することである。

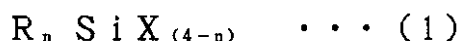
【0005】

【課題を解決するための手段】

本発明の第1は、分子ふるいを形成する金属酸化物骨格のケイ素原子に直接結合した炭化水素基を有するメソポア分子ふるいであって、該炭化水素基の存在量が該金属酸化物1モルあたり0.01~0.6モルであることを特徴とするメソポア分子ふるいであり、本発明の第2は、テンプレート共存下、次式で示されるシラン化合物と金属酸化物および/またはその前駆体より合成することを特徴とする分子ふるい骨格中のケイ素に炭化水素基が結合したケイ素含有メソポア分子ふるいの製造方法である。

【0006】

【化3】



R ; 炭素数1~16の炭化水素基あるいはN、O、P、ハロゲンを含む基で  
置換された置換炭化水素基から選ばれた炭化水素基

n ; 1、2あるいは3

X ; 炭素数1~6のアルコキシ基、フェノキシ基、水酸基、ハロゲン基から  
選ばれたもので、同一あるいは異なったものでも良い

【0007】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明のメソポア分子ふるいとは、メソポア領域中の1.5-10nmに均一な細孔径を有する多孔質体であって、骨格を形成するケイ素に直接結合した炭化水素基を有するメソポア分子ふるいである。

本発明で用いられるシラン化合物としては、前記の(1)で示されるものであって、Rで示される炭化水素基とは炭素数1~16の炭化水素基、あるいはN、O、S、P、ハロゲンを含む基で置換された置換炭化水素基が挙げられる。

具体的に、炭化水素基とは、単素数1~16の飽和あるいは不飽和炭化水素基、またはN、O、S、P、ハロゲンを含む基で置換された単素数1~16の置換炭化水素基であって、置換炭化水素基としてはN、O、S、Pのいずれかのヘテロ原子を含む複素環を有する炭化水素基および-OH、-SH、-OR'、-SR'、-COOR'、-OCOR'、-NO<sub>2</sub>、-SO<sub>2</sub>、-SO<sub>3</sub>H、-PO(OH)<sub>2</sub>の各基、ハロゲン等で置換された飽和あるいは不飽和の炭化水素基を挙げることができる。但しR'は飽和あるいは不飽和の炭化水素基を表わす。

【0008】

具体的には、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、ウンデシル、ドデシル、トリデシル、テトラデシル、ペンタデシル、ヘキサデシルの各鎖状アルキル基、シクロヘキシル、シクロオクチル等の環式炭化水素基、およびビニル、プロベニル、ブテニル、ペンテニル、ヘキセニル、ヘプテニル、オ

10

20

30

40

50

クテニル、ノネニル、デセニル、ウンデセニル、ドデセニル、トリデセニル、テトラデセニル、ペンタデセニル、ヘキサデセニルの各不飽和脂肪族炭化水素基、シクロペンテニル、シクロペンタジエニル、シクロヘキセニル、シクロヘキサジエニル、シクロオクタジエニル等のシクロオレフィン基およびシクロ環置換のアルキル基、フェニル、トリル、キシリル、ナフチル、メチルナフチル等のアリール基および芳香族置換のアルキル基など及びこれらのハロゲン置換基、例えば、パーフルオロアルキル基、ヒドロフルオロアルキル基、クロロ置換アルキル基、具体例としては3-クロロプロピル基、トリフルオロプロピル基、ペンタフルオロブチル基、ヘプタフルオロペンチル基、ヘプタデカフルオロテトラヒドロデシル基等を挙げることができる。

【0009】

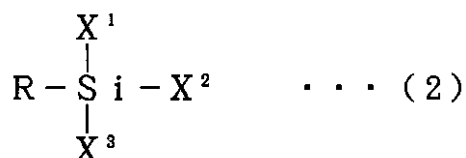
Xで示される置換基は炭素数1~6のアルコキシ基、アリーロキシ基、水酸基、ハロゲンから選ばれたもので同一であっても異なっても良い。アルコキシ基としてはメトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ、ペンチルオキシ、ヘキシルオキシ等のアルコキシ基、フェノキシ基を挙げることができる。好ましくはメトキシ、エトキシ基である。

nは1から3の整数であって、例えばnが1の場合はトリアルコキシアルキルシラン、nが2の場合はジアルコキシジアルキルシラン、nが3の場合はモノアルコキシトリアルキルシラン等である。nが1の場合はより強固に骨格に組み込まれるので好ましい。

好ましいシラン化合物としては、下記式(2)で表されるものであって、より具体的な化合物としては、モノアルキルトリアルコキシシランまたはモノアリールトリアルコキシシランである。

【0010】

【化4】



R；炭素数1~16の炭化水素基あるいはN、O、P、ハロゲンを含む基で置換された置換炭化水素基から選ばれた炭化水素基

X<sup>1</sup>、X<sup>2</sup>、X<sup>3</sup>；炭素数1~6のアルコキシ基、フェノキシ基、水酸基、ハロゲン基から選ばれたもの

【0011】

メソポア体を合成するテンプレートとしては公知のメソポア体の合成に用いられる界面活性剤、例えば、長鎖の4級アンモニウム塩、長鎖のアルキルアミンN-オキサイド、長鎖のスルホン酸塩、ポリエチレングリコールアルキルエーテル、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル等のいずれであっても良い。

本発明でいう金属酸化物および/またはその前駆体としては、酸化ケイ素単体あるいは酸化ケイ素と下記に挙げる金属の酸化物との複合物および/またはその前駆体を意味するものとする。

【0012】

ケイ素以外の金属種としては、2族のマグネシウム、カルシウム等のアルカリ土類金属元素、亜鉛、3族のホウ素、アルミニウム、ガリウム、イットリウム、希土類元素、4族のチタン、ジルコニウム、ゲルマニウム、錫、5族のリン、バナジウム、6族のクロム、モリブデン、タングステン、7族のマンガン、テルル、レニウム、8族の鉄、コバルト、ニッケル、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、白金等の貴金属元素、等を挙げることができる。好ましくは、ホウ素、アルミニウム、希土類元素、チタン、バナジウムを挙げることができる。

10

20

30

40

50

## 【0013】

これら金属元素(M)とケイ素の原子比(Si/M)としては、通常10以上が用いられる。その前駆体としては、これら金属の硝酸塩、硫酸塩、塩酸塩等の無機塩、酢酸塩、プロピオン酸塩、ナフテン酸塩等カルボン酸塩、4級アルキルアルモニウム等の有機アンモニウム金属塩、或いはアルコキサイド、水酸化物等金属化合物が挙げられる。特に金属アルコキサイドが好都合に用いられる。

本発明の合成方法において、溶媒として水、アルコール、ジオールの1種以上が通常用いられるが水を含んだ水系溶媒が好ましい。

## 【0014】

シラン化合物以外のシリカ源としては、メトキシ、エトキシ、プロポキシ等からなるテトラアルコキシシラン、シリカパウダー、水ガラス、コロイダルシリカ等が通常用いられる。

10

更に、公知の方法と同様に細孔径を変化させるために有機助剤として炭素数6~20の芳香族炭化水素、炭素数5~20の脂環式炭化水素、炭素数3~16の脂肪族炭化水素およびこれらのアミンならびにハロゲン置換体、例えば、ドデカン、ヘキサデカン、シクロドデカン、トリメチルベンゼン、トリエチルベンゼン等を加えることができる。

## 【0015】

これら反応に用いられるシリカ源(前記のシラン化合物を含む)、他の金属酸化物源、テンプレート、溶媒からなる反応混合物の組成としては、前記のシラン化合物/(金属酸化物および/またはその前駆体)のモル比が0.01~0.6、好ましくは0.02~0.50、より好ましくは0.05~0.40であり、ケイ素/金属元素原子比が5以上、好ましくは10以上、シリカ/テンプレートのモル比が1~30、好ましくは1~10であり、溶媒/テンプレートモル比が1~1000、好ましくは5~500の範囲である。

20

## 【0016】

金属酸化物及びその前駆体、テンプレート等において、各々2種以上からなる場合には各々平均モル分子量を用いて表す。

本発明方法の合成条件は、反応温度としては室温(20℃)~180℃、好ましくは室温~100℃の範囲であり、反応時間としては5~100時間、好ましくは10~50時間の範囲が用いられる。

反応生成物は、通常濾過により分離し、十分に水洗後、乾燥し、次いで含有しているテンプレートをアルコール等の有機溶媒により抽出除去する等の方法で除去し、炭素-ケイ素結合を有するメソポア分子ふるいを得ることができる。

30

## 【0017】

本発明方法で合成した炭素-ケイ素結合を有するメソポア体は必要ならば更に通常用いられる、例えば、テトラアルコキシシラン、モノアルキルキルトリアルコキシシラン、ジアルキルジアルコキシシラン、トリアルキルアルコキシシラン等のシランカップリング剤、或いはアルミニウム、ほう素等のアルコキサイド等の表面処理剤で処理し、表面を改質したり、細孔径を制御することができる。

本発明のメソポア分子ふるいは、分子ふるいを形成する金属酸化物骨格のケイ素原子に直接結合した炭化水素基を有するメソポア分子ふるいであって、該炭化水素基が該金属酸化物1モルあたり0.01~0.6モル存在し、下記の如き特徴を有している。

40

## 【0018】

すなわち、本発明のメソポア分子ふるいは、炭化水素基の種類、量を調製することで容易に疎水性等の制御が可能であるし、炭化水素基を有し、かつ触媒活性成分等を組み込むことも可能である等の特徴を有している。

本発明のメソポア分子ふるいは触媒、吸着剤等広い範囲の用途に用いることができる。例えば、酸機能、酸化還元機能を有する触媒活性成分等をメソポア骨格に有するもの、あるいはイオン交換法や含浸法で担持付加したものは疎水性の反応場を有する触媒として有用であるし、ケイ素に結合した炭化水素基を用い均一触媒である有機金属錯体等を固定化する触媒担体としての利用、制御された疎水性の吸着剤として種々の有機化合物の吸着用、

50

あるいは制御された水分の吸着用、例えば、調湿材料等に用いることができる。

#### 【0019】

##### 【発明の実施の形態】

以下に実施例などを挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれら実施例などにより何ら限定されるものではない。

実施例中のX線回折パターンは理学電機社製RADI I型を用い、比表面積、細孔分布測定はカルロエルバ社製ソートマチック1800型装置を用い、窒素を用いたBET法並びにBJH法で求められる微分分布のピーク径を細孔径として示した。赤外吸収スペクトルは、パーキンエルマー1600型分光光度計を用いて測定した。熱分析は、島津製作所製TGA-50、DTA-50型熱分析装置を用いて昇温速度15 /minで測定した。

10

#### 【0020】

##### (実施例1)

500mlのビーカーを用い、蒸留水100gにエタノール80gおよびドデシルアミン10gを添加し、溶解させ、ついで攪拌下にテトラエチルオルトシリケート27.4gとメチルトリエトキシシラン11.8gを添加し、30分間攪拌するとスラリー状になり、これを30℃下20時間静置反応させた。反応混合物を濾過、水洗後、110℃、5時間乾燥し、白色粉末状生成物15.5gを得た。この乾燥生成物に含まれるテンプレート(アミン)を除去し、メソポア体を得るため乾燥生成物5gをエタノール750mlに分散させ60℃下で1時間抽出処理し、濾過する操作を3回繰り返した。ついでアルコールで洗淨し、100℃、3時間乾燥させメチル基を有するシリカメソポア分子ふるい3.4gを得た。この粉末は撥水性を示し、水に加えると表面に浮かぶ性質を有していた。

20

#### 【0021】

粉末X線回折パターンは、d値=32.5オングストロームに強いピークを示した。窒素吸脱着法による比表面積、細孔分布を測定した結果、比表面積は1000m<sup>2</sup>/g、細孔径は2.1nmであった。赤外吸収スペクトルの測定では1270cm<sup>-1</sup>近辺にC-H<sub>3</sub>-Si基の変角振動に帰属できる吸収ピークが認められた。示差熱重量分析(空气中、15 /minの昇温速度で測定)測定での結果は620℃近辺に重量減と発熱ピークが見られた。

30

#### 【0022】

##### (実施例2)

実施例1同様に、但し、テトラエチルオルトシリケートを33.2gに、メチルトリエトキシシランを7.2gに替えて実施した。実施例1同様に処理し17.1gの乾燥生成物を得た。この乾燥試料5gを実施例1同様に抽出処理し、メチル基を含有するシリカメソポア体3.5gを得た。

抽出試料の粉末X線回折パターンは、d値=32.8オングストロームに強いピークを示した。

窒素吸脱着法による比表面積、細孔分布を測定した結果、比表面積は1100m<sup>2</sup>/g、細孔径は2.4nmであった。なお、乾燥試料を550℃で仮焼したものは撥水性を示さず粉末X線回折ピークは、d値=31.4オングストロームと縮小傾向を示し、細孔径も2.1nmと縮小傾向が見られた。

40

#### 【0023】

##### (実施例3)

実施例1同様に、但し、テトラエチルオルトシリケートを37.3gに、メチルトリエトキシシランを3.6gに替えて実施した。実施例1同様に処理し、17.8gの乾燥生成物を得た。この乾燥試料5gを実施例1同様に抽出処理しメチル基を含有するシリカメソポア分子ふるい3.4gを得た。

抽出試料の粉末X線回折パターンは、d値=33.5オングストロームに強いピークを示した。

50

窒素吸脱着法による比表面積、細孔分布を測定した結果、比表面積は  $1040 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、細孔径は  $2.5 \text{ nm}$ であった。

【0024】

(実施例4)

実施例1同様に、但し、テンプレートとしてドデシルアミンに替えてデシルアミン  $10 \text{ g}$ を用いて実施した。実施例1同様に処理し、 $16.4 \text{ g}$ の白色粉末を得た。この白色粉末  $5 \text{ g}$ を実施例1同様にテンプレートを除去し  $3.5 \text{ g}$ のメチル基を含むシリカメソポア分子ふるいを得た。

粉末X線回折パターンは、 $d$ 値 =  $29.6$  オングストロームに強いピークを示した。

窒素吸脱着法による比表面積、細孔分布を測定した結果、比表面積は  $1020 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、細孔径は  $1.9 \text{ nm}$ であった。

10

【0025】

(実施例5)

実施例1同様に、但し、テンプレートとしてドデシルアミンに替えてテトラデシルアミン  $11.6 \text{ g}$ を用いて実施した。実施例1同様に処理し、 $15.0 \text{ g}$ の白色粉末を得た。この白色粉末  $5 \text{ g}$ を実施例1同様にテンプレートを除去し、 $3.8 \text{ g}$ のメチル基を含むシリカメソポア分子ふるいを得た。

粉末X線回折パターンは、 $d$ 値 =  $34.0$  オングストロームに強いピークを示した。

窒素吸脱着法による比表面積、細孔分布を測定した結果、比表面積は  $970 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、細孔径は  $2.1 \text{ nm}$ であった。

20

【0026】

(実施例6)

実施例1同様に、但し、テンプレートとしてドデシルアミンに替えてヘキサデシルアミン  $13.0 \text{ g}$ を用い、エタノールを  $90 \text{ ml}$ に替えて実施した。実施例1同様に処理し、 $17.1 \text{ g}$ の白色粉末を得た。この白色粉末  $5 \text{ g}$ を実施例1同様にテンプレートを除去し  $3.3 \text{ g}$ のメチル基を含むシリカメソポア分子ふるいを得た。

粉末X線回折パターンは、 $d$ 値 =  $36.7$  オングストロームに強いピークを示した。

窒素吸脱着法による比表面積、細孔分布を測定した結果、比表面積は  $980 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、細孔径は  $2.3 \text{ nm}$ であった。

30

【0027】

(実施例7)

実施例2同様に、但し、メチルトリエトキシシランに替えてエチルトリエトキシシラン  $7.6 \text{ g}$ を用いて実施し、 $17.5 \text{ g}$ の乾燥試料を得た。その  $10 \text{ g}$ を実施例2同様に抽出処理し、 $6.7 \text{ g}$ の白色粉末を得た。この粉末は親水性を示し、水に懸濁すると表面に浮かぶ性質を有していた。

粉末X線回折パターンは、 $d$ 値 =  $32.9$  オングストロームに強いピークを示した。

窒素吸脱着法による比表面積、細孔分布を測定した結果、比表面積は  $1050 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、細孔径は  $2.2 \text{ nm}$ であった。

【0028】

(実施例8)

実施例2同様に、但し、メチルトリエトキシシランに替えて $n$ -オクチルトリエトキシシラン  $9.6 \text{ g}$ を用いて実施し、 $20.6 \text{ g}$ の乾燥試料を得た。その  $10 \text{ g}$ を実施例2同様に抽出処理し、 $6.2 \text{ g}$ の白色粉末を得た。この粉末は親水性を示し、水に加えると水表面に浮かぶ性質を有していた。

粉末X線回折パターンは、 $d$ 値 =  $35.3$  オングストロームに強いピークを示した。

窒素吸脱着法による比表面積、細孔分布を測定した結果、比表面積は  $990 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、細孔径は  $2.2 \text{ nm}$ であった。

40

【0029】

(実施例9)

実施例2同様に、但し、メチルトリエトキシシランに替えてフェニルトリエトキシシラン

50

9.6 gを用いて実施し、19.2 gの乾燥試料を得た。その10 gを実施例2同様に抽出処理し、6.5 gの白色粉末を得た。この粉末は撥水性を示し水に加えると表面に浮かぶ性質を有していた。

粉末X線回折パターンは、d値 = 32.5 オングストロームに強いピークを示した。

窒素吸脱着法による比表面積、細孔分布を測定した結果、比表面積は1000 m<sup>2</sup> / g、細孔径は2.2 nmであった。

赤外吸収スペクトルの測定結果では、1430 cm<sup>-1</sup>および1130 cm<sup>-1</sup>近辺にフェニルケイ素結合に起因する吸収ピークが認められた。

#### 【0030】

(実施例10)

実施例2同様に、但し、1000 mlのビーカーを用いて蒸留水300 gにエタノール240 gおよびドデシルアミン30 gを添加、溶解させ、次いで攪拌下にテトラエチルオルトシリケート99.6 gとメチルトリエトキシシラン21.6 gを添加し、次いでアルミニウムイソプロポキシド8.2 gを添加し、約30分間攪拌するとスラリー状になり、これを30℃下、22時間静置反応させた。反応生成混合物を濾過、水洗後、110℃、5時間乾燥し、白色粉末状生成物58 gを得た。この乾燥生成物に含まれるテンプレート(アミン)を除去し、メソポア体を得るため乾燥生成物5 gを塩酸酸性のエタノール750 ml (HCl 0.1 mol / l 溶液)に分散させ60℃下で1時間抽出処理し、濾過する操作を更に2回繰り返した。次いでアルコールで洗浄し、100℃、3時間乾燥させメチル基を有するシリカ・アルミナメソポア分子ふるい3.1 gを得た。この粉末は撥水性を示し、水に加えると表面に浮かぶ性質を有していた。

#### 【0031】

粉末X線回折パターンは、d値 = 33.0 オングストロームに強いピークを示した。

蛍光X線分光分析法によるケイ素/アルミニウム原子比は1.4であった。

窒素吸脱着法による比表面積、細孔分布を測定した結果、比表面積は920 m<sup>2</sup> / g、細孔径は2.2 nmであった。

#### 【0032】

(実施例11)

実施例10同様に、但し、アルミニウムイソプロポキシドに替えてテトラエチルオルトチタネート2.28 gを用いて実施した。実施例2同様に処理し、乾燥白色粉末55.6 gを得た。その白色粉末5 gを実施例2同様に抽出処理し3.4 gのメソポア分子ふるいを得た。この粉末は撥水性を示し、水に加えると表面に浮かぶ性質を示した。

粉末X線回折パターンは、d値 = 32.5 オングストロームに強いピークを示した。

蛍光X線分光分析法によるケイ素/チタニウム原子比は6.5であった。

窒素吸脱着法による比表面積、細孔分布を測定した結果、比表面積は1100 m<sup>2</sup> / g、細孔径は2.2 nmであった。

#### 【0033】

(実施例12)

実施例2同様に、但し、メチルトリエトキシシランに替えて3-トリフルオロプロピルトリメトキシシラン8.4 gを用いて実施し、19.9 gの乾燥試料を得た。その10 gを実施例2同様に抽出処理し、6.5 gの白色粉末を得た。この粉末は撥水性を示し水に加えると表面に浮かぶ性質を有していた。

粉末X線回折パターンは、d値 = 32.1 オングストロームに強いピークを示した。

窒素吸脱着法による比表面積、細孔分布を測定した結果、比表面積は1100 m<sup>2</sup> / g、細孔径は2.3 nmであった。

赤外吸収スペクトルの測定結果では1320 cm<sup>-1</sup>、1269 cm<sup>-1</sup>および1218 cm<sup>-1</sup>近辺にCF<sub>3</sub>基に起因する吸収ピークが認められた。

#### 【0034】

(実施例13)

実施例2同様に、但し、メチルトリエトキシシランに替えて3-クロロプロピルトリエト

10

20

30

40

50



キシシラン 9.6 g を用いて実施し、20 g の乾燥試料を得た。その 10 g を実施例 2 同様に抽出処理し、7 g の白色粉末を得た。この粉末は撥水性を示し水に加えると表面に浮かぶ性質を有していた。

粉末 X 線回折パターンは、 $d$  値 = 34.6 オングストロームに強いピークを示した。

窒素吸脱着法による比表面積、細孔分布を測定した結果、比表面積は  $900 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、細孔径は 2.3 nm であった。

【0035】

(実施例 14)

実施例 2 同様に、但し、テトラエチルオルトシリケート 38 g とメチルトリエトキシシランに替えて 3-シクロペンタジエニルプロピルトリエトキシシラン (ダイマー) 5.4 g を用いて実施し、18 g の乾燥試料を得た。その 10 g を実施例 1 同様にアルコール抽出処理し、6.9 g の白色粉末を得た。この粉末は撥水性を示し水に加えると表面に浮かぶ性質を有していた。

粉末 X 線回折パターンは、 $d$  値 = 33 オングストロームに強いピークを示した。

窒素吸脱着法による比表面積、細孔分布を測定した結果、比表面積は  $850 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、細孔径は 2.0 nm であった。

【0036】

(実施例 15)

実施例 2 同様に、但し、メチルトリエトキシシランに替えてドデシルトリエトキシシラン 12 g を用いて実施し、21 g の乾燥試料を得た。その 10 g を実施例 1 同様にアルコール抽出処理し、7.2 g の白色粉末を得た。この粉末は撥水性を示し水に加えると表面に浮かぶ性質を有していた。

粉末 X 線回折パターンは、 $d$  値 = 39 オングストロームに強いピークを示した。

窒素吸脱着法による比表面積、細孔分布を測定した結果、比表面積は  $830 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、細孔径は 2.6 nm であった。

【0037】

(実施例 16)

実施例 2 同様に、但し、ドデシルアミンとともに  $n$ -ドデカン を 6 g 添加し同様に合成しメチル基を有するシリカメソポア分子ふるいの乾燥試料 18 g を得た。その 10 g を実施例 1 同様にアルコール抽出処理し、6.2 g の白色粉末を得た。この粉末は撥水性を示し水に加えると表面に浮かぶ性質を有していた。

粉末 X 線回折パターンは、 $d$  値 = 36 オングストロームに強いピークを示した。

窒素吸脱着法による比表面積、細孔分布を測定した結果、比表面積は  $860 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、細孔径は 3 nm であった。

【0038】

(実施例 17)

実施例 2 同様に、但し、メチルトリエトキシシランに替えてジメチルジエトキシシラン 5.9 g を用い同様に合成しメチル基を有するシリカメソポア分子ふるいの乾燥試料 15 g を得た。その乾燥試料 10 g を実施例 1 同様にアルコール抽出処理し、7.2 g の白色粉末を得た。この粉末は撥水性を示し水に加えると表面に浮かぶ性質を有していた。

粉末 X 線回折パターンは、 $d$  値 = 32.6 オングストロームに強いピークを示した。

窒素吸脱着法による比表面積、細孔分布を測定した結果、比表面積は  $1060 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、細孔容積は  $0.76 \text{ cc} / \text{g}$ 、細孔径は 2.3 nm であった。

赤外吸収スペクトルでは  $1265 \text{ cm}^{-1}$  近辺に Si-CH<sub>3</sub> 基に起因する吸収ピークが観測された。

【0039】

(実施例 18)

実施例 2 同様に、但し、メチルトリエトキシシランに替えてトリメチルエトキシシラン 9.4 g を用い同様に合成しメチル基を有するシリカメソポア分子ふるいの乾燥試料 15 g を得た。その乾燥試料 10 g を実施例 1 同様にアルコール抽出処理し、6.9 g の白色粉

10

20

30

40

50

末を得た。この粉末は撥水性を示し水に加えると表面に浮かぶ性質を有していた。  
 粉末 X 線回折パターンは、 $d$  値 = 33.4 オングストロームに強いピークを示した。  
 窒素吸脱着法による比表面積、細孔分布を測定した結果、比表面積は  $900 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、細孔容積は  $0.65 \text{ cc} / \text{g}$ 、細孔径は  $2.2 \text{ nm}$ であった。  
 赤外吸収スペクトルでは  $1255 \text{ cm}^{-1}$  近辺に  $\text{Si}-\text{CH}_3$  基に起因する吸収ピークが観測された。

## 【0040】

(実施例19)

実施例2同様に、但し、メチルトリエトキシシランに替えてオクチルジメチルクロロシラン  $16.5 \text{ g}$  を用い同様に但し、アンモニア水を添加し、 $\text{PH}$  を  $10$  に調整し合成しオクチルジメチルシリル基を有するシリカメソポア分子ふるいの乾燥試料  $14.5 \text{ g}$  を得た。  
 その乾燥試料  $10 \text{ g}$  を実施例1同様にアルコール抽出処理し、 $7.9 \text{ g}$  の白色粉末を得た。  
 この粉末は撥水性を示し水に加えると表面に浮かぶ性質を有していた。  
 粉末 X 線回折パターンは、 $d$  値 =  $41.9$  オングストロームに強いピークを示した。  
 窒素吸脱着法による比表面積、細孔分布を測定した結果、比表面積は  $800 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、細孔容積は  $0.76 \text{ cc} / \text{g}$ 、細孔径は  $2.4 \text{ nm}$ であった。  
 赤外吸収スペクトルでは  $1257 \text{ cm}^{-1}$  近辺に  $\text{Si}-\text{CH}_3$  基に起因する吸収ピークが観測された。

## 【0041】

(実施例20)

$500 \text{ ml}$  のビーカーを用い、蒸留水  $300 \text{ g}$  にポリオキシエチレン(10)オクチルフェニルエーテル  $4.8 \text{ g}$  を添加、溶解させ、ついで攪拌下にテトラエチルオルトシリケート  $7.3 \text{ g}$  とテトラメチルオルトシリケート  $12 \text{ g}$  とメチルトリエトキシシラン  $6.5 \text{ g}$  を添加し、スターラーで攪拌下に室温で  $2.5$  日反応させる。反応混合物を濾過、水洗後、 $110$  で  $5$  時間乾燥し、白色粉末状生成物  $12.4 \text{ g}$  を得た。この乾燥生成物に含まれるテンプレート(アミン)を除去し、メソポア体を得るため乾燥生成物  $5 \text{ g}$  をエタノール  $750 \text{ ml}$  に分散させ  $60$  下で  $1$  時間抽出処理し、濾過する操作を  $3$  回繰り返した。ついでアルコールで洗浄し、 $100$  で  $3$  時間乾燥させメチル基を有するシリカメソポア分子ふるい  $3.2 \text{ g}$  を得た。この粉末は撥水性を示し、水に加えると表面に浮かぶ性質を有していた。

## 【0042】

窒素吸脱着法による比表面積、細孔分布を測定した結果、比表面積は  $880 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、細孔径は  $2.5 \text{ nm}$ であった。  
 赤外吸収スペクトルの測定では  $1280 \text{ cm}^{-1}$  近辺に  $\text{CH}_3-\text{Si}$  基の変角振動に帰属できる吸収ピークが認められた。  
 示差熱重量分析(空气中、 $15 / \text{min}$  の昇温速度で測定)測定の結果では  $640$  近辺に重量減と発熱ピークが見られた。

## 【0043】

(比較例1)

実施例1同様に、但し、テトラエチルオルトシリケート  $41.6 \text{ g}$  とシメチルトリエトキシシラン無添加で反応させた。反応混合物を濾過、水洗後  $110$ 、 $5$  時間乾燥し、白色粉末状生成物  $18.7 \text{ g}$  を得た。この乾燥生成物に含まれるテンプレート(アミン)を除去し、メソポア体を得るため乾燥生成物  $10 \text{ g}$  をエタノール  $1500 \text{ ml}$  に分散させ  $60$  下で  $1$  時間抽出処理し、濾過する操作を更に  $2$  回繰り返した。次いでアルコールで洗浄し、 $100$ 、 $3$  時間乾燥させシリカメソポア分子ふるい  $6.5 \text{ g}$  を得た。この粉末は撥水性を示さず水に加えると沈む性質を有していた。

## 【0044】

粉末 X 線回折パターンは、 $d$  値 =  $36.2$  オングストロームに強いピークを示した。  
 窒素吸脱着法による比表面積、細孔分布を測定した結果、比表面積は  $1000 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、細孔径は  $3.1 \text{ nm}$ であった。

10

20

30

40

50

赤外吸収スペクトルを測定した結果では、 $\text{CH}_3 - \text{Si}$  基の変角振動に帰属できる吸収ピークは認められなかった。

示差熱分析（空气中、 $15 \text{ / min}$ の昇温速度で測定）測定結果  $400$  以上に発熱ピークは見られなかった。

【0045】

（比較例2）

比較例1で合成した乾燥粉末中に含まれるテンプレート（アミン）を除去し、メソポア体を得るため乾燥生成物  $10 \text{ g}$  を空气中で  $250$  下で2時間、次いで  $550$  下で3時間仮焼し、 $6.3 \text{ g}$  を得た。このシリカメソポア体  $2 \text{ g}$  を通常用いられるアルキルシリル化剤であるトリメチルシリルクロライド  $20 \text{ g}$  とヘキサメチルジシロキサン  $30 \text{ g}$  中に分散し、攪拌下、還流条件で20時間処理した。次いで濾過、アセトン洗浄し、乾燥した。処理サンプルは撥水性を示した。

10

示差熱分析（空气中、 $15 \text{ / min}$ の昇温速度で測定）測定の結果では、 $450$  に発熱ピークが見られた。

【0046】

（比較例3）

比較例1で合成した乾燥粉末中に含まれるテンプレート（アミン）を除去し、メソポア体を得るため乾燥生成物  $10 \text{ g}$  を空气中で  $250$  下で2時間、次いで  $550$  下で3時間仮焼し、 $6.3 \text{ g}$  を得た。このシリカメソポア体  $2 \text{ g}$  を石英製反応管に充填し、 $150$  に昇温し、窒素を  $100 \text{ cc / min}$  およびメチルトリメトキシシランとベンゼンの当容量溶液を  $10 \text{ cc / h}$  の速度で2時間供給した。溶液供給終了後も同一温度で窒素のみを1時間流し、冷却し、処理試料を取り出した。

20

示差熱重量分析（空气中、 $15 \text{ / min}$ の昇温速度で測定）測定では  $520$  近辺に発熱ピークが見られ重量減を示した。

【0047】

（比較例4）

実施例10同様に、但しメチルトリエトキシシランを添加することなく、テトラエチルオルトシリケートを  $123 \text{ g}$  としてシリカ・アルミナメソポア体を得た。合成した乾燥粉末中に含まれるテンプレート（アミン）を除去し、メソポア体を得るため乾燥生成物  $10 \text{ g}$  を空气中で  $250$  下で2時間、次いで  $550$  下で3時間仮焼し、 $6.4 \text{ g}$  を得た。次いでこのシリカ・アルミナメソポア体  $5 \text{ g}$  をメチルトリエトキシシラン  $3.6 \text{ g}$  のトルエン  $50 \text{ ml}$  溶液に加え  $100$  下で9時間シリル化処理し、次いでろ過、アセトンで十分に洗浄し、次いで真空乾燥（ $150$ 、 $1 \text{ mmHg}$ 、 $3 \text{ h}$ ）し、 $5.6 \text{ g}$  の処理試料を得た。

30

【0048】

メチルシリル化前後で窒素吸脱着法による比表面積細孔容積、細孔分布を測定した結果、比表面積は  $900 \text{ m}^2 / \text{g}$  から  $700 \text{ m}^2 / \text{g}$  に、細孔容積は  $0.7$  から  $0.5 \text{ cc / g}$  に、細孔径は  $3 \text{ nm}$  から  $2.5 \text{ nm}$  に減少を示した。

また試料をベンゼンに分散させ  $0.1$  規定  $n$ -ブチルアミンベンゼン溶液によるジメチルイエロー指示薬（ $\text{pKa} = +3.3$ ）とした滴定によって求めた酸量は  $0.34 \text{ mmol / g}$  から  $0.14 \text{ mmol / g}$  と大幅に低下することが確認された。一方実施例10で合成した試料について同様求めた酸量は  $0.33 \text{ mmol / g}$  と本願発明方法によるものは高い値を有することが判る。

40

【0049】

示差熱重量分析（空气中、 $10 \text{ / min}$ の昇温速度で測定）測定では  $520$  近辺に発熱ピークが見られ重量減を示すが、実施例10で合成したものはより高い  $570$  に発熱ピークが見られている。

また、上記のメチルシリル化処理サンプルを  $600$  で仮焼し、メチル基を焼成除去すると細孔径は  $2.5 \text{ nm}$  から  $2.6 \text{ nm}$  と増加傾向を示した。一方、実施例10で合成したものは同様処理で  $2.2 \text{ nm}$  から  $2.0 \text{ nm}$  と減少傾向を示し、異なった挙動を示した。

50

## 【0050】

(比較例5)

比較例4同様に合成したシリカ・アルミナメソポア体を実施例10同様の方法で塩酸酸性のアルコール溶媒を用いテンプレート(ドデシルアミン)を除去した。

この試料を比較例2同様の方法でトリメチルシリル化処理し、ろ過、アセトンで十分に洗浄し、次いで真空乾燥(150、1mmHg、3時間)した。

メチルシリル化前後で窒素吸脱着法による比表面積細孔容積、細孔分布を測定した結果、比表面積は960m<sup>2</sup>/gから770m<sup>2</sup>/gに、細孔容積は0.76から0.65cc/gに、細孔径は3.1nmから2.6nmに減少を示した。

## 【0051】

また、試料をベンゼンに分散させ0.1規定n-ブチルアミンベンゼン溶液によるジメチルイエロー指示薬(pKa=+3.3)とし滴定によって求めた酸量は0.3mmol/gから0.17mmol/gと大幅に低下することが確認された。一方、実施例10で合成した試料について同様求めた酸量は0.33mmol/gと本願発明方法によるものは高い値を有することが判る。

また、上記のメチルシリル化処理サンプルを600℃仮焼し、メチル基を焼成除去すると細孔径は2.6nmから2.7nmと増加傾向を示した。一方、実施例10で合成したものは同様処理で2.2nmから2.0nmと減少傾向を示し、異なった挙動を示した。

## 【0052】

## 【発明の効果】

本発明は骨格を形成するケイ素に直接結合した炭化水素基を有する新規なメソポア分子ふるいおよびその製造方法を提供するものである。本発明方法を用いれば種々の炭素-ケイ素結合を有する新規なメソポア分子ふるいを容易に、かつ広範囲に含有量を制御し、合成することができる。本願のメソポア分子ふるいは従来の改質処理によって炭化水素基を含むケイ素を導入されたものに比べ酸触媒あるいは酸化触媒等の触媒性能に優れたものとなる。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1で合成したメチル基を含むメソポア分子ふるいのX線回折図である。

【図2】実施例1で合成したメチル基を含むメソポア分子ふるいの細孔分布図である。

【図3】実施例1で合成したメチル基を含むメソポア分子ふるいの赤外吸収スペクトル図である。

【図4】実施例1で合成したメチル基を含むメソポア分子ふるいの示差熱分析チャート図である。

10

20

30

【 図 1 】

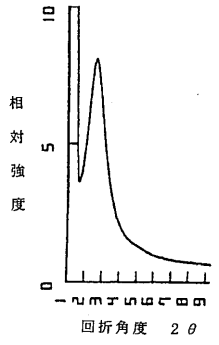


図 1 X線回折チャート

【 図 3 】

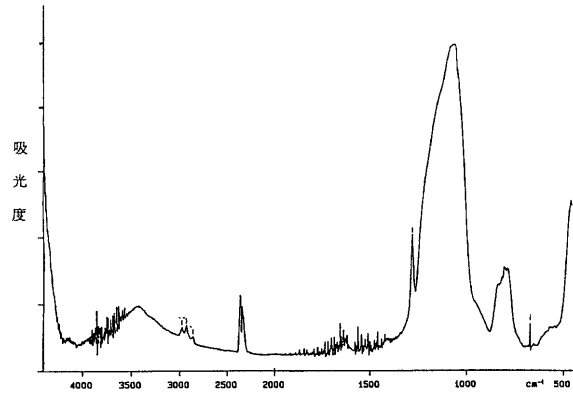


図 3 赤外吸収スペクトル

【 図 2 】

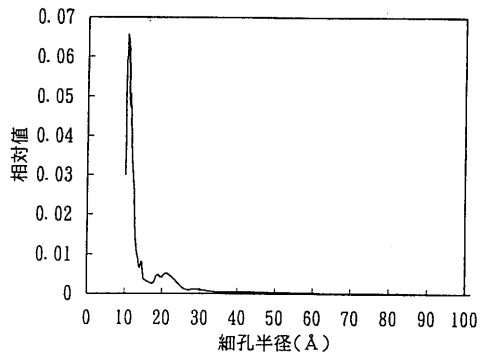


図 2 細孔分布

【 図 4 】

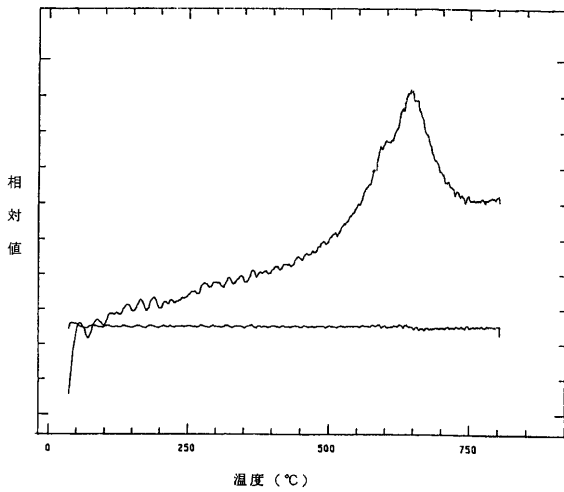


図 4 示差熱分析チャート

---

フロントページの続き

- (72)発明者 古谷 方彦  
東京都千代田区有楽町一丁目1番2号 旭化成工業株式会社内
- (72)発明者 中嶋 斉  
神奈川県横浜市旭区川島町2950-25
- (72)発明者 相島 逸穂  
神奈川県藤沢市片瀬山4-14-1

審査官 西山 義之

- (56)参考文献 特開平06-345418(JP,A)  
特開平08-165114(JP,A)

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