

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4610531号  
(P4610531)

(45) 発行日 平成23年1月12日(2011.1.12)

(24) 登録日 平成22年10月22日(2010.10.22)

(51) Int. Cl.		F I	
<b>CO1B</b>	<b>37/04</b>	<b>(2006.01)</b>	CO1B 37/04
<b>BO1J</b>	<b>19/12</b>	<b>(2006.01)</b>	BO1J 19/12 A
<b>CO1B</b>	<b>13/32</b>	<b>(2006.01)</b>	CO1B 13/32
<b>BO1J</b>	<b>20/18</b>	<b>(2006.01)</b>	BO1J 20/18 A
<b>CO1G</b>	<b>23/00</b>	<b>(2006.01)</b>	CO1G 23/00 C

請求項の数 4 (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願2006-195332 (P2006-195332)  
 (22) 出願日 平成18年7月18日(2006.7.18)  
 (65) 公開番号 特開2007-22911 (P2007-22911A)  
 (43) 公開日 平成19年2月1日(2007.2.1)  
 審査請求日 平成18年7月21日(2006.7.21)  
 (31) 優先権主張番号 10-2005-0064629  
 (32) 優先日 平成17年7月18日(2005.7.18)  
 (33) 優先権主張国 韓国 (KR)

(73) 特許権者 591004043  
 コリア リサーチ インスティテュート  
 オブ ケミカル テクノロジー  
 KOREA RESEARCH INST  
 ITUTE OF CHEMICAL T  
 ECHNOLOGY  
 大韓民国 デジョン市、ユソン区、ザンド  
 ン100  
 (74) 代理人 100089196  
 弁理士 梶 良之  
 (74) 代理人 100104226  
 弁理士 須原 誠

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 連続攪拌式反応器を利用した多孔性物質及び混合金属酸化物の連続的製造方法、並びに連続的製造装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

マイクロ波を熱源として利用し、溶媒の存在下で反応物を50～250 に加熱して、微細細孔体、メソ細孔体または有無機複合体である多孔性物質を連続的に製造する方法であって、

1) マイクロ波の照射できる透視鏡を有する、マグネトロン当たり200～10,000 cm<sup>3</sup>の容量を有する単一な反応器に、前記多孔性物質の合成のための前駆体及び水を含む溶媒を含有する反応物を連続的に供給し、

2) 前記マグネトロンから生成されるマイクロ波のみを熱源として、1,000 MHz 乃至30 GHz のマイクロ波を反応器の透視鏡を通じて照射して反応させて、

3) 前記反応器から生成された多孔性物質である生成物の混合物を連続的にドレーンする、連続攪拌式反応器を利用した多孔性物質の連続的製造方法。

【請求項2】

前記連続攪拌式反応器を、直列に連結して滞留時間を増やすか、並列に連結して時間当たりの生産性を高めることを特徴とする、請求項1に記載の多孔性物質の連続的製造方法。

【請求項3】

前記多孔性物質は、アルミノフォスフェート、シリコアルミノフォスフェート、金属含有アルミノフォスフェート、メソ細孔SBA-16、ニッケルフォスフェート、またはクロムテレフタレートであることを特徴とする、請求項1に記載の多孔性物質の連続的製造

10

20

方法。

【請求項 4】

反応物に種子(seed)を追加するか、反応物を反応温度以下でエージングして製造することを特徴とする、請求項 1 に記載の多孔性物質の連続的製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、多孔性物質及び混合金属酸化物を含む物質の製造方法及びこのための装置に関するものであって、さらに詳細には、熱水(hydrothermal)あるいは ソルボサーマル(solvothermal)合成反応の熱源として、伝統的な電気加熱の代わりにマイクロ波を利用して加熱して、連続攪拌式反応器(Continuous stirred reactor(CSR))を反応器として利用した製造方法である。

10

【0002】

本発明の連続攪拌式反応器は、反応物と生成物とから構成されたスラリーの温度を直接測定して、反応器の気相の圧力を測定し制御して、反応物及び生成物のレベルが設定値以上になると、自動的にドレーンされるようにすることにより反応を進行することを特徴とした、多孔性物質及び混合金属酸化物の製造方法に関するものである。

【0003】

また、本発明において、反応器の滞留時間を増やす必要があるか、滞留時間の広い分布により反応転換率が広い分布を示し、未反応の反応物が問題とされる場合は、二つ以上の反応器を直列に連結して運転することができる。

20

【0004】

また、本発明は、多孔性物質及び混合金属酸化物を含む物質の製造方法及びこれのための装置に関するものであって、より詳細には、熱水(hydrothermal)あるいは ソルボサーマル(solvothermal)合成反応の熱源として、伝統的な電気加熱の代わりにマイクロ波を利用して加熱して、連続攪拌式反応器(Continuous stirred reactor(CSR))を反応器として利用する製造方法に使用される物質の連続式製造装置に関するものである。

【背景技術】

【0005】

多孔性物質は、シリコン(Si)、アルミニウム(Al)、燐(P)、及び酸素(O)などを含む物質であって、特に、50nm以下の細孔を有する化合物(Nature, vol 417, p. 813(2002), Pure and Applied Chem. vol. 31, p. 578(1972))を意味する。多孔性物質の構成成分として金属が含まれることもあり、最近は、有機物と無機物とが同時に含まれた有機無機複合体(Angew. Chem. Intl. Ed., vol. 43, p. 2334(2004); Chem. Soc. Rev., vol. 32, p. 276(2003); Microporous Mesoporous Mater., vol. 73, p. 15(2004))も多孔性物質に分類される。このような物質は、上記のシリコン、アルミニウム、及び燐の他に、遷移金属及びランタニウムのような成分が酸素あるいは有機物を共有して三次元的に連結された構造を有して、合成条件により、特殊な形と大きさの細孔を有する(Chem. Review vol. 99, p. 63, 1999; US Pat. 4567029)。このような多孔性物質は、通常、水あるいは有機物を溶媒として使用し、高温(通常、50~300 )で反応する熱水合成(hydrothermal synthesis)あるいはソルボサーマル(solvothermal)方法により製造される。

30

40

【0006】

多孔性物質は、水あるいは適切な有機物を溶媒として使用して、高温により発生する自動圧力(autogenous pressure)下で主に合成される。ペロブスカイト(perovskite)を含んだ混合金属酸化物も、様々な工程で製造されるが、溶媒の存在する状態で高温に維持して得られる。

【0007】

多孔性物質と混合金属酸化物の製造のために高温を得る熱源としては、今までは通常電気加熱を利用した。即ち、反応物を圧力反応器に入れて、よく封止した後、電気炉を利用して加熱するか、あるいは圧力容器に入れた後、一定な温度に制御できる電気オープンな

50

どに入れて反応を行った。このような合成の場合、通常、高温で数日以上の反応時間が要求されるため、過度なエネルギーが必要であり、回分式のみで反応が進行され、生産効率が非常に低かった。

【0008】

熱源としてマイクロ波を利用して多孔性物質を製造する技術も、1988年以後、一部知られている(US Patent 4778666; Catalysis Survey Asia vol. 8, p. 91, 2004)。多くの場合、他の物質の合成と同様に、マイクロ波を利用した多孔性物質と混合金属酸化物の合成には、反応条件を調節して反応時間を短縮することができた。しかしながら、多孔性物質と混合金属酸化物の合成は、回分式で進行されてきただけで、連続式で安定的に多孔性物質と混合金属酸化物とを含む物質を合成することは、生産性、自動化、及び経済性の側面で非常に必要な技術であるが、ほとんど知られていない。

10

【0009】

核形成と結晶成長速度を調節して連続的に熱水反応を行った例が報告された以後(Zeolites, vol. 15, p. 353, 1995)も、多孔性物質を電気で加熱して連続的に製造することは、反応時間が長くて、それ以上開発されなかった。その後、マイクロ波を利用した合成が試みられ、多数の報告があったが、主に100以内の低温で、あるいは、非常に長いコイル状の反応器を使用した結果であった。例えば、チューブ状コイル反応器を適用したAlPO-5合成(Microporous Mesoporous Materials vol. 23, p. 79, 1998)、及び多数の多孔性物質及び無機物を合成した結果(大韓民国特許公報第411194号、日本特許公報第3526837号)などが知られているが、非常に長いコイル反応器を使用することにより、反応器内の差圧が大きく発生する可能性があり、温度と圧力の制御が容易ではないため、反応器が爆発するか、反応温度及び圧力が激しく変化するなどの問題点が存在した。一方、コンベヤーを利用して反応物を移動させて、マイクロ波を照射して反応を行った例も(USP 6663845B1)あるが、溶媒の沸点以上の温度では、溶媒の蒸発を避けられず、反応温度が非常に低かった。本出願人は、連結部位のない管状反応器を利用して、マイクロ波を熱源として利用し、多孔性物質と混合金属酸化物を連続的に製造した技術を開発して出願したが(大韓民国特許出願2005-0063442号)、反応器の構成が複雑で、管状反応器の利用による反応器詰まり、温度及び圧力の揺れなど、実際的に長い時間安定的に運転するには、多くの問題を内包していた。連続攪拌式反応器は、各種化学工程の反応器として使用されているが、マイクロ波を熱源として利用した反応において反応器として使用された場合はなかった。

20

30

【0010】

本発明では、多孔性物質及び混合金属酸化物の合成にマイクロ波を熱源として使用し、連続攪拌式反応器を製造用反応器として利用して、反応物と生成物とが均一に攪拌されている領域で温度を測定し、マグネトロンから出るマイクロ波の出力を調節して反応温度を制御し、圧力は、冷却器を通過した気相の圧力を測定して、圧力調節器を利用して制御し、反応物及び生成物のレベルが設定値を超えると自動的にドレーンされるようにすることにより、本発明を完成した。このような連続反応器の構成により、多孔性物質及び混合金属酸化物を製造する工程は、運転安定性と再現性が高くなり、滞留時間の調節が容易になると共に、生産量の増加などを達成することができる製造方法を開発して、本発明を完成した。

40

【0011】

多孔性物質は、触媒、触媒担体、吸着剤、イオン交換、及び気体貯蔵に使用できるだけでなく、ナノ物質の貯蔵、製造及び分離に活用されて、ナノ反応器へも適用されるなど、その応用性が非常に高い。ペロブスカイトを含む混合金属酸化物は、電子セラミックに使用されるなど、その利用範囲が広がっている。したがって、短い時間の反応により、さらに好ましくは連続的に、多孔性物質及び混合金属酸化物を製造する技術を開発する必要性が非常に大きい。

【特許文献1】米国特許第4778666号明細書

【特許文献2】大韓民国特許公報第411194号

50

【特許文献3】特許第3526837号明細書

【特許文献4】米国特許第6663845号明細書

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0012】

本発明は、上記のような点に鑑みて、多孔性物質及び混合金属酸化物を含む物質を製造することにおいて、製造工程が安定的で、温度及び圧力の制御が容易な連続式製造技術を開発することに目的があり、また、このような合成を可能にする反応装置を開発することに他の目的がある。

【課題を解決するための手段】

10

【0013】

本発明は、多孔性物質の効率的な製造方法及びこのための連続的装置を提供するものであって、特に、反応の熱源としてマイクロ波を利用し、多孔性物質を連続的に製造することを特徴として、このような本発明をさらに詳細に説明すると、以下の通りである。

【0014】

多孔性物質は、シリコン、アルミニウム、燐の他の構成元素として金属物質を含むことができる。多孔性物質の主要構成元素であるシリコン、アルミニウム、燐は、いかなる前駆体でもよいが、便利性と価額の面から、シリカ、いぶしシリカ(Fumed silica)、シリカゾル、水ガラス、テトラエチルオルトシリケート、テトラメチルオルトシリケート、けい酸ナトリウム(sodium silicate)、アルミナ、アルミン酸ナトリウム、アルミノシリケート、アルミニウムアルコキシド、及びリン酸が適合している。アルミナは、いかなる構造でもよいが、擬ベーム石(pseudoboehmite)とベーマイト(boehmite)が適合している。リン酸は、85%程度の純度のリン酸が最も好ましい。金属物質は、いかなる金属であってもよく、遷移金属、典型元素及びランタニウムなどが使用できる。遷移金属の中でも、チタニウム、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅及び亜鉛などが適合している。典型元素の中では、ホウ素及びガリウムが好ましく、ランタニウム金属の中では、セリウム、ランタニウムが適合している。金属源としては、金属そのものはもちろん、いかなる金属化合物でも使用可能である。特に、硝酸塩、塩酸塩、酢酸塩、硫酸塩、炭酸塩、酸化物及び水酸化物が使用できる。金属成分の他に金属と金属とを連結するか、金属間に位置する元素は、主に酸素と硫黄であり、リンカー(linker)と呼ばれる有機物を使用することもできる。

20

30

【0015】

リンカーとしては、 $-CO_2-$ 、 $-CS_2-$ 、 $-SO_3-$ 、及び $-N$ のように配位できる座を有したいかなる有機物でも可能である。安定した有機混成体を誘導するためには、配位できる座が二つ以上である有機物(bidentate、tridentateなど)が有利である。有機物としては、配位できる座があれば、中性(ピピリジン、ピラジンなど)、陰性(テレフタレート、グルタレートなどのカーボン酸のアニオンなど)はもちろん、カチオン物質も使用可能である。カーボン酸アニオンの場合、例えば、テレフタレートのような芳香族リングを有するもの他にも、ホーマート(formate)のような線状のカーボン酸のアニオンはもちろん、シクロヘキシルジカルボネートのように、非芳香族リングを有するアニオンなど、いずれも使用できる。配位できる座を有する有機物はもちろん、潜在的に配位する座を有して、反応条件で配位できるように変化されるものも可能である。即ち、テレフタル酸のような有機酸を使用しても、反応中にテレフタレートに変化して、金属成分と結合できる。使用できる有機物の代表的な例としては、ベンゼンジカルボキシル酸、ナフタレンジカルボキシル酸、ベンゼントリカルボキシル酸、ナフタレントリカルボキシル酸、ピリジンジカルボキシル酸、ピピリジルジカルボキシル酸、ギ酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、ヘキサンジオイックアシド、ヘプタンジオイックアシドのような有機酸及びそれらのアニオン、ピラジン、ピピリジンなどである。また、一つ以上の有機物を混合して使用することもできる。

40

【0016】

50

一部の多孔性物質の合成には、多孔性を得るために、鋳型物質(template)と呼ばれる、主に窒素を含有した有機物が必要であるが、これは、多孔性物質の鋳型として作用して、主にアミンあるいはアンモニウム塩が適合している。アミンとしては、モノアミン、ジアミン、トリアミンなど、いずれも使用可能である。モノアミンとしては、例えば、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、ジイソプロピルエチルアミン、トリエタノールアミンなどの3次アミン、ジブチルアミン、ジプロピルアミンなどの2次アミン、ヘプチルアミン、オクチルアミン、ノニルアミンなどの1次アミン、及びモルホリン、シクロヘキシルアミン、ピリジンなどの環状構造を有するアミンなどが使用できる。ジアミンとしては、ジアミノエタン、ジアミノプロパン、ジアミノブタン、ジアミノヘプタン、ジアミノヘキサンなどが使用できるが、これに限定されるものではない。アンモニウム塩としては、

10

## 【0017】

シリコン、アルミニウム、燐、及び金属成分と、酸素あるいはリンカー物質、鋳型物質の他に、多孔性物質の合成には適切な溶媒が必要であって、水、アルコール(メタノール、エタノール、プロパノールなど)、ケトン(アセトン、メチルエチルケトンなど)、炭化水素(ヘキサン、ヘプタン、オクタンなど)など、いかなる物質でも使用可能であり、二つ以上の溶媒を混合して使用することもできるが、水が最も適合している。

20

## 【0018】

合成しようとする多孔性物質は、微細細孔体、メソ細孔体、有無機複合体など、いかなる組成と構造も該当されるが、特に、本発明で対象とするものは、フォスフェート分子ふるいであるAEL、CHA、AFI(Atlas of Zeolite Structure Types, Elsevier, London, p.20, p.76 and p.26, 1996)などと、ゼオライトであるLTA、FAU、MFI(Atlas of Zeolite Structure Types, London, p.130, p.104 and p.146, 1996)、及びメソ細孔体SBA-16、ニッケルフォスフェート細孔体であるVSB-1(C. R. Acad. Sci. Paris vol 2, p.387, 1999)、VSB-5(Angew. Chem. Int. Ed. vol. 40, p. 2831(2001))、有無機複合体であるMIL-77(Angew. Chem. Intl. Ed. vol. 42, p. 5314(2003))などのような構造の多孔性物質である。

30

## 【0019】

AEL構造は、細孔が10個の酸素(金属、アルミニウムあるいは燐の間に存在する)からなる構造であって、SAPO-11、ALPO-11などを含み、クラッキングなどの触媒として使用できる。CHA構造は、8個の酸素(金属、アルミニウムあるいは燐の間に存在する)からなっている、細孔が比較的小さい構造であって、SAPO-34、CoAPO-34、MnAPO-34などを含み、メタノールからオレフィンを製造する工程の商業的触媒として使用されている。AFI構造は、細孔が12個の酸素(金属、アルミニウムあるいは燐の間に存在する)からなっている構造であって、ALPO-5、SAPO-5、VAPO-5、CoAPO-5、及びFAPO-5などを含み、各種ナノ構造の物質の製造に使用される(Nature, vol. 408, p. 50, 2000)。LTA構造は、シリコンとアルミニウムとが酸素を共有して骨格をなし、8個の酸素からなる比較的小さい細孔を有して、主に洗剤ビルダーと吸着剤として使用される。FAU構造は、シリコンとアルミニウムとが酸素を共有して骨格をなし、12個の酸素からなる比較的大きい細孔を有して、吸着剤及び石油化学の触媒として使用される。MFI構造は、細孔が10個の酸素(シリコン、アルミニウムあるいは金属の間に存在する)からなっている構造であって、ZSM-5、silicalite-1、及びTS-1などを含み、各種化学工程の触媒及び分離剤として非常に多様に利用されている。

40

50

## 【0020】

SBA-16構造は、Si-O-Siの3次元ネットワークからなるCubic Im 3m空間群を有する非結晶型SiO<sub>2</sub>である(J. Am. Chem. Soc. vol. 120, p. 6024-6036, 1998)。一般に、ゼオライトと違って、構造維持体として界面活性剤を使用するが、代表的に、Pluronic F127、F108、そしてP123などのポリマーを使用する。SBA-16は、400~1000m<sup>2</sup>/g程度の非常に高い比表面積を有する。SBA-16は、MCM系列のメソポーラス物質に比べ、入口の大きさが4nm以上と大きく、洞孔が10nmであるcage-like構造を有する。また、壁厚が4~10nm程度であって、既存物質に比べ熱的安定性が向上され、触媒だけではなく、機能性カーボン物質を製造する担体として広く使用されている。最近、生化学分子の担持、分離、そしてガス化合物感知用センサー物質として応用されている。MIL-77は、ニッケルとグルタル酸とから構成された有機無機複合体であって、キラル(chiral)構造を有して、特殊な磁性を有するなど、向後利用可能性が大きい細孔物質である。

10

## 【0021】

混合金属酸化物の中で代表的なペロブスカイトは、ABO<sub>3</sub>の組成を有して、Aは、8面体配位を有し、Bは、12面体配位を有する無機物質であって、代表的な例としては、BaTiO<sub>3</sub>、SrTiO<sub>3</sub>、PbZrO<sub>3</sub>、BaZrO<sub>3</sub>、LaAlO<sub>3</sub>、KNbO<sub>3</sub>などがあり、電子セラミックとして広く使用される。混合金属酸化物は、多様な工程により製造されるが、溶媒の存在する状態で、高温に維持する熱水合成法により製造できる。多層セラミックコンデンサなどに使用されるBaTiO<sub>3</sub>も、高温の焼成工程の代わりに、最近では、熱水合成法により製造される場合が多い。バリウム原料は、いかなるものであってもよいが、塩化バリウム、フルオロバリウム、窒化バリウム、水酸化バリウムなどがよく使用されて、チタニウム原料も、特に制限はないが、塩化チタニウム、水酸化チタニウム、酸化チタニウム、テトラエチルオルトチタネートなどがよく使用される。鉱化剤(mineralizer)としては、強塩基であれば特に制限はないが、水酸化ナトリウムまたは水酸化カリウムが簡便に使用できる。

20

## 【0022】

本発明は、高温反応の熱源として一般に使用される電気加熱の代わりに、マイクロ波を適用する特徴があり、周波数がほぼ1000MHz-30GHzのマイクロ波を、反応物を加熱するに利用できるが、工業的によく使用されている周波数2.54、0.915GHzなどのマイクロ波を利用することが簡便且つ効率的である。

30

## 【0023】

以下、本発明の連続攪拌式反応装置について、図1を利用してさらに詳細に説明する。本発明の連続攪拌式反応装置の概念図は、図1に示されており、反応物ドラム10、スラリーポンプ11、連続攪拌式反応器30、マイクロ波を発生するマグネトロン32、温度測定及び調節器33、冷却器40、生成物ドラム41、圧力測定及び調節器42などから構成されて、連続攪拌式反応器30から気化されるか供給された気相物質を排出する排出口43と、連続攪拌式反応器30内の反応物が一定水位以上となった場合、生成物を排出するドレーンライン45とが備えられる。

40

## 【0024】

また、連続攪拌式反応器30とマグネトロン32から発生するマイクロ波を遮蔽するマイクロ波遮蔽膜37、マグネトロン32と連続攪拌式反応器30との間に設けられた透視鏡38、ドレーンライン45からドレーンされる生成物を冷却させる冷却器40がさらに備えられる。

## 【0025】

以下、前記連続式攪拌反応装置の各構成について詳細に説明する。

## 【0026】

図1の反応物ドラム10は、原料を計量して攪拌することができて、反応物ドラム10の反応物を、スラリーポンプ11を利用して連続的に連続攪拌式反応器30に供給できる。連続攪拌式反応器30は、ステンレス鋼、チタン、ハステロイなどの材質から構成され

50

て、ステンレス鋼が最も一般に使用される。マイクロ波を照射するために、連続攪拌式反応器30の壁面には、マイクロ波が通過するガラス、石英、セラミックなどの厚い透視鏡(Sight glass)38を設置して、反応器容量が増加するにつれて、透視鏡の数とマイクロ波を生成するマグネトロン32の数も増加可能である。即ち、マグネトロン32を2、3、4個などを設置することができて、それぞれ180、120、90°などに配置することが効率的である。連続攪拌式反応器30の側面の一定高の位置にはドレーンライン45を連結して、反応器のレベルが設定値以上に増加すると、自動的に液体と固体がドレーンされるようになっている。気体成分は、反応器上部に設けられた冷却器40を経て、圧力測定及び調節器42を通過するようになり、設定圧力以上であると、自動的に排気される。

【0027】

連続攪拌式反応器30は、滞留時間を増加するか、連続攪拌式反応器の特徴である滞留時間の広い分布による未反応成分を減らすためには、直列に複数の反応器を連結することができる。複数個の反応器が連結される場合、反応物の流れを、下方に流れる(down flow)ようにすることが好ましい。反応が終了すると、反応物、中間体、及び生成物から構成された物質を冷却して、固体と液体とは生成物ドラム41に集め、気体は、圧力調節器42により、排出口43を通じて排気される。さらに大きい規模で生産する場合には、生成物ドラム41の代わりに、分離された固体と液体とを固液分離できる分離槽(図示せず)を設置し、液体を除去した後、乾燥、包装などの工程を構成することがさらに効果的である。圧力調節器42では、液体や固体の干渉を受けずに気体の圧力を正確に測定して、この圧力は、反応器の圧力を示すため、非常に安定的に圧力制御が可能である。

【0028】

反応器の圧力は、実際的に限界はないが、500psi以内が好ましく、反応温度における反応物の自動圧力(autogenous pressure)で合成することが簡単である。また、反応初期には、溶媒を反応器に追加し、高圧で反応を開始することも可能であり、反応物を満たし、ある程度の時間回分式で運転した後、連続的に反応物を供給することもできるが、反応物を連続的に供給する前に、反応器の圧力を高めておくのが、溶媒の蒸発を防止できて、安定的に運転できる。

【0029】

反応温度は、実際的に限定されないが、50以上が好ましく、100以上250以下の温度がさらに好ましい。温度が低すぎると、反応速度が遅くて効果的ではなく、反応温度が高すぎると、細孔のない物質が得られやすく、反応速度が速すぎて不純物が混入されやすい。また、反応器内部の圧力が高くなり、反応器の構成が難しく、非経済的である。

【0030】

一つの反応器の滞留時間は、1分～2時間程度が好ましい。滞留時間が長すぎると、生産性が低く、滞留時間が短すぎると、反応転換率が低い。各反応器の滞留時間は、1分～30分がさらに好ましい。

【0031】

連続攪拌式反応器30の容量は、マグネトロン(マイクロ波発生装置)32の一つ当たり200～10000cm<sup>3</sup>が好ましいが、小さすぎると、多数の反応器が必要となるため、非効率的であり、大きすぎると、マイクロ波の効果が相殺され、反応の効率が低い。

【0032】

マイクロ波による反応は、速い速度で起こるため、反応前に十分攪拌して混ぜておくのが好ましく、必要に応じて、反応物を室温～反応温度に予熱しておくことが好ましい。

【発明の効果】

【0033】

本発明は、多孔性物質を製造することにおいて、マイクロ波を熱源として利用し、連続攪拌式反応器を使用して、温度は、反応物と溶媒と生成物とからなるスラリーの温度を直接測定して制御し、圧力は、気相の圧力を測定して制御し、反応を行うことにより、高温でも連続的且つ安定的に多孔性物質を製造することができる。また、製造時間の節減、生

10

20

30

40

50

産性の増加、省エネルギー、反応器容量の減少などが達成できて、環境的及び経済的に有利な合成法である。このような多孔性物質は、触媒、触媒担体、吸着剤、気体貯蔵、イオン交換、及びナノ反応器、ナノ物質の製造に活用できる。ペロブスカイトの一つである  $BaTiO_3$  は、積層セラミックコンデンサなどの電子セラミックとして使用できる。

【0034】

以下、実施例を通じて本発明をさらに詳細に説明するが、本発明がこれらの実施例に限定されるものではない。

【発明を実施するための最良の形態】

【0035】

実施例1 (SAPO-11)

1) 製造装置：多孔性物質及び混合金属酸化物を含む物質の製造のために、図1の装置が使用された。反応物ドラム10では、反応物を計量して反応物混合物を作ることができて、スラリーポンプ11を利用し、反応物混合物をマイクロ波が照射される連続攪拌式反応器30、冷却器40、及び生成物ドラム41に移動させることができる。連続攪拌式反応器30の内部の反応物及び生成物混合物の温度を測定できるように、熱電対を設けた。反応温度は、マイクロ波の電力を調節して制御することができ、ラプチャー(rupture)34を設置して、急激な圧力増加が起こる場合、自動に排気されるようにして、反応器内の圧力上昇及び爆発を防ぐことができる。連続攪拌式反応器30にマイクロ波を照射するために、ガラスからなる透視鏡38を設置して、漏出されるマイクロ波を遮蔽するために、ステンレス鋼メッシュ37を反応器の周りに設置した。生成物ドラム41には、連続攪拌式反応器30からドレーンされた生成物、未反応原料、中間体、及び溶媒などを集めることができ、冷却器40を通過した気体の圧力を測定して反応器の圧力を制御し、設定された反応圧力以上の圧力は、圧力制御器42を通じて外部に排出される。

【0036】

円滑で安定的な反応のために、反応開始前に溶媒を追加し、高圧で反応を開始することもでき、反応物を満たして、所定時間回分式で運転した後、連続的に反応物を供給することもできるが、このような操作により、溶媒の急激な蒸発が防止され、安定的に運転することができる。

【0037】

2) 製造実験：燐酸85重量%に蒸留水を加えて、燐酸濃度が42.5%になるようにして、擬バーム石(pseudoboehmite)を加えた後、シリカゾル(40重量%水溶液)、ジ-n-プロピルアミン(DPA)、及び蒸留水を、 $Al_2O_3 : 1.0 P_2O_5 : 0.2 SiO_2 : 1.5 DPA : 100 H_2O$ の組成となるように、順次加えた後、よく混ぜて均一な反応物ゲルを製造する。図1の反応装置の連続攪拌式反応器30に内部容量の半分の蒸留水を満たし、180に維持した後、反応物ゲルをポンピングして反応装置に連続的に供給した。マイクロ波オープンの電力を調節して、連続攪拌式反応器30内の反応物と生成物との混合物の温度が180となるようにして、反応器圧力が145psiを超えると、気体は排気されるようにした。連続攪拌式反応器30の滞留時間は5分であり、反応を開始して10分後から生成物を生成物ドラムに集め、生成物を冷却して固液分離した。得られた生成物を乾燥した後、生成物のX線回折形態から(図2a)、得られた物質がAEL構造のSAPO-11であることが分かった。乾燥された試料を550で10時間焼成した後、BET表面積は300  $m^2/g$  であって、詳しい実験条件及び得られた物質の物性は、表1に示した。回分式反応器を利用した比較例1と比較すると、連続式合成により得られた多孔性物質は、回分式により得られたものとほぼ等しい物性を示すことが分かり、一般的な電気オープン加熱方式を採択した回分式の比較例2と比較し、電気オープンに比べ、合成速度は非常に速く、生産性は非常に高いことが分かる。

【0038】

実施例2 (AIPO-11)

シリコン成分のない反応物を原料として使用したことを除いては、実施例1と同様に反応を行った。即ち、反応物の組成が  $Al_2O_3 : 1.0 P_2O_5 : 1.5 DPA : 100$

10

20

30

40

50



H<sub>2</sub>Oとなるようにして、生成物のX線回折形態(図2b)から、AlPO-11が得られたことが分かった。詳しい実験条件及び得られた物質の物性は、表1に示した。

【0039】

比較例1(SAPO-11)

連続式反応器の代わりに回分式マイクロ波反応器を利用したことを除いては、実施例1と同様に反応を行った。即ち、40gの反応物をテフロン(登録商標)反応器に入れた後、よく封止して、マイクロウェーブ反応器(Mars-5、CEM社)に装着し、反応器の温度を180に昇温した後、5分間維持して、SAPO-11多孔性物質を合成した。生成物のX線回折形態(図2c)から、SAPO-11が得られたことが分かった。詳しい実験条件及び得られた物質の物性は、表1に示した。

10

【0040】

比較例2(SAPO-11)

加熱する熱源としてマイクロ波を使用する代わりに、一般的な電気オーブを利用して、連続反応の代わりに、回分式反応器を利用したことを除いては、比較例1と同様に合成した。180で5時間維持して、SAPO-11多孔性物質を合成した。生成物のX線回折形態(図2d)から、SAPO-11が得られたことが分かった。詳しい実験条件及び得られた物質の物性は、表1に示した。

【0041】

実施例3(AIPO-5)

シリコン成分のない反応物を原料として使用し、鋳型物質としてトリエチルアミン(TEA)を使用したことを除いては、実施例1と同様に反応を行った。即ち、反応物の組成がAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:1.05P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>:1.2TEA:100H<sub>2</sub>Oとなるようにして、反応器の滞留時間は、20分に維持した。生成物のX線回折形態から、AlPO-5が得られたことが分かった。詳しい実験条件及び得られた物質の物性は、表1に示した。

20

【0042】

実施例4(SAPO-34)

実施例1と同様に反応を行ったが、鋳型物質としてN,N-ジメチル-1,3-プロパンジアミン(DMPDA)を使用して、反応器の滞留時間は、15分間であり、反応温度は185、反応圧力は163psi以内に維持した。即ち、反応物の組成を、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:1.0P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>:0.1SiO<sub>2</sub>:1.0HF:1.0DMPDA:100H<sub>2</sub>Oとなるようにして、生成物のX線回折形態から、SAPO-34が得られたことが分かった。詳しい実験条件及び得られた物質の物性は、表1に示した。

30

【0043】

実施例5(VSB-1)

実施例1と同様に反応を行ったが、骨格がニッケル、燐及び酸素から構成されたニッケルフォスフェート(VSB-1)を製造した。塩化ニッケル六水和物、燐酸、フッ化アンモニウム、及び蒸留水を原料として使用して、反応物の組成は、NiCl<sub>2</sub>:0.5P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>:2.5NH<sub>4</sub>F:100H<sub>2</sub>Oとなるようにした。反応器の滞留時間は、10分間であり、得られた生成物のX線回折形態(図3a)から、ニッケルフォスフェートVSB-1が得られたことが分かった。詳しい実験条件及び得られた物質の物性は、表1に示した。

40

【0044】

実施例6(Fe-VSB-1)

実施例5と同様に反応を行ったが、鉄の含有されたニッケルフォスフェートを製造して、反応物の組成は、NiCl<sub>2</sub>:0.5P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>:0.233FeCl<sub>2</sub>:2.5NH<sub>4</sub>F:100H<sub>2</sub>Oとなるようにした。反応器の滞留時間は、10分間であり、得られた生成物のX線回折形態(図3b)から、鉄含有ニッケルフォスフェートFe-VSB-1が得られたことが分かった。詳しい実験条件及び得られた物質の物性は、表1に示した。

【0045】

実施例7(VSB-5)

実施例5と同様に反応を行ったが、フッ素成分のない状態で、塩基性で反応を行い、反

50

応物の組成は、 $\text{NiCl}_2 : 0.315 \text{P}_2\text{O}_5 : 3 \text{NH}_3 : 100 \text{H}_2\text{O}$ となるようにした。反応器の滞留時間は、3分間であり、得られた生成物のX線回折形態(図4a)から、ニッケルフォスフェートVSB-5が得られたことが分かった。比較例3と比較し、連続式合成により得られた多孔性物質は、回分式により得られたものとほぼ等しい物性を示すことが分かり、生産性は、非常に高いことが分かる。詳しい実験条件及び得られた物質の物性は、表1に示した。これは、回分式反応器を利用した下記の比較例3と比較して、ほぼ等しい程度の物性を有するVSB-5が得られ、本発明の連続攪拌式反応装置が、回分式反応装置とほぼ等しい物性を有しながら、非常に高い生産性を有する生成物を提供するものであることが分かる。

【0046】

比較例3 (VSB-5 batch)

連続式反応器の代わりに回分式マイクロ波反応器を利用したことを除いては、実施例7と同様に反応を行った。即ち、40gの反応物をテフロン(登録商標)反応器に入れた後、よく封止して、マイクロウェーブ反応器(Mars-5、CEM社)に装着し、反応器の温度を180に昇温した後、3分間維持して、ニッケルフォスフェートVSB-5多孔性物質を合成した。生成物のX線回折形態(図4b)から、VSB-5が得られたことが分かった。詳しい実験条件及び得られた物質の物性は、表1に示した。

【0047】

実施例8 (MIL-77)

実施例1と同様に反応を行ったが、有無機複合体を製造した。反応物としては、塩化ニッケル六水和物、グルタル酸(GTA)、イソプロピル酸(IPA)、水酸化カリウム、及び蒸留水を使用して、反応物組成は、 $\text{NiCl}_2 : 1.5 \text{GTA} : 1.0 \text{KOH} : 9.0 \text{IPA} : 30 \text{H}_2\text{O}$ となるようにした。180で反応器の滞留時間は5分間維持して、得られた生成物のX線回折形態(図5)から、有無機複合体MIL-77構造が得られたことが分かった。詳しい実験条件及び得られた物質の物性は、表1に示した。

【0048】

実施例9 (ZSM-5)

実施例1と同様に反応を行ったが、ゼオライトZSM-5を製造した。反応速度が遅くて、まず種子を製造し、その後、反応物に種子を加え反応を行った。種子を製造するために、テトラエチルオルトシリケート、テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド(TPAOH)、及び蒸留水を利用して、 $\text{SiO}_2 : 0.2 \text{TPAOH} : 20 \text{H}_2\text{O}$ の組成を有した反応物ゲルを製造した。このゲルは、テトラエチルオルトシリケートの加水分解によりエタノールを含有しているが、これを除去するために、80で1時間維持し、エタノールを蒸発させた。この後、比較例1のマイクロ波反応装置を利用し、種子用ゲルを165で10分間反応し、種子を得た。ゼオライトZSM-5を得るための種子は、液体を除去した後、乾燥して分析した時、約100nm以下の球状を有した。ZSM-5細孔物質を得るために、シリカゾル、アルミン酸ナトリウム、水酸化ナトリウム、蒸留水を利用して、 $\text{SiO}_2 : 0.02 \text{Al}_2\text{O}_3 : 0.25 \text{NaOH} : 60 \text{H}_2\text{O}$ の組成を有する反応物ゲルを製造した。この反応物ゲルに、上記得られた種子を含有した液体を加えるが、シリカを基準に、95%は反応物ゲルから、5%は種子から得られるようにした。この混合物を165で15分間維持して、圧力は、102psi以内となるようにした。生成物のX線回折形態から、ZSM-5が得られたことが分かり、詳しい実験条件及び得られた物質の物性は、表1に示した。

【0049】

実施例10 (SBA-16)

実施例1と同様に反応を行ったが、立方晶系(cubic)の構造を有して、メソ細孔を有するSBA-16を製造した。反応原料としては、メタケイ酸ナトリウム九水和物( $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ )、塩酸、トリブロック共重合体(Pluronic F127,  $\text{EO}_{106}\text{PO}_{70}\text{EO}_{106}$ )、及び蒸留水を使用して、反応部組成は、 $\text{SiO}_2 : 3.2 \times 10^{-4} \text{F127} : 7 \text{HCl} : 150 \text{H}_2\text{O}$ であった。この反応物ゲルを30分間攪拌してエージングし、実施例1の反応装置を利

10

20

30

40

50

用して、100 で25分間維持し、圧力は、15psi以内となるようにした。生成物のX線回折形態から、立方晶系構造のSBA-16細孔物質が得られたことが分かり、詳しい実験条件及び得られた物質の物性は、表1に示した。

【0050】

実施例11 (BaTiO<sub>3</sub>)

実施例1と同様に反応を行ったが、混合金属酸化物の一つであるペロブスカイト型の無機物BaTiO<sub>3</sub>を製造した。反応物としては、塩化チタン、塩化バリウム、水酸化カリウム、及び蒸留水を使用して、反応物組成は、TiCl<sub>4</sub>:2.0BaCl<sub>2</sub>:3.0KOH:300H<sub>2</sub>Oとなるようにした。180 で反応器の滞留時間は10分間維持して、得られた生成物のX線回折形態から、ペロブスカイト型BaTiO<sub>3</sub>構造が得られたことが分かった。詳しい実験条件及び得られた物質の物性は、表1に示した

【0051】

【表1】

反応条件及び反応結果<sup>a</sup>

	反応条件			反応結果		
	反応物組成(モル比)	加熱及び製造方法 <sup>b</sup>	反応温度(°C)	反応器滞留あるいは反応時間(分)	得られた構造	S <sub>BET</sub> <sup>c</sup>
実施例1	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :1.0P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> :0.2SiO <sub>2</sub> :1.5DPA:100H <sub>2</sub> O	CMW	180	5	SAPO-11	300
実施例2	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :1.0P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> :1.5DPA:100H <sub>2</sub> O	CMW	180	5	AlPO-11	290
比較例1	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :1.0P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> :0.2SiO <sub>2</sub> :1.5DPA:100H <sub>2</sub> O	BMW	180	5	SAPO-11	300
比較例2	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :1.0P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> :0.2SiO <sub>2</sub> :1.5DPA:100H <sub>2</sub> O	CE	180	300	SAPO-11	290
実施例3	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :1.05P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> :1.2TEA:100H <sub>2</sub> O	CMW	180	20	AlPO-5	320
実施例4	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :1.0P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> :0.1SiO <sub>2</sub> :1.0HF: 1.5DMPDA:100H <sub>2</sub> O	CMW	185	15	SAPO-34	650
実施例5	NiCl <sub>2</sub> :0.5P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> :2.5NH <sub>4</sub> F:100H <sub>2</sub> O	CMW	180	10	VSB-1	180
実施例6	NiCl <sub>2</sub> :0.5P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> :0.233FeCl <sub>2</sub> :2.5NH <sub>4</sub> F: 100H <sub>2</sub> O	CMW	180	10	Fe-VSB-1	180
実施例7	NiCl <sub>2</sub> :0.315P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> :3NH <sub>3</sub> :100H <sub>2</sub> O	CMW	180	3	VSB-5	400
比較例3	NiCl <sub>2</sub> :0.315P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> :3NH <sub>3</sub> :100H <sub>2</sub> O	BMW	180	3	VSB-5	390
実施例8	NiCl <sub>2</sub> :1.5GTA:1.0KOH:9.0IPA:30H <sub>2</sub> O	CMW	180	5	MIL-77	270
実施例9	SiO <sub>2</sub> :0.019Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :0.2375NaOH: 0.01TPAOH:58H <sub>2</sub> O	CMW	165	15	ZSM-5	440
実施例10	SiO <sub>2</sub> :3.2×10 <sup>-4</sup> F127:7HCl:150H <sub>2</sub> O	CMW	100	25	SBA-16	450
実施例11	TiCl <sub>4</sub> :2.0BaCl <sub>2</sub> :3.0KOH:300H <sub>2</sub> O	CMW	180	10	BaTiO <sub>3</sub>	ND <sup>d</sup>

<sup>a</sup> DPA: di-n-propyl amine; TEA: tri-ethyl amine; DMPDA: N,N-dimethyl-1,3-propanediamine; IPA: iso-propyl amine; GTA: glutaric acid; F127: triblock copolymer (Pluronic F127)

<sup>b</sup> CE: 一般的な電気オープン加熱; CMW: 連続式マイクロ波加熱; BMW: 回分式マイクロ波加熱  
<sup>c</sup> BET表面積(m<sup>2</sup>/g): 測定前に、VSB-1、VSB-5、Fe-VSB-1は300°C、MIL-77は200°Cの真空で脱水した後測定して、その他は、550°Cで焼成し、300°Cで脱水した後測定した。

<sup>d</sup> ND: 未測定

【図面の簡単な説明】

【0052】

【図1】連続的に多孔性物質と混合金属酸化物を製造できる、マイクロ波を利用した連続

攪拌式反応器の構成図である。

【図2】AEL構造を有する物質のX線回折形態であって、a、b、c、及びdは、それぞれ実施例1、実施例2、比較例1、及び比較例2から得られた物質のX線回折形態である。

【図3】VSB-1構造のニッケルフォスフェートのX線回折形態であって、a及びbは、それぞれ実施例5及び実施例6から得られた物質のX線回折形態である。

【図4】VSB-5構造のニッケルフォスフェートのX線回折形態であって、a及びbは、それぞれ実施例7及び比較例3から得られた物質のX線回折形態である。

【図5】MIL-77構造のニッケルグルタレート(X線回折形態)であって、実施例8から得られた物質のX線回折形態である。

10

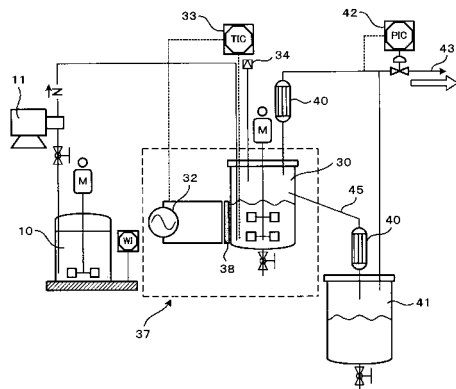
【符号の説明】

【0053】

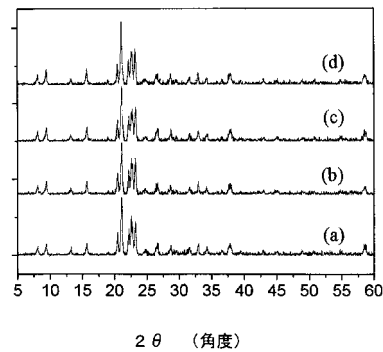
- 10 反応物ドラム
- 11 スラリー供給ポンプ
- 30 連続攪拌式反応器
- 32 マグネトロン
- 33 温度表示器及び調節器
- 34 ラプチャー(rupture)
- 37 マイクロ波遮蔽膜
- 38 透視鏡(sight glass)
- 40 冷却器
- 41 生成物ドラム
- 42 圧力表示器及び調節器
- 43 排出口
- 45 ドレインライン(drain line)

20

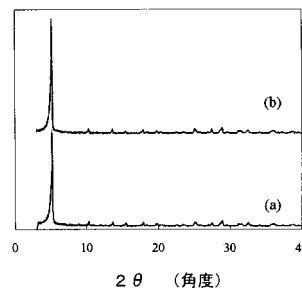
【図1】



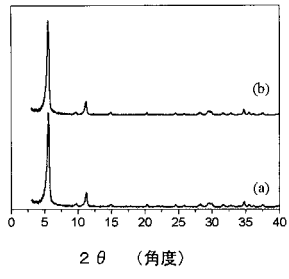
【図2】



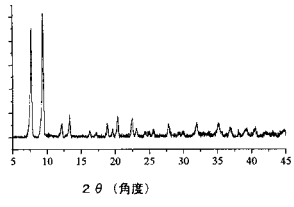
【図3】



【 図 4 】



【 図 5 】



---

フロントページの続き

(72)発明者 ジョン ソンファ

大韓民国 デジョン ソ - グ サムチョン - ドン チョンソルアパート 5 - 1 1 0 4

(72)発明者 チャン ゴンサン

大韓民国 デジョン ジュン - グ テピョン - ドン ユドンマウルアパート 1 0 3 - 2 0 4

審査官 西山 義之

(56)参考文献 特開2005 - 095887 (JP, A)

特表2005 - 519833 (JP, A)

特表2000 - 515064 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 1 B 3 3 / 2 0 - 3 9 / 5 4