

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7544689号
(P7544689)

(45)発行日 令和6年9月3日(2024.9.3)

(24)登録日 令和6年8月26日(2024.8.26)

(51)国際特許分類 F I
C 0 1 B 39/48 (2006.01) C 0 1 B 39/48

請求項の数 10 (全25頁)

(21)出願番号	特願2021-510378(P2021-510378)	(73)特許権者	523025539
(86)(22)出願日	令和1年8月20日(2019.8.20)		エクソンモービル テクノロジー アンド
(65)公表番号	特表2021-536414(P2021-536414		エンジニアリング カンパニー
	A)		ExxonMobil Technol
(43)公表日	令和3年12月27日(2021.12.27)		ogy and Engineering
(86)国際出願番号	PCT/US2019/047185		Company
(87)国際公開番号	WO2020/046632		アメリカ合衆国 テキサス州 7 7 3 8 9
(87)国際公開日	令和2年3月5日(2020.3.5)		スプリング スプリングウッズ ヴィレッ
審査請求日	令和4年8月1日(2022.8.1)		ジ パークウェイ 2 2 7 7 7
(31)優先権主張番号	62/723,103	(74)代理人	100145403
(32)優先日	平成30年8月27日(2018.8.27)		弁理士 山尾 憲人
(33)優先権主張国・地域又は機関	米国(US)	(74)代理人	100221501
前置審査			弁理士 式見 真行
		(72)発明者	ブリーティ・カマコティ
			アメリカ合衆国 0 7 9 2 2 ニュージャー
			最終頁に続く

(54)【発明の名称】 モレキュラーシーブの調製方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

M R E 及び M W W から選択される骨格コードを有するモレキュラーシーブの結晶の調製方法であって、以下のステップ：

- a . 少なくとも四価元素 X の供給源、モルフォロジー変性剤 L 及び水を組み合わせて、合成混合物を形成するステップと；
 - b . 1 時間 ~ 1 0 0 日間の時間、結晶化条件下で、前記合成混合物を加熱し、前記モレキュラーシーブの前記結晶を形成するステップと；
 - c . 前記合成混合物から前記モレキュラーシーブの前記結晶を回収するステップと
- を含み、X = S i であり、且つ前記モルフォロジー変性剤 L は、アニオン界面活性剤、単糖類及びその組合せからなる群から選択され、且つ構造指向剤 Q が存在する場合、L は前記構造指向剤 Q とは異なり、且つ前記構造指向剤 Q に加えて存在し；

前記合成混合物中に三価元素 Y の供給源が存在し、且つ Y は A l であり；
前記アニオン界面活性剤は、硫酸アルキルであり、前記モレキュラーシーブの骨格構造が M R E である場合には C 8 アルキル基を有し、前記モレキュラーシーブの骨格構造が M W W である場合には C 8 ~ C 3 0 アルキル基を有し；

前記単糖類は、グルコース、フルクトース、ガラクトース、及びその組合せからなる群から選択され；且つ

前記モルフォロジー変性剤 L は、合成混合物の重量に基づき、0 . 1 ~ 1 0 重量%の範囲の濃度で合成混合物中に存在する、調製方法。

【請求項 2】

ステップ a) において、水酸化物イオンの供給源、構造指向剤 Q、五価元素 Z の供給源、ハロゲン化物イオン W^- の供給源、アルカリ金属イオン M^+ の供給源及び / 又はアルカリ土類金属カチオン M^{2+} の供給源からなる群から選択される 1 つ又はそれ以上のさらなる成分も前記合成混合物中に組み合わせられる、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記合成混合物中の L : X のモル比が 0.001 ~ 0.03 の範囲である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 4】

$XO_2 : Y_2O_3$ の比が 5 ~ 500 の範囲である、請求項 1 に記載の方法。

10

【請求項 5】

比率 $Q : (XO_2 + Y_2O_3 + Z_2O_5)$ が 0.01 ~ 1.0 の範囲である、請求項 2 に記載の方法。

【請求項 6】

前記モルフォロジー変性剤 L がフルクトースである、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 7】

前記モルフォロジー変性剤 L が前記アニオン界面活性剤である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 8】

前記合成混合物が非水溶性液体成分を実質的に含まない、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 9】

ステップ c) において回収された前記結晶を焼成して、前記モレキュラーシートの焼成された形態を与えるステップを含む、請求項 1 に記載の方法。

20

【請求項 10】

前記モレキュラーシートが、ZSM-48 及び MCM-49 から選択されるゼオライトである、請求項 1 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、モレキュラーシートの結晶の新規製造方法、この方法によって製造されたモレキュラーシート、並びに炭化水素変換触媒としてのその使用に関するものである。

30

【背景技術】

【0002】

モレキュラーシート材料は、天然及び合成の両方とも、吸着剤として有用であり、且つ種々の種類の炭化水素変換反応のための触媒特性を有することが過去に実証されている。特定のモレキュラーシートは、X線回折 (XRD) によって決定された明確な結晶質の構造を有する、規則的であり、且つ多孔性の結晶質材料である。MCM-41 などの特定のモレキュラーシートは、規則的であり、且つ特定の定義可能な X線回折パターンを生じるが、厳密には結晶質ではない。モレキュラーシート材料内には、多数のチャンネル又は細孔によって相互接続し得る多数の空孔がある。これらの空孔及び細孔は、特定のモレキュラーシート材料内ではサイズが均一である。これらの細孔の寸法が、特定の寸法の分子の吸着は可能にするが、より大きい寸法の分子の吸着を不可能にするようなものであるため、これらの材料は「モレキュラーシート」として知られており、且つ種々の工業プロセスにおいて利用されている。

40

【0003】

そのようなモレキュラーシートは、天然及び合成の両方とも、多種多様なプラスイオンを含有する結晶質シリケートを含む。これらのシリケートは、 SiO_4 及び周期表第 13 族元素の酸化物 (例えば、 AlO_4) の 3次元骨格と記載することができる。この四面体は典型的に酸素原子によって角を共有し、第 13 族元素 (例えば、アルミニウム、ガリウム又はホウ素) を含有する四面体の電子価は、カチオン、例えばプロトン、アルカリ金属又はアルカリ土類金属カチオンの包含によって荷電平衡化されている。

50

【0004】

触媒での用途が見出されたモレキュラーシーブとしては、天然由来又は合成結晶質モレキュラーシーブのいずれも含まれる。これらのモレキュラーシーブの例としては、大細孔ゼオライト、中細孔サイズゼオライト及び小細孔ゼオライトが含まれる。これらのゼオライト及びそれらのアイソタイプは、参照によって本明細書に組み込まれる、非特許文献1、及びゼオライト構造のオンラインデータベース、<http://www.iza-structure.org/databases/>に記載されている。大細孔ゼオライトは、一般に少なくとも約6.5~7オングストロームの細孔サイズを有し、且つLTL、MAZ、FAU、OFF、*BEA及びMOR骨格型ゼオライトが含まれる(IUPAC Commission of Zeolite Nomenclature)。大細孔ゼオライトの例としては、マザイト(mazzite)、オフレタイト(offretite)、ゼオライトL、ゼオライトY、ゼオライトX、オメガ及びベータが含まれる。中細孔サイズゼオライトは、一般に約4.5オングストローム~約7オングストローム未満の細孔サイズを有し、そして例えばMFI、MEL、EUO、MTT、MFS、AEL、AF O、HEU、FER、MWW及びTON骨格型ゼオライトが含まれる(IUPAC Commission of Zeolite Nomenclature)。中細孔サイズゼオライトの例としては、ZSM-5、ZSM-11、ZSM-22、MCM-22、シリカライト1及びシリカライト2が含まれる。小細孔サイズゼオライトは、約3オングストローム~約5.0オングストローム未満の細孔サイズを有し、そして例えばCHA、ERI、KFI、LEV、SOD及びLTA骨格型ゼオライトが含まれる(IUPAC Commission of Zeolite Nomenclature)。小細孔ゼオライトの例としては、ZK-4、SAPO-34、SAPO-35、ZK-14、SAPO-42、ZK-21、ZK-22、ZK-5、ZK-20、ゼオライトA、チャバザイト、ゼオライトT及びALPO-17が含まれる。

【先行技術文献】

【非特許文献】

【0005】

【文献】「Atlas of Zeolite Framework Types」, 編集 Ch. Baerlocher, L. B. McCusker, D. H. Olson, Elsevier, Sixth Revised Edition, 2007

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

多くのモレキュラーシーブ、特にゼオライトが、吸着剤及び触媒として商業的に確立されてきたが、例えば改善された活性及び/又は選択性を有する触媒としての改善されたモレキュラーシーブが必要とされている。最近非常に注目されている1つの態様は、モレキュラーシーブの結晶サイズである。他の条件が同一である場合、結晶サイズが小さいモレキュラーシーブは、大きい外部表面積を一般に有し、このことから、モレキュラーシーブ結晶の表面上への吸着速度の増加、及び/又は結晶の内部細孔への拡散経路の長さの減少によって、触媒活性の増加が導かれ得る。モレキュラーシーブ触媒の結晶サイズを減少させることによって、主にゼオライトの外部表面上で生じる反応、例えば、それらのサイズのため内部細孔中への拡散が遅い、より大きな反応物分子を含む反応が促進され得る。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明は、MEL、MTW、TON、MTT、MRE MWW、MFS、MOR、FAU及びMSEからなる群から選択される骨格コードを有するモレキュラーシーブの結晶の調製プロセスであって、以下のステップ:

少なくとも四価元素Xの供給源、モルフォロジ変性剤L及び水を組み合わせて、合成混合物を形成するステップと;

約1時間~100日間の時間、結晶化条件下で、前記合成混合物を加熱し、MEL、M

TW、TON、MTT、MRE MWW、MFS、MOR、FAU及びMSEからなる群から選択される骨格コードを有するモレキュラーシーブの結晶を形成するステップと；

合成混合物からモレキュラーシーブの前記結晶を回収するステップとを含み、 $X = Si$ であり、且つモルフォロジー変性剤Lは、ノニオン界面活性剤、アニオン界面活性剤、糖及びその組合せからなる群から選択され、且つ構造指向剤Qが存在する場合、Lは構造指向剤Qとは異なり、且つ構造指向剤Qに加えて存在する、調製プロセスを提供する。

【0008】

任意選択的に、合成混合物は水酸化物イオンの供給源も含む。任意選択的に、合成混合物は構造指向剤Qも含む。任意選択的に、合成混合物は三価元素Yの供給源も含む。任意選択的に、合成混合物は五価元素Zの供給源も含む。任意選択的に、合成混合物はハロゲン化物イオン W^- の供給源も含む。任意選択的に、合成混合物は、アルカリ金属イオン M^+ の供給源及び/又はアルカリ土類金属カチオン M^{2+} の供給源も含む。任意選択的に、合成混合物は1つ又はそれ以上の他の成分も含む。

10

【0009】

モレキュラーシーブは、任意選択的に、ZSM-11(MEL)、ZSM-12(MTW)、ZSM-18(MEL)、ZSM-22(TON)、ZSM-23(MTT)、ZSM-48(MRE)、ZSM-57(MFS)、モルデナイト(MOR)、立方ホージャサイト(FAU)、六角形ホージャサイト(FAU)、MCM-68(MSE)及びMWW骨格コードを有するモレキュラーシーブからなる群から選択される。任意選択的に、モレキュラーシーブは、ZSM-11、ZSM-12、ZSM-18、ZSM-22、ZSM-23、ZSM-48、MCM-49、ZSM-57、モルデナイト、立方ホージャサイト、六角形のホージャサイト及びMCM-68からなる群から選択される。

20

【0010】

本発明者は、モルフォロジー変性剤Lの存在下でモレキュラーシーブの合成を実行することによって、モルフォロジー変性剤Lの不在下で調製された同一モレキュラーシーブの結晶と比較して、モレキュラーシーブの結晶が変性された結晶サイズ及び/又は変性された酸性度を有するように結晶成長に影響を及ぼすことが可能であることを見出した。これによって、新規且つ望ましい特性を有するモレキュラーシーブ結晶の製造が可能となる。本発明のプロセスによって製造されるモレキュラーシーブ結晶は、同一プロセスによるが、モルフォロジー変性剤Lの不在下で調製された同一モレキュラーシーブの結晶よりも小さくなり得る。理論に束縛されることを望まないが、本発明は、モルフォロジー変性剤Lの存在によって、結晶中のAlなどの三価元素の分布が変化され得、且つ/又は三価元素への接近が強化されるように結晶が終端する様式が変化され得ると考える。本発明のプロセスによって製造されたモレキュラーシーブ結晶は、同一プロセスによるが、モルフォロジー変性剤Lの不在下で調製された同一モレキュラーシーブの結晶と比較して、増加した表面積、特に外部表面積を有し得る。本発明のプロセスによって製造されたモレキュラーシーブ結晶は、同一プロセスによるが、モルフォロジー変性剤Lの不在下で調製された同一モレキュラーシーブの結晶よりも、例えばコリジン吸着によって測定される、より高い外部表面酸性度を有し得る。減少した結晶サイズ及び/又は増加した外部表面積及び/又は増加した外部酸性度は、例えば炭化水素変換反応における触媒中の成分として使用される場合、モレキュラーシーブの活性の増加及び/又は選択性の増加を導くことができる。

30

40

【0011】

本発明のプロセスは、モルフォロジー変性剤Lが不在であることを除き同一条件下で調製される同一ゼオライトと比較して、増加した外部表面積及び/又は増加した表面酸性度を有する結晶を有するゼオライトを生じることが見出された。

【0012】

別の態様において、本発明は、MEL、MTW、TON、MTT、MRE MWW、MFS、MOR、FAU及びMSEからなる群から選択される骨格コードを有するモレキュラーシーブであって、内部表面積に対する外部表面積の比が1.1以上であり、且つ/又

50

はアンモニア吸着によって測定される内部酸性度に対する、コリジン吸着によって測定される外部酸性度の比が1.1より高いモレキュラーシーブを提供する。

【0013】

本発明は、その製造されたままの形態での本発明のモレキュラーシーブも提供する。さらに本発明は、その焼成された形態での本発明のモレキュラーシーブを提供する。

【0014】

さらに本発明は、本発明のモレキュラーシーブを含む触媒を提供する。

【0015】

さらに本発明は、炭化水素原料を本発明の触媒と接触させるステップを含む炭化水素変換プロセスを提供する。

【発明を実施するための形態】

【0016】

本発明によるモレキュラーシーブの製造プロセスは、合成混合物がモルフォロジー変性剤Lも含有することを除き、従来技術に従って合成混合物を調製することを含む。いずれかの理論に束縛されることを望まないが、モルフォロジー変性剤Lは、合成混合物内の結晶子の成長表面と結合し得るか、又は他の様式で相互作用し得、それによって、最終製品結晶のサイズ、アスペクト比及び凝集/凝塊を含むモルフォロジーが影響を受けることが考えられる。モルフォロジー変性剤Lの性質及び使用される濃度次第で、製品結晶は、同一条件下でモルフォロジー変性剤Lを用いずに同一合成混合物を使用して他の様式で得られるものよりも小さくなり得るか、又は大きくなり得る。モルフォロジー変性剤Lは、存在するいずれかの三価元素の分布にも影響し得、したがって、モレキュラーシーブの表面酸性度にも影響し得る。

【0017】

合成混合物

上記の通り、合成混合物は、従来の方法に従って調製可能である。モルフォロジー変性剤Lは、結晶化が進行中にいつでも合成混合物に含まれてよいが、好ましくは、結晶の核形成又は結晶化が開始する前に、他の成分と組み合わせられる。任意選択的に、モルフォロジー変性剤Lは、四価元素Xの供給源が添加される前に、合成混合物の他の成分と組み合わせられる。例えば、混合物を形成するために、水、水酸化物イオンの供給源（存在する場合）、構造指向剤（存在する場合）、三価元素Yの供給源（存在する場合）、種（存在する場合）及びいずれかの他の成分も、いずれかの順番で組み合わせることができ、次いで、四価元素の供給源をその混合物と組み合わせる。

【0018】

本発明のモレキュラーシーブにおいて、四価元素XはSiである。合成混合物を調製するために使用することができるケイ素(Si)の適切な供給源としては、シリカ；シリカのコロイド懸濁、例えばLudox（登録商標）；沈澱シリカ；ケイ酸カリウム及びケイ酸ナトリウムなどのアルカリ金属ケイ酸塩；テトラアルキルオルトシリケート；並びにAerosil及びCabosilなどのヒュームドシリカが含まれる。

【0019】

合成混合物は水酸化物イオンの供給源も任意選択的に含有し、例えば合成混合物は、水酸化ナトリウム又は水酸化カリウムなどのアルカリ金属水酸化物を含み得る。水酸化物は、Yの供給源としてのアルミン酸ナトリウム又はアルミン酸カリウムの使用によって、或いはXの供給源としてのケイ酸ナトリウム又はケイ酸カリウムの使用によって存在し得るいずれかの荷電（有機）構造指向剤又は変性剤のアニオンとして存在することも可能である。アルミン酸及びケイ酸のナトリウム又はカリウム塩は、アルカリ金属M⁺の供給源としても使用することができる。

【0020】

任意選択的に、三価元素Yは、Al、B、Fe及びGa並びにそれらの混合物からなる群から選択される。任意選択的に、Yは、B、Ga若しくはAl又はそれらの混合物から選択される。好ましくは、三価元素YはAlである。合成混合物を調製するために使用す

10

20

30

40

50

ることができる三価元素 Y の適切な供給源は、選択される元素 Y (例えば、ホウ素、アルミニウム、鉄及びガリウム) 次第である。Y がホウ素である実施形態において、ホウ素の供給源としては、ホウ酸、ホウ砂及び四ホウ酸カリウムが含まれる。任意選択的に、三価元素 Y はアルミニウムであり、そしてアルミニウム供給源としては、硫酸アルミニウム、硝酸アルミニウム、水酸化アルミニウム、水和アルミナ、例えばペーサイト、ギブサイト及び擬ペーサイト並びにそれらの混合物が含まれる。他のアルミニウム供給源としては、限定されないが、他の水溶性アルミニウム塩、アルカリ金属アルミン酸塩固体若しくは液体、アルミニウムアルコキシド、例えばアルミニウムイソプロポキシド又はアルミニウム金属、例えばチップ若しくは粉末の形態のアルミニウムが含まれる。

【0021】

Si 及び Al の前記供給源の他に、又はそれに加えて、Si 及び Al 元素の両方を含有する供給源を Si 及び Al の供給源として使用することもできる。Si 及び Al 元素を含有する適切な供給源の例としては、非晶質シリカアルミナゲル又は乾燥シリカアルミナ粉末、シリカアルミナ、粘土、例えばカオリン、メタカオリン及びゼオライト、特にアルミノシリケート、例えば合成ホージャサイト及び超安定ホージャサイト、例えば USY、ベータ、又は他の大細孔から中細孔のゼオライトが含まれる。任意選択的に、五価元素 Z (存在する場合) は、P 及び As 並びにそれらの混合物からなる群から選択される。好ましくは、Z は、存在する場合、P である。リンの適切な供給源としては、リン酸；リン酸トリエチル、リン酸テトラエチルアンモニウムなどの有機リン酸エステル；アルミノホスフェート；アルカリ金属リン酸塩、リン酸二水素、リン酸水素及びピロリン酸塩などのリン酸塩、並びにそれらの混合物からなる群から選択される 1 つ又はそれ以上の供給源が含まれる

【0022】

任意選択的に、ハロゲン化物イオン W^- は、存在する場合、塩化物、臭化物、フッ化物及びそれらの混合物からなる群から選択される。ハロゲン化物イオンの供給源は、モレキュラーシーブ合成混合物中でハロゲン化物イオンを放出することができるいずれの化合物であってもよい。ハロゲン化物イオンの供給源の非限定的な例としては、1 つ又は複数のハロゲン化物イオン、例えば、好ましくは金属がナトリウム、カリウム、カルシウム、マグネシウム、ストロンチウム又はバリウムである金属ハロゲン化物を含有する塩が含まれる。フッ化物イオン (F^-) の適切な供給源としては、HF；フッ化アンモニウム又はフッ化テトラアルキルアンモニウム、例えば、フッ化テトラメチルアンモニウム若しくはフッ化テトラエチルアンモニウム；フッ化物含有塩、例えば NaF 及び KF； AlF_3 及び SiF_6 塩などの元素 X、Y を有するフッ化物の化合物；及び/又はフッ化物イオンがカチオン構造指向剤 (Q) の対イオンとして存在する化合物が含まれる。合成混合物が水酸化物イオンの供給源を含まない場合、合成混合物は、好ましくは、鋳化剤としても作用することが可能であるフッ化物イオンの供給源を含有する。ハロゲン化物イオンの都合のよい供給源は HF である。

【0023】

任意選択的に、合成混合物は、アルカリ金属カチオン M^+ 及び/又はアルカリ土類金属カチオン M^{2+} の供給源も含有する。存在する場合、アルカリ金属カチオン M^+ は、好ましくは Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Rb^+ 及び Cs^+ 並びにそれらの混合物からなる群から選択される。 Na^+ の適切な供給源としては、NaCl、NaBr、NaF 又は $NaNO_3$ などのナトリウム塩；水酸化ナトリウム、アルミン酸ナトリウム及びそれらの混合物が含まれる。得る。 K^+ の適切な供給源としては、水酸化カリウム、KCl、KF 又は NaBr などのハロゲン化カリウム、硝酸カリウム及びそれらの混合物が含まれる。存在する場合、アルカリ土類金属カチオンは、好ましくは Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} 及びそれらの混合物から選択される。

【0024】

構造指向剤 (Q) は、特定の望ましいモレキュラーシーブの形成を促進するようにモレキュラーシーブの骨格の結晶化に影響することが知られている化合物である。例えば、Z

10

20

30

40

50

S M - 5 を製造するために、水酸化又は臭化テトラプロピルアンモニウムがしばしば使用される。対照的に、モルフォロジ-変性剤 (L) の役割は、上記の通り、モレキュラーシーブの同一性に影響するよりも、モレキュラーシーブの結晶サイズ、外部表面積及び/又は外部酸性度を変更するように結晶化に影響を与えることである。モレキュラーシーブが構造指向剤 Q の使用を必要とするものである場合、合成混合物は構造指向剤の有効濃度も含むであろう。その場合には、モルフォロジ-変性剤 L は構造指向剤 Q とは異なり、且つそれに加えて存在するであろう。Z S M - 1 2、Z S M - 1 8、Z S M - 2 2、Z S M - 4 8、M C M - 4 9、Z S M - 5 7、モルデナイト及び M C M - 6 8 は、構造指向剤の使用を必要とする。構造指向剤 Q の性質は、所望の骨格型次第となるであろう。適切な構造指向剤は当業者に知られている。構造指向剤 Q は、いずれかの適切な形態で、例えば塩化物若しくは臭化物などのハロゲン化合物として、又は水酸化物として、又は硝酸塩として存在し得る。例えば、構造指向剤 Q は、一般に、有機構造指向剤、例えばアミン、例えばプロピルアミン、ピロリジン若しくはピリジン、又は窒素含有カチオン、例えば第四級アンモニウムカチオンであろう。任意選択的に、アンモニウムカチオンは、10個より多い炭素原子を有すいずれのアルキル鎖も含まない。例えば、構造指向剤 Q は、骨格型 C H A のゼオライトを製造することが望ましい場合、任意選択的に、N, N, N - トリメチル - 1 - アダマントアンモニウム (a d a m a n t a m m o n i u m) 水酸化物 (T M A d A) であり得る。さらなる構造指向剤 Q 及び関連ゼオライトを以下に挙げる：

Z S M - 4 8 : ヘキサメソニウムジクロリド (ジクワット - 6 - C 1 2)、ヘキサメソニウムジヒドロキシド (ジクワット - 6 - O H 2)、ペンタメソニウムジクロリド (ジクワット - 5 - C 1 2)、ペンタメソニウムジヒドロキシド (ジクワット - 5 - O H 2)、オクチルアミン、1, 6 - ジアミノヘキサン、ピロリジン、プロピルアミン/テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、ビス (N - メチルピリジル) エチリニウム、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラアミン、テトラエチレンペンタアミン、1, 4, 8, 11 - テトラ - アザ - ウンデカン、1, 5, 9, 13 - テトラ - アザ - ウンデカン、1, 5, 8, 12 - テトラ - アザ - ウンデカン、1, 3 - ジアミノプロパン、トリメチルアミン；

Z S M - 1 8 : 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 - オクタヒドロ - 2, 2, 5, 5, 8, 8 - ヘキサメチル - 1, 1 H - ベンゾ [1, 2 - c : 3, 4 - c ' : 5, 6 - c "] トリピロリウムヒドロキシド及びクロリド、ブタメソニウムヒドロキシド/テトラメチルアンモニウムヒドロキシド；

Z S M - 2 2 : 1 - アミノブタン、ジエチルアミン、エチレンジアミン、1, 3 - ジアミノプロパン、1, 6 - ジアミノヘキサン、1, 4, 8, 11 - テトラ - アザ - ウンデカン、1, 5, 9, 13 - テトラ - アザ - ウンデカン、1, 5, 8, 12 - テトラ - アザ - ウンデカン、N - エチルピリジニウム；

Z S M - 5 7 : ヘキサエチル - ジクワット - 5 ジクロリド、ヘキサエチルジクワット - 5 ジヒドロキシド；

モルデナイト : テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムブロミド、ベンジルトリメチルアンモニウムクロリド、ベンジルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、N - エチルピリジニウムブロミド、N - エチルピリジニウムヒドロキシド、トリオクチルアミン、アルキルフェノール/アルキルスルホネート；

M W W (M C M - 4 9、M C M - 2 2、M C M - 5 6 を含む) : ヘキサメチレンイミン、アニリン、ペリリジン、ジエチルジメチルアンモニウムヒドロキシド、エチルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、コリンクロリド、コリンヒドロキシド、N - N, N', N' - テトラメチル - 1, 6 - ジアミノヘキサン、トリエチルアミン、ヘキサメソニウムジヒドロキシド、トリエタノールアミン；

六角形ホージャサイト (E M T) : メチルトリエチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、18 - クラウン - 6 ；

立方ホージャサイト (F A U) : 15 - クラウン - 5 ；

M C M - 6 8 : N, N, N', N' - テトラエチルピシクロ [2 . 2 . 2] - オクト - 7 - エン - 2 R, 3 S : 5 R, 6 S - ジピロリジウムジヨーゾド、N, N, N', N' - テトラ

10

20

30

40

50

エチルピシクロ[2.2.2]-オクト-7-エン-2R, 3S:5R, 6S-ジピロリジウムジヒドロキッド、N,N-ジメチル-4-シクロヘキシルピペラジニウムヒドロキッド、1-ブチル-1-メチルピペリジニウムヒドロキッド。

【0025】

それらの構造指向剤Qが、関連モレキュラーシーブの形成を促進するために合成混合物中に存在する場合、それらは、本発明によるモルフォロジー変性剤Lであるとは考えられない。

【0026】

ZSM-48(又はInternational Zeolite Associationによって管理されるゼオライトデータベースに記載される他のMRE骨格ゼオライト)の合成に関連する態様に関して、ZSM-48の形成のための合成混合物において使用するのに適切ないずれの都合のよい構造指向剤も、構造指向剤として使用することができる。1つの選択肢は、アンモニウムイオンの間に6個の炭素原子の鎖を有する、ジ第四級アルキルアンモニウム塩(ジクワット-6)を使用することであることが可能である。別の選択肢は、アンモニウムイオンの間に5個の炭素原子の鎖を有するジ第四級アルキルアンモニウム塩(ジクワット-5)を使用することであることが可能である。ジクワット-5及びジクワット-6は、両方ともZSM-48の形成のための構造指向剤として適切であることが知られているが、ジクワット-5及びジクワット-6によって生じる、得られたZSM-48の結晶は、典型的に異なる。

【0027】

合成混合物は、所望のゼオライト骨格を調製するために適切であるいずれの組成も有することができる。以下の範囲は、合成混合物中の成分のそれぞれの対に関する望ましく且つ好ましい範囲の例として示される。都合よく、合成混合物中の $XO_2:Y_2O_3$ のモル比は、2~無限(すなわちYがない)、特に5~500、好ましくは5~200の範囲であり得る。任意選択的に、合成混合物中、構造指向剤Q: $(XO_2+Y_2O_3+Z_2O_5)$ のモル比は0.01~1.0、好ましくは0.02~0.9、任意選択的には0.04~0.5の範囲である。任意選択的に、合成混合物中、 $H_2O:(XO_2+Y_2O_3+Z_2O_5)$ のモル比は、5~100の範囲である。任意選択的に、合成混合物中、 $M^+:(XO_2+Y_2O_3+Z_2O_5)$ のモル比は、0~1.2、好ましくは0~1.0の範囲である。任意選択的に、合成混合物中、 $OH^-:(XO_2+Y_2O_3+Z_2O_5)$ のモル比は、0.05~1.1、好ましくは0.10~1.0の範囲である。任意選択的に、合成混合物中、ハロゲン化物 $^-:(XO_2+Y_2O_3+Z_2O_5)$ のモル比は、0~1、好ましくは0~0.5の範囲である。反応混合物は、例えば、以下の表1に示される、モル比で表された組成を有し得る。

【0028】

10

20

30

40

50

【表 1】

モル比	有用	好ましい
XO_2 / Y_2O_3	5~500	5~200
$Q / (XO_2 + Y_2O_3 + Z_2O_5)$	0.00~1.0	0.02~0.9
$H_2O / (XO_2 + Y_2O_3 + Z_2O_5)$	5~100	5~100
$M^+ / (XO_2 + Y_2O_3 + Z_2O_5)$	0~1.20	0~1.00
$OH^- / (XO_2 + Y_2O_3 + Z_2O_5)$	0.05~1.1	0.10~1.0
ハロゲン化物 / $(XO_2 + Y_2O_3 + Z_2O_5)$	0~1	0~0.5

表 1: 合成混合物組成比

【0029】

水は、成分を溶解するため、そして所望のモレキュラーシーブを調製するために適切ないずれかの量で添加されてよい。合成混合物は水性液相を含み、且ついくつかの不溶性固体成分並びに結晶化したモレキュラーシーブも含み得る。合成混合物中に存在する液体は、実質的に単相、典型的に水溶液、ゲル相、スラリー、ペースト又は湿潤粉末であり、5重量%未満、任意選択的に2重量%未満、任意選択的に1重量%の非水溶性液体成分を含む。特に合成混合物中に存在する液体は、エマルジョン又はマイクロエマルジョンではない。合成は、核形成種を添加せずに、又は添加して実行されてよい。核形成種が合成混合物に添加される場合、種は、合成混合物に基づき、約0.01~10.0重量%の量、例えば合成混合物の約0.01~2.0重量%の量で適切に存在する。種は、例えば、得られるゼオライトと同一又は異なる骨格を有するゼオライトであり得る、いずれかの適切なゼオライトであることが可能である。

【0030】

モルフォロジー変性剤L

モルフォロジー変性剤Lは、ノニオン界面活性剤、アニオン界面活性剤、糖及びそれらの組合せからなる群から選択される。モルフォロジー変性剤は、結晶化が完成する前に、いつでも合成混合物に添加されてよい。任意選択的に、モルフォロジー変性剤Lは、結晶の核形成又は結晶化が開始する前に、合成混合物の他の成分に添加される。2種以上のモルフォロジー変性剤Lの混合物も使用されてよく、そしてそのようなプロセスは本発明の範囲内である。

【0031】

モルフォロジー変性剤は、糖であり得る。糖は、単糖類又は二糖類であり得る。適切な単糖類としては、グルコース、フルクトース及びガラクトース、特にフルクトースが含まれる。適切な二糖類としては、サッカロース、マルトース及びラクトースが含まれる。糖はペントースであり得る。或いは糖はヘキソースであり得る。

【0032】

モルフォロジー変性剤Lは、ノニオン界面活性剤であり得る。任意選択的に、ノニオン界面活性剤は、アルキルエトキシレート、アルキルプロポキシレート、アルキルフェノールエトキシレート、アルキルフェノールプロポキシレート、脂肪酸エトキシレート、脂肪酸プロポキシレート、エトキシル化アミン、プロポキシル化アミン、エトキシル化アミド、プロポキシル化アミド、エチレンオキシド及びプロピレンオキシドのブロックコポリマ

一、エチレンオキシド及びブチレンオキシドのブロックコポリマー、並びにグリセロール及びソルビタンなどの多価化合物の脂肪酸エステルからなる群から選択される。例えば、モルフォロジ変性剤 L は、PEG - ドデシルエーテル又はPEGオレイルエーテルであり得る。

【0033】

モルフォロジ変性剤 L は、アニオン界面活性剤であり得る。アニオン界面活性剤は、スルフェート、スルホネート、ホスフェート又はカルボキシレート基などのアニオン基、及び少なくとも8個の炭素原子、任意選択的に少なくとも10個の炭素原子、任意選択的に少なくとも12個の炭素原子、例えば14～30個の炭素原子を有するアルキル基を含む。任意選択的に、アニオン界面活性剤は、硫酸アルキル、スルホン酸アルキル、リン酸アルキル又はカルボン酸アルキルである。任意選択的に、アニオン界面活性剤は、ラウリル硫酸ナトリウムなどの硫酸アルキルである。

10

【0034】

合成混合物中のモル比 L : X は、任意選択的に0.0001～0.10、任意選択的に0.0001～0.08、任意選択的に0.0001～0.05、任意選択的に0.0001～0.03、任意選択的に0.001～0.025の範囲である。比率が低いほど、モルフォロジ変性剤 L の濃度は不十分となり、結晶のモルフォロジの顕著な変化を引き起こし得るが、比率が高いと、モルフォロジ変性剤の濃度が高すぎて、結晶化を妨げて、結晶化速度を有意に減少させることになるか、又は所望されるものの代わりに別のモレキュラーシブ骨格の形成が引き起こされることになる。

20

【0035】

モルフォロジ変性剤 L は、合成混合物の重量に基づき、0.01～10重量%、任意選択的に0.1重量%～5重量%、任意選択的に0.2重量%～3重量%、好ましくは0.5重量%～2重量%の範囲の濃度で合成混合物中に任意選択的に存在する。

【0036】

結晶化及び回収

結晶化は、例えば、ポリプロピレンジャー又はTeflon（登録商標）ボトル、酸化容器、Teflon（登録商標）加工又はステンレス鋼オートクレーブ、プラウ剪断混合機又は反応ケトルなどの適切な反応装置容器中で静的又は攪拌条件下で実行することができる。結晶化は、典型的に、約80～約250、任意選択的に100～約200、任意選択的に約150～約170の温度で、使用された温度において結晶化が生じるために十分な時間、例えば、約1日～約100日、特に1～50日、例えば約2日～約40日間、実行される。その後、合成された結晶は、濾過又は遠心分離などのいずれかの都合のよい方法によって母液から分離され、回収される。次いで、結晶を例えば大気条件下で乾燥させるか、アセトン、メタノール、エタノール又はプロパノールなどの低沸点溶媒で洗浄するか、マイクロ波条件を用いるか、或いは最高150までの温度でオープン乾燥させる。

30

【0037】

焼成

本プロセスは、任意選択的に、ステップc)において回収された結晶を焼成して、モレキュラーシブの焼成された形態を得るステップを含む。焼成の条件は、典型的に「製造されたままの」形態でモレキュラーシブの細孔中に捕捉される、残留モルフォロジ変性剤 L 及び/又は構造指向剤 Q（存在する場合）などの、残留するいずれかの有機残渣を少なくとも部分的に除去するために選択されるであろう。

40

【0038】

焼成ステップは、典型的に、少なくとも約200、好ましくは少なくとも約300、より好ましくは少なくとも約370の温度において、少なくとも1分間、一般に20時間以内でゼオライトを加熱することを含む。熱処理のために大気中より低い圧力を利用することができるが、大気圧は、通常、便宜上の理由で望ましい。熱処理は、最高約1100までの温度で実行することができる。例えば、熱処理は、酸素含有気体の存在下、

50

例えば空気中で、400～600、例えば500～550の温度で実行することができる。

【0039】

残留するアルカリ金属カチオン及び/又はアルカリ土類金属カチオンを除去するため、そしてそれらをプロトンと交換し、それによってモレキュラーシーブの酸型を製造するために、モレキュラーシーブに、例えば水性硝酸アンモニウムによるイオン交換処理を受けさせてもよい。所望の範囲で、アルカリ金属カチオンなどの合成されたままの材料の最初のカチオンを、他のカチオンとのイオン交換によって交換することができる。好ましい交換カチオンは、金属イオン、水素イオン、水素前駆体、例えばアンモニウムイオン及びその混合物を含むことができる。特に好ましいカチオンは、触媒活性を特定の炭化水素変換反応に合うように調整するものであることができる。これらとしては、水素、元素周期律表の第IIA族、第IIIA族、第IVA族、第VA族、第IB族、第IIB族、第IIIB族、第IVB族、第VB族、第VIB族、第VIIIB族及び第IIIIの希土類元素及び金属を挙げることができる。イオン交換ステップは、製造されたままのモレキュラーシーブを乾燥させた後に実行されてもよい。イオン交換ステップは、焼成ステップの前又は後に実行されてもよい。

10

【0040】

モレキュラーシーブに、蒸気処理及び/又は溶媒による洗浄などの他の処理を受けさせてもよい。そのような処理は当業者に周知であり、且つ所望の通りにモレキュラーシーブの特性を変更するために実行される。

20

【0041】

モレキュラーシーブ

本発明のモレキュラーシーブ及び本発明のプロセスによって製造されたモレキュラーシーブは、MEL、MTW、TON、MTT、MRE MWW、MFS、MOR、FAU及びMSEからなる群から選択される骨格コードを有するモレキュラーシーブである。任意選択的に、モレキュラーシーブは、ZSM-11、ZSM-12、ZSM-18、ZSM-22、ZSM-23、ZSM-48、MCM-49、ZSM-57、モルデナイト、立方ホージャサイト、六角形のホージャサイト及びMCM-68からなる群から選択されるゼオライトである。骨格タイプ及び細孔寸法の詳細は、下記の表2に示される。

【0042】

30

40

50

【表 2】

モレキュラーシープ	骨格タイプ	寸法
ZSM-11	MEL	2
ZSM-12	MTW	1
ZSM-18	MEI	1
ZSM-22	TON	1
ZSM-23	MTT	1
ZSM-48	MRE	1
MCM-49	MWW	2
ZSM-57	MFS	2
モルデナイト	MOR	2
立方ホージャサイト	FAU	3
六角形ホージャサイト	EMT	3
MCM-68	MSE	3

表 2: モレキュラーシープ骨格タイプ及び細孔寸法

【0043】

任意選択的に、モレキュラーシープは、ZSM-12、ZSM-18、ZSM-22、ZSM-48、MCM-49、ZSM-57、立方ホージャサイト及び六角形ホージャサイトからなる群から選択される。任意選択的に、モレキュラーシープはZSM-12、ZSM-18及びZSM-48からなる群から選択される。任意選択的に、モレキュラーシープは、MCM-49、ZSM-57及びモルデナイトからなる群から選択される。任意選択的に、モレキュラーシープは、立方ホージャサイト、六角形ホージャサイト及びMCM-68からなる群から選択される。ZSM-48及びMCM-49は、特に好ましいモレキュラーシープである。

【0044】

ZSM-50、ゼオライトベータ、ZSM-10、チャバサイト及びゼオライトAは、全て、本発明のプロセスに従って製造され得るさらなるモレキュラーシープであり、したがって、本発明のモレキュラーシープは、別の実施形態において、ZSM-11、ZSM-12、ZSM-18、ZSM-22、ZSM-23、ZSM-48、MCM-49、ZSM-57、モルデナイト、立方ホージャサイト、六角形ホージャサイト及びMCM-68、ZSM-50、ゼオライトベータ、ZSM-10、チャバサイト及びゼオライトAからなる群から選択され得る。

【0045】

本発明のプロセスによって製造されたモレキュラーシープは、モルフォロジー変性剤Lの不在下で製造された同一モレキュラーシープと比較して、増加した表面積を有し得る。任意選択的に、本発明のプロセスによって製造されたモレキュラーシープは、モルフォロジー変性剤Lの不在下で製造された同一モレキュラーシープの外部表面積の少なくとも1

． 1 倍、任意選択的に少なくとも 1 . 2 倍の外部表面積を有する。

【 0 0 4 6 】

本発明のプロセスによって製造されたモレキュラーシーブは、モルフォロジ－変性剤 L の不在下で製造された同一モレキュラーシーブと比較して、コリジン吸着によって測定される、増加した外部酸性度を有し得る。任意選択的に、本発明のプロセスによって製造されたモレキュラーシーブは、モルフォロジ－変性剤 L の不在下で製造された同一モレキュラーシーブの外部酸性度の少なくとも 1 . 1 倍、任意選択的に少なくとも 1 . 2 倍の外部酸性度を有する。

【 0 0 4 7 】

或いは、本発明のプロセスによって製造されたモレキュラーシーブは、モルフォロジ－変性剤 L の不在下で製造された同一モレキュラーシーブと比較して、減少した外部表面積及び / 又は減少した外部酸性度を有する。

10

【 0 0 4 8 】

適切なモルフォロジ－変性剤 L 及びそのモルフォロジ－変性剤の適切な濃度を選択することによって、当業者は、外部表面積、外部酸性度及び / 又は結晶サイズの範囲を有するモレキュラーシーブを調製することができる。

【 0 0 4 9 】

本発明のモレキュラーシーブは、好ましくは 1 . 2 0 より高い内部表面積に対する外部表面積の比を有し、且つ / 又は 1 . 5 0 より高い、アンモニア吸着によって測定される内部酸性度に対する、コリジン吸着によって測定される外部酸性度の比を有する。

20

【 0 0 5 0 】

いくつかの態様において、焼成されたか、又は製造されたままの形態のいずれかの本明細書に記載のプロセスによって製造されたモレキュラーシーブは、0 . 0 1 ~ 1 μ m の範囲の結晶サイズを有し得る小結晶の凝集体を形成することができる。これらの小結晶は、より高い活性を一般に導くため、望ましくなることが可能である。小結晶は、触媒のより高い活性を導き得る、より大きい表面積を意味することができる。

【 0 0 5 1 】

任意選択的に、ゼオライトは Si 及び Al を含有し、且つ 2 : 1 より高い、任意選択的に 5 : 1 より高い、任意選択的に 1 0 : 1 より高い、任意選択的に 3 0 : 1 より高い、任意選択的に 1 0 0 : 1 より高い、そして任意選択的に 1 5 0 : 1 より高い Si O₂ : Al₂ O₃ モル比を有する。Si O₂ : Al₂ O₃ モル比は、任意選択的に 5 0 0 未満であるか、任意選択的に 3 0 0 未満であるか、又は任意選択的に 2 0 0 未満である。骨格構造中のアルミニウムの存在が触媒に酸性部位を与えるが、それはゼオライトの熱安定性の減少にも関係する。多くの工業的な有機原料変換プロセスは、6 : 1 より高い、又はさらに 1 0 : 1 より高い Si O₂ : Al₂ O₃ モル比を有するゼオライト担体の使用を必要とする温度において実行される。

30

【 0 0 5 2 】

モレキュラーシーブは、任意選択的に、少なくとも 8 0 %、任意選択的に少なくとも 9 0 %、好ましくは少なくとも 9 5 %、そして最も好ましくは少なくとも 9 8 % の結晶化度を有する。一実施形態において、モレキュラーシーブは本質的に純粋な結晶材料である。結晶化度は、X 線回折 (X R D) によって算出され得る。

40

【 0 0 5 3 】

一実施形態において、モレキュラーシーブは、その製造されたままの形態であり、且つ任意選択的にその細孔内に構造指向剤 Q を含む。

【 0 0 5 4 】

別の実施形態において、モレキュラーシーブは構造指向剤 Q を含まない。例えば、モレキュラーシーブは、いずれの構造指向剤 Q も含まずに合成されることが可能であるものであり得る。モレキュラーシーブは、焼成された形態であってもよい。モレキュラーシーブ結晶は、有機テンプレートをまだ含有する「合成されたままの」結晶であることができるか、又は結晶は、K 型モレキュラーシーブ結晶若しくは Na 型モレキュラーシーブ結晶な

50

どの焼成された結晶であることができるか、又は結晶は、H - 型モレキュラーシープ結晶などの焼成され、イオン交換された結晶であることができる。

【0055】

焼成された酸型の本発明のモレキュラーシープは、好ましくは、合成混合物がいずれのモルフォロジー変性剤も含有しないことを除き、同等のプロセスを使用して製造されたモレキュラーシープの外部酸性度の少なくとも1.10倍、より好ましくは少なくとも1.30倍、そしていくつかの場合、少なくとも1.50倍の外部酸性度を有する。外部酸性度は、コリジン吸着によって測定され得る。

【0056】

焼成された酸型の本発明のモレキュラーシープは、合成混合物がいずれのモルフォロジー変性剤も含有しないことを除き、同等のプロセスを使用して製造されたモレキュラーシープの外部表面積の少なくとも1.10倍、より好ましくは少なくとも1.20倍、そしていくつかの場合、少なくとも1.30倍の外部表面積を有する。外部表面積は、BETによって測定され得る。

10

【0057】

焼成された形態の本発明のモレキュラーシープは、1.20より高い内部表面積に対する外部表面積の比を有し、且つ/又は1.50より高い、アンモニア吸着によって測定される内部酸性度に対する、コリジン吸着によって測定される外部酸性度の比を有する。

【0058】

本発明のモレキュラーシープ又は本発明のプロセスによって製造されるモレキュラーシープは、多くの現在商業的/工業的に重要性であるものを含む多種多様の有機化合物変換プロセスに触媒作用を及ぼすための吸着剤又は触媒として使用され得る。単独で、又は他の結晶質触媒を含む1つ又はそれ以上の他の触媒活性物質と組み合わせて、本発明のゼオライト又は本発明のプロセスによって製造されるゼオライトによって効果的に触媒作用を及ぼされることが可能である好ましい化学変換プロセスの例としては、酸活性又は水素化処理活性を有する触媒を必要とするものが含まれる。本発明のゼオライト又は本発明のプロセスによって製造されるゼオライトによって触媒作用を及ぼされ得る有機変換プロセスの例としては、分解、水素化分解、異性化、重合、改質、水素化、脱水素化、脱蠟、ヒドロ脱漏、吸着、アルキル化、アルキル交換、脱アルキル化、ヒドロ脱環化、不均化、オリゴマー化、脱ヒドロ環化及びその組合せが含まれる。炭化水素原材料の変換は、要求されるプロセスの種類次第で、いずれかの都合のよいモードで、例えば、流動床、沸騰床、移動床又は固定床反応器において実行することができる。

20

30

【0059】

モレキュラーシープが合成されたら、仕上げられた触媒に追加的な硬度又は触媒活性をもたらすバインダー及び/又はマトリックス材料などの他の材料と組み合わせることによって触媒組成物中に配合することができる。これらの他の材料は、不活性又は触媒活性材料であることが可能である。

【0060】

特に、本発明のモレキュラーシープ又は本発明のプロセスによって製造されるモレキュラーシープと、有機変換プロセスにおいて利用される温度及び他の条件に耐性を有する別の材料とを組み込むことが望ましくなり得る。そのような材料としては、合成又は天然ゼオライト、並びに無機材料、例えば粘土、シリカ及び/又は金属酸化物例えばアルミナ、イットリア、酸化ジルコニウム、酸化ガリウム、酸化亜鉛及びそれらの混合物が含まれる。金属酸化物は、天然由来であるか、又はシリカ及び金属酸化物の混合物を含むゼラチン状沈殿物又はゲルの形態であり得る。使用され得る天然由来粘土としては、サブベントナイト、並びにDixie、McNamee、Georgia及びFlorida粘土として一般に知られているカオリン、又は主要鉱物成分がハロイサイト、カオリナイト、ディッカイト、ナクライト又はアノーキサイトである他の物を含むモンモリロナイト及びカオリン系統群が含まれる。そのような粘土は、最初に採掘された原材料の状態、又は焼成、酸処理若しくは化学変性を受けた後、使用可能である。これらのバインダー材料は、温

40

50

度及び他の条件、例えば、種々の炭化水素変換プロセスで生じる機械的摩擦に耐性を有する。したがって、本発明のモレキュラーシーブ又は本発明のプロセスによって製造されるモレキュラーシーブは、バインダーとの押出物の形態で使用されてもよい。それらは、典型的に錠剤、球体又は押出物を形成することによって結合される。押出物は、任意選択的にバインダーの存在下で、通常モレキュラーシーブを押出成形することによって形成されていて、そして乾燥させ、得られた押出物は焼成される。蒸気処理、触媒金属の添加及び/又はイオン交換などのさらなる処理が、必要に応じて実行されてもよい。モレキュラーシーブは、任意選択的に、少なくとも $200 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、任意選択的に少なくとも $300 \text{ m}^2 / \text{g}$ の表面積を有するバインダーによって結合されてもよい。

【0061】

バインダーは、反応速度を制御するための他の手段を利用することなく、経済的及び規則的な様式で製品を得ることができるように、所与のプロセスにおける変換の量を制御するための希釈剤として適切に機能し得る。これらの材料は、商業的な作動条件下で触媒の粉砕力を向上させるために、天然由来粘土、例えば、ベントナイト及びカオリン中に組み込まれてもよい。

【0062】

上記材料に加えて、本発明のモレキュラーシーブは、シリカ - アルミナ、シリカ - マグネシア、シリカ - ジルコニア、シリカ - トリア、シリカ - ベリリア、シリカ - チタニア、並びにシリカ - アルミナ - トリア、シリカ - アルミナ - ジルコニア、シリカ - アルミナ - マグネシア及びシリカ - マグネシア - ジルコニアなどの3元組成物などの多孔性マトリックス材料によって複合化されることが可能である。

【0063】

モレキュラーシーブ及び無機酸化物マトリックスの相対的な割合は非常に広くなり得、モレキュラーシーブ含有量は約1 ~ 約100重量%の範囲であり、そしてより通常、特に複合物が押出物の形態で調製される場合、複合物の約2 ~ 約95、任意選択的に約20 ~ 約90重量%の範囲である。

【0064】

追加的な実施形態

追加的に、又は代替的に、本開示は、以下の実施形態の1つ又はそれ以上を含むことができる。

【0065】

実施形態1 . MEL、MTW、TON、MTT、MRE MWW、MFS、MOR、FAU及びMSEからなる群から選択される骨格コードを有するモレキュラーシーブの結晶の調製プロセスであって、以下のステップ:

a . 四価元素Xの供給源、モルフォロジー変性剤L、水、任意選択的に水酸化物イオンの供給源、任意選択的に構造指向剤Q、任意選択的に三価元素Yの供給源、任意選択的に五価元素Zの供給源、任意選択的にハロゲン化物イオン W^- の供給源、任意選択的にアルカリ金属イオン M^+ の供給源及び/又はアルカリ土類金属カチオン M^{2+} の供給源、並びに任意選択的に1種又はそれ以上の他の成分を組み合わせ、合成混合物を形成するステップと;

b . 約1時間 ~ 100日間の時間、結晶化条件下で、前記合成混合物を加熱し、モレキュラーシーブの結晶を形成するステップと;

c . 合成混合物からモレキュラーシーブの前記結晶を回収するステップと
を含み、 $X = Si$ であり、且つモルフォロジー変性剤Lは、ノニオン界面活性剤、アニオン界面活性剤、糖及びその組合せからなる群から選択され、且つ構造指向剤Qが存在する場合、Lは構造指向剤Qとは異なり、且つ構造指向剤Qに加えて存在する、調製プロセス。

【0066】

実施形態2 . 合成混合物中のL : Xのモル比が0.001 ~ 0.03の範囲である、実施形態1のプロセス。

【0067】

10

20

30

40

50

実施形態 3 . 合成混合物中に Y が存在し、且つ Y は Al であり、且つ $XO_2 : Y_2O_3$ の比が 5 ~ 500 の範囲である、実施形態 1 又は 2 のプロセス。

【0068】

実施形態 4 . 比率 $Q : (XO_2 + Y_2O_3 + Z_2O_5)$ が 0.01 ~ 1.0 の範囲である、実施形態 1 ~ 3 のいずれか 1 つのプロセス。

【0069】

実施形態 5 . モルフォロジー変性剤 L が単糖類である、実施形態 1 ~ 4 のいずれか 1 つのプロセス。

【0070】

実施形態 6 . モルフォロジー変性剤 L がアニオン界面活性剤である、実施形態 1 ~ 4 のいずれか 1 つのプロセス。

10

【0071】

実施形態 7 . アニオン界面活性剤が硫酸アルキルである、実施形態 6 のプロセス。

【0072】

実施形態 8 . 硫酸アルキルが硫酸 C8 ~ C30 アルキルである、実施形態 7 のプロセス。

【0073】

実施形態 9 . モルフォロジー変性剤 L がノニオン界面活性剤である、実施形態 1 ~ 4 のいずれか 1 つのプロセス。

【0074】

実施形態 10 . ノニオン界面活性剤が、エチレンオキシドから誘導される 1 つ又はそれ以上のブロック及びプロピレンオキシドから誘導される 1 つ又はそれ以上のブロックを含むブロックコポリマーである、実施形態 9 のプロセス。

20

【0075】

実施形態 11 . 合成混合物が非水溶性液体成分を実質的に含まない、実施形態 1 ~ 10 のいずれか 1 つのプロセス。

【0076】

実施形態 12 . ステップ c) において回収された結晶を焼成して、モレキュラーシーブの焼成された形態を得るステップを含む、実施形態 1 ~ 11 のいずれか 1 つのプロセス。

【0077】

実施形態 13 . モレキュラーシーブが、ZSM-11、ZSM-12、ZSM-18、ZSM-22、ZSM-23、ZSM-48、MCM-49、ZSM-57、モルデナイト、立方ホージャサイト、六角形ホージャサイト及び MCM-68 からなる群から選択されるゼオライトである、実施形態 1 ~ 12 のいずれか 1 つのプロセス。

30

【0078】

実施形態 14 . MEL、MTW、TON、MTT、MRE、MWW、MFS、MOR、FAU と MSE からなる群から選択される骨格コードを有するモレキュラーシーブであって、内部表面積に対する外部表面積の比が 1.2 より高く、且つ / 又はアンモニア吸着によって測定される内部酸性度に対する、コリジン吸着によって測定される外部酸性度の比が 1.5 より高い、モレキュラーシーブ。

【0079】

実施形態 15 . ZSM-11、ZSM-12、ZSM-18、ZSM-22、ZSM-23、ZSM-48、MCM-49、ZSM-57、モルデナイト、立方ホージャサイト、六角形ホージャサイト及び MCM-68 からなる群から選択されるゼオライトである、実施形態 14 によるモレキュラーシーブ。

40

【0080】

実施形態 16 . 実施形態 1 ~ 12 のいずれかのプロセスによって製造される実施形態 14 又は 15 によるモレキュラーシーブ。

【0081】

実施形態 17 . 実施形態 14 ~ 16 のいずれか 1 つのモレキュラーシーブを含み、且つ任意選択的にバインダーを含む、触媒。

50

【 0 0 8 2 】

実施形態 18 . 炭化水素原料を実施形態 17 の触媒と接触させるステップを含む、炭化水素変換プロセス。

【 0 0 8 3 】

実施形態 19 . 脱蠟プロセス又は芳香族アルキル化プロセスである、実施形態 18 に表される炭化水素変換プロセス。

【実施例】

【 0 0 8 4 】

構造指向剤として二塩化ヘキサメソニウム (H M D C) 及び種々のモルフォロジ-変性剤を使用して、以下の手順に従って Z S M - 4 8 の合成を実行した。

【 0 0 8 5 】

実施例 1 (比較) . Z S M - 4 8 参照、モルフォロジ-変性剤なし、モルフォロジ-変性剤 / S i O ₂ = 0 . 0、モルフォロジ-変性剤は全混合物の 0 重量% で存在する

14 . 8 g の水中に 1 . 2 6 g の 2 5 % 二塩化ヘキサメソニウム (H M D C) を希釈する。攪拌して、確実に溶液を均一にさせる。構造指向剤溶液に、0 . 6 2 g のアルミン酸ナトリウム溶液 (7 . 8 % の N a ₂ O、1 0 . 0 % の A l ₂ O ₃、8 2 . 2 % の水) を添加する。攪拌して、溶液を均質化する。H M D C / アルミン酸塩溶液に、3 . 6 g の 1 0 % N a O H 溶液を添加する。攪拌して、混合物を均質化する。アルミン酸塩混合物に 0 . 7 3 g のコロイド状ベータ種 (1 7 . 2 重量% の種) を添加する。この混合物に、3 . 9 5 g の U l t r a s i l V N 3 P M 変性沈澱シリカ (9 2 . 4 % の S i O ₂) を添加する。1 5 分間混合物を攪拌し、均一なスラリーを調製する。混合物に関するおよそのモルゲル組成は、以下の通りである：

$$S i O_2 / A l_2 O_3 = 1 0 0 . 0$$

$$O H^- / S i O_2 = 0 . 1 7 5$$

$$H M D C / S i O_2 = 0 . 0 1 9$$

$$\text{変性剤} / S i O_2 = 0 . 0 0 0$$

$$H_2 O / S i O_2 = 1 8 . 7$$

約 5 1 0 0 p p m の種

オートクレーブを密閉し、U - 型攪拌機を用いて 3 0 0 r p m で混合物を攪拌し続ける。混合物を 1 6 0 まで加熱し (2 0 / 時間ランプ速度)、2 8 時間保持する。減圧濾過によって固体を単離し、3 回分の水の体積で洗浄する。1 2 0 においてオープン中で材料を乾燥させる。X 線回折は、粉末が Z S M - 4 8 であることを示す。

【 0 0 8 6 】

透過型電子顕微鏡 (T E M) によって、結晶が、一般に 3 0 ~ 5 0 n m の範囲の長さ及び 1 0 ~ 1 5 n m の範囲の幅を有し、長さ：幅アスペクト比が 3 ~ 5 であることが明らかとなった。

【 0 0 8 7 】

実施例 2 . Z S M - 4 8、B r i j L 4 モルフォロジ-変性剤、モルフォロジ-変性剤 / S i O ₂ = 0 . 0 1 7、全混合物の 1 . 5 重量%

13 . 0 g の水中に 1 . 2 4 g の 2 5 % 二塩化ヘキサメソニウム (H M D C) を希釈する。攪拌して、確実に溶液を均一にさせる。構造指向剤溶液に、0 . 5 9 g のアルミン酸ナトリウム溶液 (7 . 5 % の N a ₂ O、1 0 . 2 % の A l ₂ O ₃、8 2 . 3 % の水) を添加する。攪拌して、溶液を均質化する。H M D C / アルミン酸塩溶液に、3 . 6 g の 1 0 % N a O H 溶液を添加する。攪拌して、混合物を均質化する。アルミン酸塩混合物に 0 . 7 5 g のコロイド状ベータ種 (1 6 . 7 重量% の種) を添加する。1 . 9 6 g の B r i j L 4 (ノニオン界面活性剤モルフォロジ-変性剤としてのポリエチレングリコールドデシルエーテル) の 1 9 . 2 重量% 溶液を添加し、そして混合物を攪拌し、ゼオライト成長変性剤を溶解させる。この混合物に、3 . 8 9 g の U l t r a s i l V N 3 P M 変性沈澱シリカ (9 2 . 4 % の S i O ₂) を添加する。1 5 分間混合物を攪拌し、均一なスラリーを調製する。混合物に関するおよそのモルゲル組成は、以下の通りである：

10

20

30

40

50

$$\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3 = 100.0$$

$$\text{OH}^- / \text{SiO}_2 = 0.175$$

$$\text{HMDC} / \text{SiO}_2 = 0.019$$

$$\text{変性剤} / \text{SiO}_2 = 0.017$$

$$\text{H}_2\text{O} / \text{SiO}_2 = 18.7$$

約5200ppmの種

オートクレーブを密閉し、U-型攪拌機を用いて300rpmで混合物を攪拌し続ける。混合物を160℃まで加熱し(20℃/時間ランプ速度)、28時間保持する。減圧濾過によって固体を単離し、3回分の水の体積で洗浄する。120℃においてオープン中で材料を乾燥させる。X線回折は、粉末がZSM-48であることを示す。

10

【0088】

実施例3. ZSM-48、Brij 93モルフォロジ-変性剤、モルフォロジ-変性剤 / $\text{SiO}_2 = 0.018$ 、全混合物の1.5重量%

12.9gの水中に1.27gの25%二塩化ヘキサメソニウム(HMDC)を希釈する。攪拌して、確実に溶液を均一にさせる。構造指向剤溶液に、0.59gのアルミン酸ナトリウム溶液(7.5%の Na_2O 、10.2%の Al_2O_3 、82.3%の水)を添加する。攪拌して、溶液を均質化する。HMDC/アルミン酸塩溶液に、3.6gの10% NaOH溶液を添加する。攪拌して、混合物を均質化する。アルミン酸塩混合物に0.75gのコロイド状ベータ種(16.7重量%の種)を添加する。2.02gのBrij 93(ノニオン界面活性剤モルフォロジ-変性剤としてのポリエチレングリコールロレイルエーテル)の18.54重量%溶液を添加し、そして混合物を攪拌し、ゼオライト成長変性剤を溶解させる。この混合物に、3.89gのUltrasil VN3 PM変性沈澱シリカ(92.4%の SiO_2)を添加する。15分間混合物を攪拌し、均一なスラリーを調製する。混合物に関するおよそのモルゲル組成は、以下の通りである:

20

$$\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3 = 100.0$$

$$\text{OH}^- / \text{SiO}_2 = 0.175$$

$$\text{HMDC} / \text{SiO}_2 = 0.019$$

$$\text{変性剤} / \text{SiO}_2 = 0.018$$

$$\text{H}_2\text{O} / \text{SiO}_2 = 18.7$$

約5200ppmの種

30

オートクレーブを密閉し、U-型攪拌機を用いて300rpmで混合物を攪拌し続ける。混合物を160℃まで加熱し(20℃/時間ランプ速度)、28時間保持する。減圧濾過によって固体を単離し、3回分の水の体積で洗浄する。120℃においてオープン中で材料を乾燥させる。X線回折は、粉末がZSM-48であることを示す。

【0089】

実施例4. ZSM-48、オクチル硫酸ナトリウムモルフォロジ-変性剤、モルフォロジ-変性剤 / $\text{SiO}_2 = 0.027$ 、全混合物の1.5重量%

13.0gの水中に1.27gの25%二塩化ヘキサメソニウム(HMDC)を希釈する。攪拌して、確実に溶液を均一にさせる。構造指向剤溶液に、0.60gのアルミン酸ナトリウム溶液(7.5%の Na_2O 、10.2%の Al_2O_3 、82.3%の水)を添加する。攪拌して、溶液を均質化する。HMDC/アルミン酸塩溶液に、3.6gの10% NaOH溶液を添加する。攪拌して、混合物を均質化する。アルミン酸塩混合物に0.75gのコロイド状ベータ種(16.7重量%の種)を添加する。1.86gのオクチル硫酸ナトリウムの20重量%溶液を添加し、そして混合物を攪拌し、ゼオライト成長変性剤を溶解させる。この混合物に、3.89gのUltrasil VN3 PM変性沈澱シリカ(92.4%の SiO_2)を添加する。15分間混合物を攪拌し、均一なスラリーを調製する。混合物に関するおよそのモルゲル組成は、以下の通りである:

40

$$\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3 = 100.0$$

$$\text{OH}^- / \text{SiO}_2 = 0.175$$

$$\text{HMDC} / \text{SiO}_2 = 0.019$$

50

変性剤 / $\text{SiO}_2 = 0.027$

$\text{H}_2\text{O} / \text{SiO}_2 = 18.7$

約 5200 ppm の種

オートクレーブを密閉し、U - 型攪拌機を用いて 300 rpm で混合物を攪拌し続ける。混合物を 160 まで加熱し (20 / 時間ランプ速度)、28 時間保持する。減圧濾過によって固体を単離し、3 回分の水の体積で洗浄する。120 においてオープン中で材料を乾燥させる。X 線回折は、粉末が ZSM - 48 であることを示す。

【0090】

実施例 5 (比較) . ZSM - 48、1, 2 - ヘキサメソニウム比較変性剤、比較変性剤 / $\text{SiO}_2 = 0.053$ 、全混合物の 1.5 重量%

13.1 g の水中に 1.27 g の 25% 二塩化ヘキサメソニウム (HMDC) を希釈する。攪拌して、確実に溶液を均一にさせる。構造指向剤溶液に、0.60 g のアルミン酸ナトリウム溶液 (7.5% の Na_2O 、10.2% の Al_2O_3 、82.3% の水) を添加する。攪拌して、溶液を均質化する。HMDC / アルミン酸塩溶液に、3.6 g の 10% NaOH 溶液を添加する。攪拌して、混合物を均質化する。アルミン酸塩混合物に 0.75 g のコロイド状ベータ種 (16.7 重量% の種) を添加する。1.86 g の 1, 2 - ヘキサメソニウムの 20.1 重量% 溶液を添加し、そして混合物を攪拌し、ゼオライト成長変性剤を溶解させる。この混合物に、3.89 g の Ultrasil VN3 PM 変性沈澱シリカ (92.4% の SiO_2) を添加する。15 分間混合物を攪拌し、均一なスラリーを調製する。混合物に関するおよそのモルゲル組成は、以下の通りである：

$\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3 = 100.0$

$\text{OH}^- / \text{SiO}_2 = 0.175$

$\text{HMDC} / \text{SiO}_2 = 0.019$

変性剤 / $\text{SiO}_2 = 0.053$

$\text{H}_2\text{O} / \text{SiO}_2 = 18.7$

約 5200 ppm の種

オートクレーブを密閉し、U - 型攪拌機を用いて 300 rpm で混合物を攪拌し続ける。混合物を 160 まで加熱し (20 / 時間ランプ速度)、28 時間保持する。減圧濾過によって固体を単離し、3 回分の水の体積で洗浄する。120 においてオープン中で材料を乾燥させる。X 線回折は、粉末が ZSM - 48 であることを示す。

【0091】

実施例 6 . ZSM - 48、ラウリル硫酸ナトリウムモルフォロジ変性剤、モルフォロジ変性剤 / $\text{SiO}_2 = 0.029$ 、全混合物の 2.0 重量%

12.5 g の水中に 1.24 g の 25% 二塩化ヘキサメソニウム (HMDC) を希釈する。攪拌して、確実に溶液を均一にさせる。構造指向剤溶液に、0.61 g のアルミン酸ナトリウム溶液 (7.8% の Na_2O 、10.0% の Al_2O_3 、82.2% の水) を添加する。攪拌して、溶液を均質化する。HMDC / アルミン酸塩溶液に、3.6 g の 10% NaOH 溶液を添加する。攪拌して、混合物を均質化する。アルミン酸塩混合物に 0.73 g のコロイド状ベータ種 (17.2 重量% の種) を添加する。2.5 g のラウリル硫酸ナトリウム (アニオン界面活性剤モルフォロジ変性剤) の 20 重量% 溶液を添加し、そして混合物を攪拌し、モルフォロジ変性剤を溶解させる。この混合物に、3.90 g の Ultrasil VN3 PM 変性沈澱シリカ (92.4% の SiO_2) を添加する。15 分間混合物を攪拌し、均一なスラリーを調製する。混合物に関するおよそのモルゲル組成は、以下の通りである：

$\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3 = 100.2$

$\text{OH}^- / \text{SiO}_2 = 0.174$

$\text{HMDC} / \text{SiO}_2 = 0.019$

変性剤 / $\text{SiO}_2 = 0.029$

$\text{H}_2\text{O} / \text{SiO}_2 = 18.6$

約 5100 ppm の種

オートクレーブを密閉し、U - 型攪拌機を用いて300rpmで混合物を攪拌し続ける。混合物を160℃まで加熱し(20℃/時間ランプ速度)、28時間保持する。減圧濾過によって固体を単離し、3回分の水の体積で洗浄する。120℃においてオープン中で材料を乾燥させる。X線回折は、粉末がZSM-48であることを示す。

【0092】

実施例7. ZSM-48、ラウリル硝酸ナトリウムモルフォロジ-変性剤、モルフォロジ-変性剤/SiO₂ = 0.073、全混合物の5.0重量%

9.1gの水中に1.2gの25%二塩化ヘキサメソニウム(HMDC)を希釈する。攪拌して、確実に溶液を均一にさせる。構造指向剤溶液に、0.59gのアルミン酸ナトリウム溶液(7.8%のNa₂O、10.0%のAl₂O₃、82.2%の水)を添加する。攪拌して、溶液を均質化する。HMDC/アルミン酸塩溶液に、3.4gの10%NaOH溶液を添加する。攪拌して、混合物を均質化する。アルミン酸塩混合物に0.73gのコロイド状ベータ種(17.2重量%の種)を添加する。6.3gのラウリル硫酸ナトリウム(アニオン界面活性剤モルフォロジ-変性剤)の20重量%溶液を添加し、そして混合物を攪拌し、モルフォロジ-変性剤を溶解させる。この混合物に、3.78gのUltraSil VN3 PM変性沈澱シリカ(92.4%のSiO₂)を添加する。15分間混合物を攪拌し、均一なスラリーを調製する。混合物に関するおよそのモルゲル組成は、以下の通りである：

$$\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3 = 100.9$$

$$\text{OH}^- / \text{SiO}_2 = 0.174$$

$$\text{HMDC} / \text{SiO}_2 = 0.019$$

$$\text{変性剤} / \text{SiO}_2 = 0.073$$

$$\text{H}_2\text{O} / \text{SiO}_2 = 18.6$$

約5100ppmの種

オートクレーブを密閉し、U - 型攪拌機を用いて300rpmで混合物を攪拌し続ける。混合物を160℃まで加熱し(20℃/時間ランプ速度)、28時間保持する。減圧濾過によって固体を単離し、3回分の水の体積で洗浄する。120℃においてオープン中で材料を乾燥させる。X線回折は、粉末がZSM-48であることを示す。

【0093】

実施例8. ZSM-48、ドデシル硫酸リチウムモルフォロジ-変性剤、モルフォロジ-変性剤/SiO₂ = 0.023、全混合物の1.5重量%

13.1gの水中に1.24gの25%二塩化ヘキサメソニウム(HMDC)を希釈する。攪拌して、確実に溶液を均一にさせる。構造指向剤溶液に、0.61gのアルミン酸ナトリウム溶液(7.8%のNa₂O、10.0%のAl₂O₃、82.2%の水)を添加する。攪拌して、溶液を均質化する。HMDC/アルミン酸塩溶液に、3.6gの10%NaOH溶液を添加する。攪拌して、混合物を均質化する。アルミン酸塩混合物に0.73gのコロイド状ベータ種(17.2重量%の種)を添加する。1.86gのドデシル硫酸リチウム(アニオン界面活性剤モルフォロジ-変性剤)の20重量%溶液を添加し、そして混合物を攪拌し、モルフォロジ-変性剤を溶解させる。この混合物に、3.89gのUltraSil VN3 PM変性沈澱シリカ(92.4%のSiO₂)を添加する。15分間混合物を攪拌し、均一なスラリーを調製する。混合物に関するおよそのモルゲル組成は、以下の通りである：

$$\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3 = 100.0$$

$$\text{OH}^- / \text{SiO}_2 = 0.175$$

$$\text{HMDC} / \text{SiO}_2 = 0.019$$

$$\text{変性剤} / \text{SiO}_2 = 0.023$$

$$\text{H}_2\text{O} / \text{SiO}_2 = 18.7$$

約5100ppmの種

オートクレーブを密閉し、U - 型攪拌機を用いて300rpmで混合物を攪拌し続ける。混合物を160℃まで加熱し(20℃/時間ランプ速度)、28時間保持する。減圧濾

過によって固体を単離し、3回分の水の体積で洗浄する。120においてオープン中で材料を乾燥させる。X線回折は、粉末がZSM-48であることを示す。

【0094】

透過型電子顕微鏡(TEM)によって、結晶が、一般に30~60nmの範囲の長さ及び約30nmの範囲の幅を有し、長さ:幅アスペクト比が1~2の範囲であることが明らかとなった。

【0095】

実施例9. ZSM-48、Pluronic EO-PO-EOモルフォロジー変性剤、モルフォロジー変性剤/SiO₂=0.0007、全混合物の1.0重量%

13.7gの水中に1.25gの25%二塩化ヘキサメソニウム(HMDC)を希釈する。10 13.7gの水中に1.25gの25%二塩化ヘキサメソニウム(HMDC)を希釈する。攪拌して、確実に溶液を均一にさせる。構造指向剤溶液に、0.61gのアルミン酸ナトリウム溶液(7.8%のNa₂O、10.0%のAl₂O₃、82.2%の水)を添加する。攪拌して、溶液を均質化する。HMDC/アルミン酸塩溶液に、3.6gの10%NaOH溶液を添加する。攪拌して、混合物を均質化する。アルミン酸塩混合物に0.73gのコロイド状ベータ種(17.2重量%の種)を添加する。1.24gのPluronic EO-PO-EOトリブロックコポリマー(ノニオン界面活性剤モルフォロジー変性剤)の20重量%溶液を添加し、そして混合物を攪拌し、モルフォロジー変性剤を溶解させる。この混合物に、3.91gのUltrasil VN3 PM変性沈澱シリカ(92.4%のSiO₂)を添加する。15分間混合物を攪拌し、均一なスラリーを調製する。混合物に関するおよそのモルゲル組成は、以下の通りである： 20

$$\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3 = 100.0$$

$$\text{OH}^- / \text{SiO}_2 = 0.175$$

$$\text{HMDC} / \text{SiO}_2 = 0.019$$

$$\text{変性剤} / \text{SiO}_2 = 0.0007$$

$$\text{H}_2\text{O} / \text{SiO}_2 = 18.7$$

約5100ppmの種

オートクレーブを密閉し、U-型攪拌機を用いて300rpmで混合物を攪拌し続ける。混合物を160℃まで加熱し(20℃/時間ランプ速度)、28時間保持する。減圧濾過によって固体を単離し、3回分の水の体積で洗浄する。120においてオープン中で材料を乾燥させる。X線回折は、粉末がZSM-48であることを示す。 30

【0096】

以下のMCM-49の合成は、以下の手順に従って、構造指向剤としてヘキサメチレンイミン(HMI)を使用して実行された。

【0097】

実施例10. MCM-49参照、モルフォロジー変性剤なし、モルフォロジー変性剤/SiO₂=0.000、全混合物の0重量%

12.0gの水中に3.54gの硫酸アルミニウム八水和物の40重量%溶液を希釈する。硫酸アルミニウム溶液に4.1gの20%NaOH溶液を添加する。攪拌して、混合物を均質化する。アルミン酸ナトリウム溶液に、3.46gのUltrasil VN3 PM変性沈澱シリカ(92.4%のSiO₂)を添加する。スラリーが均一に見えるようになるまで、混合物を攪拌する。スラリーに1.86gのヘキサメチレンイミン(HMI)を添加する。混合物を10分間攪拌し、均一なスラリーを調製する。混合物に関するおよそのモルゲル組成は、以下の通りである： 40

$$\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3 = 25.0$$

$$\text{OH}^- / \text{SiO}_2 = 0.390$$

$$\text{HMI} / \text{SiO}_2 = 0.350$$

$$\text{変性剤} / \text{SiO}_2 = 0.000$$

$$\text{H}_2\text{O} / \text{SiO}_2 = 18.5$$

オートクレーブを密閉し、U-型攪拌機を用いて360rpmで混合物を攪拌し続ける。混合物を143℃まで加熱し(20℃/時間ランプ速度)、5日間保持する。減圧濾過 50

によって固体を単離し、3回分の水の体積で洗浄する。120においてオープン中で材料を乾燥させる。X線回折は、粉末がMCM-49/MCM-22構造型であることを示す。

【0098】

実施例11．MCM-49、ラウリル硝酸ナトリウムモルフォロジ変性剤、モルフォロジ変性剤/SiO₂ = 0.016、全混合物の1重量%

12.0gの水中に3.54gの硫酸アルミニウム八水和物の40重量%溶液を希釈する。硫酸アルミニウム溶液に4.1gの20%NaOH溶液を添加する。攪拌して、混合物を均質化する。アルミン酸ナトリウム溶液に、3.46gのUltrasil VN3 PM変性沈澱シリカ(92.4%のSiO₂)を添加する。スラリーが均一に見えるようになるまで、混合物を攪拌する。スラリーに1.85gのヘキサメチレンイミン(HMI)を添加する。スラリーに、1.27gのラウリル硫酸ナトリウム(アニオン界面活性剤モルフォロジ変性剤)の20重量%溶液を添加する。混合物を10分間攪拌し、均一なスラリーを調製する。混合物に関するおよそのモルゲル組成は、以下の通りである：

$$\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3 = 25.0$$

$$\text{OH}^- / \text{SiO}_2 = 0.390$$

$$\text{HMI} / \text{SiO}_2 = 0.350$$

$$\text{変性剤} / \text{SiO}_2 = 0.016$$

$$\text{H}_2\text{O} / \text{SiO}_2 = 19.6$$

オートクレーブを密閉し、U-型攪拌機を用いて360rpmで混合物を攪拌し続ける。混合物を143℃まで加熱し(20℃/時間ランプ速度)、5日間保持する。減圧濾過によって固体を単離し、3回分の水の体積で洗浄する。120においてオープン中で材料を乾燥させる。X線回折は、粉末がMCM-49/MCM-22構造型であることを示す。

【0099】

実施例12．ZSM-48、フルクトースモルフォロジ変性剤、変性剤/SiO₂ = 0.020、全混合物の1.0重量%

14.4gの水中に1.39gの56%二塩化ヘキサメソニウム(HMDC)を希釈する。攪拌して、確実に溶液を均一にさせる。構造指向剤溶液に、1.42gのアルミン酸ナトリウム溶液(20%のNaOH、7.8%のAl(OH)₃、72.2%の水)を添加する。攪拌して、溶液を均質化する。HMDC/アルミン酸塩溶液に、2.6gの10%NaOH溶液を添加する。攪拌して、混合物を均質化する。アルミン酸塩混合物に0.03gのZSM-48種を添加する。0.63gのフルクトースの39.7%溶液を添加し、そして攪拌して混合物を均質化する。この混合物に、4.62gのUltrasil VN3 PM変性沈澱シリカ(92.4%のSiO₂)を添加する。15分間混合物を攪拌し、均一なスラリーを調製する。混合物に関するおよそのモルゲル組成は、以下の通りである：

$$\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3 = 99.9$$

$$\text{OH}^- / \text{SiO}_2 = 0.190$$

$$\text{HMDC} / \text{SiO}_2 = 0.040$$

$$\text{変性剤} / \text{SiO}_2 = 0.020$$

$$\text{H}_2\text{O} / \text{SiO}_2 = 14.9$$

約1000ppmの種

オートクレーブを密閉し、U-型攪拌機を用いて300rpmで混合物を攪拌し続ける。混合物を160℃まで加熱し(20℃/時間ランプ速度)、28時間保持する。減圧濾過によって固体を単離し、3回分の水の体積で洗浄する。120においてオープン中で材料を乾燥させる。X線回折は、粉末がZSM-48であることを示す。

【0100】

合成後の処理及び測定

上記実施例1~12によって製造されたモレキュラーシーブの試料に以下の処理を行っ

た。

【0101】

結晶化が完了し、そしてXRDによって材料が結晶質であることが決定された後、結晶を2回、 NH_4NO_3 でイオン交換し、水で洗浄し、そして120 のオープン中で乾燥させる。次いで、粉末のアンモニウム型を空气中で2時間、550 において焼成し、ゼオライトの結晶の酸型を製造する。

【0102】

次いで、触媒の酸性度を評価するために、コリジン吸着を使用して、結晶の酸型の特徴決定をした。窒素BET技術を使用して、結晶の外部及び内部表面積、並びに細孔体積を決定する。参照材料及び本発明のそれぞれの変性材料に関して、このデータを収集し、そして同一ゼオライトの参照例に対する本発明のそれぞれ実施例の外部表面積及びコリジン吸着の比率を表3に示し、合成混合物中のモルフォロジー変性剤の存在によって引き起こされる変性された結晶の酸性度及び外部表面積における変化を実証する。

10

【0103】

BET分析は、S. J. Gregg, K. S. W. Sing, "Adsorption, Surface Area and Porosity", 1st ed., Academic Press, N. Y. (1967) pp 30 - 31に記載の通りに実行した。

アンモニア及びコリジン吸収試験は、一般に、J. Phys. Chem. B, 2002, 106(2), pp 395 - 400に記載の通りに実行した(いくつかの場合、装置がわずかに異なったが、全ての場合において測定は熱重量測定バランス上で実行されたことに留意願いたい)。

20

【0104】

30

40

50

【表 3】

実施例	ゼオライト	変性剤	コリジン / 参照の コリジン	外部 SA / 参照の 外部 SA
1	ZSM-48	なし	1.00	1.00
2	ZSM-48	Brij L4	1.04	1.10
3	ZSM-48	Brij 93	1.08	1.20
4	ZSM-48	オクチル硫酸ナトリウム	1.01	1.20
5	ZSM-48	1,2-ヘキサンジオール	1.00	1.00
6	ZSM-48	ラウリル硫酸ナトリウム	0.98	0.90
7	ZSM-48	ラウリル硫酸ナトリウム	0.92	0.90
8	ZSM-48	ドデシル硫酸リチウム	0.72	0.80
9	ZSM-48	Pluronic EO-PO-EO	1.17	1.10
10	MCM-49	なし	1.00	1.00
11	MCM-49	ラウリル硫酸ナトリウム	1.06	1.22
12	ZSM-48	フルクトース	-	1.17

表3: 実施例1~12のコリジン吸着及び外部SA結果

【 0 1 0 5 】

表 3 の結果は、本明細書で記載されるモルフォロジー変性剤ではない 1, 2 - ヘキサンジオールを使用した場合、コリジン吸収又は外部表面積に対する影響が見られないことを示す。これは、比較例 1 の参照 Z S M - 4 8 の場合と同様であった。

【 0 1 0 6 】

本発明の実施例 2 ~ 4、9、11 及び 12 に関して、モルフォロジー変性剤の存在は、モルフォロジー変性剤が存在しない参照材料の合成と比較して、コリジン吸着及び / 又は外部 S A に対する顕著な影響を有した。実施例 6 及び 7 において、記録されたコリジン吸収及び外部 S A 値は、モルフォロジー変性剤が存在しない同一ゼオライトの参照合成に関するものよりも低かったが、10%以内であり、実験誤差によるものであり得る。実施例 8 に関して、コリジン吸収及び外部 S A の結果は、参照材料に関するものよりも低かった。この場合、T E M 結果によって、モルフォロジー変性剤としてのドデシル硫酸リチウムの存在下で製造された結晶のアスペクト比は、主に参照材料と比較して増加した結晶の幅のため、参照 Z S M - 4 8 と比較して有意に減少したことが示された。Z S M - 4 8 において、骨格の一次元チャンネルが結晶の縦方向に走っており、したがって、長さと比較して結晶の幅における増加は、それらのチャンネルが、入って来る反応物分子により利用可能となるようにさせ得る。

10

20

30

40

50

フロントページの続き

- ジー州バークリー・ハイツ、スナイダー・アベニュー 5 3 6 番
(72)発明者 スコット・ジェイ・ワイゲル
アメリカ合衆国 1 8 1 0 4 ペンシルベニア州アレンタウン、エルム・ロード 2 4 6 番
- (72)発明者 カール・ジー・ストローマイアー
アメリカ合衆国 0 7 8 6 5 ニュージャージー州ポート・マレー、ロックポート・ロード 4 7 番
- (72)発明者 ヘルゲ・イエーンシュ
ベルギー 1 8 5 0 フリムベルヘン、ウィーレワールラン 3 5 番
- (72)発明者 マルク・ハー・アントニス
ベルギー 1 9 8 1 ホフスターデ、モニーストラート 3 0 番
- (72)発明者 マルティース・ディクトウス
ベルギー 2 3 8 0 ウィッレブルーク、スタンプモーレン 1 6 番
- (72)発明者 プリータ・エンヘルス
ベルギー 3 2 0 0 アールスコート、ホーフストラート 2 1 番
- (72)発明者 ダリル・ディ・レイシー
アメリカ合衆国 1 8 0 4 5 ペンシルベニア州イーストン、ブライドルパス・ロード 3 4 0 0 番
- (72)発明者 シナ・サルティピ
ベルギー 1 2 0 0 ブリュッセル、ヴォリュウエ・サン・ランベール、アヴニユ・ポール・イマン 3
7 番
- 審査官 宮脇 直也
- (56)参考文献 特開 2 0 1 6 - 0 5 9 8 5 1 (J P , A)
特開昭 5 7 - 0 7 7 0 2 3 (J P , A)
中国特許出願公開第 1 5 3 5 9 1 8 (C N , A)
中国特許出願公開第 1 0 3 2 3 2 0 4 4 (C N , A)
- (58)調査した分野 (Int.Cl. , D B 名)
C 0 1 B 3 9 / 4 8
B 0 1 J 2 9 / 7 0