

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6509561号
(P6509561)

(45) 発行日 令和1年5月8日 (2019. 5. 8)

(24) 登録日 平成31年4月12日 (2019. 4. 12)

(51) Int. Cl.

F I

C O 7 C 37/60 (2006. 01)

B O 1 J 29/89 (2006. 01)

C O 1 B 39/46 (2006. 01)

C O 7 B 61/00 (2006. 01)

C O 7 C 39/08 (2006. 01)

C O 7 C 37/60

B O 1 J 29/89

C O 1 B 39/46

C O 7 B 61/00

C O 7 C 39/08

Z

3 0 0

請求項の数 10 (全 24 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2014-557051 (P2014-557051)
 (86) (22) 出願日 平成25年2月15日 (2013. 2. 15)
 (65) 公表番号 特表2015-511945 (P2015-511945A)
 (43) 公表日 平成27年4月23日 (2015. 4. 23)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2013/053054
 (87) 国際公開番号 W02013/120986
 (87) 国際公開日 平成25年8月22日 (2013. 8. 22)
 審査請求日 平成28年1月12日 (2016. 1. 12)
 審判番号 不服2017-14868 (P2017-14868/J1)
 審判請求日 平成29年10月5日 (2017. 10. 5)
 (31) 優先権主張番号 1251496
 (32) 優先日 平成24年2月17日 (2012. 2. 17)
 (33) 優先権主張国 フランス (FR)

(73) 特許権者 508079739
 ローディア オペレーションズ
 フランス国 エフー 7 5 0 0 9 パリ,
 リュ ドゥ クリシー 2 5
 (73) 特許権者 509016944
 セントル ナショナル ドゥ ラ ルシェ
 ルシュ シアンティフィック (シー. エヌ
 . アール. エス.)
 フランス国 エフー 7 5 7 9 4 パリ, セ
 デックス 1 6, リュ ミッシェル アン
 ジュ 3
 (74) 代理人 110002077
 園田・小林特許業務法人

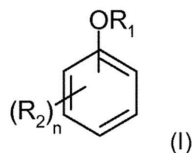
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 芳香族化合物のヒドロキシル化のための方法、ヒドロキシル化触媒および触媒を調製するための方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

式 (I)



(前記式中 :

- n は、0 であり、
- R₁ は、水素原子、メチル基またはエチル基である)

の化合物のヒドロキシル化の方法であって、

式 (I) の前記化合物は、フェノール、アニソール、及びフェネトールからなる群から選択され、

以下の工程 :

a) ケイ素の少なくとも 1 つの供給源、チタンの少なくとも 1 つの供給源、少なくとも 1 つの鉱化剤および少なくとも 1 つの構造化剤からのゼオライト前駆体の調製工程であって、以下の工程 :

i) チタンの供給源とケイ素の供給源とを混合する工程と、

i i) i) において得られた溶液に、低温条件下、構造化剤と鉱化剤との水溶液を滴

下する工程と、

i i i) i i) において得られた溶液を 60 ~ 100 の温度に加熱する工程と、

i v) 脱塩水を添加する工程と

を含むか、

以下の工程：

1) ケイ素の供給源と、構造化剤と鋳化剤との水溶液とを混合する工程と、

2) チタンの供給源とアルコールとを混合する工程と、

3) 工程 2) からの溶液を工程 1) からの溶液に低温において滴下する工程と、

4) 加熱する工程と、

5) 脱塩水を添加する工程と

10

を含むか、あるいは、

以下の工程：

A) ケイ素の供給源を酸性化水溶液で加水分解する工程と、

B) アルコール中にチタンの供給源を溶解する工程と、

C) 溶液 B) を溶液 A) に添加する工程と、

D) 構造化剤と鋳化剤との水溶液を添加する工程と、

E) 乾燥させて固体材料を得る工程と、

F) 工程 E) において得られた材料に構造化剤と鋳化剤との水溶液を滴下して含浸させ、均質化する工程と

20

を含む、

調製工程と、

b) 工程 a) で調製されたゼオライト前駆体の熟成工程と、

c) 工程 b) で熟成されたゼオライト前駆体の結晶化工程であって、システムの自生圧下でまたは 10 ~ 120 パールの圧力の不活性ガスの圧力下で、140 ~ 200 の温度で、攪拌せずに実施される、結晶化工程と、

d) 工程 c) で結晶化した熟成されたゼオライト前駆体のか焼工程

を含む方法によって調製された TS - 1 または TS - 2 チタノシリカライトゼオライトの存在下での式 (I) の化合物と酸化剤との反応による、方法であって、

前記熟成工程が、1 時間 ~ 15 日間、70 ~ 100 の一定の温度で熱的に加熱する工程に相当する、方法。

30

【請求項 2】

R₁ が水素原子である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記反応が水中、プロトン性溶剤中、非プロトン性溶剤中または水 / プロトン性溶剤もしくは水 / 非プロトン性溶剤混合物中で実施される、請求項 1 または 2 に記載の方法。

【請求項 4】

前記チタノシリカライトゼオライトが、10 ~ 300 nm の見掛けの平均粒度を有する、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 5】

前記ゼオライトが、式 (I) の前記化合物に対して重量で 0.001 ~ 0.30 の比率で使用される、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の方法。

40

【請求項 6】

前記酸化剤が、式 (I) の前記化合物に対して 0.005 ~ 0.60 のモル比において使用される、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 7】

式 (I) の前記化合物がフェノールであり、ヒドロキノン (HQ) およびピロカテコール (PC) の形成をもたらす、請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 8】

PC / HQ モル比が 1.4 未満である、請求項 7 に記載の方法。

【請求項 9】

50

請求項 1 に記載の式 (I) の化合物のヒドロキシル化のための、10 ~ 300 nm の見掛けの平均粒度を有する TS - 1 または TS - 2 チタノシリカライトゼオライトの使用であって、前記 TS - 1 または TS - 2 チタノシリカライトゼオライトを調製するために、
a) ケイ素の少なくとも 1 つの供給源、チタンの少なくとも 1 つの供給源、少なくとも 1 つの鉱化剤および少なくとも 1 つの構造化剤からのゼオライト前駆体の調製工程であって、以下の工程：

i) チタンの供給源とケイ素の供給源とを混合する工程と、

ii) i) において得られた溶液に、低温条件下、構造化剤と鉱化剤との水溶液を滴下する工程と、

iii) ii) において得られた溶液を 60 ~ 100 の温度に加熱する工程と、

iv) 脱塩水を添加する工程と

を含むか、

以下の工程：

1) ケイ素の供給源と、構造化剤と鉱化剤との水溶液とを混合する工程と、

2) チタンの供給源とアルコールとを混合する工程と、

3) 工程 2) からの溶液を工程 1) からの溶液に低温において滴下する工程と、

4) 加熱する工程と、

5) 脱塩水を添加する工程と

を含むか、あるいは、

以下の工程：

A) ケイ素の供給源を酸性化水溶液で加水分解する工程と、

B) アルコール中にチタンの供給源を溶解する工程と、

C) 溶液 B) を溶液 A) に添加する工程と、

D) 構造化剤と鉱化剤との水溶液を添加する工程と、

E) 乾燥させて固体材料を得る工程と、

F) 工程 E) において得られた材料に構造化剤と鉱化剤との水溶液を滴下して含浸させ、均質化する工程と

を含む、

調製工程と、

b) 工程 a) で調製されたゼオライト前駆体の熟成工程であって、1 時間 ~ 15 日間、70 ~ 100 の一定の温度で熱的に加熱する工程に相当する、熟成工程と、

c) 工程 b) で熟成されたゼオライト前駆体の結晶化工程であって、システムの自生圧下でまたは 10 ~ 120 パールの圧力の不活性ガスの圧力下で、140 ~ 200 の温度で、攪拌せずに実施される、結晶化工程と、

d) 工程 c) で結晶化した熟成されたゼオライト前駆体のか焼工程とを含む、使用。

【請求項 10】

TS - 1 または TS - 2 チタノシリカライトゼオライトが、

- 35 ~ 75 nm の見掛けの平均粒度、
- $60 \text{ m}^2 / \text{g} \sim 150 \text{ m}^2 / \text{g}$ の外表面積、
- 10 ~ 30 nm の粒子間距離

を有する、請求項 9 に記載の使用。

【発明の詳細な説明】

【背景技術】

【0001】

酸化剤、特に過酸化水素水溶液、および触媒の存在下でのフェノールなどの芳香族化合物のヒドロキシル化は、フェノールに対して、ヒドロキノン (HQ) およびピロカテコール (PC) などのヒドロキシル化芳香族化合物の形成をもたらす。しかしまた、副生成物、特にタールの形成をもたらす。これらのタールの形成を制限するために、出発芳香族化合物の変換は制限されるのがよく、例えば、フェノールの場合、5 % ~ 30 % である。

【 0 0 0 2 】

より具体的には、ヒドロキノンの需要は、特に重合防止剤の分野において比較的高い。ヒドロキノンのこの増大する需要に応える 1 つの方法は、フェノールのヒドロキシ化反応によりヒドロキノン进行形成することである。

【 0 0 0 3 】

先行技術、特に F R 2 0 7 1 4 6 4 号明細書には、任意選択により改質された強酸タイプの均質触媒を使用して、フェノールをヒドロキシ化することが開示されている。均質な強酸触媒の存在下でのフェノールのこのヒドロキシ化反応の使用は、使用される酸に応じて、1 . 5 以上の P C / H Q モル比のヒドロキノンおよびピロカテコールの形成をもたらす。一般的には、均質触媒の使用は、1 以上の P C / H Q モル比のヒドロキノンおよびピロカテコールの形成をもたらす。

10

【 0 0 0 4 】

また、先行技術から、特に F R 2 5 2 3 5 7 5 号明細書から、構造 M F I または M E L のチタノシリカライトゼオライトタイプのゼオライト、それぞれ、特に T S - 1 または T S - 2、不均質触媒を使用して、フェノールのヒドロキシ化を実施することが公知である。したがって、フェノールヒドロキシ化反応において使用される触媒または溶剤に応じて、1 . 3 未満、特に 0 . 4 ~ 1 . 3 の P C / H Q モル比を有するヒドロキノンおよびピロカテコールを得ることができる。

【 0 0 0 5 】

しかしながら、環境に優しい溶剤、例えば水中で可能な限り最も高い収量を同時に維持したまま、ヒドロキノンの形成を促進するために可能な限り最も低い P C / H Q モル比を得るための方法を提供することは価値がある。

20

【 0 0 0 6 】

T S - 1 および T S - 2 は、構造中にケイ素原子の代わりにチタン原子が存在することを特徴とするゼオライトである。これらのゼオライトは、それぞれ、構造 M F I または M E L を有し、概して、ケイ素の供給源、チタンの供給源、構造化剤および鉍化剤を混合することによって得られ、次に、得られた混合物は典型的にほぼ 1 7 5 の温度において 1 ~ 1 0 日間結晶化され、最後に、典型的にほぼ 5 5 0 の温度において 3 ~ 1 2 時間か焼される。T S - 1 を調製するための方法は特に、米国特許第 4 4 1 0 5 0 1 号明細書または欧州特許第 0 3 1 1 9 8 3 号明細書に記載されている。

30

【 0 0 0 7 】

T S - 1 および T S - 2 h は有利な触媒性質を有し、したがって、例えばフェノールのヒドロキシ化、シクロヘキサノンのアンモオキシム化 (a m m o x i m a t i o n) またはアルケンのエポキシ化などの多くの反応において使用されている。

【 0 0 0 8 】

多くの研究が、チタノシリカライトゼオライトの触媒性能を改良することを目指して行なわれている。これらの研究は、特に、結晶化時間、ケイ素の供給源、構造化剤の供給源、T P A O H / S i モル比、H₂O / S i モル比または T i / (T i + S i) モル比に関連している (V a n D e r P o l e t a l . , A p p l . C a t a l . A G e n e r a l , 1 9 9 2 9 2 9 3 - 1 1 1) 。

40

【 0 0 0 9 】

T S - 1 または T S - 2 などのチタンシリカライトを調製するために、そして芳香族化合物、特にフェノールのヒドロキシ化反応の文脈において特に、それらの触媒性質を改良することを可能にする、最適化された方法が見出されるべきである。

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 1 0 】

本発明の 1 つの目的は、芳香族化合物のヒドロキシ化、特に、フェノール、アニソールおよびパラ - t - プチルフェノールのヒドロキシ化のための改良された方法を提供することである。

50

【 0 0 1 1 】

本発明の別の目的は、1 . 4 未満、好ましくは1 . 2 未満、より好ましくは1 未満、好ましくは厳密に0 . 8 未満および好ましくは厳密に0 . 7 未満のPC / HQモル比でヒドロキノンおよびピロカテコールの調製を可能にするフェノールのヒドロキシル化のための方法を提供することである。

【 0 0 1 2 】

本発明の別の目的は、芳香族化合物のヒドロキシル化のためのこの方法において使用するのに適しているチタノシリカライトゼオライトを提供することである。

【 0 0 1 3 】

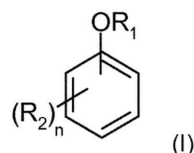
他の目的は、以下の本発明の説明を読むと明らかになるであろう。

10

【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 4 】

本発明は、式 (I) :



(前記式中 :

- n は、0 ~ 4、好ましくは0、1、または2に等しい数であり、
- R₁ は、水素原子またはアルキル、シクロアルキル、アリールもしくはアラルキル基を表し、

20

- R₂ は、同一または異なっているいてもよく、アルキル、アルコキシまたはヒドロキシル基、ハロゲン原子またはパーハロアルキル基を表わす)

の化合物のヒドロキシル化の方法であって、

熟成工程の後の、結晶化によって調製されたチタノシリカライトゼオライトの存在下での式 (I) の化合物と酸化剤との反応による方法に関する。

【 0 0 1 5 】

本発明の文脈において、用語「アルキル」は、直鎖または分岐C₁ ~ C₁₅、好ましくはC₁ ~ C₁₀ およびさらにより有利にはC₁ ~ C₄ 炭化水素系鎖を意味する。好ましいアルキル基の例は、とりわけメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチルおよび第三ブチルである。

30

【 0 0 1 6 】

用語「アルコキシ」は、基アルキル - O - を意味し、ここで、用語「アルキル」は、上に与えられた意味を有する。アルコキシ基の好ましい例は、メトキシまたはエトキシ基である。

【 0 0 1 7 】

用語「シクロアルキル」は、C₃ ~ C₈ 単環式、環式炭化水素ベースの基、好ましくはシクロペンチルまたはシクロヘキシル基またはC₄ ~ C₁₈ 多環式 (二環式または三環式) 基、特にアダマンチルまたはノルボルニルを意味する。

40

【 0 0 1 8 】

用語「アリール」は、単環式もしくは多環式芳香族、好ましくはC₆ ~ C₂₀ 単環式もしくは二環式基、好ましくはフェニルまたはナフチルを意味する。この基が多環式であるとき、すなわち、それが2つ以上の環式核を含むとき、その環式核は、結合によってペアで縮合していてもペアで結合していてもよい。(C₆ ~ C₁₈) アリール基の例は特にフェニルおよびナフチルである。

【 0 0 1 9 】

用語「アラルキル」は、C₇ ~ C₁₂ 単環式芳香環を有する、線状もしくは分岐の炭化水素ベースの基、好ましくはベンジルを意味する：脂肪族鎖は1または2個の炭素原子を含む。

50

【0020】

用語「パーハロアルキル基」は、1～10個の炭素原子と3～21個のハロゲン原子、好ましくはフッ素とを含むアルキル基、より具体的にはトリフルオロメチル基を意味する。

【0021】

式(I)において、用語「ハロゲン原子」は好ましくはフッ素、塩素および臭素を定義する。

【0022】

本発明の方法が適用される基材は特にフェノール、脂肪族フェノールエーテル、C₁～C₄アルキル基を有するモノアルキル-、ジアルキル-、及びトリアルキルフェノール、
C₁～C₄アルコキシ基を有するアルコキシフェノールである。

10

【0023】

本発明の方法において使用されてもよい式(I)の基材のなかで、フェノール、脂肪族フェノールエーテル、例えばアニソールまたはフェネトール、アルキルフェノール、例えばo-クレゾール、p-クレゾール、m-クレゾール、4-tert-ブチルフェノール(またはパラ-tert-ブチルフェノール)、アルコキシフェノール、例えば2-メトキシフェノール(グアイアコール)、4-メトキシフェノールまたは2-エトキシフェノール(グエトール)が非限定的に言及されてもよい。

【0024】

好ましくは、式(I)の化合物においてR₁は水素原子、メチル基またはエチル基であり、より好ましくはR₁は水素である。さらにより好ましくは、式(I)の化合物においてn=0である。非常に有利には、式(I)の化合物において、n=0であり、R₁は水素原子、メチル基またはエチル基である。特定に好ましい方法において、式(I)の化合物はフェノールまたはアニソールである。

20

【0025】

別の実施形態においてそして有利には、式(I)の化合物において、R₁はHを表わし、R₂はtert-ブチルを表わし、n=1であり、R₂は好ましくはパラ位置である。

【0026】

本発明によるヒドロキシル化方法は、特に、フェノールから出発して、1.4未満、好ましくは1.2未満、より好ましくは1未満、好ましくは厳密に0.8未満およびより好ましくは厳密に0.7未満のPC/HQモル比を有するヒドロキノンおよびピロカテコールを調製することを可能にする。有利には、PC/HQモル比は少なくとも0.05に等しい。

30

【0027】

好ましくは、酸化剤は過酸化水素(H₂O₂)である。好ましくは、酸化剤は、式(I)の化合物に対して0.005～0.60、好ましくは0.05～0.50およびさらにより好ましくは0.15～0.35のモル比において使用される。過酸化水素の滴定量は典型的に、10%～70%および通常20%～30%である。

【0028】

好ましくは、ヒドロキシル化反応は、特に、プロトン性溶剤および非プロトン性溶剤、またはこれらの溶剤の混合物から選択される溶剤の存在下で実施される。方法は、特に、水中、プロトン性溶剤中、非プロトン性溶剤中または水/プロトン性溶剤または水/非プロトン性溶剤混合物中に行なわれてもよい。プロトン性溶剤は、水、アルコール、特にメタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノールまたはtert-ブタノール、および酸、特に酢酸から選択されてもよい。ヒドロキシル化反応は特に好ましくは、水中で実施される。非プロトン性溶剤はアセトンおよび任意の他のケトン、ニトリル、例えばアセトニトリル、またはエステル、例えばメチルアセテート、エチルアセテート、プロピルアセテートまたはブチルアセテートであってもよい。

40

【0029】

好ましくは、溶剤は、化合物(I)に対して0.05～50および好ましくは0.2～

50

20のモル比率で使用される。

【0030】

上に明記したように、一変型によって、水は、 $1/0.01 \sim 1/20$ および好ましくは $1/0.1 \sim 1/2$ の水/溶剤モル比率で他の溶剤と混合されてもよい。

【0031】

特定の実施形態において、本発明による方法は、ピロカテコールおよびヒドロキノンの形成をもたらすフェノールのヒドロキシル化のための方法である。特に有利な方法において、本発明の方法は、1.4未満、好ましくは1.2未満、より好ましくは1未満、さらにより好ましくは厳密に0.8未満およびより好ましくは厳密に0.7未満のPC/HQモル比のヒドロキノンおよびピロカテコールを得ることを可能にする。

10

【0032】

別の特定の実施形態において、本発明による方法は、アニソールのヒドロキシル化のための方法である。

【0033】

別の特定の実施形態において、本発明による方法は、パラ-tert-ブチルフェノールのヒドロキシル化のための方法である。

【0034】

本発明の方法は、特に、 $50 \sim 120$ および好ましくは $70 \sim 100$ の温度において行なわれてもよい。

【0035】

本発明の方法は、特に、5分～数日、例えば5分～100時間の間行なわれてもよい。

20

【0036】

本発明による方法は有利には、バッチ方式、半バッチ方式または連続方式において機能する反応器内で実施される。様々なタイプの反応器が本発明による方法を実施するために使用されてもよい。有利には、本発明による方法は、攪拌型反応器または縦続攪拌型反応器または代わりに押し出し流れ反応器内、例えば水平に、縦に置かれたまたは傾斜された管形反応器内で実施される。

【0037】

本発明による方法は好ましくは、式(I)の化合物に対して $0.001 \sim 0.30$ 、好ましくは $0.01 \sim 0.10$ およびさらにより好ましくは $0.01 \sim 0.06$ のゼオライトの質量比で実施される。

30

【0038】

好ましくは、本発明によるヒドロキシル化方法を実施するために使用される熟成されたチタノシリカライトゼオライトは、MFI系列またはMEL系列の、それぞれ、ゼオライトTS-1またはTS-2である。このようなゼオライトは先行技術に記載されているが、本発明によるヒドロキシル化方法を実施するために使用される結晶化の前に熟成工程を導入することによって本発明によって改良される。

【0039】

したがって、本発明は、 $10 \sim 300 \text{ nm}$ 、好ましくは $20 \sim 150 \text{ nm}$ およびより好ましくは $35 \sim 75 \text{ nm}$ の見掛けの平均粒度を特徴とする、熟成されたチタノシリカライトゼオライト、好ましくは熟成されたTS-1またはTS-2、好ましくはTS-1に関する。微結晶の平均の見掛けの大きさは、X線回折線の半値幅から、Scherrerの式によって計算された。それは、線(101)と連携するように選択された($2\theta = 7.9^\circ$) (図1)。様々な材料の構造研究が、XPERT Pro回折計を使用して実施される。ディフラクトグラムは、 $200 \text{ 秒}/0.02^\circ$ ステップにおいて $5^\circ \sim 90^\circ$ の 2θ 角度範囲について記録された。また、微結晶の大きさは、InLens検出器を備えたUltra 55 Zeiss電界走査電子顕微鏡(SEM/FEG) (図2)および 200 kV において機能する電界放出銃を備えたJeol 2010F透過電子顕微鏡(図3)によって確認された。また、微結晶の大きさ分布は、動的光散乱(DLS)によって定量された。測定は、Cordouan Technologies社製のVasco

40

50

D L 1 3 5 粒度計を使用して 2 0 において行なわれた。微結晶の大きさ分布は、P a d e - L a p l a c e アルゴリズムを使用して自己相関関数から計算された(図 4)。脱イオン水中で 1 0 ~ 4 0 0 倍に希釈され、および/または 1 ~ 1 0 分間超音波で処理された合成溶液に(すなわち、材料の熟成後、結晶化後およびか焼前に得られた溶液に)測定を実施したが、1 0 g の脱イオン水中に 5 0 ~ 1 0 0 m g のか焼触媒を分散させた後に得られ、1 5 分間超音波で処理された溶液にも実施した。

【 0 0 4 0 】

好ましくは、このゼオライトはまた、 550 cm^{-1} の赤外吸収帯および 960 cm^{-1} の赤外吸収帯を特徴としている(図 5)。S i O₂ をベースとした任意の材料について通例得られる、 420 cm^{-1} 、 800 cm^{-1} 、 1070 cm^{-1} および 1220 cm^{-1} の赤外吸収帯もまた、観察される。 960 cm^{-1} (A₉₆₀) の帯域の領域と 550 cm^{-1} (A₅₅₀) の帯域の領域との間の比は 0 ~ 1 および好ましくは 0.4 ~ 0.7 の範囲である。分析は、J a s c o 4 2 0 0 フーリエ変換赤外分光計 (F T / I R) を使用して、 $400 \sim 4000\text{ cm}^{-1}$ の減衰全反射 (A T R) において実施された。

【 0 0 4 1 】

好ましくは、このゼオライトはまた、210 ~ 240 nm の紫外線吸収帯域を特徴としている(図 6)。また、酸化チタンの存在(約 330 ~ 360 nm の紫外線吸収帯域)は、この特性決定技術によって示されてもよい。分析は、190 ~ 500 nm の波長について P e r k i n - E l m e r L a m b d a 9 5 0 分光光度計を使用して実施された。

【 0 0 4 2 】

本発明によるヒドロキシル化方法において使用される本発明による熟成されたゼオライトは、有利には、熟成工程を含む製造法によって得られてもよい。

【 0 0 4 3 】

有利には、この熟成工程は、(t - プロット法によって表わされる窒素吸着曲線の傾き f から測定された) $60\text{ m}^2/\text{g} \sim 300\text{ m}^2/\text{g}$ および好ましくは $60 \sim 150\text{ m}^2/\text{g}$ の外表面積および/または (B a r r e t t - J o y n e r - H a l e n d a 法 = B J H 法によって測定された) $5 \sim 50\text{ nm}$ および好ましくは $10 \sim 30\text{ nm}$ の粒子間距離を有するゼオライトを得ることを可能にする。有利には、(B r u n a u e r - E m m e t t - T e l l e r 法 = B E T 法によって測定された) このゼオライトの比表面積は、 $350 \sim 600\text{ m}^2/\text{g}$ および好ましくは $400 \sim 500\text{ m}^2/\text{g}$ である。微細孔径は特に (H o r v a t h - K a w a z o e 法 = H K 法によって測定されたとき) $0.40 \sim 0.50\text{ nm}$ および好ましくは $0.44 \sim 0.46\text{ nm}$ である。相対圧力 P/P_0 の関数として多孔質固体の表面上に吸着され得る窒素の量の測定は、比表面積、体積および細孔の直径を決定することを可能にする。窒素の吸着および脱着は、B e l s o r p M a x 装置を使用して (- 196 の) 液体窒素内で実施される。試料は、16 時間 250 において二次真空下で予備処理される。分析される試料の質量は約 $50 \sim 100\text{ mg}$ である。T S - 1 の窒素吸着および脱着等温線は、図 7 に実施例におけるように報告されている。窒素吸着は、最初に微細孔で起こる。従って、曲線の最初の部分 ($P/P_0 < 0.02$) の分析は、微細孔の体積および大きさを決定することを可能にする (B E T 方法および H K 方法)。次に、微細孔が充填されると、吸着が粒子の外面で起こる。曲線の第 2 の部分 ($0.02 < P/P_0 < 0.85$) の活用によって、(t - プロット法により測定される) 材料の外表面積が得られる。最後に、 0.85 より大きい相対圧力について、材料の中間細孔内の毛管凝縮によるヒステリシスを観察する。これらの中間細孔は、粒子と一緒に詰まらせることにより生じた、粒子間細孔である。曲線の最終部分 ($P/P_0 > 0.85$) の分析は、(粒子間距離に等しい) 中間細孔の体積および大きさを決定することを可能にする (B J H 方法)。

【 0 0 4 4 】

好ましくは、ゼオライトは、 $0.0001 \sim 0.10$ および好ましくは $0.0001 \sim 0.05$ 、例えば $0.005 \sim 0.04$ のモル比 T i / (T i + S i) を有する。

【 0 0 4 5 】

また、本発明は、以下の工程：

- a) ケイ素の少なくとも1つの供給源、チタンの少なくとも1つの供給源、少なくとも1つの鉱化剤および少なくとも1つの構造化剤からのゼオライト前駆体の調製工程と、
- b) 前駆体の熟成工程と、
- c) 熟成された前駆体の結晶化工程と、任意選択により
- d) 熟成されて結晶化された前駆体をか焼して、特に、本発明によるゼオライトを得る工程とを含む、チタノシリカライトゼオライトを調製するための方法に関する。

【0046】

前駆体を調製する工程a)は、当業者に公知の任意の方法によって実施されてもよい。

【0047】

特定の実施形態において、工程a)は、A. J. H. P. Van Der Pol et al. (Appl. Catal. A General 1992 92 93 - 111)に従って実施され、特に、以下の工程：

- i. チタンの供給源とケイ素の供給源とを混合する工程と、
- ii. i)において得られた溶液に、低温条件下、好ましくは0において、構造化剤と鉱化剤との水溶液を滴下する工程と、
- iii. ii)において得られた溶液を60～100、好ましくは80の温度に加熱する工程と、
- iv. 脱塩水を添加する工程とを含む。

【0048】

好ましくは、工程(i)による混合物は、30分～2時間、好ましくは1時間、20～50および好ましくは25～40の温度において攪拌される。

【0049】

好ましくは、工程(ii)は、不活性雰囲気下、例えばアルゴン下で実施される。

【0050】

別の特定の実施形態において、工程a)は、A. Thangaraj et al. (J. Catal. 1991, 130, 1-8)に従って実施され、そして特に、以下の工程：

- 1) ケイ素の供給源と、構造化剤と鉱化剤との水溶液とを混合する工程と、
- 2) チタンの供給源とアルコール、特にイソプロパノールとを混合する工程と、
- 3) 工程2)からの溶液を工程1)からの溶液に低温において、好ましくは0において滴下する工程と、
- 4) 加熱する工程と、
- 5) 脱塩水を添加する工程とを含む。

【0051】

好ましくは、工程1)による混合は、室温(20～25)において0.5～5時間および好ましくは2～4時間、工程3)の前に実施される。

【0052】

好ましくは、工程4)の温度は60～100、例えば80である。

【0053】

別の特定の実施形態において、工程a)は、Serrano et al. (Micro. Mater. 1995, 4, 273-282)に従って実施され、そして特に、以下の工程：

- A) ケイ素の供給源を酸性化水溶液、好ましくはHCl水溶液で加水分解する工程と、
- B) アルコール、特にイソプロパノール中にチタンの供給源を溶解する工程と、
- C) 溶液B)を溶液A)に添加する工程と、
- D) 構造化剤と鉱化剤との水溶液を添加する工程と、
- E) 乾燥させて固体材料を得る工程と、

F) 工程 E) において得られた材料に構造化剤と鉱化剤との水溶液を滴下して含浸させ、均質化する工程とを含む。

【0054】

工程 D) の終了時に、材料は固体に固まる。

【0055】

工程 E) は、60 ~ 130、例えば 100 の温度において、6 時間 ~ 5 日間、例えば 3 日間実施される。

【0056】

チタンの供給源およびケイ素の供給源は、チタノシリカライトゼオライトの調製のために役立つ場合がある当業者に公知の任意の化合物であってもよい(例えば P e r e g o r a (A p p l i e d C a t a l y s i s A : G e n e r a l , 2 0 0 1 , 2 2 1 , 6 3 - 7 2) によって記載された供給源)。好ましくは、チタンおよびケイ素の供給源は、チタンまたはケイ素酸化物、チタンまたはケイ素アルコキシドおよびチタンまたはケイ素ハロゲン化物から選択される。好ましくは、チタンの供給源はチタンアルコキシド、例えばテトラエトキシチタン(T E O T)またはテトラブトキシチタン(T B O T)である。好ましくは、ケイ素の供給源はケイ素アルコキシド、例えばテトラエチルオルトシリケート(T E O S)である。

【発明を実施するための形態】

【0057】

本発明によって、用語「構造化剤」は、ゼオライトの形成を可能にする構造指向剤を意味する。用語「鉱化剤」は、その役割がチタンおよびケイ素の供給源の加水分解および重縮合を触媒することである任意の化学種を意味する。同じ種が構造化剤および鉱化剤として作用してもよい。T S - 1 を調製するために単独でまたは混合物として使用されてもよい様々な構造化剤は、テトラプロピルアンモニウム(T P A⁺)、テトラエチルアンモニウム(T E A⁺)、テトラプロピルホスホニウム(T P P⁺)、テトラエチルホスホニウム(T E P⁺)およびヘキサプロピル - 1 , 6 - ヘキサンジアンモニウム(ジ - T P A⁺)から選択され、次に、鉱化剤は、H O⁻、F⁻およびアミンから選択される対イオンであり得る。T S - 2 を調製するために単独でまたは混合物として使用されてもよい様々な構造化剤は、テトラブチルアンモニウム(T B A⁺)および 3 , 5 - ジメチル - N , N - ジエチルピペリジニウム(D M D E P⁺)から選択され、次に、鉱化剤は、H O⁻、F⁻およびアミンから選択される対イオンであり得る。

【0058】

好ましくは、本発明の方法において、テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド(T P A O H)は、構造化剤および鉱化剤(T P A⁺ 構造化剤および H O⁻ 鉱化剤)として作用する。構造化剤の水溶液は典型的に、構造化剤 20 % ~ 40 重量 % を含有する水溶液である。

【0059】

有利には、構造化剤 / S i および鉱化剤 / S i のモル比、そして特にモル比 T P A O H / S i は、0 . 0 9 ~ 0 . 5 5 および好ましくは 0 . 1 7 ~ 0 . 4 5 である。

【0060】

有利には、H₂O / S i モル比は、4 ~ 80 および好ましくは 10 ~ 30 である。

【0061】

特に有利な方法において、チタノシリカライトゼオライトの熟成の工程 b) は、結晶化の前に、攪拌しながらまたは攪拌せずに、20 ~ 120 の温度において、好ましくは 70 ~ 100 の温度においておよびより有利には 80 または 90 において熱的加熱する工程に相当する。好ましくは、熟成工程 b) は、30 分 ~ 9 ヶ月間および好ましくは 1 時間 ~ 15 日間実施される。特定の実施形態において、熟成工程 b) は、結晶化の前に、20 ~ 120 および好ましくは 20 ~ 110 の温度において、30 分 ~ 9 ヶ月間熱的加熱する工程に相当する。好ましくは、熟成工程は、1 時間 ~ 15 日間 70 ~ 100 に

10

20

30

40

50

においてそして有利には 10 ~ 35 時間 80 においてまたは代わりに 2 ~ 20 時間 90 において実施される。熟成時間は有利には、より高い温度についてはより短くなる。

【0062】

別の実施形態において、チタノシリカライトゼオライトの熟成工程は、結晶化の前に、攪拌しながらまたは攪拌せずに、40 ~ 120 の温度において、1 ~ 180 分間マイクロ波加熱する工程に相当する。熱的加熱に等しい温度において、マイクロ波加熱は、熟成時間を短くすることを可能にする。熱的加熱に等しい時間において、マイクロ波加熱は、熟成温度を低下させることを可能にする。

【0063】

結晶化工程 c) は、攪拌しながらまたは攪拌せずに、システムの自生圧下でまたは不活性ガス、例えば窒素の圧力下で、例えば 10 ~ 120 バールおよび好ましくは 20 ~ 120 バールの圧力において実施されてもよい。

10

【0064】

別の実施形態において、結晶化工程 c) は、攪拌しながらまたは攪拌せずに、マイクロ波加熱によって 140 ~ 200 の温度において、例えば 175 において、8 時間未満そして特に好ましくは 3 時間未満の時間の間、例えば 1 ~ 60 分間実施されてもよい。

【0065】

また、チタノシリカライトゼオライトを調製するための方法は、工程 c) の結晶材料を洗浄する工程を含んでもよい。この工程は、当業者に公知の任意の方法によってそして特に脱イオン水で洗浄することによって実施されてもよい。この工程は、特に、工程 c) において得られた材料を脱イオン水中に分散させることによって実施されてもよく、そしてこの洗浄工程は、数回、好ましくは洗浄後の溶液の pH が 9 未満になるまで繰り返されてもよい。

20

【0066】

また、ゼオライトを調製するための方法は、洗浄された材料を回収する工程を含んでもよい。この工程は、当業者に公知の任意の方法によってそして特に遠心分離によって、特に低温においての遠心分離によって行なわれてもよい。次に、このように得られた材料は、当業者に公知の任意の方法によって、特に噴霧化によってまたは 70 ~ 110 の温度においての簡単な乾燥によって 10 ~ 48 時間、乾燥される。

【0067】

30

また、ゼオライトを調製するための方法は、か焼の最終工程を含んでもよい。この工程は、当業者に公知の任意の方法によって、特に、350 ~ 750 の温度において、例えば 550 において、2 ~ 24 時間の間加熱することによって実施されてもよい。

【0068】

好ましくは、熟成工程 b) は、ゼオライトの触媒性能を変化させずに熱的加熱による結晶化工程 c) の時間（それは通常、175 において 1 日を超える）を低減することを可能にする。したがって、特に有利な方法において、結晶化工程は、攪拌しながらまたは攪拌せずに、140 ~ 200、例えば 175 において 1 日未満、好ましくは 12 時間そして特に好ましくは 8 時間、例えば 3 ~ 6 時間の時間の間実施される。

【0069】

40

また、本発明は、チタノシリカライトゼオライトを調製するための方法によって得ることができるチタノシリカライトゼオライトに関する。

【0070】

一般的には、熟成後、結晶化後およびか焼前に得られた粒子の大きさは、熟成後、結晶化後およびか焼後に得られた粒子の大きさに等しく、またはさらに、同一である。

【0071】

本発明は、説明のための非限定的な実施例によって記載される。

【0072】

実施例において、別記しない限り、全てのパーセンテージは重量基準で示され、別記しない限り、温度はセルシウス度で表わされ、別記しない限り、圧力は大気圧である。

50

【図面の簡単な説明】

【0073】

【図1】TS-1タイプのチタノシリカライトゼオライトのX線ディフラクトグラムを示し、それは、14時間80において熟成の工程受け、次に、5日間175において結晶化された。図1において、Iは散乱強度を表わし、 θ は、入射束と散乱ビームとの間の角度の半値を表わす。

【図2】TS-1タイプのチタノシリカライトゼオライトのSEM画像であり、それは、14時間80において熟成の工程受け、次に、5日間175において結晶化された。

【図3】TS-1タイプのチタノシリカライトゼオライトのTEM画像であり、それは、23時間80において熟成の工程受け、次に、5日間175において結晶化された。

【図4】TS-1タイプのチタノシリカライトゼオライトの粒子の直径Dの関数として母集団を示し（粒子の数のパーセンテージ）、それは、23時間80において熟成の工程受け、次に、5日間175において結晶化された。

【図5】TS-1タイプのチタノシリカライトゼオライトのIRスペクトルを示し、それは、14時間80において熟成の工程受け、次に、5日間175において結晶化された。図5において、Rは反射率を表わし、 $\tilde{\nu}$ は波数を表わす。

【図6】TS-1タイプのチタノシリカライトゼオライトのUVスペクトルを示し、それは、14時間80において熟成の工程受け、次に、5日間175において結晶化された。図6において、 $F(R)$ は、粉末の無限厚みについてのクベルカ・ムンク関数を表わし、 λ は波長を表わす。

【図7】TS-1タイプのチタノシリカライトゼオライトの窒素吸着および脱着等温線を示し、それは、14時間80において熟成の工程受け、次に、5日間175において結晶化された。図7において、Vは、標準温圧条件(STP)下で等しいガス中の特定の吸収された体積を表わし、 P/P_0 は、大気圧に対するガスの相対圧力を表わす。

【図8】14時間80において熟成され、次いで、6時間、24時間または5日間175において結晶化されたTS-1タイプの様々なチタノシリカライトゼオライトの紫外線スペクトルを示す。図8において、 $F(R)$ は、粉末の無限厚みについてのクベルカ・ムンク関数を表わし、 λ は波長を表わす。

【実施例】

【0074】

本発明によってチタノシリカライトゼオライトを調製するための方法A

前駆体の調製

377mmolの $\text{Si}(\text{OEt})_4$ (TEOS)(Sigma Aldrich 99.0%)と8mmolの $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ (TEOT)(Alfa Aesar 99+%)とを、アルゴンのストリームでフラッシュされたポリプロピレンフラスコに添加する。次に、この第1の溶液を1時間35において攪拌する。次に、132mmolの $(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{NOH}$ (TPAOH)の20重量%水溶液を含有する第2の溶液を調製するために、25%の市販の溶液(Across)を脱イオン水で希釈する。TPAOH溶液の滴下が0において行なわれる。次に、反応混合物を80において約3時間加熱する。最後に、37gの脱イオン水を添加し、前駆体溶液の体積がオートクレーブの体積の2/3に等しいようにして、次に、その中でチタノシリカライトゼオライトを結晶化させる。得られた透明な溶液のモル組成は、 $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2/\text{TPAOH}/\text{H}_2\text{O} = 1/0.02/0.35/21$ である。

【0075】

前駆体の熟成

得られた前駆体を250mLのオートクレーブ内に置き、次に、攪拌せずに80または90の所定の温度において、自生圧下で4.5~48時間の所定の時間の間加熱する。

【0076】

結晶化

熟成された前駆体を、攪拌せずに 175 において、自生圧下で 6 時間～5 日間結晶化させる。

【0077】

洗浄、乾燥、か焼

結晶化工程後に得られた材料を 30～45 分間、9 および 12000 rpm において遠心分離によって回収し、次に洗浄し、すなわち約 150～200 mL の脱イオン水中に分散させ、約 1 時間攪拌しておいた。洗浄作業は、最終洗浄水の pH が 9 未満になるように十分な回数繰り返される（一般的には 3 回）。各洗浄の間で、固体を 30～45 分間、9 および 12000 rpm において遠心分離によって回収する。次に、生成物を約 16 時間 80 において乾燥させ、次に、3 時間空気中で 550 においてか焼する。

10

【0078】

この方法 A は、チタノシリカライト - 1 (TS - 1) ゼオライトの調製について記載する。チタノシリカライト - 2 (TS - 2) ゼオライトの製造は、前駆体の調製の間に、TPAOH を TBAOH と、または TS - 2 の合成を可能にする任意の他の構造化剤と取り換えることによって可能である。

【0079】

チタノシリカライトゼオライトを調製するための方法

前駆体の調製

377 mmol の TEOS と 132 mmol の TPAOH の 20 重量% 水溶液とを、アルゴンのストリームでフラッシュされたポリプロピレンフラスコに添加する。次に、この第 1 の溶液を 3 時間室温において攪拌する。次に、第 2 の溶液を調製するために、8 mmol の $Ti(OC_4H_9)_4$ (TBOT) (Acros 99%) を 218 mmol のイソプロパノール (Acros 99.5%) 中で希釈する。この第 2 の溶液の添加は、アルゴンによるフラッシングを続けながら、0 において滴下して行なわれる。次に、存在している様々なアルコールが、反応混合物を 80 において約 3 時間加熱することによって除去される。最後に、37 g の脱イオン水を添加し、前駆体溶液の体積がオートクレーブの体積の 2/3 に等しいようにして、次に、その中でチタノシリカライトゼオライトを結晶化させる。得られた透明な溶液のモル組成は、 $SiO_2 / TiO_2 / TPAOH / H_2O = 1 / 0.02 / 0.35 / 21$ である。

20

【0080】

前駆体の熟成

得られた前駆体を 250 mL のオートクレーブ内に置き、次に、攪拌せずに 80 において、自生圧下で 14 時間の所定の時間の間加熱する。

【0081】

結晶化

熟成された前駆体は、攪拌せずに、175 において、自生圧下で 5 日間、結晶化される。

30

【0082】

洗浄、乾燥、か焼

結晶化工程後に得られた材料を 30～45 分間、9 および 12000 rpm において遠心分離によって回収し、次に洗浄し、すなわち約 150～200 mL の脱イオン水中に分散させ、約 1 時間攪拌しておいた。洗浄作業は、最終洗浄水の pH が 9 未満になるように十分な回数繰り返される（一般的には 3 回）。各洗浄の間で、固体を 30～45 分間、9 および 12000 rpm において遠心分離によって回収する。次に、生成物を約 16 時間 80 において乾燥させ、次に、3 時間空気中で 550 においてか焼する。

40

【0083】

チタノシリカライトゼオライトを調製するための方法 C

前駆体の調製

最初に、211 mmol の TEOS を、攪拌しながら、室温において 2 時間の間 237 mmol / L の HCl の水溶液 35.2 mL で加水分解する。1.61 モルのイソプロパ

50

ノール中に前もって溶解した 4.3 mmol の TBOT をこの溶液に添加する。次に、得られた混合物を 20 分間攪拌しておく。次に、 14 mmol の TPAOH の 25 重量%水溶液を滴下する。 TPAOH の添加の数秒後、 $\text{SiO}_2 - \text{TiO}_2$ コゲル (cogel) は固体に固まる。次に、この固体を 100°C において 3 日間乾燥させる。次に、 16.7 g の乾燥コゲルが回収される。このコゲルを微粉碎し、次に、 60 mmol の TPAOH の 20 重量%水溶液で含浸する。この含浸は、 TPAOH の水溶液をポリプロピレンビーカー内に置かれたコゲルに滴下することによって実施される。混合物をへらを使用して均質化する。最後に、比較的流動性のペーストが得られ、そのモル組成は、 $\text{SiO}_2 / \text{TiO}_2 / \text{TPAOH} / \text{H}_2\text{O} = 1 / 0.02 / 0.35 / 13$ である。

【0084】

10

前駆体の熟成

得られた前駆体を 250 mL のオートクレーブ内に置き、次に、攪拌せずに 80°C において、自生圧下で 14 時間の所定の時間の間加熱する。

【0085】

結晶化

熟成された前駆体は、攪拌せずに、 175°C において、自生圧下で 5 日間結晶化される。

【0086】

洗浄、乾燥、か焼

結晶化工程後に得られた材料を $30 \sim 45$ 分間、 9°C および 12000 rpm において遠心分離によって回収し、次に洗浄し、すなわち約 $150 \sim 200 \text{ mL}$ の脱イオン水中に分散させ、約 1 時間攪拌しておいた。洗浄作業は、最終洗浄水の pH が 9 未満になるように十分な回数繰り返される (一般的には 3 回)。各洗浄の間で、固体を $30 \sim 45$ 分間、 9°C および 12000 rpm において遠心分離によって回収する。次に、生成物を約 16 時間 80°C において乾燥させ、次に、 3 時間空气中で 550°C においてか焼する。

20

【0087】

本発明によってチタノシリカライトゼオライトを調製するための方法 D

前駆体の調製

377 mmol の TEOS と 132 mmol の TPAOH の 20 重量%水溶液とを、アルゴンのストリームでフラッシュされたポリプロピレンフラスコに添加する。次に、この第 1 の溶液を 3 時間室温において攪拌する。次に、第 2 の溶液を調製するために、 8 mmol の $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ (TBOT) ($\text{Acros } 99\%$) を 218 mmol のイソプロパノール ($\text{Acros } 99.5\%$) 中で希釈する。この第 2 の溶液の添加は、アルゴンによるフラッシングを続けながら、 0°C において滴下して行なわれる。次に、存在している様々なアルコールが、反応混合物を 80°C において約 3 時間加熱することによって除去される。最後に、 37 g の脱イオン水を添加し、前駆体溶液の体積がオートクレーブの体積の $2/3$ に等しいようにして、次に、その中でチタノシリカライトゼオライトを結晶化させる。得られた透明な溶液のモル組成は、 $\text{SiO}_2 / \text{TiO}_2 / \text{TPAOH} / \text{H}_2\text{O} = 1 / 0.02 / 0.35 / 21$ である。

30

【0088】

40

前駆体の熟成

得られた前駆体を 250 mL のオートクレーブ内に置き、次に、攪拌せずに、 80°C および 30 バールにおいて 14 時間の所定の時間の間加熱する。圧力を窒素などの不活性ガスによって調節する。

【0089】

結晶化

熟成された前駆体を、攪拌せずに、 175°C および 60 バールにおいて 5 日間結晶化させる。圧力を窒素などの不活性ガスによって調節する。

【0090】

洗浄、乾燥、か焼

50

結晶化工程後に得られた材料を30～45分間、9 および12000rpmにおいて遠心分離によって回収し、次に洗浄し、すなわち約150～200mLの脱イオン水中に分散させ、約1時間攪拌しておいた。洗浄作業は、最終洗浄水のpHが9未満になるように十分な回数繰り返される（一般的には3回）。各洗浄の間で、固体を30～45分間、9 および12000rpmにおいて遠心分離によって回収する。次に、生成物を約16時間80 において乾燥させ、次に、3時間空气中で550 においてか焼する。

【0091】

フェノールヒドロキシ化反応

フェノールのヒドロキシ化は1リットルの半回分式攪拌型反応器（500rpm）内で行なわれ、それに最初に200gのフェノール、60gの溶剤、例えば水、アセトンまたはメタノールおよび6gの触媒（TS-1またはTS-2）が添加される。反応器は、85 に加熱された熱交換流体が中で循環するジャケットを備えており、反応媒体中で80 の温度を得る。反応の開始は、69.5gの過酸化水素の26重量%水溶液の導入の開始に相当する。この溶液は2時間にわたって滴下される。過酸化水素水溶液の添加の終了後、5～10gの反応媒体の2つまたは3つの試料を集める。これらの試料は、電位差分析によって過酸化水素の残存量を定量することと、液相クロマトグラフ分析によってピロカテコール（PC）およびヒドロキノン（HQ）を定量化することの両方を可能にする。これらの操作条件下で、フェノール/H₂O₂/H₂Oモル比は1/0.25/2.9であり、フェノール/TS-1質量比は1/0.03である。

【0092】

過酸化水素水溶液およびフェノール変換生成物の分析

過酸化水素水溶液は、沃化物イオンの酸化とチオ硫酸ナトリウムによる形成された沃素の逆分析（p15, 15）とによって分析される。この分析のために使用される電位差滴定設備は、Radiometer Analytical社製のTitrablab（登録商標）865である。

【0093】

ピロカテコールおよびヒドロキンは、液相クロマトグラフィー（Agilent 1200シリーズ）によって分析される。

【0094】

例において、次の省略形は、次の通りの意味を有する：
過酸化水素の転化度（DCH₂O₂）は、転化した過酸化水素のモル数と導入された過酸化水素のモル数との間の比に相当する。

【0095】

ジフェノール反応収率（RY（HQ+PC）/H₂O₂）は、形成されたジフェノール（ピロカテコール+ヒドロキノン）のモル数と導入された過酸化水素のモル数との間の比に相当する。

【0096】

ピロカテコール反応収率（RY（PC）/H₂O₂）は、形成されたピロカテコールのモル数と導入された過酸化水素のモル数との間の比に相当する。

【0097】

ヒドロキノン反応収率（RY（HQ）/H₂O₂）は、形成されたヒドロキノンのモル数と導入された過酸化水素のモル数との間の比に相当する。

【0098】

ジフェノール選択率（CY（HQ+PC）/H₂O₂）は、形成されたジフェノール（ピロカテコール+ヒドロキノン）のモル数と変換された過酸化水素のモル数との間の比に相当する。

【0099】

実施例1：化合物熟成工程がフェノールヒドロキシ化反応においてTS-1の触媒性能に与える効果

上に記載されたフェノールヒドロキシ化反応は、方法C（実施例1.1および1.2

10

20

30

40

50

）、方法 A（実施例 1．3）、方法 D（実施例 1．4）および方法 B（実施例 1．5）（熟成工程は 80 において 14 時間、結晶化工程は 175 において 5 日間、か焼工程は 550 において 3 時間の間実施される）によって得られたゼオライトを使用して実施された。試料は、 H_2O_2 の添加を終了した 15 分後および 60 分後に反応媒体から集められた。結果は表 1 に示す。

【0100】

比較反応は、方法 C（実施例 1．6）、方法 A（実施例 1．7）および方法 D（実施例 1．8）によって得られたゼオライトを使用して実施されたが、それらは熟成工程を受けなかった。これらのゼオライトは、175 において 5 日間の結晶化の工程および 550 において 3 時間のか焼の工程を受けたにすぎない。試料は、 H_2O_2 の添加を終了した 15 分後および 60 分後に反応媒体から集められた。結果は表 2 に示す。

【0101】

本発明による実施例	1.1		1.2		1.3		1.4		1.5	
試料の収集 ($T_0 = 2h = H_2O_2$ の添加時間)	$T_0 + 15$ 分	$T_0 + 60$ 分	$T_0 + 15$ 分	$T_0 + 60$ 分	$T_0 + 15$ 分	$T_0 + 60$ 分	$T_0 + 15$ 分	$T_0 + 60$ 分	$T_0 + 15$ 分	$T_0 + 60$ 分
DC(H_2O_2) (%)	89	99	93	99	84	98	93	99	85	98
RY(HQ)/ H_2O_2 (%)	49	53	46	46	43	46	49	49	40	49
RY(PC)/ H_2O_2 (%)	30	32	29	28	27	29	29	31	29	30
RY(HQ+PC)/ H_2O_2 (%)	79	85	75	74	70	75	78	80	70	78
CY(HQ+PC)/ H_2O_2 (%)	89	86	81	75	83	76	83	80	82	79
PC/HQ モル比	0.62	0.61	0.63	0.62	0.64	0.63	0.59	0.63	0.73	0.61

表1

【0102】

比較例	1.6		1.7		1.8	
試料の収集 ($T_0 = 2h = H_2O_2$ の添加時間)	$T_0 + 15$ 分	$T_0 + 60$ 分	$T_0 + 15$ 分	$T_0 + 60$ 分	$T_0 + 15$ 分	$T_0 + 60$ 分
DC(H_2O_2) (%)	67	81	65	80	74	89
RY(HQ)/ H_2O_2 (%)	26	31	24	28	32	37
RY(PC)/ H_2O_2 (%)	20	24	21	23	23	26
RY(HQ+PC)/ H_2O_2 (%)	46	54	45	52	55	63
CY(HQ+PC)/ H_2O_2 (%)	69	67	69	65	74	71
PC/HQ モル比	0.78	0.77	0.89	0.83	0.71	0.70

表2

【 0 1 0 3 】

結果は、熟成工程の後に結晶化された材料の触媒性能が、熟成せずに結晶化された材料の触媒性能よりも著しく良いことを示す。具体的には、反応速度的観点から、過酸化水素水溶液の添加の終了した15分後 ($T_0 + 15$ 分)、プロトコルAに従って調製された熟成されたTS-1について(実施例1.3)84%の H_2O_2 変換が観察されるのに対して、同じプロトコルに従って合成されるが熟成工程を実施しない材料について(実施例1.7)、それは65%にすぎない。さらに、過酸化水素の等価変換について(約80%)、この同じ材料は、過酸化水素に対してPC+HQへの選択率が83%である(実施例1.3)のに対して、その熟成されない同族体について(実施例1.7)それは69%であるにすぎない。他のプロトコルに従って合成されたTS-1生成物の全てに関して同じ観察がなされてもよい。さらに、14時間80において熟成されたTS-1生成物についてほぼ0.60のPC/HQモル比が得られることが、合成プロトコルとは独立して観察される。

【 0 1 0 4 】

実施例2：化合物熟成工程がTS-1の構造に与える効果

ゼオライトを方法A(実施例2.1)、方法D(実施例2.2)、方法C(実施例2.3)および方法B(実施例2.4)に従って調製し、熟成工程を80において4.5~48時間実施するかまたは熟成工程を実施しなかった。調製された全てのゼオライトは、175において5日間の結晶化の工程と550において3時間のか焼の工程とを受けた。

【 0 1 0 5 】

微結晶の大きさは、熟成、結晶化およびか焼工程の後にX線回折(XRD)および透過電子顕微法(TEM)によって定量された。また、微結晶の大きさは、脱イオン水中で10~400倍希釈され、および/または1~10分間超音波で処理された合成水溶液(すなわち材料の熟成後、結晶化後およびか焼前に得られた溶液)を使用して動的光散乱(DLS)によって定量されたが、10gの脱イオン水中に50~100mgの熟成され、結晶化され、か焼された触媒を分散させた後に得られ、15分間超音波で処理された溶液も使用した。外表面積および粒子間距離は、窒素の吸着/脱着によって定量された。結果は表3に示す。

【 0 1 0 6 】

実施例	熟成	XRD	DLS			TEM	窒素の吸着/脱着	
		微結晶の見掛けの平均大きさ (線 101) (nm)	熟成および結晶化後、 煅焼前の 大きさ (nm)	熟成、 結晶化、 および 煅焼後の 大きさ (nm)	母集団 (微結晶の 数の%)	微結晶の 大きさ (nm)	外表面積 (m ² /g) [t プロット]	D _{粒子間} (nm) [BJH]
2.1	無し	80	---	---	---	90-160	39	50 ± 20
	4.5 時間/80°C	67	71	71	94	50-110	63	22 ± 7
	14 時間/80°C	55	---	59	97	30-90	79	19 ± 5
	23 時間/80°C	56	56	54	97	30-90	83	16 ± 6
	48 時間/80°C	55	51	51	98	40-90	82	21 ± 7
2.2	無し	95	---	---	---	---	33	40 ± 15
	14 時間/80°C	50	---	---	---	---	72	19 ± 5
2.3	無し	110	---	---	---	---	22	60 ± 20
	14 時間/80°C	68	---	---	---	---	60	30 ± 10
2.4	14 時間/80°C	55	---	---	---	---	79	19 ± 6

表3

【 0 1 0 7 】

80 において熟成された材料の主な特性は、粒子の見掛けの平均大きさは、熟成されない材料の見掛けの平均大きさの 1 / 約 1 . 5 ~ 2 である (D L S 分析、 T E M による観察後に定量され、線 (1 0 1) の半値幅からの X R D 分析後に計算された大きさ) ということである。さらに、80 においての熟成時間に関係なく、ゼオライトが熟成工程を受けた場合、50 ~ 70 nm の T S - 1 粒子が得られることが、合成プロトコルに関係なく観察される。熟成後に粒子は小さくなるので、その結果として粒子の間の空間 (B J H 法によって決定された D_{粒子間}) は小さくなる。さらに、4 . 5 ~ 48 時間 80 において熟成されたゼオライトは、熟成されない材料の外表面積の約 2 倍の外表面積を有する。D L S から、合成プロトコルおよび 80 においての熟成時間に関係なく、熟成および結晶化工程の後およびか焼工程の前に得られた微結晶の大きさは、熟成、結晶化およびか焼工程の後に得られた微結晶の大きさと似ているか、またはさらに、同一である。

【 0 1 0 8 】

実施例 3 : 化合物熟成時間および温度がフェノールヒドロキシシル化反応において T S - 1 の触媒性能に与える効果

上に示されたヒドロキシシル化反応は、プロトコル A に従って調製された異なったゼオライトを使用して実施され、それらは 80 において 4 . 5 時間 (実施例 3 . 2)、14 時間 (実施例 3 . 3)、23 時間 (実施例 3 . 4) および 48 時間 (実施例 3 . 5) ならびに 90 において 14 時間 (実施例 3 . 6) および 23 時間 (実施例 3 . 7) の熟成工程を受けた。

【 0 1 0 9 】

また、フェノールのヒドロキシシル化の比較例 (実施例 3 . 1) は方法 A によって得られたゼオライトを使用して実施されたが、それは熟成工程に供せられなかった。

【 0 1 1 0 】

調製された全てのゼオライトは、175 において 5 日間の結晶化の工程と 550 において 3 時間のか焼の工程とを受けた。

【 0 1 1 1 】

試料は、H₂O₂ の添加を終了した 15 分後および 60 分後に反応媒体から集められた

。結果は表 4 に示す。

【 0 1 1 2 】

実施例	3.1		3.2		3.3		3.4		3.5		3.6		3.7	
熟成	無し		4.5 時間/80°		14 時間/80°C		23 時間/80°C		48 時間/80°C		14 時間/90°C		23 時間/90°C	
試料の収集 ($T_0 = 2h = H_2O_2$ の添加時間)	$T_0 +$ 15 分	$T_0 +$ 60 分	$T_0 +$ 15 分	$T_0 +$ 60 分	$T_0 +$ 15 分	$T_0 +$ 60 分	$T_0 +$ 15 分	$T_0 +$ 60 分	$T_0 +$ 15 分	$T_0 +$ 60 分	$T_0 +$ 15 分	$T_0 +$ 60 分	$T_0 +$ 15 分	$T_0 +$ 60 分
DC(H_2O_2) (%)	65	80	80	94	84	98	93	99	65	82	78	95	83	98
RY(HQ)/ H_2O_2 (%)	24	28	32	40	43	46	47	49	28	34	36	41	36	37
RY(PC)/ H_2O_2 (%)	21	23	23	28	27	29	29	30	20	24	24	27	24	24
RY(HQ+PC)/ H_2O_2 (%)	45	52	55	68	70	75	77	78	48	58	60	68	59	61
CY(HQ+PC)/ H_2O_2 (%)	69	65	69	72	83	76	83	79	74	71	77	72	71	63
PC/HQ モル比	0.89	0.83	0.69	0.69	0.64	0.63	0.62	0.60	0.71	0.69	0.68	0.65	0.66	0.65

表4

【 0 1 1 3 】

80 ~ 90 の熟成温度および 4 . 5 ~ 4 8 時間の熟成時間を変えることによって過酸化水素に対してヒドロキノンおよびピロカテコールへの選択率 (CY (HQ + PC) / H_2O_2) を変化させることができ、それは 60 % ~ 85 % の範囲であることが指摘される。他方、熟成された触媒に関係なく、PC / HQ モル比は似ているか、またはさらに、同一であり、厳密に 0 . 70 未満である。

【 0 1 1 4 】

実施例 4 : 化合物結晶化時間がフェノールヒドロキシ化反応において、熟成された TS - 1 の触媒性能に与える効果

上に示されたヒドロキシ化反応は、プロトコル A に従って調製された異なったゼオライトを使用して実施され、それらは 80 において 14 時間の熟成の工程と、175 において 6 時間 (実施例 4 . 1) 、24 時間 (実施例 4 . 2) および 5 日間 (実施例 4 . 3) の結晶化の工程とを受けた。全てのゼオライトは 550 において 3 時間の間か焼された。

【 0 1 1 5 】

試料は、 H_2O_2 の添加を終了した 15 分後および 60 分後に反応媒体から集められた。結果は表 5 に示す。

【 0 1 1 6 】

10

20

30

実施例	4.1		4.2		4.3	
結晶化	6 時間/175°C		24 時間/175°C		5 日/175°C	
試料の収集 ($T_0 = 2h = H_2O_2$ の添加時間)	$T_0 +$ 15 分	$T_0 +$ 60 分	$T_0 +$ 15 分	$T_0 +$ 60 分	$T_0 +$ 15 分	$T_0 +$ 60 分
DC(H_2O_2) (%)	84	98	95	99	84	98
RY(HQ)/ H_2O_2 (%)	43	46	44	48	43	46
RY(PC)/ H_2O_2 (%)	27	28	28	29	27	29
RY(HQ+PC)/ H_2O_2 (%)	70	74	72	77	70	75
CY(HQ+PC)/ H_2O_2 (%)	84	75	76	78	83	76
PC/HQ モル比	0.64	0.61	0.62	0.61	0.64	0.63

表5

【 0 1 1 7 】

結果は、14 時間 80 において熟成後、175 においての結晶化時間が、TS - 1 の触媒性能を変えずに 6 時間に減少される場合があることを示す。具体的には、過酸化水素の事実上の全変換において、CY (HQ + PC) / H_2O_2 値は非常に似ており、175 において 6 時間、24 時間および 5 日の結晶化時間についてそれぞれ、75 %、78 % および 76 % である。最後に、175 においての結晶化時間に関係なく、PC / HQ モル比は 0.60 である。

【 0 1 1 8 】

実施例 5：化合物結晶化時間が TS - 1 の特性に与える効果

プロトコル A に従って調製された異なったゼオライトは、80 において 14 時間の熟成の工程と、175 において 6 時間（実施例 5.1）、24 時間（実施例 5.2）および 5 日間（実施例 5.3）の結晶化の工程とを受けた。全てのゼオライトは 550 において 3 時間の間か焼された。

【 0 1 1 9 】

微結晶の大きさは、XRD および DLS によって定量された。結果は表 6 に示す。

【 0 1 2 0 】

実施例	結晶化	Ti/(Ti+Si) モル (± 0.001)	XRD	DLS	
			微結晶の見掛けの 平均大きさ (線 101) (nm)	大きさ (nm)	母集団 (微結晶の 数の%)
5.1	6 時間/175°C	0.013	49	---	---
5.2	24 時間/175°C	0.016	53	54	93
5.3	5 日/175°C	0.020	55	59	97

10

表6

【 0 1 2 1 】

結果は、約 50 nm の微結晶の大きさが、14 時間 80 において前もって熟成された材料について 175 においての結晶化時間に依存しないことを示す。他方、材料のチタン含有量は、結晶化時間が増加するにつれて増加することが観察される。モル比 $Ti / (Ti + Si)$ は、175 において 6 時間、24 時間および 5 日の結晶化時間についてそれぞれ、0.013、0.016 および 0.020 である。0.013 ~ 0.016 および 0.020 のチタン含有量の増加は、図 8 に明白に示されるように、アナターゼがますます多く形成されることに相当する。

20

【 0 1 2 2 】

実施例 6：チタノシリカライトゼオライトタイプの触媒の存在下でのフェノールヒドロキシル化反応における溶剤の性質の効果

上に示されたヒドロキシル化反応は、異なった溶剤または溶剤の混合物、例えば水（実施例 6.1）、水/アセトン（実施例 6.2）および水/メタノール（実施例 6.3）を使用して実施された。

【 0 1 2 3 】

フェノールヒドロキシル化反応のために使用されるゼオライトはプロトコル A に従って調製され、最初に、80 において 23 時間の熟成の工程に供せられ、次に 175 において 5 日間の結晶化の工程、最後に 550 において 3 時間のか焼の工程に供せられた。

30

【 0 1 2 4 】

試料は、 H_2O_2 の添加の終了した 15、60 または 120 分後に反応媒体から集められた。結果は、以下の表に示す。

【 0 1 2 5 】

実施例	6.1		6.2			6.3		
溶剤	水		水/アセトン			水/メタノール		
試料の収集 ($T_0 = 2h = H_2O_2$ の 添加時間)	$T_0 +$ 15 分	$T_0 +$ 60 分	$T_0 +$ 15 分	$T_0 +$ 60 分	$T_0 +$ 120 分	$T_0 +$ 15 分	$T_0 +$ 60 分	$T_0 +$ 120 分
DC(H_2O_2) (%)	93	99	67	84	97	70	90	98
RY(HQ)/ H_2O_2 (%)	47	49	27	32	35	32	36	37
RY(PC)/ H_2O_2 (%)	29	30	26	30	33	22	25	25
RY(HQ+PC)/ H_2O_2 (%)	77	78	52	62	68	54	60	62
CY(HQ+PC)/ H_2O_2 (%)	83	79	79	74	70	77	67	63
PC/HQ モル比	0.62	0.60	0.96	0.95	0.94	0.69	0.69	0.69

10

【 0 1 2 6 】

20

結果は、フェノールのヒドロキシル化のための最良の溶剤は単独で使用する水であることを示す。具体的には、反応速度的観点から、過酸化水素の添加の終了した 60 分後 ($T_0 + 60$ 分)、水中のフェノールのヒドロキシル化について過酸化水素の全変換が観察されるのに対して、水/アセトンおよび水/メタノール中のフェノールのヒドロキシル化について、それはそれぞれ、たった 84% および 90% である。さらに、過酸化水素の等価変換について (約 100%)、水中のフェノールのヒドロキシル化は、過酸化水素に対して PC + HQ への選択率 79% をもたらし、それは、水/アセトンおよび水/メタノール混合物中のフェノールのヒドロキシル化について得られた選択率 (それぞれ、70% および 63% である) よりも高い。最後に、水中のフェノールのヒドロキシル化について、より低めの PC / HQ 比が得られた ($PC / HQ = 0.60$)。水/アセトンおよび水/メタノール溶剤混合物中のフェノールのヒドロキシル化について、これは、それぞれ 0.94 および 0.69 である。

30

【図 1】

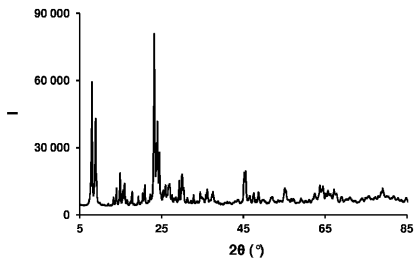


Fig. 1

【図 2】

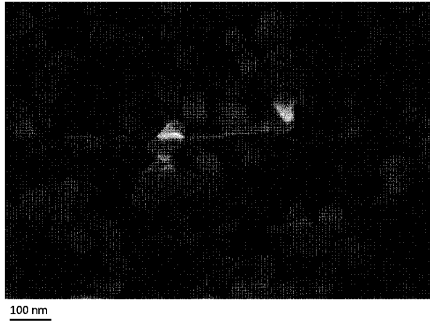


Fig. 2

【図 3】

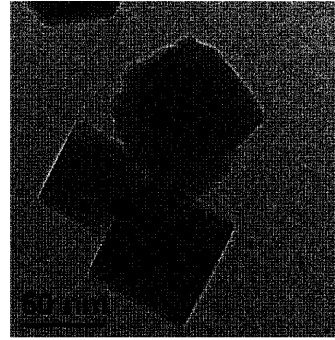


Fig 3

【図 4】

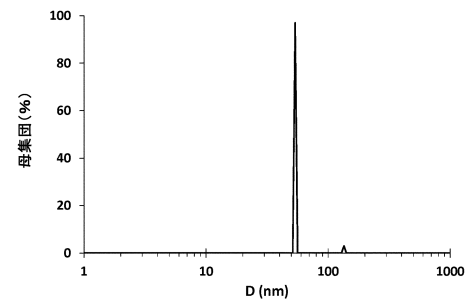


図 4

【図 5】

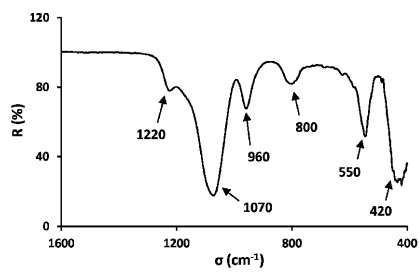


Fig. 5

【図 7】

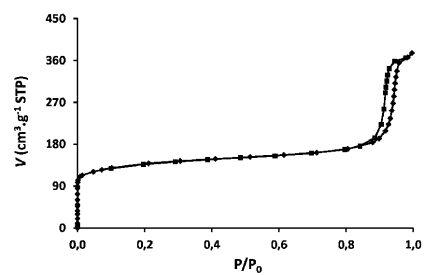


Fig. 7

【図 6】

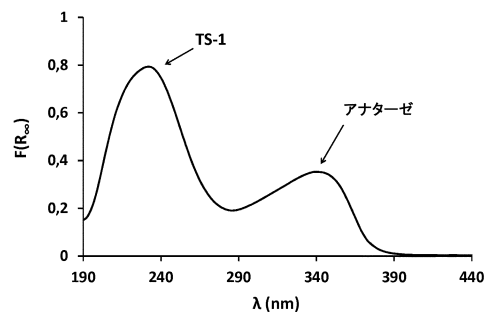


図 6

【図 8】

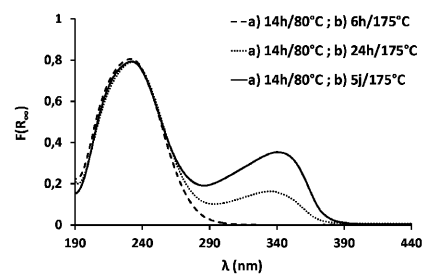


Fig. 8

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
 C 0 7 C 41/26 (2006.01) C 0 7 C 41/26
 C 0 7 C 43/23 (2006.01) C 0 7 C 43/23 B

(72)発明者 コー, ティボー
 フランス国 エフ - 6 9 9 7 0 シャボネ, レ ロマティエール 6 9 7 5
 (72)発明者 アルベラ, ベレン
 フランス国 エフ - 6 9 0 0 4 リヨン, リュ デュモン ドゥルヴィル, 1 4 ビス
 (72)発明者 ボンヌヴィオ, ローラン
 フランス国 エフ - 6 9 0 0 7 リヨン, アヴェニュー ベルテロ 4
 (72)発明者 ガレル, ローラン
 フランス国 エフ - 6 9 0 0 3 リヨン, リュ デ チュイリエ 1 6

合議体

審判長 瀬良 聡機

審判官 富永 保

審判官 瀬下 浩一

(56)参考文献 米国特許出願公開第 2 0 0 6 / 0 2 3 9 9 0 6 (U S , A 1)
 特開平 8 - 2 5 3 3 1 3 (J P , A)
 特開平 7 - 1 0 0 3 8 7 (J P , A)
 特表 2 0 0 4 - 5 1 7 0 1 9 (J P , A)
 特開 2 0 0 2 - 1 8 7 8 8 5 (J P , A)
 米国特許出願公開第 2 0 1 1 / 0 1 9 0 5 1 7 (U S , A 1)
 特表 2 0 1 1 - 5 0 0 4 9 0 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl., D B 名)

C07C, C07B, B01J