

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6285028号
(P6285028)

(45) 発行日 平成30年2月28日 (2018. 2. 28)

(24) 登録日 平成30年2月9日 (2018. 2. 9)

(51) Int. Cl.

F I

C O 1 B 39/48 (2006. 01)

B O 1 J 29/70 (2006. 01)

B O 1 J 35/10 (2006. 01)

B O 1 J 37/10 (2006. 01)

C 1 O G 47/16 (2006. 01)

C O 1 B 39/48

B O 1 J 29/70

B O 1 J 35/10

B O 1 J 37/10

C 1 O G 47/16

M

3 O 1 J

請求項の数 14 (全 19 頁)

(21) 出願番号 特願2016-531606 (P2016-531606)
 (86) (22) 出願日 平成26年5月21日 (2014. 5. 21)
 (65) 公表番号 特表2016-527178 (P2016-527178A)
 (43) 公表日 平成28年9月8日 (2016. 9. 8)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2014/038951
 (87) 国際公開番号 W02015/017005
 (87) 国際公開日 平成27年2月5日 (2015. 2. 5)
 審査請求日 平成29年2月3日 (2017. 2. 3)
 (31) 優先権主張番号 13/954, 842
 (32) 優先日 平成25年7月30日 (2013. 7. 30)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者 503148834
 シェブロン ユー. エス. エー. インコ
 ーポレイテッド
 アメリカ合衆国、カリフォルニア州 94
 583、サン・ラモン、ボリンジャー・キ
 ャニオン・ロード 6001
 (74) 代理人 110000855
 特許業務法人浅村特許事務所
 (72) 発明者 ゾーンズ、ステイシー、イアン
 アメリカ合衆国、カリフォルニア、サン
 ラモン、ボリンジャー キヤニオン ロ
 ード 6001

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 増大した外表面積を有するゼオライト S S Z - 7 0

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

1 2 5 から 2 0 0 までの温度で、加圧下、(1) 4 価の元素の少なくとも 1 つの酸化物の少なくとも 1 つの供給源；(4) 水酸化物イオンおよびフッ化物イオンから選ばれる鉱化剤の少なくとも 1 つの供給源；(5) 1 , 3 - ジイソプロピルイミダゾリウムカチオン、1 , 3 - ジイソブチルイミダゾリウムカチオンおよび 1 , 3 - ジシクロヘキシルイミダゾリウムカチオンから選ばれるイミダゾリウムカチオン；ならびに(6) ポリエチレンイミン

を接触させることを含む、

ゼオライト S S Z - 7 0 を製造する方法であって、

このゼオライトが、2 0 0 から 8 0 0 までの範囲の温度で、スチーム中、空気中または不活性ガス中で、1 時間以上の期間にわたって、有機材料の全てを除去するようにか焼した後、少なくとも 5 5 m² / g の外表面積を有する、上記方法。

【請求項 2】

前記 (1)、(4)、(5) および (6)、ならびに、(2) 3 価の元素の酸化物、5 価の元素の酸化物およびそれらの混合物からなる群から選ばれる 1 つ以上の酸化物の 1 つ以上の供給源；および / または (3) 周期表の 1 族および 2 族から選ばれる元素の少なくとも 1 つの供給源を接触させることを含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

ゼオライトが、 $55 \text{ m}^2/\text{g}$ から $120 \text{ m}^2/\text{g}$ の外表面積を有する、請求項 1 または 2 に記載の方法。

【請求項 4】

イミダゾリウムカチオンが、1, 3 - ジイソブチルイミダゾリウムカチオンである、請求項 1 または 2 に記載の方法。

【請求項 5】

ポリエチレンイミンが、分枝ポリエチレンイミンである、請求項 1 または 2 に記載の方法。

【請求項 6】

分枝ポリエチレンイミンが、 500 g/mol から 2000 g/mol の分子量を有する、請求項 5 に記載の方法。

【請求項 7】

ゼオライトが、モル比で、以下の表に示された物質を含む反応混合物から製造され、表中、

(a) Y は、周期表の 4 ~ 14 族からの 4 価の元素およびそれらの混合物からなる群から選択され；

(b) X は、周期表の 3 ~ 13 族からの 3 価および 5 価の元素ならびにそれらの混合物からなる群から選択され；

(c) n は、X の原子価状態に等しく；

(d) Q は、1, 3 - ジイソプロピルイミダゾリウムカチオン、1, 3 - ジイソブチルイミダゾリウムカチオンおよび 1, 3 - ジシクロヘキシルイミダゾリウムカチオンから選ばれるイミダゾリウムカチオンであり；

(e) A は、ポリエチレンイミンであり；かつ

(f) M は、周期表の 1 族および 2 族からの元素からなる群から選ばれる、請求項 1 または 2 に記載の方法。

【表 1】

$\text{YO}_2/\text{X}_2\text{O}_n$	≥ 2
Q/YO_2	0.05 to 0.80
A/YO_2	0.005 to 0.5
M/YO_2	0 to 0.40
OH/YO_2	0.1 to 0.80
F/YO_2	0 to 0.80
$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$	30 to 80

【請求項 8】

Y が Si であり、かつ X が B または Al である、請求項 7 に記載の方法。

【請求項 9】

ゼオライトが、モル比で、以下の表に示された物質を含む反応混合物から製造される、請求項 7 に記載の方法。

10

20

30

40

【表 2】

YO_2/X_2O_n	10 to 60
Q/YO_2	0.10 to 0.30
A/YO_2	0.01 to 0.30
M/YO_2	0 to 0.25
OH/YO_2	0.2 to 0.30
F/YO_2	0 to 0.60
H_2O/SiO_2	35 to 45.

10

【請求項 10】

結晶化後であって、その有機材料の除去の前の形態にて、モル比で、以下の表に示すとおりの組成を有し、その無水物の状態である S S Z - 70 ゼオライトであって、

表中、

(a) Y は、周期表の 4 ~ 14 族からの 4 価の元素およびそれらの混合物からなる群から選択され；

(b) X は、周期表の 3 ~ 13 族からの 3 価および 5 価の元素ならびにそれらの混合物からなる群から選択され；

20

(c) n は、X の原子価状態に等しく；

(d) Q は、1, 3 - ジイソプロピルイミダゾリウムカチオン、1, 3 - ジイソブチルイミダゾリウムカチオンおよび 1, 3 - ジシクロヘキシルイミダゾリウムカチオンから選ばれるイミダゾリウムカチオンであり、 $Q > 0$ であり；

(e) A は、ポリエチレンイミンであり、 $A > 0$ であり；かつ

(f) M は、周期表の 1 族および 2 族からの元素からなる群から選ばれる、上記 S S Z - 70 ゼオライト。

【表 3】

YO_2/X_2O_n	20 to 60
$(Q + A)/YO_2$	0.02 to 0.05
F/YO_2	0 to 0.08
M/YO_2	0 to 0.03

30

【請求項 11】

Y が Si であり、かつ X が B または Al である、請求項 10 にゼオライト。

【請求項 12】

Q が、1, 3 - ジイソブチルイミダゾリウムカチオンである、請求項 10 にゼオライト。

40

【請求項 13】

A が、分枝ポリエチレンイミンである、請求項 10 に記載のゼオライト。

【請求項 14】

分枝ポリエチレンイミンが、 500 g/mol から 2000 g/mol の分子量を有する、請求項 13 に記載のゼオライト。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本開示は、従来の形態の S S Z - 70 よりも、細孔の直接的な外部暴露が大きいゼオライト S S Z - 70 を調製する方法に関する。

50

【背景技術】

【0002】

ゼオライトは、ガス流の浄化や炭化水素転化プロセスなどの諸プロセスのため、化学工業において用いられる重要なクラスの物質群である。ゼオライトは、種々のサイズの内部接続された細孔を有する多孔性の固体である。ゼオライトは、通常、細孔に入る分子を選択的に吸着すると共に過大な分子を選択的に排除する、1次元、2次元または3次元の結晶性細孔構造を有する。細孔サイズ、細孔の形、格子間隔または流路、組成、結晶形態、および構造は、種々の吸着プロセスおよび炭化水素転化プロセスでのそれらの使用を決定するゼオライトのいくつかの特徴を成す。

【0003】

アルミノケイ酸塩ゼオライト触媒は、均一なマイクロ細孔(micropores)の内部にあるそれらの強い酸点によって高い活性および形状選択性の両方が与えられるため、石油化学プロセスおよびオイル精製プロセスにおいて、またファインケミカルの合成において、広く用いられている。しかし、それらの用途は、マイクロ細孔の小さい孔サイズ(< 2 nm)に起因して制限される。触媒部位に対する嵩高分子の接近可能性およびそこからの可動性を増大させることで、ゼオライトによって触媒される諸反応の範囲を広げることができる。

【0004】

近年、より高い表面積を有し、および従って触媒活性部位に出入りするためのより短い経路長さを有するマイクロ細孔ゼオライト材料を製造することに、大きな努力が払われてきた。そのような方法には、ゼオライトナノ結晶の合成、層状ゼオライトの層間剥離、および、様々なテンプレート手法または脱金属プロセスによるマイクロ細孔材料へのメソ細孔の導入が包含される。ゼオライトのナノ結晶は、限られた数の構造を有するものとして、またしばしば低い収率でのみ調製されてきた。従来の層間剥離法は、層間剥離を行うために高価な有機界面活性剤を用い、ゼオライトの部分的な構造破壊につながり得る厳しいpH条件を必要とする。メソ細孔材料/マイクロ細孔材料の組み合わせの拡張可能性、安定性および再生可能性についての懸念は、それらの工業上の利用性を制限してきた。従って、より大きな外表面積を有するゼオライトを作製する新規な方法についての、継続した必要性がある。

【0005】

ゼオライトSSZ-70は、既知の結晶性材料であり、様々な触媒反応を含む多くのプロセスで有用である。例えば、米国特許第7,083,767; 7,084,304; 7,084,305; 7,108,843; 及び7,550,073号明細書を参照されたい。SSZ-70の結晶構造は、依然不明であるけれども、SSZ-70は、SSZ-25/MCM-22(MWW)に類似した構造上の特徴を有する層状の物質であると思われる。MWW系の触媒は、様々な商業用プロセスで使用されている。

【0006】

米国特許第7,108,843号明細書には、N,N'-ジイソプロピルイミダゾリウムカチオンの構造指向剤およびホウ素を用いた、フッ化物含有媒体中でのSSZ-70の調製が開示されている。ホウケイ酸塩SSZ-70(B-SSZ-70)の合成後、その骨格内にあるホウ素をアルミニウムで置換することが、触媒活性のために必要であった。酸触媒の炭化水素転化反応での抑制された触媒活性が報告されたが、これは、おそらく不完全なAl交換に起因する。

【0007】

米国特許出願公開第2010/0260665号公報には、種々のN,N'-2置換イミダゾリウムカチオン構造指向剤を用いたフッ化物含有または水酸化物含有媒体中での、純粋なシリカ、ホウケイ酸塩およびアルミノケイ酸塩SSZ-70ゼオライトの直接合成が開示されている。アルミノケイ酸塩SSZ-70(Al-SSZ-70)は、類似のキャビティの存在を示唆するSSZ-25(MWW)に似た分解率の非活性化を示したが、Al-SSZ-70が非活性化されるときに拘束指数(Constraint Index

10

20

30

40

50

×)の値が増大することがないので、MWWゼオライトに見出される正弦曲線の10員環細孔系とは異なる第2の細孔系であることが示唆される。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

ゼオライトSSZ-70の従来の形は、 $50\text{ m}^2/\text{g}$ 未満の外表面積を有する傾向がある。従って、SSZ-70、特により大きな外表面積を有する本材料の形態を作製するための新規な方法について、継続した必要性が存在する。

【課題を解決するための手段】

【0009】

一態様として、有機材料の全てを除去するように焼した後、少なくとも $55\text{ m}^2/\text{g}$ の外表面積を有するSSZ-70ゼオライトを調製する方法が、提供される。

このSSZ-70ゼオライトは、結晶化条件の下で、(1)4価の元素の少なくとも1つの酸化物の少なくとも1つの供給源；(2)任意選択で、3価の元素の酸化物、5価の元素の酸化物およびそれらの混合物からなる群から選ばれる1つ以上の酸化物の1つ以上の供給源；(3)任意選択で、周期表の1族および2族から選ばれる元素の少なくとも1つの供給源；(4)水酸化物イオンおよびフッ化物イオンから選ばれる鉱化剤(mineralizing agent)の少なくとも1つの供給源；(5)1,3-ジイソプロピルイミダゾリウムカチオン、1,3-ジイソブチルイミダゾリウムカチオンおよび1,3-ジシクロヘキシルイミダゾリウムカチオンから選ばれるイミダゾリウムカチオン；ならびに(6)ポリエチレンイミンを接触させることによって調製される。

【0010】

本明細書に記載の教示に従って合成されたSSZ-70ゼオライトは、モル比で、以下の表に示すとおり合成後の組成を有し、その無水物の状態であり、

表中、(a)Yは、周期表の4~14族からの4価の元素およびそれらの混合物からなる群から選択され；(b)Xは、周期表の3~13族からの3価および5価の元素ならびにそれらの混合物からなる群から選択され；(c)nは、Xの原子価状態に等しく(例えば、Xが3価のとき $n=3$ であり、Xが5価のとき $n=5$ であり)；(d)Qは、1,3-ジイソプロピルイミダゾリウムカチオン、1,3-ジイソブチルイミダゾリウムカチオンおよび1,3-ジシクロヘキシルイミダゾリウムカチオンから選ばれるイミダゾリウムカチオンであり、 $Q>0$ であり；(e)Aは、ポリエチレンイミンであり、 $A>0$ であり；かつ(f)Mは、周期表の1族および2族からの元素からなる群から選ばれる。

【表1】

成分	広い範囲	典型例
$\text{YO}_2/\text{X}_2\text{O}_n$	≥ 2	20 to 60
$(Q+A)/\text{YO}_2$	0.02 to 0.10	0.02 to 0.05
F/YO_2	0 to 0.08	0 to 0.08
M/YO_2	0 to 0.03	0 to 0.03

【発明を実施するための形態】

【0011】

以下の用語は、本明細書を通じて用いられ、特にそれ以外の意味が示されない限り、以下の意味を有する。

【0012】

用語「活性供給源」(“active source”)は、反応することができ、分子ふるい(モレキュラーシーブ)構造の中に組み込まれてよい形態で、少なくとも一種の元素を供給可能な反応物質または前駆体物質を意味する。用語「供給源」および用語「活性供給源」は、本明細書にて、交換可能に用いられる。

【 0 0 1 3 】

用語「周期表」は、IUPAC元素周期表の2007年6月22日付け版を指し、周期表の族の番号付け方式は、Chem. Eng. News, 63(5), 26-27(1985)に記載されているとおりである。

【 0 0 1 4 】

本明細書にて報告される表面積および細孔容積は、ASTM D-4365-95(「触媒のマイクロ細孔容積およびゼオライトの面積を測定するための標準試験方法」)において、および、S. Brunauer et al. による記事、J. Am. Chem. Soc., 1938, 60, 309-319において記載された窒素吸着技法を利用するBET(Brunauer-Emmett-Teller)モデル法を用いて、約0.03から約0.30に及ぶ窒素分圧 P/P_0 データ点を使用して計算される。試料は、最初に、乾燥流れ窒素の存在下、6時間400で予備処理され、それによって水または有機物のような吸着した揮発物の全てが除去される。

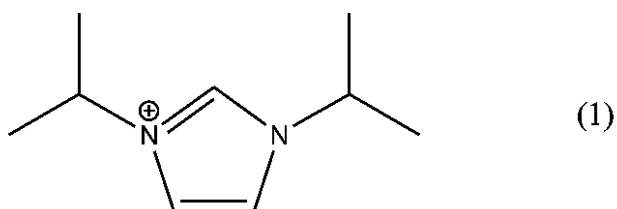
10

【 0 0 1 5 】

SSZ-70を調製する際に、結晶化テンプレート剤としても知られている構造指向剤(「SDA」)として、1,3-ジイソプロピルイミダゾリウムカチオン、1,3-ジイソブチルイミダゾリウムカチオンおよび1,3-ジシクロヘキシルイミダゾリウムカチオンから選ばれるイミダゾリウムカチオンが用いられる。SSZ-70を作製するために有用なSDAは、以下の構造(1)、(2)および(3)によって表される。

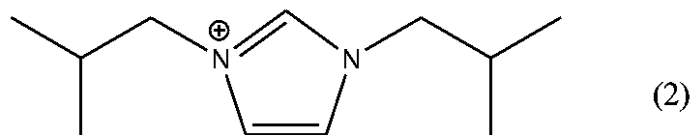
【化1】

20



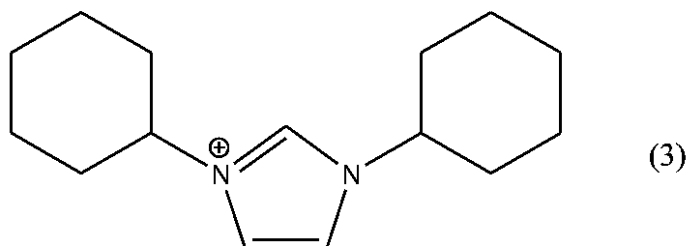
(1)

1,3-ジイソプロピルイミダゾリウムカチオン



(2)

1,3-ジイソブチルイミダゾリウムカチオン



(3)

1,3-ジシクロヘキシルイミダゾリウムカチオン

【 0 0 1 6 】

SDAカチオンは、通常、ゼオライトの形成に悪影響を与えないいかなるものであって

50

もよいアニオンと結合される。代表的なアニオンには、周期表の 17 族からの元素のアニオン（例えば、フッ化物アニオン、塩化物アニオン、臭素化物アニオン、およびヨウ素化物アニオン）、アセタート（酢酸アニオン）、カルボキシラート（カルボン酸アニオン）、ヒドロキシド（水酸化物アニオン）、サルファート（硫酸アニオン）等が包含される。

【0017】

S D A カチオンは、ポリエチレンジイミン（P E I）と組み合わせて用いられる。P E I は、直鎖状または分枝状であってよい。直鎖状の P E I は分枝状の P E I と対照的に全ての 2 級アミン類を含むが、分枝状の P E I は、1 級、2 級および 3 級のアミノ基を含む。好ましいポリエチレンジイミンは、分枝状のポリエチレンジイミンである。異なる分子量を有する分枝状のポリエチレンジイミン群が、多くの商用供給者から入手可能である。本明細書で有用な分枝状のポリエチレンジイミンには、5000 g/mol 以下の分子量を有するオリゴマーとポリマーが包含され、例としては、250 g/mol から 2000 g/mol まで、500 g/mol から 2000 g/mol まで、1000 g/mol から 2000 g/mol まで、または 1500 g/mol から 2000 g/mol までの分子量を有する分枝状のポリエチレンジイミンが包含される。

【0018】

反応混合物

一般に、S S Z - 70 は、(a) (1) 少なくとも 1 種の 4 価の元素の酸化物の少なくとも 1 つの供給源；(2) 任意選択で、3 価の元素の酸化物、5 価の元素の酸化物およびそれらの混合物からなる群から選ばれる 1 つ以上の酸化物の 1 つ以上の供給源；(3) 任意選択で、周期表の 1 族および 2 族から選ばれる元素の少なくとも 1 つの供給源；(4) 水酸化物イオンおよびフッ化物イオンから選ばれる鉱化剤の少なくとも 1 つの供給源；(5) 1, 3 - ジイソプロピルイミダゾリウムカチオン、1, 3 - ジイソブチルイミダゾリウムカチオンおよび 1, 3 - ジシクロヘキシルイミダゾリウムカチオンから選ばれるイミダゾリウムカチオン；(6) ポリエチレンジイミン；ならびに (7) 水を含む反応混合物を準備すること；そして (b) この反応混合物を、ゼオライトの結晶を形成するために十分な条件下に維持することによって調製される。

【0019】

ゼオライトがそこから形成される反応混合物の組成は、モル比にて、以下の表 1 に示される。表中で、Y、X、Q、A および M の組成記号ならびに化学量論変数 n は、本明細書にて上記したとおりである。

【表 2】

表 1

成分	広い範囲	典型例
YO_2/X_2O_n	≥ 2	10 to 60
Q/YO_2	0.05 to 0.80	0.10 to 0.30
A/YO_2	0.005 to 0.5	0.01 to 0.30
M/YO_2	0 to 0.40	0 to 0.25
OH^-/YO_2	0.1 to 0.80	0.2 to 0.30
F/YO_2	0 to 0.80	0 to 0.60
H_2O/SiO_2	30 to 80	35 to 45

【0020】

成分が M/YO_2 を含む一部の実施形態では、その M/YO_2 のモル比は、0.05 から 0.40 までであり、例えば 0.10 から 0.25 までである。そのような実施形態では、反応混合物の F/YO_2 モル比は、ゼロ（すなわち $F/YO_2 = 0$ ）であってよい。

【 0 0 2 1 】

成分が $F / Y O_2$ を含む一部の実施形態では、その $F / Y O_2$ のモル比は、0.20 から 0.80 までであり、例えば 0.30 から 0.60 までである。そのような実施形態では、反応混合物の $M / Y O_2$ モル比は、ゼロ（すなわち $M / Y O_2 = 0$ ）であってよい。

【 0 0 2 2 】

本明細書に記載された各実施形態について、Y は、周期表の 4 ~ 14 族からの元素からなる群から選択される。サブの一実施形態において、Y は、ケイ素 (Si)、ゲルマニウム (Ge)、チタン (Ti) およびこれらの混合物からなる群から選ばれる。サブの別の実施形態において、Y は、Si、Ge およびこれらの混合物からなる群から選ばれる。サブの別の実施形態において、Y は、Si である。組成記号 Y について選ばれる元素の供給源には、X および Y について選択された元素（単数種または複数種）の酸化物、水酸化物、アセタート、オキサート、アンモニウム塩およびサルファートが包含される。サブの一実施形態において、組成記号 Y について選択される元素（単数種または複数種）の各供給源は、酸化物である。

10

【 0 0 2 3 】

Y が Si である場合、本明細書で有用なケイ素酸化物の供給源には、熔融シリカ、沈降シリカ、シリカヒドロゲル、ケイ酸、コロイドシリカ、テトラアルキルオルトケイ酸塩（例えば、テトラエチルオルトケイ酸塩）、シリカ水酸化物が包含される。本明細書での Ge についての有用な供給源には、ゲルマニウム酸化物およびゲルマニウムエトキシドが包含される。

20

【 0 0 2 4 】

本明細書に記載された各実施形態について、X は、周期表の 3 ~ 13 族からの元素からなる群から選択される。サブの一実施形態において、X は、ホウ素 (B)、アルミニウム (Al)、ガリウム (Ga)、インジウム (In)、およびこれらの混合物からなる群から選ばれる。サブの別の実施形態において、X は、B、Al およびこれらの混合物からなる群から選ばれる。サブの別の実施形態において、X は、B である。サブの別の実施形態において、X は、Al である。組成記号 X について選ばれる元素の供給源には、X について選択された元素（単数種または複数種）の酸化物、水酸化物、アセタート、オキサート、アンモニウム塩およびサルファートが包含される。

【 0 0 2 5 】

X が B である場合、本明細書で有用なホウ素酸化物の供給源には、ホウケイ酸塩ガラス類、アルカリホウ酸塩、ホウ酸、ホウ酸エステルおよび特定の分子ふるいが包含される。ホウ素酸化物の供給源の非限定的な例には、テトラホウ酸カリウム十水塩およびホウ素ベータ分子ふるい (B - ベータ分子ふるい) が包含される。

30

【 0 0 2 6 】

X が Al である場合、本明細書で有用なアルミニウム酸化物の供給源には、アルミン酸塩、アルミナ、ならびに、 $AlCl_3$ 、 $Al_2(SO_4)_3$ 、 $Al(OH)_3$ 、カオリンクレイ、および他のゼオライトのようなアルミニウム化合物群が包含される。アルミニウム酸化物の供給源の例は、LZ - 210 ゼオライト (Y ゼオライトの一種) である。

【 0 0 2 7 】

上記したように、反応混合物は、周期表の 1 族および 2 族から選ばれる元素（本明細書では M と称される）の少なくとも 1 種の供給源を含んでいてよい。サブの一実施形態において、反応混合物は、周期表の 1 族からの元素の活性供給源を用いて形成される。サブの別の実施形態において、反応混合物は、ナトリウム (Na) の活性供給源を用いて形成される。結晶化プロセスに悪影響を及ぼさない M 含有化合物のいかなるものも、好適に用いられる。このような 1 族および 2 族の元素の供給源には、それら元素の酸化物、水酸化物、硝酸塩、硫酸塩、硫酸塩、ハロゲン化物、シュウ酸塩、クエン酸塩、および酢酸塩が含まれる。

40

【 0 0 2 8 】

使用される場合、本明細書で好適なフッ化物イオン (F) の供給源には、フッ化水素お

50

よびフッ化アンモニウムが包含される。

【 0 0 2 9 】

ゼオライト反応混合物は、複数の供給源によって供給され得る。また、2種以上の反応成分が、1つの供給源によって提供され得る。例えば、ホウケイ酸塩ゼオライトは、米国特許第5,972,204号明細書に教示されているように、ホウ素含有ベータゼオライトを用いて合成することができる。

【 0 0 3 0 】

反応混合物は、バッチ方式あるいは連続方式のいずれによって準備されてもよい。結晶サイズ、結晶形態および結晶化時間は、反応混合物の性質および結晶化条件によって変化し得る。

【 0 0 3 1 】

結晶化処理および合成後の処理

實際上、ゼオライトは、(a)上記のように反応混合物を準備すること、および(b)この反応混合物を、ゼオライトの結晶を形成するために十分な結晶化条件下に維持することによって調製される。

【 0 0 3 2 】

反応混合物は、ゼオライトの結晶が形成されるまで高められた温度で維持される。水熱結晶化は、通常加圧下にて行われ、また、通常オートクレーブ中にて行われ、その結果、反応混合物は125 から200 までの温度で自己生産の圧力に晒される。

【 0 0 3 3 】

反応混合物は、結晶化工程の間に穏和なかき混ぜまたは攪拌にかけてよい。本明細書に記載されたSSZ-70ゼオライトが、痕跡量の不純物、例えば、非晶性物質、ゼオライトと適合しない骨格トポロジー(framework topologies)を有する相、および/または他の不純物(例としては有機物である炭化水素)を含み得ることは、当業者によって理解されるであろう。

【 0 0 3 4 】

水熱結晶化工程の間、ゼオライト結晶は、同時に反応混合物からの核形成を行うことが可能である。種(seed:シード)材料としてのゼオライトの結晶の使用は、完全な結晶化が起こるのに必要な時間を減少させる点において有利であり得る。さらに、種付け(seeding:シーディング)により、いかなる望ましくない相の上においても、ゼオライトの核形成および/または形成を促進することで得られる生成物の純度を増大させることが可能になる。種として用いられるとき、種結晶は、典型的には、反応混合物中にて使用される組成記号Yについての供給源の重量の約0.5%と10%の間の量で添加される。

【 0 0 3 5 】

いったんゼオライト結晶が生成されると、ろ過等の機械的分離技法によって反応混合物から固体生成物が分離されうる。結晶は、水洗され、次いで乾燥されることで、合成後のゼオライト結晶(as-synthesized zeolite crystals)が得られる。乾燥工程は、大気圧下または減圧下にて行われてよい。

【 0 0 3 6 】

SSZ-70ゼオライトは、合成後の状態で用いられるが、典型的には熱処理(か焼)される。用語「合成後の」(“as-synthesized”:合成されたままの、合成された直後の)は、結晶化後であって、その有機材料の除去の前の形態であるSSZ-70ゼオライトを指す。有機材料は、好ましくは、酸化的雰囲気(例えば、0kPaより大きい酸素分圧を有する空気または別の気体)中で、ゼオライトから有機材料を除くのに十分な温度(当業者によって容易に決定可能である)で、熱処理(例えば、か焼)によって除去することができる。また、米国特許第6,960,327号明細書に記載されているような光分解技法によって(例えば、ゼオライトから選択的に有機材料を除くのに十分な条件下で可視光より短い波長を有する光または電磁放射線に、合成後のゼオライト製品を暴露することによって)、有機材料を除去することもできる。

10

20

30

40

50

【 0 0 3 7 】

続いて、SSZ-70は、1時間から48時間までの範囲あるいはそれより長い時間の期間にわたって、200 から800 までの範囲の温度で、スチーム中、空気中または不活性ガス中で焼することができる。通常、余分な骨格カチオン（例えば Na^+ ）をイオン交換または他の公知の方法によって除去し、それを水素、アンモニウムイオンまたは他の好ましいイオンのいずれかで置換することが望ましい。

【 0 0 3 8 】

ゼオライトが中間体ゼオライトである場合には、本明細書に開示されたプロセスは、ヘテロ原子格子置換技法および酸浸出のような合成後の処理技法によって、目的のゼオライトを合成するための追加の工程を包含する。例えば、アルミノケイ酸塩は、BをA1で置換する結晶化後ヘテロ原子格子置換技法によって、中間体ホウケイ酸塩から合成することができる。このような技法は、例えば米国特許第6,790,433号明細書に記載されるように公知である。ゼオライトの外表面積を増大させることで、より大きな割合にてBをA1で置換することが可能になる。

【 0 0 3 9 】

ゼオライトの結晶化

本明細書の教示に従って調製されたゼオライトSSZ-70は、有機材料の全てを除去するように焼した後、従来の形態のSSZ-70より大きな外表面積を有する。複数の実施形態において、本明細書に開示されたSSZ-70ゼオライトは、少なくとも $55\text{ m}^2/\text{g}$ 、例えば少なくとも $60\text{ m}^2/\text{g}$ の外表面積を有する。複数の実施形態において、SSZ-70は、 $55\text{ m}^2/\text{g}$ から $120\text{ m}^2/\text{g}$ まで（例えば、 $55\text{ m}^2/\text{g}$ から $100\text{ m}^2/\text{g}$ 、 $60\text{ m}^2/\text{g}$ から $120\text{ m}^2/\text{g}$ 、または $60\text{ m}^2/\text{g}$ から $100\text{ m}^2/\text{g}$ ）の外表面積を有する。

【 0 0 4 0 】

本明細書の教示に従って調製されたゼオライトSSZ-70は、モル比で、表2に示すとおりの合成後の組成を有し、その無水物の状態であり、表中、Y、X、Q、AおよびMの組成記号ならびに化学量論変数nは、本明細書にて上記したとおりである。

【表3】

表 2

成分	広い範囲	典型例
$\text{YO}_2/\text{X}_2\text{O}_n$	≥ 2	20 to 60
$(\text{Q} + \text{A})/\text{YO}_2$	0.02 to 0.10	0.02 to 0.05
F/YO_2	0 to 0.08	0 to 0.08
M/YO_2	0 to 0.03	0 to 0.03

【 0 0 4 1 】

表3に示された粉末XRDパターン回折線は、本明細書の開示に従って作製された合成後のSSZ-70の代表例である。

【表 4】

表 3

合成後の SSZ-70 に関する特徴的ピーク

2-シータ ^(a)	d-間隔, nm	相対強度 ^(b)
3.32	2.66	VS
6.70	1.32	VS
7.26	1.22	S
8.78	1.01	S
13.34	0.664	M
20.02	0.444	S
22.54	0.394	M
22.88	0.389	M
26.36	0.338	S-VS
26.88	0.332	M

(a) ± 0.15

(b) 提供された X 線パターンは、相対強度スケールに基づくものであり、ここで、X 線パターンの最も強い回折線が 100 の値に割り当てられている。表中、W = weak (弱い、> 0 であり < 20 まで)、M = medium (中程度、20 から 40 まで)、S = strong (強い、40 から 60 まで)、VS = very strong (> 60 であり 100 まで)

【 0 0 4 2 】

表 4 に示された粉末 XRD パターン回折線は、本明細書の開示に従って作製された、か焼後の SSZ - 70 の代表例である。

【表 5】

表 4

か焼後の SSZ-70 に関する特徴的ピーク

2-シータ ^(a)	d-間隔, nm	相対強度 ^(b)
7.31	1.21	VS
7.75	1.14	VS
9.25	0.96	VS
14.56	0.608	VS
15.61	0.568	S
19.60	0.453	S
21.81	0.407	M
22.24	0.400	M-S
26.30	0.339	VS
26.81	0.333	VS

(a) ± 0.15

(b) 提供された X 線パターンは、相対強度スケールに基づくものであり、ここで、X 線パターンの最も強い回折線が 100 の値に割り当てられている。表中、W = weak (弱い、 > 0 であり < 20 まで)、M = medium (中程度、 20 から 40 まで)、S = strong (強い、 40 から 60 まで)、VS = very strong (> 60 であり 100 まで)

【0043】

本明細書にて提供されている粉末 X 線回折パターンは、標準的な技法によって収集された。その放射線は、CuK 放射線であった。がブラッグ角である場合の 2θ の関数として、そのピークの高さおよび位置を、ピークの相対強度 (バックグラウンドに対して調節した) および d (記録された回折線に相当する面間隔であり、計算可能である) から読み取った。

【実施例】

【0044】

以下の例示的な諸例は、非限定的なものであると意図される。

【0045】

例 1

PEI 改質剤を用いない B - SSZ - 70 の合成

4 mmol の 1, 3 - ジイソブチルイミダゾリウムヒドロキシド (米国特許出願公開第 2010/0260665 号に記載されたとおり調製) の溶液 8.32 g、2 g の 1 N 水酸化ナトリウム、0.09 g のホウ酸、1.2 g (20 mmol) の CAB - O - SIL (登録商標) M - 5 溶融シリカ (Cabot 社)、および 3 重量% の SSZ - 70 種 (seeds) を、テフロン (登録商標) ライナー中で共に混合した。このライナーに蓋をして、23 mL のスチール製 Parr オートクレープ内に密封した。このオートクレープを 160 の温度にてオープン内のスピットに配置し、6 日間 43 rpm で混合した。この反応器をオープンから取り出し、冷却した。ろ過により固体を収集し、脱イオン水で水洗し、室温で終夜乾燥させた。

【0046】

得られた生成物を粉末XRDで分析したところ、この生成物がSSZ-70であることが分かった。

【0047】

この合成後の材料は、5.50のC/N比を有していた。

【0048】

例2

SSZ-70のか焼

例1の固体生成物を、2%酸素/98%窒素の流れの下、マッフル炉内で、1/分の速度で550℃までか焼し、さらに5時間550℃に維持した。か焼された生成物を、粉末XRDで分析したところ、粉末XRDパターンはこの生成物がSSZ-70であることを示した。

【0049】

例3

PEI改質剤を用いるB-SSZ-70の合成

1800g/molの分子量を有する分枝状ポリエチレンイミン(Poly Sciences, Inc.) 0.80gを反応混合物に加えた以外は、例1を繰り返した。得られた生成物を粉末XRDで分析したところ、この生成物がSSZ-70であることが分かった。

【0050】

この合成後の材料は、4.35のC/N比を有していた。例1と比べてより低いC/N値が得られたが、これは、生成物内に一部のポリエチレンイミンが存在することを示している。

【0051】

例4

例3の固体生成物を、2%酸素/98%窒素の流れの下、マッフル炉内で、1/分の速度で550℃までか焼し、さらに5時間550℃に維持した。か焼された生成物を、粉末XRDで分析したところ、粉末XRDパターンはこの生成物がSSZ-70であることを示した。

【0052】

例2および例4で調製されたB-SSZ-70ゼオライトの物性は、表5に列举されている。ゼオライトのマイクロ細孔容積、外表面積およびマイクロ細孔表面積を、窒素物理吸着によって測定した。

【表6】

表 5

B-SSZ-70の物性

	マイクロ細孔容積 (cm ³ /g)	外表面積 (m ² /g)	マイクロ細孔表面積 (m ² /g)
例2	0.18	46	431
例4	0.16	90	440

【0053】

表に示されるように、ポリエチレンイミンを含む反応混合物から調製されたB-SSZ-70ゼオライト(例4)は、ポリエチレンイミン不存在下で反応混合物から調製されたB-SSZ-70ゼオライト(例2)と比べると、一部の内部細孔容積が損なわれると共に、より増大した外表面積を有していた。ゼオライト上のより高い外表面積によって、より大きな分子の触媒作用、例えば、水素化分解のような炭化水素転化プロセスについて使用可能な暴露触媒部位が増大する。

【0054】

しかし、ホウケイ酸塩ゼオライトは、特定の炭化水素転化プロセスに実際に使用可能なほどに十分に触媒活性ではない。より触媒活性なホウケイ酸塩ゼオライトは、合成後処理を経てそのホウケイ酸塩対応物から調製することができる。例えば、米国特許第6,468,501号および6,790,433号明細書を参照されたい。

【0055】

例5

ホウ素のアルミニウムによる置換

例2のか焼されたB-SSZ-70(約5g)を、1MのAl(NO₃)₃水溶液50gと組み合わせて、100時間還流下で処理した。その後、得られたアルミニウム含有SSZ-70生成物を、0.01NのHCl、100mLで水洗し、さらに水1Lで水洗し、ろ過し、次いで減圧フィルター中にて室温で空気乾燥した。

10

【0056】

得られた生成物は、0.28重量%Alのアルミニウム含量を有していた。

【0057】

例6

例4のか焼されたB-SSZ-70(約5g)を、1MのAl(NO₃)₃水溶液50gと組み合わせて、100時間還流下で処理した。その後、得られたアルミニウム含有SSZ-70(Al-SSZ-70)生成物を、0.01NのHCl、100mLで水洗し、さらに水1Lで水洗し、ろ過し、次いで減圧フィルター中にて室温で空気乾燥した。

20

【0058】

得られた生成物は、0.35重量%Alのアルミニウム含量を有していたが、これは、PEI改質剤を用いずに調製された例5と比べるとアルミニウム取込みが25%増大していた。アルミニウム取込みがより大きいことは、ゼオライトの外表面上での酸点がより多いことを意味する。

【0059】

例7

PEI改質剤を用いないAl-SSZ-70の直接合成

3.48gのテトラエチルオルトケイ酸塩(TEOS)、0.22gのLZ-210、Al源としてのフォージャサイトゼオライトを、9.2mmolの1,3-ジイソブチルイミダゾリウムヒドロキシドの溶液19.2gを含むテフロン(登録商標)ライナーに加えた。このライナーに室温で2日間にわたり蓋をし、TEOSを加水分解した。次いで、ライナーを開放して、水およびエタノールを蒸発させて除いた。反応塊の全体を、適当に水添加することで7gに調整した。次いで、ライナーを23mLのスチール製Parrotオートクレーブ内に密封した。このオートクレーブを160の温度にてオープン内のスピットに配置し、5日~12日間、43rpmで混合した。この反応器をオープンから取り出し、冷却した。ろ過により固体を収集し、脱イオン水で水洗して、室温で終夜乾燥させた。

30

【0060】

得られた生成物を粉末XRDで分析したところ、この生成物がSSZ-70であることが分かった。この合成後の材料は、41.6重量%のSi含量、および0.89重量%のAl含量を有していた。

40

【0061】

例8

TEOSの量を3.14gに減らし、かつLZ-210の量を0.33gに増やした以外は、例7を繰り返した。

【0062】

得られた生成物を粉末XRDで分析したところ、この生成物がSSZ-70であることが分かった。この合成後の材料は、41.0重量%のSi含量、および1.11重量%のAl含量を有していた。

50

【 0 0 6 3 】

例 9

T E O S の量を 2 . 8 1 g に減らし、かつ L Z - 2 1 0 の量を 0 . 4 5 g に増やした以外は、例 7 を繰り返した。

【 0 0 6 4 】

得られた生成物を粉末 X R D で分析したところ、この生成物が S S Z - 7 0 であることが分かった。この合成後の材料は、3 8 . 8 重量 % の S i 含量、および 1 . 5 6 重量 % の A l 含量を有していた。

【 0 0 6 5 】

例 1 0

T E O S の量を 2 . 0 8 g に減らし、L Z - 2 1 0 の量を 1 . 0 5 g に増やし、かつ、反応混合物の全体的な H_2O / SiO_2 モル比を 5 . 6 としたこと以外は、例 7 を繰り返した。

【 0 0 6 6 】

得られた生成物を粉末 X R D で分析したところ、この生成物が S S Z - 7 0 であることが分かった。この合成後の材料は、4 1 . 3 重量 % の S i 含量、および 0 . 7 0 重量 % の A l 含量を有していた。

【 0 0 6 7 】

例 1 1

P E I 改質剤を用いた A l - S S Z - 7 0 の直接合成

0 . 4 0 g の P E I を追加の反応物質として加えた以外は、例 7 を繰り返した。

【 0 0 6 8 】

得られた生成物を粉末 X R D で分析したところ、この生成物が S S Z - 7 0 であることが分かった。

【 0 0 6 9 】

例 7 ~ 9 および 1 1 について、例 4 に記載されているように、か焼して、イオン交換した。このか焼された材料の窒素取込み特性を調べた。例 7 ~ 9 および 1 1 にて調製された A l - S S Z - 7 0 の物性を、表 6 に示す。

【表 7】

表 6

Al-SSZ-70 の物性

例	マイクロ細孔容積 (cm ³ /g)	外表面積 (m ² /g)
7	0.14	32
8	0.144	34
9	0.17	28
11	0.145	60

【 0 0 7 0 】

A l - S S Z - 7 0 の外表面積の増大は、P E I 改質剤を加えた結果として理解することができる。

【 0 0 7 1 】

本明細書および添付の特許請求の範囲について、それと逆の事項が示されない限り、本明細書および特許請求の範囲に用いられた量、パーセントまたは割合、および他の数値を表す全ての数は、全ての場合において、用語「約」によって修飾されているものと理解すべきである。従って、それと逆の事項が示されない限り、この明細書および添付の特許請求の範囲に記載された数値パラメータ群は、得ることが求められる所望の特性次第で変化する得る概数である。本明細書および添付の特許請求の範囲にて用いるとき、単数形 “ a ”

、“ a n ” および “ t h e ” は、特に明白に 1 つの指示対象に限定されていない限りは、複数の指示を包含する。本明細書にて用いるとき、用語 “ i n c l u d e ” (「含む」) およびその文法上の変形物は、非限定的であることが意図され、その結果、リストにおける項目群の記載は、そのリストの項目群に置換あるいは添加され得る他の同様の項目群の排除を意図するものではない。本明細書にて用いるとき、用語 “ c o m p r i s i n g ” (「含む」) は、その用語に続いて同定される要素群または工程群を包含することを意味するが、そのような要素群または工程群のいずれも排他的でなく、一実施形態は他の要素群または工程群を包含し得る。

【 0 0 7 2 】

それと逆の事項が示されない限り、要素群、材料群または他の要素群の上位概念 (g e n u s) であって、そこから個別の成分または成分の混合物が選択されうるような上位概念の記載は、リストにある少し下位概念に属する成分群およびそれらの混合物の全ての可能な組み合わせを包含するものと意図される。

【 0 0 7 3 】

特許可能な範囲は、特許請求の範囲によって規定され、当業者にとって想起される他の例を包含し得る。そのような他の例が特許請求の範囲の文言と相違しない構造的な要素群を有する場合、あるいは、そのような他の例が特許請求の範囲の文言に対する些細な相違を有する同等の構造的要素群を包含する場合には、当該他の例は特許請求の範囲内であることが意図される。本願明細書と不整合ではない限度内において、その中で言及される全ての引用物は、参照することによってここに援用される。

本発明に包含され得る諸態様は、以下のとおりである。

〔 態 様 1 〕

結晶化条件の下で、

(1) 4 価の元素の少なくとも 1 つの酸化物の少なくとも 1 つの供給源；

(2) 任意選択で、 3 価の元素の酸化物、 5 価の元素の酸化物およびそれらの混合物からなる群から選ばれる 1 つ以上の酸化物の 1 つ以上の供給源；

(3) 任意選択で、周期表の 1 族および 2 族から選ばれる元素の少なくとも 1 つの供給源；

(4) 水酸化物イオンおよびフッ化物イオンから選ばれる鉱化剤の少なくとも 1 つの供給源；

(5) 1 , 3 - ジイソプロピルイミダゾリウムカチオン、 1 , 3 - ジイソブチルイミダゾリウムカチオンおよび 1 , 3 - ジシクロヘキシルイミダゾリウムカチオンから選ばれるイミダゾリウムカチオン；ならびに

(6) ポリエチレンイミン

を接触させることを含む、

ゼオライト S S Z - 7 0 を調製する方法であって、

このゼオライトが、有機材料の全てを除去するように焼した後、少なくとも $55 \text{ m}^2 / \text{g}$ の外表面積を有する、上記方法。

〔 態 様 2 〕

ゼオライトが、 $55 \text{ m}^2 / \text{g}$ から $120 \text{ m}^2 / \text{g}$ の外表面積を有する、上記態様 1 に記載の方法。

〔 態 様 3 〕

イミダゾリウムカチオンが、 1 , 3 - ジイソブチルイミダゾリウムカチオンである、上記態様 1 に記載の方法。

〔 態 様 4 〕

ポリエチレンイミンが、分枝ポリエチレンイミンである、上記態様 1 に記載の方法。

〔 態 様 5 〕

分枝ポリエチレンイミンが、 $500 \text{ g} / \text{mol}$ から $2000 \text{ g} / \text{mol}$ の分子量を有する、上記態様 4 に記載の方法。

〔 態 様 6 〕

10

20

30

40

50

ゼオライトが、モル比で、以下の表に示された物質を含む反応混合物から調製され、
表中、

(a) Y は、周期表の 4 ~ 14 族からの 4 価の元素およびそれらの混合物からなる群から選択され；

(b) X は、周期表の 3 ~ 13 族からの 3 価および 5 価の元素ならびにそれらの混合物からなる群から選択され；

(c) n は、X の原子価状態に等しく；

(d) Q は、1, 3 - ジイソプロピルイミダゾリウムカチオン、1, 3 - ジイソブチルイミダゾリウムカチオンおよび 1, 3 - ジシクロヘキシルイミダゾリウムカチオンから選ばれるイミダゾリウムカチオンであり；

(e) A は、ポリエチレンイミンであり；かつ

(f) M は、周期表の 1 族および 2 族からの元素からなる群から選ばれる、
上記態様 1 に記載の方法。

[表 1]

YO ₂ /X ₂ O _n	≥ 2
Q/YO ₂	0.05 to 0.80
A/YO ₂	0.005 to 0.5
M/YO ₂	0 to 0.40
OH/YO ₂	0.1 to 0.80
F/YO ₂	0 to 0.80
H ₂ O/SiO ₂	30 to 80

[態様 7]

Y が Si であり、かつ X が B または Al である、上記態様 6 に記載の方法。

[態様 8]

ゼオライトが、モル比で、以下の表に示された物質を含む反応混合物から調製される、
上記態様 6 に記載の方法。

[表 2]

YO ₂ /X ₂ O _n	10 to 60
Q/YO ₂	0.10 to 0.30
A/YO ₂	0.01 to 0.30
M/YO ₂	0 to 0.25
OH/YO ₂	0.2 to 0.30
F/YO ₂	0 to 0.60
H ₂ O/SiO ₂	35 to 45.

[態様 9]

モル比で、以下の表に示すとおり合成後の組成を有し、その無水物の状態である SSZ-70 ゼオライトであって、

表中、

(a) Y は、周期表の 4 ~ 14 族からの 4 価の元素およびそれらの混合物からなる群から選択され；

(b) Xは、周期表の3～13族からの3価および5価の元素ならびにそれらの混合物からなる群から選択され；

(c) nは、Xの原子価状態に等しく；

(d) Qは、1,3-ジイソプロピルイミダゾリウムカチオン、1,3-ジイソブチルイミダゾリウムカチオンおよび1,3-ジシクロヘキシルイミダゾリウムカチオンから選ばれるイミダゾリウムカチオンであり、 $Q > 0$ であり；

(e) Aは、ポリエチレンイミンであり、 $A > 0$ であり；かつ

(f) Mは、周期表の1族および2族からの元素からなる群から選ばれる、上記SSZ-70ゼオライト。

[表3]

10

YO_2/X_2O_n	20 to 60
$(Q + A)/YO_2$	0.02 to 0.05
F/YO_2	0 to 0.08
M/YO_2	0 to 0.03

[態様10]

YがSiであり、かつXがBまたはAlである、上記態様9にゼオライト。

20

[態様11]

Qが、1,3-ジイソブチルイミダゾリウムカチオンである、上記態様9にゼオライト

。

[態様12]

Aが、分枝ポリエチレンイミンである、上記態様9に記載のゼオライト。

[態様13]

分枝ポリエチレンイミンが、 500 g/mol から 2000 g/mol の分子量を有する、上記態様12に記載のゼオライト。

フロントページの続き

(72)発明者 デイヴィス、トレイシー、マーガレット
アメリカ合衆国、カリフォルニア、サン ラモン、ボリンンジャー キャニオン ロード 600
1

審査官 廣野 知子

(56)参考文献 米国特許出願公開第2012/0148487 (US, A1)
特表2007-511457 (JP, A)
特開2005-219955 (JP, A)
特表2008-525300 (JP, A)
特表2012-523367 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C01B 33/20-39/54
B01J 21/00-38/74