

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7525614号
(P7525614)

(45)発行日 令和6年7月30日(2024.7.30)

(24)登録日 令和6年7月22日(2024.7.22)

(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 9 (全17頁)

(21)出願番号	特願2022-542919(P2022-542919)	(73)特許権者	503148834
(86)(22)出願日	令和2年9月17日(2020.9.17)		シェブロン ユー . エス . エー . インコ ーポレイテッド
(65)公表番号	特表2023-510001(P2023-510001 A)		アメリカ合衆国、カリフォルニア州 9 4 5 8 3、サン・ラモン、ボリンジャー ・キャニオン・ロード 6 0 0 1
(43)公表日	令和5年3月10日(2023.3.10)	(74)代理人	110000855
(86)国際出願番号	PCT/IB2020/058659		弁理士法人浅村特許事務所
(87)国際公開番号	WO2021/144628	(72)発明者	ゾーンズ、ステイシー イアン
(87)国際公開日	令和3年7月22日(2021.7.22)		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 キャニオン ロー ド 6 0 0 1
審査請求日	令和5年3月27日(2023.3.27)	(72)発明者	シエ、ダン
(31)優先権主張番号	62/962,015		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 キャニオン ロー ド 6 0 0 1
(32)優先日	令和2年1月16日(2020.1.16)		最終頁に続く
(33)優先権主張国・地域又は機関	米国(US)		

(54)【発明の名称】 分子篩 S S Z - 1 1 7、その合成及び使用

(57)【特許請求の範囲】

【請求項 1】

焼成された形態にて、以下のピークを含む粉末 X 線回折パターンを有する分子篩：

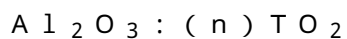
【表 4】

2 θ [±0.30°]	d-間隔 [Å]	相対強度
7.88	11.21	vs
9.14	9.67	m
10.23	8.64	m
11.24	7.87	s
14.95	5.92	w
15.63	5.67	w
17.41	5.09	w
18.19	4.87	m
18.43	4.81	w
19.35	4.59	w
19.74	4.49	w.

10

であって、

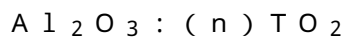
モル関係：



(式中、nは 30であり；Tはシリコンとゲルマニウムを含む4価元素である)を含む組成を有する、前記の分子篩。

【請求項 2】

モル関係：



(式中、nは 50であり；Tはシリコンとゲルマニウムを含む4価元素である)を含む組成を有する、請求項 1 に記載の分子篩。

【請求項 3】

合成されたままの形態にて、以下のピークを含む粉末X線回折パターンを有する分子篩：

20

30

【表 3】

2 θ [±0.30°]	d-間隔 [Å]	相対強度
7.80	11.33	vs
9.15	9.66	w
10.13	8.73	w
11.45	7.72	vs
14.97	5.91	w
15.63	5.67	w
17.15	5.17	m
18.12	4.89	m
18.70	4.74	m
19.21	4.62	w
19.63	4.52	w.

40

であって、

以下のモル関係を含む化学組成：

50

【表 0 - 1】

TO_2/Al_2O_3	≥ 30
Q/TO_2	$>0 \sim 0.1$

(式中、Tはシリコン及びゲルマニウムを含む四価元素であり；QはN，N，N，3，5-ペンタメチルアダマンタン-1-アンモニウムカチオンを含む)を有する、前記の分子篩。

【請求項 4】

以下のモル関係を含む化学組成：

【表 0 - 2】

TO_2/Al_2O_3	≥ 50
Q/TO_2	$>0 \sim 0.1$

(式中、Tはシリコン及びゲルマニウムを含む四価元素であり；QはN，N，N，3，5-ペンタメチルアダマンタン-1-アンモニウムカチオンを含む)を有する、請求項 3 に記載の分子篩。

【請求項 5】

請求項 3 に記載の分子篩を合成する方法であって、

(a) (1) FAU フレームワーク型ゼオライトと；

(2) ゲルマニウムの供給源と；

(3) N，N，N，3，5-ペンタメチルアダマンタン-1-アンモニウムカチオン(Q)を含む構造指向剤と；

(4) フッ化物イオンの供給源と；

(5) 水と；を含む反応混合物を提供することと、

(b) 前記反応混合物を前記分子篩の結晶を形成する結晶化条件に供することと、前記結晶化条件が、前記反応混合物を自生圧力で 125 ~ 200 の温度で加熱することを含むこと、を含み、

前記反応混合物が、モル比に関して以下のような組成：

【表 1 - 1】

TO_2/Al_2O_3	30~600
Q/TO_2	0.10~1.00
F/TO_2	0.10~1.00
H_2O/TO_2	2~10

(式中、Tはシリコンとゲルマニウムを含む4価元素である)を有する、前記方法。

【請求項 6】

前記反応混合物が、モル比に関して以下のような組成：

10

20

30

40

50

【表 1 - 2】

$\text{TO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	60~500
Q/TO_2	0.20~0.70
F/TO_2	0.20~0.70
$\text{H}_2\text{O}/\text{TO}_2$	4~8

(式中、Tはシリコンとゲルマニウムを含む4価元素である)を有する、請求項5に記載の方法。

10

【請求項7】

前記FAUフレームワーク型ゼオライトがゼオライトYである、請求項5に記載の方法。

【請求項8】

前記反応混合物が0.8~1.2の範囲のQ/Fモル比を有する、請求項5に記載の方法。

【請求項9】

前記構造指向剤がN,N,N,3,5-ペンタメチルアダマンタン-1-アンモニウム水酸化物を含む、請求項7に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

20

【技術分野】

【0001】

関連出願の相互参照

本出願は、2020年1月16日に出願された米国特許仮出願第62/962,015号の優先権及び利益を主張する。

【0002】

分野

本開示は、SSZ-117と呼ばれる新規の合成結晶性分子篩、その合成、ならびに有機化合物変換反応及び収着プロセスにおけるその使用に関する。

【背景技術】

30

【0003】

背景

分子篩は、明確なX線回折(XRD)パターンによって示され、特定の化学組成を有する、規定された細孔構造を持つ明確な結晶構造を有する商業的に重要なクラスの材料である。結晶構造は特定のタイプの分子篩の特徴である空洞と細孔を定義する。

【0004】

本開示によれば、SSZ-117と呼ばれ、独特の粉末X線回折パターンを有する新しい結晶分子篩が、構造指向剤としてのN,N,N,3,5-ペンタメチルアダマンタン-1-アンモニウムカチオンを使用して合成されている。

【発明の概要】

40

【0005】

要約

第1の態様では、合成されたままの形態で、少なくとも以下の表3のピークを含む粉末X線回折パターンを有する分子篩が提供される。

【0006】

合成されたままの無水形態では、分子篩は以下のモル関係を含む化学組成を有することができる：

50

【表 0】

	最大広範囲	二次的範囲
$\text{TO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	≥ 30	≥ 50
Q/TO_2	$>0 \sim 0.1$	$>0 \sim 0.1$

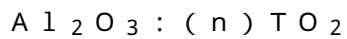
式中、Tはシリコン及びゲルマニウムを含む四価元素であり；QはN，N，N，3，5 - ペンタメチルアダマンタン - 1 - アンモニウムカチオンを含む。

【0007】

第2の態様では、焼成形態で、少なくとも以下の表4のピークを含む粉末X線回折パターンを有する分子篩が提供される。

【0008】

焼成形態では、分子篩は以下のモル関係を含む化学組成を有することができる：



式中、nは 30であり；Tはシリコンとゲルマニウムを含む4価元素である。

【0009】

第3の態様では、本明細書に記載されている分子篩を合成する方法が提供され、この方法は(a)(1)FAUフレームワーク型のゼオライトと、(2)ゲルマニウムの供給源と、(3)N，N，N，3，5 - ペンタメチルアダマンタン - 1 - アンモニウムカチオン(Q)を含む構造指向剤と、(4)フッ化物イオンの供給源と、(5)水とを含む反応混合物を提供することと、(b)分子篩の結晶を形成するのに十分な結晶化条件に反応混合物を供することを含む。

【0010】

第4の態様では、有機化合物変換条件で原料を本明細書に記載されている分子篩を含む触媒と接触させることを含む、有機化合物を含む原料を変換生成物に変換するプロセスが提供される。

本発明に関連して、以下の内容を更に開示する。

[1]

焼成された形態にて、以下のピークを含む粉末X線回折パターンを有する分子篩：

【表 4】

$2\theta[\pm 0.30^\circ]$	d-間隔 [\AA]	相対強度
7.88	11.21	vs
9.14	9.67	m
10.23	8.64	m
11.24	7.87	s
14.95	5.92	w
15.63	5.67	w
17.41	5.09	w
18.19	4.87	m
18.43	4.81	w
19.35	4.59	w
19.74	4.49	w.

[2]

モル関係：

10

20

30

40

50

$Al_2O_3 : (n)TO_2$

(式中、nは 30であり；Tはシリコンとゲルマニウムを含む4価元素である)を含む組成を有する、[1]に記載の分子篩。

[3]

モル関係：

$Al_2O_3 : (n)TO_2$

(式中、nは 50であり；Tはシリコンとゲルマニウムを含む4価元素である)を含む組成を有する、[1]に記載の分子篩。

[4]

合成されたままの形態にて、以下のピークを含む粉末X線回折パターンを有する分子篩：

【表3】

2 θ [$\pm 0.30^\circ$]	d-間隔 [\AA]	相対強度
7.80	11.33	vs
9.15	9.66	w
10.13	8.73	w
11.45	7.72	vs
14.97	5.91	w
15.63	5.67	w
17.15	5.17	m
18.12	4.89	m
18.70	4.74	m
19.21	4.62	w
19.63	4.52	w.

[5]

以下のモル関係を含む化学組成：

【表0-1】

TO_2/Al_2O_3	≥ 30
Q/TO_2	$> 0 \sim 0.1$

(式中、Tはシリコン及びゲルマニウムを含む四価元素であり；QはN,N,N,3,5-ペンタメチルアダマンタン-1-アンモニウムカチオンを含む)を有する、[4]に記載の分子篩。

[6]

以下のモル関係を含む化学組成：

【表0-2】

TO_2/Al_2O_3	≥ 50
Q/TO_2	$> 0 \sim 0.1$

(式中、Tはシリコン及びゲルマニウムを含む四価元素であり；QはN,N,N,3,5-ペンタメチルアダマンタン-1-アンモニウムカチオンを含む)を有する、[4]に記載の分子篩。

[7]

[4]に記載の分子篩を合成する方法であって、
 (a) (1) F A Uフレームワーク型ゼオライトと；
 (2) ゲルマニウムの供給源と；
 (3) N , N , N , 3 , 5 - ペンタメチルアダマンタン - 1 - アンモニウムカチオン (Q) を含む構造指向剤と；
 (4) フッ化物イオンの供給源と；
 (5) 水と；を含む反応混合物を提供することと、
 (b) 前記反応混合物を前記分子篩の結晶を形成するのに十分な結晶化条件に供することと、を含む、前記方法。

[8]

前記反応混合物が、モル比に関して以下のような組成：

【表 1 - 1】

$\text{TO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	30~600
Q/TO_2	0.10~1.00
F/TO_2	0.10~1.00
$\text{H}_2\text{O}/\text{TO}_2$	2~10

(式中、T はシリコンとゲルマニウムを含む 4 価元素である) を有する、[7]に記載の方法。

[9]

前記反応混合物が、モル比に関して以下のような組成：

【表 1 - 2】

$\text{TO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	60~500
Q/TO_2	0.20~0.70
F/TO_2	0.20~0.70
$\text{H}_2\text{O}/\text{TO}_2$	4~8

(式中、T はシリコンとゲルマニウムを含む 4 価元素である) を有する、[7]に記載の方法。

[10]

前記 F A U フレームワーク型ゼオライトがゼオライト Y である、[7]に記載の方法。

[11]

前記結晶化条件が 125 ~ 200 の温度を含む、[7]に記載の方法。

[12]

前記反応混合物が 0.8 ~ 1.2 の範囲の Q / F モル比を有する、[7]に記載の方法。

[13]

前記構造指向剤が N , N , N , 3 , 5 - ペンタメチルアダマンタン - 1 - アンモニウム水酸化物を含む、[7]に記載の方法。

[14]

有機化合物を含む原料を変換生成物に変換するためのプロセスであって、有機化合物変換条件にて前記原料を [1]に記載の分子篩を含む触媒と接触させることを含む、前記プロセス。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 1 1 】

図面の簡単な記述

【図 1】実施例 8 の合成されたままの生成物の走査電子顕微鏡 (SEM) 像を示す。

【発明を実施するための形態】

【0012】

定義

「フレームワーク型」という用語は、Ch. Baerlocher and L. B. McCusker and D. H. Olsenによる“Atlas of Zeolite Framework Types”(Elsevier, Sixth Revised Edition, 2007)に記載されている意味を有する。

【0013】

「ゼオライト」という用語は、アルミナとシリカで構成されたフレームワーク(すなわち、 SiO_4 と AlO_4 の四面体ユニットの繰り返し)を有する合成アルミノシリケート分子篩を指す。

10

【0014】

「アルミノゲルマノシリケート」という用語は、そのフレームワーク構造内にアルミニウム、ゲルマニウム、及び酸化シリコンを含む結晶性微細孔固体を指す。アルミノゲルマノシリケートは、「純粋なアルミノゲルマノシリケート」(すなわち、そのフレームワーク構造に他の検出可能な金属酸化物が存在しない)であってもよく、または任意に置換されてもよい。「任意に置換された」と記載されている場合、それぞれのフレームワークは、親フレームワークにまだ存在しない、1以上の原子の代わりに置換される他の原子(例えば、B、Ga、In、Fe、Ti、Zr)を含有してもよい。

20

【0015】

「合成されたままの」という用語は本明細書では、結晶化後、構造指向剤を除去する前のその形態の分子篩を指すのに用いられる。

【0016】

「無水」という用語は本明細書では、物理的に吸着された水及び化学的に吸着された水の双方を実質的に欠く分子篩を指すのに用いられる。

【0017】

本明細書で使用されるとき、周期表群の番号付けスキームは、Chem. Eng. News 1985, 63(5), 26-27に開示されているとおりである。

【0018】

分子篩の合成

分子篩SSZ-117は、(a)(1)FAUフレームワーク型のゼオライトと、(2)ゲルマニウムの供給源と、(3)N, N, N, 3, 5-ペンタメチルアダマンタン-1-アンモニウムカチオン(Q)を含む構造指向剤と、(4)フッ化物イオンの供給源と、(5)水とを含む反応混合物を提供することと、(b)分子篩の結晶を形成するのに十分な結晶化条件に反応混合物を供することとによって合成され得る。

【0019】

反応混合物は、モル比に関して、表1に示される範囲内の組成を有することができる。

【表1】

30

表1

反応物質	最大広範囲	二次的範囲
TO_2/Al_2O_3	30~600	60~500
Q/TO_2	0.10~1.00	0.20~0.70
F/TO_2	0.10~1.00	0.20~0.70
H_2O/TO_2	2~10	4~8

40

式中、Tはシリコン及びゲルマニウムを含む四価元素であり；QはN, N, N, 3, 5-

50

ペンタメチルアダマンタン - 1 - アンモニウムカチオンを含む。

【 0 0 2 0 】

F A U フレームワーク型のゼオライトは、唯一のシリカ及びアルミニウムの供給源であることができる。F A U フレームワーク型ゼオライトは、ゼオライト Y であることができる。F A U フレームワーク型ゼオライトは 2 以上のゼオライトを含むことができる。2 以上のゼオライトは、異なるシリカ対アルミナのモル比を有する Y ゼオライトであることができる。

【 0 0 2 1 】

ゲルマニウムの好適な供給源には、二酸化ゲルマニウム及びゲルマニウムアルコキシド（例えば、テトラエトキシゲルマニウム、テトライソプロポキシゲルマニウム）が挙げられる。

10

【 0 0 2 2 】

反応混合物は、4 ~ 12 の範囲（例えば、6 ~ 10）の $S i O_2 / G e O_2$ のモル比を有してもよい。

【 0 0 2 3 】

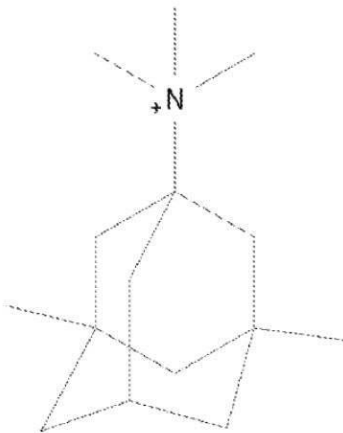
フッ化物イオンの好適な供給源には、フッ化水素、フッ化アンモニウム、及び二フッ化アンモニウムが挙げられる。

【 0 0 2 4 】

S S Z - 1 1 7 は、以下の構造 (1) によって表される N , N , N , 3 , 5 - ペンタメチルアダマンタン - 1 - アンモニウムカチオン (Q) を含む構造指向剤を使用して合成される：

20

【 化 1 】



(1)

30

【 0 0 2 5 】

Q の好適な供給源は第四級アンモニウム化合物の水酸化物及び / または他の塩である。

【 0 0 2 6 】

反応混合物は、0 . 8 0 ~ 1 . 2 0 の範囲（例えば、0 . 8 5 ~ 1 . 1 5、0 . 9 0 ~ 1 . 1 0、0 . 9 5 ~ 1 . 0 5、または 1 ~ 1）の Q / F のモル比を有してもよい。

40

【 0 0 2 7 】

反応混合物は、反応混合物の 0 . 0 1 ~ 1 0 , 0 0 0 重量 p p m（例えば、1 0 0 ~ 5 0 0 0 重量 p p m）の量で、前の合成からの S S Z - 1 1 7 のような分子篩材料のシードを含有してもよい。播種は、完全な結晶化が起こるのに必要な時間を短縮するのに有利になり得る。さらに、播種は、望ましくない相にわたって S S Z - 1 1 7 の核形成及び / または形成を促進することによって得られる生成物の純度の向上につながり得る。

【 0 0 2 8 】

反応混合物成分は 1 を超える供給源から供給できることに留意されたい。また、2 以上の反応成分を 1 つの供給源から提供することもできる。反応混合物はバッチ式または連続的に調製することができる。

50

【 0 0 2 9 】

結晶化及び合成後の処理

上記の反応混合物からの分子篩の結晶化は、対流オーブンに置かれた好適な反応容器（例えば、ポリプロピレンジャー、またはテフロン（登録商標）加工もしくはステンレス鋼のオートクレーブ）内で、静的、回転または攪拌の条件下で、125 ~ 200 の温度にて、使用される温度で結晶化が起こるのに十分な時間（例えば、約1日~14日）で、実施することができる。水熱結晶化プロセスは、通常、オートクレーブ内などの圧力下で行われ、好ましくは自生圧力下で行われる。

【 0 0 3 0 】

分子篩結晶が形成されると、遠心分離や濾過などの標準的な分離技術によって、固体生成物が反応混合物から分離される。回収された結晶は水洗された後、数秒から数分（例えば、フラッシュ乾燥の場合は5秒~10分）または数時間（例えば、75 ~ 150 のオープン乾燥の場合は約4~24時間）乾燥させ、合成されたままの分子篩結晶を得る。乾燥工程は大気圧または真空下で実施することができる。

10

【 0 0 3 1 】

結晶化プロセスの結果として、回収された結晶性分子篩生成物は、その細孔構造内に、合成に使用された構造指向剤の少なくとも一部を含有する。

【 0 0 3 2 】

合成されたままの分子篩は、その合成に使用された構造指向剤の一部または全部を除去するための処理に供されてもよい。これは、合成されたままの分子篩が構造指向剤の一部または全部を除去するのに十分な温度で加熱される熱処理（例えば、焼成）によって都合よく達成される。熱処理は、当該技術分野で従来知られている任意の方法で実施されてもよい。好適な条件には、少なくとも300（例えば、少なくとも約370）の温度で少なくとも1分間、一般に20時間以内、例えば、1時間から12時間の加熱が含まれる。熱処理には大気圧以下の圧力を採用することができるが、利便性の理由から大気圧が望ましい。熱処理は約925までの温度で行うことができる。例えば、熱処理は、酸素含有ガスの存在下にて400 ~ 600 の温度で実施することができる。

20

【 0 0 3 3 】

分子篩内の任意の余分なフレームワークカチオンは、当該技術分野で周知の技術に従って（例えば、イオン交換によって）、水素、アンモニウム、または任意の所望の金属カチオンで置き換えることができる。

30

【 0 0 3 4 】

分子篩の特性評価

合成されたままの無水形態では、分子篩SSZ-117は表2に示される以下のモル関係を含む化学組成を有することができる：

【表2】

表2

	最大広範囲	二次的範囲
TO_2/Al_2O_3	≥ 30	≥ 50
Q/TO_2	$>0 \sim 0.1$	$>0 \sim 0.1$

40

式中、Tはシリコン及びゲルマニウムを含む4価元素であり；QはN, N, N, 3, 5 - ペンタメチルアダマンタン - 1 - アンモニウムカチオンを含む。いくつかの態様では、分子篩は4~12の範囲（例えば、6~10）のSiO₂/GeO₂のモル比を有することができる。

【 0 0 3 5 】

焼成形態では、分子篩SSZ-117は以下のモル関係を含む化学組成を有することができる：

50

$Al_2O_3 : (n)TO_2$
 式中、nは 30 (例えば、30 ~ 500、50、50 ~ 250、または50 ~ 150) であり；Tはシリコンとゲルマニウムを含む4価元素である。

【0036】

分子篩SSZ-117は、分子篩の合成されたままの形態では、少なくとも表3に示されるピークを含み、分子篩の焼成形態では、少なくとも表4に示されているピークを含む粉末XRDパターンを特徴とする。

【表3】

表3. 合成されたままのSSZ-117の特徴的なピーク

$2\theta^{(a)}$ [°]	d-間隔 [Å]	相対強度
7.80	11.33	vs
9.15	9.66	w
10.13	8.73	w
11.45	7.72	vs
14.97	5.91	w
15.63	5.67	w
17.15	5.17	m
18.12	4.89	m
18.70	4.74	m
19.21	4.62	w
19.63	4.52	w

^(a) ± 0.30

【表4】

表4. 焼成SSZ-117の特徴的なピーク

$2\theta^{(a)}$ [°]	d-間隔 [Å]	相対強度
7.88	11.21	vs
9.14	9.67	m
10.23	8.64	m
11.24	7.87	s
14.95	5.92	w
15.63	5.67	w
17.41	5.09	w
18.19	4.87	m
18.43	4.81	w
19.35	4.59	w
19.74	4.49	w

^(a) ± 0.30

【0037】

本明細書に提示されている粉末X線回折パターンは標準的な技術によって収集された。放射線はCuK α 放射線であった。面間隔(d-間隔)はオングストローム単位で計算

し、線の相対強度 I / I_0 はピーク強度のバックグラウンドより上の最も強い線の強度に対する比率を表す。ローレンツ効果と偏光効果について強度は補正されてない。相対強度は、次の表記法で示される：w（弱い）は < 20 であり；m（中）は $20 \sim < 40$ であり；s（強い）は $40 \sim < 60$ であり；vs（非常に強い）は 60 である。

【0038】

回折パターンのおおきな変動は、格子定数の変化による試料のフレームワーク種のモル比の変動に起因し得る。さらに、無秩序な材料及び／または十分に小さい結晶は、ピークの形状と強度に影響を与え、大幅なピークの広がりにつながる。回折パターンのおおきな変動は、調製に使用される有機化合物の変化からも生じ得る。焼成も XRD パターンに小さなシフトを引き起こし得る。これらの小さな摂動にもかかわらず、基本的な結晶格子構造は変化しないままである。

10

【0039】

吸着と触媒作用

分子篩 SSZ-117（構造指向剤の一部または全部が除去されている）は、現在の商業的／産業的な重要性の多くを含む多種多様な有機化合物変換プロセスを触媒するための吸着剤または触媒として使用され得る。SSZ-117 によって、それ自体で、または他の結晶性触媒を含む 1 以上の他の触媒活性物質と組み合わせて、効果的に触媒される化学変換プロセスの例には、酸活性を有する触媒を必要とするものが挙げられる。SSZ-117 によって触媒され得る有機変換プロセスの例には、分解、水素化分解、不均化、アルキル化、オリゴマー化、芳香族化、及び異性化が挙げられる。

20

【0040】

多くの触媒の場合のように、有機変換プロセスで採用される温度及び他の条件に耐性である別の材料と SSZ-117 を組み合わせることが望ましい場合がある。そのような材料には、活性及び不活性の材料、及び合成のまたは天然に存在するゼオライトが挙げられ、同様に粘土、シリカ及び／またはアルミナのような金属酸化物のような無機材料が挙げられる。後者は、天然に存在してもよく、またはシリカと金属酸化物の混合物を含むゼラチン状の沈殿物またはゲルの形態であってもよい。SSZ-117 と併用した（すなわち、それと組み合わせて、または新しい材料の合成中に存在する）活性のある材料の使用は、特定の有機変換プロセスにおける触媒の変換及び／または選択性を変える傾向がある。不活性材料は、反応速度を制御するために他の手段を採用することなく、経済的かつ秩序だった方法で生成物を得ることができるよう所与のプロセスにおける変換量を制御するための希釈剤として好適に機能する。これらの材料は天然に存在する粘土（例えば、ベントナイト及びカオリン）に組み込まれて、商業的操作条件下での触媒の破砕強度を改善する。これらの材料（すなわち、粘土、酸化物など）は触媒の結合剤として機能する。商業的使用においては、触媒が粉末状の材料に分解するのを防ぐことが望ましいので、良好な破砕強度を有する触媒を提供することが望ましい。これらの粘土及び／または酸化物の結合剤はふつう、触媒の破砕強度を改善する目的でのみ採用されてきた。

30

【0041】

SSZ-117 と複合化できる天然に存在する粘土にはモンモリロナイト及びカオリンが挙げられ、そのファミリーにはサブベントナイトが含まれ、その主要鉱物構成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、またはアナウキサイトである Dixie, McNamee, Georgia 及び Florida の粘土として一般に知られるカオリンが含まれる。そのような粘土は、最初に採掘された未加工の状態、または最初に焼成、酸処理、または化学修飾を受けたような状態で使用することができる。SSZ-117 との複合化に有用な結合剤には、シリカ、ジルコニア、チタニア、マグネシア、ベリリア、アルミナ、及びそれらの混合物のような無機酸化物も挙げられる。

40

【0042】

前述の材料に加えて、SSZ-117 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 - チタニアのような多孔質マトリックス材料、同様にシリカ - アルミナ - トリア、シリカ - アルミナ - ジルコニア

50

、シリカ - アルミナ - マグネシア及びシリカ - マグネシア - ジルコニアのような三元組成物と共に複合化することができる。

【0043】

SSZ - 117と無機酸化物マトリックスの相対的な比率は大きく異なってもよく、SSZ - 117の含量は複合材料の1～90重量%（例えば、2～80重量%）の範囲である。

【実施例】

【0044】

例

以下の例示的な実施例は非限定的であることが意図される。

10

【0045】

例1

N, N, N, 3, 5 - ペンタメチルアダマンタン - 1 - アンモニウム水酸化物の合成

メタノール中、3倍を超える過剰のヨウ化メチル及び2当量の重炭酸カリウムで数日かけて処理することによって3, 5 - ジメチルアダマンタン - 1 - アミンを過メチル化した。反応混合物を減圧下で濃縮し、得られた固形物をクロロホルムで2回抽出した。減圧下でのクロロホルムの回転蒸発によって粗生成物を回収した。クロロホルムを取り去ることによって粗生成物を回収した。最少量の95%エタノール中で粗生成物を70℃で加熱し、透明な溶液を生成した。溶液を室温まで放冷し、非常にきれいな結晶としてヨウ化物塩を得た。

20

【0046】

得られたヨウ化物塩を、脱イオン水中の水酸化物交換樹脂（AMBERLITE（登録商標）IRN78）と共に一晩攪拌することによって、対応する水酸化物塩に交換した。溶液を濾過し、0.1NのHClの標準溶液で少量の試料を滴定することによって濾液の水酸化物濃度を分析した。

【0047】

例2

SSZ - 117の合成

風袋を量った23mLのParr反応器に、0.27gのTosoh390HUA Y - ゼオライト（SiO₂/Al₂O₃モル比は約300）と、0.05gのGeO₂と、2.5ミリモルのN, N, N, 3, 5 - ペンタメチルアダマンタン - 1 - アンモニウム水酸化物溶液とを加えた。次に、反応器をベント型フードに入れ、水を蒸発させて、H₂O / (SiO₂ + GeO₂)のモル比を7にした（懸濁液の総質量で決定）。次に、HF（2.5ミリモル）を加え、反応器を160℃に加熱し、43rpmで約7日間回転させた。固体生成物を遠心分離により回収し、脱イオン水で洗浄し、95℃で乾燥させた。

30

【0048】

粉末XRDは、生成物がSSZ - 117と名付けられた新しい相の純粋な形態であることを示した。

【0049】

例3

SSZ - 117の焼成

実施例1の合成されたままの分子篩を、マッフル炉内で約550℃の空気流下で約5時間焼成し、次いで冷却し、粉末XRDによって分析した。

40

【0050】

焼成された材料の粉末XRDは、構造指向剤を除去するための焼成後も材料が安定したままであることを示した。

【0051】

例4

微細孔容積分析

窒素物理吸着のt - プロット法によるSSZ - 117の焼成形態の分析は、試料が0.1

50

11 cm³ / g の微細孔容積を持つことを示している。

【0052】

例 5

アゾジカルボン酸ジイソプロピルの取り込み

SSZ-117 の微細孔の特性は L-T. Yuen et al. (Micropor. Mater. 1997, 12, 229-249) によって記載された方法に従って発色団アゾジカルボン酸ジイソプロピル (DIAD) の取り込みによって分光光度分析で評価した。分子篩はその水素形態で使用した。

【0053】

各分子篩はダイにて 2000 psi まで圧力をかけ、ペレットを壊し、メッシュ (24 ~ 40) にかけて、使用直前に加熱炉で 575 °F にて 2 ~ 4 時間乾燥させた。試料を取り出し、デシケーターに入れ、放冷した。メッシュにかけた材料 (60 mg) を素早く秤量し、事前に較正した分光分析システムに入れた。

【0054】

406 nm で 0.45 (max) の吸光度に相当する DIAD の特級イソオクタン溶液 (0.127 g の DIAD / 70 mL のイソオクタン) を分光分析システムにて 23 秒ごとにゼオライト保持バスケットを通して再循環させた。データを連続して取得した。試行は常温で 18 時間の間実施し、その時間で実験はすべて取り込みの平衡に達し、吸光度にさらなる変化は認められなかった。

【0055】

Agilent Technologies Cary 8454 UV - 可視ダイオードアレイ分光光度計のモニタリングを使用して、190 ~ 500 nm の UV - 可視データを記録した。吸光度の測定は 1 - cm の路長のキュベットを使用して行った。イソオクタンは 190 ~ 500 nm の間で吸光度を示さないため、それをブランクとして先ず流した。

【0056】

表 5 に SSZ-117 及び既知の構造のいくつかの他の分子篩における DIAD の取り込みをまとめる。

【表 5】

表 5

分子篩	細孔径の型	除去された DIAD %
SSZ-13 (CHA)	小型(3-D)	なし
ZSM-5 (MFI)	中型(3-D)	40%
LZ-210 (FAU)	大型(3-D)	90%
SSZ-117	不明	25%

【0057】

例 6

ブレンステッド酸性度

分子篩のブレンステッド酸性度は、T. J. Gricus Kofke et al. (J. Catal. 1988, 114, 34-45); T. J. Gricus Kofke et al. (J. Catal. 1989, 115, 265-272); 及び J. G. Tittensor et al. (J. Catal. 1992, 138, 714-720) によって公表された説明から適合された n - プロピルアミン温度プログラム脱着 (TPD) によって決定された。乾燥した H₂ を流しながら試料を 400 ~ 500 °C で 1 時間前処理した。次に、脱水した試料を流動乾燥ヘリウム中で 120 °C に冷却し、吸着のために n - プロピルアミンで飽和した流動ヘリウム中で 120 °C にて 30 分間保持した。次に、n - プロピルアミン飽和試料を流動乾燥ヘリウム中で 10 °C / 分の速度で 500 °C まで加熱した。ブレンステッド酸性度は、熱重量分析 (TGA) による重量損失対温度、及び質量分析による流出 NH₃ とプロペンに基づいて算出した。試料は 77.72 μmol / g のブレンステッド酸性度を有しており、これはアルミニウム部位が分子篩のフレームワークに組み込まれていることを示している。

【 0 0 5 8 】

例 7

C B V - 7 8 0 Y - ゼオライト (S i O ₂ / A l ₂ O ₃ モル比 = 8 0 ; Zeolyst International) を F A U 源として使用したことを除いて実施例 2 を繰り返した。粉末 X R D は生成物が S S Z - 1 1 7 であることを示した。

【 0 0 5 9 】

例 8

C B V - 7 6 0 Y - ゼオライト (S i O ₂ / A l ₂ O ₃ モル比 = 6 0 ; Zeolyst International) を F A U 源として使用したことを除いて実施例 2 を繰り返した。粉末 X R D は生成物が S S Z - 1 1 7 であることを示した。

10

【 0 0 6 0 】

生成物の S E M 画像を図 1 に示し、結晶の均一なフィールドが示されている。

【 0 0 6 1 】

生成物は 2 0 0 μ m o l / g のブレンステッド酸性度を有した。

【 0 0 6 2 】

例 9

C B V - 7 2 0 Y - ゼオライト (S i O ₂ / A l ₂ O ₃ モル比 = 3 0 ; Zeolyst International) を F A U 源として使用したことを除いて実施例 2 を繰り返した。粉末 X R D は生成物が S S Z - 1 1 7 であることを示した。

【 0 0 6 3 】

元素分析は、生成物が 3 0 重量%のシリコン含量、1 0 . 1 重量%のゲルマニウム含量、1 . 1 2 重量%のアルミニウム含量、7 . 5 の S i O ₂ / G e O ₂ モル比、及び 5 9 の (S i O ₂ + G e O ₂) / A l ₂ O ₃ モル比を有することを示した。

20

30

40

50

【図面】

【図 1】



10

20

30

40

50

フロントページの続き

ド 6 0 0 1

(72)発明者 チェン、コン - ヤン

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 キャニオン ロード 6 0 0 1

審査官 宮脇 直也

(56)参考文献 特開昭 6 2 - 2 0 2 8 1 4 (J P , A)

米国特許第 0 4 6 6 5 1 1 0 (U S , A)

国際公開第 2 0 1 9 / 1 6 2 7 4 5 (W O , A 1)

(58)調査した分野 (Int.Cl. , D B 名)

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

B 0 1 J 2 1 / 0 0 - 3 8 / 7 4

C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)