

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第1区分

【発行日】平成28年6月16日(2016.6.16)

【公表番号】特表2015-519282(P2015-519282A)

【公表日】平成27年7月9日(2015.7.9)

【年通号数】公開・登録公報2015-044

【出願番号】特願2015-507515(P2015-507515)

【国際特許分類】

C 0 1 B	39/40	(2006.01)
B 0 1 J	37/10	(2006.01)
B 0 1 J	37/06	(2006.01)
B 0 1 J	35/10	(2006.01)
B 0 1 J	37/04	(2006.01)
B 0 1 J	29/40	(2006.01)
B 0 1 J	29/035	(2006.01)
C 0 7 C	211/63	(2006.01)
B 0 1 J	29/89	(2006.01)

【F I】

C 0 1 B	39/40	
B 0 1 J	37/10	
B 0 1 J	37/06	
B 0 1 J	35/10	3 0 1 J
B 0 1 J	37/04	1 0 2
B 0 1 J	29/40	Z
B 0 1 J	29/035	Z
C 0 7 C	211/63	
B 0 1 J	29/89	Z

【手続補正書】

【提出日】平成28年4月21日(2016.4.21)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

(1) 1種以上のY O₂源と、構造規定剤としての1種以上のアルケニルトリアルキルアンモニウムカチオンR¹R²R³R⁴N⁺含有化合物とを含む混合物を製造する工程と、

(2) ゼオライト材料を得るために、工程(1)で得た前記混合物を結晶化する工程と、を含み、

Yは四価元素であり、

R¹、R²及びR³は互いに独立してnプロピルであり、R⁴は2プロペン1イル又は1プロペン1イルである

MFI型骨格構造を持つゼオライト材料の製造方法。

【請求項2】

工程(1)で用いる前記構造規定剤が、N-(2-プロペン-1-イル)-トリ-n-プロピルアンモニウムヒドロキシド及び/又はN-(1-プロペン-1-イル)-トリ-n-プロピルアン

モニウムヒドロキシドを含有する請求項1に記載のゼオライト材料の製造方法。

【請求項3】

工程(1)で製造する前記混合物は2種以上のR¹R²R³R⁴N⁺含有化合物を含有し、当該2種以上の化合物のR⁴が互いに異なり、かつ、2-プロペン-1-イル及び1-プロペン-1-イルである請求項1又は2に記載のゼオライト材料の製造方法。

【請求項4】

工程(1)で製造される前記混合物が、2種のR¹R²R³R⁴N⁺含有化合物を含有し、当該化合物のうち、第1化合物(A)のR⁴が末端鎖-C H=C H₂部分を持ち、第2化合物(B)のR⁴が末端鎖部分C H₃を持つ請求項3に記載のゼオライト材料の製造方法。

【請求項5】

前記化合物A及びBが、R⁴中の二重結合の位置に関して構造異性体であり、前記構造異性体は、N-(2-プロペン-1-イル)-トリ-n-プロピルアンモニウムヒドロキシドと、N-(1-プロベン-1-イル)-トリ-n-プロピルアンモニウムヒドロキシドである請求項4に記載のゼオライト材料の製造方法。

【請求項6】

Yは、Si、Sn、Ti、Zr、Ge及びこれらの2種以上の混合物からなる群より選択される請求項1～5のいずれか1項に記載のゼオライト材料の製造方法。

【請求項7】

1種以上のYO₂源が、ヒュームドシリカ、シリカヒドロゾル、反応性アモルファス固体シリカ、シリカゲル、ケイ酸、水ガラス、メタケイ酸ナトリウム水和物、セスキシリケート、ジシリケート、コロイダルシリカ、焼成シリカ、ケイ酸エステル及びこれら2種以上の混合物からなる群より選択される1種以上の化合物を含有する請求項1～6のいずれか1項に記載のゼオライト材料の製造方法。

【請求項8】

工程(1)で製造される前記混合物が、更に、1種以上のX₂O₃源を含み、Xは三価元素である請求項1～7のいずれか1項に記載のゼオライト材料の製造方法。

【請求項9】

Xは、Al、B、In、Ga及びこれらの2種以上の混合物から選択される請求項8に記載のゼオライト材料の製造方法。

【請求項10】

1種以上のX₂O₃源は、アルミニウム、アルミニウムアルコキシド、アルミナ及び/又は1種以上のアルミネートからなる群より選択される1種以上の化合物を含有する請求項8又は9に記載のゼオライト材料の製造方法。

【請求項11】

工程(1)に係る前記混合物のYO₂:X₂O₃モル比が、0.5以上500以下の範囲である請求項8～10のいずれか1項に記載のゼオライト材料の製造方法。

【請求項12】

工程(1)で製造される前記混合物が、X₂O₃源(Xは三価元素である)を含まない請求項1～7のいずれか1項に記載のゼオライト材料の製造方法。

【請求項13】

工程(1)に係る前記混合物が、1種以上の溶媒を更に含有する請求項1～12のいずれか1項に記載のゼオライト材料の製造方法。

【請求項14】

工程(1)に係る前記混合物のH₂O:YO₂モル比が、3以上100以下の範囲である請求項13に記載のゼオライト材料の製造方法。

【請求項15】

工程(1)により製造される前記混合物中、1種以上のアルケニルトリアルキルアンモニウムカチオンR¹R²R³R⁴N⁺:YO₂のモル比が、0.01以上5以下の範囲である請求項1～14のいずれか1項に記載のゼオライト材料の製造方法。

【請求項 1 6】

工程(1)に係る前記混合物が、ゼオライト骨格構造中のY原子及び/又はX原子の少なくとも一部の同形置換に適した1種以上の元素の1種以上の源を更に有する請求項1~15のいずれか1項に記載のゼオライト材料の製造方法。

【請求項 1 7】

同形置換用の1種以上の前記源が1種以上のチタニア前駆体化合物を含有する請求項1~6に記載のゼオライト材料の製造方法。

【請求項 1 8】

YO₂の、ゼオライト骨格構造中のY原子及び/又はX原子の少なくとも一部の同形置換に適した1種以上の前記元素に対する比が、1以上300以下の範囲である請求項1~6又は1~7のゼオライト材料の製造方法。

【請求項 1 9】

工程(2)での結晶化が、前記混合物を加熱する工程を含む請求項1~1~8のいずれか1項に記載のゼオライト材料の製造方法。

【請求項 2 0】

工程(2)での結晶化が、ソルボサーマル条件下で行われる請求項1~9に記載のゼオライト材料の製造方法。

【請求項 2 1】

工程(2)での結晶化が、前記混合物を、5時間以上120時間以下の範囲の期間で加熱する工程を含む請求項1~9又は2~0に記載のゼオライト材料の製造方法。

【請求項 2 2】

工程(2)での前記結晶化が、前記混合物を動かす工程を含む請求項1~2~1のいずれか1項に記載のゼオライト材料の製造方法。

【請求項 2 3】

下記工程：

- (3) 好ましくはろ過により、ゼオライト材料を分離する工程、及び/又は、
- (4) ゼオライト材料を洗浄する工程、及び/又は、
- (5) ゼオライト材料を乾燥する工程、及び/又は、
- (6) ゼオライト材料にイオン交換処置を施す工程、

のうち、1以上の工程を更に含み、

工程(3)及び/又は工程(4)及び/又は工程(5)及び/又は工程(6)は、いかなる順番で行うことも可能である請求項1~2~2のいずれか1項に記載のゼオライト材料の製造方法。

【請求項 2 4】

少なくとも1回の工程(6)で、ゼオライト骨格中に含まれる1種以上のイオン性非骨格元素をイオン交換する請求項2~3に記載のゼオライト材料の製造方法。

【請求項 2 5】

請求項1~2~4のいずれか1項により製造可能な及び/又は製造されたMFI型骨格構造を持つ合成ゼオライト材料。

【請求項 2 6】

YO₂を含有し、任意にX₂O₃を含む請求項2~5に記載の合成ゼオライト材料であつて、

Yは四価元素であり、Xは三価元素であり、

前記材料は、少なくとも下記反射を含むX線回折パターンを持ち、

【表1】

強度 (%)	回折角 $2\theta /^\circ$ [Cu K(アルファ1)]
15 - 55	7.88 - 8.16
11 - 35	8.83 - 9.13
100	23.04 - 23.46
27 - 40	23.68 - 23.89
21 - 66	23.90 - 24.23
22 - 44	24.29 - 24.71

粉末X線回折パターン中の最大ピークの強度を100%とする合成ゼオライト材料。

【請求項27】

ゼオライト材料の ^{29}Si MAS NMRが、

- 110.4 ppm以下 - 114.0 ppm以上の範囲の第1ピーク(P1)と、
- 101.4 ppm以下 - 106.8 ppm以上の範囲の第2ピーク(P2)と、を含む請求項26に記載のゼオライト材料。

【請求項28】

ゼオライト材料の ^{27}Al MAS NMRスペクトルが、

50.00 ppm以上 53.50 ppm以下の範囲の第1ピーク(P'1)と、
- 0.50 ppm以下 - 2.00 ppm以上の範囲の第2ピーク(P'2)と、を有する請求項26又は27に記載のゼオライト材料。

【請求項29】

YO_2 を含有し、任意に X_2O_3 を含む、請求項25に記載の合成ゼオライト材料であって、

Yは四価元素であり、Xは三価元素であり、

前記材料は、少なくとも下記反射を含むX線回折パターンを持ち、

【表2】

強度 (%)	回折角 $2\theta /^\circ$ [Cu K(アルファ1)]
55 - 100	7.66 - 8.20
40 - 75	8.58 - 9.05
92 - 100	22.81 - 23.34
49 - 58	23.64 - 24.18
16 - 24	29.64 - 30.21
14 - 25	44.80 - 45.25
16 - 24	45.26 - 45.67

粉末X線回折パターン中の最大ピークの強度を100%とする合成ゼオライト材料。

【請求項30】

ゼオライト材料の ^{29}Si MAS NMRが、

- 110.4 ppm以下 - 114.0 ppm以上の範囲の第1ピーク(P''1)と、
- 100.2 ppm以下 - 104.2 ppm以上の範囲の第2ピーク(P''2)と、を含む請求項29に記載のゼオライト材料。

【請求項31】

逆疊込 ^{29}Si MAS NMRスペクトルが、- 113.2 ppm以下 - 115.2 ppm以上の範囲に、1つの更なるピークを含む請求項27又は30に記載のゼオライト材料。

【請求項32】

MFI型骨格構造中のY原子及び/又はX原子の少なくとも一部が、1種以上の元素により同形置換された請求項27～31のいずれか1項に記載のゼオライト材料。

【請求項33】

YO_2 の前記 1 種以上の元素に対するモル比が、5 以上 100 以下の範囲にある請求項 3 2 に記載のゼオライト材料。

【請求項 3 4】

$\text{YO}_2 : \text{X}_2\text{O}_3$ モル比が、2 以上 200 以下の範囲にある請求項 2 6 ~ 3 3 のいずれか 1 項に記載のゼオライト材料。

【請求項 3 5】

ゼオライト材料の MFI 型骨格構造が、 X_2O_3 を含有しない請求項 2 6 ~ 3 4 のいずれか 1 項に記載のゼオライト材料。

【請求項 3 6】

Y が、Si、Sn、Ti、Zr、Ge 及びこれら 2 種以上の混合物からなる群より選択される請求項 2 6 ~ 3 5 のいずれか 1 項に記載のゼオライト材料。

【請求項 3 7】

X が、Al、B、In、Ga 及びこれら 2 種以上の混合物からなる群より選択される請求項 2 6 ~ 3 4、3 6 のいずれか 1 項に記載のゼオライト材料。

【請求項 3 8】

ゼオライト材料が、イオン性非骨格元素として、1 種以上のカチオン及び / またはカチオン元素を含有する請求項 2 6 ~ 3 7 のいずれか 1 項に記載のゼオライト材料。

【請求項 3 9】

DIN 66135 によるゼオライト材料の BET 表面積が、50 m^2 / g 以上 700 m^2 / g 以下の範囲である請求項 2 6 ~ 3 8 のいずれか 1 項に記載のゼオライト。

【請求項 4 0】

アルケニルトリアルキルアンモニウムカチオン $R^1 R^2 R^3 R^4 N^+$ 含有化合物を、MFI 型骨格構造を持つゼオライト材料の合成の構造規定剤として使用する方法であって、 R^1 、 R^2 及び R^3 は互いに独立して、n-プロピルであり、 R^4 は 2 プロペン 1 イル又は 1 プロペン 1 イル、好ましくは 2 プロパン 1 イルである使用方法。

【請求項 4 1】

分子ふるいとして、吸収剤として、イオン交換用に、触媒及び / 又は触媒担体として使用する請求項 2 5 ~ 3 9 のいずれか 1 項に記載のゼオライト材料を使用する使用方法。