

【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 R¹ R² R³ R⁴ N⁺ 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、を含む、

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

M F I 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 $R^1 R^2 R^3 R^4 N^+$ 含有化合物を含有し、当該 2 種以上の化合物の R^4 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 $R^1 R^2 R^3 R^4 N^+$ 含有化合物を含有し、当該化合物のうち、第 1 化合物 (A) の R^4 が末端鎖 - $CH = CH_2$ 部分を持ち、第 2 化合物 (B) の R^4 が末端鎖部分 CH_3 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、 R^4 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-プロペン-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 YO_2 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 $X_2 O_3$ 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 $X_2 O_3$ 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 $YO_2 : X_2 O_3$ 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、 $X_2 O_3$ 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 $H_2 O : YO_2$ 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 $R^1 R^2 R^3 R^4 N^+$: YO_2 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 16】

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 17】

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 16 に記載のゼオライト材料の製造方法。

【請求項 18】

$Y O_2$ 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 16 又は 17 のゼオライト材料の製造方法。

【請求項 19】

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 ~ 18 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 20】

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 19 に記載のゼオライト材料の製造方法。

【請求項 21】

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 19 又は 20 に記載のゼオライト材料の製造方法。

【請求項 22】

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 ~ 21 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 23】

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 ~ 22 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 24】

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 23 に記載のゼオライト材料の製造方法。

【請求項 25】

請求項 1 ~ 24 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 26】

$Y O_2$ を含有し、任意に $X_2 O_3$ 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 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】

Y O₂ を含有し、任意に X₂ O₃ 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】

逆畳込 ^{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】

$Y O_2$ 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 32 に記載のゼオライト材料。

【請求項 34】

$Y O_2 : X_2 O_3$ モル比が、2 以上 200 以下の範囲にある請求項 26 ~ 33 のいずれか 1 項に記載のゼオライト材料。

【請求項 35】

ゼオライト材料の MFI 型骨格構造が、 $X_2 O_3$ を含有しない請求項 26 ~ 34 のいずれか 1 項に記載のゼオライト材料。

【請求項 36】

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 26 ~ 35 のいずれか 1 項に記載のゼオライト材料。

【請求項 37】

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 26 ~ 34、36 のいずれか 1 項に記載のゼオライト材料。

【請求項 38】

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 26 ~ 37 のいずれか 1 項に記載のゼオライト材料。

【請求項 39】

DIN 66135 によるゼオライト材料の BET 表面積が、 $50 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上 $700 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以下の範囲である請求項 26 ~ 38 のいずれか 1 項に記載のゼオライト。

【請求項 40】

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 プロペン 1 イルである使用方法。

【請求項 41】

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 25 ~ 39 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。